

TERAFLOP

Revista del Centre de Supercomputació de Catalunya

JOCS'05: e-Ciència i supercomputació

RECERCAT

**La recerca de Catalunya,
més visible**

**Eduroam facilita
la mobilitat
d'investigadors**

ENTREVISTA

**Carles Solà,
conseller del DURSI**

Sumari

3	Entrevista
	Notícies
6	RECERCAT
7	Eduroam
8	Uneix
10	Breus
12	ICFO
13	JOCS'05
	Ponències
16	Fernando Martín
18	Modesto Orozco
20	Eliseo Ruiz
	Fitxes de projectes
22	Física
25	Química teòrica
43	Modelització biomolecular
48	Els 10 projectes de més consum

Presentació

La consecució, avui dia, de grans fites científiques o l'assoliment d'aquestes en un temps rècord requereix de col·laboracions globals distribuïdes mitjançant la xarxa i l'accés a recursos distants (de càlcul, d'informació, d'emmagatzematge, instruments d'alt rendiment...), la qual cosa dona lloc al que es coneix com a e-Ciència.

Les xarxes de recerca permeten avui dia l'accés de la comunitat investigadora a grans recursos, així com la seva col·laboració a través d'Internet. Ara bé, per accedir-hi i per facilitar el treball col·laboratiu entre els investigadors és necessari disposar d'una tecnologia bàsica comuna. En aquest sentit, el Grid, sense ser l'única, és la tecnologia més estesa.

Mitjançant aquesta tecnologia, recursos de càlcul són més accessibles als investigadors i poden ésser compartits més fàcilment, independentment de la seva ubicació física. També recursos que fins ara eren usats exclusivament per a gestió o educació poden ésser posats a l'abast dels investigadors per ésser usats quan queden desocupats. Mentre que algunes àrees de recerca es poden veure beneficiades per aquest ús, altres continuen necessitant els grans servidors de càlcul per portar a terme la seva recerca.

El propòsit de la JOCS'05 ha estat donar a conèixer l'e-Ciència i algunes investigacions rellevants que s'han dut a terme gràcies a la supercomputació, així com debatre les e-infraestructures que són necessàries per al progrés científic i tecnològic del nostre país. En la seva setena edició, la JOCS incorpora també una sessió de pòsters per difondre els resultats de la recerca que s'està duent a terme a universitats i centres d'investigació usuaris del CESCA.

Aquesta edició especial del *Teraflop* inclou, a més dels seus continguts habituals, les ponències incloses a la JOCS'05 sobre biomedicina i ciències de la salut, bioquímica i química teòrica. El *Teraflop* recull també la descripció de la majoria de projectes de major consum acumulat des del 1996 fins a la fi del 2004. D'aquesta manera, pretenem donar a conèixer els avenços en recerca que, gràcies a la supercomputació, realitza la comunitat investigadora.

Miquel Huguet, Ph.D.

Barcelona, 5 d'octubre de 2005



“El .cat salta les barreres creades pels Estats al segle XIX”

Investigador, rector, president de la conferència de rectors de les universitats espanyoles i membre de diversos organismes europeus, entre d'altres, Carles Solà i Ferrando és, des de fa prop de dos anys, al capdavant del Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació. Des d'aquest Departament s'està promovent la recerca i la innovació, per primera vegada a través d'un pla únic, per tal d'impulsar d'una manera conjunta i coherent els diferents elements que conformen el sistema de ciència, tecnologia i empresa. Entre les accions que s'estan duent a terme, Solà destaca la dotació d'un pressupost no condicionat a la universitat per a recerca, el desenvolupament de centres de recerca i la definició de la carrera investigadora i, en l'àmbit de la societat de la informació, el desplegament d'una xarxa de fibra òptica, a través de l'ens gestor d'infraestructures.

FOTOS: JORDI PARETO

El ritme d'inversió actual del Govern en R+D sembla que permetrà assolir el 2% del PIB l'any 2007, com es marcava en el pacte del Tinell. Què representa per al sistema de recerca de Catalunya?

Estem garantint en aquests moments complir la part que correspon al Govern d'aquest esforç per arribar al 2%. Aquest ha de ser un esforç tant públic com privat i el govern està complint la seva part, però no podem garantir que les empreses segueixin aquest impuls del Govern, que evidentment té mesures d'arrossegament, però que en cap cas obliga les empreses. Els pressupostos del 2004, 2005 i 2006, que ara estem debatent, permeten complir el compromís públic per assolir aquest objectiu, de manera que, si la part privada seguís el ritme de la part pública, superaríem el llindar del 2%. Si la inversió, tant del Govern com de l'empresa, creixés un 15% acumulatiu anual aconseguiríem

aquest objectiu i, de fet, el Govern ja està invertint per sobre d'aquest percentatge.

El Pla de Recerca i Innovació (PRI) 2005-08 integra per primera vegada els plans de la Generalitat en aquests dos àmbits. Quins són els objectius generals del PRI?

Genèricament és l'estímul de tota la recerca, tant la bàsica com l'aplicada i també la innovació, que és una part absolutament empresarial i que té responsabilitats distribuïdes entre diferents departaments del Govern. El DURSI té la responsabilitat directa del foment de la recerca universitària i dels centres de recerca, mentre que el CIDEM i el Dept. de Treball i Indústria es responsabilitzen de l'R+D+i en l'àmbit empresarial. També hi ha una part molt important que depèn de Salut. A més, hi ha altres departaments en quantitats menors però significatives, fins i tot des d'un punt de vista simbòlic com és l'activitat

de recerca en els departaments de Medi Ambient i Educació. Pretenem optimitzar les polítiques de recerca i innovació com a instrument eficaç per a la promoció del progrés i del desenvolupament econòmic i social del país.

