

JOCS 03

Recerca emergent: nanotecnologia i genòmica

ENTREVISTA

- Andreu Mas-Colell,
conseller del DURSI
- Veu per Internet a la UdG
- Més potència de càlcul
al CIEMAT



Sumari

3 **Entrevista al conseller Mas-Colell**

Ponències JOCS'03

- 6 Miquel Duran
- 8 Michael Bendikov i Fred Wudl
- 10 Uzi Landman
- 12 Eduardo Hernández
- 14 Eliseo Ruiz
- 16 Gilbert Vassart
- 18 Juan Carlos López
- 20 Roderic Guigó

Fitxes de projectes

- 22 Física
- 25 Química teòrica
- 45 Modelització biomolecular
- 51 Ciències de la Terra
- 52 **Notícies**



La paraula JOCS'03 escrita amb una micropalanca sobre una monocapa d'un compost orgànic depositat sobre mica atòmicament plana. La línia indica l'escala del dibuix (300 nm).
Dibuix realitzat per Ismael Diez-Pérez.

© Fausto Sanz i Ismael Diez-Pérez.

Presentació

Nanotecnologia i genòmica són, avui dia, dues àrees de recerca en plena expansió. Els avenços tecnològics, també en el món de la supercomputació, permeten afrontar noves fites que, pocs anys enrere, només podíem somniar. La Jornada Catalana de Supercomputació (JOCS) d'enguany estarà dedicada a ambdues àrees, així es manté la "tradicició" de les tres edicions anteriors, centrades a debatre l'estat i els reptes d'àmplies àrees de recerca, més que projectes en particular.

L'estudi del genoma és el resultat d'avenços tècnics i conceptuals que van començar fa un quart de segle, quan Fred Sanger i Walter Gilbert, Premis Nobel en Química l'any 1980, van desenvolupar mètodes per obtenir la seqüència de nucleòtids d'un petit fragment d'ADN. Durant anys, es podia abordar la seqüenciació de genomes virals que tenien pocs milers de nucleòtids. Així, a la dècada dels 80, la seqüenciació del genoma humà, amb uns 3.000 milions de nucleòtids, era impensable. Als anys 90, el consorci públic del Projecte Genoma Humà va plantejar el repte. Deu anys després, aquest consorci i l'empresa Celera presentaven públicament un esborrany d'aproximadament el 90% de la seqüència. Enguany s'ha completat la seqüència del genoma humà.

El terme nanotecnologia com a camp interdisciplinari apareix en ciència durant els anys 90, englobant treballs que s'estaven realitzant en química, física i biologia, tot i que ja a la fi de la dècada dels 50, Richard Feynman, Premi Nobel en Física l'any 1965, va llançar la idea d'intentar millorar els dispositius reduint -ne la grandària. Avui dia, les aplicacions de la nanotecnologia són múltiples, entre elles, en els supercomputadors. Certament, nanotecnologia i supercomputació tenen una relació simbiòtica. Una de les línies estratègiques de la nanotecnologia està dedicada a l'estudi teòric dels processos i les propietats dels nanosistemes. L'estudi de qualsevol d'aquests nanosistemes necessita els supercomputadors. Tanmateix, un dels objectius prioritaris de la nanotecnologia avui dia és construir nous supercomputadors basats en electrònica molecular i, a més llarg termini, en sistemes moleculars.

Aquesta edició especial del TERAFLOP inclou, a més dels seus continguts habituals, les ponències incloses a la JOCS'03 sobre nanotecnologia, genòmica i l'impacte que el CESCA ha tingut en la producció científica del país en aquests 12 anys d'història. El TERAFLOP recull també la descripció dels 30 projectes de major consum des de 1996 fins al maig de 2003. D'aquesta manera, pretenem difondre, no només la recerca que els investigadors realitzen usant la supercomputació, sinó també les aplicacions i usos socials que se'n deriven.

Miquel Huguet, Ph.D.

Barcelona, 30 d'octubre de 2003



“El repte és mantenir el ritme de creixement dels darrers quinze anys”

ANDREU MAS-COLELL, conseller del Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació (DURSI), està exhaurint els últims dies de la seva primera legislatura al capdavant d'aquesta conselleria de nova creació. Que el Govern de la Generalitat decidís crear aquest departament “evidenciava la necessitat que aquestes tres àrees anessin lligades”. Mas-Colell destaca, més enllà de les fites aconseguides en aquests més de tres anys, el ritme de creixement dels darrers quinze anys i es donaria per satisfet si aquest ritme es mantingués en el futur proper. Reconeix que, en alguns aspectes relatius a la societat de la informació, “s'ha estat voluntarista en excés, la qual cosa sempre és millor que s'enfoutiste”. Pel que fa a la recerca, creu que s'ha d'ambicionar a excel·lir en algunes àrees i a tenir visibilitat a Europa. A la universitat, li demana un component de formació més liberal, accessibilitat i més treball.

La posada en marxa l'abril del 2000 del Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació evidenciava l'empena que des del Govern de la Generalitat es volia donar a l'ensenyament universitari, la investigació i la implantació de les noves tecnologies. Després de més de tres anys com a conseller d'aquest Departament, quines fites destacaria en cadascun d'aquests àmbits?

Jo diria que revelava una mica més. Indicava que es veien aquestes tres àrees lligades entre sí, és a dir, que el sistema universitari era central en la investigació i que es tenia una concepció de la societat de la informació com un element essencial d'innovació i, per tant, havia d'estar vinculada a la recerca i la universitat.

Vol que li resumeixi què s'ha fet en tres anys... En l'àmbit universitari

destacaria una fita, la Llei d'Universitats de Catalunya. No sóc dels qui agrada assenyalar documents jurídics com a fites, però en aquest cas crec que no hi ha més remei. També hi afegiria tota una política de professorat nova, basada en els contractes estables, que queda recollida a la Llei.

En recerca hem fet un bon pas endavant en els darrers anys. S'ha intensificat la recerca universitària, s'han creat institucions com ara la Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) i l'Associació de Centres de Recerca de Catalunya (ACER), que inclou alguns centres d'investigació nous, i ens hem posat d'acord amb el govern estatal per impulsar el sincrotró, que en llenguatge polític vol dir que ja està pressupostat.

En societat de la informació diria que hem progressat, amb una política molt afinada a característiques particu-

lars de sectors econòmics i administratius, com pot ser la sanitat i l'ensenyament, i també en els sectors territorials. La banda ampla avui arriba o pot arribar, si els ciutadans volen connectar-s'hi, a un 96% de la ciutadania i s'ha engegat un pla perquè aquesta tecnologia arribi al 100% de la població.

Pel que fa a la despesa en recerca respecte al Producte Interior Brut (PIB), quines previsions hi ha?

Ara estem en un 1,1% i tinc interès en veure quines són les xifres del 2002, que l'Institut Nacional de Estadística publicarà pel desembre, o sigui que estaran fora del debat electoral... Serà interessant conèixer aquestes xifres, perquè ens donaran una visió d'on som. De tota manera, voldria fer la següent reflexió. Allò que realment importa és assolir certs nivells, mentre que el “quan” s'aconsegueixen no

deixa de ser una consideració de segon ordre. Si assolim el 3% de la despesa dos o tres anys més tard de l'esperat té poca importància: el perill és que no hi arribem o que no hi hagi res que no hi arribem o que no hi hagi res que indiqui que ho farem. Si ho aconseguim, serà perquè haurem fet un gran esforç i indicarà que la nostra economia i la nostra societat s'han convertit a la recerca.

Les xifres del percentatge d'R+D respecte al PIB en alguns països europeus són totalment estacionàries, però són països on es fa molta recerca i són xifres més grans que la nostra. En els últims quinze anys, amb un creixement molt important, hem passat d'un 0,6% a un 1,1%. Em conformo si en el futur mantenim els ritmes de creixement que hem assolit en totes les dimensions en els últims 15 o 20 anys. Aquest és el repte: no pas si hi arribem un any abans o més tard.

Com ha de ser la universitat a l'Europa del segle XXI?

A mi m'agradaria una universitat amb les característiques següents. La primera, una universitat accessible a tothom i amb un percentatge de població universitària més alt que l'actual, és a dir, una intensificació del procés cap a la universalització de l'ensenyament superior. A més, amb bones possibilitats d'accés, o sigui, amb un desenvolupament del sistema de beques i crèdits per als estudiants. La segona característica és que la universitat serveixi a les necessitats educatives de la persona al llarg de tota la vida. Això, segurament, demana una menor diferència entre el que és oficial i homologat i el que no ho és. Resumint, a nivell quantitatiu, més accés a la universitat i més educació al llarg de la vida.

Qualitativament, m'agradaria pensar que serem capaços d'introduir i intensificar un component d'educació liberal en els nostres estudis inicials a la universitat. M'explico: a banda del component disciplinar, els coneixements, que són la base de l'ensenyament universitari, hi ha tota una altra sèrie d'habilitats, sensibilitats, capacitats... que haurien d'impregnar la vida acadèmica. Estic parlant de la capacitat de síntesi, d'anàlisi, d'expressar-se o el gust per la lectura, que és la manera com la gent es fa culta. Seria bo

també que desapareguessin aquests cursos on un alumne raonablement eixerit pot passar el curs estudiant dos dies: això hauria de ser impossible. El treball permanent ha de ser indispensable per a la superació del curs. Aconseguir-ho demana una avaluació contínua, en la qual a l'estudiant se li ha de demanar esforç però també se l'ha d'avaluar i dir-li si va pel bon camí. Això implica interacció amb el professor, exàmens parcials, tests de correcció automàtica útils per a l'estudiant, etc. I finalment, hem de fer visibles a Europa els estudis de postgrau, que en algunes dimensions han d'enllaçar amb el món de la recerca.

“S'ha d'ambicionar excel·lir, però no hem de caure en el parany de voler excel·lir en tot.”

Des de l'any 2001 s'ha potenciat la recerca a través, d'una banda, d'accions com les Distincions de la Generalitat per a la Recerca Universitària i l'ICREA i, d'altra banda, de la creació de centres especialitzats d'investigació (ICIQ, CTTC, ICFO...). Quin és l'estat actual de la recerca a Catalunya i quin paper té aquesta a Europa?

Volem que Catalunya tingui presència a Europa i que en algunes àrees científiques sigui capdavantera. Un cop dit això, però, no cal oblidar que els catalans representem un 2% de la població europea i que, per tant, les nostres ambicions han de ser proporcionades. S'ha d'ambicionar excel·lir, però no hem de caure en el parany de voler excel·lir en tot. Hem de fer esforços focalitzats, que és, tanmateix, el que Europa ens demana. Hem d'ambicionar que Catalunya sigui un centre significatiu de producció de coneixement, una societat impregnada per la ciència.

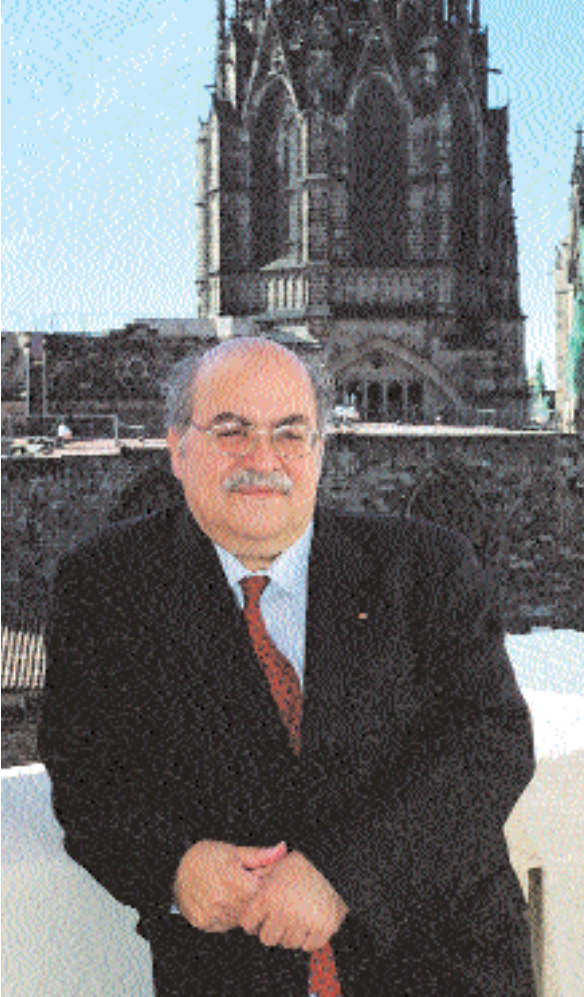
Si ens preguntem a quins països les qüestions científiques són considerades problemes d'interès nacional,

trobem que això succeeix a França, Alemanya, el Regne Unit, Suïssa... Em temo que Itàlia ja no està en aquest grup, tot i que té magnífics científics i institucions. Nosaltres hem d'intentar ser un d'aquests països i això només s'aconsegueix amb un desenvolupament de l'estructura científica, amb una major presència de l'R+D i amb una bona proporció entre la inversió pública i la privada. Això últim no hem d'oblidar: l'excel·lència i la projecció externa de l'R+D no només les aconseguirem mitjançant el sector públic. És totalment indispensable que el nostre món empresarial impulsi el desenvolupament de l'R+D i que el consideri essencial per a la seva activitat econòmica.

Un dels darrers objectius ha estat fer arribar la banda ampla a tot el territori català i crear espais que facilitin als ciutadans tant l'accés a les noves tecnologies i als continguts a la xarxa com l'accés a l'Administració. Sembla que la resposta ciutadana no hagi estat proporcional a aquest esforç.

És possible que de vegades els governs siguin voluntaristes en excés. Però no vull que m'entenguin malament: és millor ser voluntarista en excés que ser *s'enfoutiste*. Ha estat repetidament assenyalat que, sovint, per explicar el nivell d'utilització de les noves tecnologies, la variable essencial no és l'esforç governamental directe, sinó que són variables com el *background* i els nivells d'educació. I per tant, segurament, a mesura que van augmentant aquests nivells, com està passant en el nostre cas, la societat de la informació va endavant. Els preus també són un factor important, tot i que no decisiu. Una reducció del cost ajudaria a progressar, tot i que no espectacularment.

Crec, però, que estem en el bon camí. L'estructura política i administrativa del país ha d'intentar que la possibilitat d'accés arribi a tot arreu. Hem de fer el que estigui a les nostres mans perquè els preus de l'equipament sigui raonable i hem d'assegurar la facilitat d'usar les tecnologies de la societat de la informació a l'escola. Els governs, però, podem fer quelcom més. Un exemple és l'última convocatòria



aquest sentit, el CESCO sempre ha destacat per la seva rapidesa en actualitzar les tecnologies. Des del Govern, la nostra obligació només és demanar que ho faci de la manera més econòmica possible. I com més gent i més entitats se'n puguin beneficiar, millor per al país.

El Punt Neutre d'Internet de Catalunya s'ha consolidat com a centre neuràlgic de comunicacions i actualment hi són presents els majors operadors i ISP a Catalunya. Quina creu que ha estat la contribució del CATNIX al desenvolupament de la societat de la informació?

Ha estat important en molts aspectes. A més dels propis com a Punt Neutre, n'hi ha un de caràcter potser més polític. Recordo que el principi del CATNIX va ser una mica complicat. Hi havia com un núvol que enfosquia els motius de la seva creació, sobre si s'estava creant amb algun tipus de motivació política. Afortunadament, això ha quedat totalment superat per les realitats tecnològiques i l'evidència de la seva utilitat i avui hi participen tots els operadors i alguns dels majors proveïdors d'Internet.

La demanda creixent de recursos de càlcul, tant dels usuaris tradicionals en química teòrica com en d'altres àrees emergents (modelització biomolecular, genòmica...) ha fet que el nombre de treballs en cua hagi augmentat significativament en els últims mesos. Com veu la potència actual disponible respecte a les necessitats dels investigadors i quina hauria d'ésser la seva evolució en el futur?

La longitud de la cua és una magnitud que cal tenir en compte, però hem de ser conscients que no es pot fer desaparèixer del tot, sobretot quan els preus són tan baixos. En el cas del CESCO és bo que ho siguin, però amb aquests preus les cues són inevitables. S'ha d'intentar que no siguin desorbitades, però n'hi haurà.

No m'entenguin, però, negativament. L'oferta de supercomputació del CESCO és essencial per a la recerca.

Hem de procurar que aquesta demanda de serveis es pugui satisfer i que el servei sigui cada vegada millor. Ja anirem fent que la capacitat vagi augmentant. Cal estudiar l'evolució temporal de les cues, veure quin és el temps mitjà d'espera i valorar la importància d'esperar més o menys, ja que hi ha tasques en què és primordial la rapidesa i altres en què no ho és tant. De vegades, les cues es gestionen amb diferents preus.

La Llei d'Universitats de Catalunya parla de la coordinació dels serveis científicotècnics, en especial de les biblioteques i les infraestructures per al càlcul d'altres prestacions i la comunicació, amb l'objectiu d'obtenir el màxim aprofitament dels equipaments de les universitats. En aquest marc, quin paper hauria de tenir el Centre de Supercomputació de Catalunya? Com han d'evolucionar els seus serveis?

El CESCO té en el seu Consorci a totes les universitats públiques catalanes i això li dona un paper important, com a mínim d'assessor tècnic i possiblement de catalitzador per a iniciatives en el món de la societat de la informació, o de coordinació entre les diferents universitats. Per exemple, en el Consell Interuniversitari de Catalunya s'acaba de crear una comissió d'informàtica per estudiar temes que generin iniciatives d'execució conjunta entre les universitats. El CESCO hauria de poder ajudar en aquesta estructura, tal com ja ha fet en els darrers anys. Que el CESCO i el Consell Interuniversitari de Catalunya col·laborin serà beneficiós per a tothom. ■

“Hem d'ambicionar que Catalunya sigui una societat impregnada per la ciència.”

de formació de personal investigador, que es va fer en primera instància mitjançant l'Administració Oberta de Catalunya (AOC), amb la voluntat de donar una petita empena a un col·lectiu prou qualificat, perquè s'acostumin a usar aquesta nova via tecnològica d'accés a l'Administració. L'important és que s'ha rebut, a través de l'AOC i sense cap incidència, el mateix nombre de sol·licituds que en anys anteriors: 600. D'aquests 600 investigadors, segur que n'hi havia molts que ja usaven l'AOC, però per a d'altres haurà estat la manera d'introduir-los en aquest tipus de serveis en línia.

Fruit del Pla d'innovació de Catalunya 2001-2004, enguany l'Anella Científica, consolidada com a eina al servei de la recerca que es fa a la universitats i als centres d'investigació, s'ha obert també a les empreses que necessiten d'aquest entorn competitiu per desplegar nous serveis i aplicacions. Quin ha de ser el futur d'aquesta xarxa?

En el futur, les comunicacions amb gran capacitat de transmissió de dades seran absolutament essencials. Per estar al dia, cal anar un pas endavant. En



L'impacte del CESCOA en la producció científica

Miquel Duran

Departament de Química i Institut de Química Computacional
Universitat de Girona

Poc després que a mitjan de la dècada dels vuitanta Kroto i Smalley descobriessin la molècula de futbol·lè, superordinadors d'arreu del món havien començat a treure fum (i encara en treuen) a instàncies de químics computacionals per predir les seves propietats estructurals i de reactivitat. Avui els derivats del futbol·lè constitueixen un camp apassionant d'estudi tan experimental com teòric. Més endavant, quan l'any 1992 es va descobrir que el cometa Shoemaker-Levy 9 es dirigia cap a Júpiter per estavellar-s'hi, els ordinadors del Pittsburgh Supercomputing Center van posar-se a treballar de valent per predir com seria el xoc. Aquests dos exemples mostren com la simulació d'experiments és una nova manera d'entendre un laboratori i que a vegades competeixen amb els experiments reals o, senzillament, els substitueixen. Només cal fixar-se en la relació de projectes i resultats de qualsevol centre de supercomputació.

Un exemple de la contribució de les simulacions numèriques a una ciència de qualitat es troba en la concessió del Premi Nobel als Prof. J.A. Pople i W. Kohn el 1998; aquests dos científics estan íntimament lligats al desenvolupament de nous mètodes computacionals per a l'estudi de l'estructura i reactivitat molecular. El primer, pare del programa Gaussian, i el segon, pare de la teoria del funcional de la densitat —dos dels pilars que sustenten la comunitat de la química teòrico-computacional.

La qualitat de la recerca pot mesurar-se de diverses formes: en primer lloc, pel nombre de publicacions científiques en revistes solvents amb censor (*referee*). En segon lloc, pel seu factor d'impacte (rellevància mitjana dels articles de cada revista),

Taula 1. Àmbits de coneixement dels articles HCP fets per investigadors del DGT.

Disciplina	Nombre d'articles	Nombre total d'articles a Espanya	Nombre d'articles teòrics (química)	Posició de l'article més citat del DGT
Física	7	291	–	24
Química	15	182	35	25

Taula 2. Àmbits de coneixement dels articles HWP fets per investigadors del DGT.

Disciplina	Nombre d'articles	Nombre total d'articles a Espanya	Nombre d'articles teòrics (química)	Posició de l'article més citat del DGT
Optics & Acoustics	1	11	–	7
Chemistry	2	11	2	4
Chemistry and Analysis	4	22	4	2
Organic Chemistry/Polymer Science	3	19	3	4
Physical Chemistry/Chemical Physics	3	19	9	8
Inorganic & Nuclear Chemistry	2	17	2	3

publicat al *Journal of Citation Reports*. I finalment, per la rellevància efectiva que ha tingut cada publicació, mesurada en el nombre de cites rebudes (proporcionada per la *Science Citation Index*). Aquesta valoració de la qualitat de la recerca, sense estar exempta de controvèrsia, és àmpliament acceptada per la comunitat científica.

Dur a terme un estudi sistemàtic de tots els investigadors que fan servir els serveis de supercomputació del CESCOA és una tasca feixuga. Per tant, per poder simplificar l'anàlisi de la influència del CESCOA en la producció científica catalana, s'ha agafat un conjunt representatiu dels seus usuaris, format per aquells que han obtingut la Distinció per a la Promoció de la Recerca de la Generalitat de Catalunya, els que formen la Comissió d'Usuaris de Supercomputació i els que lideren els 10 projectes de més consum. En total, s'han considerat 20 químics, 5 físics i 6 investigadors d'altres disciplines que fan servir simulacions numèriques (anomenem aquest grup DGT).

La qualitat de les publicacions

Fa pocs anys va aparèixer una relació compilada per Le Bail (1) sobre els químics significativament citats d'arreu del món (amb més de 500 cites rebudes) fins al 1997. Dels 20 químics del DGT, 8 ja hi apareixen; els primers ocupen els llocs 3.719, 4.086 i 4.997. D'altra banda, la majoria d'investigadors considerats apareixen també com a "científics altament citats" en els *Essential Science Indicators* de l'Institute for Scientific Information (ISI) alguns anys després, a mitjan del 2003; a més, s'hi constata la incorporació d'investigadors que han obtingut la Distinció per a la Promoció de la Recerca en la categoria de joves investigadors, que encara no apareixien a la compilació de Le Bail (ara entre un total de 5.618 científics, on el nombre de cites requerides varia segons l'àrea de treball).

La *Science Citation Index* també proporciona informació dels articles publicats i les referències que s'hi fan. Segons aquesta font secundària, el nombre d'articles publicats en el

període 1991-2002 pels físics i químics del DGT és de més de 2.000 (uns 1.500 de químics), fet que dona compte de la gran quantitat de feina feta. D'aquests, la immensa majoria corresponen a articles en revistes considerades com les millors en la seva especialitat. Per exemple, per a la química teòrica 9 són a *Angew. Chemie*, 4 a *Chem. Rev.*, 77 al *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 al *J. Chem. Phys.* i 157 al *J. Phys. Chem.* El nombre de citacions per article publicat oscil·la entre 9 i 20, i hi influeix la vida de la publicació i les cites esperables de la revista on s'ha publicat. D'aquests articles alguns són especialment citats: del DGT; en L. Torner (294) i en S. Olivella (255) són autors dels dos articles més citats (excloses autocites). A més, hi ha alguns articles amb més de 100 cites, i més de 30 articles que superen les 50, fet que mostra l'impacte que tenen en el seu camp científic.

El mapa d'excel·lència en física i química a Espanya (1981-2000): les cites rebudes

Les dades anteriors constaten la qualitat de la recerca dels investigadors del DGT. Per analitzar-la en comparació amb la d'altres investigadors, analitzem a continuació les dades proporcionades per un estudi bibliomètric sobre l'excel·lència en física i química a Espanya durant el període 1981-2000 (2). Aquest estudi conclou que els investigadors catalans han produït molts d'articles d'excel·lència i que darrerament hi ha hagut un increment de la participació dels grups catalans en l'excel·lència investigadora. També constata l'emergència de nous centres de recerca, per exemple les noves universitats petites.

En aquest estudi es va considerar com a Highly Cited Paper (HCP) tot document que fos citat, com a mínim, més de 10 vegades la mitjana de cites de la seva subàrea temàtica. Igualment, es va definir com a Hot Warm Paper (HWP) tot document publicat entre 1997 i 1999 que, des del moment de la seva publicació fins al 2000, hagués rebut un 10% del total de cites de la seva àrea. En total, es van considerar 473 articles HCP i 88 articles HWP.

Dels articles HCP (Taula 1), 7 pertanyen a autors del DGT del camp de la física (1 de *Physics*, 2 d'*Applied Physics* i 4 d'*Optics and Acoustics*). D'una altra banda, uns 35 articles HCP es poden considerar de química teòrica i computacional. D'aquests, 15 tenen autors del DGT i 2 més tenen com autors membres de diversos projectes del CESCO. En total, doncs, en física i química 24 articles són escrits per unes 15 de les persones del DGT o que fan càlculs al CESCO. Pel que fa referència només a la química teòrica, un 50% de la producció d'excel·lència correspon a investigadors directament relacionats amb el CESCO.

Dels 473 articles HCP, en el rànquing absolut de cites la posició 23 correspon a un físic del grup (L. Torner, UPC), amb 234 cites rebudes, i la posició 24 correspon a un químic, amb 233 cites (S. Olivella, CSIC). Amb 179 cites, al lloc 50 es troba un article d'un autor no considerat, però que lidera un dels projectes del CESCO (C. Jaime, UAB). Més endavant, als llocs 68 i 70, amb 159 i 158 cites hi ha dos articles més (L. Torner, UPC i S. Álvarez, UB).

D'un total de 88 articles HWP (Taula 2), n'hi ha un de física del grup DGT. A més, n'hi ha 21 que es poden considerar de química teòrica, i d'aquests 14 corresponen a autors del DGT. És remarcable que, excepte a *Physical Chemistry*, tots els articles HWP de química teòrica corresponen a investigadors del DGT.

En relació amb la fracció d'articles de química teòrica respecte del total a Espanya, es passa d'un 50% dels HCP (17 sobre 35) a un 70% dels HWP (14 entre 20), és a dir, en els darrers anys estudiats s'incrementa la participació dels autors del grup DGT en el conjunt d'articles de química teòrica. Una anàlisi de l'afiliació dels articles mostra que, a diferència dels HCP, als HWP hi apareixen articles de

les universitats anomenades perifèriques (URV i UdG). De fet, aquestes universitats deuen en bona part la seva aparició al mapa de la recerca d'excel·lència en física i química als grups de química teòrica. És ben probable que l'existència del CESCO hi hagi ajudat.

Consideracions finals

El paper dels centres de supercomputació ha anat evolucionant al llarg del temps. Però la tasca fonamental, que és proporcionar capacitats de càlcul que individualment no són assumibles, no ha variat pas. El paper del CESCO és fer possible però també fer fàcils les simulacions als investigadors catalans. Per tal que la qualitat de la recerca dels seus usuaris es mantingui i si pot ser millori, és bo que el CESCO continuï la col·laboració amb d'altres centres de supercomputació, que mantingui els programes mobilitat i que educi els investigadors en treure el màxim rendiment dels recursos.

Vint persones relacionades amb el CESCO han obtingut la Distinció a la Promoció de la Recerca de la Generalitat de Catalunya. Algunes han obtingut la Medalla Monturiol, el Premi de la Fundació Catalana per a la Recerca, el de la Real Sociedad Española de Química, el Solvay o el Salvat. Alguns usuaris tenen càrrecs de molta rellevància a l'administració autonòmica catalana. Si ajuntem això amb el fet que hem mostrat que un col·lectiu significatiu d'usuaris del CESCO té un elevat nombre de publicacions, les té en revistes molt ben considerades, és altament citat, i apareix en un mapa d'excel·lència espanyol, tant en el període 1981-2000 com en els darrers anys, podem concloure que el CESCO, el centre de supercomputació català, hi deu tenir alguna cosa a veure. Una influència evidentment positiva. ■

REFERENCES

(1) Le Bail, A. "ISI's 10858 most cited chemists", <http://pcb4122.univ-lemans.fr/1000chimistes.html> (accedit el setembre de 2003).

(2) L. Rovira, J. Cadefau, M. Duran, X. Espluga, D. Jou, A. Llobet i P. Senra, "L'Excel·lència en física i química a les universitats espanyoles", *Catalunya Recerca* 3 (2003), p. 16-17.



