

TERAFLOP

CESCA 1991
2001
anys

REVISTA DEL CENTRE DE SUPERCOMPUTACIÓ DE CATALUNYA

Núm. 61 • Novembre 2001



JOCS 01

La Jornada del 10è Aniversari



Sumari

- 2 **Presentació**
- 3 **Una dècada al servei de la universitat i la recerca**
- 9 **Internet Traffic Growth & Network Problems**
Dr. Lawrence G. Roberts,
Founder, chair and CTO of Caspian Networks
- Ponències JOCS'01**
- 10 **Proteomics in the 3rd Millennium: Is it Possible without HPC?**
Ron D. Appel,
Swiss Institute of Bioinformatics
- 11 **Terabyte Data Coming of Age in the Astronomical Community: The Impact of GRID Technology in the Coming Decade**
Salim Ansari,
European Space Agency
- 12 **UK Terascale Computing**
Ron Perrot, Queen's University
- 13 **The Grid: From Simple Ideas to a Realistic Infrastructure for Data-intensive Scientific Computing**
Manuel Delfino, CERN
- Descripció de projectes**
- 14 **Ciències de la Terra**
- 18 **Física**
- 25 **Informàtica**
- 26 **Mètodes Numèrics en Enginyeria**
- 30 **Modelització Biomolecular**
- 38 **Química Teòrica**
- 56 **Els 10 projectes de més consum al CESCA-CEPBA**

Presentació

Un any més, em plau presentar-vos aquest número especial del TERAFLOR dedicat a la Jornada Catalana de Supercomputació que enguany coincideix amb la celebració del 10è aniversari de la inauguració del CESCA.

Com vam fer a les dues edicions anteriors, hem preferit centrar les presentacions de la Jornada en l'estat i els reptes d'àmplies àrees de recerca, més que en projectes en particular. Al 1997, van ésser la química teòrica i els mètodes numèrics en enginyeria. Al 1998, la física i la informàtica. Enguany, la proteòmica i l'astronomia. Aquestes es complementaran amb una taula rodona sobre les polítiques de supercomputació a Europa.

Aquest número resumeix aquestes ponències, a més de la conferència d'honor de Lawrence G. Roberts, un dels dissenyadors d'Internet, que exposarà una visió de futur de la xarxa de xarxes.

La seva conferència tindrà lloc a la tarda al Palau de la Generalitat, on també es retrà homenatge a les persones que han contribuït al progrés i a la consolidació del Consorci al llarg d'aquests anys. Així, tant la supercomputació com les comunicacions estaran presents en aquesta diada tan especial per a nosaltres.

Aquest TERAFLOR inclou també la descripció de 42 projectes que s'estan desenvolupant en el maquinari del CESCA-CEPBA, agrupats en les sis àrees ressenyades al sumari. La nostra voluntat és difondre als usuaris del Centre, i al públic general, la recerca que els investigadors realitzen usant el maquinari de supercomputació.

Esperem que, un cop més, aquesta informació sigui ben útil per comprendre l'ús i els beneficis obtinguts dels nostres serveis per a la comunitat universitària de Catalunya.

Miquel Huguet, Ph.D.

Barcelona, 30 d'octubre de 2001

Una dècada al servei de la universitat i la recerca

El 7 de març de 1991 el M.H. president de la Generalitat, el president de la FCR i els rectors de les aleshores quatre universitats públiques (UB, UAB, UPC i UPF) signaven un Conveni per crear un Consorci "amb el fi de gestionar un gran complex de sistemes de càlcul" i així potenciar la capacitat de recerca de les universitats catalanes, impulsar el desenvolupament de la ciència, organitzar cursos de formació sobre aspectes bàsics, científics i tecnològics, i difondre informació científica i tècnica.

Avui, 10 anys després de la seva inauguració formal, aquest objectiu inicial s'ha assolit amb escreix. Els seus serveis s'han consolidat en tres eixos d'actuació:

1. La supercomputació, que inclou des del "tradicional" servei de càlcul d'altres prestacions als d'emmagatzematge de dades, cerca de farmacòfors, experimentació en noves tecnologies i accés a gestors d'informació per Internet com, per exemple, el pilot de les tesis doctorals en Xarxa (TDC@t) i la revista de l'IEC *cat-science*.

2. Les comunicacions, que gestionen l'Anella Científica i els seus nou serveis addicionals (accés remot, *proxy-cache*, certificació digital...), el nus de RedIRIS de Catalunya i el Punt Neutre d'Internet a Catalunya (CATNIX), on ja hi ha presents 13 operadors i ISPs, a més de l'allotjament i l'hostatge de servidors d'altres institucions (URL, InterC@t, BCU, Termcat...).

3. La promoció que, d'una banda, proporciona formació en aquestes noves tecnologies i en difon els beneficis que reporten per al progrés del país a través del TERAFLUP i d'altres mitjans de comunicació i, de l'altra, impulsa la innovació i la cooperació tecnològica a la Universitat amb acords globals amb proveïdors líders en el seu sector.



JORDI PUJOL

Jordi Pujol va signar el llibre d'honor.

En paral·lel amb el progrés i consolidació d'aquests serveis, el Consorci també ha crescut. S'hi han incorporat les altres tres universitats públiques, la UdG (al 1994), la URV (1995) i la UdL (1996), a més de la UOC (1998). També des de l'inici s'ha comptat amb la col·laboració activa del CSIC.

Organitzativament, els tres òrgans previstos als Estatuts fundacionals, els dos de govern (Consell de Govern i Comissió Executiva) i l'assessor (Consell Científic), han passat a tres i cinc, respectivament. El Consell de Govern continua éssent l'òrgan suprem de representació, direcció i administració del Consorci. En formen part cinc representants de la Generalitat, dos de la FCR, els vuit rectors i el delegat del CSIC a Catalunya.

La reforma dels Estatuts del 1995, impulsada per la CIRIT, va substituir la Comissió Executiva per una Permanent, presidida pel director general d'Universitats i amb la participació del director de la FCR i de quatre vicerectors que es van rotant anualment. La creació del Punt Neutre d'Internet a Catalunya (CATNIX) va suposar la constitució del tercer òrgan de govern, la Comissió Executiva del CATNIX,



JORDI PUJOL

La inauguració del Centre va reunir representants del món acadèmic i polític.



El president Pujol davant l'Àrea Nord, l'actual Annexus.

sota la presidència del conseller d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació i amb representants de totes les empreses connectades.

El Consell Científic va ésser substituït l'any 1996 per un Consell Assessor i l'any 2000 per la Comissió de Grans Usuaris de Supercomputació. Els altres òrgans s'han creat en paral·lel amb els serveis associats: la Comissió Tècnica de l'Anella Científica (al 1993), el Grup d'Usuaris del Servei de Cerca de Farmacòfors (1997), la Comissió Tècnica del CATNIX (1999) i la Comissió dels Serveis Informàtics de les Universitats de Catalunya (2000).

A mitjans del 1996, el CESCA va deixar les instal·lacions a Biologia, cedides per la UB i anomenades llavors Àrea Sud, que n'havien estat la seu des de la seva creació, i es va traslladar a l'Edifici Nexus, l'actual seu social. L'antiga Àrea Nord, cedida per la UPC i rebatejada com a Edifici Annexus, va ésser reformada per poder instal·lar-hi tot el maquinari.

L'any 1993 el CESCA, conjuntament amb el CEPBA, van ser seleccionats com a Gran Instal·lació Europea de Supercomputació per la Comissió Europea, a més del CINECA a Itàlia i el EPCC al Regne Unit. A iniciativa de la CIRIT, aquesta col·laboració es va formalitzar a finals de 1995 quan es va acordar coordinar les activitats d'ambdós centres a través del Centre de Computació i Comunicacions de Catalunya (C⁴). Aquesta coordinació ha permès compartir els recursos materials i humans per oferir un millor servei als nostres usuaris.

L'esforç d'excel·lència al servei de la comunitat universitària s'ha vist reconeguda en la Llei de Pressupostos Generals de l'Estat per a l'any 2001, quan el CESCA-CEPBA van ésser reconeguts com a una Gran Instal·lació Científica.

La supercomputació

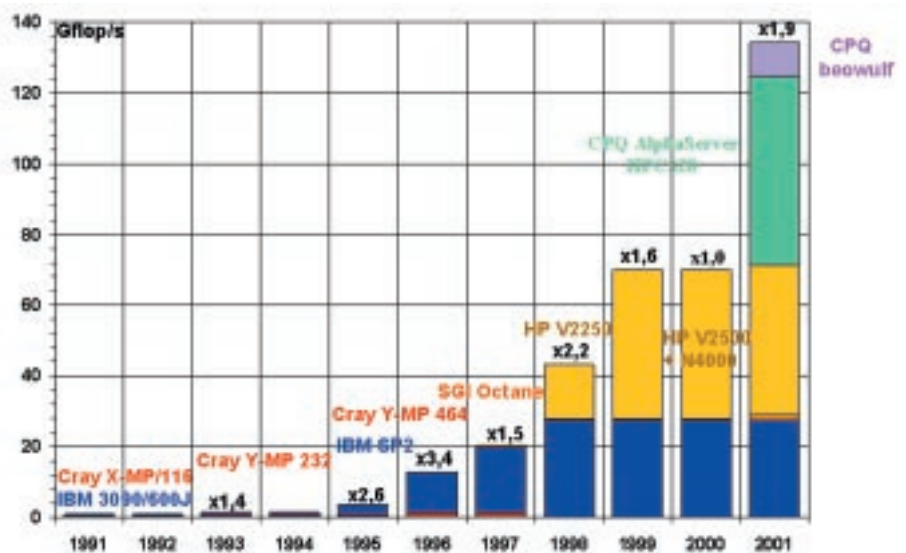
En un inici es van seleccionar els dos fabricants, en aquell temps líders, en maquinari científicotècnic basat en tecnologia vectorial: IBM i Cray. Aquest contracte inicial va permetre que el maquinari evolucionés d'acord amb el creixement del mercat de supercomputació.

L'IBM 3090/600J amb 6 processadors vectorials i 828 Mflop/s va donar pas l'any 1995 a un SP2 de 12 processadors i 3,17 Gflop/s, que va ser ampliat amb 32 processadors addicionals l'any 1996 per oferir un rendiment punta d'11,72 Gflop/s, els quals han estat actualitzats durant els anys 1997 i 1998 fins a un total de 27,41 Gflop/s.

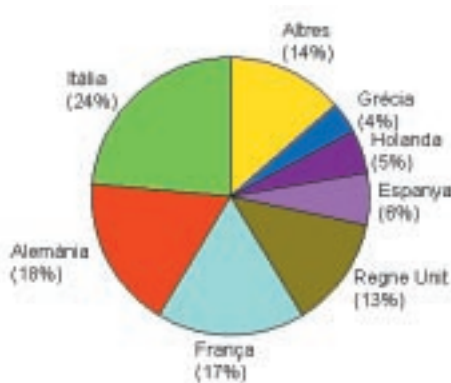
D'altra banda, el Cray X-MP amb 1 processador vectorial de 235 Mflop/s va ser substituït l'any 1993 per un Cray Y-MP 232 amb 2 processadors i 666 Mflop/s, el qual també va ser canviat a principis del 1996 per un Cray Y-MP 464 amb 4 processadors i 1,33 Gflop/s.

Aquest darrer va ser desconnectat a finals de 1997 i reemplaçat l'any següent per un multiprocessador amb memòria compartida de Hewlett-Packard, l'Exemplar V2250, amb 16 processadors i 15,36 Gflop/s. L'any 1999 els 16 processadors PA-8200 de 0,96 Gflop/s cadascun es van canviar per PA-8500 d'1,76 Gflop/s i es va adquirir una nova màquina, també d'HP i amb memòria compartida, amb 8 processa-

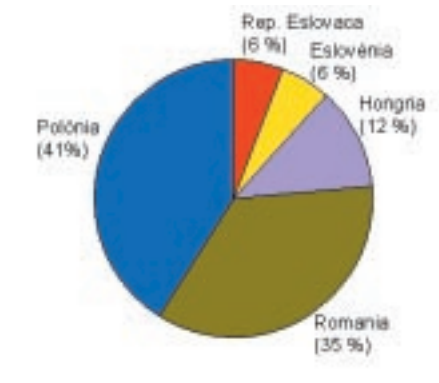
El maquinari disponible: una visió històrica



Programes de mobilitat: visites per país d'origen



HCM-TMR-IHP: 292 visites



PECO: 17 visites



(Esquerra) Joan Albaigés va ser l'encarregat d'inaugurar l'V2250.

(Dreta) Rafael Español introdueix la primera cinta al sistema d'emmagatzematge de dades.

dors PA-8500, passant el rendiment punta agregable d'ambdues màquines a 42,24 Gflop/s.

Enguany s'han adquirit dos *clusters* de vuit nodes cadascun, un format per multiprocessadors simètrics de quatre processadors (ES40) i l'altre per nodes d'un únic processador (DS10), amb 53,31 i 9,60 Gflop/s, respectivament.

En aquests 10 anys, el rendiment agregat del Centre ha augmentat de 1,06 a 134,16 Gflop/s, els quals han permès que es duiguin a terme treballs de recerca computacionals en àrees tan diverses com la creació de nous materials, l'astronomia, la recerca de nous fàrmacs, la bioinformàtica o l'enginyeria. També el Departament de

Medi Ambient calcula a diari la predicció del temps (des del 1996) i de l'otatge (des del 2000) a Catalunya.

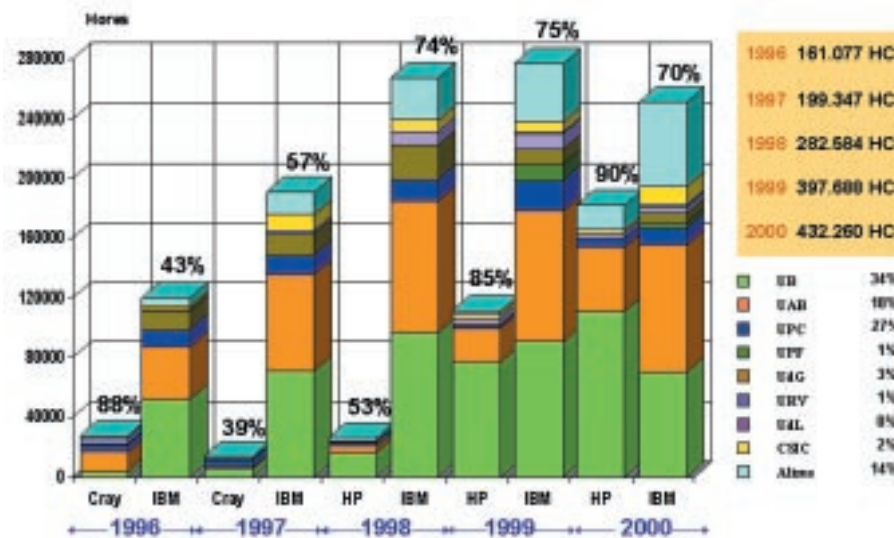
D'ençà que CESCO i CEPBA van ser seleccionats com a Gran Instal·lació per la Comissió Europea l'any 1993, els programes de mobilitat (HCM, PECO, TMR i IHP) han permès que 240 investigadors facin 309 estades, d'una mitjana de 8,7 setmanes, convidats per 59 grups de recerca.

L'any 1996 s'inicià el Servei de Cerca de Farmacòfors (SCF), per fer cerques de compostos d'interès biològic en bases de dades d'estructures tridimensionals. A més, els nostres serveis de càlcul científic també es van expandir cap a l'entorn comercial, incorporant programari per experimentar amb bases de dades paral·leles (Oracle i DB2), l'any 1996, i mineria de dades (IM), l'any següent, obrint una nova línia de servei anomenada Experimentació en Noves Tecnologies de Supercomputació (ENTS).

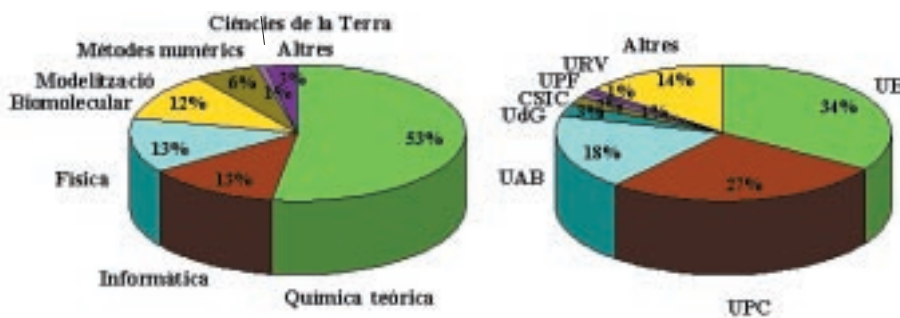
L'any 1999 es va posar en marxa el Servei d'Emmagatzematge de Dades (SED) amb l'adquisició d'un robot StorageTek TimberWolf 9740 per guardar còpies de seguretat i arxivar la informació de recerca rellevant. Des del 2000, aquest equipament també és usat per al projecte TDC@t, desenvolupat conjuntament amb el CBUC, per consultar en línia les tesis doctorals de Catalunya, i per a l'arxiu de les revistes científiques *Contributions to Science* de l'IEC. Aquests tipus de serveis s'han denominat Accés a Gestors d'Informació per Internet (AGI²).

A més de guardar xassís, plaques i components del nostre maquinari obsolet per a un futur Museu Tecnològic de Supercomputació, el CESCO ha rebut unes excel·lents donacions d'algunes màquines històriques, tal com els primers equips de Convex i SGI que van arribar a l'Estat: el C1 del MOPU, el C2 del CIMNE, l'SPP1200 del propi distribuïdor i el Power Challenge XL de la UJI.

El consum per institució i màquina



El consum al CESCO-CEPBA des del 1996



Les comunicacions

Aquesta infraestructura de càlcul ha gués estat, però, de poca utilitat sense una xarxa de comunicacions que permetés treballar remotament als investigadors. A finals de 1990, la xarxa de comunicacions estatal de recerca RedIRIS havia fet les primeres proves de connectivitat amb Internet. A principis del 1991 es van enllaçar les universitats catalanes i a mitjans del mateix any es va passar tota la connectivitat IP al nus de RedIRIS a Barcelona, tot i que la connexió IP oficial i permanent amb RedIRIS no va ser fins a l'abril de 1992. Eren els inicis de la Internet a Catalunya i a l'Estat, i també les bases de l'actual Anella Científica.

Amb l'objectiu de crear aquesta xarxa de comunicacions d'altres prestacions que connectés els principals centres de recerca de Catalunya amb el CESCA, la FCR signà l'abril del 1993 un acord amb Telefónica. En aquell moment, va ser la primera xarxa d'alta velocitat per a l'ús científic instal·lada a l'Estat i una de les primeres d'Europa. Aquesta xarxa va ser totalment operativa el desembre del 1993 i va estar en funcionament fins al maig de 1998, quan va néixer una nova Anella adaptada a les noves tecnologies i a les majors necessitats d'amplada de banda dels usuaris.

Físicament, la primera Anella era una xarxa informàtica metropolitana (MAN) de tipus DQDB, dotada d'una capacitat de transmissió de 34 Mbps, amb accessos a 10 Mbps, i consistia en un únic anell de fibra òptica que connectava les centrals telefòniques de Les Corts amb Cerdanyola, on arribaven els diferents punts d'accés. Aquest tipus de xarxes es van dissenyar en el seu moment per interconnectar les Xarxes d'Àrea Local (LAN) com a solucions tècniques que oferien menors costos i més fiabilitat que les connexions per circuits dedicats punt a punt.

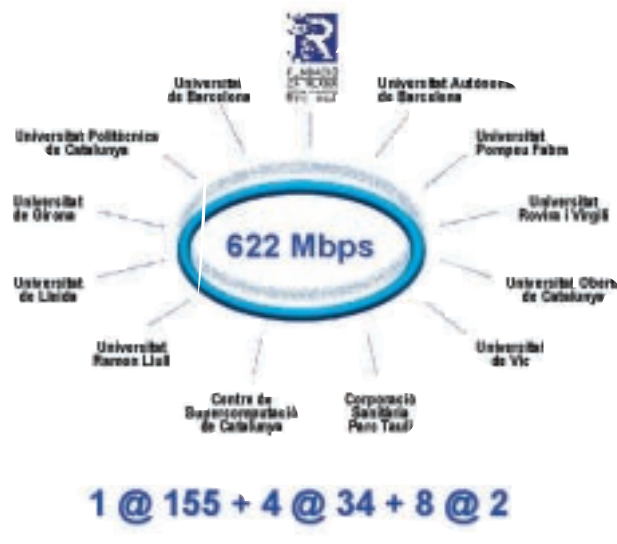
Inicialment va connectar a alta velocitat les quatre universitats consorciades, la FCR i els centres de recerca hospitalaris de l'Hospital General de la Vall d'Hebron i de l'UDIAT. Posteriorment, al setembre del 1995 s'hi va incorporar la UOC. A l'inici el CESCA compartia tant físicament com lògicament el punt d'accés de la UB i, des del juliol del 1996, el va compartir només físicament amb el de la UPC.



A la fi de 1995 es va estendre l'Anella amb una xarxa de radioenllaços, contractats al en aquell temps Centre de Telecomunicacions de la Generalitat de Catalunya, per connectar la UdG (2 Mbps al 10-95), la UdL (64 Kbps al 3-96 i 2 Mbps al 4-97), la URV (2 Mbps al 7-96), el Centre Informàtic de la Generalitat (2 Mbps al 9-96) i la Xarxa Telemàtica d'Ensenyament de Catalunya (XTEC, 2 Mbps al 1-97).

Al maig de 1998, l'Anella va canviar la seva tecnologia a ATM, amb un nou subministrador, Catalana de Telecomunicacions SOX, més conegut actualment com al-pi. La velocitat del troncal va passar a 622 Mbps i la dels accessos metropolitans a 34 o 155 Mbps. La xarxa està basada en tecnologia SDH, consistent en 2 anells (principal i secundari) que discorren per traçats diferents i que permeten, en cas de tall de l'anell principal, disposar

L'Anella Científica al maig del 1998



L'Anella Científica al setembre del 2001





JORDI PARETO

(Esquerra) Signatura del conveni per a la creació del Servei d'Accés Remot.
 (Centre) Inauguració de la nova Anella Científica l'any 1998.
 (Dreta) Els signants del conveni per a la creació de CATNIX.

d'un camí alternatiu. És precisament aquesta característica la que dota el troncal de l'Anella d'una alta disponibilitat.

Amb el canvi, l'HGVH es va donar de baixa i la connexió de la UDIAT ha estat assumida per la Corporació Sanitària Parc Taulí (CSPT). El nombre d'institucions connectades es va incrementar amb la incorporació de la UVic (a 2 Mbps), la URL (3 punts a 2, el 9-98), la XTEC (a 34, 12-98), el SCS (a 2, 6-99),

l'IRTA (a 2, 7-99), l'HSP (a 2, 1-00), la FCDP (a 2, 3-00) i el CDES Abat Oliba (a 2, 10-00). Per impulsar el desenvolupament d'aplicacions amb amplada de banda, també s'ha augmentat la connectivitat de totes les universitats a 34 Mbps: UdG (1-99), URV (3-99), UdL (4-99), URL (10-01) i la UVic (11-01). En general el tràfic s'ha duplicat anualment amb escreix.

A principis del 1996 el CIESCA també va assumir la gestió del nus de RedI-

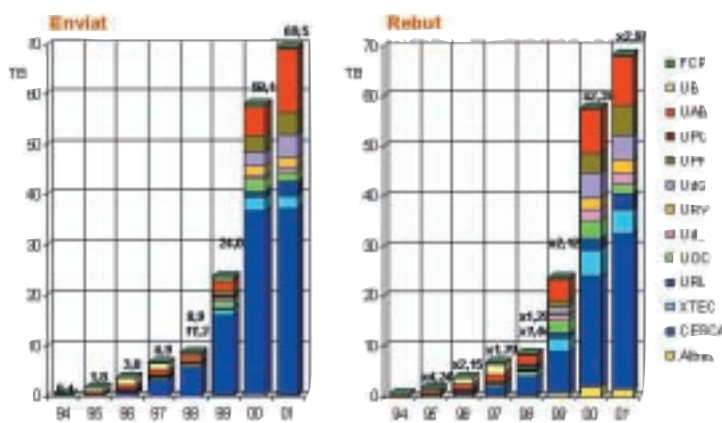
RIS a Catalunya, patrocinat per la CICYT, que proporciona connectivitat cap a la xarxa paneuropea TEN-155 (futura Géant) i la resta d'Internet a més de 50 institucions, les quals es connecten al CIESCA o a altres punts d'accés de l'Anella mitjançant línies punt a punt o XDSI.

L'any 1997 el CIESCA va responsabilitzar-se d'una sèrie de serveis addicionals (SxAC) que fins aleshores proporcionaven parcialment la UAB i la UPC: *News i ftp mirror*. Aquests serveis es van afegir als que ja es proporcionaven (*Mbone* i servidor secundari del domini .es) i s'han complementat amb el de *proxy-cache*, per optimitzar els accessos via web (1998); el d'accés remot, per facilitar el teletreball als investigadors i l'accés a Internet als estudiants; l'accés directe, per accedir més ràpidament als servidors dels EUA; el 24x7, per augmentar la disponibilitat i fiabilitat dels nostres serveis fora del nostre horari laboral (tots tres al 1999); i el de certificació digital, per garantir la identitat de servidors i personal (2001).

També des del 1997, el CIESCA proporciona el Servei d'Allotjament i Hostatge de Servidors (SAHS) a totes les institucions connectades a l'Anella Científica per optimitzar l'ús de recursos. Avui dia, tenim set servidors allotjats (CCUC, Intercampus, HP²EUG...) i 17 hostatjats (URL, InterC@t, BCU, Termcat, RACAB, Centre UNESCO de Catalunya, Abadia de Montserrat, Primeur...).