A l'abril es va presentar el Programa de Suport a la Recerca, inclòs en el PRI. Quines són les bases d'aquest programa per enfortir la recerca a Catalunya?

D'una banda, hi ha el lliurament a les universitats per primera vegada d'un pressupost per a recerca no condicionat perquè puguin desenvolupar la part més fonamental o bàsica de la recerca, sense que depengui de plans prioritaris ni objectius determinats. Fins ara, s'han destinat a les universitats 20 milions d'euros per a recerca.

El PRI inclou també el desenvolupament de centres de recerca impulsats per la Generalitat, com ara el CTTC, l'ICFO, l'ICIQ, l'ICCC... més les noves

iniciatives que s'han produït recentment com el BSC-CNS, en el qual el Govern col·labora d'una manera significativa, i el Parc de Recerca Biomèdica de Barcelona, que estem a punt d'inaugurar i que ha representat una inversió, perquè us en feu idea, com la clàusula de rescissió de Ronaldinho. A més, continua el desenvolupament del sincrotó, es crearà un centre de nanotecnologia, entre l'Institut Català de Nanotecnologia i el CSIC, es desenvoluparan l'Institut de Bioenginyeria de Catalunya i el Centre de Genòmica Vegetal, entre altres.

Cal destacar que, per primera vegada a la història, hi ha hagut una exigència unànime per part dels partits polítics d'inversió en R+D a l'hora d'acordar els pressupostos del 2005. De fet, quan ERC va pactar amb el PSOE els pressupostos, va condicionar el seu suport a diverses infraestructures i a una inversió en recerca de 14 milions d'euros.

A més d'aquesta acció important en infraestructures de recerca, el PRI inclou de manera molt significativa, la definició de la carrera científica. Ja des de l'etapa predoctoral es disposa d'un contracte laboral, excepte el primer any en el qual és una beca. Per al postdoc, el programa Beatriu de Pinós inclou dos anys a centres a l'estranger. A més, el programa ICREA es consolida i s'amplia amb ICREA júnior, adreçat a investigadors joves que estan al voltant dels 30 anys. Així, se'ls dona l'oportunitat d'iniciar una carrera dirigida per ells mateixos i, si superen una primera etapa de cinc anys satisfactòriament, el seu contracte esdevé indefinit. Finalment, hem garantit la continuïtat a Catalunya de tots els investigadors Ramón y Cajal, de manera que 580 investigadors continuaran a les universitats o centres de recerca quan acabin aquest contracte.

A més d'aquests eixos principals, s'han definit dos macroprojectes en els quals volem implicar la indústria i l'acadèmia. D'una banda, al voltant de la biomedicina en el projecte de la bioregión, i d'altra banda, en l'àmbit de les tecnologies de la informació i la comunicació amb la tecnoregión.

Crec que s'està fent molta feina en el camp de la recerca i el desenvolupament i que es notarà un punt d'inflexió. Ja l'Andreu Mas-Colell havia iniciat una tasca molt important, malgrat que fos

del govern anterior no m'he estat mai de reconèixer-ho públicament, i ara volem fer encara més camí.

La Jornada Catalana de Supercomputació tracta enguany sobre e-Ciència i supercomputació. Com creu que ha de desenvolupar-se l'e-Ciència a Catalunya?

L'e-Ciència requereix de recursos de càlcul i de comunicacions, dels quals Catalunya disposa des de fa temps i, a més, ja hi té una llarga experiència en la seva gestió. Disposem d'una sèrie de peces nuclears, cabdals per al desenvolupament de l'e-Ciència, com ara el CESCA i l'Anella Científica, el BSC-CNS, I2-CAT, el PIC... També en l'àmbit

“Per primera vegada a la història, hi ha hagut una exigència unànime per part dels partits polítics d'inversió en R+D a l'hora d'acordar els pressupostos del 2005”

de la cooperació entre investigadors, Catalunya té una llarga trajectòria especialment en l'àmbit de la química teòrica. Aquest grup, molt nombrós a Catalunya i dispers, col·labora des de fa anys tant de forma presencial com a través de la xarxa.

La propera Trobada dels Serveis Informàtics de les Universitats de Catalunya, que organitza el CESCA, debatrà L'efecte Bolonya als sistemes d'informació. Com s'està portant a terme aquest procés de canvi a les universitats de Catalunya?

Amb dificultat, perquè l'Estat espanyol ha entrat tard i malament en el procés. Els governs del PP no van tenir cap interès en el procés de Bolonya. Aquest procés comença un any abans a la Sorbona i la ministra espanyola no va considerar interessant assistir-hi. A la Declaració de Bolonya hi havia 22 ministres, i cap d'espanyol. Dos anys més tard, a Praga, la ministra del Castillo tampoc no va considerar oportú ser-hi, i a Berlín, dos anys després, va arribar cinc mi-

nuts abans d'acabar la reunió. El 2005 ha estat el primer any en què un ministre del govern espanyol ha assistit a una reunió d'un procés que arrenca l'any 1998. La ministra Maria Jesús San Segundo va assistir a la reunió de Bergen, Noruega, celebrada el mes de maig. En aquestes reunions hi assistien personalitats com ara Jack Lang, ministre de cultura francès, és a dir, hi era present l'elit de la cultura i educació europea.