Single Wall Carbon Nanotube Solubility and Novel C₆₀ Materials

Michael Bendikov and Fred Wudl

Department of Chemistry and Biochemistry

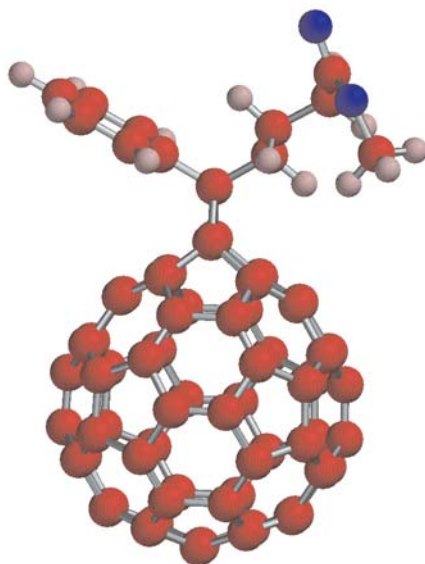
Exotic Materials Institute

University of California, Los Angeles, California

One of the great challenges of modern science is how to fabricate and manipulate materials and devices at the molecular scale. For example, nowadays most commercial semiconductor technologies (such as standard MOS technology) use bulk material properties in order to produce electronic circuits. Also current lithographic methods used in production of microchips may only operate with structures of ~200 nm or more in size. Going below this limit requires new experimental, not currently in production, techniques. Indeed, recently, there has been an explosion of research on the nanoscale behavior (nanoscale is defined as objects of 1-100 nm in length). Nanoscience and nanotechnology involve studying and working with matter on an ultra-small scale (a single human hair is around 80,000 nm in width). Nanoscience is an interdisciplinary field of sciences which in the next 10-20 years is expected to have great impact on technology and stretches across the whole spectrum of science, influencing medicine, biology, physics, engineering, chemistry etc. Nanotechnology which is mostly studied now includes molecular electronics, nanocrystalline materials, NEMS, nanoparticles, quantum dots and nanotubes. From these applications we will discuss only nanotubes and their smaller counterparts, fullerenes.

An unique character of nanoscience is that it creates devices through "bottom-up" instead of "top-down" approach and major problem of nanoscience is how we can study (observe) the nanoobjects. Another reason for the explosion in nanoscience, starting from the late 90's is the developments in the 80's of different microscopy types, such as STM, AFM, SEM and TEM. They

provide the "eyes" and "fingers" for nanoscale manipulation and measurements. Recent progress in high performance computers also allowed highly sophisticated computer simulations which are essential to enhance our understanding of the processes occurring on the nanoscale regime, as well as to design "tailor-made" materials.



Structure of chemically modified fullerene, 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C₆₀ (PCBM), which is used in plastic solar cells (organic photodiodes), which is the most promising applications of fullerenes.

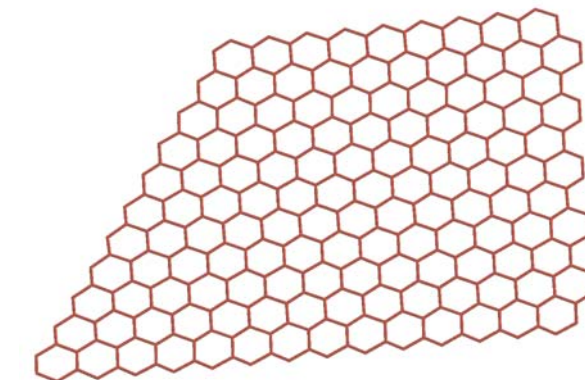
The most abundant single carbon-carbon bond is about 0.154 nm long and most other chemical bonds are shorter than 0.25-0.30 nm. Thus, molecules are generally less than a nm and we study them in chemistry. Condensed matter physics deals with continuous solids which much longer than 100 nm length-scale. Nanoscience deals with the in-between meso-world. Nanoword it is a lot of (usually more

than hundred) atoms, however, it is significantly smaller than the wavelength of visible light and any micro-device.

As different types of microscopy are a breakthrough which opened nanoscience from a technological direction, the parent fullerene (C₆₀) might be considered as introducer of nanoscience from a chemical direction. C₆₀ is a special high symmetry carbon cluster with a diameter of ca. 0.7 nm. Its spherical π -electron surface has provided scientists and engineers with an unprecedented fundamental building block with many promising electronic, magnetic and optical properties. However, it is only sparingly soluble in most common solvents, which prevents utilization of its unusual properties. It is imperative that the cluster be derivatized (functionalized) to be incorporated into most familiar solids for materials science applications. Great progress has been made in chemical modification of C₆₀, producing compounds with modified properties and greater solubility, which opens up possibility for its technological use. However, addition and cycloaddition reactions are the only synthetic methods available to functionalize C₆₀. Semiconducting, magnetic and superconducting properties of unmodified buckminsterfullerene have been thoroughly investigated. After nearly 20 years of fullerene research, there are only two areas where functionalized fullerenes have had an impact: plastic solar cells and optical limiting glasses, with lesser applications in polymeric materials and fullerene-modified traditional materials. Real applications of fullerenes still have to be discovered, but few exist now and one of the important outcomes of intensive studies of fullerenes is that it opened the road to nanotubes.

Carbon nanotubes are one of the most commonly mentioned building blocks of nanotechnology. One of the major classifications of carbon nanotubes is into single-walled (SWNTs), which have a single cylindrical wall, and multi-walled (MWNTs), which have cylinders within cylinders. SWNT can be represented as an infinite tube of carbon hexagons (or two dimensional graphene sheet rolled into a tube) with open ends or capped by half-fullerene-like ends. They are grown now by several techniques in the laboratory and are from 0.7 nm up to few nanometers in diameter and several microns long. The detailed mechanisms responsible for nanotube growth are still not fully understood and computer modeling is playing an increasing role in understanding of this important process. The aspect ratio is very high and can be up to 10,000. The beauty of the nanotubes is that they possess all properties of nanoobjects, yet they can be treated as molecules.

SWNT can be metallic or semiconducting just depending on how a graphene sheet was rolled and this offer amazing possibilities to create future nanoelectronics devices and circuits. Due to the tubular structure and since all carbon atoms are three coordinated in the nanotube, all chemical bonds in carbon nanotubes are stronger than in other organic compounds. As a result, nanotubes exhibit extraordinary mechanical properties: the Young's modulus is



Example of graphene sheet.

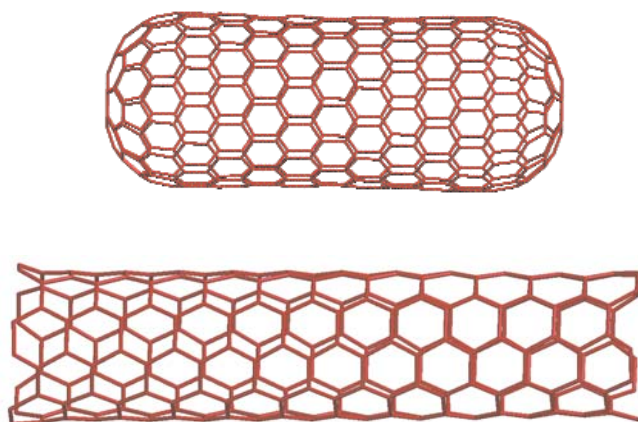
over 1 Tera Pascal. It is comparable to diamond. The estimated tensile strength is 200 Giga Pascal (about one hundred times stronger than steel) and electrical conductivity claimed to be similar to copper. These properties are ideal for reinforced composites and nanoelectromechanical systems (NEMS). However, despite the extraordinary promise of carbon nanotubes, their realistic application in materials and devices has been hindered by processing and manipulation difficulties.

As in the case of fullerenes, chemical modification of nanotubes should be important to design of new materials. However, again, solubility is probably the main issue. The principal initial challenge was to make the carbon nanotubes soluble in water and the solvents of traditional organic chemistry. In order to do this it was necessary to defeat the huge van der Waals binding energy that nanotubes have when they align side to side, estimated to be roughly 12 kcal/mol for

each nm of contact length. This is such a large cohesive energy that the tubes are invariably found to be assembled in close packed "ropes," hundreds of tubes in cross-section, and many microns in length. Much progress was made in nanotube solubilization in recent years and today methods exist which allow to process nanotubes from solution. One way of making a nanotube interact with something else is to modify it chemically. This is being explored not just for composite applications but also for a variety of other applications, such as biosensors. Another application of nanotubes which was developed in our group is a nanotube polarizer. This device transmits polarized light anisotropically using aligned nanotubes and taking advantage of their high aspect ratio.

The main long-term applications of nanotubes will probably be as advanced materials; however, wider applications are also expected. Nanotubes are already being shipped on the tip of atomic force microscope probes to enhance atomic-resolution imaging. Nanotube-based chemical and bio-sensors should be on the market soon. The thermal conductivity of nanotubes shows promise in applications from cooling integrated circuits to aerospace materials. The versatility of nanotubes does suggest that they might one day rank as one of the most important materials ever discovered; however, challenges are still high.

In conclusions, up to now we have seen quite a lot of nanoscience, but little nanotechnology and in next years we will see how nanotechnology participates in our everyday life, similar to semiconductor technology 50 years ago. ■



Structure of (up) (14,0) "zigzag" nanotube which has semiconductor bandgap and (down) (6,6) "armchair" nanotube, which has metallic bandgap.



Small Is Different Physics and Chemistry in the Non-scalable Regime

Uzi Landman

School of Physics

Georgia Institute of Technology, Atlanta

Investigations of finite aggregates of small sizes and reduced dimensionalities, exhibiting discrete quantized energy level spectra and specific structures and morphologies, open avenues for systematic explorations of the physical factors and unifying principles that underlie the transition from the atomic and molecular domain to the condensed phase regime. Such behavior, where the properties of a system do not scale with its reduced physical size, but rather where *Small is Different* in an essential way that can not be deduced through extrapolation from knowledge of bulk behavior, is emergent in nature.

Identification and understanding of the microscopic origins of such *emergent phenomena*, that show behavior on a larger scale than that characterizing the interactions between the elementary components, and where the exhibited behavior is characteristic of the assembly of particles rather than being a property of the individual constituents, are of fundamental importance for elucidation of the principles and physical mechanisms that govern the behavior of materials in the nanoscale regime. These principles include: (a) A hierarchy of *self-assembly*

routes—that is, formation of nanostructural units from atoms and molecules and self-organization of such units into higher-level structures, such as superlattices; (b) *Self-selection* of size and shape, such as that underlying the observation of “magic-number” cluster sequences; (c) Enhancement of the role of fluctuations, particularly for fluids of highly reduced dimensions.

Gaining insights into the nature of physical and chemical systems of highly reduced sizes, and developing experimental and theoretical methodologies aimed at probing, manipulating and controlling such systems on the atomic and molecular level, are among the major challenges of current basic interdisciplinary research. Furthermore, these investigations are of great potential relevance to technological developments that aim at exploitation of the novel properties of materials at the nanoscale. Computer-based theoretical modeling and simulations play an increasingly important role in modern condensed matter physics, chemistry, materials science, and biology. In particular, such studies, that may be called *computational microscopies*, allow explorations of complex phenomena with refined res-

olution in space and time. To further discuss and illustrate the above physical and methodological issues, we present results obtained through large-scale simulations of the following systems and phenomena:

- Formation mechanisms, mechanical response, quantized electric conductance, and chemical properties of metal and semiconductor nanowires and their interconnections **(1)**, see Figure 1.
- Nanotribological processes **(2)**, layering transitions of highly confined liquids, and control of friction through atomic-scale modifications of lubricated junctions, as well as via atomic-scale external directional modulations, see Figure 2.
- Generation, stability, and breakup of nanojets **(3)**, and development of a stochastic Navier-Stokes approach (the so-called Stochastic Lubrication Equation, or SLE) that extends the range of validity of the hydrodynamic formulation to the molecular-scale, see Figure 3.
- Nanocatalysis by small gold and palladium clusters **(4)**, and the development of guidelines for atomic-scale control of catalytic activity, see Figure 4.
- Charge transport in DNA **(5)**, gated by the diffusive motion of hydrated counterions, see Figure 5. ■

REFERENCES

- (1)** (a) U. Landman et al., “Microscopic Mechanisms and Dynamics of Adhesion, Microindentation and Fracture”. *Science* 248, 454 (1990). (b) U. Landman et al., “Metal-Semiconductor Nanocontacts: Silicon Nanowires”. *Phys. Rev. Lett.* 85, 1958 (2000).
- (2)** B. Bhushan, J.N. Israelachvili, U. Landman, “Nanotribology: Friction, Wear and Lubrication at the Atomic Scale”, *Nature* 374, 607 (1995); J. Gao, W.D. Luedtke, and U. Landman. “Friction Control in Thin-Film Lubrication”, *J. Phys. Chem. Chem. B* 102, 5033 (1998); J. Gao et al., *Tribol. Lett.* 9, 3 (2000).
- (3)** M. Moseler and U. Landman. “Formation, Stability and Breakup of Nanojets”. *Science* 289, 1165 (2000).
- (4)** A. Sánchez et al., “When Gold is not Noble: Nanoscale Gold Catalysts”. *J. Phys. Chem. A* 103, 9573 (1999); S. Abbet, U. Heiz, H. Hakkinen, and U. Landman. “CO Oxidation on a Single Pd Atom Model Catalyst”. *Phys. Rev. Lett.* 86, 5950 (2001); M. Moseler, H. Hakkinen, U. Landman, 89, 033401, (2002); H. Hakkinen et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 1297 (2003).
- (5)** R.N. Barnett, C.L. Cleveland, A. Joy, U. Landman, and G.B. Schuster. “Charge Migration in DNA: Ion-Gated Transport”, *Science* 294, 567 (2001).

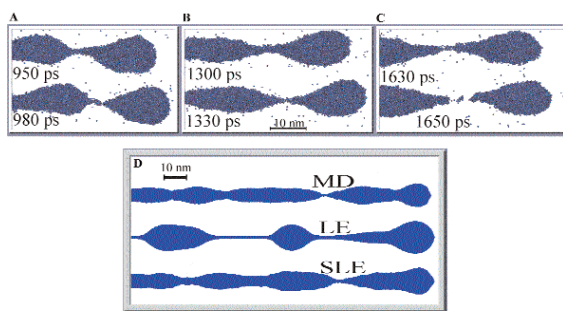
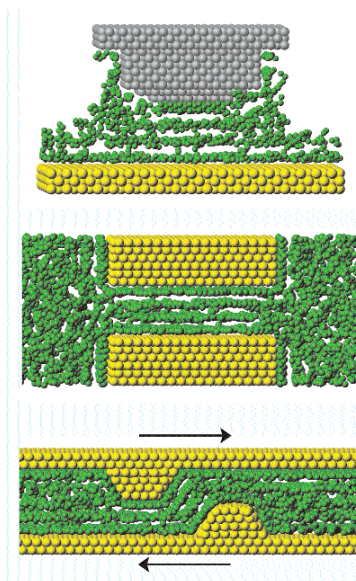
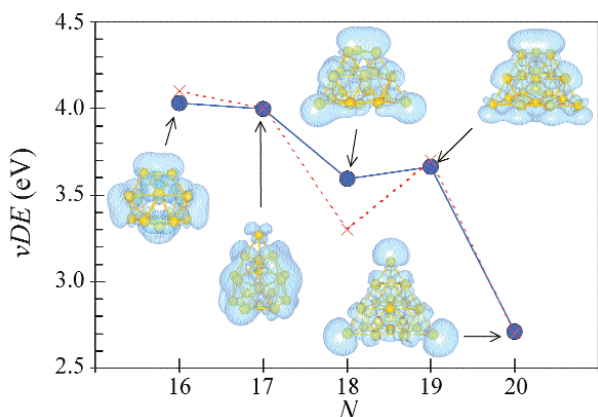
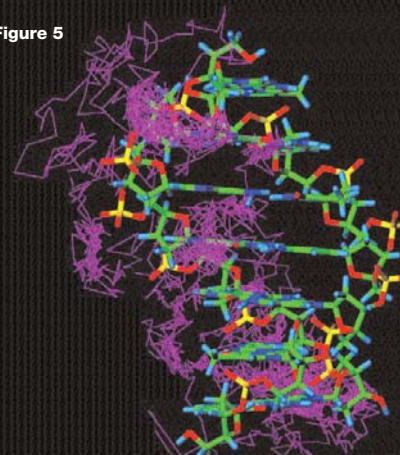
Figure 1**Figure 3****Figure 2****Figure 4****Figure 5**

Figure 1. A sequence of atomic configurations (starting from the top left corner and going from left to right in each row), taken from room-temperature molecular dynamics simulations (see Ref. 1 a), predicting the formation of a gold nanowire through the elongation of the contact between a nickel tip (red atoms) and a gold surface (the topmost layer in yellow, the second layer in blue, and so on).

Figure 2. Atomic configurations taken from molecular dynamics simulations (see Ref. 2), illustrating layering of liquid hexadecane (green) confined by: top — a nickel tip (gray) and a gold surface (yellow); middle — two parallel gold surfaces; bottom — two gold surfaces with pyramidal nanostructures.

Figure 3. Atomic configurations taken from molecular dynamics simulations (see Ref. 2), illustrating layering of liquid hexadecane (green) confined by: top — a nickel tip (gray) and a gold surface (yellow); middle — two parallel gold surfaces; bottom — two gold surfaces with pyramidal nanostructures. Frames (A-C): atomic configurations taken from molecular dynamics (MD) simulations (see Ref. 3), illustrating breakup scenarios of a droplet from a nanojet made of propane molecules (in blue). The geometry of the most often occurring break-up configuration, with two cones joined at their apices, is depicted in (B). The results shown in frame (D) correspond to: top — a coarse-grained illustration of the MD result; middle — configuration obtained

from a deterministic hydrodynamic formulation (that is, the lubrication equation — LE), exhibiting the development of an elongated thread that is not found in the MD simulations; bottom — configuration corresponding to the stochastic hydrodynamic formulation (SLE), illustrating that the incorporation of stochastic fluctuations in the hydrodynamic continuum description leads to close correspondence with the atomistic MD result.

Figure 4. Electronic properties and nanocatalytic activity of negatively charged Aun clusters, made of $n = 16, 17, 18, 19,$ and 20 atoms, left to right, respectively (B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, to be published). The blue dots correspond to results obtained through density-functional

theory calculations of the vertical detachment energy (vDE — the energy to remove the excess electron), and the values marked by X represent measured results. Also shown are the optimal structures of the clusters, with superimposed contour surfaces of the highest-occupied-molecular-orbital (HOMO) occupied by the excess electron. The anion cluster with 20 gold atoms is characterized by localization of the excess electronic charge at the low-coordination corner sites, and by the lowest detachment energy. These properties correlate with a predicted high catalytic activity of the cluster in the oxidation of carbon monoxide by oxygen leading to formation of carbon dioxide. In contrast, in the gold cluster anion with $n=16$ the ex-

cess electron is delocalized and the vDE is relatively high, resulting in absence of catalytic activity.

Figure 5. Trajectory of a sodium counterion (purple) is shown superimposed on a short nucleobase sequence of DNA. The trajectory is taken from a 1.6 nano-second MD simulation, and it illustrates the high mobility of the counterions. In the simulation the seven base-pair duplex DNA sequence was immersed in water with 12 sodium counterions. Configurations obtained from the MD simulations were used in density-functional calculations of the properties of ionization holes in DNA, leading to formulation of an ion-gating model for the migration of such holes in DNA, see Ref. 5.



Fullerenes, Nanotubes and Related Nanostructures: A Paradigm of Nanotechnology

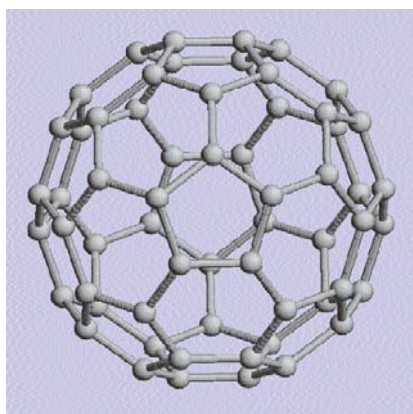
Eduardo Hernández

Institut de Ciència de Materials de Barcelona

CSIC

The discoveries of fullerenes and nanotubes, both of which took place in close succession in the mid 1980s and early 1990s, have marked the start of scientific revolution in the fields of physics, chemistry and materials science, and have greatly contributed to bringing nanotechnology to the attention of scientists, technocrats and even the general public. Few in the scientific community had dared to imagine that so extensively-studied an element as carbon could still hide secrets of this calibre. Furthermore, soon after these discoveries it was realised that these fascinating novel materials had many interesting properties, not always present in other more conventional forms of carbon, and these properties conferred to them an immense scope for technological applications. Today, there is probably not a single university web page in the world where you cannot find a picture of a fullerene or nanotube lurking somewhere, and this in itself testifies to the interest these nanostructures have generated.

Fullerenes are closed cage-like structures which contain hexagonal rings of carbon, as found in graphite, but in order for these structures to be closed, they must also contain exactly twelve pentagons, which curve the structure so that it folds and closes on itself. C_{60} , the most famous of the fullerenes, looks exactly like a football, only it has a diameter of less than 1 nm (10^{-9} metres). Each of the twelve pentagons is surrounded by five hexagons, and there are twenty hexagons in total. The fullerenes were discovered by chance in 1985, when a team of British and American scientists were trying hard to synthesise chains of carbon atoms, which they thought could exist in space, and



The structure of the Buckminsterfullerene isomer of C_{60} .

could be responsible for certain unaccounted-for spectral lines in the radiation received in Earth. When analysing the product of their synthesis experiments in a mass spectrometer they found that many carbon clusters of different sizes were obtained, but for clusters with sizes larger than 20-30, amazingly, all clusters had an even number of carbon atoms, and the cluster of size 60 seemed to be specially stable. By appropriately tuning the conditions of their experiments they were able to obtain essentially C_{60} alone, which again confirms the special stability of this cluster size. It was when trying to understand why this size was so favoured, that these scientists came up with the proposal of the C_{60} structure known as Buckminsterfullerene, in honour of Buckminster Fuller, the famous American architect and mathematician. The Buckminsterfullerene structure of C_{60} was confirmed some years later, by a German research team, which was able to synthesise C_{60} in sufficient quantities as to form fullerite, a molecular solid of C_{60} clusters, and identify the structure using crystallographic techniques. In 1996 Prof. Harry Kroto,

from Sussex University in England, and Profs. Richard Smalley and Robert Curl, from Rice University in the United States, were awarded the Nobel Prize in Chemistry for the role they played in the discovery of C_{60} and the fullerenes.

Fullerenes immediately attracted a great deal of attention to themselves, and many scientific teams around the world started performing experiments or conducting theoretical studies to better understand and characterise these novel structures. And it was in this way that fullerenes lead to the subsequent discovery (or re-discovery, in fact) of carbon nanotubes. These were found in the carbon soot that resulted from a fullerene synthesis experiment, when this was observed in a transmission electron microscope by the Japanese scientist Sumio Iijima, although it appears that nanotubes had previously been observed as early as in 1975 by another Japanese scientist working in France, Morinobu Endo. Nanotubes are tubular structures, made of seamlessly rolled-up graphene layers (graphene). They come in two types: multi-wall nanotubes, consisting of several graphene layers, which can be several nanometers in diameter, or single-wall, with a diameter typically between 1 and 2 nm (though smaller and larger diameters have also been observed). In either case their length is much larger than their diameter, so they are essentially one-dimensional structures. Nanotubes were yet another surprise that carbon kept hidden (or at least not fully disclosed), although now it is known that nanotubes can be made of other materials forming layered structures similar to graphite, such as BN, WS_2 , MoS_2 , Bi, etc. However, it is still the case that carbon nanotubes, especially single-wall

ones, are the focus of attention of scientists working in this field.

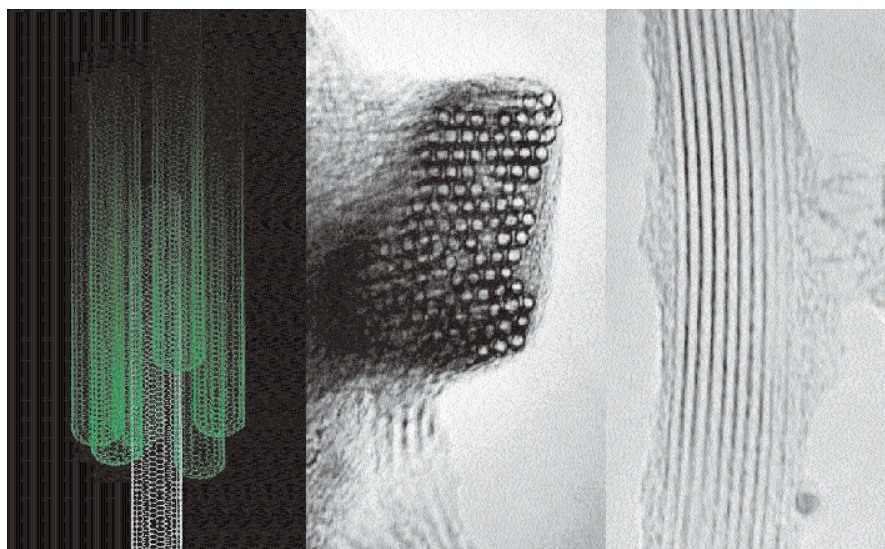
Single-wall carbon nanotubes have many fascinating properties, the first of which is their structure. The length of a nanotube is typically much larger than its diameter, and thus nanotubes are essentially quasi-one dimensional systems. Furthermore, a graphene layer can be rolled-up to form a cylinder in a number of different ways, and the structure that results can be chiral or achiral (superposable onto its mirror image). Depending on its rolling pattern and diameter, a nanotube can be metallic or semiconducting, and yet we are always talking of the same material! This metallic/semiconducting behaviour was predicted theoretically in the early days of nanotubes, well before it was confirmed by experiments. The experiments which confirmed these theoretical predictions, performed using a scanning tunnelling microscope by the group of Cees Dekker at the university of Delft, in Holland, constitute one of the most impressive series of experiments probing the nanoscale yet reported in the literature. The scanning tunnelling microscope was used in two different ways. Firstly, with its nanoscale tip held above a previously located nanotube, the microscope was used to record the tunnelling current between the tip and the nanotube, as a function of the applied voltage. This provides a direct measurement of the electronic density of states of the nanotube, from

where it can be deduced if the nanotube in question was a metallic or a semiconducting one. Secondly, the scanning tunnelling microscope was used to obtain an atomically resolved image of the nanotube for which the electronic density of states had been previously observed. Within the uncertainty limits of the experiment, it was possible to fully confirm the theoretical predictions made on the correlation between electronic properties and structure in single-wall carbon nanotubes.

The ever increasing trend of miniaturisation in electronics has already pushed the limits of technology down to the micrometer scale, and far from diminishing, this trend is steadily pushing further towards the nanometer scale. Because of their high aspect ratio (quotient of length over diameter), and their nanometer diameter, metallic nanotubes can be regarded as essentially one-dimensional conductors, and this makes them ideally suited as components of nanoscale electronic devices. Furthermore, it turns out that the electronic properties of nanotubes are sensitive to the chemical environment in which the nanotubes find themselves, and this has brought about the possibility of constructing chemical sensors based on nanotubes. Nanotubes can also be made to emit electrons from their tips when placed in an appropriately directed electric field, and this has led to the fabrication of flat panel displays based on nanotubes.

But the electronic properties of nanotubes are not the only ones that make them interesting. The carbon-carbon bond in a graphene layer is probably the strongest chemical bond in an extended system in nature, and, since nanotubes are nothing but rolled-up graphene, this results in extraordinary mechanical properties; in fact, the Young's modulus of carbon nanotubes is the highest that has ever been measured for any material, other than graphite itself. This brings about the possibility of using nanotubes to obtain highly resistant lightweight composite materials, which could be useful for coating many things, from spacecrafts to bullet-proof jackets.

This is but a short list of the potential applications of nanotubes, many of which have been demonstrated at the level of laboratory prototypes, and there are probably many more to come in the future. However, the main hurdle to be overcome before nanotubes and related structures can be effectively exploited in technological applications is the cost of their production. At present, the existing synthesis techniques are too expensive, have too little yield and specificity to be commercially viable. A great deal of research effort is devoted to obtain a better understanding of the growth mechanisms of nanotubes, so that better and more effective synthesis techniques can be found, which will clear the road to industrial applications of nanotubes. ■



Single-wall carbon nanotubes tend to arrange themselves in ropes or bundles, which can include several tens of nanotubes, as shown in this figure. The left panel shows an idealised view of a carbon nanotube bundle showing the tips of the individual tubes. The other two panels show experimental images of real nanotube bundles obtained from high resolution transmission electron microscopy. In the central panel, the plane of focus of the microscope cuts perpendicularly through the length of the bundle, so its cross-section can be observed. As can be seen, the tubes in the bundle are arranged in a triangular lattice, and they all have similar diameter, which is in the range of 1.4 nm. The right panel shows an image in which the plane of focus of the microscope contains the nanotube bundle, so a lateral view of the bundle and its tubes can be observed.



Are Single-Molecule Magnets Potentially Nanomagnets?

Eliseo Ruiz Sabín

Departament de Química Inorgànica
Universitat de Barcelona

During the last years a new interdisciplinary field has appeared, focusing its interest on nanoscale objects. The size of the systems involved must be of the order of nanometers, that corresponds to the medium-sized molecules. Thus, usual molecules with biological interest are too large and bulk materials widely employed for their physical properties are also excluded. Nevertheless, the limits of the size are in some cases not strictly fulfilled and some studies with antibodies and viruses are, for instance, also considered in the field of Nanotechnology. The main goal in this area is to be able to manufacture molecules with properties analogous to those of objects that we employ commonly. Hence new terms such as nanotubes, nanoengines, molecular electronics, molecular machines or nanomagnets among others are now employed commonly by biologists, chemists and physicists.

Magnetism is one of the fundamental properties of matter that is related to the presence of unpaired electrons in the atoms, generally quantified at the microscopic scale with a magnitude called spin. In the field of Magnetism, during decades the studies using molecular entities were basically aimed at the replacement of many metal and ceramic materials by lightweight molecule-based materials. Such metallic and ceramic materials are widely employed in electricity installations and electric motors, telecommunication devices, as well as for information storage in computers among many other important common uses. However, at the beginning of the 90s, it was discovered that a single molecule containing transition metal atoms can behave as a magnet.

The first system studied was the complex known as Mn_{12} (see Figure 1). The main difference of such system with the usual magnetic behavior previously known for transition metal complexes is that it shows a slow relaxation of the magnetization. In other words, the molecule is able to keep the spin oriented for months at low temperature after being exposed to a magnetic field. In contrast to the most common behavior is that the spin of the molecules disappears suddenly when the molecule is retired of the magnetic field. Since these experiments with the Mn_{12} complex, other transition metal complexes that present a similar behavior have been found. It is worth mentioning the Fe_8 complex that has been also widely studied. These molecules are now often called "single-molecule magnets" (SMMs) and they can be considered as potential nanomagnets.