Per afavorir el desenvolupament de la Societat de la Informació a Catalunya i permetre que el tràfic entre els diversos proveïdors presents a una mateixa àrea geogràfica es pugui encaminar localment i no hagi de recórrer centenars de quilòmetres a través de diverses xarxes, al juny del 1999 va posar-se en marxa el Punt Neutre d'Internet a Catalunya (CATNIX). Hi ha presents 13 operadors i ISPs que s'han intercanviat aquest passat mes de setembre uns 7 TB de tràfic, equivalents a transferir tot el text d'una Gran Enciclopèdia Catalana cada mig minut.

L'evolució del tràfic a l'Anella Científica



- 1994: Des del març
- 1996: El tràfic de RedIRIS passa de la UB al CIESCA.
- 1997: A partir del novembre, el tràfic de la UB i la UPC passen també al CIESCA.
- 1998: Tràfic del juny i juliol no comptabilitzat.
- 2000: Variació del tràfic enviat i rebut a partir del desembre deguda al projecte I2CAT

6-01

Membres del Punt Neutre d'Internet a Catalunya



La promoció científicotècnica

Des de l'inici, el CESCA ha organitzat cursos i seminaris per proporcionar els coneixements necessaris que permetin l'explotació eficient dels recursos i difondre els beneficis que reporten les noves tecnologies: introducció a la supercomputació, descripció de l'entorn de treball, vectorització i paral·lelització d'aplicacions, optimització en el disseny de fàrmacs, etc. L'any 1995 els cursos es van instrumentar regularment com a Aula de Supercomputació, la qual ha estat rebatejada enguany com a Aula de Noves Tecnologies.

S'han organitzat diverses jornades i congressos per debatre i difondre els resultats i experiències derivats de l'ús de les plataformes disponibles tals com les Jornades de Supercomputació a Catalunya (CATSUPERCOMP-92), *High Performance Computing: Current Trends and Applications* (1994), el *Cray User Group Meeting* (CUG'96), la Jornada Catalana de Supercomputació (JOCS, biennal des del 1997), la Trobada de l'A-



Andreu Mas-Colell va rebre els assistents al HiPer 2000 al Palau de la Generalitat.

nella Científica (TAC, anual des del 1997), la Jornada d'Experimentació en Noves Tecnologies de Supercomputació (ENTS'98), les *Jornadas Técnicas de RedIRIS'98*, el HiPer 2000 i la Trobada del Serveis Informàtics de les Universitats de Catalunya (TSIUC, anual des del 2000).

A la fi de 1994 es va iniciar la publicació del butlletí TERAFL0P amb periodicitat mensual per informar de les novetats tant en els serveis oferts com en d'altres esdeveniments rellevants en l'àmbit de la supercomputació i les comunicacions. L'abril de 1997 el butlletí va passar a revista amb un nou format i en color per fer-lo més manejable i atractiu. En la redacció de la revista hi col·laboren els nostres usuaris i experts i institucions d'arreu de l'Estat vinculats a aquests àmbits, la qual cosa es tradueix en una revista variada i il·lustrativa.

Per apropar els nostres serveis a d'altres sectors de la societat, el CESCA ha estat present a l'exposició *Arà és demà* (1998), ha participat com a ponent a diversos congressos d'àmbit estatal i internacional, ha pres part en les activitats anuals de la Setmana de la Ciència i també ha tingut difusió en diversos mitjans de comunicació.

Des de l'any 1999 el CESCA ha usat la seva estructura jurídica, com a Consorci, per impulsar la innovació i la cooperació tecnològica a la Universitat, amb acords amb Microsoft, per adquirir i modernitzar a preus avan-



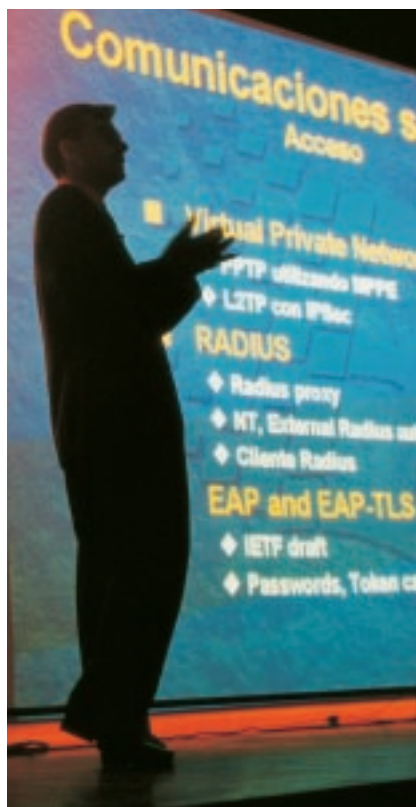
Antoni Giró, esquerra, i Antonio García-Urgelés, durant la signatura d'un conveni amb Microsoft.



El Centre organitza cursos periòdicament en col·laboració amb d'altres empreses i institucions.

tatjoses el seu programari, i amb Toshiba, per promocionar la tecnologia sense fils i l'ús de portàtils entre la comunitat universitària.

En resum, el CESCA s'ha convertit en un centre de serveis clau per a la comunitat universitària de Catalunya, no tan sols en el seu objectiu fundacional de supercomputació, sinó també en comunicacions, amb voluntat constant de superació per tal de proporcionar un servei de qualitat als seus usuaris. ■



L'any 1998 el CESCA va acollir les Jornades Tècniques de RedIris.



Internet Traffic Growth & Network Problems

Dr. Lawrence G. Roberts

Founder, chair and CTO of Caspian Networks

Despite its inherent limitations, traffic across the global Internet is growing—not declining, this is identified in a study published which shows Internet traffic quadrupled between October 2000 and April 2001. This study measured Internet traffic under non-disclosure on the leading service provider networks in the U.S. It was found Internet traffic grew at a factor of four per year from October 2000 to April 2001, compared to a factor of 3.1 growth per year from April 2000 to October. The work represents the first hard data collected on Internet traffic since the U.S. National Science Foundation discontinued monitoring network statistics in 1995.

The findings show traffic is even outpacing Moore's Law, in which Intel co-founder Gordon Moore predicted technology density will double approximately every 18 months. This study findings, based on data culled from the backbone trunks of the top 19 ISPs, run counter to the assertions of many industry observers, who link the slowdown in service provider capital expenditures and resultant falloff in equipment sales to slowing growth of Internet traffic.

The linkage between Internet traffic and the reduction in capital expenditures and equipment sales is a presumption, an assumption. The Internet has been growing faster than ever. Traffic growth is being fueled by corporations, which use the Internet as a cheaper inter- and intra-company communications alternative to private networks. Corporate traffic accounts for as much as 80% of all of the Internet's traffic. This belief is based on service providers' own characterization of their traffic mixes, and an analysis of the relatively low penetration of broadband access to homes versus the widespread

high-speed access at companies worldwide.

The dot-coms—the failure of which may have led many to believe that Internet traffic growth would slow considerably—only accounted for perhaps 5% of the Internet's traffic. Personal traffic such as gaming and chatting is growing, but crimped by the slow rollout of residential broadband services.

In addition to incorrectly linking Internet traffic to reduced service provider CAPEX and equipment sales, industry observers are also confusing the fiber/bandwidth/capacity glut issue with a decrease in traffic growth. Rather, service providers are now deploying OC-192 equipment they bought last year for testing purposes to accommodate increased traffic.

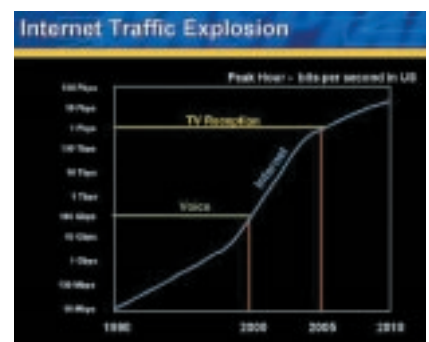
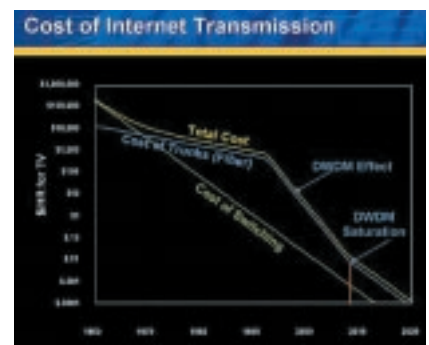
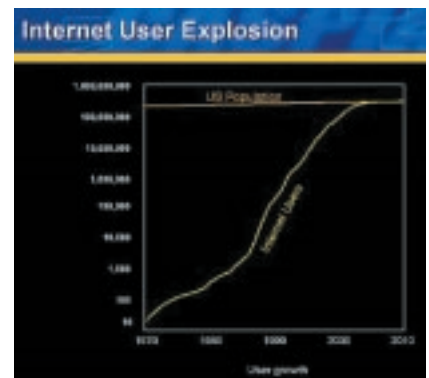
Equipment purchases have taken a momentary lull because of capital problems, not because of a reduction in traffic growth. Indeed, if the Internet continues to grow by a factor of three to four each year, network buildouts will need to pick up again soon. Equipment sales could reach \$100 billion by 2010 if the Internet continues to grow at the pace my study claims it is.

IP service revenue will exceed voice revenue in two to three years, provided prices come down and revenue grows by a factor of two. Many industry watchers have pegged the slowdown in sales of IP routers for the Internet on service providers' inability to price data services to both create demand and make a profit.

Our team polled the network topologies, trunk ports, speeds and utilization, and traffic of the 19 ISPs, sampling traffic in April and October 2000, and in April 2001. We are unable to identify the ISPs because the data was obtained under non-disclosure, but the

top four account for 50% of the Internet's traffic.

Inasmuch as Internet traffic continues to grow, the usefulness of the Internet itself will eventually be hampered by architectural problems at its heart—the routers and switches that make up the core of service provider networks. There are fundamental problems in the design of today's equipment at the core of the network. ■





Proteomics in the 3rd Millennium: Is it Possible without HPC?

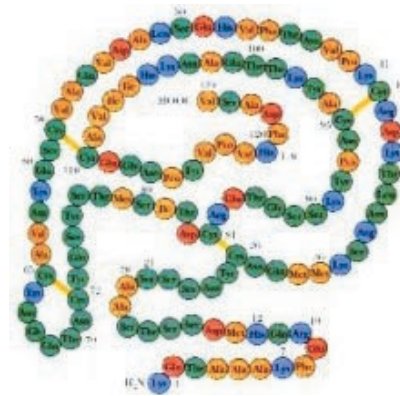
Prof. Ron D. Appel

Swiss Institute of Bioinformatics, Geneva, Switzerland

Proteomics is both a young and an old science. While it has been recognised as an independent science only since the word "Proteome" has been coined in 1994, it includes a number of scientific disciplines that have been around for quite a long time. In fact, several researchers have been working for several decades on what is now called proteomics.

Genome-sequencing projects are generating a huge amount of information in the form of annotated polynucleotide sequences. These sequences are linear by nature and are virtually unique in the sense that for one given species, there is only one genome (with a number of small, but obviously very important differences from one individual to the other). The DNA sequences that represent the human genome, for example, are more than 99% similar in all tissues of the human body and in all human.

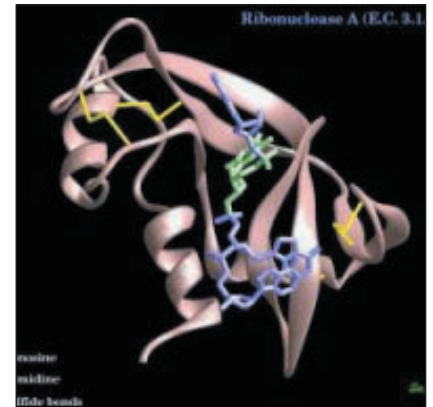
However, these huge and precious data are in most cases only useful when studied in the context of their expression, that is the proteins they code for. Unlike DNA, proteins are very heterogeneous in nature and therefore multiple analytical techniques are required to unravel the complexity of biological protein samples. Proteins have a wide range of pI (iso-electric point), size and concentration. They are also subject to rapid degradation during in-vitro handling. They carry post-translational modifications that are unpredictable from their amino acid sequence only. The proteome has been defined as the set of expressed genes (proteins) in a given organism, at a given point in time, in a given situation. Unlike the genome, there is one proteome for each tissue at a moment in time for one individual. And these vary over time and depend on external factors or disease states.



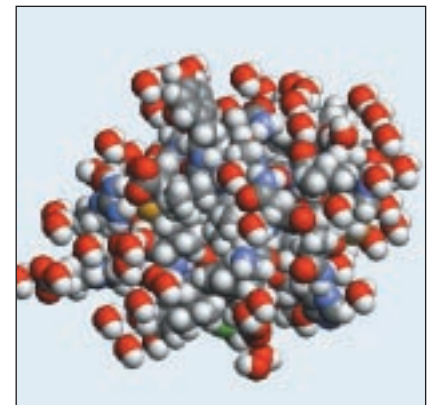
Ribonuclease, an active protein in digestion.

That is, unlike the human genome, there are thousands (or millions) of human proteomes. The variability and complexity of proteins and proteomes make proteomics a highly complex science that requires new efficient bioinformatics tools and immense computer and algorithmic resources that are typically found in HPC.

Proteomics involves the identification and the characterization of proteins expressed by a genome in a biological sample, such as an organism, an organ, an organelle, a biological fluid. An other aspect of proteomics includes the comparison of proteome populations, i.e. the comparison of the presence, the forms and the amount of proteins expressed in healthy vs. diseased populations of samples. The differences observed might reveal proteins that are candidates for diagnostic markers. Today's technology takes advantage of the high-throughput capabilities and the high efficiency of two-dimensional electrophoresis and mass spectrometry. The volume and the variability of data that can be generated require the development of automation approaches and a strong collaboration between wet-lab and dry-lab scientists.



Ribonuclease 3D image.



Insuline protein 3D structure.

Bioinformatics brings to proteomics research an important contribution, by providing databases, identification tools, visualisation tools, analysis software, LIMS or pipelining programs that require more and more computer resources. HPC is rapidly becoming an essential part of any large-scale proteomics initiative. ■



Terabyte Data Coming of Age in the Astronomical Community: The Impact of GRID Technology in the Coming Decade

Salim Ansari

Directorate of Science, ESA/ESTEC

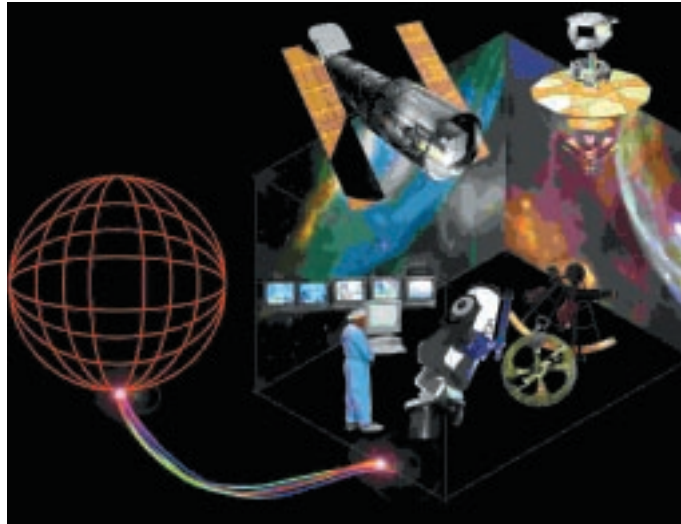
The bulk of scientific data is growing at a fast pace. Quality means a growing amount of data needs to be collected and stored. The quality of scientific data is proportional to the quantity of data storage required.

Ten years ago the Scientific Community began pondering on the issue of accessing data in some uniform manner. Many institutions jumped on the bandwagon of the World Wide Web and created ad-hoc interfaces to offer scientific data. Today's scientific students rely heavily on the availability of this data, which they take for granted. Internet has today become a part of life!

Ten years from now, the next-generation scientists will expect much more. They will expect to pose a question and get a clear and concerted answer. The dependence on networked archives offering terabytes of data will dramatically increase as the quality of our instrumentation improves. What can we do today to make tomorrow's dreams come true?

Several initiatives have embarked on seeking answers to tomorrow's questions: The Astrophysical Virtual Observatory, an EU-funded project involving some of the largest Astronomical institutes in Europe aims to answer some of the pressing questions being faced by large archives today. The rising technology driving such initiatives includes the GRID, a new approach that would help solve the issue of super-processing and large storage needs.

The concept of the GRID would separate the scientific requirements from the technological needs. Techno-



logy changes all the time. Gordon Moore (CEO of Intel from 1975 until 1997) predicted that processing power would double every 18 months. This means that we could expect an increase in processing and storage power of up to 64 times in just ten years' time!

Due to these trends it has become very difficult for individual institutions to provide the computational infrastructure needed to cater to an increase in data quality and to constantly invest in these changes over long periods of time. It has therefore become necessary to embark on a concerted effort of sharing this infrastructure among research establishments by centralising the investments under dedicated responsibilities. Such efforts will pay off in the long term, as more and more centres realise that they can get more processing power by sharing the costs with others.

A typical example of that has successfully been applied in a project being carried out here at the University of Barcelona. The GAIA Data Access and Analysis Study is a project of the European Space Agency to investigate

the feasibility, and assess the complexity, of a data centre for the GAIA mission: A mission that is planned to be launched in 2010 to observe a very large number of stars within our Milky Way Galaxy and to attempt to create a three dimensional view of it.

The project involves among other partners, GMV, the University of Barcelona and CESCO, which is providing the infrastructure for the project. The unique setup means that the scientific work can be carried out independently of the amount of processing and storage power required. This means that the project can evolve and a proper overall assessment of all its computing capabilities can be carried out at low risk. In a sense, it is also embarking on a modus-operandi that will become more and more typical in the future. The more complex our requirements shall become, the more we will have to depend on a centre to provide it!

My vision of the future touches upon the way with which we will interact with the data. We, as scientists, will (and should) become less and less involved in programming skills and more and more analytical in our approach. We need to encourage deduction and abstract thought back into Science to allow the mind to be more creative. We need to see the full picture and to stimulate logic. We need to be more skeptical in what we observe and need to verify much more and much quicker our results. The tools are there and are becoming more readily available. It is time to think about the natural phenomena around us! ■



UK Terascale Computing

Ron Perrott

UK Technology Watch Panel Chairman

School of Computer Science, Queen's University

Introduction

Three years ago the United Kingdom's High Performance Computing Strategy Committee (HSC) established a Technology Watch Panel (TWP) whose terms of reference include providing advice on high performance computing (HPC) technology requirement for *internationally competitive research in the UK*, including developments in hardware, software and tools. One of the methods used by TWP to fulfil its terms of reference is to visit other countries on a fact-finding mission. Two years ago TWP visited the Accelerated Strategic Computing Initiative (ASCI) sites in the US and as a result recommended the UK purchase a Terascale computer —that procurement is now underway. A second TWP mission took place recently to the USA (October 30 – November 2, 2000). The focus of the current trip was on the recent US Terascale computing procurements and GRID-based developments. At present in the US there are several well-funded initiatives in the area of grid computing and HPC. The following summarises some of the observations and recommendations of the TWP.

Observations

Grid

Access grid is a collaboration environment, which provides multiple high-resolution projected displays from cameras at multiple sites, using mostly off-the-shelf equipment. It is taking off fast and is becoming the medium of choice for co-working across the PACI Centres. There is a high demand among scientists. Access Grid is the vehicle for Chautauqua's (popular community meetings to tell people about new technologies), distributed training and collaboration meetings. The NCSA currently has 20 sites using a standard

multicast backbone and intends to package the software in standard form for anyone to use. ANL is a key player. There are plans for a site in Japan, Australia and a couple of sites in Europe.

High Performance Computing

In 2000, Pittsburgh Supercomputer Centre (PSC) won NSF's first competition for a Terascale computer, being awarded \$36M for equipment plus \$9M for support over three years. PSC's proposal was for a 6 Teraflop/s peak Compaq Alpha system using the Quadrics switch (682 Compaq Alpha-Server ES41 nodes with 2,728 EV68 2.2 Gigaflop/s CPUs). A 64 x 4-processor EV67 processor system, with a peak performance of 340 Gigaflop/s, is now installed. The machine will be a programme-wide resource, supported jointly by the two PACI centres and accessed through the single web page interface to all PACI resources. In response to Presidential Information Technology Advisory Committee (PITAC), which recommended two machines, NSF has awarded a further \$45M for a Distributed Terascale facility.

Collaboration between computer and application scientists

The US DoE within the Accelerated Strategic Computing Initiative (ASCI) programme has established at each of its national laboratories (Sandia, Livermore, and Los Alamos) an Institute of Computer Science. The objective is to strengthen computer science as a discipline. Academics

from outside the laboratories are encouraged to get involved.

SciDAC

Scientific Discovery through Advanced Computing (SciDAC) is a programme of the Office of Science. It promotes a co-ordinated approach to applications development to produce scientific community codes. Support for hardware infrastructure includes flagship computing facilities to provide generic high-end computing; topical facilities to provide high end dedicated resources for specific communities, and experimental computing support for computer science and experimental technology.

Recommendations

A rolling programme of high-end procurements for capability computing should be implemented in the UK. This should include Flagship computing facilities —the very high end— as well as Topical and Experimental computing facilities. These latter facilities are linked into particular communities, for example, QCD, computer science, protein folding etc. Hopefully this would be of benefit to all Research Councils, and prepare for the new architectures likely to emerge in the second half of the decade.

The criteria of success should be to provide enabling technology which "makes a difference" in terms of scientific discovery. ■

Terascale computer installed at Pittsburgh Supercomputer Centre.





The Grid: From Simple Ideas to a Realistic Infrastructure for Data-intensive Scientific Computing

Prof. Manuel Delfino

Leader, Information Technology Division

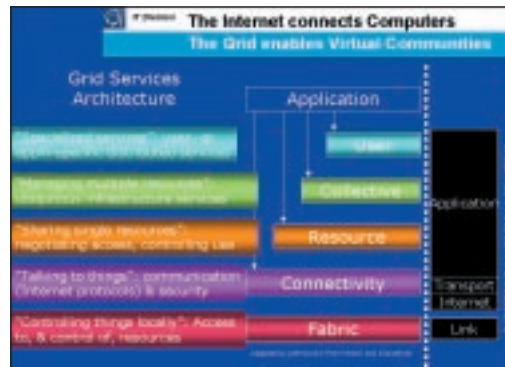
European Organization for Nuclear Research (CERN)

Major advances in the history of society can be traced back to relatively simple ideas which trigger the imagination of people, and which manage to be developed and grow in their implementation thanks to collective, open efforts. In computing, Unix, e-mail, the World Wide Web and Linux are good examples. Information Grids may be next.

The idea of some sort of Grid computing has been around for many decades, but it was the now famous 1999 book edited by Foster and Kesselman which cast it into its present form. The editors made a conceptual leap, imagining a manner to do computing which was beyond the relatively simple and friendly environment of super-computing and high-performance networking. Various additional developments have contributed, such as Java, the incredible success of "SETI at home", the emergence of co-location services and the utility model for computing and storage services.

I believe the Grid will be important, as it will create an infrastructure for supporting *virtual communities* whose members interact at *short time scales*. Two interesting questions arise: Are there limits on how short a time scale of interaction can be supported by members of a virtual community? and, how will the contexts be saved to enable individuals participating in large virtual communities to "pick-up the thread" after a period of absence?

The explosion of chat and SMS unequivocally show that humans can interact virtually at essentially the same rate as when in physical proximity, as long as the computer-mediation is transparent enough. This leads, however, to a paradox with respect to the second question: If the frequency of in-



teraction increases, the length of the interaction decreases, the amount of information per interaction decreases yet the overall amount of information exchanged is exploding, how is context being kept? Or to put it in a much more colloquial way, how do all these kids sending close to a billion messages per day worldwide know what are they talking about?

The answer, in my opinion, can be found by contrasting what happens today to what went on in the bulletin boards of the 1970s. There is a remarkable difference. The BBS systems were closed and contained a very large fraction of the information relevant to the virtual community. Today, however, an Internet connection, the World Wide Web protocols and the existence of very powerful search engines, allow almost ubiquitous access to information from *arbitrary sources*, and this enables a powerful, general support for context storage in virtual communities.

The emergence of Grid computing will have profound consequences for providers of computational and data storage services, i.e. what used to be called computing centers. It is important to understand, however, that whereas for the last decade computing centers have survived serving users "remotely" via the Internet while

maintaining essentially a "mainframe and terminal" model, Grid computing will require a complete re-engineering and re-understanding of how to provide services.

First of all, it will be the *service provider*, and not the user, who will be "remote"; yet the more "distant" the user perceives a service provider, the less satisfactory it will be. A descriptive phrase has already been coined in the e-commerce world: "Your competition is only one click away". Second, and perhaps more important, the arguments about context saving made above mean that centers specialized in storing, indexing and serving information in a very flexible way will become a key component of the Grid. Lastly, the concept of a user itself will change. Today, a very large fraction of the transactions on the Internet are directly related to human actions, for example clicking on a hyperlink. In the future, this will be rapidly overtaken by interactions between computers, only indirectly related to human actions.

Most importantly of all, wide deployment of the Grid will depend on the construction and support of a people-centric environment, in which the underlying computerized infrastructure will necessarily need to "know" quite a lot about an individual, which clearly raises a lot of issues about privacy and possibilities of abuse.