A més, l'Estat espanyol entra en el procés amb criteris molt divergents d'Europa, la qual cosa s'evidencia, per exemple, amb la durada del grau (*bachelor*), que serà de quatre anys, quan a tot Europa serà de tres. A Espanya, sembla que s'estigui construint l'Espai Espanyol d'Educació Superior, en comptes de l'europeu. A aquestes dificultats, s'hi uneix, a més, la manca de suport econòmic. Perquè el canvi de metodologia educativa, més basada en l'aprenentatge i en l'estudiant, implica necessàriament un cost addicional. En particular, ha de representar inversions molt considerables en tecnologies de la informació i la comunicació. Ara, per exemple, hem fet una cosa simbòlica però que respon a aquesta necessitat. Es tracta de l'acord de les universitats amb Universia per facilitar l'adquisició de portàtils als estudiants.

En el Pla d'Inversions Universitàries actual que acaba l'any vinent les universitats han donat preferència al totxo per davant del bit, i això s'ha de corregir. En el proper Pla, que s'està elaborant, volem que les universitats donin un èmfasi important a les noves tecnologies de la informació i la comunicació.

Quins creu que són els majors reptes per a les universitats en aquest procés d'adaptació a l'EEES? I els principals beneficis?

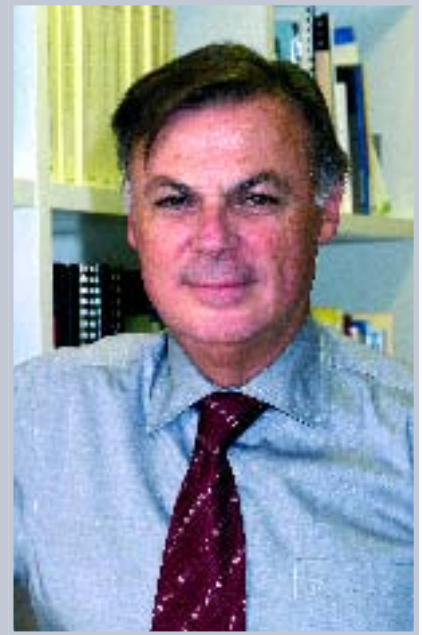
El principal repte és el canvi de metodologia, el fet de passar de la classe magistral del professor i d'una actitud passiva de l'estudiant a una participació activa per part d'aquest durant tot l'any. Això representa un canvi de mentalitat important per a ambdues parts.

El beneficiat és claríssimament l'estudiant, perquè el que fa el procés Bolonya és posar en el centre de tot el procés a l'estudiant. I, per tant, es dissenyen uns estudis que volen formar una persona no només en una disciplina, sinó també perquè tingui capacitats

CARLES SOLÀ I FERRANDO

Va néixer a Xàtiva (la Costera), el 1945. Doctor en Química per la Universitat de València i Catedràtic d'Enginyeria Química de la Universitat Autònoma de Barcelona des de 1977. La seva activitat de recerca s'ha centrat en l'enginyeria bioquímica, on compta amb 130 publicacions, ha dirigit 22 tesis doctorals, i ha dirigit diversos projectes d'investigació. Ha estat rector de la Universitat Autònoma de Barcelona (1994-2002). Ha estat president de la Conferència de Rectores de las Universidades Española

(CRUE) (1996-98) i membre del Comitè Executiu de la International Association of University Presidents (2000-2002). Membre del Board de l'European University Association (EUA) (2001-2005) i membre del Comitè Executiu de la Sociedad Española de Biotecnología (2002-2006). És doctor honoris causa en Ciències per la Universitat de Southampton (1999). És membre de l'American Institute of Chemical Engineers, d'Acció Cultural del País Valencià i de l'Institut d'Estudis Catalans.



comunicatives, directives, de treball en grup, idiomes, ús de les noves tecnologies... Es tracta de formar un ciutadà que quan acabi el seu grau pugui decidir què vol fer de la seva vida, que no ho decideixi la universitat. Ara mateix, quan un estudiant acaba tercer de física, per exemple, ha de continuar estudiant, no pot decidir res, la universitat ha pres la decisió per ell.

L'estudiant, a més, estarà inserit en un context europeu en el qual podrà moure's fàcilment d'una universitat a una altra. I, si les universitats fan la feina que els correspon, aquest estudiant rebrà un títol signat per dos, tres o quatre rectors, la qual cosa farà que la seva ocupabilitat es veurà millorada perquè aquest títol tindrà un reconeixement en el món laboral.

Quins són els principals instruments del Pla Director d'Infraestructures de Telecomunicacions (PDIT) per enfortir la Societat de la Informació?

El principal objectiu del PDIT és sobre tot dotar d'infraestructures mitjançant diverses línies de treball. D'una banda, a través del projecte banda ampla rural i, d'altra banda, per mitjà de la constitució d'un ens gestor d'infraestructures. Aquest ens tracta de posar en servei les infraestructures públiques existents i està obert a la participació de les infraestructures privades que s'hi vulguin unir. L'objectiu és que hi hagi una xarxa

de fibra òptica de gran capacitat en el territori que permeti que els mecanismes de mercat puguin funcionar.

Generalitat, empreses públiques i ajuntaments aportaran les infraestructures de què disposen, i també algunes empreses privades ja han manifestat la seva voluntat d'aportar les seves. Ara estem fent ja una primera inversió de 20 milions d'euros, que permetrà que la fibra òptica arribi a 17 poblacions se-

“Estem garantint en aquests moments complir la part que correspon al Govern per arribar al 2% del PIB”

guint l'eix del Llobregat. Aquestes infraestructures també seran ofertes als operadors perquè puguin llogar la xarxa per oferir serveis, ja que l'ens gestor no serà un operador que ofereixi serveis als usuaris, sinó que llogarà la instal·lació a operadors perquè puguin desenvolupar-los.

Si els serveis que han de circular per la xarxa es desenvolupen correctament, la capacitat de l'ADSL no serà suficient i, per tant, hem d'apostar fermament per la fibra òptica, no tant per la

situació actual sinó per la que esperem tenir d'aquí a 10 anys.