A second important property of SMMs is the presence of quantum tunneling that facilitates the relaxation of the magnetization. This effect is interesting in the field of quantum computing where information can be handled taking advantage of quantum effects but it should be suppressed to have an "ideal" magnet. In the presence of a magnetic field, the spin of the molecule adopts the direction imposed by the field (see 1 and 2 in Figure 2). However, if the system returns to zero-field conditions it can be described again as two degenerate minima corresponding to the two opposite directions of the spin. In such conditions, the relaxation of the spin can be thermally induced jumping the barrier from one minimum to the other or simply through tunneling between thermally activated states (see 3 in Figure 2). Hence there is a crucial parameter that

controls mainly all these processes that is the height of the barrier, which depends of the magnetic anisotropy and the total spin of the molecule.

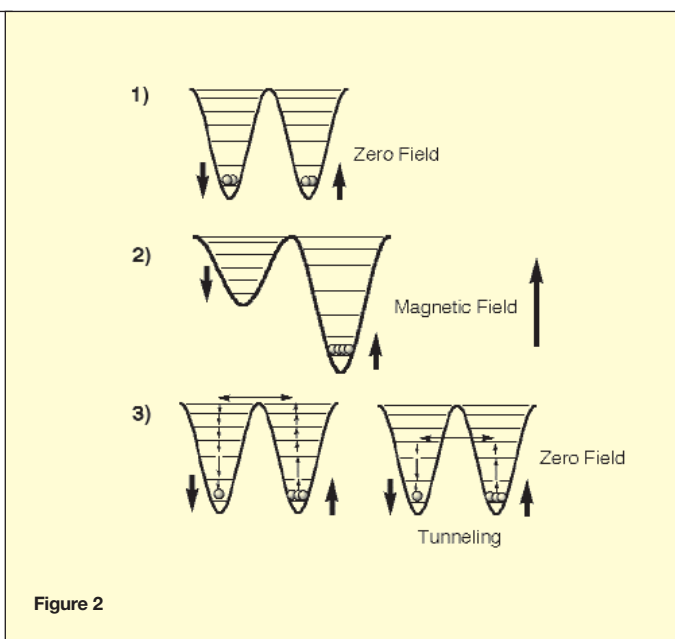
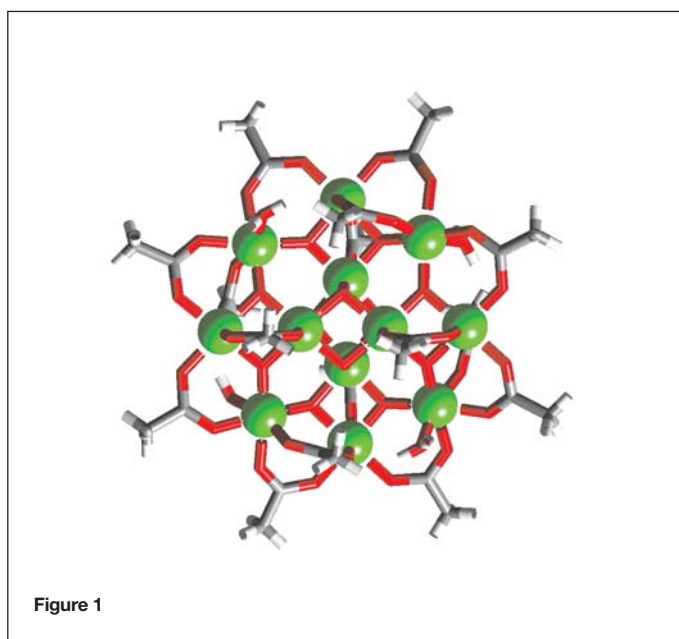
In order to increase the single-molecule magnet character, the goal is to make molecules with high total spin and simultaneous large magnetic anisotropy. The total spin of the molecule is equal to the sum or the difference of the local spins of the paramagnetic centers, depending on the nature of the interaction between them. Thus, if the coupling is ferromagnetic, the total spin is the sum of the local spins, while if the interaction is antiferromagnetic (or ferrimagnetic when the local spins are different) the total spin is the difference between local spins. The ideal picture to obtain large total spin values would be to have ferromagnetic interactions, unfortunately antiferromagnetic (or ferrimagnetic) couplings are the most common behaviors. For that reason, chemists are trying to synthesize molecules with a larger number of paramagnetic transition metals with ferromagnetic couplings as well as ferrimagnetically-coupled systems with transition metals with different local spins to obtain the largest possible total spin. Up to now, two complexes with $S=33/2$ and $39/2$ are the largest values for well-characterized compounds, corresponding to Fe_{19} and Mn_9W_6 complexes, respectively, whilst the most studied Mn_{12} and Fe_8 complexes have $S=10$. From the experimental point of view it is practically impossible to predict *a priori* the total spin of this kind of molecules. In such a way, obtaining better SMMs is a serendipitous task, synthesizing many new complexes to obtain systems with improved magnetic properties. For that reason, theoretical methods are

an excellent tool to have a detailed knowledge of the character of the magnetic interactions present in the SMMs. Among the theoretical methods, the unique possible choice that allows us to handle systems of the size of SMMs with hundreds of atoms and, simultaneously, provide the degree of accuracy needed to calculate magnetic properties are those based on density functional theory. This kind of studies is now possible due to the available computational resources, but

For that reason we must turn to Statistical Physics employing approximate approaches such as Classical and Quantum Monte Carlo or Density Matrix Renormalized Group methods to calculate such macroscopic properties. These methods are also very demanding from the computational point of view but are now indispensable to do a complete theoretical study of the magnetic properties of SMMs.

As indicated above, the second main parameter that controls the mag-

known to enhance the magnetic anisotropy. Recently, theoretical studies have been employed to determine the zero-field splitting parameters of SMMs by introducing the spin-orbit terms in the calculations based on density functional methods. This method will allow a more detailed analysis of the dependence of the magnetic anisotropy, because a large number of mononuclear complexes can be studied theoretically in order to analyze the influence of the struc-



it requires an extensive use of parallel computers and huge amounts of computer time. Such theoretical methods provide a quantitative value for all exchange interactions between pairs of paramagnetic centers of the system. This information cannot be determined experimentally for large molecules and it is indispensable to understand the dependence of the exchange coupling on the structural parameters of the molecule that it is a basic step for a rational design of new SMMs with larger total spin values.

An additional problem appears in the theoretical studies of the SMMs due to the large amount of energy states involved. It is impossible in many cases to carry out an exact diagonalization of the Hamiltonian matrix needed to obtain macroscopic properties such as the magnetic susceptibility or magnetization that can be compared with experimental data.

netic properties of the SMMs is the magnetic anisotropy, usually described through the zero-field splitting parameters (D or E , depending of the symmetry of the system). The height of the barrier between the two minima for the SMMs is $D \cdot S^2$ (where S is the total spin of the molecule). The physical origin of the magnetic anisotropy is the spin-orbit coupling and it has been much less studied than the exchange coupling interactions. From the experimental point of view, there are no systematic studies of the zero-field splitting parameters even for simple complexes. One of the main problems is the lack of rationalization of how the magnetic anisotropy changes when the number of paramagnetic centers is increased. Thus, in the design of new SMMs, the procedure to increase the value of the total spin of the molecule it is more or less well defined while no clear rules are

tural parameters, electronic configuration and the role of the ligands in the magnetic anisotropy. The information obtained from these theoretical studies will be very useful to rationally design new SMMs with large D values.

As a conclusion, it is clear that theoretical methods can be of great help to design new SMMs with higher barriers resulting in better magnetic properties, providing a detailed analysis of the exchange coupling contributions as well as of the magnetic anisotropy of the molecule. Finally, it is worth mentioning that despite the recent advances in this field, such as the ordered deposition of Mn_{12} complexes in surfaces allowing to individually "handle" each molecule using a scanning tunneling microscopy, still much work must be done in order to have SMMs as potential candidates for applications as nanomagnets at high temperatures. ■



Progresses in Functional Genomics: the Example of the G Protein-coupled Receptor Family

Gilbert Vassart

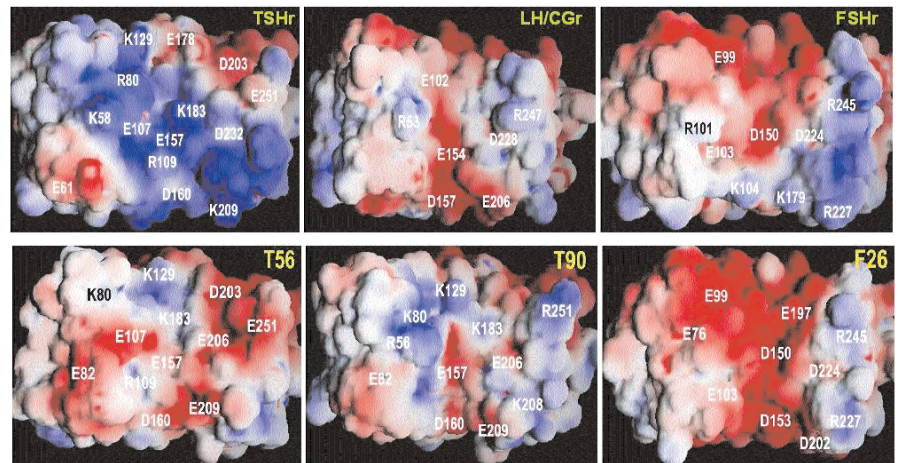
IRIBHM

Free University of Brussels, Belgium

The G protein-coupled receptor gene family provide the interesting example of a field which has been revolutionized in the recent past by the extensive use of computer-based approaches. We will illustrate below two aspects of this research. One, combining data mining and experimental research, is currently leading to the identification of completely novel pharmacological targets. The other, exploiting the power of molecular dynamics coupled to site-directed mutagenesis studies, opens the way to an understanding of the mechanisms involved in the activation of these receptors.

Orphan receptors and reverse pharmacology

There are about 800 human G protein coupled receptors in the human genome, representing the largest and most diverse family of transmembrane receptors. Over the last decade, a growing number of GPCRs have been made available by various cloning procedures, among which PCR amplification using degenerate oligonucleotides and, more recently, the systematic sequencing of cDNA libraries and genomes, have played prominent roles. The members of the GPCR superfamily are related both structurally and functionally which made their identification by data mining of genomic data bases a realistic and fruitful approach. All these receptors have seven transmembrane domains, with an extracellular amino terminal domain of variable length. They respond to a wide range of stimuli including small peptides, chemokines, glycoprotein hormones, biogenic amines, divalent cations, etc. Besides about 400 sensory receptors, over 240 receptors have been so far characterized for other ligands. In



Electrostatic potential maps of the ligand-binding domains of the three glycoprotein hormone receptors (top row) and of TSH receptor (T56, T90) or FSH receptor (F26) mutants engineered so that they will recognize hCG. These studies lead to the experimental identification the aminoacids responsible for the binding specificity of hormone-receptor couples (Smits et al. 2003).

addition, there are still around 100 human genes that encode proteins obviously belonging to this family of receptors, but their ligands and functions remain unknown. These "conceptual" receptors are referred to as orphan GPCRs. By analogy with known members of the gene family they are expected to play important roles in the regulation of physiological processes. Their characterization is a field that typically links functional genomics and proteomics, as an immediate application of the human genome project.

Despite considerable efforts to characterize orphan receptors, a limited number of them have led to the identification of novel ligands and functions. These include the identification of nociceptin as the ligand of the ORL1 receptor, that constituted the first example of reverse pharmacology (Meunier et al. 1995; Reinscheid et al. 1995). Other successes have been reported more recently, amongst which the identification of orexins (Sakurai et al. 1998), ghrelin (Kojima et al. 1999),

kisspeptin (Kotani et al. 2001b; Ohtaki et al. 2001), bile acids (Maruyama et al. 2002), fatty acids (Itoh et al. 2003) and prokineticins (Lin et al. 2002). Very recently, the agonist of an orphan receptor expressed specifically in the dendritic cells of the immune system has been identified in our Institute (Wittamer et al. 2003).

Molecular dissection of glycoprotein hormone receptors

The glycoprotein hormone receptors (GPHRs) are members of the rhodopsin-like GPCRs characterized by a long aminoterminal extension responsible for binding of their agonists and containing a segment made of leucine-rich motifs (LRR). Strictly speaking the GPHRs are composed of three members recognizing respectively thyrotropin (TSHr), follitropin (FSHr) and lutropin/chorionic gonadotropin (LH/CGr). Our approach to the structure-function relationships of GPHRs has been initiated by the investigation of a series of natural gain of function mutants of the TSHr.

The aminoterminal extracellular domain

A point mutant rendering the TSHr abnormally sensitive to hCG was identified in a woman presenting with severe hyperthyroidism on the occasion of each of her pregnancies. The structural consequences of the mutation were analysed in the lights of a structural model of the LRR segment and opened the way to the study of binding interactions in all three GPHRs. Key residues have been identified in the TSHr and FSHr which, upon mutation to their LH/CGr counterpart, render these receptor sensitive to hCG. Strikingly, substitution of eight residues of the TSHr and three residues of the FSHr make these mutant receptors responsive to hCG with an EC50 similar to the that of the wt LH/CGr. In the absence of direct structural information of the hormone-receptor complexes, the molecular modeling studies realized in the frame of this study provide the best current picture of the interaction of glycoprotein hormones with their cognate receptors (Smits et al. 2003).

The serpentine portion

The TSHr can be activated constitutively by a surprisingly large number of point mutations, the majority of which affects the serpentine portion of the receptor. This characteristic provides a unique opportunity to identify key interactions responsible for the maintenance of the receptor in its inactive state. Following the identification of an interaction between residues of the sixth and seventh transmembrane helices (D6.44 and N7.49), the breaking of which activates the receptor, it was found that freeing of the side chain of residue N7.49 is required for activation of the receptor by all other mutations as well as by its natural agonist, TSH. Molecular

modeling of the serpentine harboring mutations provides a rationale to the activating effect of a series of them. This approach is expected to contribute to our understanding of the general mechanisms of activation of rhodopsin-like GPCRs (Govaerts et al 2001).

Interactions between the extracellular and the serpentine portions

Activating mutations affecting residues of the extracellular domain and the extracellular loops led to the suggestion that a silencing interaction would exist between these two domains. This hypothesis was demonstrated by showing an increase in the constitutive activity of "beheaded" receptors. However, the truncated constructs were far from fully activated; they could be further activated by mutations affecting the transmembrane segments of the serpentine. Interestingly, activating mutations located in extracellular loops with a strong effect on the holoreceptor were without effect on the truncated constructs. The data are compatible with a model in which the unliganded extracellular domain of the GPHRs would function as a tethered inverse agonist of their

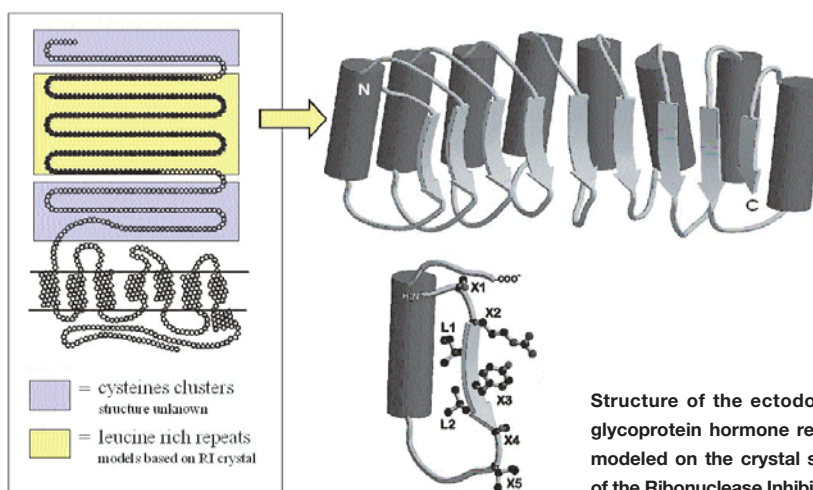
serpentine. When bound to their hormones, or when harboring an activating mutation, the extracellular domains would switch to a tethered full agonist (Vlaeminck et al 2002).

Relation between recognition specificity and constitutive activity

Patients with spontaneous ovarian hyperstimulation syndrome were shown to harbor point mutations in their FSHr gene rendering the receptor abnormally sensitive to hCG. Unexpectedly, these mutations were located in the serpentine portion of the receptor, outside the hormone binding domain. The observation that these mutations cause constitutive activation when engineered in the glycoprotein hormone receptors points to an unexpected relation between recognition specificity and basal activity of the FSHr (Smits et al. 2003). ■

Acknowledgments

These studies are the result of a tight collaboration between several research teams at IRIBHM, headed by M. Parmentier and S. Costagliola, Euroscreen SA, and the group of L. Pardo (U. Barcelona).



Structure of the ectodomain of glycoprotein hormone receptors, modeled on the crystal structure of the Ribonuclease Inhibitor.

REFERENCES

- Govaerts C. et al. *J. Biol. Chem.*, 276 (2001), p. 22991-22999.
- Itoh Y. et al. *Nature*, 422 (2003), p. 173-176.
- Kojima M. et al. *Nature*, 402 (1999), p. 656-660.
- Kotani M. et al. *Br J. Pharmacol.*, 133 (2001), p. 138-144.
- Lin, D. et al. *J. Biol. Chem.*, 277 (2002), p. 19279-19280.
- Maruyama T. et al. *Biochem Biophys Res Commun*, 298 (2002), p. 714-9.
- Meunier J. C. et al. *Nature*, 377 (1995), p. 532-535.
- Ohtaki, T. et al. *Nature*, 411 (2001), p. 613-617.
- Reinscheid R. K. et al. *Science*, 270 (1995), p. 792-794.
- Sakurai T. et al. *Cell*, 92 (1998), p. 573-585.
- Smits G. et al. *Embo Journal*, 22 (11) (2003), p. 2692-2703.
- Smits G. et al. *New England Journal of Medicine*, 349 (8) (2003), p. 760-766.
- Vlaeminck-Guillem V. et al. *Mol. Endocrinol.*, 16 (4) (2002), p. 736-746.
- Wittamer V. et al. *J. Exp. Med.*, 198 (7) (2003), p. 977-985.



The Present and Future of Neurogenomics

Juan Carlos López

Editor, *Nature Reviews Neuroscience*

Genomic technologies have been hailed as a boon for the study of the nervous system, as it is believed that they will help us unravel the complexity of neural function in health and disease. The potential of genomics to fulfil this promise is undeniable, but a dose of healthy scepticism is warranted when thinking about the brain because some properties of this organ have already hampered the progress of its genomic analysis. If the study of the nervous system is to profit from the post-genomic era, it will be necessary to find ways to circumvent the limitation that such properties impose on us.

Brain heterogeneity

The ethos of the genomic analysis is to simultaneously analyse differences in the expression of a large number of genes between samples of interest. Several methods have been developed to achieve this goal, but the neuroscience community has embraced one of them in particular as its genomic tool of choice —cDNA microarrays.

A microarray is a solid surface to which many DNA molecules are attached at high density. Two differentially labelled cDNA samples can then be hybridized to it, enabling us to compare the expression levels of transcripts that are present in the samples (see Figure). Owing to their highly parallel nature, microarrays can quickly interrogate complex mixtures that contain thousands of cDNA molecules. As the brain expresses at least half of the genome, this property of microarrays makes them quite appealing for neurogenomic studies.

Unfortunately, the brain is a highly heterogeneous organ, and this heterogeneity limits our ability to take

advantage of the use of microarrays. In addition to containing different cell types (neurons and several classes of glia), the brain is divided in a staggering number of nuclei, each of which has a specific molecular signature —each nucleus expresses a subset of genes that is only partly shared with other nuclei. To make matters worse, neurons within a given nucleus are molecularly different from each other, often in profound ways.

As a result of this heterogeneity, we must decide on the level at which to focus our genomic analysis: whole brains, specific nuclei, single neurons? Although the level of analysis clearly depends on the biological problem that we are trying to solve, each of them has conceptual and methodological problems that need to be addressed to push the field forward. For example, comparing whole brains might give us enough material for hybridization, but any subtle differences between the samples might get lost owing to the variability across regions and among neurons.

Similarly, comparing single neurons or specific nuclei to disclose those subtle differences is difficult. For example, we might want to study a nucleus that might be less than 1 mm in diameter or might be interspersed with other nuclei. These facts will make it extremely hard to dissect, resulting in the availability of insufficient cDNA for our analysis. Although progress has been made to solve problems of this sort, a more worrying concern is our ability to decide at what point the differences between two small neuronal populations or between two neurons stop being meaningful to become spurious. If we consider that microarrays have

disclosed an important degree of variability in the expression profiles of genetically identical animals, this concern is not trivial.

Suitable models of disease

An area of neuroscience in which genomic studies are expected to bring unprecedented success is the study of neurological and psychiatric conditions. Although many brain diseases have a genetic component, the nature of the relevant genes remains elusive, largely because most of these diseases are multigenic —many genes make small contributions to the resulting phenotype. But owing to their ability to analyse many genes in parallel, genomic technologies are thought to be the solution for this problem.

We can approach the genomic analysis of brain disorders in at least two ways: to compare gene expression patterns of normal and diseased human brains, or to compare it between normal animals and animals in which the disorder is reproduced. In addition to the problems I outlined above, both of these approaches have other shortcomings that limit their usefulness.

By contrast to tumours and other physical manifestations of pathology, human nervous tissue is often collected *post mortem*. As a result, the inherent variability of the brain is further confounded by the conditions in which the autopsy was performed and by the state of the patient during the so-called agonal state. For example, pyrexia and hypoxia have significant effects on the viability of tissue and the preparation of RNA.

More problematic is the fact that, even if the tissue is collected efficiently, it will contain a mixture of healthy,

mildly affected and terminally ill cells, making it harder to find gene expression changes. As we currently lack reliable cellular markers for most neurological and psychiatric conditions, there is no obvious way to circumvent this quandary.

Animal models of disease are an alternative to the use of human tissue. These models have had significant success, particularly in conditions such as Huntington's and Alzheimer's diseases, for which we have a solid mechanistic knowledge. But even in these cases, the genomic analysis has yet to deliver, as the insights from animal models are still limited. As some of the best models involve the insertion of mutated human genes in the genome of mice and flies, there might be unforeseen problems related to differences in cellular context—all of the other proteins in the mouse and fly cells are not human.

In the case of psychiatric disorders, the situation is even more unfavourable, as the available models of these diseases reproduce but their simplest phenotypes, owing to the fact that our understanding of the biological bases of these conditions is quite elementary. I would therefore argue that the study of psychiatric diseases is not yet ripe for genomic analysis.

An embarrassment of riches

Despite the above problems, some studies have risen to the challenge, and reported significant and reproducible gene expression differences in the brains of several species in physiological and pathological conditions. But in addition to showing the feasibility and value of the genomic approach, these reports highlight another of its limitations—the large number of genes that can be differentially expressed in a prototypical experiment.

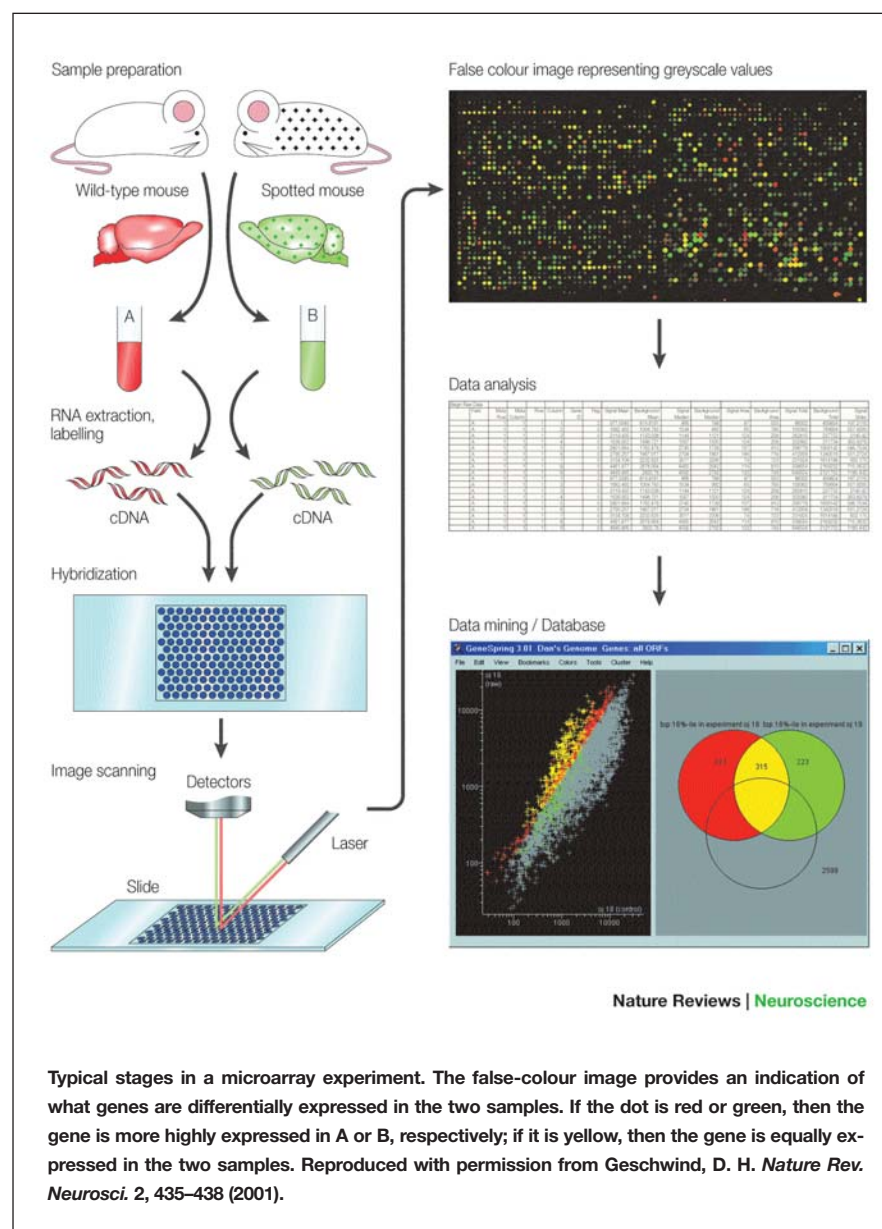
It is common to find that several dozens of genes are differentially expressed between two samples. As the genomic analysis is only the first step in the characterization of these genes, we need to confirm these differences in expression using independent means before moving forward with any particular gene. It is clearly im-

practical for any researcher to analyse in detail every gene, making it necessary to face the tough decision of which genes to study. An unfortunate decision at this stage might lead the experimenter to a blind alley.

But even assuming that we can study all the genes that are differentially expressed, the true problem is how to make sense of the overwhelming amount of data that is obtained. If we find that many synaptic proteins, kinases, transcription factors and receptors change between experimental conditions, will we be able to put all of these changes into a coherent model of the process that we are trying to understand? Is it at all informative that

changes in all those kinds of protein are found in, say, aging or schizophrenia? Hardly, I would say. And until we do not develop a basic understanding of the core components of the process that we hope to understand, it will be very difficult to separate the wheat from the chaff.

To conclude, I would like to emphasize that I do not consider that neurogenomics is a hopeless discipline that will never yield fruit. But the problems that I have listed (and others that I could not discuss for lack of space) are real, and we must deal with them so that the brain can take its rightful place in the post-genomic era. ■





Genomics: Halfway between Biology and Computing

Roderic Guigó

Institut Municipal d'Investigació Mèdica

Centre de Regulació Genòmica

Universitat Pompeu Fabra

Fifty years after the discovery of the structure of the DNA, this year has witnessed the completion of the sequence of the Human Genome. Fifty years of unprecedented technological advances, best exemplified in two technologies that have had profound impact in our lives: Molecular Biology and Informatics.

Molecular biology and informatics were born around the same time. In 1953 Watson and Crick published their landmark paper describing DNA structure, and Sanger deciphered, for the first time, the amino acid sequence of a protein; only a few years before the first digital computers had come into existence.

Almost a decade was needed after the discovery of the DNA structure, to start understanding the mechanisms by means of which DNA plays its function. Experiments by Koranna, Brenner and others in the early 60s made possible the decipher the so-called "genetic code", the set of instructions by means of which the nucleotide sequence of the DNA specifies the amino acid sequence of the

proteins. The discovery is contemporary to the invention of FORTRAN, the first popular programming language, that facilitate enormously the use of computers. It may not be by chance, that the basic terminology of Molecular Genetics, established at that time, is full of terms which a strong computational flavor: translation, transcription, code, message, ...

In the mid 60s, molecular biologists and biochemists have deciphered the amino acid sequence of dozens of proteins, which Margaret Dayhoff and co-workers have started to compile. At the same time, transistors were substituting vacuum tubes in computers, which in turn, by the end of the decade were substituted by integrated circuits. Computers became smaller, faster and more affordable. They entered universities and research institutes. Computers proved crucial to analyze Dayhoff's sequence compilation. By comparing sequences of different by related proteins, it became clear that the amino acid sequence reflects the function and the history of the proteins. The concept of

sequence alignment (see Figure 1) was formulated, and Needleman and Wunsch in the early seventies implemented the first dynamic programming algorithm to automatically obtain the optimal alignment between two sequences; an algorithm that was later extended by Smith and Waterman.

During the 70s the number of known protein sequences did not stop growing, but it was not until the mid 70s, when Sanger and coworkers developed their sequencing method, that the first DNA sequences were obtained. It was also around these years, that American scientists created Internet. At that time, two unrelated advances, but that together made possible, twenty five years latter, the sequencing of the human genome.