What the Grid will become remains to be seen. But it is clear that one of the main drivers that will push from the simple ideas of the Grid towards a realistic worldwide infrastructure for data-intensive scientific computing will be the development and deployment of the global data processing capabilities needed by CERN's Large Hadron Collider (LHC) experiments. ■



Model d'onatge: WAM

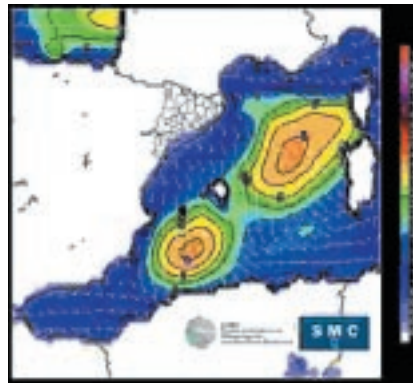
“A Catalunya es disposa des de l'any 2000 de previsions de l'estat de la mar en tota la Mediterrània Occidental”

El Servei de Meteorologia de Catalunya amb el seu constant interès per donar una bona informació i previsió marítima ha desenvolupat, des de l'any 1997, diversos projectes. Alguns d'ells estan dirigits a l'observació de l'estat de la mar, i d'altres estan adreçats a la millora de les previsions.

Des de 1998 el Departament de Medi Ambient i el Centre Internacional d'Investigació i Recursos Costaners (CIIRC) manté vigent una col·laboració per tal de desenvolupar i implementar un bon model d'onatge que sigui útil per als navegants i per la població del litoral català.

El CIIRC, després de nombrosos estudis amb diferents situacions meteorològiques, va creure convenient utilitzar el model d'onatge WAM amb una malla de 12 km. Aquest és un model de tercera generació que conté tots els avenços de la ciència relacionats amb l'evolució de l'onatge en l'espai i el temps així com la física d'aquest fenomen. El WAM va ser desenvolupat per un grup de científics, coneguts com WANDIG (1988), seguint les recomanacions del projecte “Sea Wave Modelling Project” (grup SWAMP 1985) amb l'objectiu de posar en funcionament una aplicació en el Centre Europeu de Predicció a Mitjà Termini, fet que s'assolí l'any 1992.

La modelització està basada en l'equació de conservació de l'energia que descriu l'evolució d'un espectre bidimensional d'energia de l'onatge, respecte la freqüència i la direcció,



Alçada significativa de l'onatge del dia 13 de març de 2001 a les 6 de la matinada (situació meteorològica: vents de component nord).

sense fer cap suposició inicial de la forma de l'espectre, sinó que deixa que aquest evolucioni a mesura que el vent actua sobre la superfície de la mar. A més de tota la física de les onades també són necessaris altres elements: la batimetria i la previsió del camp de vents en la zona de predicció. S'està utilitzant la batimetria ETOPO5 i les previsions del model meteorològic MASS amb una malla de 30 km, desenvolupat dins el Projecte Meteo2000 on intervé el propi servei, el Departament d'Astronomia i Meteorologia de la UB i la Fundació Catalana per la Recerca.

Les previsions es realitzen dues vegades al dia, una a la nit i l'altra al migdia, per tal que en cada moment es disposi de la informació més acurada fins a 36 hores. La regió d'interès és tota la Mediterrània Occidental

(34°N a 45° N i de -6° W a 20° E) per tal de no despreciar cap zona de generació d'onatge, és a dir, de *fetch*, que pot afectar al litoral català, tot i que només es representa la zona més propera al nostre litoral. Els resultats finals que es poden consultar al web del Servei de Meteorologia de Catalunya (smc.gencat.es) són els següents:

1. Camp de l'alçada significativa de l'onatge, és a dir, la mitjana del terç de les onades més altes, que s'associa al que la vista pot apreciar. L'alçada es calcula com la distància entre la cresta i el punt més baix (Figura 1).
2. Camp del període mitjà definit com el temps mitjà entre cresta i cresta d'onada.

Aquests camps són vàlids fins a una fondària de 50 metres aproximadament, el que en el nostre litoral ens situa entre 2 i 4 milles de la costa.

Dins el mateix projecte s'està treballant per obtenir una previsió adequada a la línia de la costa. En aquest cas s'implementarà el model PRO-WAM amb una millor física de l'onatge per aigües poc fondes i es limitarà la zona de previsió a l'àrea situada entre Catalunya i les Illes Balears. ■

Cap Sergi Paricio
Integrants A. Sánchez Arcilla, S. Ponce de León, J. Gómez, A. Sairouni, M. del Mar Pla, E. Vilaclara
Període 2000-2001
Hores usades
 HP: 2.754 h
 IBM: 1.649 h

PUBLICACIONS

- “Sensitivity of a Wave Model to the Wind Input in the Catalan Coast”, in Antalya, Turkey. Abdalla, Ozha, *Proc. of the International Conference on Wind and Wave Climate of Mediterranean and Black Sea*, WIND& WAVE CLIMATE'99, March 30-April 1999.
- “Sensibilidad de un modelo de oleaje al

campo de viento en la costa de Cataluña”. *Libro de Ponencias V Jornadas Españolas de Ingeniería de Puertos y Costas*, La Coruña, España, Septiembre 1999.

- “Wave Growth Under Limited & Unlimited Fetch Conditions on the Western Mediterranean Sea”, *Book of Abstract of Wave Mee-*

ting organised by LIM-CIIRC-UPC, Barcelona, Spain, September 2000, p.25-29

- “Wave Climate on the NW Mediterranean Sea. Remarks for Validation Purposes”. *Book of abstract of the Wave Meeting*, LIM-CIIRC-UPC, Spain, September 2000, p.25-29.



Projecte Meteo2000

Generalitat de Catalunya
Departament de Medi Ambient

“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.

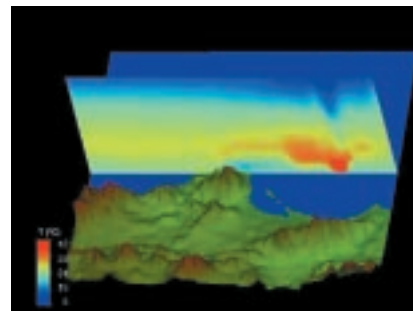
Per portar a terme les prediccions s'utilitza un model numèric de predicció del temps: el Mesoscale Atmospheric Simulation System (MASS), desenvolupat als Estats Units sota els auspicis de la NASA. Aquest model fou instal·lat al Cray del CESCA l'any 1994, on va ser millorat i adaptat a les característiques 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 mitjanit, 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 en millorar les seves prestacions. En particular, aquest model constitueix l'eina bàsica de la nostra contribució en un projecte de recerca finançat per la Comissió Europea encaminat a millorar les prediccions meteorològiques a molt curt termini, al voltant de les tres hores. Encara que pugui resultar sorprenent, està molt més desenvolupada la predicció a mitjà termini que la d'es-



Simulació amb el model MASS d'alta resolució de l'escalfament sobtat que va alarmar la població de Melilla la matinada del 23 de juliol de 2001. Tot i que no prediu exactament l'hora i la posició en què la massa d'aire càlid dels nivells mitjans de l'atmosfera pren contacte amb el sòl, el model és capaç de capturar el fenomen que va donar lloc a un increment de 18°C de la temperatura en poc més de 5 minuts.

cales temporals tan curtes. Això és degut a la dificultat de representar correctament l'estat de l'atmosfera en un instant de temps determinat, cosa que és crítica a l'hora de calcular la seva evolució en instants de temps posteriors. Per millorar la representació de l'estat inicial, que ve donat per les variables meteorològiques mesurades en els observatoris meteorològics convencionals (pressió, temperatura, humitat i vent) es pretén treure el màxim partit de la informació proporcionada per les modernes eines de teledetecció (satèl·lit, radar...) que presenta uns avantatges importants pel que fa a densitat i cobertura. ■

Cap

Bernat Codina

Integrants

A. Aniento, J. Aymamí, M. Picanyol,
A. Sairouni i J. Vidal

Període

1997-2001

Hores usades

Cray: 4.478 h
HP: 20 h
IBM: 10.043 h
SGI: 73 h

PUBLICACIONS

- Operational Forecasts with a Continuous Trained MOS System. XXVI General Assembly European Geophysical Society, Nice, 2001.
- Humidity Initialization with Satellite and Radar Data: a Case Study. XXIV General Assembly European Geophysical Society,

La Haia, 1999.

- *Operational Application of a Nested Numerical Model in Catalonia*, INM/WMO Int. Symp. on Cyclones and Hazardous Weat. Palma de Mallorca, April 14-17 1997. Preprints.
- "Prediction of a Mesoscale Convective

System over Catalonia (Northeastern Spain) with a nested Numerical Model" *Meteorol. Atmos. Phys.*, Vol. 62, 1997, p. 9-22.

- *Real-Time Weather Forecast Using a Mesoscale Atmospheric Model*. Cray Users Group Proceedings, 41, 4, 1996.

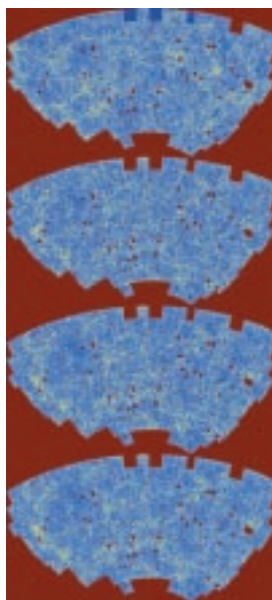


Simulacions numèriques d'N cossos en la distribució a gran escala de l'univers

“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 gravitòriament en un univers en expansió. Atès que la solució en el règim d'interès és altament no lineal (no perturbativa), 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 $N=1263$ i $M=1283$ en tres dimensions, amb una caixa de $L=400$ Mpc de costat. Ara volem realitzar una altra sèrie de simulacions de resolució més gran per a estudiar detalls a menor es-



cala 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 $N=1603$ en funció de les limitacions de memòria que tinguem a la pràctica. $N=1263$ 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 ens permetin estudiar els mèt-

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.

todes d'estimació que apliquem 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 número discret de partícules així com problemes observacionals, com errors, forats i manca de completitud en les dades.

Pel fet que 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 104 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 número 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. ■

Cap

Emili Elizalde

Integrants

E. Gaztañaga, A. Romeo, J. Barriga, P. Fosalba i S. R. Hildebrandt

Període

1995-2001

Hores usades

IBM: 4.085 h

SGI: 911 h

PUBLICACIONS

- "Processing and Compression of Noise-dominated Data: Application to the CMB Data on Board of the PLANCK Satellite". *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, Vol. 320, 2001, p. 12.
- "Casimir Energies for Spherically Symmetric Cavities". *J. Phys. A*, 2001.
- "Compression of Data on Board the PLANCK Satellite LFI: An Optimal Loss-

less Compression Rate". *Ap. Lett. Commun.*, Vol. 37, 2000, p. 273.

- "Gravitational Evolution of the Large-Scale Probability Density Distribution: The Edgeworth & Gamma Expansions". *Ap. J.*, Vol. 539, 2000, p. 522.

- "Inverting the Angular Correlation Function". *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, Vol. 312, 2000, p. 774.



Simulacions numèriques de formació de galàxies en diferents marcs cosmològics

“S’usen els superordinadors per 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 pertorbacions 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:

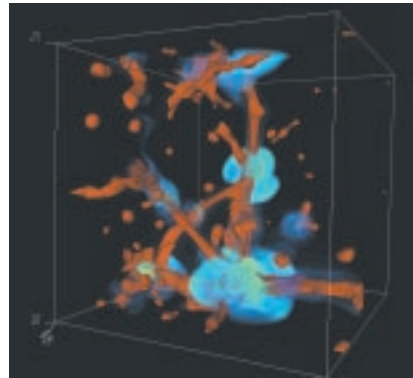
■ **Mètode Particle-Mesh (PM)** per a la modelització de l’evolució gravitacional. (Solució de l’equació de Poisson a la xarxa).

■ **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 el qual 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 5 Mpc de costat (35 milions d’anys 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 molt fàcils de realitzar amb la potència de l’Origin 2000. Necessiten solament 128 MB de memòria i usant 8 processadors simultàniament, el temps de CPU que es requereix en cada pas

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.

Cap

Gustavo Yepes

Integrants

D. Elizondo

Període

1995-2001

Hores usades

SGL: 41.460 h

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 un 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 (1.000 milions d’anys-llum), cosa que implica usar més de 44 milions de cel·les i partícules.

PUBLICACIONS

- “Star Formation and Cosmological Simulations: Astrophysics and Spc. Science”. 1999. En premsa.
- “Hydrodynamical Simulations of Galaxy Properties: Environmental Effects”. *New Astronomy*, Vol. 4, 1999, p. 101-132.
- “Self-Regulating Galaxy Formation as an Explanation for the Tully-Fisher Relation”. *The Astrophysical Journal*, Vol.

515, 1999, p. 525-541.

- “Cosmological Numerical Simulations”. ASP Conference Series, Vol. 126, 1997, p. 279-312.
- “Hydrodynamical Simulations of Galaxy Formation: Effects of Supernova Feedback”. *Month. Not. of the Roy. Astro. Soc.*, Vol. 28, 1997, p. 235-25.



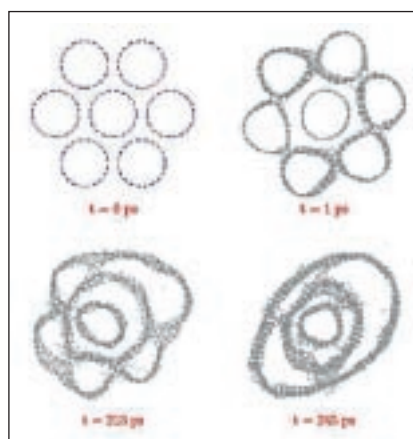
Estructura i propietats electròniques de fullerenes i agregats atòmics

“Les propietats exòtiques dels microagregats atòmics poden donar lloc a la síntesi de materials novedosos, obtinguts per autoassemblatge d'aquestes nanoestructures”

Els microagregats formats per uns pocs àtoms presenten propietats exòtiques que varien amb la mida de l'agregat. Tenen aplicació en catàlisi i és previsible que contribueixin a la disminució de la mida dels components bàsics en les tecnologies de gravació magnètica i en microelectrònica. Els agregats de carboni amb estructura de baló buit (fullerenes) i de tubs nanomètrics (nanotubs) tenen especial interès. L'autoassemblatge d'aquestes nanoestructures permet sintetitzar materials novedosos “a mida”: fullerita sòlida, feixos de nanotubs i xarxes de punts quàntics.

El nostre objectiu és l'estudi teòric de l'estructura electrònica d'agregats metàl·lics i de nanoestructures de carboni, així com de la seva estructura atòmica, comportament magnètic, propietats tèrmiques, transicions de fase en escalfar-los i la seva resposta a un làser intens. A més, investiguem les condicions perquè l'autoassemblatge d'aquestes nanoestructures doni lloc a materials en els quals els agregats conservin la seva identitat.

Per aconseguir-ho utilitzem diferents mètodes. El principal és la Teoria del Funcional de la Densitat (DFT), que permet un estudi *ab initio* molt eficient de les propietats electròniques.



Imatges de la secció transversal d'un feix de nanotubs de carboni en les quals es mostren alguns passos de la transformació del feix en set tubs en un conjunt de tres tubs encapsulats l'un dins de l'altre. La transformació es produeix en sotmetre els tubs amb defectes a un tractament tèrmic a elevades temperatures.

Per a l'estudi de les propietats òptiques estem desenvolupant nous mètodes per al càlcul de la resposta de sistemes finits a un camp elèctric, basats en la versió dependent del temps del DFT. Les nostres aplicacions es con-

centren en agregats metàl·lics i en agregats de carboni, purs i amb elements refractaris. Les simulacions computacionals de processos en els quals hi ha moviments atòmics combinen DFT amb la dinàmica molecular. Aquestes simulacions indiquen que perquè els fenòmens d'autoassemblatge es realitzin amb èxit, els agregats han de tenir una alta estabilitat intrínseca i una orientació relativa favorable. Un recobriment molecular, que serveix per fer passius químicament els agregats, també ajuda en l'autoensamblatge.

Per nanoestructures de carboni amb molts àtoms usem també mètodes com *Tight Binding* (lligams forts). Amb aquest mètode estudiem la interacció d'àtoms de silici amb fullerenes, amb la finalitat d'entendre la interacció del C₆₀ amb una superfície de silici, així com l'efecte que el bor té en el creixement de nanotubs de carboni. Mitjançant la dinàmica molecular basada en l'ús de potencials efectius que inclouen efectes de molts cossos estudiem les interaccions en un feix de nanotubs. Aquestes interaccions deformen de vegades els tubs individuals i la presència de defectes pot esquinçar el nanotub. ■

PUBLICACIONS

- “Assembling of Hydrogenated Aluminium Clusters”. *European Physical Journal D*. En premsa.
- “Novel Polygonized Single-wall Carbon Nanotube Bundles”. *Physical Review Letters*, Vol. 86, 2001, p. 3056-3059.
- “Tight Binding Molecular Dynamics Studies of Boron Assisted Nanotube Growth”. *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, 2000, p. 3814-3821.
- “Dynamical and Thermal Behaviour of Fullerenes”. *Progress in the Physics of Clusters*. Ed. G. Chuev, V. Lakhno, A. Nefedov, World Scientific, 1999, p. 484-505.
- “Simulating the Thermal Stability and Phase Changes of Small Carbon Clusters and Fullerenes”. *European Physical Journal D*, Vol. 6, 1999, p. 221-234.

Cap

Julio A. Alonso

Integrants

A. Rubio, M. J. López, L. M. Molina, A. Castro, P. A. Marcos, A. Bol, N. A. Cordero i J. S. Arellano

Període

1995-2001

Hores usades

Cray:	455 h
IBM:	11.096 h
SGI:	5.338 h

Dinàmica de relaxació en sistemes magnètics continus amb interacció

“Les simulacions Monte Carlo permeten estudiar com l’estructura microscòpica dels materials magnètics i les interaccions entre els seus constituents afecten les seves propietats magnètiques anòmales degudes a la seva mida nanomètrica”

En els últims anys, hi ha hagut un interès creixent en la física dels sistemes de partícules magnètiques petites, per la necessitat d’enginyar materials per augmentar la densitat d’emmagatzematge digital. Actualment, la mida típica es troba en l’escala del nanòmetre i estem fregant els límits físics per la mínima unitat de gravació. Aquesta progressiva miniaturització s’ha de dur a terme intentant evitar la desmagnetització induïda per efectes tèrmics, efectes de superfície i per la interacció entre partícules, temàtiques en les quals s’han centrat gran part dels estudis actuals.

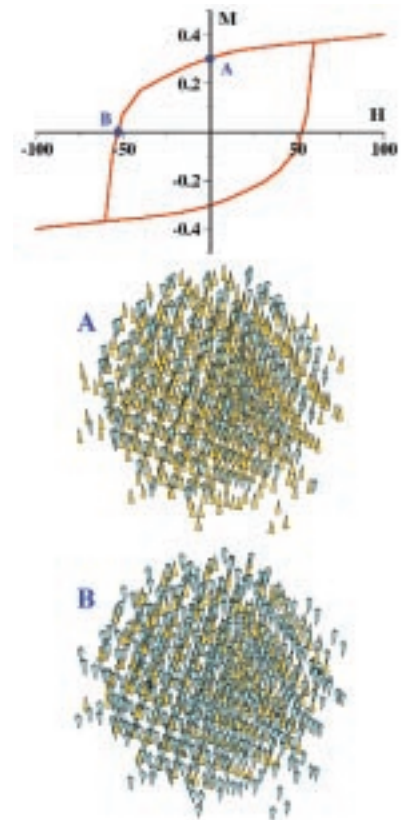
El treball recent del grup s’ha dedicat a dos dels punts que són objecte de recent controvèrsia en els resultats experimentals. El primer, els efectes de dimensió finita i de superfície en les propietats magnètiques de partícules nanomètriques individuals i, el segon, els efectes col·lectius de les interaccions dipolars entre les partícules en la pèrdua de magnetització dels mate-

rials. El mètode computacional utilitzat està basat en el mètode de Monte Carlo amb l’algorisme de Metropolis per al càlcul de les probabilitats de transició dels espins, que resulta especialment adequat per a l’estudi de les propietats dinàmiques de la majoria de sistemes físics.

Respecte al primer punt, hem dut a terme simulacions de les propietats magnètiques de partícules esfèriques de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de diàmetres compresos entre els 2-10 nm. Els àtoms, situats en la xarxa tipus espinela del material real, són modelats per espins tipus Ising amb interaccions ferromagnètiques. S’han estudiat els efectes de dimensió finita en les propietats d’equilibri, temperatura de transició i calor específica. També s’han calculat corbes de magnetització i cicles d’histeresi a diferents temperatures que reproduïen qualitativament els resultats experimentals. La visualització de les configuracions dels espins en diferents estats magnètics permet discernir el paper que juguen els espins superficials en els processos de desmagnetització a través del desordre induït per la pèrdua de simetria a la superfície.

Respecte al segon tema, hem simulat diversos sistemes de partícules petites monodomini amb interacció dipolar i propietats magnètiques distribuïdes. En aquest cas, hem estudiat la relaxació tèrmica de la magnetització,

emprant el mètode de Monte Carlo per simular l’evolució temporal sota diferents camps magnètics i temperatures. L’anàlisi de les relaxacions simulades es fa través de l’anomenat escalat $T \ln(t/\tau_0)$ de les corbes de relaxació a diferents temperatures, mètode proposat pel nostre grup en anteriors estudis, i que ha estat estès a sistemes amb interacció. L’estudi ens ha permès revelar l’efecte de la interacció en el canvi del ritme de relaxació observat en mostres reals, i relacionar-lo amb la distribució microscòpica efectiva de barreres d’energia. ■



Cicle d’histeresi d’una partícula esfèrica de maghemita de 3 nm de diàmetre. Les imatges inferiors representen la configuració dels espins en l’estat romanent (A) i de magnetització nul·la (B).

Cap

Amílcar Labarta

Integrants

O. Iglesias

Període

1996-2001

Hores usades

IBM: 15.662 h

PUBLICACIONS

- “Magnetic Field Scaling of Relaxation curves in Small Particle Systems”, 2001. En premsa.
- “Finite-Size and Surface Effects in Maghemite Nanoparticles: Monte Carlo Simulations”. *Phys. Rev. B*, Vol. 63, 2001, p. 184416.
- “Monte Carlo Study of the Finite Size Effects on the Magnetization of Maghemite Small Particles”. *J. Appl. Phys.*, Vol.

89, 2001, p. 7597.

- “Magnetic History Dependence of Metastable States in Thin Films with Dipolar Interactions”. *J. Magn. Magn. Mat.*, Vol. 221, 2000, p. 149.
- “Normalization Factors for Magnetic Relaxation of Small Particle Systems in Non-zero Magnetic Field”. *Phys. Rev. B*, Vol. 55, 1997, p. 8940.



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

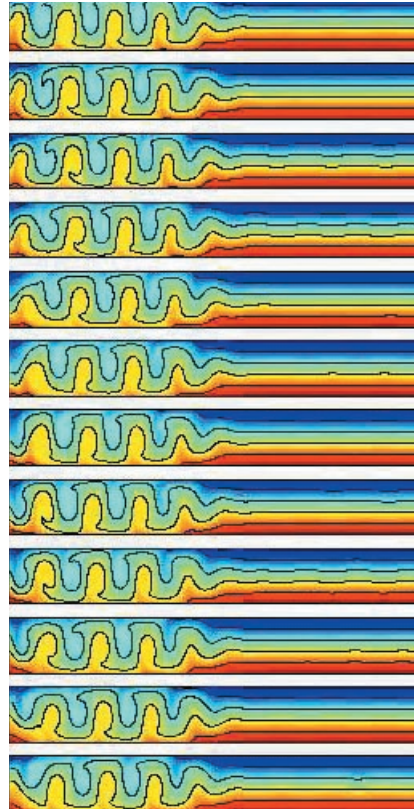
“Les inhomogeneïtats espaciotemporals generades per escalfaments diferencials dels fluids són la causa de molts dels fluxos que s’observen a la natura”

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, concentració o rotació. 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.

Seguint amb el projecte anterior s’estudien els fluxos preturbulents generats per convecció tèrmica en geometries no cartesianes en rotació. Per poder abordar i analitzar de manera eficient dinàmiques tridimensionals que requereixen manejar de l’ordre del milió d’equacions s’estan adaptant tècniques numèriques existents per a equacions diferencials ordinàries a sistemes



d’equacions diferencials en derivades parcials.

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

S’analitza 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

Ona confinada obtinguda en la convecció d’una barreja binària d’aigua i etanol. La figura mostra les corbes de nivell del camp de concentracions de la component més densa en diferents instants de temps.

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. Convecció tèrmica confinada. Efecte de les propietats tèrmiques de les parets.

S’analitza la influència de l’intercanvi de calor entre parets i fluid sobre la dinàmica de la convecció tèrmica confinada. Es pretén reproduir quantitativament resultats obtinguts en treballs experimentals en sistemes de geometria senzilla i esbrinar les condicions de contorn tèrmiques adients perquè les equacions en derivades parcials que s’utilitzen per a modelar aquests sistemes, descriguin adequadament algunes de les dinàmiques complexes observades.

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. ■

Caps Isabel Mercader i Marta Net

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

Període 1995-2001

Hores usades

Cray: 110 h

HP: 6.649 h

SGI: 13.424 h

PUBLICACIONS

- “Oscillatory Binary Fluid Convection in Large Aspect-Ratio Containers”. *Physical Review Letters*, Vol. 86(11), 2001, p. 2309-2312.
- “Thermal Rossby Waves in a Rotating Annulus. Their Stability”. *Physical Review E*, Vol. 63, 2001, p. 056312-1 056312-14.

- “The 1:2 Mode Interaction in Rayleigh-Bénard Convection with Weakly Broken Midplane Symmetry”. *Int. J. Bifurcation Chaos Appl. Sci. Eng.*, Vol. 11, 2001, p. 27-41.
- “Transition to Temporal Chaos in an O(2)-Symmetric Convective System for Low

Prandtl Numbers”. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, Vol. 139, 2000, p. 315-324.

- “Thermal and Inertial Modes of Convection in a Rapidly Rotating Annulus”. *Physical Review E*, Vol. 61(2), 2000, p. 1507-1517.