Recentment la ICANN ha aprovat el domini .cat per a la comunitat de llengua i la cultura catalana. Quina valoració en fa?

Extraordinària. Els polítics acostumen a usar el terme històric per a qualsevol nimietat. En aquest cas, però, certament ens trobem en un moment històric, en un punt d'inflexió del que significa la llengua i la cultura catalana en aquesta societat del coneixement. Crec que té moltes connotacions, perquè és saltar-se totes les barreres que els Estats van construir el segle XIX, aquestes ratlles que s'han dibuixat sobre el territori i per les quals sovint es necessita un passaport per passar d'un indret a un altre... Aquestes barreres creades al llarg de la història, Internet les ha dinamitzades. I, per tant, significa que la cultura catalana és present al món de manera directa, ben identificada i amb personalitat pròpia. Això obre possibilitats immenses, comunicatives i identificatòries. El fet que un casal de Buenos Aires o un Orfeó català de Mèxic estiguin agrupats i participin d'una mateixa comunitat és interessant, fins i tot ho pot ser des del punt de vista comercial. Les conseqüències del .cat seran importants, i prova d'això és qui és la gent a qui no agrada i què diuen. La reacció visceral d'alguns polítics espanyols davant la notícia indica que realment deu ser important. ■

La recerca de Catalunya, més visible

S'ha posat en marxa RECERCAT, el primer dipòsit de l'Estat que indexa documents digitals en matèries de recerca i que inclou el que es coneix com a literatura grisa (és a dir, articles inèdits, comunicacions a congressos, informes de recerca, *working papers*, etc.).



Pàgina d'entrada al dipòsit.

Aquest servei, creat conjuntament amb el CBUC i que està obert a la participació de totes les universitats i centres de recerca, està disponible des del 16 de setembre amb prop de 800 documents de la UAB, UPF i UVic, que ja es van incorporar a RECERCAT en fase de proves. Seguint l'exemple, l'Institut d'Organització i Control de Sistemes Industrials (IOC) ha estat el primer institut de la UPC a incorporar-se al servei el 21 de setembre.

RECERCAT permet donar més visibilitat als documents indexats, als autors i a les universitats i centres de recerca, alhora que dona major difusió a l'activitat de recerca produïda a Catalunya. També aporta beneficis importants amb vista a la conservació i transmissió de les informacions dipositades, ja que es

poden conservar durant més temps i amb millors condicions, amb una major i millor protecció i incrementant l'eficàcia en la distribució, la difusió i la preservació del document.

Aquesta iniciativa s'emmarca en la línia d'altres projectes comuns de CBUC i CIESCA per posar continguts d'accés lliure i gratuït a la xarxa, com ara els serveis de Tesis Doctorals en Xarxa (TDX) i de Revistes Catalanes amb Accés Obert (RACO). En aquest sentit, el secretari de Telecomunicacions i Societat de la Informació i president de la Comissió Permanent del CIESCA, Oriol Ferran, comenta que "amb aquests projectes es contribueix d'una manera decidida a facilitar l'accés obert a tots aquells continguts que han elaborat institucions i persones, i que en molts casos han estat pagats

amb fons públics". Ferran afegeix que "tan important com donar l'accés és garantir la preservació d'aquests fons documentals. Impulsar projectes i aplicacions d'aquesta mena és un dels objectius que defineix el Pla de Serveis i Continguts que ha elaborat el DURSI". L'STSI ha donat suport al projecte RACO i va impulsar al començament d'any l'espai Cultura Lliure, com a plataforma de difusió i promoció dels continguts amb llicències lliures.

El president del CBUC, Joan Majó, afirma que "a més de donar accés públic a documents inèdits de recerca, RECERCAT es crea com a model per incentivar l'existència de dipòsits electrònics institucionals que atorguin a diverses fonts documentals una major visibilitat i accessibilitat dins i fora de les nostres fronteres".

Tots els documents inclosos a RECERCAT estan subjectes a la llicència Creative Commons de *Reconeixement-NoComercial-SenseObraDerivada*. D'aquesta manera, els treballs es publiquen a la xarxa fent saber als usuaris l'ús que es pot fer dels documents. Aquesta llicència estableix que s'ha de citar l'autor original del text i que no es pot alterar el seu contingut ni utilitzar l'obra amb finalitats comercials. En general, indexar continguts a RECERCAT comporta fer més eficaç la distribució, la difusió i la preservació dels documents, ja que el fet que siguin accessibles per a tothom i que cada document tingui la seva URL pròpia pot suposar un estalvi de temps i de costos.

Pel que respecta al programari, s'ha utilitzat DSpace, un programa de codi obert i d'ús molt extens a nivell internacional, realitzat pel Massachusetts Institute of Technology (MIT) i l'empresa Hewlett Packard (HP), adaptant-lo a les necessitats específiques del projecte i al català.

www.recercat.net

Eduroam facilita la mobilitat dels investigadors arreu d'Europa

Catalunya ha iniciat el desplegament del servei Eduroam a l'Anella Científica, coincidint amb la celebració de la JOCS'05 a la URV, una de les quatre institucions que en disposa.

Eduroam és una iniciativa que facilita la mobilitat dels investigadors i els estudiants europeus, ja que els ofereix connectivitat en els seus desplaçaments a la resta d'institucions que ofereixen aquest servei. D'aquesta manera, els usuaris de les institucions que participen a Eduroam tenen accés a Internet a través de les xarxes, majoritàriament sense fils, de la resta d'institucions integrades al projecte.