DNA sequencing progressed rapidly, and by the early 80s traditional archiving methods did not suffice to cope with the amount of data being generated at molecular biology laboratories around the world. Electronic databases to store known nucleic acid sequences were then created at Los Alamos National Laboratory in the

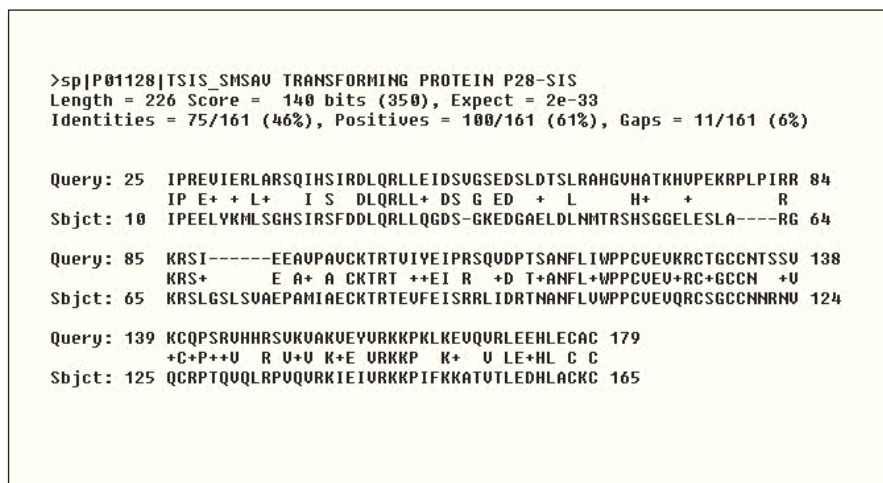


Figure 1. Sequence alignment between the Platelet Derived Growth Factor ("Query") and the onco-gen P28-SIS ("Subject"). Some amino acids are identical in the two sequences, indicated by the middle row, other amino acids are substituted by related amino acids (indicated by "+" in the middle row), while other amino acids are not conserved at all. In addition, some amino acids do not have the corresponding equivalent one in the other sequence (indicated by "-" in this sequence). The similarity between these two sequences, though to be functionally unrelated, was discovered by means of exhaustive sequence database searches. The sequence similarity is highly significant according to its expected probability (the "Expect" value in the figure), and it is strongly suggestive of related functionality.

United States (GenBank), and at the European Molecular Biology Laboratory in Heidelberg. At around the same time, IBM launched the first personal computer, the popular PC. With PC's, computers made it from centralized informatics facilities to researcher's desks.

As DNA sequences accumulated at an accelerated pace, comparisons of newly obtained sequences with known sequences already stored in the electronic databases, became the most common method to infer the function of the new sequences. As databases grew larger, however, dynamic programming based comparison methods became too slow, and a new generation of algorithms, based on hash tables, was developed. As the folk history of bioinformatics tells, Dolittle was running one of these algorithms in his PC to perform exhaustive sequence comparisons in the recently created electronic databases, when he came across the strong similarity between two apparently unrelated proteins: an oncogen and a growth factor (Figure 1). This similarity contributed substantially to our understanding of the molecular basis of abnormal cell growth during cancer progression.

Hash table based programs like FASTA and BLAST have become since then, one of the most widely used tool in Molecular Biology laboratories around the world. Indeed, the paper describing BLAST, for instance, is the most cited paper in biological sciences during the decade of the 90s.

During the 80s, the number of known nucleic acid sequences grew exponentially, and the traditional model of the relation between sequence providers, sequence databases, and sequence users had entered into a crisis. For instance, by the end of the decade, almost two years on average lapsed between the obtention of a sequence and the sequence being accessible in the database. In the early 90s, however, scientists at the CERN (European Laboratory for Particle Physics) invented the World Wide Web (WWW) over the Internet. WWW soon became the platform to efficiently address the

problems of sequence data submission and access in Molecular Biology.

It was also in the early nineties that the Human Genome project started officially. By that time, the intimate relation between Biology and Computation had already become evident. Indeed, genome projects are essentially informatics projects. For instance, more than half of the 224 scientists that authored the paper

vast amount of data that they generated, biological problems are the most computationally challenging. But the relation between biology and computation goes beyond the quantity, and relates to the "quality" of data. Indeed, the sequencing of the human genome is the confirmation of Schroedinger's intuition, who in the 1942 speculated that the chromosome had to be an aperiodic crystal made of the repeti-



Figure 2. Screenshot of the ensembl (www.ensembl.org) genome browser. It displays information about the features encoded in a region of about 1 million nucleotides from the human chromosome 8. Genome information is very dynamic, and it is provided through laboratories world wide. The ensembl browser allows, through the DAS (Distributed Annotation Server) protocol, third party annotations of the human genome over the Internet. For instance, gene prediction in the track labelled geneid are not stored at ensembl, but at our server at the IMIM. When instructed, the ensembl browser submits a request to our DAS server, which provides the requested information that together with the information provided by other DAS servers around the world is visualized through a common interface.

describing the recently sequenced, mouse genome, contributed only to the computational analysis of the sequence. Internet has become the virtual laboratory in which genome research takes place. Sites like ENSEMBL (<http://www.ensembl.org>, figure 2) in Europe, and the GENOME BROWSER (<http://genome.ucsd.edu>) in the United States store, create, and distribute genome information.

In summary, with genomics biology has become a discipline highly dependent on computers. Because of the complexity of their complexity and the

tion of a small number of isomeric elements. It is the specific order (sequence) of these elements, rather than the underlying physico-chemical properties, the responsible for the functionality of the chromosomes, he claimed. In short, life is the computation of the nucleotide sequence of the genome. It is because of this basic computational nature of the biological phenoma, and not only because of the vast amounts of data that research in Biology is producing nowadays, that Biology and Computation are, and will remain, inextricably linked. ■

Dinàmica de la 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 grandària nanomètrica”

En els últims anys, hi ha hagut un interès creixent en la física dels sistemes de partícules magnètiques petites, per a la necessitat d’enginyar materials a fi d’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 del grup s’ha dedicat a dos dels punts que són objecte de recent controvèrsia en els resultats experimentals:

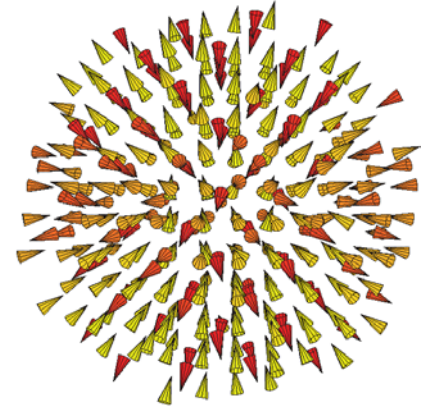
1) Els efectes col·lectius de les interaccions dipolars entre les partícules en la pèrdua de magnetització dels materials.

2) Els efectes de dimensió finita i de superfície en les propietats magnètiques de partícules nanomètriques individuals. 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 l’estudi de les propietats dinàmiques de la majoria de sistemes físics.

El treball més recent s’ha centrat en el segon punt mencionat prèviament. Per això, 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 espinel·la del material real, són modelats per espins clàssics amb interaccions ferri-magnètiques.

En una primera fase de l’estudi hem considerat espins de tipus Ising per estudiar els efectes de grandària finita en les propietats d’equilibri, en la temperatura de transició i en la 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.

En els treballs més recents, en canvi, hem estès l’anterior model per a espins tipus Heisenberg per tal d’estu-



Configuració d’equilibri d’una partícula esfèrica de maghemita de 3 nm de diàmetre per un valor de l’anisotropia de superfície $K_S = 100$.

diar efectes associats a l’anisotropia de superfície, deguda al trencament de la simetria translacional de la xarxa cristal·lina a la frontera de la partícula.

Els resultats de les simulacions permeten veure un canvi en l’ordenament magnètic de les partícules, que, a mesura que augmenta l’anisotropia superficial respecte la del material massiu, presenta estructures d’espins eriçats en la direcció radial (vegeu figura).

A través de la simulació de cicles d’histeresi, hem observat també que la formació d’aquestes estructures és la responsable d’un canvi en el mecanisme d’inversió de la magnetització de les partícules, un fet d’important conseqüències en les aplicacions tecnològiques del material magnètic nanoestructurat. ■

Cap

Amílcar Labarta

Integrants

Ò. Iglesias

Període

1996-2003

Nombre de publicacions

14

Hores usades (1%)

N/V: 777 h

IBM: 18.930 h

PUBLICACIONS

- “Role of Surface Disorder on the Magnetic Properties and Hysteresis of Nanoparticles”. *Physica B* (en publicació) (2003).
- “Effects of the Magnetic Field on the Relaxation of Small Particle Systems”. *J. Comp. Mater. Science* 25, 577 (2002).

- “Magnetic Field Scaling of Relaxation curves in Small Particle Systems”. *J. Appl. Phys.* 91, 4409 (2002).
- “Finite-Size and Surface Effects in Maghemite Nanoparticles: Monte Carlo Simulations”. *Phys. Rev. B* 63, 184416, 01 May 2001,

(2001).

- “Monte Carlo Study of the Finite Size Effects on the Magnetization of Maghemite Small Particles”. *J. Appl. Phys.* 89, 7597, (2001).



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

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 seuit 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. Alguns dels projectes desenvolupats són:

Cap

Ángel Rubio

Integrants

J.A. Alonso, L. Wirtz, M. Marqués, A. Marini, S. Roche, M. J. López, A. Castro, D. Varsano i J. Serrano

Període

1997-2002

Nombre de publicacions

72

Hores usades (1%)

CPQ: 650 h
N/V: 2.127 h
IBM: 16.341 h

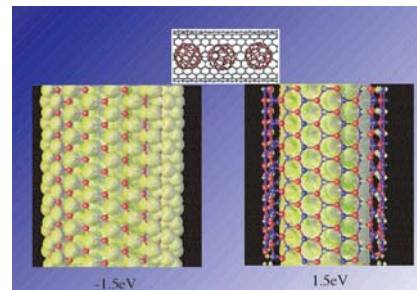
1) Creixement i propietats elàstiques de nanotubs de carboni i compostos.

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 (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 ban-



Simulació de la imatge STM d'un tub de dues capes: una d'externa de nitrur de bor (aïllant) i una altra d'interna de carboni (metàl·lic). Dependent del potencial aplicat es pot observar l'estructura atòmica externa o interna del dispositiu electrònic. Aquesta nanoestructura és l'equivalent del cable coaxial a escala nanomètrica.

da, 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*. ■

PUBLICACIONS

- “Electronic Excitations: Density-Functional versus Many-body Green's Functions Approaches”. *Review of Modern Physics*, 74, 601-659 (2002)
- “High Pressure Phases of Group IV, III-V, and II-VI Compounds”. *Review of Modern*

Physics, 75, 863-912 (2003).

- “Optical and Loss Spectra of Carbon Nanotubes: Depolarization Effects and Intertube Interactions”. *Physical Review Letters*, 91, 046402-1,4 (2003).
- “Ab-initio Calculations of the Lattice Dyna-

mic of Boron Nitride Nanotubes”. *Physical Review B*, 68, 045425-1,13 (2003).

- “Direct Observation of the Mechanical Properties of Singlewall Carbon Nanotubes and their Junctions at the Atomic Level”. *Nanotubes (Communication)*, 3(6), 751-755 (2003).

GAIA, el cens de la nostra galàxia

“La base de dades del satèl·lit GAIA pot arribar a contenir uns Petabytes d’informació; i la seva gestió i, sobretot, la reducció de les dades científiques de la missió són un gran repte”

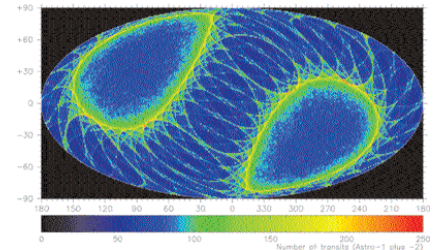
La missió GAIA és un projecte de l’Agència Espacial Europea (ESA) que té com a objectiu construir un mapa tridimensional de la Galàxia amb les dades astromètriques de més de 1.000 milions d’objectes de la nostra Galàxia i de més enllà. Les dades proporcionaran les posicions, paral·laxis i moviments propis de cadascun dels 1.000 milions d’estels amb una precisió sense precedents de 10 μs^1 . A més, per poder obtenir informació sobre l’estructura, composició, origen i evolució de la Galàxia, el satèl·lit obtindrà també mesures espectromètriques i fotomètriques que permetran deduir els paràmetres físics més rellevants.

Mesurar microsegons d’arc no és trivial. Els requisits tecnològics en la construcció del satèl·lit són enormes. N’hi ha prou amb considerar que el sistema astromètric constarà de dos mosaics de detectors CCD amb 200 elements, amb milions de píxels cadascun, i que s’exigeixen precisions en la mesura per sota de la

grandària del píxel ($10 \times 30 \mu\text{m}^2$). Les condicions d’estabilitat en els miralls d’1,4 x 0,5 m² i amb els quals s’escombraran simultàniament dues direccions separades un angle de 106 graus són rigoroses. GAIA opera escombrant el cel de forma contínua de manera que cada estrella és observada, mentre creua el pla focal dels instruments recobert dels CCD, unes cent vegades al llarg d’una missió de cinc anys de durada. L’operació del satèl·lit, orbitant al voltant del punt L2, a uns 1,5 milions de km de la Terra, i girant al voltant d’un eix que precessiona al voltant del Sol, ha de ser coneguda amb precisió de mm/seg. Si no és així no és possible mesurar amb l’exactitud demanada. Per què el microsegon? La resposta és clara, un microsegon d’arc significa que podem mesurar distàncies i velocitats d’estrelles que disten de nosaltres 32.000 anys llum amb menys d’un 10% d’error. Les implicacions astrofísiques d’aquestes mesures no tenen precedent.

Suposem que GAIA ha fet les seves observacions. Rebut dades a 1 Mbps, haurem rebut entre 2 i 5 PB d’informació. Aquí hi ha continguda tota la informació sobre l’òrbita, l’apuntament, l’estat dels instruments i les dades astromètriques i astrofísiques dels estels observats. És clar que, com que GAIA escombra tot el cel també hi haurà informació d’asteroides i satèl·lits, així com d’objectes extragalàctics.

El repte és tractar aquesta ingent quantitat d’informació i portar a terme el complex procés de reducció: obtenir les dades científiques, classificar els objectes i, per a cada un d’ells, extreure’n la informació rellevant. A més cal fer-ho de manera ràpida, precisa i eficient. Les esti-



Distribució de les observacions de GAIA en coordenades galàctiques.

macions efectuades han quantificat aquesta tasca en unes 10^{20} flop. La tasca de demostrar que el tractament és factible ha estat considerada per l’ESA de màxima prioritat, ja que hi rau, en gran part, el que es puguin o no assolir els objectius científics de la missió.

L’any 2000 el Consorci format per membres de la UB-IEEC, el CESCA i l’empresa GMV va guanyar el concurs de l’ESA per desenvolupar el contracte GAIA Data Access and Analysis Study (GDAAS). Una primera fase va acabar el juliol de 2002. En aquesta fase es va estudiar, definir i simular un model de satèl·lit, d’observacions i de missió prou realista per tractar una base de dades amb un milió d’objectes amb els corresponents atributs. Tres processos fonamentals: la ingestió de les dades, el procés de creuament amb el qual s’identifiquen totes les observacions d’una mateixa estrella i la Solució Iterativa Global amb què s’obtenen els paràmetres científics i de calibració, van ser implementats i provats usant el maquinari del CESCA.

L’ESA va encarregar una segona fase de l’estudi al mateix Consorci l’agost de 2002, que finalitza el desembre de 2004. S’espera crear el que serà el prototip del sistema definitiu del tractament de dades de GAIA. Ens proposem augmentar el grau de realisme, i per tant de complexitat, del sistema, tant pel que fa a la simulació com a la reducció de dades. Això suposa que s’hauran d’implementar models de dades i d’operació molt més complexos així com una cadena d’algorismes de reducció que han estat proposats per la comunitat científica. ■

1. La mida d’una moneda de 10 cents d’euro sobre la superfície de la Lluna vista des de la Terra!

Cap Jordi Torra

Integrant F. Figueras, C. Jordi, X. Luri, C. Fabricius, E. Masana, G. Anglada, J.M. Carrasco, P. Llimona, E. García-Berro i J. Portell

Període

2000-2004

Nombre de publicacions 6

Hores usades (1%)

CPQ: 19.083 h

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).
- “GAIA: A Six-dimensional View of Our Ga-

laxy”, *Highlights of Spanish Astrophys.* II, 2001.

- “Overview of the GAIA Data Reduction”, *EAS Pub. Ser.*, 2, 55. 2002.
- “GAIA: The Database Prototype”, *Highlights of Spanish Astrophys.* III. 2003. En premsa.

Dinàmica de reaccions químiques elementals

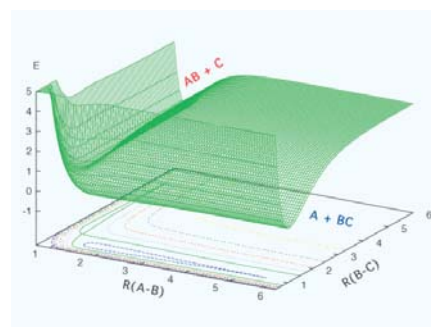
“La dinàmica dels sistemes reactius ió-molècula: des del vessant experimental al repte d’un estudi teòric acurat a nivell molecular”

L'estudi teòric, computacional i de modelització de la dinàmica de les reaccions químiques elementals, és 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 dels nuclis 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 (MQ).

Pel que fa als càlculs de SEP de tipus *ab initio*, s'han estudiat recentment el sistema Ar^*+ClF (CIS a nivell UHF), i la reacció ió-molècula $He^+ + H_2$ (MRCI incloent-hi CISD de l'espai CASSCF). Utilitzant pseudopotencials, s'han obtingut darrerament diverses SEP per als sistemes ió alcalí-Mg, 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 MQ dintre de l'aproximació adiabàtica. En el cas dels sistemes ió-metall alcalí esmentats, 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.



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

L'aplicació de mètodes d'MQ al problema de la reactivitat presenta encara moltes dificultats des del punt de vista computacional, per la qual cosa s'han d'utilitzar mètodes aproximats i/o de dimensionalitat reduïda. Un nou procediment quàntic tridimensional exacte, basat en l'algorisme de la hiperquantització, aplicant-lo a les reaccions $He^+ + H_2$ i $F + H_2$, s'ha implementat en els ordinadors del CESCO.

Utilitzant mètodes aproximats, s'ha estudiat la reacció amb cinc àtoms $H_2 + C_2H \rightarrow C_2H_2 + H$ de la qual s'han obtingut seccions eficaces estat a estat i constants de velocitat. A la vegada, aquesta reacció s'estudia també per QCT. L'estudi de la influència sobre la reactivitat en introduir la interacció espín-òrbita i el llarg abast ha estat considerat en la reacció $F + H_2$ (3D). Recentment, s'ha iniciat l'estudi de reaccions considerant efectes no adiabàtics.

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

Cap

Antoni Aguilar

Integrants J.M. Lucas, J. De Andrés, M. Albertí, X. Giménez, J. Sogas, F. Huarte i M. Sabidó

Període

1998-2003

Nombre de publicacions

33

Hores usades (4%)

CPQ: 9.803 h

N/V: 36.027 h

IBM: 70.345 h

Altres: 20 h

PUBLICACIONS

- “Reactivity Enhanced by Under-barrier Tunneling and Resonances: the $F + H_2 \rightarrow HF + H$ reaction”. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 371, 2003, p. 504-509.
- “A Quasiclassical Trajectory Study of the Multichannel $H(1)+H(2)BO \rightarrow BO+H_2$,

$H(1)BO+H(2)$, $HOB+H$ Reaction”. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 107, 2003, p. 1055-1065.

- “An Experimental and Theoretical Study of Electronic Excitation and Charge Transfer Processes in Collisions Between $Cs(6^2S_{1/2})$ and $Na^+(^1S_0)$ Ion in the 0.30-4.00 keV Energy Ran-

ge”. *Chem. Phys.*, Vol. 281, 2002, p. 33-47.

- “A Reduced Dimensionality QM Study of the $H_2+BO \rightarrow HBO+H$ Reaction: Tunneling in Polyatomic Reactions”. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 353, 2002, p. 446-454.

Estructura electrònica de molècules i sòlids inorgànics

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

El projecte estudia l’estructura electrònica de molècules i sòlids inorgànics emprant mètodes computacionals. L’objectiu és la descripció de les relacions existents entre l’estructura cristal·lina i les propietats físiques i químiques dels compostos estudiats. 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). L’ús 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.

Actualment, s’està treballant en cinc grans línies de recerca:

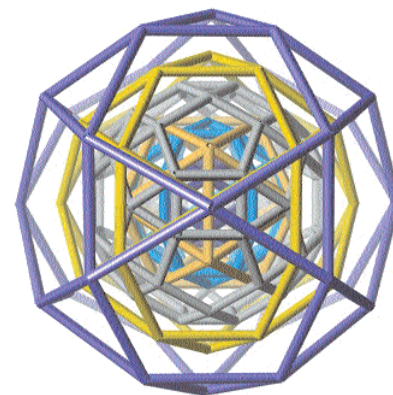
1. Acoblament magnètic en compostos dels metalls de transició. Un cop establerta una metodologia que permet determinar amb precisió l’acoblament

de bescanvi entre electrons desaparellats, s’ha passat a l’estudi de l’estructura electrònica de compostos polinuclears de metalls de transició, tot intentant relacionar les propietats magnètiques observades per a aquests amb la seva estructura cristal·lina i la naturalesa dels lligands que actuen com a pont entre els diversos centres paramagnètics.

2. Compostos metàl·lics d’interès biològic. S’usen càlculs mecanico quàntics per estudiar l’estructura electrònica de sistemes biològics amb el fragment M_2X_2 (on M és un metall de transició) al centre actiu. Al cas de l’hemocianina, on té lloc el procés d’activació d’oxigen molecular per coure, s’ha estudiat la important reorganització de l’entorn de coordinació del metall implicada en aquest procés. Actualment s’està analitzant el fotosistema II, on es genera oxigen de forma catalítica en un clúster tetranuclear de manganès. El nostre estudi preliminar proposa un mecanisme d’acoblament dels lligands oxo pont i permet identificar els estats d’oxidació del metall.

3. Estereoquímica en compostos de coordinació. S’intenta sistematitzar les relacions existents entre la configuració electrònica i la geometria que presenten els entorns de coordinació dels àtoms de metalls de transició en els compostos de coordinació. Per això es comparen els resultats obtinguts en càlculs mecanico quàntics amb les dades resultants de l’anàlisi de la informació estructural continguda a la base de dades cristal·logràfiques de Cambridge (CSD) emprant mesures contínues de simetria.

4. Estructura electrònica de sòlids intermetàl·lics. Els treballs s’enca-



L’estructura cristal·lina de compostos complexos, com la molècula formada per un clúster de 145 àtoms de pal·ladi i els lligands que l’envolten es pot descriure usant un conjunt de poliedres concèntrics.

minen a la comprensió de la relació entre l’estructura cristal·lina i l’estructura electrònica en sòlids intermetàl·lics, intentant trobar una descripció qualitativa de l’enllaç químic per a aquests compostos on es presenten, de manera simultània, característiques típiques dels sòlids metàl·lics, iònics i covalents. Els estudis més recents se centren en les diferents fases binàries formades pels metalls alcalins amb d’altres elements com ara el gal·li o el bismut.

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 (desenvolupades per D. Avnir, de la Univ. de Jerusalem) a l’estudi de la relació entre la simetria i les propietats moleculars. S’està desenvolupant el programari necessari per avaluar la semblança de l’entorn de coordinació d’un àtom amb els poliedres ideals més utilitzats en química. ■

Cap Santiago Álvarez

Integrants

P. Alemany, E. Ruiz, G. Aullón, M. Llunell, A. Rodríguez-Fortea, A. Carvajal, D. Casanova, J. Cirera i T. Cauchy

Període 1996-2003

Nombre de publicacions 91

Hores usades (12%)

CPQ: 92.310 h

N/V: 167.353 h

IBM: 69.672 h

Altres: 1.451 h

PUBLICACIONS

- “Theoretical Study of the Magnetic Behavior of Hexanuclear Cu(II) and Ni(II) Polysiloxanolate Complexes”. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6791-6794 (2003).
- “Theoretical Clues to the Mechanism of Dioxxygen Formation at the Oxygen-Evolving

Complex of Photosystem II”. *Chem. Eur. J.*, 8, 2508-2515 (2002).

- “Shape and Symmetry of Heptacoordinated Transition Metals: Structural Trends”. *Chem. Eur. J.*, 9, 1281-1295 (2003).
- “Localized vs. Delocalized Bonding in the

K_3Bi_4 Metallic Salt”. *Inorg. Chem.*, 42, 2759-2763 (2003).

- “Relationships between Temperature, Magnetic Moment and Continuous Symmetry Measures in Spin Crossover Complexes”. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6795-6802 (2003).

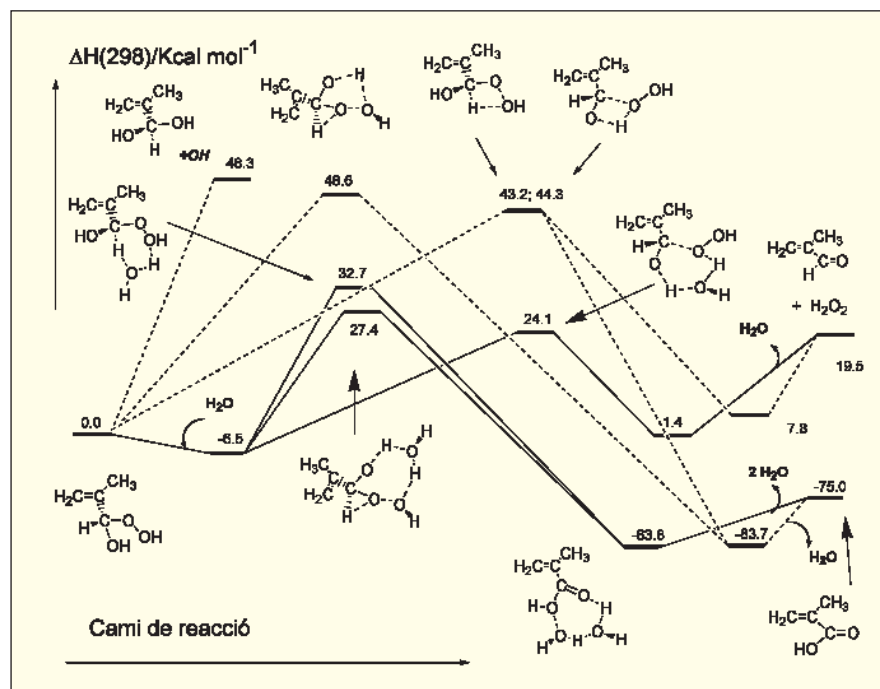


Estudi teòric de mecanismes de reacció d'interès en química atmosfèrica

“Les eines de la química teòrica es poden fer servir en l'estudi de processos que tenen lloc en la química de l'atmosfera”

Cada any l'atmosfera rep aproximadament 4×10^{12} kg de gasos provinents de la superfície de la Terra. Aquesta quantitat immensa de matèria es degrada per una sèrie de reaccions químiques en les quals molts dels seus productes són espècies molt reactives (radicalàries o biradicalàries) que, a la vegada, inicien altres reaccions químiques i fan de l'atmosfera un sistema molt complex. Per tant, el coneixement detallat de la reactivitat dels compostos químics que hi ha a la troposfera (la baixa atmosfera) té molt interès des del punt de vista del medi ambient i del seu impacte en la salut humana.

En aquest projecte s'empren les eines de la química teòrica per investigar una sèrie de reaccions que tenen gran importància en la química de l'atmosfera, en les quals intervien l'ozó, òxids de nitrogen, àcids, radicals HO_x i radicals peròxid. L'interès de la nostra recerca se centra a determinar l'estructura



Esquema dels camins de descomposició unimolecular (línia discontinua) i catalitzada per l'aigua (línia contínua) del 2-propenil α -hidroxi hidroperòxid derivat de l'ozonòlisi de l'isoprè.

Cap

Josep M. Anglada

Integrants

Santiago Olivella i Àlex Mansergas

Període

1996-2003

Nombre de publicacions

38

Hores usades (2%)

CPQ: 16.408 h

N/V: 19.568 h

IBM: 21.390 h

Altres: 2 h

electrònica i reactivitat d'aquestes espècies. Així, l'objectiu fonamental és esbrinar els possibles mecanismes de reacció que tenen lloc i avaluar els paràmetres termodinàmics i cinètics corresponents. Els resultats que obtenim permeten predir el comportament de diferents contaminants atmosfèrics i contribueixen a desenvolupar models per a la simulació de la qualitat de l'aire.

Per realitzar aquest treball es fan servir les eines de la química quàntica

acoblades a tècniques computacionals d'optimització no lineal desenvolupades en el nostre grup de recerca. La naturalesa electrònica de les espècies que s'investiguen fa que s'hagin d'emprar diferents metodologies, des del funcional de la densitat (DFT) fins a mètodes *ab-initio* del tipus CASSCF, CASPT2 o CCSD(T), que requereixen un gran ús de recursos de càlcul intensiu (tant de memòria com de disc i temps de CPU) com els que hi ha disponibles al CIESCA. ■

PUBLICACIONS

- “The Mechanism of Methoxy Radical Oxidation by O_2 in the Gas-Phase. Computational Evidence for Direct Bimolecular Hydrogen Atom Transfer Assisted by an Intramolecular Noncovalent $\text{O} \cdots \text{O}$ Bonding Interaction”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121, 1999, p. 1337-1347.
- “The Tropospheric Formation of Hydroxymethyl Hydroperoxide, Formic Acid, H_2O_2 ,

and OH from Carbonyl Oxide in Presence of Water Vapour: A Theoretical Study of the Reaction Mechanism”. *Chem. Eur. J.*, Vol. 7, 2001, p. 2227-2235.

- “The Ozonolysis of Acetylene-A Quantum Chemical Investigation”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, 2001, p. 6127-6141.
- “Atmospheric Formation of OH Radicals

from the Alkene Ozonolysis under Humid Conditions”. *ChemPhysChem.*, Vol. 2, 2002, p. 215-221.