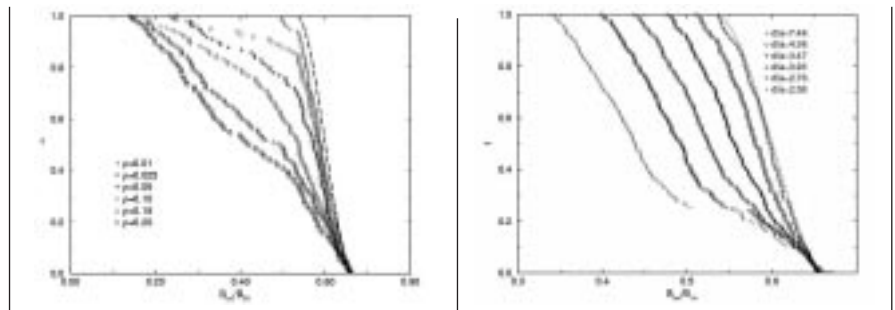


Interaccions diamagnètiques en sistemes de microgrànuls superconductors

“Els sistemes de microgrànuls superconductors sotmesos a transicions de fase es presenten com una tècnica prometedora de detecció de neutrins i matèria fosca”

Les propietats magnètiques de suspensions de microgrànuls superconductors tenen interès tant des del punt de vista teòric com aplicat. Històricament s'han determinat valors de paràmetres de Ginzburg-Landau a partir de mesures de camps supercrítics en aquestes suspensions. D'altra banda, recentment 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.

Bàsicament aquests detectors consten d'un gran nombre de microesferes que es mantenen en estat metastable (Superheated Superconducting Granules, SSG) per sota de la seva temperatura crítica T_c , mitjançant un camp magnètic extern. Si una partícula amb suficient energia incideix sobre un d'aquests microgrànuls provoca la transició de l'estat superconductor al normal. La conseqüent pèrdua de l'efecte Meissner produeix un canvi del flux magnètic que



Fracció 'f' d'esferes superconductores en funció del camp extern aplicat per sistemes amb diferents densitats. Esquerra: sistemes desordenats. Dreta: sistemes ordenats.

pot ésser detectat.

Les transicions vénen determinades pel valor màxim del camp magnètic a la superfície de cada microgrànul. Aquests valors, que depenen del camp exterior i de les interaccions diamagnètiques entre les microesferes superconductores, estan en un ampli interval, amb la conseqüent indeterminació en la mínima energia detectada. L'ús de detectors amb les microesferes ordenades redueix aquest interval malgrat que comporta altres problemes tècnics.

En el nostre projecte simulem aquests tipus de detectors, amb sistemes de microesferes tant ordenades com desordenades. Calculem el camp local en la superfície de cada esfera resolent l'equació de Laplace amb les adequades condicions de contorn mitjançant un mètode iteratiu que hem desenvolupat i que ens permet considerar les interaccions multipolars fins a la precisió desitjada.

Sistemes desordenats. S'ha fet la simulació de suspensions de microesferes superconductores diluïdes en cera de parafina. L'estudi de les propietats estadístiques de les distribucions dels màxims camps magnètics superficials, per a diferents densitats, mostra el seu caràcter Gaussià. Els valors dels camps magnètics superficials ens permeten estudiar les transicions que es produeixen en el sistema quan s'incrementa el camp extern lentament des de zero. El caràcter local de les interaccions diamagnèti-

ques ens obliga a calcular el camp magnètic en cada esfera després de cada transició. Hem observat 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, com a 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, ja que la incertesa en l'energia llindar pot ser reduïda amb aquest ordre induït pel camp extern.

Sistemes ordenats. S'han simulat sistemes planars de configuracions ordenades on les microesferes estan situades en xarxes quadrades amb una longitud de cel·la variable. S'ha trobat que les distribucions de camp màxim a les superfícies és no-Gaussiana, especialment per concentracions elevades. L'anàlisi de les transicions produïdes amb l'augment del camp extern revela l'existència d'un interval de valors d'aquest camp pels quals no es produeixen transicions. Aquest interval augmenta amb la densitat i sempre té lloc a una certa fracció d'esferes que han transitat. Aquest efecte està relacionat amb l'evolució espacial de la configuració i el canvi en les interaccions diamagnètiques originats per les successives transicions. Això també té interessants conseqüències en detectors basats en sistemes ordenats. ■

Cap

Angelina Peñaranda

Integrants

C. E. Auguet i L. Ramírez-Piscina

Període

1998-2001

Hores usades

IBM: 3.569 h

SGI: 504 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 núm. 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 hem 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. 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 superfícies de materials semiconductors.

Cap Àngel Rubio

Integrants

D. Varsano, M. Marqués, F. Rabilloud, M. J. López, J. A. Alonso, J. Serrano, T. del Cano, V. M. Silkin i P. M. Echenique

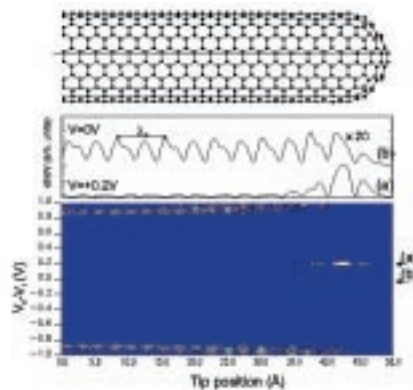
Període 1997-2001

Hores usades

HP:	716 h
IBM:	13.300 h
Alpha:	43.132 h
SGI:	48.208 h

PUBLICACIONS

- “Stochastic Heterostructures and Diodium in B/N-Doped Carbon Nanotubes”. *Physical Review Letters*, Vol. 87, 2001, p. 136402-1,4.
- “Surface-state Hole Decay Mechanisms at the Be(0001)”. *Physical Review B*, Vol. 64, 2001, p. 085334-1,5.



Alguns dels projectes desenvolupats són:

1) Creixement i propietats elàstiques de nanotubs de carboni i compostos. 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 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 dels projectes NAMITECH, COMELCAN, SATUNET i NANOPHASE de la Comunitat Econòmica Europea dels quals nosaltres som el node teòric

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 en què s'ha realitzat el càlcul de l'espectre indicant la direcció d'escaneig 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 $V = -0.2$ V (a) i $V = 0$ V (b). (Extret de Ph. Lambin, V. Meunier and A. Rubio.

(hi ha sis grups experimentals més).

2) 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.

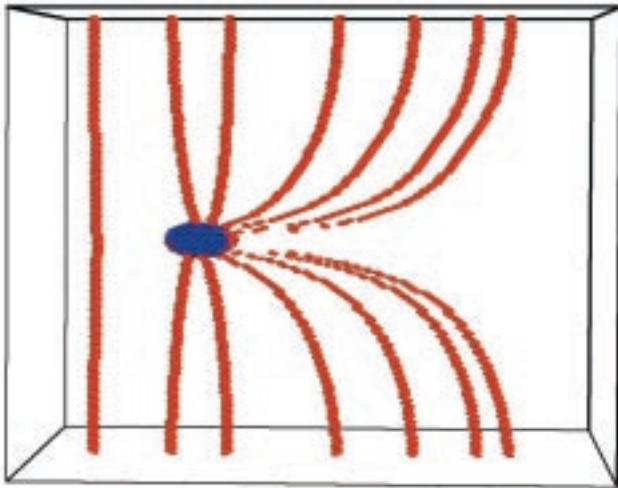
3) Caracterització de l'estructura molecular amb microscòpia STM. S'ha realitzat simulacions de les imatges STM per a diferents geometries de nanotubs, cosa que ens ha permès analitzar amb detall la influència de l'entorn molecular en les propietats espectroscòpiques en sistemes de baixa dimensionalitat. S'està 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*. ■



Simulació atòmica dels processos de difusió i interacció de defectes en metalls i aliatges

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



Seqüència (d'esquerra a dreta) de les posicions d'una dislocació mòbil quan interacciona amb un obstacle (void). En vermell s'han indicat els àtoms que formen el nucli de la dislocació.

més comunes (bcc, fcc i hcp). Es parteix dels resultats obtinguts en el projecte precedent sobre els mecanismes de formació, creixement i mobilitat dels defectes creats per radiació (aglomerats de vacants i intersticials).

La tècnica emprada en l'estudi és la simulació atòmica per ordinador en la qual es representa un conjunt d'àtoms (posicions i velocitats) que interaccionen segons una determinada llei (potencial interatòmic) i estan sotmesos a unes determinades condicions de contorn de manera que amb un conjunt de l'ordre de 10^6 àtoms es pugui simular un volum significatiu. S'utilitza el mètode de la dinàmica molecular, en el qual s'aplica la mecànica clàssica per resoldre l'evolució temporal del conjunt d'àtoms que formen el sistema. L'anàlisi de resultats es realitza amb complexos programes creats *ad hoc* per cada cas i amb codis gràfics que permeten visualitzar les interaccions (vegeu figura).

A part de les posicions inicials dels àtoms, l'únic *input* és la interacció entre els àtoms descrita pels potencials interatòmics empírics ajustats per l'equip i basats en la teoria generalitzada del pseudopotencial. També s'han utilitzat per comparació altres potencials del tipus *embedded atom*. ■

Les propietats físiques dels materials amb estructura atòmica ordenada depenen de manera directa dels defectes de l'estructura. Els defectes es poden crear, per exemple, per deformació plàstica, en el procés de creació del material o per irradiació amb partícules energètiques. Així, els defectes generats en un metall sotmès a irradiació neutrònica poden fer que aquest incrementi de manera espectacular el volum (>100%). De fet, aquest va ser un dels primers problemes lligats al comportament dels materials que van aparèixer en els reactors de

les centrals nuclears.

L'objectiu d'aquest projecte és estudiar la interacció entre els defectes creats per la radiació i els defectes prèviament existents en el metall, en particular amb les dislocacions que són els defectes que regeixen la deformació plàstica. En la figura apareix una seqüència de set posicions d'una dislocació que ha trobat un obstacle en el seu camí (els àtoms vermells indiquen la posició de la línia de dislocació). Els metalls estudiats són el ferro, el coure i el zirconi com a representants de les estructures cristal·lines

PUBLICACIONS

- “Features of Vacancy Interaction with Glissile Interstitial Clusters in BCC Metals”. *Philos. Mag. Letters*, 2001. En premsa.
- “Structure and Properties of Clusters of Self Interstitials in bcc and fcc Metals”. *Phil. Mag. A*, Vol. 80, 2000, p. 2131-2157.
- “Interactions between Interstitial Clus-

ters and Dislocation Loops in Fe and Cu”. *J. Nucl. Mater.*, Vol. 276, 2000, p. 202.

- “On the Validity of the Cluster Model to Describe the Evolution of Cu-precipitates in Fe-Cu Alloys”. *J. Nucl. Mater.*, Vol. 277, 2000, p. 113.

- “Mobility of Vacancy and Interstitial Dislocation Loops in Metals”. *Philos. Mag. Lett.*, Vol. 79, 1999, p. 273.

Cap

Anna Serra

Integrants

M. A. Puigví, Y. N. Osetsky, D. J. Bacon, S. I. Golubov i M. Pelfort

Període

1995-2001

Hores usades

SGL: 102.110 h

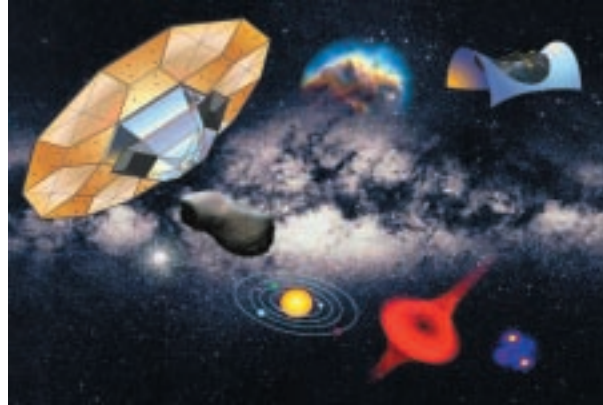


GAIA, el cens de la nostra galàxia

“Per primer cop els astrònoms disposaran d’una mostra estadística significativa del contingut estel·lar de la nostra galàxia”

La missió GAIA és un projecte de l’Agència Espacial Europea (ESA) que té com a objectiu construir un mapa tridimensional de la Galàxia amb les dades astromètriques de més de 1.000 milions d’objectes de la nostra Galàxia i de més enllà. Les dades astromètriques proporcionaran les posicions, paral·laxis i moviments propis de cadascun dels 1.000 milions d’estels amb una precisió sense precedents de 10 μ s. A més, per poder obtenir informació sobre l’estructura, composició i origen de la Galàxia, les dades astromètriques aniran també acompanyades de dades espectromètriques i fotomètriques que permetran deduir els paràmetres físics més rellevants.

El sistema astromètric constarà de dos mosaics de CCDs (0,5x0,5m²) amb els que s’escombraran simultàniament dues direccions del cel separades per un angle fixat, que permetran obtenir mesures astromètriques absolutes. Per aconseguir la precisió requerida no n’hi ha prou amb observar els camps estel·lars una sola vegada, sinó que cal observar-los moltes vegades al llarg d’un període llarg de temps. Això és el que farà precisament el GAIA: cadascun dels objectes serà observat unes cent vegades durant els cinc anys de durada nominal de la missió.



GAIA mesurarà més enllà d’on mai ningú ha mesurat, amb qualitat i quantitat de les mesures sense precedents. Els seus resultats tindran implicacions en totes les àrees de l’astrofísica.

El sistema astromètric es complementa amb un tercer instrument que conté CCDs fotomètrics i un espectrògraf. La informació d’aquest instrument permetrà extreure els paràmetres físics de cadascun dels objectes observats. Aquests instruments aniran muntats en el vehicle de servei, que es posarà en una òrbita de Lissajous al voltant del punt de Lagrange 2 (L2) del sistema Terra-Sol. El llançament es farà amb un vehicle llançador Ariane 5 des del Port Espacial de l’ESA de Kourou no més tard del 2012.

Un dels principals reptes que presenta la missió GAIA és la gran quantitat d’informació que s’haurà de tractar d’una manera ràpida i eficient. El disseny del procés des que es recullen les dades “en brut” fins a la publicació del catàleg final (que s’estima

que tindrà una mida d’entre 10 i 100 TB), ha estat considerat de màxima prioritat per la direcció científica de la missió. Per tal d’aconseguir un sistema de processat i emmagatzematge fiable, caldrà fer simulacions de l’input de dades i dels procediments utilitzats.

El més de juliol de l’any passat ESA va atorgar el contracte industrial per al disseny i implementació del sistema de base de dades al grup format per membres de la Universitat de Barcelona, l’Institut d’Estudis Espacials de Catalunya, l’empresa Grupo Mecánica del Vuelo (GMV) i el CESCO. L’experiència dels investigadors en la construcció de models de Galàxia, juntament amb els mètodes de gestió de grans bases de dades de GMV i la potència de càlcul i mitjans del CESCO són la combinació que l’ESA ha considerat més idònia per realitzar aquesta tasca entre diverses alternatives presentades per altres grups Europeus.

Per poder tractar la història completa de la nostra galàxia cal disposar de mostres estadísticament significatives de les diverses poblacions estel·lars que la componen. GAIA observarà de forma no esbiaixada un 1% del contingut estel·lar de la nostra galàxia. D’altra banda s’espera que durant els cinc anys de missió GAIA detecti entre 20.000 i 30.000 planetes extrasolars (en contraposició a la vintena dels detectats actualment), al voltant de 100.000 asteroides i petits planetes del Sistema Solar, més de 50.000 nanos marrons, gairebé 100.000 supernoves i uns 10 milions de galàxies. Aquesta gran massa d’informació canviarà sens dubte la manera d’entendre l’astronomia en el futur i serà el llegat de GAIA per a les generacions futures. ■

Cap Jordi Torra

Integrants C. Jordi, F. Figueras, X. Luri, E. Massana, E. García-Berro, J. Portell i G. Anglada

Període 2000-2001

Hores usades IBM: 1.850 h

PUBLICACIONS

- “GAIA Concept and Technology Study Report”. ESA-SCI(2000)4
- “GAIA: Composition, Formation and Evolution of the Galaxy”. *Astronomy and Astrophysics*, 369, 339 (2001)
- “Design of the GAIA Mission Simulator”. *Astrophys and Space Science*,

2001. En premsa.

- “GAIA: A Six-dimensional View of Our Galaxy”. *Astrophys and Space Science*, 2001. En premsa.

- “Overview of the GAIA Data Reduction”. *J. Phys. IV France, EDP Science*, 2001. En premsa.



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·lisme niat. Aquest tipus de paral·lisme sorgeix de manera natural en un gran nombre d'aplicacions. Es requereix sempre que una rutina paral·lela necessita cridar a una subrutina que, alhora, usa el paral·lisme. Un exemple particular el constitueix el cas en què la rutina és recursiva. El paral·lisme niat és a la programació paral·le-

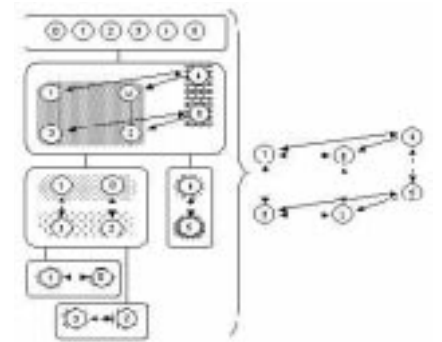
la el mateix que el niament de bucles a la programació seqüencial.

2. Facilitar l'expressió del paral·lisme 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 hipercúbic, 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 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.



Jerarquia de mida per a un polítop dinàmic tridimensional.

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 nostres experiments al CESCACEPBA demostren l'eficiència de les eines construïdes usant les metodologies que es proposa. ■

Cap

Casiano Rodríguez

Integrants

C. León, F. Almeida, J. L. Roda, D. Morales, F. de Sande, J. A. González, M. Printista, M. F. Piccoli, J. Luna, M. Sánchez, A. Delgado i L. M. Moreno

Període

1999-2001

Hores usades

HP: 107 h
IBM: 5.095 h
Alpha: 201 h
SGI: 6.179 h

PUBLICACIONS

- “Parallelism and Recursion in Message Passing Libraries: an Efficient Methodology”. *Concurrency: Practice & Experience*, Vol. 11(7), 1999, p. 355-365.
- “A New Parallel Model For The Analysis Of Asynchronous Parallel Algorithms”. *Parallel Computing*, Vol. 26, 2000, p. 753-767.
- “Design of Parallel Algorithms for the Single Resource Allocation Problem”. *European Journal of Operational Research*. Vol. 126, 2000, p. 166-174.
- “Parallel Dynamic Programming and Automata Theory”. *Parallel Computing*, Vol. 26, 2000, p. 113-134.
- “Predicting the Execution Time of Message Passing Models”. *Concurrency: Practice & Experience*. Addison Wesley.



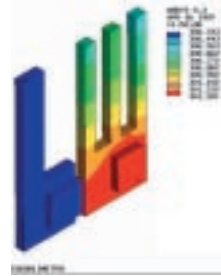
Microsistema sensor de cabal d'aigua per a aplicacions de baix cost

“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

Integrants

M. Domínguez, V. Jiménez, F. Masana i

A. Rodríguez

Període

1994-2001

Hores usades

SGI: 18.250 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.

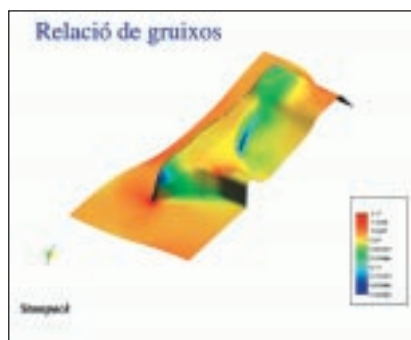


Simulació numèrica de processos

“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 fo-



Simulació numèrica del procés de conformat (embotició 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 més gran perill de trencament.

namentals físics involucrats 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 *pre-processor* (per a introduir de forma automàtica les dades necessàries) i un *postprocessor* (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 BRIT/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 1998-2000

Hores usades

IBM: 32 h

SGI: 45.911 h

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, núm. 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, núm. 14, p. 1533-1558, 1998.
- “On the Formulation of Coupled Thermo-plastic Problems with Phase-change”. *International Journal of Plasticity*, Vol. 15, núm. 1, p. 1-34, 1999.
- “Strong Discontinuities and Continuum Plasticity Models: the Strong Discontinuity Approach”. *International Journal of Plasticity*. Vol. 3, núm. 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.



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 multipropòsit”

Les 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 ultraràpida (superior al Tbps) dels dispositius òptics individuals ba-



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

sats en llum guiada per fibres 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 el 1981 als laboratoris de l’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 rea-

litzar 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 ultraràpid.

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, D. Artigas, G. Molina, S. K. Johansen, L. Crasovan, Y. Deyanova i E. J. Gualda

Període

1994-2001

Hores usades

Cray: 2.521 h
HP: 152 h
C3480: 193 h
SGI: 31.103 h

PUBLICACIONS

- “Las telecomunicaciones hacen posible Super-Internet”. *Mundo Electrónico*, núm. 298, 1999, p. 46-50.
- “Spatial Solitons in Quadratic Nonlinear Media”. *Beam Shaping and Cocontrol with Nonlinear Optics*, NATO Advanced Institute Series. Plenum Press, NY, 1998, p. 229-258.
- “Cascading Phenomena and their Applications to All-optical Signal Processing, Laser Mode-locking, Pulse Compression and Solitons”. *Opt. Quantum Electron.*, Vol. 28, 1996, p. 1691-1740.
- “Observation of two-dimensional spatial solitary waves in a quadratic medium”. *Optics in 1995: Optics and Photonics News* 6(12) (1995) 23.
- “Walking solitons”. *Optics in 1997: Optics and Photonics News* 8(12) (1997) 45-46.
- “Soliton control by QPM engineering”, *Optics in 1999: Optics and Photonics News* 10(12) (1999) 44.
- “Controllable patterns of parametric solitons”. *Optics in 2001: Optics and Photonics News* 10(12) (2001) 38.
- “Watching an optical vortex reverse its spin”. *Physics News Update: Physics Today* 54(9) (2001) 9.

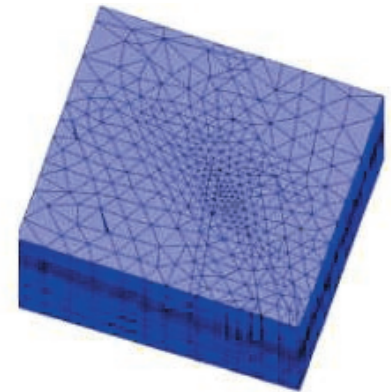
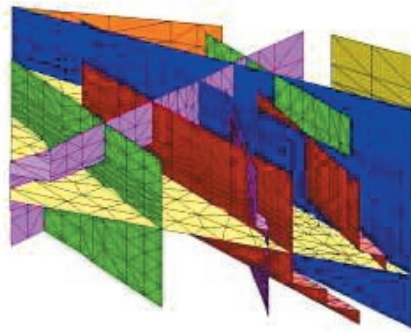


Modelació del flux i transport de soluts en medis porosos

“Per avaluar les afeccions al subsòl dels residus tòxics, són necessàries eines que permetin l’anàlisi detallat del flux i el transport de soluts en medis porosos”

Els assaigs de viabilitat d’emplaçament de residus tòxics requereixen una anàlisi quantitativa de la migració de contaminants en l’aigua subterrània. Per a aquesta anàlisi són necessaris instruments de modelització que siguin capaços de contemplar acuradament al mateix temps el flux de l’aigua, el transport de soluts i les característiques del terreny. Els terrenys acostumen a tenir una alta heterogeneïtat, cosa que dificulta una bona representació del medi que pot envoltar un emplaçament de residus. Per aquest motiu resulta important la seva interacció amb les barreres d’enginyeria.

En un equip interdisciplinari format per persones dels Departaments d’Enginyeria del Terreny i del Departament de Matemàtica Aplicada III, hem desenvolupat el codi TRANSIN que



permet l’estimació automàtica de paràmetres de flux i transport a partir de dades de nivell i/o pressió i concentracions de soluts.

TRANSIN és capaç de simular conjuntament el flux de fluids en medis porosos i transport de varis soluts que tenen una interacció unidireccional lineal com, per exemple, cadenes de desintegració sota condicions molt generals:

- Medi exclusivament uni, bi o tridimensional o barreja d’aquests per incloure diferents estructures com, per exemple, fractures en un medi tridimensional.
- Règim de flux i/o transport estacionari i/o transitori, amb condicions de contorn generals constants o variables en el temps.

Malla d’elements finits. Fractures bidimensionals incloses en un domini tridimensional.

- Flux saturat i no saturat. Possibilitat de treballar amb nivells o pressions.
- Estimació de tots els paràmetres físics de flux i/o transport (transmissivitat, porositat, etc.), incloent alguns paràmetres empírics que defineixen la dependència no lineal.

La discretització de l’espai es realitza mitjançant el mètode dels elements finits i la del temps mitjançant diferències finites. En el cas que el sistema d’equacions resultant de la discretització sigui no lineal (cas de flux no saturat), el sistema es resol pel mètode de Newton-Raphson. ■

Cap

Jesús Carrera

Integrants

A. Medina, L. Vives, A. Alcolea, A. Marcuello, J. Jódar, I. Benet, M. Saaltink, E. Vázquez, X. Sánchez-Vila, D. Sendrós i H. Ramajo

Període

1998-2001

Hores usades

SGI: 15.212 h

PUBLICACIONS

- “Geostatistical Inversion of Cross-hole Pumping Tests for Identifying Preferential flow Channels within a Shear Zone”. *Groundwater*, Vol. 39, 2001, p. 10-17.
- “Computational Techniques for Optimization of Problems Involving Non-linear transient Simulations”. *Int. Jour. Num. Meth. Eng.*, Vol. 45, 1999, p. 319-334.