En els últims anys, han pres gran importància les tecnologies relacionades amb l'accés a serveis telemàtics que sovint necessiten d'una connexió sense fils a una xarxa. El problema sorgeix en la gestió de les connexions mòbils i dels usuaris que es mouen entre organitzacions. Per això, la idea del projecte Eduroam neix d'aquesta necessitat de desenvolupar un espai de col·laboració quant a mobilitat entre organitzacions de la comunitat d'investigació europea, de tal manera que es facilitin els desplaçaments dels investigadors entre diferents institucions, permetent que puguin disposar de forma automàtica de serveis de connectivitat com, per exemple, l'accés a Internet.

Com explica el conseller d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació, Carles Solà, "Eduroam neix de la necessitat de crear un espai de col·laboració a Europa que faciliti l'accés als recursos i a Internet a la comunitat investigadora quan es desplaça a una altra institució". "Així com l'e-Ciència facilita l'accés als recursos i la col·laboració entre investigadors de forma remota, és a dir, sense la necessitat de desplaçaments, és important també poder proveir aquests investigadors d'un accés transparent als recursos quan es desplacen a una altra institució per col·laborar de forma presencial", explica Solà.

La iniciativa Eduroam va néixer dins del grup de treball TF-Mobility Task Force de TERENA (Trans-European Research and Education Networking Association), les activitats de la qual es basen en la promoció i la participació en el desenvolupament d'infraestructures de telecomunicacions i computació en benefici de la recerca i l'educació.



Pàgina d'entrada a la UPF.

En concret, el TF-Mobility Task Force es va iniciar al gener de 2003 per estudiar les diferents solucions de mobilitat existents a Europa. Els seus treballs s'han centrat en el desenvolupament d'arquitectures de xarxa i eines d'autenticació i autorització que facilitessin la itinerància (*roaming*) als investigadors i estudiants i els permetessin la mobilitat entre diferents xarxes de recerca i educació nacionals (NREN). D'entre les NREN europees que ja s'han adherit a la iniciativa, destaquen les d'Alemanya, Itàlia, Grècia, Portugal i Regne Unit, entre d'altres.

També està començant la seva implantació a altres països fora de la Unió Europea, com ara Austràlia.

A l'Estat espanyol, RedIRIS, a través del seu grup de treball MovIRIS, s'encarrega de coordinar les iniciatives de diverses organitzacions per aconseguir un espai únic de mobilitat. A www.eduroam.es es troba la llista actualitzada d'institucions que ofereixen aquest servei. A Catalunya, els membres de l'Anella Científica que de moment ja s'han sumat al projecte Eduroam són la UPF, la UdG, la URV i el mateix CESCA.

Totes les institucions adherides a l'Anella poden afegir-se de manera voluntària a la iniciativa Eduroam per tal que els seus usuaris puguin gaudir d'accés a Internet en els seus desplaçaments a altres institucions i disposin de la manera més transparent possible d'un entorn de treball virtual.

Per poder portar tot això a la pràctica és necessari que les institucions participants compleixin amb una sèrie de paràmetres tant tecnològics com funcionals. Han de configurar el sistema d'autenticació de la seva xarxa per identificar els usuaris a través d'un servidor Radius que es trobarà enllaçat amb els servidors de les altres institucions. És necessari també que es comprometin a respectar la normativa establerta per poder conformar una xarxa de confiança basada en aquesta xarxa virtual de servidors Radius.

Els mètodes d'accés a Eduroam es basen principalment en tres tipus diferents de tecnologies: l'estàndard 802.1x, el control d'accés via web i l'accés a través de xarxes privades virtuals (VPN). Totes aquestes solucions de mobilitat són vàlides i poden interoperar en un mateix entorn.

Amb la posada en funcionament d'Eduroam es pretén crear un espai de mobilitat que serveixi per promocionar el treball col·laboratiu i l'aprofitament dels recursos disponibles, facilitant la mobilitat dels investigadors i estudiants. Però Eduroam és només un punt de partida, a mesura que es vagin afegint més institucions i es creï una gran infraestructura, es podran donar nous serveis a la comunitat universitària i desenvolupar aplicacions conjuntes entre les universitats i centres de recerca.

Uneix: un sistema cooperatiu d'informació estadística per a la gestió i la transparència universitària

El sistema d'informació interuniversitari de Catalunya, Uneix, és el resultat d'un procés dut a terme conjuntament pel DURSI i les set universitats públiques catalanes, amb la finalitat de millorar la informació estadística en què es fonamentaven els estudis, la planificació, la programació i la presa de decisions en l'àmbit del sistema universitari públic de Catalunya.

■ Aquest procés s'inicià amb la constitució d'una primera base de dades interuniversitària integrada per una àmplia diversitat de fitxers amb informació sobre l'estructura universitària (centres, departaments, titulacions...), nou accés, crèdits matriculats per alumne (per 1a, 2a, 3a o més vegades), crèdits superats per alumne (ordinaris, convalidats, adaptats i reconeguts), professorat, PÀS i doctorat. Certament, la disponibilitat d'aquesta base de dades va suposar un notable pas endavant sobre la situació preexistent. D'una banda, oferia una visió transversal sobre una multiplicitat d'aspectes del sistema universitari i, de l'altra, permetia aprofundir en les diverses perspectives que podien enriquir les anàlisis que s'estaven duent a terme.

Aquesta fase de treball conjunt entre el DURSI i les universitats va crear el marc de cooperació per endegar tres nous objectius en l'àmbit de la informació estadística: ampliar els temes coberts per la base de dades, crear un gestor de dades (*data warehouse*) que facilités la interrelació i consulta de les dades, i obrir l'accés a les universitats.