- “Theoretical studies on Isoprene Ozonolysis under Tropospheric Conditions. 1. Reaction of Substituted Carbonyl Oxide with Water”. *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 107, 2003, p. 5798-5811.



Universitat de Lleida

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

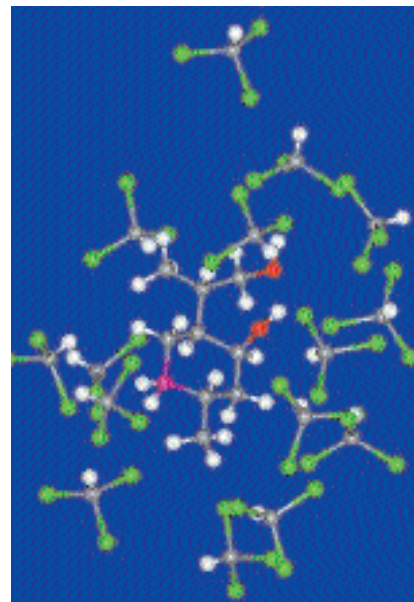
dels materials. Aquesta investigació permet tant interpretar espectres de RMN reals com predir-ne d'altres que, per la raó que sigui, no es poden obtenir experimentalment. A la vegada, fa possible avançar en el coneixement de l'estructura, els defectes i les relacions estructura-propietats dels materials.

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 mecanoquàntics. En



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

particular, actualment calculem l'apantallament químic de ^{29}Si , ^1H , ^{17}O , ^{13}C i ^{15}N mitjançant la teoria de pertorbacions 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. ■

Cap

Jordi Casanovas

Integrants

C. Alemán, D. Zanuy i D. Curcó

Període

1999-2003

Nombre de publicacions

11

Hores usades (0,47%)

IBM: 13.345 h

PUBLICACIONS

- “Calculated NMR Chemical Shifts of Nylon 6: a Comparison of the α and γ Forms”. *J. Mat. Sci.* 37 (2002) 3589.
- “The Conformation of Dehydroalanine in Short Homopeptides: Molecular Dynamics Simulations of a 6-residue Chain”. *Biophys. Chem.* 98 (2002) 301.
- “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.* 66 (2001) 3775.
- “Ab initio Calculations of ^{29}Si Solid State NMR Chemical Shifts of Silane and Silanol Groups in Silica”. *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 523.
- “ ^{29}Si Solid State NMR of Hydroxyls Groups in Silica from First Principle Calculations”. *Mater. Sci. Eng. B* 68 (1999) 16.



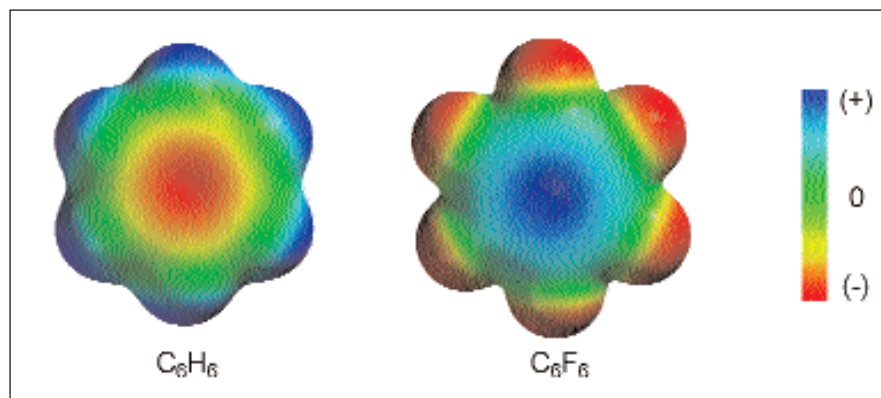
Interaccions anió- π

“Evidències cristal·logràfiques i computacionals demostren que les interaccions entre anions i sistemes π són favorables energèticament”

Continuant en l'estudi d'interaccions supramoleculares (Projecte CESCA 2001-03: “Estimació de l'aromaticitat en derivats d'àcids oxocarbònics”, TERAFLOP núm. 61), el grup d'investigació s'ha centrat en l'estudi teòric d'un nou tipus d'enllaç no covalent que ocorre entre sistemes π i anions, i que és designat “interacció anió- π ”.

Els principals objectius del present treball són demostrar l'existència d'interaccions d'enllaç no covalent entre anions i compostos aromàtics, així com també quantificar la magnitud de la interacció, amb la finalitat de conèixer la fortalesa d'aquest nou tipus d'enllaç molecular.

L'habilitat del núvol π del benzè per actuar com a donador d'electrons ha estat àmpliament demostrada de manera



experimental i teòrica. La presència de substituents en l'anell aromàtic és capaç de modular aquesta capacitat, de manera que quan l'anell aromàtic és substituït amb grups atraïents d'electrons, la seva habilitat electrodonadora és revertida, com demostren les anàlisis de potencial electrostàtic (vegeu la figura).

Tanmateix aquesta aptitud per interaccionar favorablement amb grups rics o deficients en electrons pot també explicar-se a partir del coneixement del moment quadrupolar del sistema aromàtic. Així, el benzè té un moment quadrupolar negatiu ($Q_{zz} = -8.5B$) i interacciona favorablement amb cations; mentre que l'hexafluorobenzè presenta un moment quadrupolar positiu ($Q_{zz} = +9.5B$) i, per tant, pot interaccionar de manera favorable amb anions.

El projecte persegueix la investigació d'altres sistemes π de quadrupol positiu susceptibles d'interaccionar favora-

Superfícies de potencial electrostàtic per a les molècules de benzè i hexafluorobenzè (la llegenda mostra el codi de colors).

blement amb diferents compostos aniònics, així com la seva possible aplicació en processos de reconeixement molecular, tant en el disseny de nous receptors com en el desenvolupament de sensors específics d'anions amb aplicació en química mediambiental.

Per assolir els objectius d'aquest projecte es realitzen càlculs *ab initio* de complexos anió-anell aromàtic per tal de conèixer l'aspecte energètic i l'estudi de la naturalesa de la interacció mitjançant càlculs de potencial d'interacció molecular amb polarització (MIPp). Per demostrar l'existència d'enllaç en aquests complexos, l'ús de l'anàlisi topològica de la densitat electrònica (teoria d'Àtoms en Molècules) és una eina idònia. ■

Cap

Pere Maria Deyà

Integrants

A. Frontera, C. Garau, D. Quiñero, G.

A. Suñer, P. Ballester, A. Costa

i J. Morey

Període

1999-2003

Nombre de publicacions

28

Hores usades (1%)

CPQ: 3.169 h

N/V: 254 h

IBM: 22.422 h

PUBLICACIONS

- “Counterintuitive Interactions of Anions with Benzene Derivatives”. *Chemical Physics Letters*, vol. 359, 2002, pp. 486-492.
- “Anion- π Interactions: Do they Exist?”. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, 2002, pp. 3389-3341.

- “Anion- π Interactions: Must the Aromatic Ring Be Electron Deficient?”. *New Journal of Chemistry*, vol. 27, 2003, pp. 211-214.
- “s-Tetrazine as a New Binding Unit for the Molecular Recognition of Anions”. *Chemical Physics Letters*, vol. 370, 2003, pp. 7-13.

- “Dual Binding Mode of s-Triazine to Anions and Cations”. *Organic Letters*, vol. 5, 2003, pp. 2227-2229.



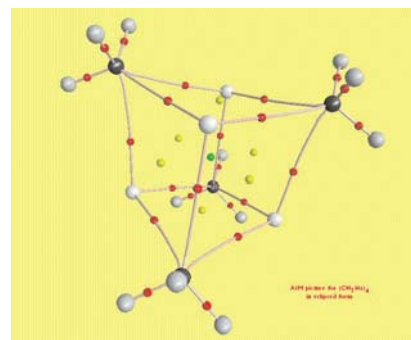
Anàlisi de densitats mono- i bielectròniques: nous desenvolupaments metodològics i aplicacions

“L’anàlisi de densitats permet quantificar conceptes tan clàssics de la química com l’aromaticitat o el model de Lewis”

La química quàntica moderna ofereix un gran ventall d’aproximacions potents i acurades per la comprensió detallada de molts aspectes intrínsecs relacionats amb l’estructura i reactivitat de sistemes moleculars. En les darreres dues dècades, de forma paral·lela al ràpid desenvolupament de nous mètodes químicoc quàntics acurats, han tingut lloc una sèrie d’avenços importants en el disseny de mètodes auxiliars per interpretar les funcions d’ona. Un nombre important de les eines interpretatives actualment disponibles pels químics quàntics estan basades en l’anàlisi de la densitat monoelectrònica, $\rho(r)$. Les poblacions de Mulliken, l’anàlisi topològic d’àtoms en molècules (AIM), els ordres d’enllaç, les poblacions naturals, els càlculs quàntics de semblança molecular, i els estudis de la funció de localització electrònica (ELF), són, entre moltes altres, tècniques sovint utilitzades per interpretar les funcions d’ona basades en la densitat monoelectrònica. Aquest interès en la densitat monoelectrònica per extreure informació

químic rellevant no és sorprenent considerant que, segons la teoria del funcional de la densitat (DFT), la densitat monoelectrònica conté tota la informació sobre les propietats d’un sistema químicoc quàntic. Més escasses són les eines interpretatives basades en la densitat del parell d’electrons o bielectrònica, $\Gamma(1,2)$, tot i ser la funció natural per estudiar i entendre fenòmens químicoc quàntics molt rellevants, com els efectes de correlació electrònica o la formació de parells localitzats α, β .

L’objectiu del present projecte és dur a terme anàlisis de la densitat electrònica i de l’aparellament d’electrons utilitzant metodologies ja existents per tal de comprendre millor els esquemes d’enllaç en molècules, forces intermoleculars, canvis en la densitat electrònica al llarg de camins de reacció, aromaticitat, i altres fenòmens químicofísics relacionats. Per fer-ho, utilitzarem dues metodologies complementàries que permeten definir índexs de localització (LI) i deslocalització (DI). Primer, la teoria d’àtoms en molècules (AIM) de Bader i col·laboradors que calcula els LI a partir de la integració apropiada de la densitat bielectrònica per determinar la correlació de Fermi total continguda dins una conca atòmica, i els DI a partir d’integrar la mateixa correlació de Fermi compartida entre dues conques. A continuació, la funció de localització electrònica (ELF) de Becke i Edgecombe, la qual està empíricament relacionada amb la densitat bielectrònica condicional del mateix espín, i es pot interpretar com la mesura local de la repulsió de Pauli entre electrons a causa del principi d’exclusió, permetent-nos definir regions de l’espai que estan associades



El $(\text{NaCH}_3)_4$ en forma eclipsada, vist a partir de la teoria d’àtoms en molècules.

a diferents parells d’electrons. D’alguna manera, aquestes dues anàlisis són complementàries i per això seran utilitzades conjuntament per una anàlisi més completa de l’aparellament d’electrons en molècules. A més, tenim l’objectiu d’explorar nous mètodes per tal d’anàlitzar les densitats mono- i bielectròniques. Aquests desenvolupaments permeten no tan sols quantificar les propietats electròniques dels sistemes moleculars, sinó també descriure quantitativament conceptes aparentment més clàssics com el model de Lewis o l’aromaticitat.

La determinació dels contorns d’isodensitat o el càlcul dels índexs de localització i deslocalització són tasques que demanen un gran esforç computacional. En particular, qualsevol càlcul que parteixi de les densitats electròniques de segon ordre requereix una gran capacitat de memòria i tractar grans quantitats d’elements de la matriu densitat de segon ordre, per la qual cosa els ordinadors orientats a la supercomputació són especialment indicats i eficients. ■

Caps Miquel Duran i Miquel Solà

Integrants

S. Simon, P. Salvador, L. Blancafort, J. M. Luis, M. Cases, M. Torrent-Sucarrat, J. Poater, A. Poater, D. Hugas i E. Matito

Període 2003

Nombre de publicacions 2

Hores usades (3%)

CPQ: 4.402 h

N/V: 1.819 h

IBM: 66.354 h

Altres: 378 h

PUBLICACIONS

- “On the Electron-pair Nature of the Hydrogen Bond in the Framework of the Atoms in Molecules Theory”. *Chem. Phys. Lett.* 369 (2003) 248-255.
- “The Delocalization Index as an Electronic Aromaticity Criterion. Application to a Series

of Planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”. *Chemistry-Eur. J.* 9 (2003) 400-406.

- “The Calculation of Electron Localization and Delocalization Indices at the Hartree-Fock, Density Functional and Post-Hartree-Fock Levels of Theory”. *Theor. Chem. Acc.*

107 (2002) 362-371.

- “Electron Localization and Delocalization in Open-Shell Molecules”. *J. Comput. Chem.* 23 (2002) 1347-1356.

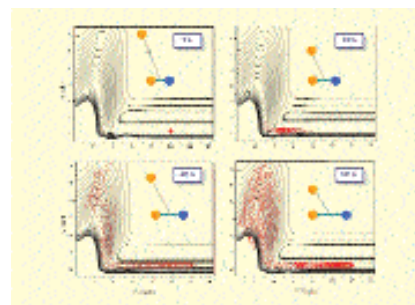
Cinètica i dinàmica de reaccions implicades en química atmosfèrica i en processos de combustió

“La descripció teòrica acurada des dels primers principis de la cinètica i dinàmica de les reaccions químiques, és encara avui un repte”

En aquest projecte s'estudiarà, principalment, la cinètica i dinàmica de reaccions químiques, sobretot poliatòmiques, de rellevància en química atmosfèrica i en combustió. D'altra banda, s'està iniciant l'estudi de reaccions enzimàtiques. Es tracta d'una investigació de tipus bàsic realitzada sobre sistemes amb forta projecció pràctica.

Pel que fa als aspectes més innovadors i rellevants, cal destacar els següents: (a) la major part de l'activitat se centrarà en sistemes poliatòmics (quatre o més àtoms), els de major interès en química però, a la vegada, els d'estudi més difícil; (b) l'estudi es durà a terme procurant tenir en compte de forma explícita tots els àtoms del sistema; (c) és necessari desenvolupar una aproximació mixta (compromís entre l'ús d'expressions analítiques i mètodes d'interpolació) que permeti la derivació de superfícies de potencial (SSEP) de qualitat adequada a un cost raonable; (d) estudi teòric de sistemes amb un nombre molt elevat d'àtoms (reaccions enzimàtiques). El punt (d) es considera una evolució natural de la recerca, que es projecta cap a sistemes de major complexitat.

En el context de les reaccions d'interès atmosfèric i en combustió, els principals objectius són els següents: (a) determinar, tot emprant mètodes *ab initio*, les principals SSEP implicades en les reaccions seleccionades; (b) desenvolupar un mètode eficient a nivell pràctic (aproximació mixta) per obtenir representacions matemàtiques de SSEP, que possibilitin l'estudi dels sistemes poliatòmics amb menys dificultats que les actuals, que limiten enormement el nombre d'estudis disponibles; (c) estudiar la dependència de les propietats escalars (per exemple, secció eficaç, constants de velocitat, distribucions d'energia, etc.) i vectorials (distribucions angulars), així com el mecanisme microscòpic de reacció amb les condicions de reacció; (d) realitzar un estudi comparatiu entre les diferents metodologies teòriques emprades: teories estadístiques (teoria variacional de l'estat de transició) i dinàmiques (mètode de trajectòries quasiclàssiques i mètodes mecano quàntics); (e) profunditzar en l'estudi de la influència de l'excitació electrònica [$O(^1D)$ vs $O(^3P)$ i $N(^2D)$ vs $N(^4S)$] en la reactivitat química; (f) aportar noves dades sobre les reaccions seleccionades que siguin susceptibles de ser utilitzades en models cinètics. A més, també se subministrarà informació rellevant per condicions de reacció interessants però no abordables o molt difícils de realitzar experimentalment. Per exemple, en el cas de reaccions a molt elevades temperatures (sovint no assequibles experimentalment.), la informació teòrica permetrà millorar de forma significativa els models utilitzats. També serà possible caracteritzar la influència que presenten les situacions de no-equilibri tèrmic entre els



Evolució temporal de la funció d'ona de la reacció atmosfèrica $N + NO \rightarrow N_2 + O$.

diferents graus de llibertat en la reactivitat (per exemple, en la reentrada de naus espacials a l'atmosfera). Entre les reaccions a estudiar cal destacar les següents: $O(^1D) + N_2O$, $O(^1D) + CH_4$, $N + NO$, $O^+ + H_2$, $Ne + H_2^+$, $X + CH_4$ ($X=F, Cl$), $OH + D_2$ i $OH + CO$.

En relació a les reaccions enzimàtiques, el principal objectiu és la caracterització a nivell QM/MM dels mecanismes de reacció de diferents enzims, analitzant els diferents factors que influeixen en la catalisi enzimàtica, amb l'objectiu futur de poder arribar a controlar els mecanismes externament. Una de les principals aplicacions que es deriven d'aquests estudis és el disseny d'inhibidors com a fàrmacs potencials. Així, s'identificaran els residus enzimàtics més importants per a la reactivitat i es realitzaran modificacions sobre ells per determinar com afecten l'activitat enzimàtica. En funció dels resultats obtinguts, es proposaran diferents substàncies com a possibles inhibidors. En aquesta línia es consideraran, per exemple, enzims que tenen com a funció reparar les lesions que es produeixen a l'ADN i que poden conduir a mutacions. ■

Cap Miguel González

Integrants C. Oliva, P. Gamallo, J. Mayneris, A. Rodríguez, J. D. Sierra, P. A. Enríquez, J. Millán i R. Martínez

Període 1999-2003

Nombre de publicacions 50

Hores usades (2%)

CPQ: 12.636 h

N/V: 45.494 h

PUBLICACIONS

- “Quasiclassical Trajectory Study of Energy and Angular Distributions for the $H + CO_2 \rightarrow OH + CO$ Reaction”. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, 2002, p. 8148-8160.
- “Quantum Dynamics of the $N(^4S) + O_2$ Reaction on the X^2A' and a^4A' Surfaces: Reaction Probabilities, Cross Sections, Rate Constants, and Product Distributions”. *J. Chem. Phys.*, Vol. 117, 2002, p. 3647-3655.

tion Probabilities, Cross Sections, Rate Constants, and Product Distributions”. *J. Chem. Phys.*, Vol. 117, 2002, p. 3647-3655.

- “Ab initio, Kinetics and Dynamics Study of $Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$ ”. *J. Chem. Phys.*, Vol. 117, 2002, p. 5730-5741.

- “Quantum Reactive Scattering Calculations of Cross Sections and Rate Constants for the $N(^2D) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow O(^3P) + NO(X^2\Pi)$ Reaction”. *J. Chem. Phys.*, Vol. 118, 2003, p. 3111-3123.

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

“La utilització de models és intrínseca a l'aplicació del mètode científic, en l'estudi de superfícies, sòlids i altres sistemes propis de la ciència de materials esdevé una necessitat”

L'explosió dels sistemes massius de computació i de mètodes capaços d'explotar aquesta arquitectura de computadors ha permès als químics teòrics un canvi d'ordres de magnitud en el tipus de problemes que es poden tractar sense perdre precisió en la descripció fent possible arribar a tractar sistemes en l'escala dels nanòmetres, només recentment assequible a l'experimentació. L'estudi de sistemes en l'escala nanoscòpica requereix clarament la confluència entre l'experimentació i la descripció microscòpica de materials. Les tècniques modernes per a l'estudi de l'estructura electrònica de molècules, superfícies i sòlids, la seva implementació computacional i l'accés a superordinadors obren la possibilitat de descriure acuradament els orígens de molts dels fenòmens observats i portaran a predir propietats rellevants de materials on l'experiment és massa llarg o massa costós per dur-se a terme.

Cap Francesc Illas

Integrants

J. C. Paniagua, M. Á. Garcia-Bach, C. Sousa, N. López, I. de P. R. Moreira, D. Muñoz, D. Domínguez, J. Carrasco i D. Torres i amb la col·laboració continuada de G. Pacchioni, J. M. Ricart i A. Clotet

Període 1996-2003

Nombre de publicacions 136

Hores usades (7%)

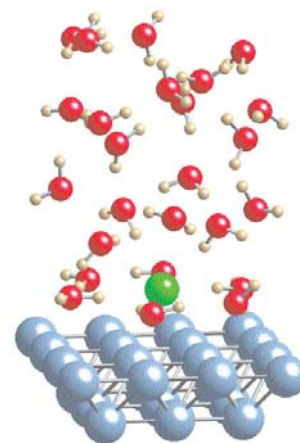
CPQ: 41.958 h

N/V: 57.465 h

IBM: 111.013 h

Així, la ciència de materials computacional dona informació que ha de permetre dissenyar materials amb les propietats desitjades. Però, fins i tot amb els recursos de supercomputació actuals, hi ha importants sistemes que no es poden abordar com un tot, per exemple el seguit de reaccions químiques que es produeixen en un catalitzador industrial o en el tub d'escapament d'un automòbil o l'aparició de superconductivitat en diferents tipus de materials. Per poder aplicar les eines computacionals descrites anteriorment a aquest tipus de sistemes és imprescindible l'ús de models. El principal objectiu d'aquest projecte és emprar models finits i/o periòdics per determinar i sistematitzar diferents observacions experimentals que permetin avançar en la possible explotació tecnològica d'aquestes propietats.

En el present projecte, l'estudi de la formació d'èpoxids catalitzada per diferents metalls de transició és potser l'exemple més clar d'aplicació de tècniques de la ciència de materials computacional a l'estudi d'una reacció química d'interès industrial. Tanmateix, es treballa en l'estudi de propietats més bàsiques com són les d'adsorció i reactivitat de catalitzadors metàl·lics i bimetàl·lics. Entre els sistemes d'interès citem els processos de dimerització i d'isomerització de residus orgànics en superfícies de Cu i Pt. Molts d'aquests processos, a més, són importants per al desenvolupament de processos de química verda, ja que són fonamentals en l'eliminació de contaminants atmosfèrics produïts en reaccions de combustió. En sistemes que presenten un grau de complexitat



Model emprat per estudiar la reacció de transferència electrònica entre l'aníon clorur i un elèctrode de Cu(100) en presència d'un camp elèctric extern i del dissolvent.

superior, s'està estudiant la interacció de metalls amb propietats catalítiques sobre un gran conjunt de suports de diferent naturalesa química i es pretén continuar amb l'estudi de la reactivitat d'aquestes nanopartícules suportades. També s'està realitzant un gran esforç en la descripció en l'estructura electrònica, estabilitat i propietats dinàmiques i caracterització de defectes en els òxids. Finalment, treballem en la comprensió d'acoblament magnètic i en l'obtenció de paràmetres derivats de l'estructura electrònica en els cuprats relacionats amb els compostos HTC com $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, Nd_2CuO_4 i $\text{SrCuO}_2\text{Cl}_2$, en les cadenes i escales d'espins que permeten determinar paràmetres importants en la descripció macroscòpica del fenomen com s'ha fet recentment per Li_2CuO_2 i es planteja de fer en un futur per les esmentades manganites. ■

PUBLICACIONS

- “Effective t-J Model Hamiltonian Parameters of Monolayered Cuprate Superconductors from Ab Initio Electronic Structure Calculations”. *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 224521-1 to 224521-14.
- “The Magnetic Structure of Li_2CuO_2 : from Ab Initio Calculations to Macroscopic Simula-

tions”. *Phys. Rev. B*, 66 (2002) 014448-1 to 014448-11.

- “Controlling the Spin of Metal Atoms Adsorbed on Oxide Surfaces: Ni on Regular and Defective Sites of the MgO(001) surface” *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 9445-9451.
- “A Quantum Chemical Model for Electric

Field Induced Electron Transfer at Metal Electrodes. Application to Halide Oxidation on Cu(100)”. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 12483-12490.

- “Theoretical Study of the Chemisorption of CO on Bimetallic RhCu Surfaces and Nanoparticles”. *Surf. Sci.*, 531 (2003) 39-52.

Modelització molecular de sistemes amb metalls de transició

“Comença a ser possible el tractament computacional dels 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 als 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 com més propers als reals. El projecte s'inscriu en aquesta línia: s'apliquen les eines de la química teòrica a sistemes amb metalls de transició com més propers als reals, treballant en molts casos en paral·lel amb grups experimentals.

Es pretén assolir un doble objectiu. D'una banda, obtenir mesures quantitatives de propietats moleculars estructurals (geometries moleculars), termodinàmiques (estabilitats, distribució de productes) i de reactivitat (barreres de reacció, mecanismes de reacció). D'altra banda,

s'analitzen i 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 els mètodes de la mecànica quàntica amb els de la mecànica molecular. En concret, ha participat en el desenvolupament, implementació i proves del mètode IMOMM que combina càlculs quàntics per a una part d'una molècula amb càlculs de mecànica molecular per a la resta del mateix sistema.

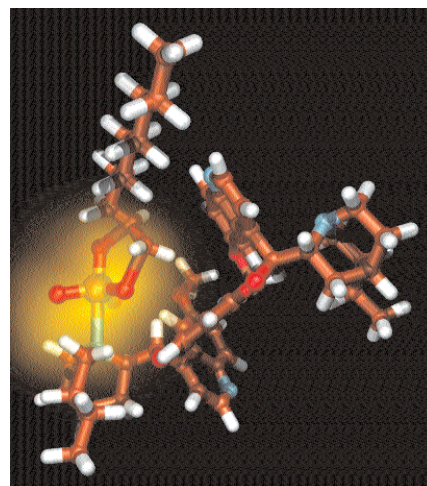
La recerca que s'està portant a terme en el projecte es pot classificar en quatre grans apartats:

1. Estudi de metalls de transició amb lligands dihidrogen i polihidrurs.

En col·laboració amb grups experimentals s'estudien els enllaços d'hidrogen hidrurprotó 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 bi-metal·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'aquest sistema. Es tracta també la problemàtica de l'intercanvi de lligands en els complexos binuclears.



Càlculs IMOMM han permès determinar l'origen de l'enantioselectivitat en la dihidroxilació asimètrica d'*n*-alquens lineals.

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 ciclopropanació catalitzada per complexos de coure 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. ■

Cap

Agustí Lledós i Feliu Maseras

Integrants

D. Balcells, M. Besora, N. Dölker, G. Drudis, G. Ujaque, O. Maresca, R. Mas-Ballesté i A. Nova

Període

1996-2003

Nombre de publicacions

47

Hores usades (7%)

CPQ: 16.060 h

N/V: 33.177 h

IBM: 150.461 h

PUBLICACIONS

- "Transition Metal Polyhydrides: From Qualitative Ideas to Reliable Computational Studies". *Chemical Reviews*, Vol. 100, 2000, pp. 601-636.
- "Unraveling the Origin of Regioselectivity in Rhodium Diphosphine Catalyzed Hydroformylation. A DFT QM/MM Study". *Journal of the*

American Chemical Society, Vol. 123, 2001, p. 7630-7637.

- "A Density Functional Study on the Effect of the Trans Axial Ligand of B₁₂ Cofactors on the Heterolytic Cleavage of the Co-C Bond". *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, 2003, p.

306-315.

- "Influence of media and Homoconjugate Pairing on Transition Metal Hydride Protonation. An IR and DFT Study on Proton Transfer to CpRu(CO)(PCy₃)". *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 125, 2003, p. 7715-7725.



Des de la química molecular fins a la biologia molecular: alguns fenòmens deguts a la dinàmica dels nuclis

“Més enllà del problema electrònic, és la dinàmica dels nuclis la que permet entendre els fonaments dels fenòmens químics i biològics”

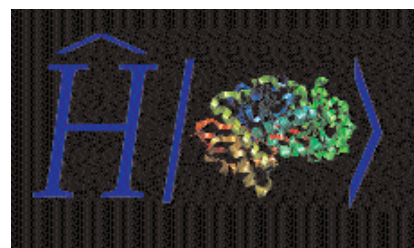
En aquest projecte es pretén estudiar teòricament una sèrie de fenòmens químics reals que només poden ser compresos i reproduïts teòricament anant més enllà del càlcul de la funció d'ona i de l'energia electròniques dels sistemes implicats. Els nostres objectius poden classificar-se en quatre grans grups:

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'avançatge d'aquest mètode rau en el fet 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 sistemes químics reals de grandària mitjana.

2. Transferències protòniques fotoinduides. Alguns dels compostos fotocromics més comuns impliquen reaccions com ara una isomerització cis-trans o una transferència protònica fotoinduida (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, tot 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 a memòries òptiques moleculars o com a fotosensors moleculars, tot examinant també l'efecte modulador de diversos entorns supra-moleculars.

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



La biologia molecular està esdevenint de forma progressiva en un camp natural d'aplicació del mètodes de la química teòrica.

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 Lluçà

Integrants

M. Moreno, À. González, R. Gelabert, M. Garcia, R. Casadesús, F. X. Asensio, X. Prat, O. Vendrell, I. Tejero, N. González i E. Puig

Període 1996-2003

Nombre de publicacions 83

Hores usades (8%)

CPQ: 21.262 h
N/V: 30.348 h
IBM: 160.535 h
Altres: 4.943 h

PUBLICACIONS

- “A QM/MM Study of the Racemization of Vinylglycolate Catalyzed by Mandelate Racemase Enzyme”. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 709-721 (2001).
- “Thermodynamics, Kinetics, and Dynamics of the Two Alternative Anionomolytic Fragmentations of C-O bonds. An Electrochemical

and Theoretical Study”. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 4708-4715 (2002).

- “Semiclassical Initial Value Representation Description of Molecular Structure Problems: An Elongated Dihydrogen Ruthenium Complex”. *Journal of Chemical Physics*, 117,

7094-7101 (2002).

- “A Combined Nuclear Dynamics and Electronic Study of the Coupling Between the Internal Rotation of the Methyl Group and the Intramolecular Proton Transfer in 5-methyltroponone”. *Journal of Chemical Physics*, 117, 7525-7533 (2002).