- “MC Simulation of Transport in 2D Heterogeneous Anisotropic Media with Flow Oriented in an Angle”. *Annales Geophysicae*, Vol. 16 (Suplement II), C431, 1998.
- “Inverse Geostatistical Modeling of Groudwater Flow within a Shear-zone in Granite. Proceedings of the Third Annual Conference of the International Association

for Mathematical Geology, 1997.

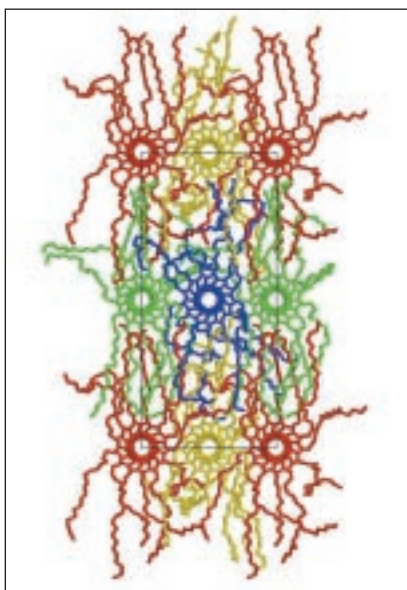
- “Directional Effects on Convergent Flow Tracer Tests”. *Mathematical Geology*, 29(4), 1997, p. 551-569.
- “Coupled Estimation of Flow and Solute Transport Parameters”. *Water Resour. Res.*, 32(10), 1996, p. 3063-3076.



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



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

disseny de nous compostos.

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 a mida de la cadena principal i els grups ester 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 nostre laboratori un algorisme avançat de Monte Carlo basat en el mètode *Continuum Configurational Bias* que permet fer un mostreig conformational 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 Ilarduya

Període

1997-2001

Hores usades

Cray:	983 h
HP:	5.377 h
IBM:	12.368 h
C3480:	2.493 h
SGI:	2.710 h

PUBLICACIONS

- “Poly(gamma-glutamic acid) in Aqueous Solution: Molecular Dynamics Simulations of 10- and 20-Residue Chains at Different temperatures”. *Biomacromolecules*, Vol. 2, 2001, p. 651-657.
- “On the Structure of Phase A of Comb-like poly(alpha-alkyl-beta-L-aspartate)s: a Molecular Modeling Study”. *Polymer*, Vol. 42, 2001, p. 281-287.
- “MCDP: An Advanced Tool to Simulate Comb-like Polymers”. *J. Comput. Chem.*, Vol. 22, 2001, p. 162-171.
- “On the Phase B of Comb-like Poly (alpha-alkyl-beta-L-aspartate)s: A Simulation of the Solubility of Small Penetrants”. *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 202, 2001, p. 564-573.
- “On the Ability of Modified Peptide Links to Form Hydrogen Bonds”. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, 2001, p. 6717-6723.



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

“La simulació d'espectres d'RMN permet aprofundir en el coneixement de l'estructura, els defectes i les relacions estructura-propietats dels materials”

L'espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN) s'està convertint, cada cop més, en una de les tècniques experimentals més emprades per a la caracterització estructural dels materials. Aquest fet es deu, entre altres coses, a la gran aplicabilitat d'aquesta tècnica, no només en solució sinó també en estat sòlid.

Una altra de les característiques principals de l'RMN és la seva elevada sensibilitat a l'entorn químic i estructural dels àtoms, la qual cosa proporciona una gran quantitat d'informació sobre la substància que s'analitza. Això no obstant, tanta informació fa que moltes vegades sigui realment difícil assignar un senyal de l'espectre a un entorn químic i estructural concret.

L'objectiu d'aquest projecte de recerca és precisament ajudar a solucionar el problema esmentat, tot simulant teòricament l'espectre d'RMN de diferents materials d'interès tecnològic en Ciència dels Materials. Aquesta investigació permet tant interpretar espectres de RMN reals com predir-ne d'altres que, per la raó que sigui, no es poden obtenir experimentalment. A la vegada, fa possible avançar en el coneixement de l'estructura, els defectes i les relacions estructura-propietats dels

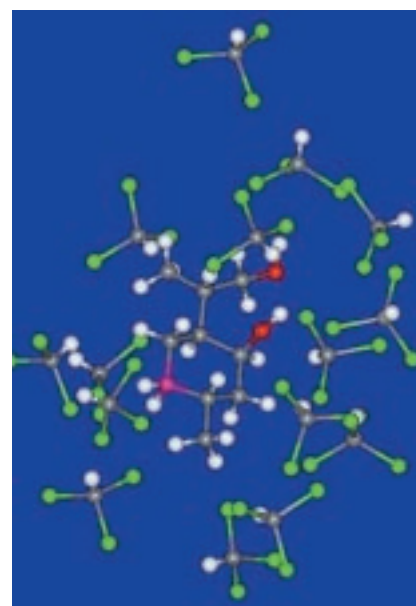
materials.

Per tal d'assolir aquests objectius cal, en primer lloc, modelitzar correctament l'estructura de la substància que es vol estudiar i, posteriorment, calcular i interpretar el desplaçament químic de cadascun dels àtoms que formen el model.

En estat sòlid, l'estudi s'ha aplicat a materials tan importants i, alhora, tan diferents com la sílice i els nilons. En concret, s'ha analitzat l'estructura ideal del SiO_2 així com la presència de defectes superficials a causa de l'absorció de grups OH. En el cas dels nilons, la recerca s'ha centrat en la identificació dels trets estructurals que caracteritzen i diferencien les fases α i γ del niló-6.

D'altra banda, l'estudi en solució ens ha permès dissenyar una estratègia teòrica de modelització que reproduïx els efectes del solvent en l'estructura de molècules orgàniques flexibles, com els p-menthane-3,9-diols; efectes que, lògicament, queden reflectits en l'espectre d'RMN d'aquestes substàncies.

En el desenvolupament del projecte s'han aplicat diferents tècniques computacionals que inclouen simulacions de dinàmica molecular així com diversos mètodes mecano-quàntics. En particular, actualment calculem l'apan-



(1R,3S,4S,8S)-p-menthane-3,9-diol envoltat de molècules de cloroform.

tallament químic de ^{29}Si , ^1H , ^{17}O , ^{13}C i ^{15}N mitjançant la teoria de perturbacions i el mètode GIAO (Gauche Invariant Atomic Orbitals), implementat en el paquet de programes Gaussian-98, tot emprant funcions d'ona de qualitat que tenen en compte els efectes de la correlació electrònica. ■

PUBLICACIONS

- “Calculated NMR Chemical Shifts of Nylon 6: a Comparison of the α and γ Forms”. *Pendent d'acceptació.*
- “Calculated and Experimental NMR Chemical Shifts of p-menthane-3,9-diols. A Combination of Molecular Dynamics and Quantum Mechanics to Determine the Structure and the Solvent Effects”. *J. Org. Chem.*, Vol. 66, 2001, p. 3775.
- “Ab Initio Calculations of ^{29}Si Solid State NMR Chemical Shifts of Silane and Silanol Groups in Silica”. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 326, 2000, p. 523.
- “ ^{29}Si Solid State NMR of Hydroxyls Groups in Silica from First Principle Calculations”. *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 68, 1999, p. 16.

Cap

Jordi Casanovas

Integrants

C. Alemán, F. Illas i G. Pacchioni

Període

1999-2001

Hores usades

IBM: 3.639 h



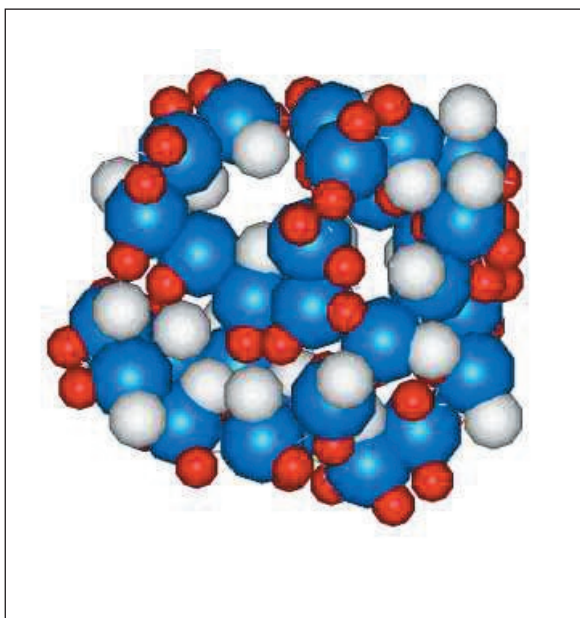
Dinàmica molecular dels complexos d'inclusió

“Les ciclodextrines gegants (més de 10 unitats de glucosa) perden la forma circular i adopten una forma helicoidal”

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 α -, β - i γ -CyD segons el nombre d'unitats de glucosa (sis, set o vuit, respectivament) que 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.

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 les quals 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 apli-



Estructura final de la ciclodextrina amb 28 unitats de glucosa després d'una simulació de dinàmica molecular de 5000 ps (programa AMBER).

cacions 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 generalment 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 supramoleculars: 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.

Els càlculs de dinàmica molecular ens 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 a l'aspecte estructural com pel que fa a la comprensió de les forces conductores del procés d'inclusió. ■

Cap

Carles Jaime

Integrants

I. Maestre, M. de Federico, P. Ivanov, M. Palomino i K. Burusco

Període

1995-2001

Hores usades

Cray: 945 h
HP: 6.651 h
SGI: 23.371 h

PUBLICACIONS

- “ α -, β -, and γ -Cyclodextrin Dimers. Molecular Modelling Studies by Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations”. *J. Org. Chem.*, Vol. 66, 2001, p. 689-692.
- “Enantiodifferentiation by Complexation with γ -Cyclodextrin. Experimental (NMR) and Theoretical (MD, FEP) Studies”. *Tetra-*

hedron, Vol. 56, 2000, p. 3035-3041.

- “Cyclodextrin Inclusion Complexes. Molecular Mechanics Calculations on the Modification of γ -Face Selectivity”. *J. Org. Chem.*, Vol. 62, 1997, p. 5923-5927.
- “Determination of the Inclusion Geometry for the γ -Cyclodextrin/Benzoic Acid Complex by NMR and Molecular Modeling”. *J.*

Org. Chem., Vol. 61, 1996, p. 9578-9581.

- “The Solution Geometry of γ -Cyclodextrin/1-bromoadamantane Host-Guest Complex as Determined by $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ Inter-molecular NOE and MM2 Calculations”. *J. Org. Chem.*, Vol. 55, 1990, p. 4773-4776.

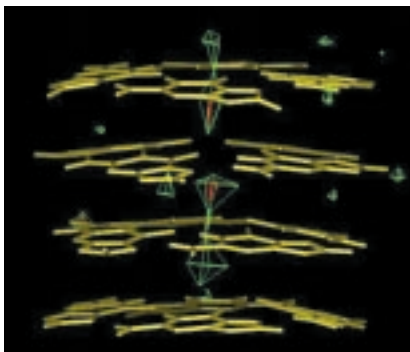


Reconeixement molecular

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

El nostre 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 catalisi 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 del nostre 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 computacio-



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

nals. De fet, des del començament de la nostra tasca científica, un dels objectius més destacats ha estat el desenvolupament de noves eines computacionals, simultàniament a llur 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, el nostre interès està orientat a una àmplia varietat de temes. De tot el ventall, voldríem 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, els substrats i inhibidors de l'enzim xantina oxidasa, el mecanisme de reconeixement de l'enzim Acetilcolinesterasa, i el mecanisme d'unió de catalasa, entre d'altres. A més, cal fer menció dels nostres treballs centrats en el DNA, la seva flexibilitat conformacional i llurs propietats reactives enfront de fàrmacs, així com en els tríplexs de DNA.

El nostre 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

X. de la Cruz, F. J. Luque, J. M. López, C. Colominas, J. L. Gelpí, X. Barril, E. Cubero, C. Ferrer, M. Rueda, J. R. Blas, S. Kalko, J. Muñoz, A. Salichs i X. Fradera

Període

1991-2001

Hores usades

Cray:	398 h
HP:	65.567 h
IBM:	66.231 h
SGL:	20.619 h

PUBLICACIONS

- “Molecular Dynamics Simulations of PNA.DNA and PNA-RNA Duplexes in Aqueous Solution”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, 2000, p. 5997-6008.
- “Molecular Dynamics Study of Oligonucleotides Containing Difluorotoluene”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, 2000, p. 6891-6899.

- “Observation of a Spontaneous Base Pair Breathing Event in the Molecular Dynamics Simulation of a Difluorotoluene-containing DNA Oligonucleotide”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121, 1999, p. 8653-8654.
- “Is Polarization Important in Cation-pi Interactions”. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, Vol. 95, 1998, p. 5976-5980.

- “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 the Mechanism of Substrate Recognition by Catalase”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, 2001, p. 9665-9672.



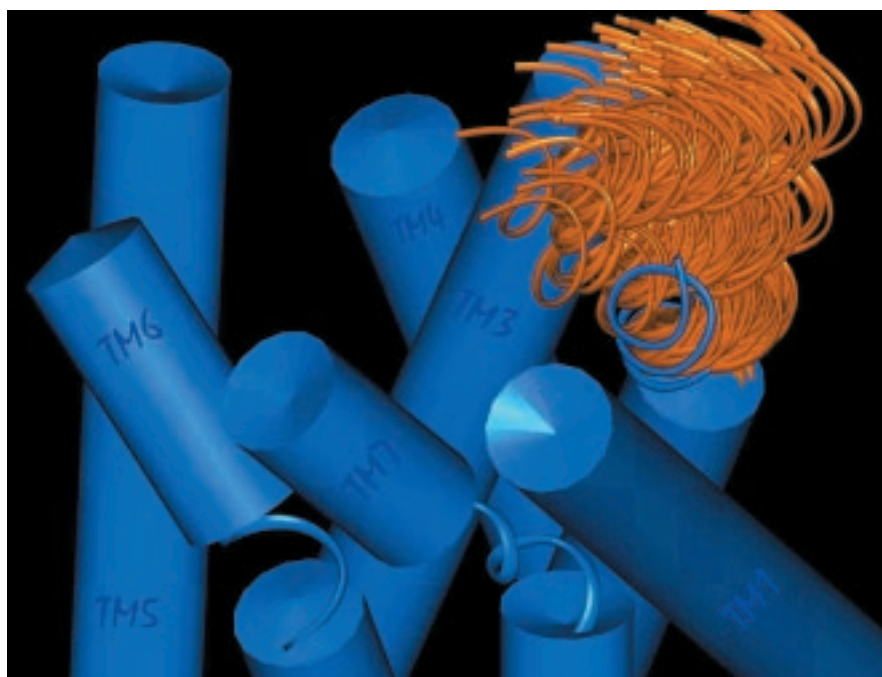
Modelització i simulació de processos biològics

“De les matemàtiques 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. D'una banda, les noves generacions d'ordinadors que proporcionen una major potència de càlcul i representació gràfica i, de l'altra, 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 sis-



temes efectors a través de proteïnes G, representen un dels mecanismes cel·lulars més importants de transducció de senyals. Aquests receptors són capaços de reconèixer senyals químiques (neurotransmissors, hormones, pèptids, sabors, olors, entre altres), com físiques (fotons de llum) i regular multitud de funcions fisiològiques. Com a exemple, podem indicar que estan relacionats amb malalties neurodegeneratives com Parkinson o Alzheimer; regulen funcions com l'ansietat, la demència, l'esquizofrènia, la depressió, etc.; són el major coreceptor del virus de la sida sent responsables de la transmissió de la malaltia, i són responsables de malalties hereditàries per mutacions espontànies en l'estructura que els fan constitutivament ac-

Tots els membres de la família de receptors acoblats a proteïnes G tenen un N-terminal extracel·lular, un C-terminal intracel·lular, i set hèlixs que travessen la membrana cel·lular (en blau), units per llaços hidrofílics. Són capaços de reconèixer senyals extracel·lulars i transmetre'ls cap a l'interior de la cèl·lula, mitjançant un canvi conformacional. En la figura es mostra la flexibilitat de l'hèlix 2 del receptor CCR5 implicada en aquest canvi conformacional.

tius. Són, per tant, una diana fonamental d'empreses farmacèutiques, en el seu afany per tal de dissenyar nous fàrmacs. 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 a aquest disseny. ■

Cap

Leonardo Pardo

Integrants

M. Campillo, D. Bosch, X. Deupi i

M. Olivella

Període

1995-2001

Hores usades

Cray: 52 h

HP: 52.465 h

IBM: 1.168 h

SGI: 51.786 h

PUBLICACIONS

• “A Conserved Asn in Transmembrane Helix 7 is an on/off Switch in the Activation of the TSH Receptor”. *J. Biol. Chem.*, Vol. 276, 2001, p. 22991-22999.

• “The TxP Motif in the Second Transmembrane Helix of CCR5”. *J. Biol. Chem.*, Vol. 276, 2001, p. 13217-13225.

• “Synthesis and Structure-Activity Relationships of a New Model of Arylpiperazines”. *J. Med. Chem.*, Vol. 44, 2001, p. 198-207.

• “Serine and Threonine Residues Bend α -Helices”. *Biophys. J.*, Vol. 79, 2000, p. 2754-2760.

• “Molecular Determinants of MAO Selectivity in a Series of Indolealkylamine Derivatives”. *J. Med. Chem.*, Vol. 43, 2000, p. 1684-1691.

• “Binding Mechanisms of TATA Box-binding Proteins”. *Biophys. J.*, Vol. 78, 2000, p. 1988-1996.



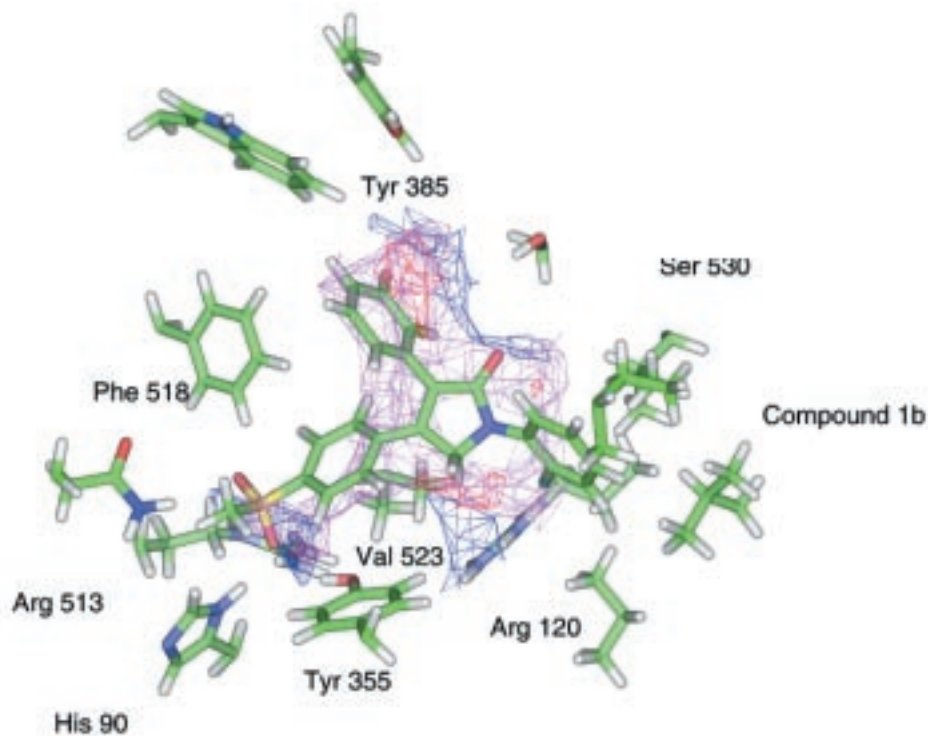
Disseny de molècules bioactives

“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 computacional es dedica a la caracterització de l'espai conformacional de molècules flexibles com són els pèptids. En aquest camp hem treballat en el desenvolupament d'una metodologia fiable que permeti l'establiment de les característiques de la conformació bioactiva. Hem 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 hem 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

Docking d'un nou inhibidor COX-2 selectiu en el lloc actiu de l'enzim ciclooxigenasa-2.

estudis sobre el pèptid T (ASTTTNYT) ens han permès trobar nous compostos, un d'aquests és el producte natural amigdalina amb què hem pogut constatar experimentalment la nostra hipòtesi plantejada. ■

PUBLICACIONS

- “Conformational Profile of 1-aminocyclopropanecarboxylic Acid”. *Theor. Chem. Acc.*, Vol. 103, 2000, p. 380-389.
- “Docking of Peptide T onto the CD4 Receptor”. *J. Biomol. Struct. Dyn.*, Vol. 17, 2000, p. 725-733.
- “Evaluation of the Iterative Simulated Annealing Technique in Conformational Search of Peptides”. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 319, 2000, p. 65-70.
- “Influence of Side Chain Restriction and NH... π Interaction on the b-turn Folding

Modes of Dipeptides Incorporating Phenylalanine Cyclohexane Derivatives”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, 2000, p. 5811-5821.

- “Modelling Cyclooxygenase Inhibition. Implication of Active Site Hydration on the Selectivity of Ketoprofen Analogues”. *J. Med. Chem.*, Vol. 43, 2000, p. 2280-2284.

Cap

Juan Jesús Pérez

Integrants

Y. Fernández, J. Gómez, M. Filizola, J. Canto, O. Llorens, D. Badia, J. Gómez-Catalan, M. Pinto i A. Cordomí

Període

1994-2001

Hores usades

Cray:	2.173 h
IBM:	18.004 h
C3480:	473 h
SGL:	105.174 h



Anàlisi conformacional de pèptids per RMN i modelat molecular

“Un nou algorisme genètic permet seleccionar els millors lligands per al seu estudi per mètodes experimentals”

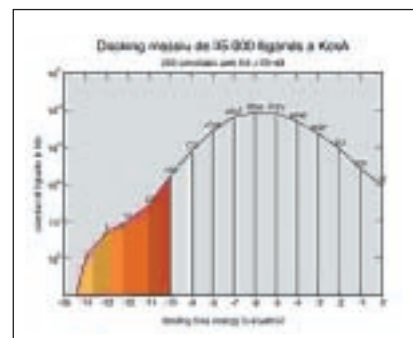
L'obtenció d'estructures tridimensionals de proteïnes per RMN o mètodes de difracció obre la porta al disseny de lligands específics basats en aquestes estructures. L'RMN també proporciona l'únic mètode de crivellatge de col·leccions de compostos que, a més de proporcionar l'afinitat d'unió, dona també informació estructural sobre el complex. L'RMN, a través de mesures de temps de relaxació, també proporciona informació sobre la dinàmica, tant de la proteïna com dels seus complexos.

La integració de les tècniques de *docking* és essencial de cara a poder preseleccionar aquells compostos que han de ser estudiats per tècniques d'RMN. D'entre els mètodes de *docking* disponibles s'ha seleccionat AutoDock que disposa d'un camp de forces empíric que prediu amb una precisió acceptable tant l'estructura com la constant de dissociació dels complexos. La necessitat d'explorar col·leccions extenses de compostos ens ha obligat a intentar optimitzar tant l'execució del programa com les eines de cerca disponibles. En aquest sentit, s'ha implementat

una versió paral·lelitzada d'AutoDock que permet utilitzar de forma òptima els sistemes multiprocessadors disponibles i al mateix temps s'ha dissenyat i optimitzat un nou algorisme genètic basat en el concepte de “nínxo!”.

Els algorismes genètics habituals s'inspiren en l'evolució d'una població sota els efectes d'una pressió ambiental que selecciona els trets desitjables, de la variabilitat que es genera per les mutacions i la barreja de gens dins la població. L'èxit del procés depèn del balanç correcte entre variabilitat i convergència. En l'algorisme dissenyat en col·laboració amb el Dr. Thormann, un antic membre del nostre grup, hem pres com a model l'evolució d'un conjunt de poblacions quasi-aïllades. Aquestes evolucions tenen lloc de forma paral·lela en cada un dels processadors i poden interaccionar de forma limitada entre elles a través d'un “rei” que és comú a totes les poblacions. Els avantatges d'aquesta aproximació són que l'aïllament de les poblacions permet la seva evolució i disminueix la probabilitat que la ràpida selecció d'un conjunt de gens sub-òptim (mínim local) elimini la variabilitat necessària per a trobar el millor conjunt de gens possible (mínim global).

Utilitzant aquests mètodes s'han pogut explorar de forma exhaustiva bases de dades comercials, assequibles a través del Grup de Cerca de Farmacòfors en el qual participa el CESCO. En l'estudi de la unió a un canal de potassi els temps mitjà de càlcul per lligand ha



El docking de 35.000 compostos de Derwent WDI al canal de potassi KcsA dona 200 candidats amb KD < 50 nM.

estat de 9,4 segons.

L'RMN pot proporcionar informació dinàmica, tant de la mobilitat interna com del moviment global de la molècula. En el grup es desenvolupen mètodes experimentals i computacionals per analitzar els moviments anisotròpics de proteïnes mesurables per RMN.

Finalment, en sistemes de membranes parcialment orientats pels camps magnètics intensos utilitzats en RMN, cal tenir en compte que les proteïnes solubles poden presentar també un cert grau d'orientació, que es tradueix en la possibilitat de mesurar acoblaments dipolars residuals. El nostre grup està integrant noves aproximacions experimentals i mètodes computacionals, en aquest cas basats en fórmules analítiques desenvolupades en col·laboració amb el grup del Prof. García de la Torre, a la Universitat de Múrcia. ■

Cap Miquel Pons

Integrants E. Giralt, O. Millet, P. Bernadó, J.J. Perez, D. Vidal i M. Teixidó

Període 1995-2001

Hores usades

Cray:	447 h
HP:	474 h
SGI:	19.192 h

PUBLICACIONS

- “Massive Docking of Flexible Ligands using Environmental Niches in Parallelized Genetic Algorithms”. *J. Comp. Chem.*, Vol. 22, 2001, p. 1971-1982.
- “A Graphical Method for the Analysis of Anisotropic Rotational Diffusion in Proteins”. *J. Biomol. NMR*, Vol. 19, 2001, p. 181-185.