Respecte a l'ampliació temàtica, a la informació procedent de les universitats s'hi afegí la gestionada internament pel DURSI a través de les oficines de PAU i de preinscripció. Això permetia dur a terme anàlisis d'interès per a les universitats, per a l'AQUCatalunya i per al mateix DURSI on, per exemple, el

rendiment acadèmic es segmentava en funció de les notes d'accés dels alumnes a la universitat i de la modalitat de batxillerat que havien cursat i permetia consultar tant la situació d'un mateix estudi a les diferents universitats com la seva evolució. En segon lloc, la creació d'un gestor de dades va crear un marc que a l'ensem millorava notablement les possibilitats d'interrelació i servia de base per a les noves ampliacions que es consideressin d'interès plantejar en el futur. En tercer lloc, amb la constitució del gestor de dades es permetia assolir el que constitueix l'objectiu de tot el procés, que la informació pugui ser àmpliament utilitzada de forma àgil i adaptada, tant a les necessitats dels usuaris com als seus diferents models d'anàlisi de les dades.

Això ha estat possible per la ferma voluntat de transparència de totes les universitats i per la voluntat de servei del CESCÀ que ha permès emmagatzemar-hi la informació que, en la primera etapa, residia a l'ordinador utilitzat pel DURSI, i oferir a totes les universitats unes possibilitats d'accés altament eficients.

Es poden diferenciar dos tipus de sistemes d'informació estadística. Aquells on les fonts d'informació procedeixen d'una única organització i aquells que gestionen fonts procedents de diverses institucions. En aquest segon tipus, que és el cas d'Uneix, el problema essencial és garantir la fiabilitat,

l'homogeneïtat i la comparabilitat de les dades. Aquest és l'aspecte més condicionant de la credibilitat del sistema, que pot ser més o menys ràpid, més o menys amigable, però no pot oferir dades que puguin ser errònies, incompletes o no comparables, atès que aleshores per bo que sigui l'instrument de consultes, l'objectiu no és assolible. Les universitats i el DURSI, conjuntament amb l'AQUCatalunya, hi han dedicat un esforç especial. Això era ineludible, atès que les universitats són institucions autònomes que han organitzat la seva informació d'acord amb la seva cultura organitzativa i l'evolució de les pròpies necessitats.

Així, conceptes bàsics com per exemple el de nou accés, que podria o no incloure els accessos a 2n cicle o els trasllats, l'aplicació dels conceptes de crèdits adaptats, convalidats o reconeguts, el càlcul dels equivalents a temps complet pel que fa a professors i alumnes, la forma de definir els abandonaments d'estudi, centre o universitat, i en funció del reingrés o no al sistema, la metodologia per a l'elaboració de les taxes de rendiment, d'èxit i de graduació són, entre molts d'altres, elements de càlcul en els quals calia arribar a una definició única i acceptable per tots.

En aquest procés, hi va tenir un paper destacat AQUCatalunya, en el marc de la qual es va crear una comissió constituïda per les universitats públiques i el DURSI, on es van analitzar amb detall les definicions i mètodes de càlcul aplicats per cadascuna de les universitats a 237 conceptes bàsics i es va elaborar un glossari consensuat. L'aplicació d'aquest glossari va requerir en molts casos un treball intern a cada universitat, per tal d'adaptar els procediments utilitzats a allò que s'havia pactat. D'altra banda, el treball no es pot donar encara avui per finalitzat, atès que noves realitats derivades dels canvis normatius o, per exemple, del procés d'adaptació a l'Espai Europeu d'Educació Superior, generen necessitats contínues de revisió.

Un segon aspecte a tenir en compte és la validació de la informació continguda a les fonts. En aquest sentit, s'ha tingut una especial cura en establir filtres previs a la càrrega que permetessin detectar possibles errors:

titulats no matriculats, matriculats sense accés o també inconsistències degudes a la dificultat de disposar d'informació exhaustiva en alguns camps, com per exemple, any de naixement, necessari per a les explotacions per intervals d'edats, universitat on s'ha llegit la tesi, etc. Aspectes tots ells importants a nivell d'universitat, però que ho són, especialment, quan s'analitzen desagregadament les unitats que la componen o els estudis que s'imparteixen.

Un tercer aspecte per a analitzar ha estat el de trencaments de sèries temporals, els quals podien derivar, per exemple, de canvis de codificació, d'integració o divisió de departaments, de modificació de plans d'estudi, etc. Aquests trencaments han requerit una anàlisi compartida entre el DURSI i la universitat, per tal de validar si aquests salts de sèrie són correctes, com succeeix en alguns casos, per exemple, per extinció de plans d'estudis o bé, com també succeeix en altres, corresponen a un error en les dades d'origen.

Així mateix, la possibilitat de fer anàlisis comparatives ha permès a cada universitat, a més de disposar d'indicadors sobre l'evolució de la seva posició relativa amb relació a altres universitats o al conjunt del sistema, detectar diferències incorrectes motivades per possibles errors en les fonts.

El mes de gener d'enguany es va procedir a l'obertura experimental de l'accés a Uneix per part de les universitats a través del CESCO. El sistema d'accés és via web amb codi d'usuari i contrasenya. En la primera etapa de caràcter experimental, cada rector va nomenar dos interlocutors tècnics, per tal de validar una vegada més la informació i avaluar els procediments de consulta. Aquests interlocutors són els responsables de donar suport als usuaris de la seva universitat, tant per solucionar dubtes com per rebre suggeriments de noves necessitats i fer propostes de nous informes.