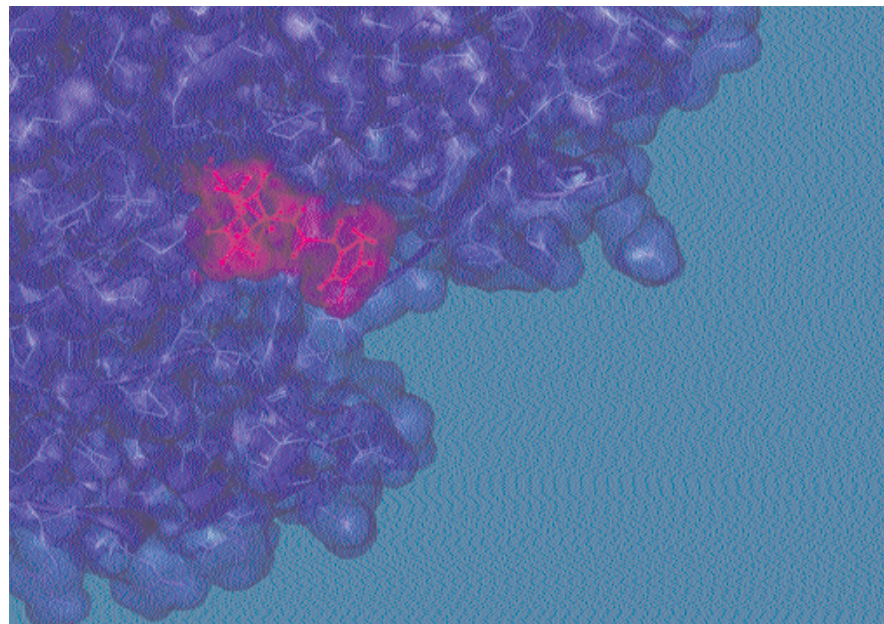
Estabilitat química i enzimàtica de nous antibiòtics beta gamma-lactàmics

“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.

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.

Reactivitat química. Perquè els antibiòtics siguin efectius han de presentar una certa reactivitat química per a inactivar les carboxipeptidases i transpeptidases (enzims implicats en la síntesi



de la paret bacteriana). D'altra banda, han de ser suficientment estables per poder arribar al bacteri abans que s'hagi descompost. Els mètodes de càlcul teòric permeten predir d'una manera precisa la reactivitat química de les noves estructures proposades, sense necessitat de procedir a la seva síntesi.

Interacció enzim-substrat. 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.

Mitjançant mesures d'R-X s'ha determinat l'estructura tridimensional de diferents beta-lactamases, la qual cosa per-

met 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. ■

Superfície de Van der Waals d'una beta-lactamasa de la classe C (en violeta) i d'una cefalosporina (en granat) unida al lloc actiu enzimàtic.

Cap

Francesc Muñoz

Integrants

J. Donoso, J. Frau, B. Vilanova, M. Coll, R.C. Gacias, A. Salvà, C. Fenollar-Ferrer i E. Ruiz

Període

1997-2003

Nombre de publicacions

36

Hores usades (3%)

CPQ: 2.077 h
N/V: 75 h
IBM: 72.850 h
Altres: 1 h

PUBLICACIONS

- *Proteins; Struct. Funct. Genet.*, Vol. 51, 2003, p. 442-452.
- *Chem. 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.

Enginyeria de cristalls moleculars d'interès tecnològic

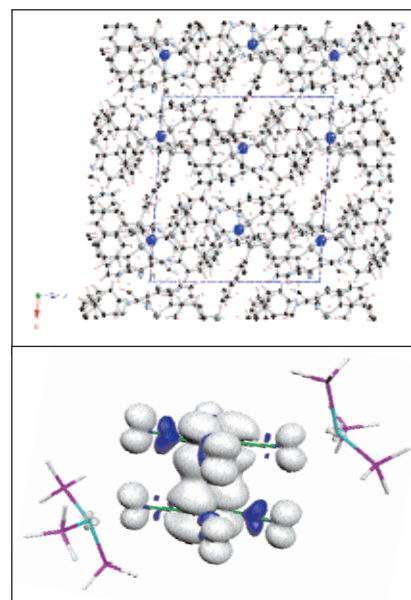
“Estudi de l'estructura electrònica i empaquetament dels cristalls moleculars com a propietats conductores, magnètiques o superconductores”

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 a causa del seu menor pes, i com a font de materials amb propietats

que avui dia no estan presents, com són les magnetoòptiques o magnetosuperconductores, per exemple.

Tot i així, els resultats d'aquest projecte són importants també, de fet ja s'han usat per 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 establim una escala energètica que permet determinar les interaccions responsables de l'estructura primària, secundària, terciària, etc., del cristall. Això permet establir, per a famílies, models d'empaquetament, susceptibles de ser modificats a voluntat variant l'estructura de les molècules que s'empaqueten dins del cristall. Es tracta ara, d'un efecte competitiu entre les diferents possibilitats d'empaquetament, que poden tractar-se de forma qualitativa, usant mapes de potencial electrostàtic, per exemple, o bé quantitativa, com els mètodes estadístics, Montecarlo o de dinàmica molecular, com els de tipus Car-Parrinello.



Estructura del cristall de CuPH3TCNE (a dalt) i d'un dels dímers en els quals es produeixen enllaços C-C intradímer a una distància propera a 2.9 Å.

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, M. Deumal, P. Lafuente, M. A. Carvajal, J. Ribas, I. García Yoldi i S. Le Roux

Període 1997-2003

Nombre de publicacions 68

Hores usades (2%)

CPQ: 18.251 h

N/V: 30.873 h

IBM: 17.931 h

Altres: 363 h

PUBLICACIONS

- “A First-principles Computation of the Low-energy Polymorphic Forms of the Acetic Acid Crystal. A Test of the Atom-atom Force Field Predictions”. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, p. 1710, 2001.
- “The Mechanism of the Through-space Magnetic Interactions in Purely Organic Molecular Magnets”. *Structure and Bonding*, Vol. 100, p. 34-60, 2001.
- “Exceptionally Long (>2.9 Å) C-C Bonds between [TCNE]⁻ Ions: Two-electron, Four-center p*-p* C-C Bonding in p-[TCNE]₂”. *Angew. Chem. Internat. Ed.*, Vol. 40, p. 2540-2545, 2001.
- “Magnetic Properties of Organic Molecular Crystals Via an Algebraic Heisenberg Hamiltonian. Applications to WILVIW, TOLKEK, and KAXHAS Nitronyl Nitroxide Crystals”. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 106, p. 1299, 2002.
- “O-HO Interactions Involving Doubly Charged Anions: Charge Compression in Carbonate-Bicarbonate Crystals”. *Chem. Eur. J.*, Vol. 8, p. 1163-1172, 2002.

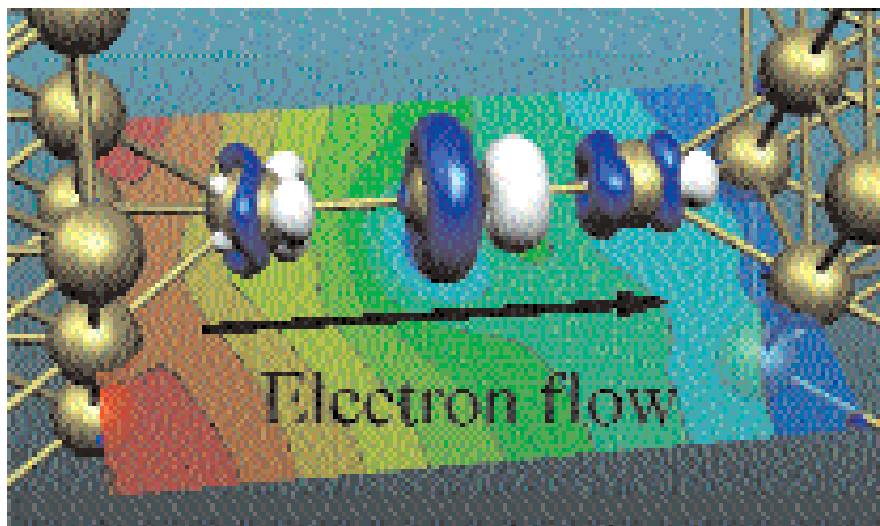


Estudi de primers principis sobre materials complexos d'interès tecnològic

“Les tècniques actuals de simulació ens permeten explicar i predir les propietats dels materials, fins i tots els més complexos, a escala atòmica”

La possibilitat d'estudiar i predir el comportament de materials complexos a escala atòmica a partir de càlculs de primers principis s'ha anat fent realitat durant els últims anys. Mentre que fa poc més d'una dècada només els materials més senzills des del punt de vista estructural i químic eren abordables per aquest tipus de càlculs, actualment els mètodes i codis de simulació i la capacitat i velocitat dels ordinadors fan possible l'estudi de sistemes cada vegada més complexos, obrint aquest tipus de simulacions a camps com la nanociència i la biologia. L'objectiu del nostre projecte és l'estudi de materials d'interès tecnològic, així com d'alguns sistemes d'interès biològic, com l'ADN.

Des del 1996, el nostre grup, juntament amb un equip d'investigadors d'altres universitats (vegeu www.uam.es/siesta), ha desenvolupat el codi SIESTA, un programa dissenyat per realitzar càlculs de la teoria del funcional de la densitat



(DFT) de forma molt eficient. El codi permet obtenir l'estructura electrònica de sistemes complexos i realitzar simulacions de dinàmica molecular, cosa que permet estudiar el comportament dinàmic dels materials a escala atòmica. Amb això es pot extraure informació com les estructures més estables de cada material, la dinàmica atòmica en funció de paràmetres externs com ara pressió i temperatura, o les propietats vibracionals (que poden ser comparades amb els espectres experimentals).

En un recent desenvolupament, en col·laboració amb el grup del Prof. Kurt Stokbro de la Universitat Tècnica de Dinamarca, hem estès el rang de fenòmens que poden ser estudiats amb SIESTA per incloure aquells que involucren transport electrònic (vegeu www.transiesta.com). Això permet simular les propietats de conducció de corrent elèctric a través de

Simulació d'un nanofil d'or, amb una secció d'un àtom i una longitud de tres. A la simulació, realitzada usant el codi TranSIESTA, s'aplica un potencial elèctric entre els electrodes als quals està connectat el nanofil i es calcula el corrent elèctric a través d'aquest. El mapa de colors mostra la caiguda de potencial a través del contacte. Les superfícies blanca i blava mostren el canvi en la densitat de càrrega dels enllaços a causa del pas del corrent elèctric, i indica quins enllaços es reforcen o es debiliten en passar el corrent.

dispositius de grandària nanomètrica com són nanofils, molècules orgàniques, nanotubs, etc. Així, es disposa d'una potent eina per abordar problemes en el camp de la nanoelectrònica o electrònica molecular, d'enorme actualitat per les seves possibles aplicacions tecnològiques, ja que representa una possibilitat de continuar amb la tendència de miniaturització dels components electrònics en un futur més o menys proper. ■

Cap

Pablo J. Ordejón

Integrants

E. Anglada, G. Canto, E. Hernández, E. Machado, M. Machón, J. L. Mozos, S. Reich, R. Rurali, G. Tobias i R. Weht

Període

1996-2003

Nombre de publicacions

58

Hores usades (0,45%)

CPQ: 10.825 h

N/V: 10 h

IBM: 1.814 h

PUBLICACIONS

- “The Siesta Method for *Ab-initio* Order-N Materials Simulation”. *J. Phys.: Condensed Matter* 14, 2745 (2002).
- “Density-functional Method for Nonequilibrium Electron Transport”. *Phys. Rev. B* 65, 165401 (2002).

- “Electrons in Dry DNA from Density Functional Calculations”. *Molecular Physics* 101, 1587, (2003).
- “First-principles Study of n-type Dopants and their Clustering in SiC”. *Applied Phys. Lett.*, 82, 4298 (2003).

- “Electronic Band Structure of Isolated and Bundled Carbon Nanotubes”. *Phys. Rev. B* 65, 155411 (2002).

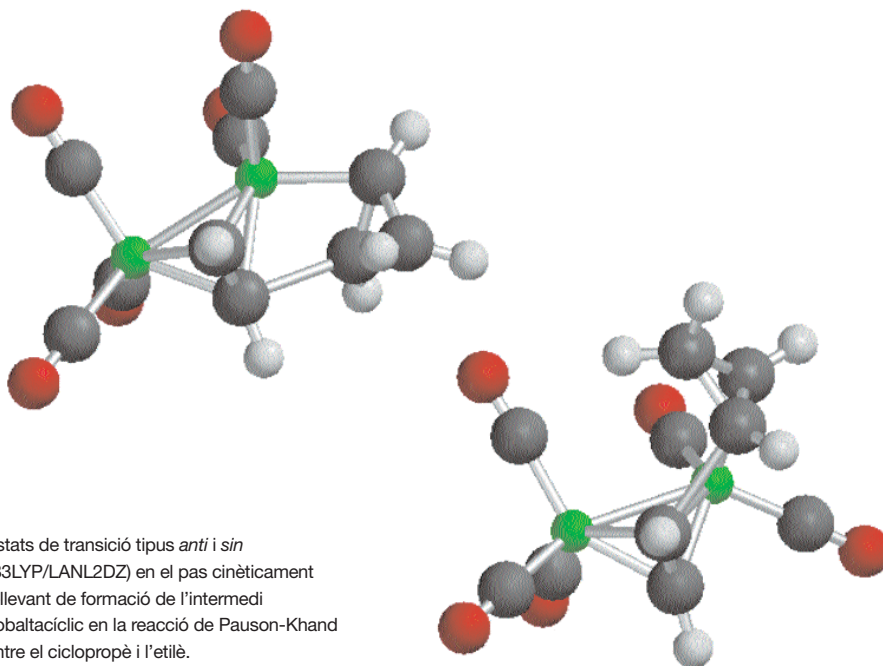
Estudis mecanístics de processos organometàl·lics per tècniques computacionals

“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 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 diversos aspectes sintèticament rellevants de la reacció de Pauson-Khand, tals com l'origen de l'elevada reactivitat de les olefines tensionades en el procés o la influència sobre els passos cinèticament significatius de substituents donadors o atractors d'electrons sobre els components insaturats (alquè i olefina) que participen en la reacció. 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 enantioselectives 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 polifuncio-



Estats de transició tipus *anti* i *sin* (B3LYP/LANL2DZ) en el pas cinèticament rellevant de formació de l'intermedi cobaltacíclic en la reacció de Pauson-Khand entre el ciclopropè i l'etilè.

nal (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. Aquesta reacció es caracteritza per l'operativitat d'efectes no lineals positius que permeten, treballant amb lligands catalítics de baixa puresa enantiomèrica, assolir elevades enantio-

selectivitats en les reaccions on participen. En connexió amb aquest fenomen, s'ha iniciat l'estudi de la formació d'homodímers i heterodímers d'alcòxids quelats d'alquilzinc per desenvolupar, en darrer terme, una enginyeria de lligands catalítics que permeti el disseny d'aminoalcohols que exhibeixin efectes no lineals positius de gran intensitat en la reacció considerada. Per a l'estudi d'aquests sistemes moleculars s'ha seleccionat inicialment el mètode semiempíric PM3, i està planificat passar en una etapa posterior a la utilització de mètodes híbrids QM/MM. ■

Cap

Miquel Àngel Pericàs

Integrants C. Jimeno, M. Pastó, A. Riera i X. Verdaguer

Període 1998-2001

Nombre de publicacions 9

Hores usades (1%)

IBM: 22.507 h

PUBLICACIONS

- *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 7078.
- *Organometallics*, 1999, 18, 4275.
- *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 7902.
- *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 7291.
- *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 7303.
- *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, 12, 1837.
- *Org. Lett.*, 2001, 3, 3193.
- *Pure Appl. Chem.*, 2002, 74, 167.
- *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 3130.



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

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

“A l'actualitat, disposem d'eines teòriques i de facilitats computacionals per a ser competitiu i complementaris amb els estudis experimentals. Aquesta sinergia permetrà el disseny de catalitzadors més actius i selectius”

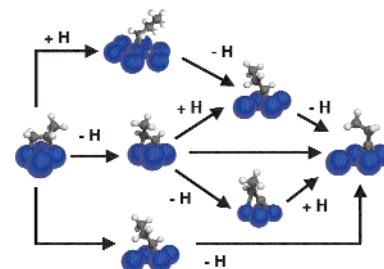
La catàlisi heterogènia juga un paper decisiu en la manipulació i el control de moltes reaccions químiques. Com a dada important, el 80% de la producció química actual utilitza catalitzadors heterogenis. La complexitat dels processos catalítics fa difícil la seva millora sistemàtica i el mètode més emprat 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 inte-

racció d'un àtom o molècula amb la superfície del catalitzador. Aquesta interacció és la que diferencia un procés homogeni d'un heterogeni i s'enfronta a la dificultat teòrica de modelitzar el catalitzador, concretament la superfície d'un sòlid, que pot ser un metall, un òxid, un metall suportat sobre un òxid o sistemes més complexos. 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, butadiè) 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 amb interès en electroquímica.

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 espec-



Possibles etapes de la deshidrogenació de propè sobre platí.

tres d'infraroig (IR). Aquests poden contribuir de forma decisiva en la comprensió dels successos que tenen lloc en la superfície d'un catalitzador heterogeni.

El punt clau, en el present, és anar més enllà de la termodinàmica i contemplar aspectes cinètics que incideixen clarament en la catàlisi. En aquesta línia s'estudien intermedis i estats de transició de reaccions catalítiques i es contemplan diferents temperatures i pressions emprant la termodinàmica estadística.

Aquest projecte forma part d'un pla de recerca a llarg termini en col·laboració amb Francesc Illas (Barcelona), i en col·laboracions més puntuals amb Gianfranco Pacchioni (Milano), Richard Lambert (Cambridge), José Rodríguez (Brookhaven, US), Notker Roesch (Munich), Joan Miquel Feliu (Alacant), Christian Minot (Paris) i Philippe Sautet (Lyon).

Aquesta feina no seria possible sense l'ajut inestimable del CESCA-CEPBA, a qui agraïm la seva dedicació, i el suport de les institucions que financen la nostra recerca (Generalitat de Catalunya, Ministerio de Ciencia y Tecnología, Universitat Rovira i Virgili i Unió Europea). ■

Cap Josep Manel Ricart

Integrants A. Clotet, A. Gil, F. Ample, A. Valcárcel, G. Novell i B. Martorell

Període 1997-2003

Nombre de publicacions

32

Hores usades (2%)

CPQ: 17.314 h

N/V: 7.692 h

IBM: 23.711 h

PUBLICACIONS

- "Site Preference of CO Chemisorbed on Pt(111) from Density Functional Calculations". *Surface Science*, Vol. 530, 2003, p. 71.
- "A Density Functional Study of the Adsorption of CO on Rh(111)". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 4, 2002, p. 5372.

- "Assignment of the Vibrational Features in the Rh(111)x(2x2)-3CO Adsorption Structure Using DFT Calculations". *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 4, 2002, p. 503.
- "Theoretical study of the structure of propene adsorbed on Pt(111)". *Surface Science*,

Vol. 519, 2002, p. 250.

- "Adsorption of CO and CN- on Transition Metal Surfaces: a Comparative Study of the Bonding Mechanism". *Surface Science*, Vol. 497, 2002, p. 139.



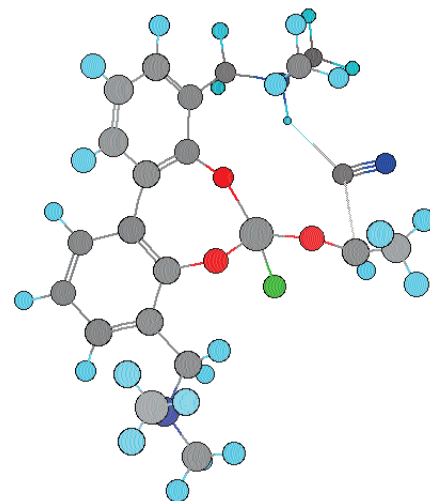
Estudi i disseny de processos catalítics enantioselectius

“La catàlisi enantioselectiva és la quarta dimensió de la química”
(R. Noyori, Premi Nobel de Química)”

Un objectiu transcendental de la química (i de la química orgànica en particular) del segle XXI és disposar de metodologia eficaç (en termes de rendiment químic i estereoquímic) i neta (en termes d'economia d'àtoms, d'acord amb la definició de B. M. Trost) per a la fabricació de productes químics complexos i de gran valor afegit. En efecte, el desenvolupament de mètodes catalítics enantioselectius (ja siguin directes o indirectes) en aquests últims deu anys està essent, certament, vertiginós.

Conseqüents amb aquesta preocupació, perseguim en el nostre projecte d'investigació quatre grans objectius: a) dissenyar mètodes de síntesis que usen quantitats subestequiomètriques de catalitzadors fàcilment reusables (o reciclables), b) dissenyar mètodes de síntesis enantioselectius, ja que això augmenta molt el seu valor afegit, c) conèixer el mecanisme íntim de la seqüència d'etapes que constitueixen el cicle catalític complet i d) aconseguir mètodes de síntesis enantioselectiva capaços d'operar en medis aquosos.

Prenent els enzims com a models ideals de catalitzadors, hem decidit explorar, en primer lloc, l'ús de catalitzadors bifuncionals del tipus ALBB (Àcids de Lewis-Bases de Brønsted), posseïdors de, com a mínim, un centre àcid de Lewis i un centre base de Brønsted, en reaccions químiques promogudes per la doble activació dels reactius implicats (generalment un nucleòfil i un electròfil). En particular, hem decidit explorar l'activitat catalítica de derivats metàl·lics de binafolamines (binolam, això és, 3,3'-bis-dialquilaminometil-2,2'-dihidroxi-1,1'-binaftaleno), capaços, *a priori*, d'actuar com a catalitzadors bifuncionals ALBB, sense que, per això, s'autodestruïxin. En efecte, s'ha provat que el derivat d'alumini binolam-AlCl és capaç d'actuar com a catalitzador en la sililcianació, cianoformilació i cianofosforilació enantioselectiva d'aldehids. Com a valor afegit dels processos s'ha aconseguit demostrar que binolam és recuperable i reutilitzable. L'estudi computacional del cicle catalític complet que té lloc en aquests processos s'ha portat a terme a través de càlculs HF/6-31G* i B3LYP/6-31G* (puntuals) amb un model molt proper: nolam-AlCl. Així, els càlculs han posat de manifest que el procés fonamental que té lloc és la hidrocianació enantioselectiva d'aldehids, per a la qual cosa resulta rellevant la naturalesa bifuncional del catalitzador, que actua com una espècie ALBB activant electròfil (aldehid) i nucleòfil (cianur d'hidrogen) simultàniament. Els càlculs han revelat, per al cas de la cianofosforilació, que l'etapa determinant



Estat de transició més favorable (cianació amb el model nolam-AlCl: atac si vs. atac re; B3LYP/6-31G*//HF/6-31G* $\Delta\Delta E^* = 1.48$ kcal/mol) de la cianofosforilació enantioselectiva catalitzada per binolam-AlCl.

de la velocitat, i també de l'estereoquímica, és l'addició intramolecular de cianur i que totes les etapes implicades en el reciclatge del catalitzador (*turnover*) són ràpides en el cas de la cianofosforilació, però probablement lentes en el cas de la cianosililació i cianoformilació ja que necessiten aigua externa (afegida com a $MS_4\text{\AA}$). L'enantioselectió observada experimentalment ha estat recreada amb una concordança molt alta ($\Delta\Delta E^* = 1.48$ kcal/mol) pel model mecanístic descrit per al cicle catalític. La informació derivada d'aquest estudi teòric haurà de facilitar el treball de disseny necessari per a futures accions adreçades a la consecució dels objectius planificats. ■

Cap José M. Saá
Integrants F. Tur
Període
2002-2003
Hores usades (4%)
CPQ: 11.816 h
N/V: 26.626 h
IBM: 86.004 h

PUBLICACIONS

- “Binolam, a Recoverable Chiral Ligand for Bifunctional Enantioselective Catalysis: the Asymmetric Synthesis of Cyanohydrins”. *Organic Letters*, 2002, 4, 2589.
- “An HF and DFT *ab initio* Study on the Mechanism of Ortho-directed Lithiation of Hydric and Non-hydric Aromatic Compounds Incorporating

- Aggregation and Discrete Solvation: the Role of N,N',N'',N'''-Tetramethylethane-1,2-diamine (TMEDA) in Lithiation Reactions”. *Helvetica Chimica Acta*, 2002, 85, 814.
- “Enantioselective Cyanoforylation of Aldehydes Mediated by Binolam-AlCl, a Monometallic Bifunctional Catalyst”. *Tetrahedron*

Asymmetry, 2003, 14, 197.

- “Enantioselective Synthesis of Cyanohydrins-O-phosphates Mediated by the Bifunctional Catalyst Binolam-AlCl”. *Angewandte Chemie International Edition in English* 2003, 42, 3143.

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 dels sistemes químics”

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 a comprendre el seu mecanisme d'acció.

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

Gràcies a l'aparició d'ordinadors cada dia més potents i al desenvolupament d'algorismes de càlcul més efi-

cients, és actualment possible determinar amb precisió l'estructura de molts complexos metàl·lics, així com el mecanisme de processos catalítics de gran interès.

Els aspectes concrets del projecte que s'estan estudiant són els següents:

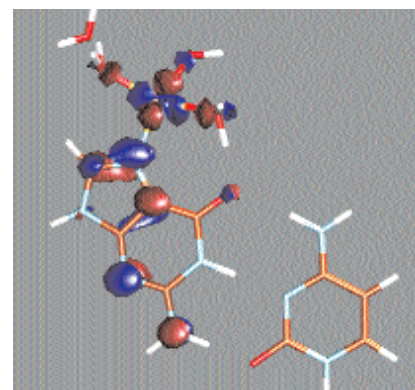
a) La descomposició catalítica dels òxids de nitrogen (NOx) que es produeixen en els processos de combustió i que són molt contaminants.

En particular, s'està investigant el paper de les zeolites de coure Cu-ZSM5 en aquesta descomposició.

b) Emmagatzematge d'hidrogen molecular en materials microporosos, de gran importància en l'ús d'hidrogen com a font d'energia alternativa. S'estan estudiant els llocs de coordinació dels cations Cu^+ en la zeolita Cu-CHA i la seva interacció amb hidrogen molecular.

c) Processos de fragmentació de pèptids induïts per cations metàl·lics o per reaccions d'oxidació. L'estudi d'aquests processos en sistemes metall·ligand i en radical cations és de gran interès per tal d'aprofundir en la comprensió de molts processos bioquímics. Igualment, el coneixement dels patrons de fragmentació pot ser de gran utilitat per a interpretar els experiments d'espectrometria de masses, usats en la seqüenciació de pèptids.

d) La transferència protònica intermolecular en els parells de bases de l'ADN induïda per la radiació ionitzant o per l'efecte de la cationització per metalls de transició. Aquestes reaccions són molt importants, ja que ge-



Orbital semioocupat en el sistema $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}^{2+}\text{-G-C}$.

neren la formació de tautòmers rars, que podrien relacionar-se amb processos que originen mutacions en l'estructura de l'ADN.

Aquest projecte, encara que de recerca bàsica, podria tenir 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. De l'altra, 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 ara el Gaussian, Molpro o el Molcas) i també amb els mètodes del funcional de la densitat (per exemple, amb el programa ADF). En qualsevol cas, la complexitat dels sistemes estudiats, fins i tot els modelitzats, requereix un volum de càlcul tan gran que fa imprescindible l'ús de sistemes de càlcul massius com aquells de què disposa el CESCA. ■

Cap Mariona Sodupe

Integrants J. Bertran, A. Oliva, V. Branchadell, L. Rodríguez Santiago, X. Solans-Monfort, M. Noguera, S. Izquierdo, O. Illa, A. Gil, E. Constantino, A. Rimola.

Període 1996-2003

Nombre de publicacions 52

Hores usades (9%)

CPQ: 59.313 h

N/V: 29.022 h

IBM: 156.813 h

Altres: 3.790 h

PUBLICACIONS

- “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. - A Eur. J.* 6, 4393, 2000.
- “Gas Phase Reactivity of Ni^+ with Glycine”. *J. Phys. Chem B*, 105, 5340, 2001.

- “Mechanism of Olefin Cyclopropanation by Diazomethane Catalyzed by Palladium Dicarboxylates. A Density Functional Study”. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 6157, 2001.

- “On the NO Decomposition by Cu-ZSM5 Through the $\text{ZCu}(\text{NO}_2)(\text{NO})$ and ZCuN_2O_3 Intermediates”. *J. Phys. Chem. B*, 106, 1372,

2002.

- “Gas Phase Dissociation Energies of Saturated $\text{AH}_n^{+\cdot}$ Radical Cations and AH_n Neutrals (A = Li-F, Na-Cl). Dehydrogenation, Deprotonation and Formation of $\text{AH}_{n-2}^{+\cdot} + \text{H}_2$ complexes”. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 7461, 2003.

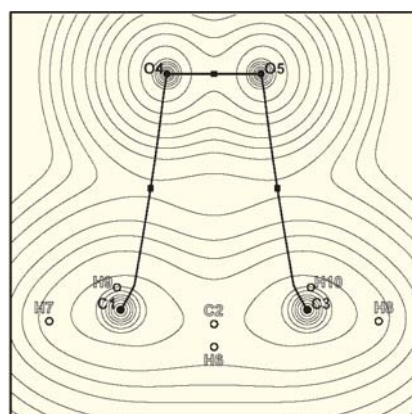
Estudi teòric de reaccions d'interès en química atmosfèrica

“El càlcul mecanicoquàntic 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 compostos orgànics volàtils a diòxid de carboni i aigua té lloc predominantment a través de



Densitat de càrrega electrònica del complex entre el radical al·lil i l'oxigen molecular triplet.

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 complexos i no han estat totalment esbrinats. Això es deu al fet que

en aquestes reaccions intervenen moltes espècies reactives intermediàries 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 mecanicoquàntics *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 mecanicoquàntic 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

Albert Solé

Integrants

S. Olivella (CSIC)

Període

1996-2003

Nombre de publicacions

54

Hores usades (2%)

CPQ: 9.136 h

N/V: 22.301 h

IBM: 23.682 h

PUBLICACIONS

- “The Mechanism of Methoxy Radical Oxidation by O₂ in the Gas Phase. Computational Evidence for Direct Bimolecular Hydrogen Atom Transfer Assisted by an Intermolecular Noncovalent O...O Bonding Interaction”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121, 1999, p. 1337-1347.
- “*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.