- “Dynamic NMR Studies of Supramolecular Complexes”. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 38, 2001, p. 267-324.
- “An Analytical Solution to the Problem of the Orientation of Rigid Particles by Planar Obstacles. Application to Membrane Systems and to the Calculation of Dipolar

- Couplings in Protein NMR Spectroscopy”. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001. En premsa.
- “The Static Magnetic Field Dependence of Chemical Exchange Linebroadening: A Power Law Defines the NMR Chemical Shift Time Scale”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, 2000, p. 2867-2877.



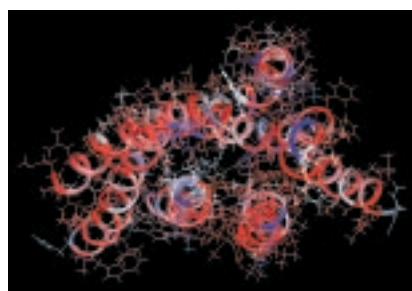
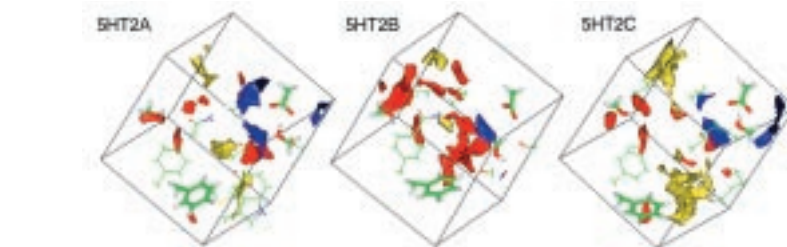
Anàlisi computacional de biomolècules

“L’anàlisi de la semblança i la complementaritat 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, hem estat interessats en la modelització molecular de citocroms P450 humans i actualment ho estem en els receptors acoblats a proteïna G (GPCR), 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 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



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

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

de l'estructura de la proteïna, poden utilitzar-se aproximacions indirectes per determinar un farmacòfor. En aquest cas, l'anàlisi de la similitud de distribucions de potencials d'interacció molecular és una eina molt potent.

El Grup de Recerca en Informàtica Biomèdica de l'IMIM i la UPF 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 nostre Grup de Recerca està interessat en dos sistemes biològics

que tenen en comú el fet de ser proteïnes de membrana per a les quals no existeix un patró d'elevada homologia, com és el cas dels GPCRs, en particular els receptors de serotonina i adenosina.

La finalitat del nostre projecte consisteix en el disseny racional de nous compostos amb millors propietats biològiques mitjançant aproximacions directes i indirectes, com ara: anàlisi i comparació dels potencials d'interacció molecular de sèries de lligands per tal d'obtenir farmacòfors; modelització tridimensional de les proteïnes, modelització tridimensional dels complexos lligand-proteïna, i anàlisi de la seva consistència amb els farmacòfors postulats. ■

PUBLICACIONS

- “Theoretical Evidence of a Salt Bridge Disruption as the Initiating Process for the α_1d -adrenergic Receptor Activation: A Molecular Dynamics and Docking Study”. *Proteins*, Vol. 43, 2001, p. 382-394.
- “MIPSIM: Similarity Analysis of Molecular Interaction Potentials”. *Bioinformatics* [anomenada abans *Comput. Appl. Biosci.*], Vol. 16, 2000, p. 568-569.
- “3D-QSAR Methods on the Basis of Ligand-receptor Complexes. Application of COMBINE and GRID/GOLPE Metho-

dologies on a Series of CYP1A2 ligands”. *J. Comput. Aided Mol. Des.*, Vol. 14, 2000, p. 341-353.

- “Conformationally Constrained Butyrophenones with Mixed Dopaminergic (D2) and Serotonergic (5-HT_{2A}, 5-HT_{2C}) Affinities: Synthesis, Pharmacology, 3D-QSAR, and Molecular Modelling of (aminoalkyl)benzo- and -thienocycloalkanones as putative atypical...”. *J. Med. Chem.*, Vol. 42, 1999, p. 2774-97.

Cap

Ferran Sanz

Integrants

N. B. Centeno, R. Guigó, B. Oliva, M. Pastor, J. Rodrigo, J. Villà, M. Barbany, C. Dezi, F. Fontaine, H. G. de Terán

Període 1992-2001

Hores usades

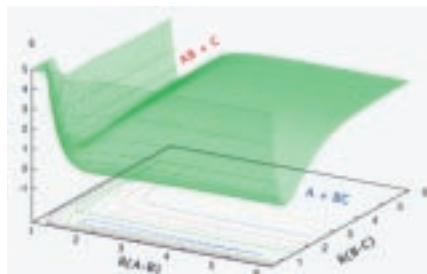
Cray:	647 h
IBM:	24.664 h
SGL:	954 h

Dinàmica de reaccions químiques elementals

“La dinàmica dels sistemes reactius ió-molècula: des del 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 (làsers químics, reaccions atmosfèriques, processos de combustió, medi interestel·lar, etc.) La metodologia disponible s'utilitza per tal d'interpretar i comprendre a nivell molecular com es produeixen les reaccions elementals, la qual cosa ofereix la possibilitat d'actuar controlant la reacció. A la vegada, permet obtenir les magnituds experimentals relacionades amb la velocitat de les reaccions químiques, oferint la possibilitat de calcular-les en aquells casos en què els corresponents estudis experimentals són difícils o irrealitzables. El procediment seguit consisteix en: l'obtenció de la o les superfícies d'energia potencial (SEP) que governen el moviment del nucli durant la reacció; l'ajust funcional de la SEP i la realització dels càlculs dinàmics basant-se en la resolució de les equacions del moviment, emprant el mètode de les trajectòries quasiclàssiques (QCT), o millor, emprant mètodes quàntics.

Pel que fa als càlculs de SEP de ti-



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

pus *ab initio*, s'han estudiat recentment el sistema $\text{Ar}^* + \text{ClF}$ (CIS a nivell UHF), i la reacció ió-molècula $\text{He}^+ + \text{H}_2$ (MRCI incloent-hi CISD de l'espai CASSCF). Utilitzant l'aproximació pseudomonoelectrònica, s'han obtingut darrerament diverses SEP per als sistemes ió alcalí-metall alcalí $(\text{Rb-K})^+ + (\text{Cs-Na})^+$, i actualment s'estudien (MCSCF) diversos processos ió-molècula poliatòmica. A partir dels càlculs *ab initio* es construeixen les SEP analítiques amb les quals es durà a terme el corresponent estudi dinàmic QCT o mecanoquàntic, dintre de l'aproximació adiabàtica. En el cas dels sistemes ió-metall alcalí elementals, donada la seva característica de ser intrínsecament no adiabàtics (processos d'excitació electrònica i de transferència de càrrega) l'estudi dinàmic implica considerar simultàniament un nombre elevat de SEP, el qual s'ha fet emprant el mètode hemiquàntic. Els resultats obtinguts es comparen amb els experimentals mesurats també en el mateix grup de recerca.

A partir dels càlculs de dinàmica s'obté una àmplia informació sobre diferents propietats de la reacció (secció eficaç total, secció eficaç diferencial,

secció eficaç estat a estat, distribucions de població de productes, etc.) susceptibles de ser comparades amb dades experimentals. Finalment, s'obtenen les magnituds possiblement més populars dintre de la cinètica química, que són les constants de velocitat de reacció en funció de la temperatura.

L'aplicació de mètodes mecanoquàntics al problema de la reactivitat presenta encara moltes dificultats des del punt de vista computacional, per la qual cosa una possibilitat és anar desenvolupant diferents mètodes amb l'objectiu de disminuir-les, mentre que una altra consisteix a utilitzar mètodes aproximats i de dimensionalitat reduïda. D'acord amb la primera possibilitat s'ha implementat en els ordinadors del CESCÀ i per primera vegada, el nou procediment quàntic tridimensional exacte, basat en l'algorisme de la hiperquantització, aplicant-lo a les reaccions $\text{He}^+ + \text{H}_2$ i $\text{F} + \text{H}_2$.

Per a sistemes més complicats pot ser obligat recórrer a utilitzar mètodes aproximats i, en aquest sentit, s'ha estudiat la reacció amb cinc àtoms $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$ de la qual s'han obtingut seccions eficaçes estat a estat i constants de velocitat tot considerant quatre graus de llibertat quànticament actius. L'estudi de la influència sobre la reactivitat en introduir efectes no adiabàtics sobre diverses SEP, ha estat recentment iniciada amb l'estudi de la reacció $\text{F} + \text{H}_2$ emprant mètodes quàntics 3D exactes.

Aquesta recerca es duu a terme en col·laboració amb diversos grups estrangers. ■

Cap Antoni Aguilar

Integrants J.M. Lucas, J. de Andrés, M. Albertí i X. Giménez

Període 1998-2001

Hores usades

Cray: 20 h
HP: 33.071 h
IBM: 48.326 h
SGI: 42.700 h

PUBLICACIONS

• “Crossed Beams and Theoretical Study of the $(\text{NaRb}) + \text{Collisional System}$ ”. In R. Campargue, *Atomic and Molecular beams, The State of the Art 2000*, Springer-Verlag GmbH & Co KG, Heidelberg, Germany, 2001, p. 599-612.

• “Dynamics of Excited Rare-Gas Atoms with Halide Molecules: The $\text{Ar}^{(P)} + \text{ClF} \rightarrow \text{ArCl}^* + \text{F}$, $\text{ArF}^* + \text{Cl}$ Reaction”. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 104, 2000, p. 10529-10537.

• “A Four-dimensional Quantum Mechanical State-to-state Study of the $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{H} +$

C_2H_2 Reaction”. *J. Chem. Phys.*, Vol. 114, 2001, p. 9882-9894.

• “*Ab initio* dynamics of the $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$ reaction: A new Potential Energy Surface and Quantum Mechanical Cross Sections”. *Mol. Phys.*, Vol. 98, 2000, p. 1835-1849.

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 s’estudia l’estructura electrònica de molècules i sòlids inorgànics emprant mètodes computacionals. L’objectiu prioritari 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 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 en què s’està treballant es poden agrupar en cinc línies:

1. Acoblament magnètic en compostos dels metalls de transició. Un

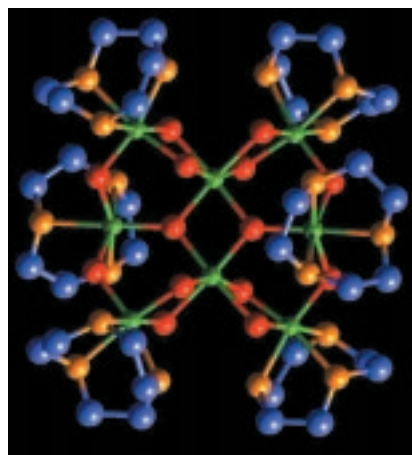
Cap Santiago Álvarez

Integrants P. Alemany, E. Ruiz, G. Aullón, M. Llunell, C. Desplanches, A. Palacios, A. Rodríguez-Fortea, D. Casanova i A. Carvajal

Període 1996-2001

Hores usades

Cray:	867 h
HP:	71.910 h
IBM:	65.340 h
SGI:	151.539 h



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. S’apliquen els mètodes de la química quàntica esmentats a l’estudi d’enllaços metall-metall que no poden ser descrits en termes d’una estructura de Lewis. 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} .

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

L’estudi mitjançant els mètodes de la química quàntica de l’acoblament entre els espins electrònics a compostos polinuclears de metalls de transició com el Fe8 permet comprendre les relacions entre l’estructura electrònica i les propietats magnètiques d’aquest tipus de compostos.

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. S’encamina 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 se centren en els tel·lurius i cloronitrurs de metalls de transició.

5. Desenvolupament de nous mètodes computacionals per a la quantificació de la simetria molecular. S’està treballant en l’aplicació de les mesures contínues de simetria a l’estudi de la relació entre la simetria i les propietats dels compostos amb metalls de transició. En concret s’està desenvolupant actualment el programari necessari per a dur a terme el reconeixement automatitzat de la simetria molecular a partir de la informació estructural continguda a la base de dades cristal·logràfiques de Cambridge (CSD). ■

PUBLICACIONS

- “Electronic Structure and Magnetic Behavior in Polynuclear Transition-Metal Compounds”. *Advances in Magnetism: from Molecules to Materials*, Vol. 2, 2001, p. 227-279.
- “Color and Conductivity in Cu_2O and $CuAlO_2$: A Theoretical Analysis of $d^{10}\dots d^{10}$

- Interactions in Solid State Compounds”. *Chem. Mater.*, Vol. 13, 2001, p. 338-344.
- “Molecular Structures of Edge-sharing Square-planar Dinuclear Complexes with Unsaturated Bridges”. *Inorg. Chem.*, Vol. 40, 2001, p. 4937-4946.
- “The Chirality of Homoleptic Hexacoor-

- dinated D_3 Symmetric Complexes”. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, p. 1499-1503.
- “Exchange Coupling in Carboxylate-bridged Binuclear $Cu(II)$ Compounds: a Density Functional Study”. *Chem. Eur. J.*, Vol. 7, 2001, p. 627-637.



Estudi teòric de mecanismes de reacció d'interès en química atmosfèrica

“Les eines de la química teòrica es fan servir en l'estudi de processos químics que tenen lloc a la troposfera”

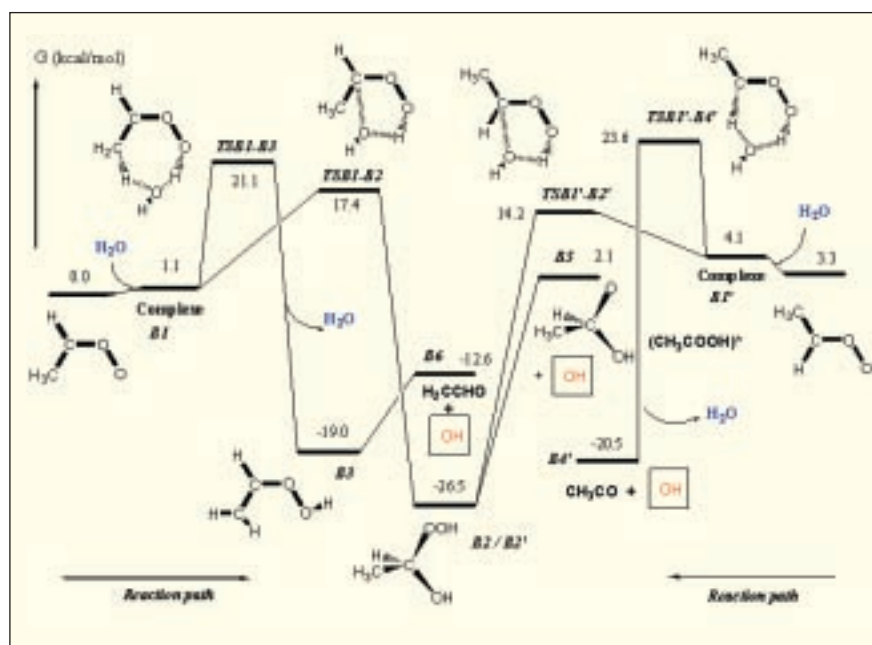
En aquest projecte s'empren els mètodes de la química quàntica per estudiar els mecanismes de reacció, en fase gas, dels intermediaris de Criegee (RR'COO) amb diferents espècies químiques com H₂O, O₂ o NO entre d'altres. L'objectiu del projecte se centra, per tant, a fer un estudi detallat de tots els mecanismes de reacció elementals corresponents, en condicions atmosfèriques, amb la finalitat de proporcionar des d'un punt de vista teòric, els paràmetres termodinàmics i cinètics de les reaccions involucrades.

Aquesta recerca és important en la química de l'atmosfera i especialment en els processos de pol·lució, tant d'origen biogènic com antropogènic. En aquest aspecte cal assenyalar que els òxids de carbonil (RR'COO) es formen en la reacció de l'ozó amb alquens que són components importants de l'atmosfera i que, per exemple, la reacció d'aquestes espècies amb el vapor d'aigua constitueixen una font de radicals i àcids orgànics a la troposfera.

Per realitzar aquest treball es fan servir les eines de la química quàntica acoblades amb altres eines d'optimització desenvolupades en el nostre grup de recerca. La naturalesa elec-

trònica de les espècies i els intermediaris que s'investiguen fa que s'hagin d'empresar diferents metodologies per dur a terme aquesta investigació. Aquestes van des de l'ús del funcional de la densitat (DFT) fins altres mètodes *ab initio* com CCSD(T), CASSCF o CASPT2, que fan necessari un gran ús de recursos de càlcul (memòria, disc i temps de CPU) com els que hi ha disponibles al CESCO.

Perfil d'energia lliure de la reacció del derivat metilè de l'òxid de carbonil amb l'aigua.



PUBLICACIONS

- “The Ozonolysis of Ethylene. A Theoretical Study on the Gas Phase Reaction Mechanism”. *Chem. Eur. J.*, Vol. 5, 1999, p. 1809-1821.
- “Tropospheric Formation of Hydroxymethyl Hydroperoxyde, Formic Acid, H₂O₂ and OH from Carbonyl Oxide in the Presence of Water Vapor: A Theoretical Study of the Reaction Mechanism”. *Chem. Eur. J.*, Vol. 7, 2001, p. 2227-2233.
- “The Ozonolysis of Acetylene - A

Quantum Chemical Investigation”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, 2001, p. 6127-6141.

- “On the Quadratic Reaction Path Evaluated in a Reduced Potential Energy Surface Model and the Problem to Locate Transition States”. *J. Comput. Chem.*, Vol. 4, 2001, p. 387-406.
- “Finding Transition States Using Reduced Potential-energy Surfaces”. *Theor. Chem. Acc.*, Vol. 105, 2001, p. 463-472.

Cap

Josep Maria Anglada

Integrant

R. Crehuet

Període 1996-2001

Hores usades

Cray:	2 h
HP:	12.386 h
IBM:	20.015 h
SGI:	27 h

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 QSPR de molècules d'interès farmacològic i mediambiental”

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 quàntica s'ha consolidat com a mètode generador de descriptors per a models estructura-activitat (QSAR) i estructura-toxicitat (QSTR).

L'ús de tècniques teòriques suposa un important estalvi de recursos i temps en el procés de desenvolupament de nous compostos actius. La nostra principal línia de recerca està orientada a codificar programes informàtics que permetin modelar l'activitat d'aquests compostos.

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

1. Desenvolupament i ús de funcions densitat electrònica aproximades, per reproduir precisament la densitat

electrònica *ab initio* i evitar-ne el càlcul directe.

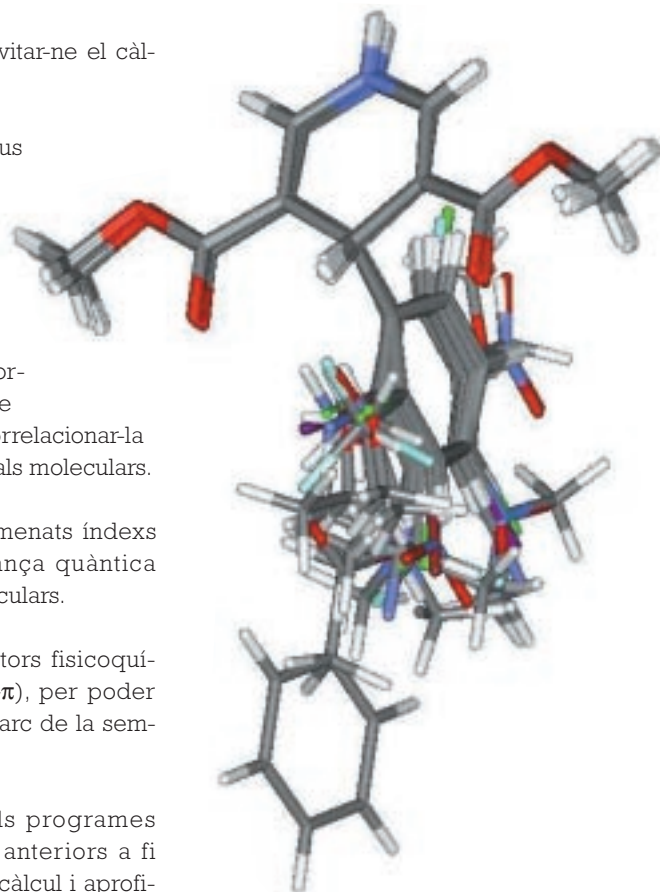
2. Implementació de nous mètodes d'alineament molecular.

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

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

5. Recerca en descriptors fisicoquímics elementals (ρ - σ - π), per poder reproduir-los des del marc de la semblança quàntica.

6. Paral·lelització dels programes emprats en els punts anteriors a fi d'agilitzar el temps de càlcul i aprofitar les arquitectures multiprocessador actuals. ■



Alineament d'un conjunt de 46 dihidropiridines.

PUBLICACIONS

- “The Fundamentals of Molecular Similarity”. Plenum Pub. Corp., New York, 2001.
- “Molecular Quantum Similarity in QSAR and Drug Design”. *Lecture Notes in Chemistry*, Vol. 73, 2000.
- “TGSA: a Molecular Superposition Program Based on Topo-Geometrical Considerations”. *J. Comp. Chem.*, Vol. 22, 2001, p. 255.
- “Quantum Mechanical Origin of QSAR: Theory and Applications”. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, Vol. 504, 2000, p. 181.
- “Extended Density Functions”. *Adv. Quantum Chem.*, Vol. 38, 2000, p. 3.
- “Modeling Antimalarial Activity: Application of Kinetic Energy Density Quantum Similarity Measures as Descriptors in QSAR”. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, Vol. 40, 2000, p. 1400.

Cap

Ramon Carbó-Dorca

Integrants

Ll. Amat, E. Besalú, A. Gallegos i X. Gironés

Període

1994-2001

Hores usades

IBM: 9.077 h

SGL: 4.755 h

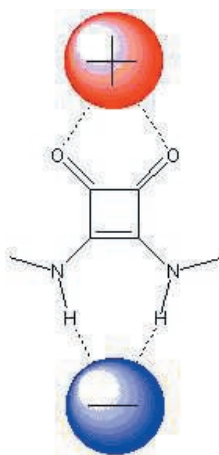


Estimació de l'aromaticitat en derivats d'àcids oxocarbònics

“El possible comportament dual de l'esquaramida com a acceptora i donadora de ponts d'hidrogen fa que sigui un ‘sintó supramolecular’ adient per al disseny i síntesi de receptors heteroditòpics, és a dir, que poden interaccionar simultàniament amb anions i cations”

El projecte que està desenvolupant el grup és continuació i conseqüència dels estudis efectuats anteriorment (Projecte CESC-CA 1999-2001: “Càlculs mecanoquàntics d'interaccions moleculars”, TERA-FLOP núm. 45) els quals estan fonamentats en l'estudi teòric del procés de complexació de l'esquaramida (un derivat de l'àcid esquàric) amb substrats de natura catiónica i aniònica.

Els receptors tripodals sintetitzats pel nostre grup de treball contenen nuclis d'esquaramida com a unitats de complexació, presentant una gran capacitat d'associació amb diferents sals d'amoni quaternari mitjançant la formació d'enllaços d'hidrogen establerts a través dels oxígens carbonílics de les esquaramides. A més, el nostre grup de treball ha emprat receptors basats en esquaramida per complexar oxoanions, com poden ser, per exemple, carboxilats i sulfats.



Unitat d'esquaramida: possibilitat d'interacció amb anions i cations.

Aquesta característica fonamental de l'esquaramida, és a dir, la dualitat que presenta per complexar-se tant amb cations com amb anions, i a més a més fer-ho amb constants d'associació experimentals elevades, fa que sigui un “sintó supramolecular” idoni per al disseny i síntesi de receptors heteroditòpics.

El projecte actual pretén ampliar l'estudi teòric ja iniciat sobre el procés de reconeixement molecular entre unitats derivades de l'àcid esquàric i sals d'amoni quaternari i del qual es pot deduir que una de les raons que justifiquen la importància de les interaccions moleculars que s'estableixen

és l'augment del “grau d'aromaticitat” de l'anell de quatre membres a mesura que es formen els ponts d'hidrogen corresponents. Així, el projecte inclou l'anàlisi del procés de reconeixement amb oxoanions amb l'objectiu de determinar si, en el cas de complexació amb substrats aniònics, també es produeix un augment en el caràcter aromàtic de l'anell esquaramídica. Finalment, també es determinaran els canvis electrònics que experimenta l'anell quan es produeix una interacció simultània de l'anell d'esquaramida amb un catió i un anió (vegeu figura).

L'estudi inclou aspectes energètics, estructurals i magnètics de les espècies implicades. Es calcularan les ASE (Aromatic Stabilization Energies) a partir de les equacions homodesmòtiques adients, així com els canvis geomètrics provocats pels processos de complexació, com poden ser la planaritat i l'equalització de les distàncies de l'anell de quatre membres. En darrer terme, les propietats magnètiques que es calcularan inclouen la susceptibilitat magnètica i el NICS (Nucleus-Independent Chemical Shift) com a criteri més objectiu per mesurar l'aromaticitat dels diferents complexos així com de les espècies lliures, abans de complexar.

Per dur a terme aquesta tasca s'utilitzarà el programa de mecànica quàntica Gaussian 98. ■

Cap

Pere Maria Deyà

Integrants

A. Frontera, D. Quiñonero, G. A. Suñer, C. Garau, P. Ballester, A. Costa i J. Morey

Període

1999-2001

Hores usades

IBM: 12.913 h

SGI: 4.353 h

PUBLICACIONS

- “A Topological Analysis of Charge Density in Complexes Between Derivatives of Squaric Acid and Ammonium Cation”. *Chemical Physics Letters*, Vol. 339, 2001, p. 369-374.
- “Thermodynamic Characterization of the Squaramide-carboxylate Interaction in

- Squaramide Receptors”. *Tetrahedron Letters*, Vol. 42, 2001, pp. 4933-4936.
- “Squaramido-Based Receptors: Applicability of Molecular Interaction Potential to Molecular Recognition of Polyalkylammonium Compounds”. *Theoretical Chemistry Accounts*, Vol. 104, 2000, p. 50-66.