En l'actualitat, el sistema ofereix més de 160 informes i a cadascun d'ells existeix una variabilitat de selecció en funció de criteris d'àmbit temàtic (estudi, branca, àrea de coneixement), intervals de notes d'accés, de trams d'edat, etc., i tot ell referit a una universitat, a cadascuna d'elles o al to-

Codi	Descripció	Indicadors				
		ESTUDIS	MATRICULATS	ACCÉS	RENDIMENT	ABANDONAMENTS
01	UNIVERSITAT DE BARCELONA	100	100	100	100	100
02	UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA	100	100	100	100	100
03	UNIVERSITAT DE VALÈNCIA	100	100	100	100	100
04	UNIVERSITAT DE MURCIA	100	100	100	100	100
05	UNIVERSITAT DE CASTELLÓ	100	100	100	100	100
06	UNIVERSITAT DE JORDÀ GARCIA	100	100	100	100	100
07	UNIVERSITAT DE GIRONA	100	100	100	100	100
08	UNIVERSITAT DE LEIÐA	100	100	100	100	100
09	UNIVERSITAT DE TARRAGONA	100	100	100	100	100
10	UNIVERSITAT DE TERCI	100	100	100	100	100
11	UNIVERSITAT DE VIGO	100	100	100	100	100
12	UNIVERSITAT DE ZARAGOZA	100	100	100	100	100
13	UNIVERSITAT DE NAVARRA	100	100	100	100	100
14	UNIVERSITAT DE ALACANT	100	100	100	100	100
15	UNIVERSITAT DE MÀLAGA	100	100	100	100	100
16	UNIVERSITAT DE SEVILLA	100	100	100	100	100
17	UNIVERSITAT DE GRANADA	100	100	100	100	100
18	UNIVERSITAT DE CÀDIX	100	100	100	100	100
19	UNIVERSITAT DE HÈRCULES	100	100	100	100	100
20	UNIVERSITAT DE BURGOS	100	100	100	100	100
21	UNIVERSITAT DE LEÓN	100	100	100	100	100
22	UNIVERSITAT DE SALAMANCA	100	100	100	100	100
23	UNIVERSITAT DE VALLADOLID	100	100	100	100	100
24	UNIVERSITAT DE CASTELLÓ DE LA PLANA	100	100	100	100	100
25	UNIVERSITAT DE TARRAGONA	100	100	100	100	100
26	UNIVERSITAT DE TERCI	100	100	100	100	100
27	UNIVERSITAT DE VIGO	100	100	100	100	100
28	UNIVERSITAT DE ZARAGOZA	100	100	100	100	100
29	UNIVERSITAT DE NAVARRA	100	100	100	100	100
30	UNIVERSITAT DE ALACANT	100	100	100	100	100
31	UNIVERSITAT DE MÀLAGA	100	100	100	100	100
32	UNIVERSITAT DE SEVILLA	100	100	100	100	100
33	UNIVERSITAT DE GRANADA	100	100	100	100	100
34	UNIVERSITAT DE CÀDIX	100	100	100	100	100
35	UNIVERSITAT DE HÈRCULES	100	100	100	100	100
36	UNIVERSITAT DE BURGOS	100	100	100	100	100
37	UNIVERSITAT DE LEÓN	100	100	100	100	100
38	UNIVERSITAT DE SALAMANCA	100	100	100	100	100
39	UNIVERSITAT DE VALLADOLID	100	100	100	100	100
40	UNIVERSITAT DE CASTELLÓ DE LA PLANA	100	100	100	100	100
41	UNIVERSITAT DE TARRAGONA	100	100	100	100	100
42	UNIVERSITAT DE TERCI	100	100	100	100	100
43	UNIVERSITAT DE VIGO	100	100	100	100	100
44	UNIVERSITAT DE ZARAGOZA	100	100	100	100	100
45	UNIVERSITAT DE NAVARRA	100	100	100	100	100
46	UNIVERSITAT DE ALACANT	100	100	100	100	100
47	UNIVERSITAT DE MÀLAGA	100	100	100	100	100
48	UNIVERSITAT DE SEVILLA	100	100	100	100	100
49	UNIVERSITAT DE GRANADA	100	100	100	100	100
50	UNIVERSITAT DE CÀDIX	100	100	100	100	100

Modalitat de batxillerat, via PAU, notes d'accés, matrícula i rendiment.

tal del sistema. Així, és possible respondre a preguntes sobre, per exemple, les taxes de rendiment per estudi a cada universitat que l'imparteix, en funció de la nota d'accés dels alumnes. Altres exemples serien poder analitzar l'evolució del nombre dels alumnes equivalents a temps complet o l'evolució dels crèdits matriculats per estudi i universitat, els abandonaments, etc.

D'altra banda, l'usuari pot descarregar els informes per ser tractats amb Excel i disposa d'una icona d'ajuda per trobar definicions de les variables incloses a cada informe i de les metodologies de càlcul dels indicadors.

En l'actualitat, gràcies al marc de cooperació existent entre el DURSI i les universitats, s'està treballant per avançar en diferents línies i fer d'Uneix una eina més útil i completa. D'una banda, a nivell temàtic s'està preparant un glossari específic per recerca que unifiqui la diversitat de definicions i mètodes de càlcul d'indicadors en aquest àmbit: tipologia de becaris, d'investigadors, projectes competitius i no competitius, anàlisi bibliomètrica, etc. I, al mateix temps, s'estan dissenyant els informes que, en aquest àmbit, seria d'interès compartir, cosa que permetrà establir prioritats de fonts i dissenyar els tractaments adients per elaborar-los.

També, i com a conseqüència dels canvis que es deriven de la Declaració de Bolonya, s'estan fent proves de mobilitat. Així mateix, s'està estudiant les necessitats d'ampliació temàtica en els àmbits de recursos humans, gestió econòmica i infraestructures.

D'altra banda, s'està treballant en la definició d'una nova plataforma d'intercanvi de dades, basada en un model comú i consensuat dissenyat d'acord amb els sistemes operacionals usats per cada universitat, el qual a més de facilitar la validació de les dades, contribueix a la millora de l'eficiència dels intercanvis. També s'està treballant per facilitar que les universitats puguin accedir, crear, analitzar i compartir informes que tractin dades corporatives, d'acord amb el perfil d'usuari assignat.