- “*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.
- “Thermal and Photochemical Rearrangement of Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one to the Ketonic

Tautomer of Phenol. Computational Evidence for the Formation of a Diradical Rather than a Zwitterionic Intermediate”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, 2002, p. 15375-15384.

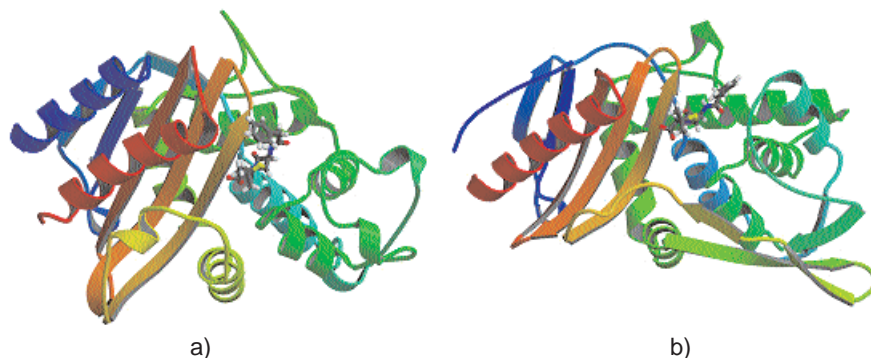
- “Mechanism of 1,3-Migration in Allylperoxyl Radicals: Computational evidence for the Formation of a Loosely Bound Radical-Dioxygen Complex”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, 2003, p. 10641-10650.



Modelització molecular de la reactivitat enzimàtica d'antibiòtics β -lactàmics

“Les simulacions moleculars són eines indispensables per comprendre no tan sols l'activitat antibiòtica dels compostos β -lactàmics sinó també la resistència bacteriana contra aquestes substàncies”

Des que va començar la seva aplicació clínica l'any 1941, els antibiòtics β -lactàmics són els compostos més utilitzats per al tractament de les infeccions bacterianes a causa de la combinació de dos factors: un ampli espectre d'acció i una toxicitat petita. Compostos tan habituals com ara les penicil·lines i les cefalosporines actuen inhibint uns enzims bacterians denominats proteïnes d'unió a la penicil·lina o PBP (*Penicillin Binding Proteins*) implicats en les darreres etapes de la síntesi/degradació de la paret cel·lular dels bacteris. Tot i això, els bacteris desenvolupen contínuament defenses eficaces contra els compostos β -lactàmics, de tal manera que sempre està en joc l'efectivitat terapèutica dels antibiòtics més utilitzats.



El principal sistema de defensa desenvolupat pels bacteris enfront de l'atac dels compostos β -lactàmics és la síntesi dels enzims hidrolítics denominats β -lactamases. Les semblances estructurals i funcionals entre els enzims β -lactamases i les PBP suggereixen una relació evolutiva entre ambdós tipus d'enzims. No obstant això, la seva diferent eficiència catalítica implica que l'acció de les β -lactamases i de les PBP sobre els seus substrats deu presentar elements diferencials, encara poc coneguts, que poden afectar tant l'ancoratge enzim-substrat com al mecanisme químic de la catalisi. Precisament, la identificació d'aquestes diferències ens proporcionarà una millor comprensió del mecanisme d'acció dels antibiòtics β -lactàmics.

En el nostre grup de recerca planejem fer un estudi teòric sobre els processos reactius catalitzats per les dues famílies d'enzims bacterians utilitzant di-

Una molècula de bencilpenicil·lina al lloc actiu a) d'una β -lactamasa de la classe A, i b) d'una PBP després de 2 nanosegons de dinàmica molecular.

verses tècniques computacionals, ja que no és possible analitzar els sistemes enzimàtics amb una única tècnica. Típicament, la nostra estratègia computacional combina càlculs electrostàtics per a l'assignació de pK_a s dels residus ionitzables, càlculs de *docking* i dinàmica molecular per a l'anàlisi de les interaccions enzim-substrat, càlculs químicocòntics per a l'exploració dels possibles mecanismes de reacció, i càlculs híbrids per a tenir en compte els efectes de l'entorn proteic i aquós en les barreres energètiques. D'aquesta manera, els nostres estudis sobre β -lactamases (classes A i B) han proporcionat nova informació mecanística que permet interpretar diversos resultats experimentals a l'escala molecular. ■

Cap

Tomás L. Sordo i Dimas Suárez

Integrants

N. Díaz, P. Campomanes, R. López,
I. Menéndez i D. Ardura

Període

1999-2003

Nombre de publicacions

14

Hores usades (1%)

CPQ: 4.312 h

N/V: 9.897 h

IBM: 8.472 h

PUBLICACIONS

- “Conformational Properties of Penicillins: Quantum Chemical Calculations and Molecular Dynamics Simulations of Benzylpenicillin”. *J. Comput. Chem.*, Vol. 24, 2003, p. 1864-1873.
- “Insights into the Acylation Mechanism of Class A β -lactamases from Molecular Dynamics Simulations of the TEM-1 enzyme complexed with Benzylpenicillin”. *J. Am. Chem.*

Soc., Vol. 125, 2003, p. 672-684.

- “Water Assisted Hydrolysis of Monobactams: A Theoretical Study”. *Chem. Eur. J.*, Vol 8, 2002, p. 793-801.
- “Acylation of Class A β -lactamases by Penicillins: A Theoretical Examination of the Role of Serine 130 and the β -lactam Carboxylate Group”. *J. Phys. Chem. B*, Vol 105, 2001, p. 11302-11313.

- “Molecular Dynamics Simulations of the Mononuclear Zinc- β -lactamase from *Bacillus cereus* Complexed with Benzylpenicillin and a Quantum Chemical Study of the Reaction Mechanism”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, 2001, p. 9867-9879.

Estadística i simulació de sistemes complexos

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

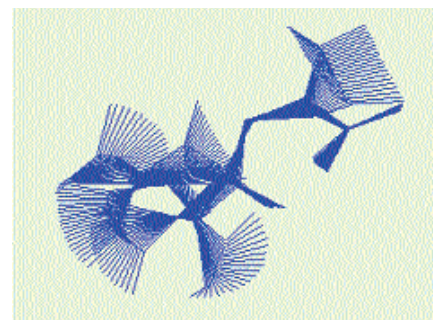
El projecte se centra en l'estudi, mitjançant tècniques de la mecànica estadística, de càlcul numèric i de simulació, de sistemes i processos químics complexos. És a dir, sistemes i processos en els quals intervenen un gran nombre de partícules (àtoms o molècules) i que tenen lloc en medis homogenis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

Els objectius i la metodologia són els següents:

a. Estudi per simulació de l'estructura i propietats de líquids i dissolucions. L'objectiu principal és l'estudi del canvi en l'equilibri conformacional que experimenten les molècules no rígides en passar de fase gas a l'estat líquid. S'estudien casos significatius de líquids purs i de dissolucions que permeten establir quin paper juguen els

diferents tipus de forces intermoleculares en aquest procés. És d'especial interès esbrinar la importància de les forces de polarització i també els efectes de l'enllaç pont d'hidrogen en els líquids on aquest és present. S'apliquen les tècniques de simulació Montecarlo i de dinàmica molecular mitjançant programes elaborats pel propi grup que requereixen un gran temps de càlcul. També són necessaris els càlculs mecanoquàntics per a obtenir les 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 dis-solvent 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/ lligand 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).



Seqüència d'estructures de la molècula de corismat utilitzada en el càlcul de la diferència d'energia lliure entre dues de les seves conformacions en dissolució aquosa.

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'elèctrode 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 Montecarlo que mitjançant la descripció del comportament microscòpic de la dissolució i l'elèctrode permeten monitoritzar tot el procés d'agregació i creixement. ■

Cap

Eudald Vilaseca

Integrants

F. Mas, J. L. Garcés, S. Madurga i

F. Ortega

Període

1999-2003

Nombre de publicacions

23

Hores usades (1%)

CPQ: 8.797 h

N/V: 8.525 h

IBM: 9.881 h

PUBLICACIONS

- “Free Energy Calculations of Conformational Equilibrium of Chorismate in Water. The Role of Solute Polarization”. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 106, 2002, p. 11822-11830.
- “Solvent Effect on Conformational Equilibrium: a Monte Carlo Study of 1,3-dichloropropane in Carbon Tetrachloride”. *Chem. Phys.*, Vol. 255, 2000, p. 123-136.

- “Product Dependence and Bifunctionality Compromise the Ultrasensitivity of Signal Transduction Cascades”. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, Vol. 99, 2002, p. 1170-1175.
- “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 Information”. *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 484, 2000, p. 107-119.

- “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.



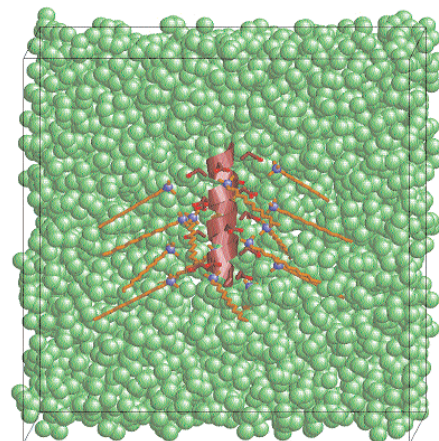
Estructura i propietats dels polímers: càlculs electrònics, simulacions atomístiques i models *coarse-grained*

“Apliquem càlculs quàntics per obtenir camps de força que són usats en simulacions atomístiques, les quals a la vegada s’usen per elaborar models de *coarse-grained*, cosa que ens permet establir una connexió entre les escales atòmica i mesoscòpica”

Un dels objectius de la ciència i la enginyeria dels materials és la predicció de les propietats dels productes manufacturats amb plàstics partint de la composició i morfologia de les molècules constituents i de les condicions a les quals han estat sotmesos durant el seu processament. El mètode tradicional per descriure el comportament complex d’aquests materials fa ús únicament de la mecànica del mitjà continu i de relacions fenomenològiques extretes de l’experiència. No obstant això, aquests models no condueixen a una millor comprensió del comportament del material i, sobretot, no són apropiats per a certes aplicacions que exigeixen un alt grau d’especificitat. L’alternativa és un modelatge rigorós basat en ciència fonamental i partint d’informació molecular.

En el cas dels polímers, el rang d’escales de temps i d’espai que es veuen involucrades en el seu estudi és tan ampli que resulta impossible predir amb exactitud una propietat macroscòpica a partir de la fórmula d’una cadena macromolecular. Es fa necessari l’ús de metodologies de simulació que permetin, d’una manera jeràrquica i ordenada, estudiar les propietats que resulten rellevants a escala atòmica i molecular i poder utilitzar-les per dur a terme l’estudi de propietats a una escala superior. En aquest procés es poden eliminar, progressivament en ascendir d’un nivell a l’immediatament superior, l’efecte de variables microscòpiques que en un nivell mesoscòpic poden ser incorporades com a simple soroll.

L’estratègia seguida en aquest projecte és la utilització d’una sèrie de tècniques de simulació que s’encavalquin, de manera que els paràmetres que descriuen el sistema en cada nivell (un rang d’escales de temps i longitud) estiguin basats, mitjançant principis fonamentals, en càlculs realitzats en el nivell de descripció immediatament inferior. Concretament, usen càlculs quàntics per estudiar interaccions entre àtoms i desenvolupar camps de forces que són usats posteriorment en simulacions de dinàmica molecular i Monte Carlo. Els resultats obtinguts a partir d’aquestes simulacions atomístiques s’utilitzen per elaborar models de *coarse grained*, la qual cosa s’aconsegueix eliminant progressivament el nivell de detall i, a la vegada, el nombre de graus de llibertat. ■



Estructura supramolecular del complex autoassociat format per poli(α ,L-glutamat) i molècules de dodeciltrimetilamoni en cloroform.

Cap

Carles Alemán

Integrants

A. D. Zazueta, D. Zanuy, J. Casanovas i

D. Curcó

Període

2003

Nombre de publicacions

10

Hores usades (2%)

CPQ: 3 h

N/V: 11.092 h

IBM: 36.464 h

Altres: 983 h

PUBLICACIONS

- “On the Simulation of Dense Amorphous Polymers by Generating Representative Atomistic Models”. *J. Chem. Phys.*, 2003, 119, 2915.
- “EVEBAT: a Fast Strategy for the Examination of the Empty Space in Polymer Matrices”. *J. Comput. Chem.*, 2003, 24, 1208.

- “A Quantum Mechanical Study on the Electrostatic Interactions of Poly(L-lysine)-alkyl Sulfate Complexes”. *J. Phys. Chem.*, 2003, 107, 4151.
- “Molecular Dynamics Simulations of Surfactant-poly(α ,L-glutamate) Complexes in Chloroform Solution: Influence of the Chemi-

cal Constitution of the Surfactant in the Molecular Organization”. *Langmuir* 2003, 19, 3987.

- “Comblike poly(α -alkyl γ -glutamate)s: Computer Simulation Studies of an Intermediate Thermal Phase”. *Biomacromolecules* 2003, 4, 87.

Dinàmica molecular dels complexos d'inclusió

“Algunes ciclodextrines modificades s'autoassocien formant dímers”

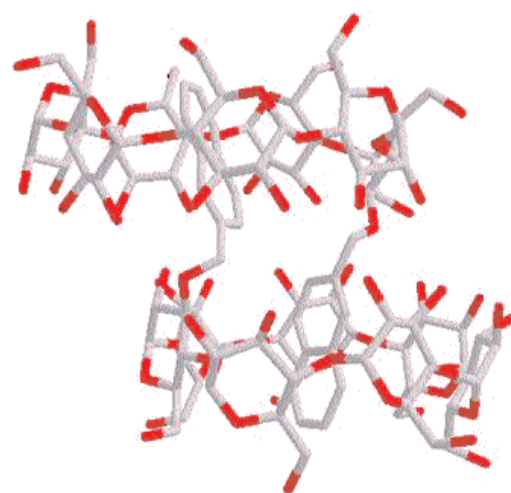
Les ciclodextrines (CyDs), oligòmers cíclics de diverses unitats de α -D-glucopiranososa $\alpha(1\rightarrow4)$ enllaçades, es coneixen en la química del midó des de 1891. Les més freqüents es denominen α -, β - i γ -CyD segons el nombre d'unitats de glucosa (sis, set o vuit, respectivament) que componen 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 CyD.

L'ús principal de les CyD 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 aplicacions que van des de la modificació de les propietats fisicoquímiques dels substrats a canvis en la seva activitat química. Malgrat totes les seves aplicacions, no sembla haver-hi un únic motiu que justifiqui la seva formació. Entre els més 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 ara 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 ara l'RMN que ens permet concloure



Estructura intermitja obtinguda per dinàmica molecular (3 ns, programa AMBER) per a l'associació de dues beta-ciclodextrines modificades.

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

1995-2003

Nombre de publicacions

28

Hores usades (1%)

CPQ: 7.459 h

N/V: 12.524 h

Altres: 945 h

PUBLICACIONS

• “Molecular Recognition by beta Cyclodextrin Derivatives: FEP vs MM/PBSA Study”. *Comb. Chem. High Throughput Screening*, Vol. 4, 2001, p. 605-611.

• “Molecular Recognition by beta-Cyclodextrin Derivatives: Molecular Dynamics, Free Energy Perturbation and Molecular Mechanics/Poisson-Boltzmann Surface Area Goals

and Problems”. *Theor. Chem. Acc.*, Vol. 108, 2002, p. 286-292.

• “Structure and Thermodynamics of alpha-, beta- and gamma-Cyclodextrin Dimers. Molecular Dynamics Studies of the Solvent Effect and Free Binding Energies”. *J. Org. Chem.*, Vol. 67, 2002, p. 8602-8609.

• “Computational Studies on Pseudorotaxa-

nes by Molecular Dynamics and Free Energy Perturbation Simulations”, *J. Org. Chem.*, Vol. 68, 2003, p. 1539-1546.

• “Shuttling Process in [2]Rotaxanes. Modeling by Molecular Dynamics and Free Energy Perturbation Simulations”. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, 2003, p. 7582-7588.

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”

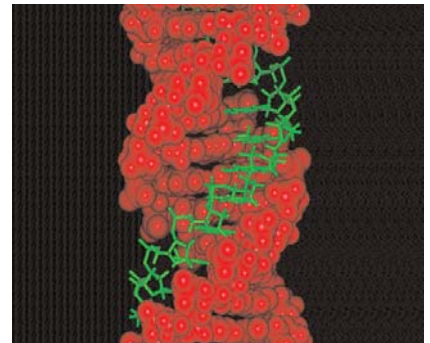
El nostre objectiu principal és la comprensió de les bases físiques i químiques dels processos que tenen lloc en els sistemes biològics. Aquest objectiu cobreix una àmplia varietat de fenòmens, que van des de l’organització del material genètic fins al mecanisme d’acció d’enzims o el plegament de les 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 biològics, el treball de recerca portat a terme en el nostre grup cal realitzar-lo fent servir un ampli ventall de tècniques computacionals. De fet, des del començament de la nostra tasca científica, un dels 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.

Més específicament, el treball del nostre grup cobreix quatre àrees no estanques: estudi de modelització en proteïnes, estudis de formes inusuals dels àcids nucleics, estudis bioinformàtics d’alt rendiment i, finalment, desenvolupament d’eines per a l’estudi d’interaccions moleculars en fases condensades.

A la primera àrea, el nostre treball s’ha centrat a l’estudi del mecanisme de reconeixement i catalisi de diferents proteïnes d’interès biomèdic, com són Adenosine Desaminase, Catalase, Xanthine Oxidase, Thymidine Kinase i Acetylcholinesterase, entre d’altres. Molts d’aquests estudis han tingut impacte en el desenvolupament de nous candidats a fàrmacs. En el segon camp, ens han interessat diverses estructures inusuals de l’ADN d’impacte biomèdic com les triples hèlixes d’ADN (paral·leles i antiparal·leles), les tètades telomèriques, els híbrids d’ARN i ADN amb altres oligonucleòtids, les dobles cadenes paral·leles d’ADN i les estructures amb APN. En aquesta àrea, hem contribuït a dissenyar noves estructures d’ADN (com els llaços paral·lels) amb utilitat amb teràpies antisentit i d’antigen.

El nostre grup està realitzant un esforç molt important en l’aprofitament de la informació derivada dels projectes genoma. En aquesta àrea, treballem amb tècniques bioinformàtiques fent servir informació de seqüència, així com d’estructura. Els nostres interessos inclouen l’estudi de les implicacions estructurals de l’empalmament alternatiu, el desenvolupament de tècniques d’intel·ligència artificial per la predicció del caràcter patològic de mutacions puntuals, la caracte-



Simulació d’un fragment de les triples hèlixes d’ADN usant tècniques de dinàmica molecular.

rització de centres d’unió de proteïnes i, finalment, la predicció de regions de contacte proteïna-proteïna. Finalment, una de les línies de treball tradicional del grup ha estat el desenvolupament d’eines teòriques per a la descripció de sistemes en fases condensades. En aquesta àrea som especialment actius en el desenvolupament de mètodes mecanoquàntics continus per a la descripció de l’efecte del solvent i de tècniques per a la descripció mecanoquàntica d’interaccions no covalents.

La varietat de temes requereix la utilització d’una gamma molt diversa de tècniques computacionals que varien des de mètodes de mecànica quàntica fins a tècniques de mineria de dades i anàlisis de seqüència, passant per les tècniques de mecànica clàssica. Les nostres necessitats computacionals impliquen, doncs, no només una elevada velocitat en operacions de coma flotant, sinó també accés a grans espais de disc, xarxes de comunicació molt ràpides i velocitat elevada de treball amb sencers. ■

Cap Modesto Orozco

Integrants

F. J. Luque, X. de la Cruz, J. M. López, J. L. Gelpí, E. Cubero, A. Morreale, M. Pérez, S. Kalko, J. R. Blas, C. Ferrer, M. Rueda, J. Muñoz, A. Bidon, I. Soteras, C. Curruchet, A. Pérez, A. Noy, T. Meyer i S. Teihman

Període 1991-2003

Nombre de publicacions 123

Hores usades (8%)

CPQ: 47.730 h
 NV: 73.744 h
 IBM: 102.233 h
 Altres: 398 h

PUBLICACIONS

- “The Structure and Dynamics of DNA in the Gas Phase”. *J. Am. Chem. Soc.* (2003), 125, 8007-8014.
- “A Four-stranded DNA Structure Stabilized by a Novel G:C:A:T Tetrad”. *J. Am. Chem. Soc.* (2003) 125, 5654-5662.
- “Theoretical Study of Anion Binding to Calix[4]pyrrole: The Effect of Solvent, Fluorine Substitution, Cosolute and Water Traces”. *J. Am. Chem. Soc.* (2002) 124, 12796-12805.
- “Hoogsteen-based Parallel-stranded Duplexes of DNA. The Effect of 8-amino Derivatives”.

J. Am. Chem. Soc. (2002) 124, 3133-3142.

- “Characterization of Disease-associated Single Aminoacid Polymorphisms: A First Step Towards Understanding the Molecular Basis of Disease”. *J. Mol. Biol.* 315, 771-786 (2002).



Modelització i simulació de processos biològics

“De les matemàtiques a la medicina: un repte per a la bioinformàtica”

L'ús d'ordinadors ha esdevingut un fet força habitual en disciplines mèdiques tan diferents com ara 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.

Cap

Leonardo Pardo

Integrants

M. Campillo, X. Deupi, M. Olivella i A. Sanz

Període

1995-2003

Nombre de publicacions

29

Hores usades (3%)

CPQ: 20.987 h
N/V: 63.709 h
IBM: 1.168 h
Altres: 323 h



Mecanismes de transducció de senyals

Els receptors de membrana units a sistemes 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 químics (neurotransmissors, hormones, pèptids, sabors, olors, entre altres), com físics (fotons de llum) i regular multitud de funcions fisiològiques. Com a exemple, podem indicar que estan relacionats amb malalties neurodegeneratives com ara el Parkinson o l'Alzheimer; regulen funcions com per exemple 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

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.

malalties hereditàries per mutacions espontànies en l'estructura que els fan constitutivament actius. 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, ha esdevingut una eina útil per a aquest disseny. ■

PUBLICACIONS

- “Glycoprotein Hormone Receptors: Determinants in Leucine-rich Repeats Responsible for Ligand Specificity”. *EMBO J.*, Vol. 22, 2003, p. 2692-2703.
- “Activation of CCR5 by Chemokines Involve an Aromatic Cluster Between TMH 2 and 3”. *J. Biol. Chem.*, Vol. 278, 2003, p. 1892-1903.
- “3D-QSAR/CoMFA Model and Computatio-

nal Simulation for the Recognition of 5-HT4 Receptor Antagonists”. *J. Med. Chem.*, Vol. 45, 2002, p. 4806-4815.

- “Design, Synthesis and Pharmacological Evaluation of 5-HT1A Receptor Ligands to Explore the 3-D Structure of the Receptor”. *Mol. Pharmacol.*, Vol. 62, 2002, p. 15-21.
- “Influence of the Environment in the Confor-

mation of α -helices”. *Biophys. J.*, Vol. 82, 2002, p. 3207-3213.

- “Lys183 and Glu157 of the TSH Receptor: two Interacting Residues with a Key Role in Determining Specificity Towards TSH and hCG”. *Mol. Endo.*, Vol. 16, 2002, p. 722-735.



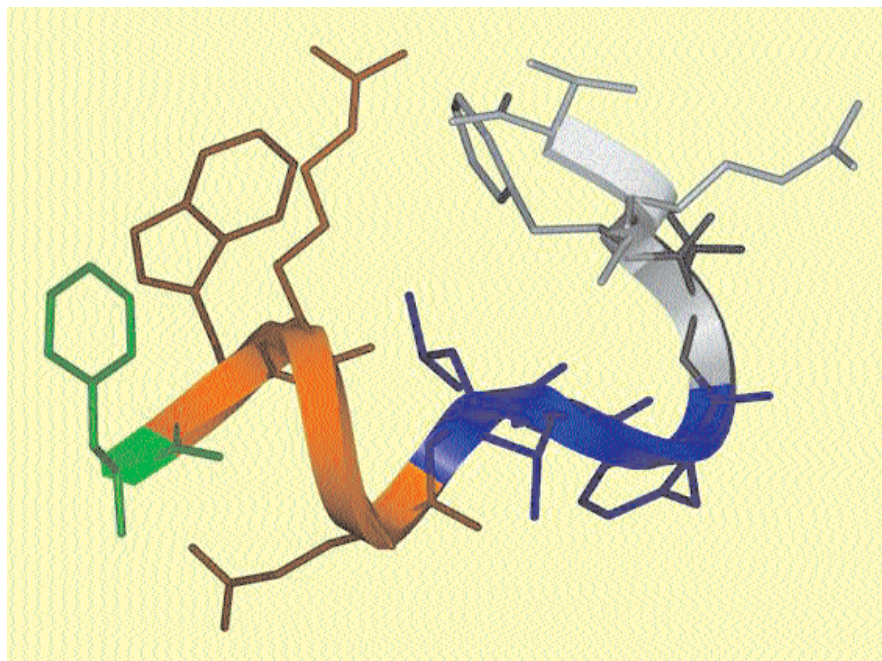
Disseny de molècules bioactives

“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 tècniques basades en la descripció molecular clàssica, on l'energia es calcula mitjançant la mecànica molecular. Aquesta aproximació permet la simulació de sistemes moleculars grans com són les biomolècules. Els nostres estudis estan centrats en la caracterització estructural de pèptids i de 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 pèptids, per tal de conèixer les característiques bàsiques del plegament de proteïnes mitjançant la



Cap

Juan Jesús Pérez

Integrants

D. Badia, J. Cantó, F. Corcho,
A. Cordoní, M. Delgado,
J. Gómez-Catalán, D. Jiménez,
O. Llorens, M. Pinto i L. Roset

Període

1994-2003

Nombre de publicacions

40

Hores usades (1%)

IBM: 19.156 h

Altres: 2.175 h

seva anàlisi. En aquest sentit, 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. Un altre aspecte fonamental que estem treballant és el desenvolupament d'una metodologia fiable que permeti l'establiment de les característiques de la conformació bioactiva de pèptids mitjançant el coneixement de les seves tendències estructurals i de l'activitat de diversos anàlegs peptídics.

En l'estudi dels receptors hem desenvolupat un programa de càlcul que

Estructura més abundant del fragment antigènic peptídic [Glu¹⁴⁴]VP3(110-121).

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 la qual el lligand interacciona amb el seu receptor permet dissenyar noves molècules per aquests receptors. Recentment, els estudis sobre el pèptid T (ASTTTNYT) ens han permès trobar nous compostos, un d'aquests és el producte natural amigdalina amb el qual hem pogut constatar experimentalment la nostra hipòtesi plantejada. ■

PUBLICACIONS

- "Docking of Peptide T Onto the CD4 Receptor". *J. Biomol. Struct. Dyn.*, Vol. 17, 2000, p. 725-733.
- "Influence of Side Chain Restriction and NH... π Interaction on the β -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.
- "Differential Binding Mode of Diverse Cyclooxygenase Inhibitors". *J. Mol. Graphics Model.*, Vol. 20, 2002, p. 359-371.
- "Molecular Modeling Techniques Applied to

the Design of Peptidomimetics and Peptide Surrogates". *Curr. Med. Chem.*, Vol. 9, 2002, 2209-2229

- "Analysis of the Differential Conformational Behavior of Two Antigens of the Hepatitis A Virus Through Molecular Dynamics and Surface Activity Measurements". *J. Phys. Chem.*, Vol. B107, 2003, 6603-6608.



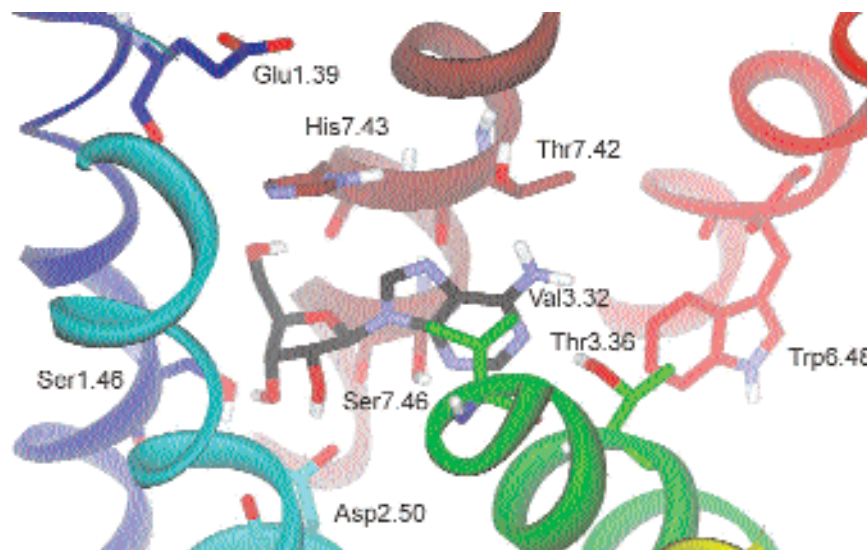
UNIVERSITAT POMPEU FABRA

Anàlisi computacional de biomolècules

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

El projecte té com a objectiu general la modelització mitjançant mètodes computacionals de sistemes moleculars d’interès biològic. En particular, hem estat interessats en la modelització molecular de sistemes enzimàtics i 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 a conèixer la naturalesa de la interacció i la funció biològica del complex. El disseny de fàrmacs és un exemple en el qual aquest coneixement és molt valuós.