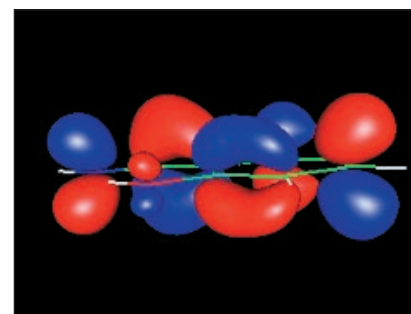
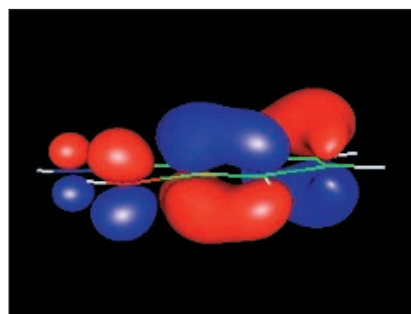
- “A Theoretical Study of Aromaticity in Squaramide and Oxocarbons”. *Tetrahedron Letters*, Vol. 41, 2000, p. 2001-2005.
- “Squaramide as a Binding Unit in Molecular Recognition”. *Chemical Physics Letters*, Vol. 326, 2000, p. 247-254

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 hi podem trobar apli-



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.

cacions pràctiques com a agents foto-protectors 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 dona 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 podem 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. Solà, M. Torrent, P. Salvador, J. Martí, J. M. Luis, J. Poater i M. Torrent

Període

1997-2001

Hores usades

Cray:	378 h
HP:	1.819 h
IBM:	60.496 h
SGI:	3.222 h

PUBLICACIONS

- “A Theoretical Study of the Steric and Electronic Effects in the Rhodium Catalyzed Carbonylation Reactions”. *J. Am. Chem. Soc.*, en premsa.
- “New Insights in Chemical Reactivity by Means of Electron Pairing Analysis”. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, 2001, p. 2052-2063.
- “Effects of Solvation on the Pairing of

Electrons in a Series of Simple Molecules and in the Menshutkin Reaction”. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, 2001, p. 6249-6257.

- “On the Validity of the Maximum Hardness and Minimum Polarizability Principles for Non-Totally Symmetric Vibrations”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, 2001, p. 7951-7952.
- “Substituent Effects on the Intramolecular

Proton Transfer in the Ground and Lowest-Lying Singlet Excited States of Salicylaldehyde”. *Chem. Phys.*, Vol. 260, 2000, p. 53-64.

“Excited-State Intramolecular Proton Transfer and Rotamerism of 2-(2’-hydroxyvinyl) Benzimidazole and 2-(2’-hydroxyphenyl) imidazole”. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 103, 1999, p. 4413-4420.

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

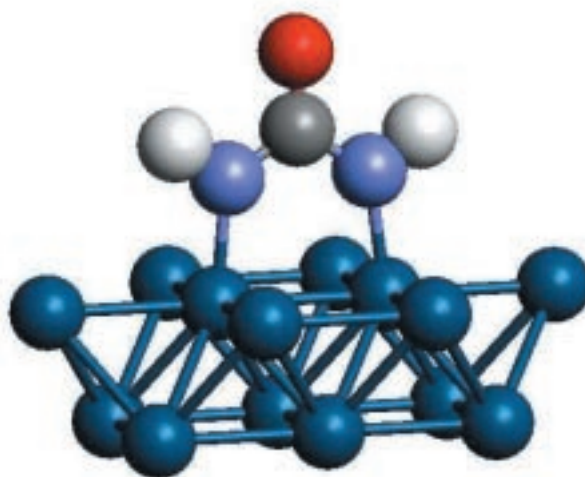
“La utilització de models és intrínseca a l'aplicació del mètode científic, en la ciència de materials esdevé una necessitat”

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 moleculars com de superfícies i sòlids. Això permet ajudar a interpretar dades experimentals importants però també fer prediccions de propietats que encara no han estat mesurades o que són massa difícils d'obtenir experimentalment. Fins i tot amb 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 superfícies i sòlids, la predicció d'antiferromagnetisme en sistemes fortament correlacionats com els super-

conductors high- T_c 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, com les descrites anteriorment.

En aquest projecte usem *clusters* de metalls de transició per estudiar la interacció d'hidrocarburs i d'altres molècules en superfícies de Cu, Ag, Pd i Pt i en sistemes bimetal·lics PdCu. Entre els sistemes d'interès citem el processos de dimerització i d'isomerització de residus orgànics en Pt (111), NO i CO també sobre Pt(111). Tots aquests processos són rellevants per als processos d'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 suports en catàlisi i la seva relació amb els superconductors HTC. Actualment s'està estudiant la interacció de metalls (Pd, Pt)

Model emprat per a la interpretació de l'espectre vibracional d'urea obtingut en condicions electroquímiques sobre un monocristall Pt(100). La figura mostra el radical ureilè que ha estat proposat com l'espècie responsable de l'espectre.



sobre MgO(100), SiO₂, i més recentment Al₂O₃(0001), en l'estructura electrònica dels defectes en el òxids amb èmfasi especialment en les transicions òptiques dels centres F. Finalment s'ha dedicat un gran esforç a la correcta comprensió d'acoblament magnètic i en l'obtenció de paràmetres derivats de l'estructura electrònica en els cuprats relacionats amb els compostos HTC com YBa₂Cu₃O₆, Nd₂CuO₄ i SrCuO₂Cl₂ i en les cadenes i escales d'espins. ■

Cap Francesc Illas

Integrants

J. C. Paniagua, M. Á. García-Bach, C. Sousa, J. Casanovas, N. López, D. Muñoz, D. Domínguez, i amb la col·laboració continuada de G. Pacchioni, J. M. Ricart i A. Clotet

Període 1996-2001

Hores usades

HP: 33.301 h
IBM: 111.010 h
SGI: 74.266 h

PUBLICACIONS

- “Accurate Prediction of Large Antiferromagnetic Interactions in High- T_c HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ} (n=2,3) Superconductor Parent Compounds”. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, 2000, p. 1579.
- “A Theoretical Study of Catalytic Coupling of Propyne on Cu{111}”, *J. Am.*

Chem. Soc., Vol. 122, 2000, p. 7573.

- “Electric Field Effects on the Ionic-neutral Curve Crossing of Alkali Halide Molecules”. *J. Chem. Phys.*, Vol. 113, 2000, p. 9940-9947.
- “Electronic Structure and Magnetic Interactions of the Spin Chain Compounds

Ca₂CuO₃ and Sr₂CuO₃”. *Phys. Rev. B*, Vol. 63, 2000, p. 014404.

- “Theoretical Study of the Interaction of Molecular Hydrogen with PdCu(111) Bimetallic Surfaces”. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, 2001, p. 1817-1822.

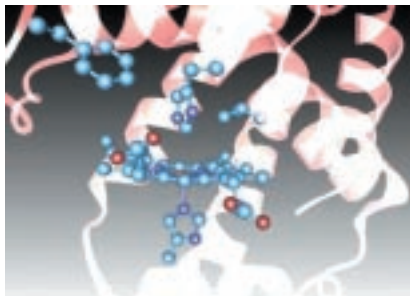


Modelització molecular de sistemes amb metalls de transició

“Comença a ser possible el tractament computacional del complexos sistemes bioinorgànics i de la problemàtica de la catàlisi asimètrica”

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 metalloenzims. 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'al-



Càlculs IMOMM fets sobre models del centre de fixació de l'hemoglobina faciliten informació rellevant sobre les propietats d'aquesta proteïna.

tra banda, s'analitzen i s'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 la mecànica quàntica amb 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:

1. Estudi de metalls de transició amb lligands d'hidrogen i polihipòdrurs.

En col·laboració amb grups experimentals s'estudien els enllaços de dihidrogen hidrur-protó i la protonació d'aquests complexos per àcids de diferent força. Es considera de manera general la interacció d'enllaços σ (E-H) amb metalls de transició.

2. Estudi de complexos bimetal·lics.

S'analitzen problemes d'estructura i reactivitat d'aquest tipus de compostos. Es posa èmfasi en les conseqüències de la protonació i l'oxidació d'aquests sistemes. Es tracta també la problemàtica de l'intercanvi de lligands en els complexos binuclears.

3. Estudi computacional de processos de catàlisi asimètrica.

Es duu a terme l'estudi teòric de tres processos de gran importància pràctica: la hidroxilació enantioselectiva d'olefines catalitzada per tetròxid d'osmi, la hidroformilació catalitzada per difosfines de rodi i l'oxidació enantioselectiva de sulfurs a sulfòxids. L'objectiu a mitjà termini és col·laborar en la millora i el disseny de lligands.

4. Modelatge teòric de sistemes bioinorgànics.

S'està atacant l'estudi, amb models bastant realistes, de dos problemes d'interès: la fixació de l'oxigen per l'hemoglobina i la reactivitat de cobalamines. Mitjançant càlculs IMOMM es vol aclarir el mecanisme de cooperativitat de l'hemoglobina i el mecanisme d'acceleració de l'homòlisi de l'enllaç Co-C en l'entorn enzimàtic. ■

Caps Integrants Agustí Lledós / Feliu Maseras
D. Balcells, G. Barea, M. Besora, J. J. Carbó, L. Cucurull-Sánchez, N. Dölker, G. Drudis, J. D. Marchal, J. Tomàs i G. Ujaque

Període 1996-2001

Hores usades

HP: 7.480 h

IBM: 124.713 h

SGI: 3.473 h

PUBLICACIONS

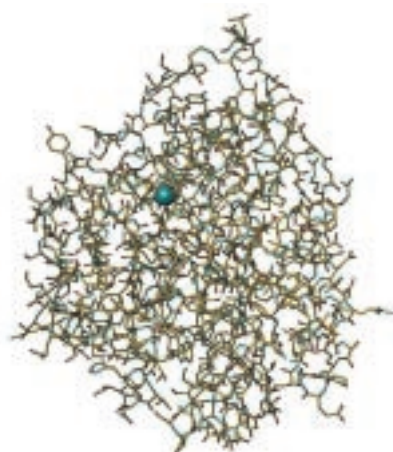
- “A Density Functional Study on the Effect of the Trans Axial Ligand of Cobalamin on the Homolytic Cleavage of the Co-C Bond”. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105, 2001, p. 7564-7571.
- “Catalytic Mechanism of Galactose Oxidase: A Theoretical Study”. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 122,

2000, p. 8031-8036.

- “The IMOMM Method Opens the Way for the Accurate Calculation of ‘Real’ Transition Metal Complexes”. *Chemical Communications*, 2000, p. 1821-1827.
- “Transition Metal Polyhydrides: From Qualitative Ideas to Reliable Computational Studies”. *Chemical Reviews*, Vol. 100,

2000, p. 601-636.

- “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*, Vol. 121, 1999, p. 1317-1323.



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

En aquest projecte es pretén estudiar teòricament una sèrie de fenòmens químics reals que no més poden ser compresos i reproduïts teòricament anant més enllà del càlcul de la funció d'ona i de l'energia electrònica dels sistemes implicats. Els nostres objectius poden classificar-se en quatre grans grups:

1. Dinàmica semiclàssica de reaccions químiques en l'estat electrònic fonamental i en estats electrònics excitats. El grup del Prof. W. H. Miller ha desenvolupat el mètode semiclàssic IVR (*Initial Value Representation*) per descriure efectes quàntics presents en sistemes físics o químics i incorporar-los a simulacions de dinàmica molecular basades en trajectòries clàssiques. L'avantatge d'aquest mètode rau en que permet el tractament d'un nombre de dimensions molt més gran. Aquest mètode s'ha aplicat sobretot a models molt senzills amb un nombre molt reduït de nuclis. Ens proposem estendre la seva aplicació a siste-

Més enllà del moviment electrònic: alguns fenòmens químics governats pel moviment nuclear

“Entendre els fenòmens químics requereix entendre la dinàmica dels nuclis, més enllà del problema electrònic”

mes químics reals de grandària mitjana.

2. Transferències protòniques fotoinduïdes. Alguns dels compostos fotocromics més comuns impliquen reaccions tals com una isomerització cis-trans o una transferència protònica fotoinduïda (PIPT). La PIPT és una conseqüència de la redistribució electrònica que acompanya a l'excitació electrònica en una molècula, cosa que produeix grans canvis en l'acidesa o basicitat dels grups funcionals en els estats excitats, permetent salts del protó que potser són impossibles (o molt difícils) a l'estat fonamental. El nostre objectiu és l'estudi teòric de diverses PIPT que tenen lloc dins l'escala de temps des del femtosegon fins al picosegon, a la recerca de sistemes que puguin actuar com memòries òptiques moleculars o com fotosensors moleculars, examinant també l'efecte modulador de diversos entorns supramoleculars.

3. Teoria de l'estat de transició variacional: aplicacions a la química atmosfèrica. Per tal d'obtenir una descripció detallada dels processos químics que tenen lloc a l'atmosfera de la Terra, predir els seus comportaments i, fins i tot, controlar-los, es necessita un coneixement complet dels valors numèrics de les constants de velocitat de les diferents etapes elementals acoblades que configuren el mecanisme complex. Actualment, l'únic mètode pràctic per tal d'obtenir constants de velocitat suficientment exactes dins un ampli rang de temperatures és la teoria

de l'estat de transició i, concretament, la teoria variacional de l'estat de transició amb contribucions multidimensionals de túnel. El nostre objectiu és, d'una banda, tractar d'incorporar a la teoria nous algorismes dinàmics, millorar els càlculs de l'estructura electrònica i avançar en l'acoblament dels càlculs electrònics amb els dinàmics i, de l'altra, aplicar la teoria variacional per tal de calcular constants de velocitat d'un ampli ventall de reaccions importants dins la química atmosfèrica.

4. Biologia molecular teòrica. El nostre propòsit és contribuir des del camp de la química teòrica a l'esforç conjunt per portar a terme una investigació biomèdica i biotecnològica de qualitat, especialment en el camp de la proteòmica. El nostre objectiu és el desenvolupament i aplicació d'estratègies teòriques i computacionals que permetin aprofundir en la comprensió dels mecanismes moleculars que determinen el reconeixement molecular i la reactivitat en sistemes biològics. ■

Cap	Josep Maria Lluch
Integrants	M. Moreno, À. González, L. Masgrau, L. Torres, R. Casadesús, X. Prat, X. Asensio, O. Vendrell i I. Tejero
Període	1996-2001
Hores usades	
Cray:	4.943 h
HP:	17.373 h
IBM:	134.035 h
C3480:	1.107 h

PUBLICACIONS

- “A QM/MM Study of the Racemization of Vinylglycolate Catalyzed by Mandelate Racemase Enzyme”. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 123, 2001, p. 709-721.
- “The reactions $\text{CH}_n\text{D}_{4-n} + \text{OH} \rightarrow \text{P}$ and $\text{CH}_4 + \text{OD} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HOD}$ as a Test of Cu-

- rent Direct Dynamics Computational Methods to Determine Variational Transition-state Rate Constants”. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 114, 2001, p. 2154-2165.
- “On the Asymmetry of the Hydrogen Bond of Hydrogen Phthalate Anion in Solution. A QM/MM Study”. *Journal of the*

American Chemical Society, Vol. 121, 1999, p. 9198-9207.

- “Theoretical Study of the Effect of Lewis Acids on Dihydrogen Elimination from Niobocene Trihydrides”. *Chemistry: A European Journal*, Vol. 5, 1999, p. 1166-1171.



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 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.

Cap Francesc Muñoz

Integrants

J. Donoso, J. Frau, B. Vilanova,
A. Llinàs, M. Coll, A. Salvà
i C. Fenollar-Ferrer

Període 1997-2001

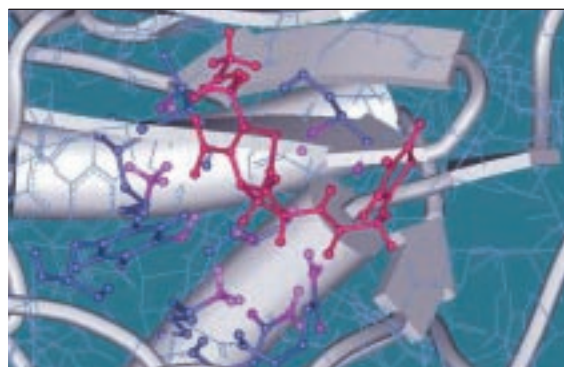
Hores usades

HP: 75 h
IBM: 21.590 h
SGI: 35.805 h

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

Interacció enzim-substrat

Addicionalment 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.



La figura mostra la cefalotina al lloc actiu d'una beta-lactamasa. 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.

Reactivitat Química

Perquè els antibiòtics siguin efectius han de presentar una certa reactivitat química per inactivar les carboxipeptidases i transpeptidases (enzims implicats en la síntesi de la paret bacteriana). D'altra banda, han de ser suficientment estables per 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.

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 fi 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. ■

PUBLICACIONS

- *Phys. Letters*, Vol. 326, 2000, p. 304-310
- *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104, 2000, p. 11389-11394
- *Bipolymers*, Vol. 45, 1998, p. 119-133
- *J. Phys. Chem.*, Vol. 102, 1998, p. 5915-5922
- *J. Org. Chem.*, Vol. 63, 1998, p. 9052-9060

Enginyeria de cristalls moleculars d'interès tecnològic

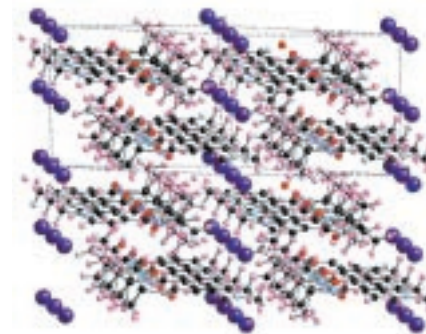
“Estudi de l'estructura electrònica i empaquetament dels cristalls moleculars com a propietats conductores, magnètiques o superconductores”

El principal objectiu del nostre 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, estudiem les interaccions intermoleculars que es produeixen en els mateixos per mètodes *ab initio* i mirem com és possible fer-les més fortes i/o més direccionals. Necessitem 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 magneto-òptiques o magneto-superconductores, per exemple.

Tot i així, els resultats d'aquest projecte són importants també, de fet ja s'han usat per això, per tal d'identificar polimorfos 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 dominant 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 establím 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



Estructura del cristall WILVIW, un dels cristalls purament orgànics que presenta propietats magnètiques dominants a baixa temperatura.

de potencial electrostàtic, per exemple, o bé quantitativa, com els mètodes estadístics, Monte Carlo o de dinàmica molecular, com els de tipus Car-Parrinello.

Quan aquesta informació es creua amb la informació que ens diuen les orientacions relatives dins de les que podem trobar la propietat d'interès a nivell microscòpic, estem 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,
P. Lafuente, M. A. Carvajal i J. Ribas

Període

1997-2001

Hores usades

Cray:	295 h
HP:	19.554 h
IBM:	17.760 h
Alpha:	20.990 h
SGI:	145.503 h

PUBLICACIONS

- “Exceptionally Long (>2.9 Å) between [TCNE]- Anions: Two Electron-Four Center $\pi^*-\pi^*$ CC Bonding in π -[TCNE]₂” . *Angew. Chem. internat. Ed.*, Vol. 40, 2001, p. 2540-2545.
- “Stereochemistry of Phenyl α -Nitronyl Nitroxide Radicals”. *Chem. Eur. J.*, Vol. 6, 2000, p. 2350.

- “Ligand Macrocyclic Structural Effects on Copper-dioxygen Reactivity”. *Inorg. Chem.*, Vol. 39, 2000, p. 4059.
- “Interanionic $^{\ominus}O-H...O^{\ominus}$ Interactions: A Solid-state and Computational Study of the Ring and Chain Motifs”. *Chem. Eur. J.*, Vol. 6, 2000, p. 4536.
- “A Density Functional Study of Crystalline

Acetic Acid and its Proton Transfer Polymorphic Forms”. *J. Chem. Phys.*, Vol. 113, 2000, p. 9208.

- “Spin Density Distribution of α -nitronyl Aminoxy Radicals from Experimental and *ab initio* Calculated ESR Isotropic Hyperfine Coupling Constants”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, 2000, p. 11393.



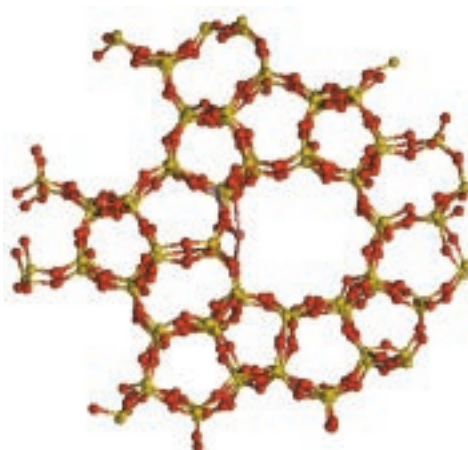
Estructura i reactivitat de complexos amb metalls de transició: aplicacions en química ambiental i en sistemes d'interès bioquímic

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

El projecte consisteix en l'estudi, mitjançant els mètodes de la química teòrica, de l'estructura i reactivitat de complexos amb metalls de transició.

Com és ben sabut, els complexos amb metalls de transició juguen un paper fonamental en molts àmbits de la química. El coneixement precís de la seva estructura i reactivitat, de les espècies intermèdies que es generen i de les barreres energètiques involucrades en els diferents processos és indispensable per comprendre el seu mecanisme d'acció.

La química experimental es troba molt limitada en l'obtenció d'aquesta informació, ja que les espècies a determinar solen tenir temps de vida massa curts per ser caracteritzades amb les tècniques fisicoquímiques habituals. És en aquest punt on la contribució de la



Fragment de la zeolita Cu-ZSM5.

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 aspectes concrets que s'estan estudiant en el projecte són els següents:

1. La descomposició catalítica dels òxids de nitrogen que es produeixen en els processos de combustió i que són molt contaminants. En particular, s'està investigant el paper de les zeolites de coure, potencialment aplicables en la indústria de l'automòbil.
2. Les interaccions metall-aminoàcid, el coneixement de les quals és necessari per tal d'aprofundir en la comprensió de molts processos bioquí-

mics. L'estudi de la reactivitat d'aquests sistemes és també molt important per tal de poder interpretar els experiments d'espectrometria de masses.

3. La transferència protònica intermolecular en els parells de bases del DNA induïda per la radiació ionitzant o per l'efecte de la cationització per metalls de transició. Aquestes reaccions són molt importants, ja que donen lloc a la formació de tautòmers rars, els quals poden estar relacionats amb processos que originen mutacions en l'estructura del DNA.

El 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 coneixement de processos bioquímics de gran importància.

Els càlculs es duen a terme amb mètodes *ab initio* (utilitzant programes com Gaussian, Molpro o 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, C. Rodríguez, E. Muray, X. Solans-Monfort, E. García, M. Noguera, S. Izquierdo, A. Gil, E. Constantino i L. Rodríguez

Període 1996-2001

Hores usades

Cray:	3.790 h
HP:	18.574 h
IBM:	145.692 h
SGL:	4.814 h

PUBLICACIONS

- “Gas Phase Reactivity of Ni⁺ with Glycine”. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, 2001, p. 5340.
- “Mechanism of Olefin Cyclopropanation by Diazomethane Catalyzed by Palladium Dicarboxylates. A Density Functional Study”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, 2001, p. 6157.
- “Gas Phase Intramolecular Proton Transfer in Cationized Glycine and Chlorine Substituted

- Derivatives (GlyM, M = Na⁺, Mg⁺², Cu⁺, Ni⁺ and Cu⁺²). Existence of Zwitterionic Structures?”. *Chem. Eur. J.*, Vol. 6, 2000, p. 4393.
- “On the Z-E Photoisomerization of Chiral 2-pentenoate Esters: Stationary Irradiations, Laser-Flash Photolysis Studies and Theoretical Calculations”. *J. Org. Chem.*, Vol. 65, 2000, p. 6958.

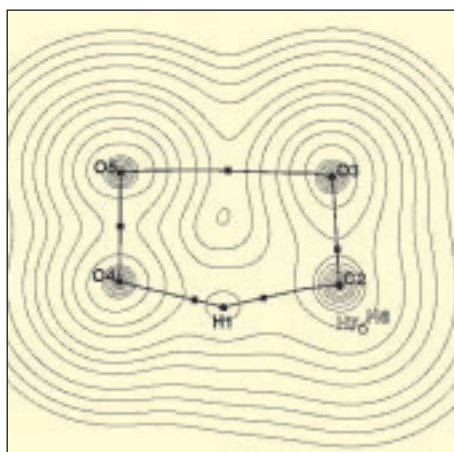
- “Theoretical Study of the Structure of ZCu(NO₂)(NO). A Proposed Intermediate in the NO_x Decomposition by Cu-ZSM-5”. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 104, 2000, p. 3255.
- “Structure and Conformational Equilibrium in Substituted [(η⁴-butadiene)Fe(CO)₃] Complexes: A Density Functional Study”. *Chem. Eur. J.*, Vol. 5, 1999, p. 1722.

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 orgànics volàtils a la troposfera permet desenvolupar 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.

Una part molt important de compostos químics emesos a l'atmosfera correspon a compostos orgànics volàtils. La degradació de compostos orgànics volàtils a la troposfera (la baixa atmosfera) condueix a la producció d'un conjunt de contaminants secundaris que poden tenir un impacte perjudicial sobre la salut humana i el medi ambient. L'oxidació completa de compos-



Densitat de càrrega electrònica de l'estat de transició per la transferència directa d'un àtom d'hidrogen del radical metoxil a l'oxigen molecular.

tos orgànics volàtils a diòxid de carboni i aigua té lloc predominantment a través de processos iniciats per la llum solar i produeix monòxid de carboni i una varietat de compostos orgànics oxidats intermediaris que poden tenir efectes molt nocius com carcinogènics o mutagènics, per exemple.

Els mecanismes de les reaccions de degradació de compostos orgànics volàtils en l'atmosfera urbana són extremadament complexes i no han estat totalment esbrinats. Això es deu al fet que en aquestes reaccions intervien moltes espècies reactives intermedià-

ries de vida molt curta que no poden detectar-se a l'atmosfera amb les tècniques analítiques actuals. Existeixen, per tant, nombroses dificultats experimentals per obtenir les dades termodinàmiques i cinètiques necessàries per entendre el mecanisme detallat de moltes reaccions atmosfèriques importants.

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 nostre projecte de recerca se centra en elucidar els mecanismes de reacció involucrats en les reaccions de degradació dels radicals alquilperoxil i alcoxil en condicions troposfèriques. L'objectiu principal és el càlcul mecanico quàntic de dades termodinàmiques (entalpies i entropies) dels reactius, estats de transició i productes de les reaccions elementals potencialment implicades en la degradació dels radicals alquilperoxil i alcoxil per determinar les constants de velocitat. Els resultats que esperem obtenir aportaran dades cinètiques i mecanístiques que permetin predir el comportament dels diferents contaminants atmosfèrics secundaris i desenvolupar nous models de simulació de la qualitat de l'aire del medi ambient. ■

Cap

Santiago Olivella

Integrants

J. M. Bofill i A. Solé

Període

1996-2001

Hores usades

HP: 20.217 h

IBM: 23.682 h

PUBLICACIONS

- “Ab Initio Calculations on the Mechanism of Hydroxymethyl Radical Oxidation by Molecular Oxygen in the Gas-Phase. A Significant Reaction for Environmental Science”. *Chem. Eur. J.*, Vol. 7, 2001, p. 3377-3386.
- “Ab Initio Calculations on the 5-exo Versus 6-endo Cyclization of 1,3-hexadiene-5-yn-1-yl Radical: Formation of the First Aromatic Ring in Hydrocarbon Combustion”.

J. Am. Chem. Soc., Vol. 122, 2000, p. 11416-11422.

- “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.
- “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.

- “Unimolecular Isomerizations and Oxygen Atom Loss in Formaldehyde and Acetaldehyde Carbonyl Oxides. A Theoretical Investigation”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 118, 1996, p. 4636-4647.

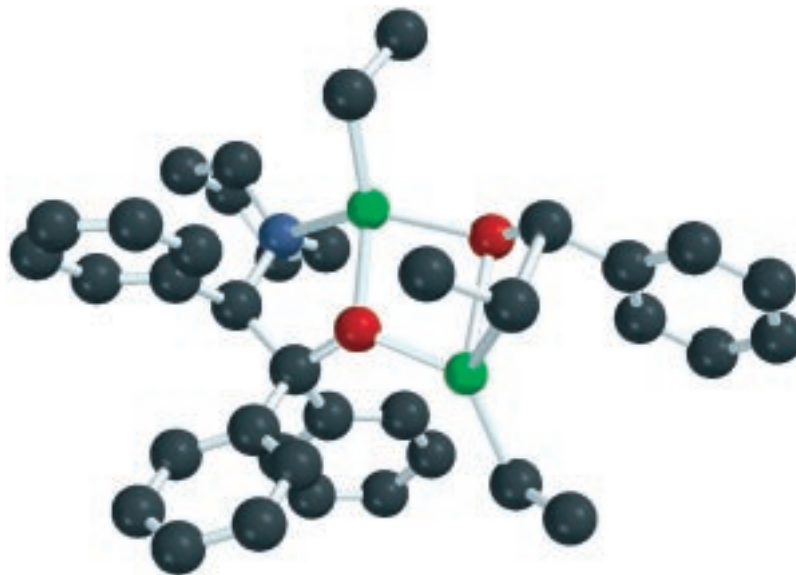
Estudis mecanístics de processos organometàl·lics per tècniques computacionals

“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 reacció 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 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

1998-2001

Hores usades

IBM: 22.507 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

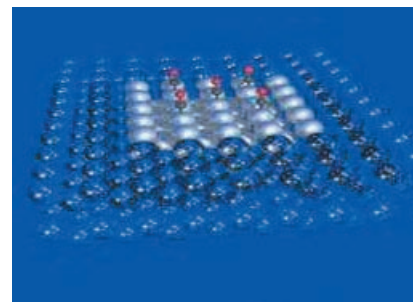
“L'estudi de l'adsorció i reactivitat de petites molècules sobre metalls és la clau per a la comprensió de la catàlisi heterogènia”

La catàlisi heterogènia juga un paper decisiu en la manipulació i el control de moltes reaccions químiques. Com a dada important, 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 a la pràctica és el de prova i error. Per tal d'evitar aquest procediment cal conèixer a fons les etapes del procés catalític a escala molecular. En aquest sentit, l'estudi de l'adsorció de petites molècules sobre metalls és un tema clau per a la comprensió de la catàlisi heterogènia. Amb aquest estudi es pretén arribar a descriure els processos físics i químics que hi ha darrera de l'adsorció molecular, amb l'objectiu d'aconseguir una millora en les propietats catalítiques dels materials, i fins i tot la predicció i disseny de nous catalitzadors. A més de les anàlisis experimentals dutes a terme fins ara, la modelització teòrica ha esdevingut una

eina de gran ajuda per a la investigació dels processos d'adsorció.

Una de les etapes principals d'un procés de catàlisi heterogènia és la interacció d'un àtom o molècula amb la superfície del catalitzador. Aquesta interacció és la que diferencia un procés homogeni d'un d'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. La reactivitat química ja és prou complexa en fase gas i, si a més a més, cal tenir en compte la presència d'una superfície que interacciona de forma decisiva amb les molècules reactives, el problema es complica molt i cal utilitzar models complexos, mètodes sofisticats i programes de simulació que precisin d'elevats requeriments de càlcul.

L'objectiu concret del nostre 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, propè) 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 tant finits (models de *cluster*) com infinits (models periòdics) per a simular la superfície. Paral·lelament s'estudia la interacció de petites molècules com CO, CN, NO i d'oxoanions sobre metalls



Molècules de CO adsorbides sobre Rh(111). El model de 5 molècules s'ha utilitzat per determinar efectes d'acoblament en els espectres IR.

amb interès en electroquímica. També es consideren, de forma sistemàtica, superfícies bimetal·liques en processos de quimisorció i catàlisi.

Es determinen 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 ha d'ajudar a la comprensió i interpretació dels espectres d'infraroig (IR) i fotoelectrònics de raigs X (XPS).

L'estudi de la naturalesa 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 Francesc Illas (Barcelona), i amb col·laboracions més puntuals amb Gianfranco Pacchioni (Milà), Richard Lambert (Cambridge), Francisco Zaera (Riverside, EUA), José Rodríguez (Brookhaven, EUA), Notker Roesch (Munic), Joan Miquel Feliu (Alacant) i Christian Minot i Alexis Markovits (París).

Cap

Josep Manel Ricart

Integrants A. Clotet, D. Curulla,

A. Gil, F. Ample i A. Valcárcel

Període 1997-2001

Hores usades

HP: 5.695 h

IBM: 23.711 h

PUBLICACIONS

- "Density Functional Studies on the Adsorption and Decomposition of SO₂ on Cu(100)". *J. Chemical Physics*, Vol. 115, 2001, p. 454.
- "The Adsorption of CO at Palladium Monolayers Deposited on Pt(111) Electrodes. A Combined Spectroelectrochemical and Theoretical Study". *J. Physical Chemistry*, Vol 105, 2001, p. 7263.
- "A Theoretical Investigation of the Bin-

ding of TiCl₃ to Mg Cl₂". *Surface Science*, Vol. 490, 2001, p. 237.

- "A Theoretical Study of Catalytic Coupling of Propyne on Cu(111)". *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, 2000, p. 7573.

- "Theoretical Study of CO₂ Activation on Pt(111) Induced by Coadsorbed K Atoms", *Surface Science*, Vol. 460, 2000, p. 170.

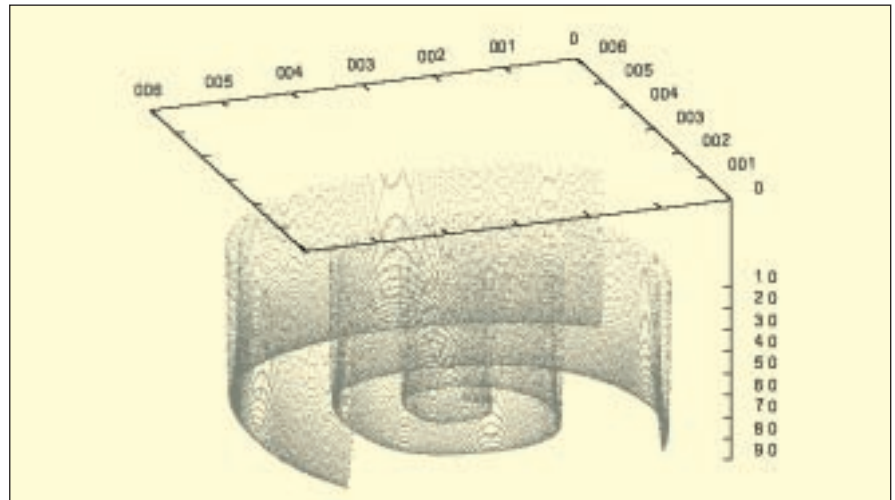
Dinàmica no lineal de sistemes quimicofísics

“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, en el nostre grup considerem quatre àmbits diferents: el de localització d’energia en sistemes discrets, el de dinàmiques de no-equilibri en matèria tova, el de generació i propagació d’ones químiques, i el de fenòmens de quimioconvecció.

Gran quantitat de fenòmens que tenen lloc en sistemes bioquímics requereixen uns mecanismes específics de localització i transport d’energia a escala molecular. Aquests mecanismes són estudiats, a nivell teòric, en models de sistemes discrets no lineals que, com és ben conegut, mostren una capacitat peculiar per autodistribuir l’energia en l’espai i en el temps. El nostre grup ha contribuït especialment a l’estudi del comportament d’aquests mecanismes de localització i transport sota condicions de soroll tèrmic.

La metodologia que generalment se segueix en aquest tipus de recerca requereix un suport numèric important per a la discretització i resolució de les equacions de moviment de cadascun



Representació d’una acetona espiral en un sistema.

dels nodes del sistema.

El segon dels àmbits considerats fa referència a l’estudi de fenomenologies de no-equilibri en sistemes de ‘matèria tova’. Estudiem sistemes constituïts per components anfifílics (és a dir, molècules que tenen una part hidròfila i una hidròfoba), la qual cosa possibilita la formació d’agregats supramoleculares en forma de col·loides, vesícules, monocapes, bicapes, etc. En particular, estem interessats en l’estudi de monocapes i bicapes de fosfolípids, ja que el seu estudi ens acosta a un més gran coneixement de les membranes cel·lulars. El nostre treball es basa en la modelització mesoscòpica d’aquestes estructures, de cara a estudiar-ne diverses fenomenologies tant d’equilibri com de no-equilibri.

El tercer àmbit correspon a la generació i propagació d’ones químiques.

Aquest és un fenomen genèric en sistemes distribuïts espacialment i dotats de característiques d’excitabilitat/multiestabilitat. Presenta nombroses implicacions no tan sols des d’un punt de vista quimicofísic sinó en àmbits com la biologia, la biofísica o la cardiologia.

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 i anells.

En l’àmbit de quimioconvecció s’estudia una inestabilitat hidrodinàmica generada per una reacció química. Concretament el sistema analitzat consisteix en una reacció d’oxidació en un medi líquid amb interfase lliure, la qual cosa genera un perfil de densitat inestable. S’analitza mitjançant procediments numèrics les característiques d’estabilitat lineal del sistema i en una segona etapa es proposa iniciar un estudi *ab initio* a partir de les equacions acoblades hidrodinàmiques i de reacció-difusió-advècció.

Cap Francesc Sagués

Integrants R. Reigada, S. Alonso,

A. Pons i C. Voltz

Període 1997-2001

Hores usades

Cray: 976 h

IBM: 2.389 h

SGI: 14.051 h

PUBLICACIONS

- “Regular Wave Propagation out of Noise in Chemical Active Media”, Acceptat al *Phys. Rev. Lett.*, 2001.

- “Chemoconvection: a Chemically Driven Hydrodynamic Inestability”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 114, 2001, p. 1932-1943.

- “Harvesting Thermal Fluctuations: Acti-

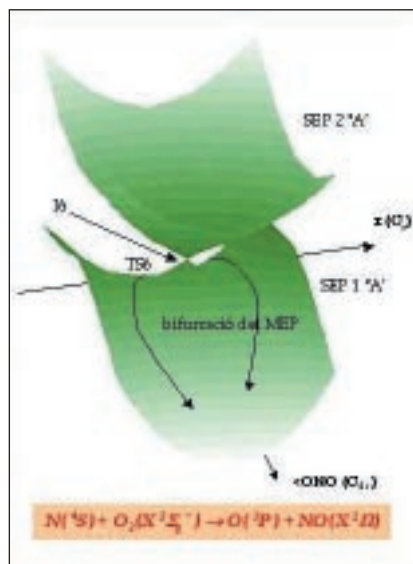
- vation Process Induced by a Nonlinear chain in Thermal Equilibrium”. *J. Chem. Phys.*, Vol. 112, 2000, p. 10615-10624.

- “Brownian Motion of Spiral Waves Driven by Spatio-temporal Structured Noise”. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, 2000, p. 2734-2737.

Cinètica i dinàmica de reaccions implicades en química atmosfèrica i en processos de combustió

“En un futur proper les simulacions basades en càlculs teòrics químics i físics permetran entendre i predir les característiques principals dels processos de combustió i els atmosfèrics”

L'estudi de la cinètica i dinàmica de les reaccions químiques és de gran importància per tal de conèixer millor i augmentar la nostra capacitat de poder influir adequadament sobre una gran varietat de fenòmens amb repercussions ambientals i també d'altres amb un marcat interès tecnològic. El comportament químic d'aquests sistemes és el resultat d'un complex entramat de reaccions químiques elementals, en molts casos sense equilibri tèrmic dels reactius. Moltes de les reaccions implicades són ràpides i produeixen també productes en estats de desequilibri energètic, molt sovint fortament excitats internament. L'estudi de les reaccions dels àtoms de nitrogen i oxigen en el seu estat electrònic fonamental i excitat ($O(^1D, ^3P)$ i $N(^2D, ^4S)$) amb diferents molècules estables (p.ex., NO, CO, O_2 , N_2 , etc.) són de gran transcendència per entendre tots aquests processos, molts dels quals són de difícil estudi en un laboratori experimental, però molt més accessibles als estudis teòrics i de simu-



Intersecció cònica (I6) entre les dues superfícies d'energia potencial (1A') de més baixa energia implicades en la reacció indicada.

lació amb els recursos computacionals disponibles avui dia.

Estudis preliminars realitzats recentment en el nostre grup de recerca han posat de manifest l'adequació de diverses metodologies derivades de la Teoria Variacional de l'Estat de Transició per determinar les constants cinètiques, amb un cost molt petit comparat amb altres metodologies. No obstant això, resulta imprescindible recórrer a mètodes dinàmics, mètodes basats en la resolució de les equacions de moviment del sistema, per tal d'obtenir propietats detallades,

com per exemple: seccions eficaces de reacció, distribucions energètiques de productes, etc. Els mètodes dinàmics també són imprescindibles per poder tractar la influència de les condicions de no-equilibri tèrmic en la reactivitat. Les experiències preliminars suggereixen que la manera més eficient de resoldre els problemes plantejats consisteix a combinar de manera adient les diverses metodologies abans esmentades.

L'estudi teòric de les reaccions químiques seleccionades en el projecte actual (p.ex., $O(^1D, ^3P) + CH_4$, N_2O , H_2O o $N(^2D, ^4S) + O_2$, NO) consta de tres etapes ben diferenciades: Càlcul químic quàntic a un nivell *ab initio* elevat, ajust d'una xarxa extensa de punts *ab initio* per a cada SEP i estudi cinètic i dinàmic.

Una part dels resultats d'aquests estudis s'espera que puguin ser de gran utilitat en la simulació dels processos químics i físics que tenen lloc en els fluxos de gasos hipersònics i hipercònics a altes temperatures en mesclades de CO_2/N_2 i de O_2/N_2 , simulacions que ajuden en el disseny dels materials per al recobriment dels vehicles espacials de cara a la seva reentrada a les atmosferes de la Terra i de Mart. Aquest últim treball forma part d'un projecte europeu (INTAS 99-00701) on col·laboren diferents instituts i universitats amb la coordinació de l'Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales francesa. ■

Cap

Ramon Sayós i Miguel González

Integrants

P. Gamallo, J. Hernando, I. Miquel,

C. Oliva i R. Valero

Període 2000-2001

Hores usades

HP: 13.036 h

SGI: 26.368 h

PUBLICACIONS

- “Ab initio Ground Potential Energy Surface ($^3A''$) for the $O(^3P) + N_2O$ Reaction and Kinetics Study”. *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, 2001, p. 2540-2549.

- “The Lowest Doublet and Quartet Potential Energy Surfaces Involved in the $N(^4S) + O_2 (X^3\Sigma_g^-) \rightarrow NO(X^2\Pi) + O(^3P)$ reaction. I.

Ab initio Calculations for the C_s -symmetry ($^2A'$, $^4A'$) Abstraction and Insertion Reaction Mechanisms”. *J. Chem. Phys.*, vol. 115, 2001, p. 1287-1297.

- “Ab initio and Quasiclassical Trajectory Study of the $N(^2D) + NO(X^2\Pi) \rightarrow O(^1D) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ Reaction on the Lowest $^1A'$ poten-

tial Energy Surface”. *J. Chem. Phys.*, Vol. 113, 2000, p. 10983-10998.

- “A Theoretical Approach to the $O(^1D) + H_2O(X^1A_1)$ Reaction: ab initio Potential Energy Surface and Quasiclassical Trajectory Dynamics Study”. *J. Chem. Phys.*, Vol. 113, 2000, p. 6736-6747.

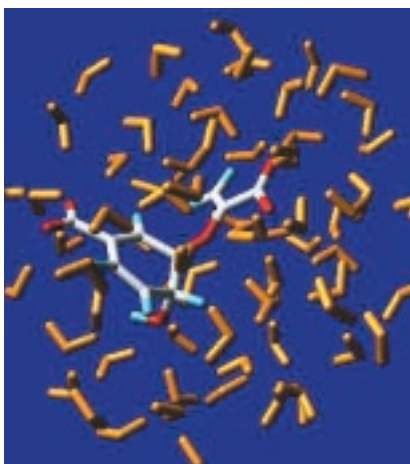
Estadística i simulació de sistemes complexos

“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 intermoleculars en aquest procés. És d'especial interès esbrinar la importància de les forces de



Disposició de les molècules d'aigua al voltant de la molècula de corismat observada en un dels passos de la simulació Monte Carlo d'aquesta dissolució.

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 mecànico quàntics per a obtenir les superfícies 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/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 tan macroscòpic com microscòpic/estadístic on és clau el concepte d'heterogeneïtat i on, per les tècniques experimentals emprades, cal 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. ■

Cap

Eudald Vilaseca

Integrants

F. Mas, J. L. Garcés, S. Madurga,

F. Ortega i M. Trias

Període

1999-2001

Hores usades

HP: 2.048 h

IBM: 9.881 h

PUBLICACIONS

- “SCRF Study of the Conformational Equilibrium of Chorismate in Water”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 3, 2001, p. 3548-3554.
- “Voltammetry of Heterogeneous Labile Metal-macromolecular Systems for any Ligand-to-metal-ratio. Part I. Approximate Voltammetric Expressions for the Limiting Current to Obtain Complexation Informa-

tion”. *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 484, 2000, p. 107-119.

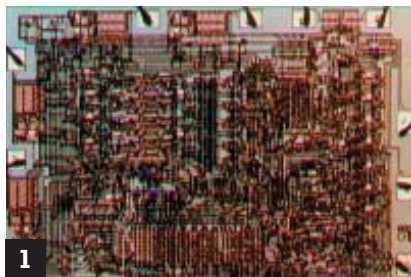
- “Solvent Effect on Conformational Equilibrium: a Monte Carlo Study of 1,3-dichloropropane in Carbon Tetrachloride”. *Chem. Phys.*, Vol. 255, 2000, p. 123-136.
- “The Application of Maximum Entropy Formalism in the Determination of the Affi-

nity Spectrum in Macromolecular Complexation”. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, 1998, p. 538-548.

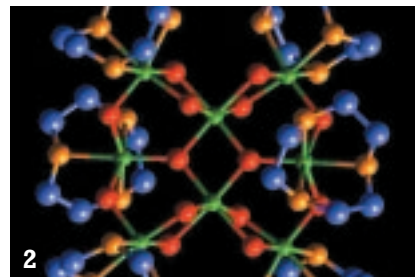
- “A Computer Simulation Model to Study the Diffusion Controlled Nucleation and Growth Processes in Electrode Surfaces. A Two-dimensional Study”. *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 458, 1998, p. 55-72.

Els 10 projectes de més consum al CESCA-CEPBA

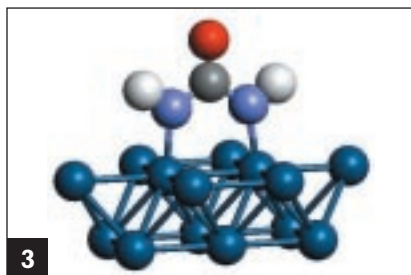
1. Simulació d'arquitectures i benchmarks
Mateo Valero (UPC, 9%)
2. Estructura electrònica de molècules i sòlids inorgànics
Santiago Álvarez (UB, 8%)
3. Models *ab initio* en catalisi heterogènia i ciència de materials
Francesc Illas (UB, 6%)
4. Enginyeria de cristalls moleculars d'interès tecnològic
Juan José Novoa (UB, 6%)
5. Estructura i reactivitat de complexos amb metalls de transició: aplicacions en química ambiental i en sistemes d'interès bioquímico
Antoni Oliva (UAB, 5%)
6. Més enllà del moviment electrònic: alguns fenòmens químics governats pel moviment nuclear
Josep Maria Lluch (UAB, 4%)
7. Reconeixement molecular
Modesto Orozco (UB, 4%)
8. Modelització molecular de sistemes amb metalls de transició
Agustí Lledós (UAB, 4%)
9. Disseny de molècules bioactives
Juan Jesús Pérez (UPC, 3%)
10. Dinàmica de reaccions químiques elementals
Antoni Àgular (UB, 3%)



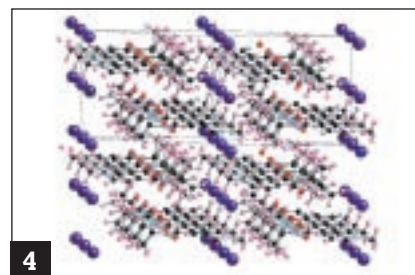
1



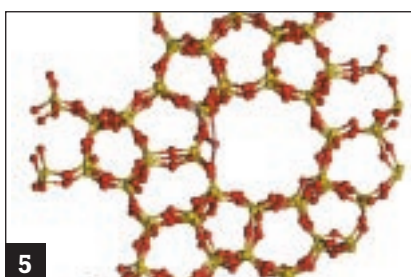
2



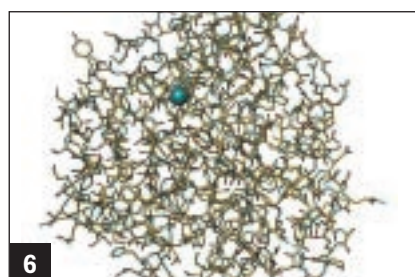
3



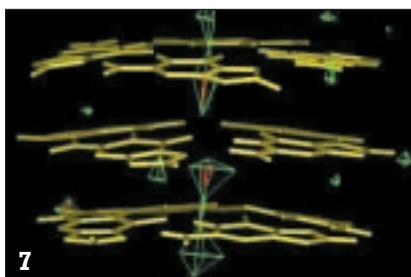
4



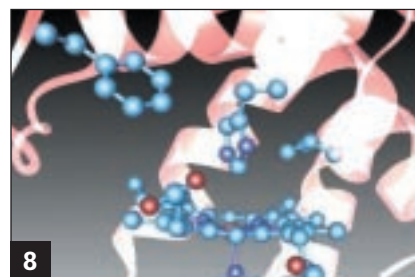
5



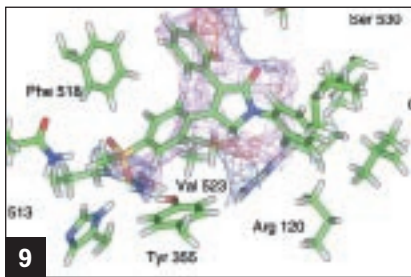
6



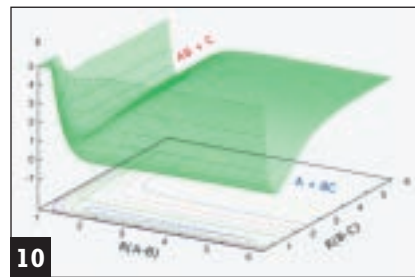
7



8



9



10

Edita



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

Patrocina



Generalitat de Catalunya



FUNDACIÓ CATALANA PER 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

Col·labora



COMPAQ

Generalitat de Catalunya
Departament d'Universitats,
Recerca i Societat de la Informació



TERAFLOP

DIRECTOR
Miquel Huguet
COORDINACIÓ
Xavier Pereira

REDACCIÓ
Teresa Via

COL-LABORACIÓ
Agustí Lledós (UAB)
Santiago Olivella (CSIC)
Lluís Torner (UPC)

DISSENY I PRODUCCIÓ
Subirà & Associats

DIPÒSIT LEGAL: B-33512-94
ISBN: 1134-6671