Els mètodes experimentals, com ara la cristal·lografia de raigs X o la ressonància magnètica nuclear s’estan emprant per obtenir estructures tridimensionals de proteïnes i complexos lligand-proteïna. No obstant això, aquestes tècniques



Simulació de l'adenosina acoblada al receptor A₁.

són difícils d’aplicar a proteïnes de membrana, i la determinació experimental de l’estructura tridimensional del complex lligand-proteïna resulta un procés molt laboriós. En conseqüència, la simulació assistida per ordinador es converteix en una eina molt útil per obtenir models de proteïnes, i per determinar la localització i orientació dels lligands en el lloc actiu de la proteïna.

D’altra banda, quan no es disposa de l’estructura de la proteïna, poden utilitzar-se aproximacions indirectes per determinar un conjunt de característiques moleculars relacionades amb el perfil farmacològic que interessa. 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 Mèdica 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. ■

Cap

Ferran Sanz

Integrants

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

Període

1992-2003

Nombre de publicacions 26

Hores usades (1%)

CPQ: 8.112 h
N/V: 4.914 h
IBM: 24.664 h
Altres: 647 h

PUBLICACIONS

- “New Serotonin 5-HT_{2A}, 5-HT_{2B} and 5-HT_{2C} Receptor Antagonists: Synthesis, Pharmacology, 3D-QSAR and Molecular Modeling of (Aminoalkyl)benzo and Heterocycloalkanes”. *J Med Chem.* 2002; 45: 54-71.
- “Molecular Diversity Sample Generation on the Basis of Quantum-mechanical Computations and Principal Components Analysis”.

Comb Chem High Throughput Screen. 2002; 5: 39-47.

- “Conformationally Constrained Butyropheones as new Pharmacological Tools to Study 5-HT_{2A} and 5-HT_{2C} Receptor Behaviours”. *Eur J Med Chem.*, 2003; 38(4): 433-40.
- “On the Generation of Catalytic Antibodies by Transition State Analogues”. *Chem Bio-*

Chem., 2003; 4(4): 277-85.

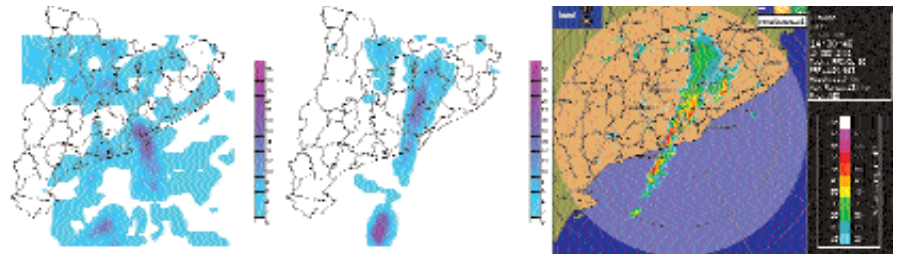
- “Use of Alignment-free Molecular Descriptors in Diversity Analysis and Optimal Sampling of Molecular Libraries”. *Mol Divers.* In press.
- “Novel Approaches for Modeling of the A₁ Adenosine Receptor and its Agonist Binding Site”. *Proteins.* In press.

CARPE DIEM: assimilació contínua de dades meteorològiques en models numèrics de mesoescala

“Millorant les previsions meteorològiques a molt curt termini”

En aquest projecte finançat per la Comissió Europea i dedicat a desenvolupar noves tècniques per a millorar les prediccions meteorològiques de major impacte hidrològic, el nostre grup de la Universitat de Barcelona s'ocupa d'ajustar el comportament d'un model numèric de predicció del temps a escala regional per tal que doni bons resultats durant les primeres hores de simulació. Aquests models consisteixen en una col·lecció d'algorismes que resolen el sistema no lineal d'equacions diferencials en derivades parcials que expressen els principis físics que governen l'atmosfera. Des del punt de vista matemàtic, es tracta d'un problema de valors inicials, de manera que donades les condicions inicials (quin temps fa ara) la solució esdevé perfectament determinada (quin temps farà). El problema és que el temps que fa ara es coneix només vagament i, per tant, les prediccions no són exactes.

Si, com passa sovint, el model s'inicialitza en fred, és a dir, utilitzant un estat atmosfèric caracteritzat per les observacions meteorològiques en un instant inicial de temps, la solució del sistema d'equa-



cions diferencials no convergeix cap a la solució real fins al cap d'uns quants passos d'integració. Simplificant, el motiu d'aquest curiós comportament és que l'estat inicial obtingut a través d'un conjunt discret d'observacions disperses constitueix una representació incompleta i poc acurada de la realitat, i introdueix inestabilitats que no s'eliminen completament fins que la simulació no es troba prou avançada.

La conseqüència d'això, i encara que sembli sorprendent a primera vista, és que la qualitat de les prediccions d'un model d'aquestes característiques és clarament superior unes quantes hores després de la inicialització que no pas de bon començament. L'estratègia que el nostre grup utilitza per superar aquest problema consisteix a evitar les arrencades en fred i reajustar a intervals discrets l'estat atmosfèric descrit pel model mitjançant les dades observacionals disponibles.

A més de les dades meteorològiques tradicionals, és a dir, les variables d'estat atmosfèriques (temperatura, humitat, pressió i vent), utilitzem també informació provinent de fonts no convencionals, com el radar i el satèl·lit. La metodologia emprada es desenvolupa en el marc d'un altre projecte en curs finançat per l'Agència Catalana de l'Aigua. Els

El mapa de l'esquerra mostra una previsió de pluja acumulada a 3 hores amb una simulació convencional inicialitzada a les 12 UTC, i el del mig, la mateixa previsió obtinguda mitjançant la nostra metodologia. El patró de precipitació que mostra el mapa central és el que més s'assembla al capturat pel radar i representat a la dreta.

avantatges d'utilitzar aquestes fonts de dades són la seva disponibilitat a freqüències més elevades i amb una cobertura i densitat més grans que les convencionals. L'inconvenient, en canvi, és que les dades que proporcionen no són variables d'estat, de manera que s'han de transformar d'alguna manera que no és, ni de bon tros, immediata.

Els resultats, com mostra la figura, són encoratjadors, i han de permetre satisfer una mancança important en el món de la predicció meteorològica operativa: la predicció a molt curt termini o *nowcasting*. Actualment, la predicció a escales temporals de molt poques hores es basa gairebé exclusivament en l'extrapolació per persones experimentades, però amb un gran component de subjectivitat, de les dades obtingudes per les diferents plataformes d'observació. Manquen, doncs, sistemes addicionals, com el que estem desenvolupant, per portar a terme aquesta tasca de forma més robusta i objectiva. ■

Cap Bernat Codina

Integrants

J. Vidal, M. Picanyol, J. Miró i X. Sáenz

Període 2002-2004

Nombre de publicacions 5

Hores usades (1%)

CPQ: 151 h

N/V: 73 h

IBM: 11.007 h

Altres: 4.478 h

PUBLICACIONS

- “CARPE DIEM-Looking for an Advanced Use of Radar Data”. *URSI Commission-F Open Symposium on Radiowave Propagation and Remote Sensing*, 2002.
- “Using Satellite and Radar Data in a NWP Model to Improve the Short-Term Rain Fore-

cast”. *EGS-AGU-EUG Joint Assembly 2003*, France.

- “Monthly and Daily Variations of Radar Anomalous Propagation Conditions: How Normal is Normal Propagation?”. *European Conference on Radar Meteorology*, p. 35-39, 2002.

- “Sensitivity of Single Polarization Weather Radar Beam Blockage Correction to Variability in the Vertical Refractivity Gradient”. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, Vol. 20, n. 6, p. 845-855, 2003.

Telefónica, a Gigabit al CATNIX

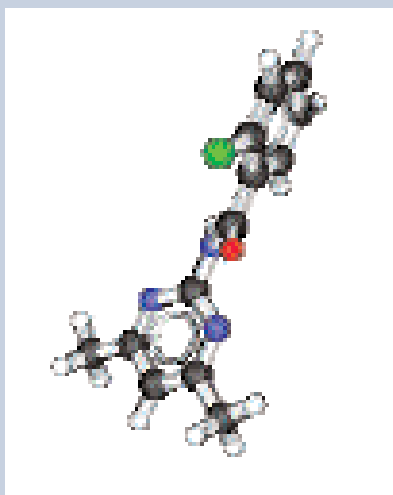
Des del 18 de setembre, l'operador Telefónica disposa d'un cable d'accés al Punt Neutre d'Internet de Catalunya (CATNIX) d'un gigabit. Anteriorment, aquest operador es connectava a 100 Mbps. Telefónica va signar el conveni d'incorporació al CATNIX el mes de desembre de 2001. L'operador BT també ha incrementat la seva velocitat d'accés al CATNIX. El passat 10 d'octubre va augmentar la seva línia de 102 a 155 Mbps.

www.catnix.net

Tres noves bases de dades de compostos al Catalyst

Els usuaris del programa Catalyst disposen de tres noves bases de dades de compostos d'interès biològic: SPECS amb 255.000 compostos, ChemDiv New Chemistry, amb 95.209, i ChemDiv Diversity Chemistry, amb 279.117 compostos.

Aquestes noves bases de dades permeten als investigadors realitzar cerques sobre una gran varietat de compostos, disponibles comercialment, utilitzant els motors de cerca del programa Catalyst.



Un dels compostos de la base de dades ChemDiv.

www.specs.net
www.chemdiv.com

La Universitat de Girona, primera a utilitzar el servei de Veu per Internet a l'Anella

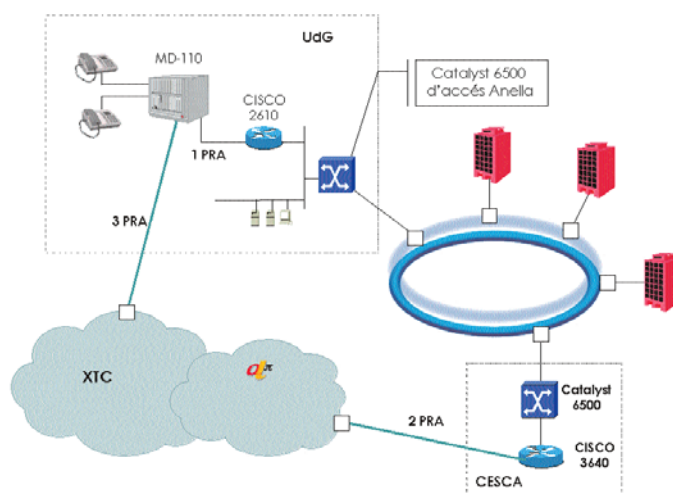
Des del passat 1 d'octubre la Universitat de Girona (UdG) té en funcionament el servei Veu per Internet a l'Anella (VIA), l'objectiu del qual és aprofitar la infraestructura de l'Anella Científica per cursar les trucades de les universitats de Girona, Rovira i Virgili i de Lleida cap a Barcelona amb cost de trucada metropolitana. Posteriorment, quan les altres dues universitats s'integrin al servei, les trucades entre elles seran a cost zero.

Aquest servei conviu amb la telefonia tradicional de manera que no s'han

hagut de modificar de forma considerable les instal·lacions internes actuals de la UdG ni adquirir nous terminals. L'usuari continua tenint un telèfon convencional i l'encaminament de les trucades és automàtic.

Per avaluar la rendibilitat del servei es va analitzar la factura d'abril de 2001 de la UdG per obtenir una estimació de la reducció de costos que es podria obtenir amb les trucades a l'àrea metropolitana de Barcelona i es va constatar que es podia reduir la factura a una cinquena part.

Esquema de la infraestructura del servei.



A la UdG s'ha connectat un encaminador CISCO 2610 mitjançant un accés primari (PRA) a la centralita de la universitat, i amb un enllaç Fast Ethernet (FE) a l'encaminador d'accés a l'Anella. Aquests encaminadors s'han proveït d'uns mòduls addicionals necessaris per tractar i paquetitzar les trucades de veu a IP per transportar-les a través de la xarxa. L'accés primari permet un màxim de 30 trucades simultànies. Al CESCA es disposa d'un encaminador CISCO 3640 que encamina els paquets de veu cap a la xarxa telefònica d'Al-Pi mitjançant dos accessos primaris.

RedIRIS, connectada a 10 Gbps amb les altres xarxes europees

La xarxa de recerca estatal, RedIRIS, es connecta a 10 Gbps amb la xarxa panaeuropea Géant des del passat 7 d'octubre. Amb aquest augment de capacitat, RedIRIS se situa en el grup de les xarxes estatals d'investigació més avançades a Europa.

Aquest increment de velocitat ha suposat, a més, augmentar també de 2,5 a 10 Gbps els enllaços troncal de Madrid

amb París i amb Milà. L'antic enllaç de RedIRIS amb Géant es manté, però sense la protecció òptica que tenia fins ara, i es configurarà com a línia de seguretat. Tots dos enllaços, el de 10 i el de 2,5 Gbps, estan configurats sobre rutes físiques diferents.

www.rediris.es

Segona temporada d'Òpera Oberta a les universitats

El passat 15 d'octubre van començar de nou les retransmissions d'òpera a les universitats a través de l'Anella Científica. *Hamlet*, de Charles-Louis A. Thomas, ha estat la primera òpera del curs que han pogut seguir estudiants de 27 universitats, tant de Catalunya com de la resta de l'Estat. L'assistència a aquestes òperes a la universitat té valor curricular, de manera que comporta, per tant, l'adquisició de crèdits acadèmics. Aquesta és la segona temporada en què aquest curs està disponible per als universitaris i enguany s'hi han afegit dues universitats de Catalunya, 10 universitats de la resta de l'Estat i la Universitat d'Andorra. Aquest curs s'ha incorporat la subtitulació de les òperes en català, gallec i castellà.



ANTONI BOJUELL

Hamlet, primera obra del curs Òpera Oberta.

Programació del curs

- Tosca** de Giacomo Puccini
18 de novembre de 2003
- Wintermärchen** de Philippe Boesmans
11 de desembre de 2003
- Peter Grimes** de Benjamin Britten
22 de gener de 2004
- Macbeth** de Giuseppe Verdi
24 de març de 2004

64 processadors més al CIEMAT

El Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) ha ampliat la seva infraestructura informàtica de càlcul científic amb la instal·lació d'un Supercluster Altix 3700, de Silicon Graphics (SGI). Aquesta nova màquina disposa de 64 processadors Itanium2 a 900 MHz i 80 GB de memòria i se suma al supercomputador Origin 3800, també de Silicon Graphics, de 160 processadors MIPS R14000 a 600 MHz i 160 GB de memòria, amb el qual ja comptava aquesta institució.

El Supercluster Altix 3700, amb sistema operatiu Linux, s'integra en l'entorn preexistent a través d'una SAN (*Storage Area Network*) a 2 Gbps fent servir la potent aplicació CXFS de Silicon Graphics que permet l'accés compartit a fitxers de qualsevol tipus, sense carregar la xarxa d'àrea local de comunicacions. Mitjançant aquesta aplicació, usuaris de servidors amb sistemes operatius de diferents fabricants, com IRIX d'SGI, HP-UX d'HP, AIX d'IBM, Linux de 32 i 64 bits o Windows de Microsoft, poden accedir —previ control de permisos— a fitxers localitzats a

qualsevol altre servidor, a velocitats d'accés pròpies d'un disc local.

SGI va signar amb el CIEMAT l'any 2000 un contracte per 4 anys, pel qual es comprometia a portar a terme una renovació tecnològica constant de l'equipament subministrat inicialment, garantint que el sistema assoliria un rendiment punta de 400 Gflop per segon. L'ampliació realitzada actualment respon a aquest compromís.

Segons Concepción Gorostiza, directora d'Informàtica del CIEMAT, "la potència de càlcul intensiu és fonamental per al desenvolupament dels projectes d'investigació del Centre i SGI està complint amb seriositat i rigor el compromís adquirit amb el nostre organisme, de manera que s'està assolint l'objectiu d'obtenir el màxim rendiment dels nostres recursos amb un resultat altament satisfactori". Disposar d'un entorn de computació d'altres prestacions, altament estable i escalable, és un requisit ineludible per al CIEMAT, necessari per assolir un nivell tecnològic que garanteixi la seva competitivitat en compromisos nacionals i internacionals. Aquest és un objectiu perseguit any rere any i que fins al moment s'ha vist satisfet", afegeix la directora del CIEMAT.

Narcís Fornés, responsable de CIEMAT a SGI, ha manifestat que "el CIEMAT segueix essent la més gran instal·lació d'informàtica tècnica de la companyia a Espanya, amb tecnologia d'última generació. Després de la instal·lació enguany del Supercluster Altix 3700 i de les infraestructures SAN i CXFS, ja s'estan projectant altres millores per introduir durant l'any 2004 per tal de complir els compromisos de potència, fiabilitat i renovació tecnològica que van ser determinants perquè el CIEMAT confiés en SGI fa tres anys". ■



L'XTEC rep el Premi Nacional d'Internet

La Xarxa Telemàtica Educativa de Catalunya (XTEC) del Departament d'Ensenyament ha rebut el Premi Nacional d'Internet 2003 de mans del president de la Generalitat, pel seu compromís en l'impuls de l'ús de les noves tecnologies en el sistema d'ensenyament.

L'XTEC va entrar en funcionament l'any 1988 amb l'objectiu de donar serveis de comunicació als centres docents, a través dels mecanismes disponibles en aquells moments. L'any 1995 es va constituir en servei Internet, integrat a l'Anella Científica, essent des del primer moment un entorn de treball fortament utilitzat per part dels integrants del sistema educatiu.

Actualment, l'XTEC connecta la comunitat educativa no universitària de Catalunya tot proporcionant serveis Internet als centres docents, al professorat i a l'alumnat. Entre aquests serveis es troben els de connectivitat, el correu electrònic, l'allotjament de webs educatives, les aplicacions de gestió de les activitats de formació del professorat del Departament d'Ensenyament, la promoció d'intercanvis educatius i pedagògics, etc.

La Xarxa Telemàtica Educativa de Catalunya ha permès generalitzar



Jordi Pujol lliura el Premi Nacional d'Internet 2003 a Ferran Ruiz.

l'accés a Internet al conjunt de les escoles i instituts de Catalunya, i ha estat un element clau per a la utilització d'Internet i la creació i la difusió de continguts en llengua catalana. En aquest moment, els més de 65.000 professors que disposen d'identificador per accedir als serveis que ofereix l'XTEC, generen un tràfic de més de 8 GB d'informació al dia, equivalent a 82 vegades tot el text d'una Gran Enciclopèdia Catalana.

Els Premis Nacionals de Radiodifusió, Televisió, Internet i Telecomunicacions de la Generalitat de Catalunya tenen caràcter anual i s'atorguen als professionals, institucions, entitats o empreses que hagin realitzat aportacions destacades a Catalunya, o en llengua catalana, en algun d'aquests quatre àmbits. ■

www.xtec.es

HP-CAST reuneix els grups d'usuaris d'HP

El passat mes de setembre, membres dels tres grups d'usuaris de supercomputació de Hewlett Packard es van reunir per ratificar els estatuts d'HP-CAST (*HP Consortium for Advanced Scientific and Technical computing*), una nova organització internacional d'usuaris que representarà tant als membres del grup CAST original com als dels dos grups posteriors: HPCUG (*High Performance Computing User Group*) i HP²EUG (*HP High Performance Computing European User Group*).

Els objectius del nou HP-CAST són incrementar les propietats de les solucions a gran escala d'HP per a la supercomputació i proporcionar assessora-

ment a HP tant en el desenvolupament essencial com en temes de suport per aquests sistemes.

Segons James R. Kasdorf, director de Projectes especials del Centre de Supercomputació de Pittsburgh i president d'HP-CAST, "els canvis organitzatius que s'han produït a HP en els darrers dos anys, juntament amb els canvis a la tecnologia d'alt rendiment, han contribuït al fet que els tres grups d'usuaris hagin aprofitat els seus objectius i han afavorit la formació d'aquest únic grup cohesiu i influent". Miquel Huguet, director del CESCO, n'ocupa la vicepresidència.

Segons Winston Prather, vicepresident i director general de la Divisió de Supercomputació d'HP, "la col·laboració amb els nostres clients assegura la continuïtat del nostre èxit i lideratge mundial

en el mercat de la supercomputació. HP-CAST proporcionarà un fòrum als usuaris on podran compartir les seves experiències amb els sistemes HP i influir en el desenvolupament de nous productes. A més, les organitzacions d'usuaris com HP-CAST contribueixen al fet que els seus membres obtinguin informació molt valuosa que acostumen a encarar-se amb reptes similars". ■

Totes les institucions que fan servir equipaments HP i que estan compromeses amb la computació científicotècnica a gran escala tenen la possibilitat de formar part de l'HP-CAST. Quatre de les institucions membres es troben entre els deu sistemes de supercomputació més potents de tot el món. ■

www.hp-cast.org

Més visibilitat a les tesis del TDX

El servei Tesis Doctorals en Xarxa (TDX) ha entrat a formar part del Union Catalog Project de la Networked Digital Library of Theses and Dissertations (NDLTD). L'objectiu d'aquest projecte és que el conjunt de tesis en format electrònic, que arxivem i distribueixen les institucions i consorcis membres de l'NDLTD, com el TDX, apareguin com a una sola col·lecció per a qualsevol usuari, sobretot estudiants i investigadors, que potencialment hi puguin accedir des de qualsevol lloc del món.

Per a poder oferir el conjunt de tesis en un únic dipòsit, es recullen les metadades (títol, autor, etc.) en un motor de cerca centralitzat. La cerca, doncs, es fa en realitat sobre la informació que conte-

nen aquestes metadades i, quan l'usuari troba un document que li pot interessar accedeix a través d'un enllaç al document complet. De manera que els documents originals es mantenen "física-ment" a la seva col·lecció d'origen.

L'organització que s'ocupa de desenvolupar, mantenir i promoure aquest projecte és l'Open Archives Initiative (OAI), que ha desenvolupat un protocol per a la distribució de la metadada, anomenat OAI Protocol for Metadata Harvesting. Aquest protocol permet a les institucions, com el TDX, fer accessible la seva metadada als proveïdors de serveis de cerca d'informació, sense que aquestes deixin de mantenir un control total sobre les tesis. ■

www.ndltd.org/union.html
www.openarchives.org
www.tdx.cesca.es

Es constitueix la Fundació i2CAT

El passat 22 de setembre, el Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació, el Centre d'Innovació i Desenvolupament Empresarial, la Fundació Catalana per a la Recerca i la Universitat Politècnica de Catalunya van signar la constitució de la Fundació i2CAT, que es crea amb la finalitat d'impulsar la innovació i la recerca en l'àmbit d'Internet.

L'origen d'aquesta Fundació es troba en el projecte i2CAT, que es va iniciar fa quatre anys per tal de construir una plataforma d'Internet de gran velocitat, experimental i precompetitiva, sobre la qual es poguessin desplegar serveis i aplicacions de banda ampla per part de les comunitats de recerca i innovació, tant públiques com privades. Actualment hi participen quinze socis i més de quaranta empreses col·laboradores, que han establert un model de col·laboració entre Administració, sector privat i món acadèmic que ha estat clau per al seu desenvolupament.

La Fundació i2CAT vol aprofundir i millorar les iniciatives d'innovació i recerca seguint amb aquest model de col·laboració, tot involucrant-se especialment en projectes d'Internet avançada i comunicacions i continguts sobre banda ampla, tot potenciant el seu ús a la societat catalana. Aquesta Fundació està regida per un Patronat en el qual estan representades les institucions, organitzacions i empreses que hi participen de forma estable, com és el cas del CESCA, que des dels inicis d'i2CAT ha proveït la connectivitat a través de l'Anella Científica a alguns dels seus projectes. ■



Constitució de la Fundació i2CAT, al Palau de la Generalitat.



El TERMCAT publica la 2a edició del diccionari Societat de la informació. Noves tecnologies i Internet

Com n'he de dir en català de l'*spam*? Què és l'*esteganografia*? Té un nom l'excés d'informació a Internet i la incapacitat d'assimilars-la? És correcte *privacitat*?

Si consulto aquest nou diccionari sabré que el primer terme correspon a la *inundació*, el segon es refereix a la tècnica que permet ocultar un missatge secret en un altre de públic, el tercer al·ludeix a la *influxació* i la forma correcta de l'últim és *privadesa*.

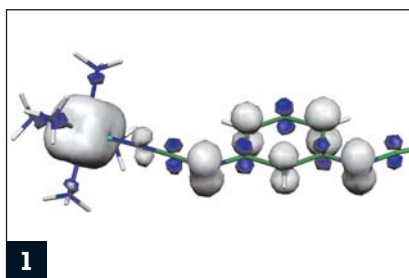
Aquesta nova edició, revisada i ampliada (dos anys i mig després de la primera) conté més de 2.000 termes i inclou la terminologia més representativa de la societat de la informació (xarxes de telecomunicacions, Internet, informàtica, telefonia, televisió, etc.). El diccionari presenta les denominacions catalanes, amb la definició corresponent i les equivalències en castellà, francès i anglès i, sovint, notes explicatives amb informació complementària. ■

www.termcat.net

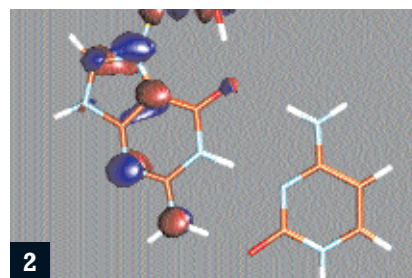
Els 10 projectes de més consum

Des del 1996 al maig del 2003

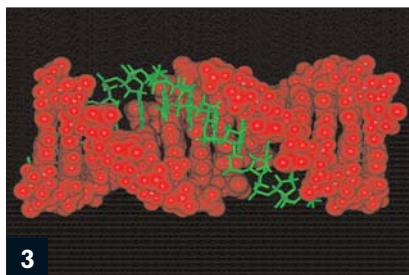
1. Estructura electrònica de molècules i sòlids inorgànics
Santiago Álvarez (UB, 12%)
2. Estructura i reactivitat de complexos amb metalls de transició: aplicacions en química ambiental i en sistemes d'interès bioquímic
Mariona Sodupe (UAB, 9%)
3. Reconeixement Molecular
Modesto Orozco (UB, 8%)
4. Des de la Química Molecular fins la Biologia Molecular: Alguns fenòmens deguts a la dinàmica dels nuclis
Josep Maria Lluch (UAB, 8%)
5. Models *ab initio* en catalisi heterogènia i ciència de materials
Francesc Illas (UB, 7%)
6. Modelització molecular de sistemes amb metalls de transició
Agustí Lledós (UAB, 7%)
7. Estudi i disseny de processos catalítics enantioselectius
José M. Saà (UIB, 4%)
8. Dinàmica de reaccions químiques elementals
Antoni Aguilar (UB, 4%)
9. Modelització i simulació de processos biològics
Leonardo Pardo (UAB, 3%)
10. Estabilitat química i enzimàtica de nous antibiòtics beta gamma-lactàmics
Francisco Muñoz (UIB, 3%)



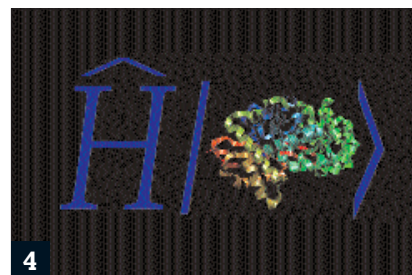
1



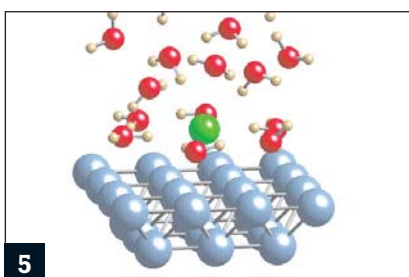
2



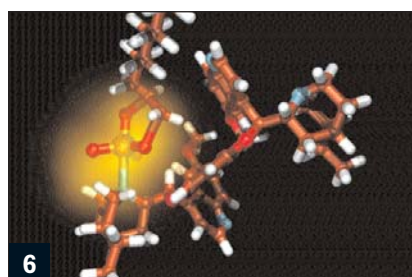
3



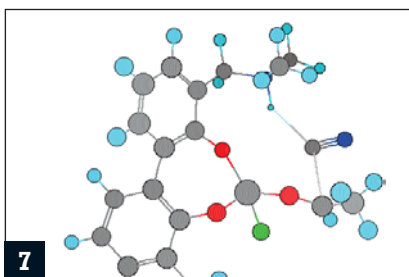
4



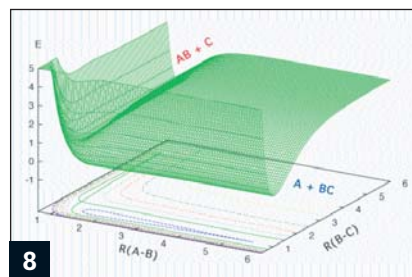
5



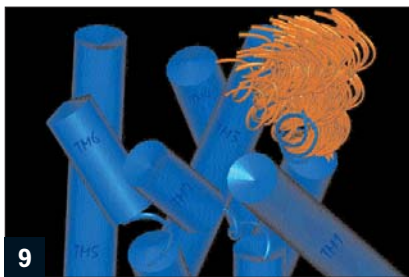
6



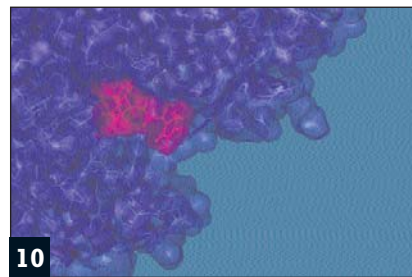
7



8



9



10

Edita

CENTRE DE SUPERCOMPUTACIÓ DE CATALUNYA



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 A LA RECERCA

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

Amb el suport:



HEWLETT PACKARD



PROUS SCIENCE

Grupo  Uriach

TERAFLOP

DIRECTOR
Miquel Huguet
COORDINACIÓ
Xavier Pereira
REDACCIÓ
Teresa Via
Helena Pujol
COL-LABORACIÓ
Santiago Olivella (CSIC)
Juan José Novoa (UB)
Leonardo Pardo (UAB)
Gemma Mas (TERMCAT)
DISSENY I PRODUCCIÓ
Subirà-Associats.com