En el disseny i implementació d'un sistema d'informació és sempre bo, tant si és un sistema intern d'una organització com si és un sistema interinstitucional, afavorir la motivació i la màxima cooperació. Ara bé, aquest mètode de gestió convenient en un sistema intern, encara que les decisions es puguin prendre per via jeràrquica, és del tot indispensable en un sistema constituït entre diferents institucions autònomes, com ho són les universitats, on la participació i la definició d'objectius compartits són l'eix vertebrador de totes les actuacions.

Uneix ha gaudit del privilegi d'una voluntat clara per part de totes les universitats, tant per millorar la informació en què basar els propis diagnòstics com per aprofundir en el compromís de la transparència. És a dir, es tracta de contribuir a la millora de la visió del sistema universitari, d'una forma que sigui alhora comprensiva i enriquidora, fonamentada en anàlisis compartides sobre una base empírica, fiable, metodològicament homogènia i consensuada. ■

Noves incorporacions al CATNIX

■ Els proveïdors d'Internet (ISP), World Wide Web Ibercom i Iporium Networks, s'han connectat al Punt Neutre d'Internet de Catalunya (CATNIX). Ibercom accedeix al CATNIX des del 18 d'agost a una velocitat de 100 Mbps, mentre que Iporium ho fa des del 2 de juny a la mateixa velocitat. Els dos ISP fan servir el punt alternatiu de connexió, situat a les instal·lacions de Telvent Housing, per accedir al CATNIX. ■

Connexions de la IP global de RedIRIS, a Gigabit

■ RedIRIS, la xarxa acadèmica d'investigació estatal que connecta xarxes, universitats i centres de recerca, ha posat en marxa una nova connexió amb Gigabit Ethernet per la xarxa d'IP global. La migració es va fer el 23 de maig a través del proveïdor Telia, el mateix que, fins ara, li proporcionava una de les connexions STM-4 a 622 Mbps. L'altra connexió va ser activada el 30 de maig a Gigabit Ethernet per mitjà de l'operador Level 3. Fins a aquest canvi, la connexió era gestionada pel proveïdor Global Crossing. ■

500 tesis de la UB al TDX

■ La Universitat de Barcelona ha introduït la seva tesi número 500 al servei de Tesis Doctorals en Xarxa (TDX). Es tracta de la tesi de Montserrat García Retortillo amb el títol *Recurrencia de la infecció crònica per el virus de la hepatitis C (VHC) tras el trasplante hepático: factores predictivos de recidiva precoz y grave*, que va ser introduïda el passat 11 de juliol. El director de la tesi ha estat Xavier Forn Bernhardt, catedràtic i cap del departament de Farmacologia de la UB, mentre que Vicente Arroyo Pérez, catedràtic del Departament de Medicina de la UB, ha estat el tutor. La tesi es fonamenta en les aplicacions d'un tractament antiviral per eliminar el virus de la hepatitis C en la fase preoperatòria i impedir la reparació de la infecció després d'un trasplantament hepàtic. ■

L'eclipsi, visible amb *multicast* IPv6 natiu

■ Dijous 3 d'octubre la Lluna es va situar davant del Sol produint un eclipsi. La península va ser un dels llocs privilegiats per veure aquest fenomen astronòmic, que va ser anular a Madrid i a València, entre d'altres, i que es va iniciar a les 10.55 i va durar 4 minuts i 11 segons. A Catalunya, l'eclipsi, que va ser parcial, va començar a les 9.43, va tenir el seu màxim a les 11.43 i va acabar a les 12.30.

El projecte Live!Eclipse 2005, gràcies a Consulint i la infraestructura i suport de RedIRIS, va permetre la difusió de *streams* de vídeo tant en *unicast* com en *multicast* IPv4 i IPv6. Els telescopis usats per a la retransmissió es van instal·lar al terrat de l'antiga seu de RedIRIS, a Madrid. Es va comptar amb dues càmeres transmetent a 256 Kbps en IPv4 i IPv6. Des del CESCA es va seguir l'eclipsi en *multicast* IPv6 natiu. ■



Prorrogat el contracte d'Al-Pi a l'Anella

■ El CESCA i Al-Pi han prorrogat fins l'abril de 2008 el contracte de prestacions de serveis a l'Anella, signat per primer cop l'any 2002, i que facilitarà la connexió per fibra òptica abans del 2007 del Consorci Escola Tècnica d'Igualada, de l'Escola Universitària Politècnica de la UPC, a Mataró, de l'Hospital General de Vic i dels campus de la Universitat Rovira i Virgili, a Reus i Tortosa, i del de la Universitat Autònoma de Barcelona, a Sabadell.

També es possibilitarà que els punts d'accés de l'Anella Científica que estan a 10 i 100 Mbps puguin duplicar la seva velocitat de connexió, si ho requereixen, sense cap cost addicional en la seva quota mensual. A més, està previst que s'introdueixi la tecnologia XPON al Parc Mediterrani de la Tecnologia, a Castelldefels, amb què s'oferiran serveis de banda ampla fins al que es coneix com "l'última milla". ■

L'Altix 3700 augmenta la seva capacitat en un 20%

■ El supercomputador Altix 3700 ha augmentat la seva capacitat en 16 processadors Itanium2 a 1,6 GHz, 48 GB de memòria i 1,00 TB de disc, incrementant el seu R_{punta} en 102,40 Gflop/s i, l' $R_{m\grave{a}x}$ estimat, en 90,08 Gflop/s. Es preveu que l'actualització, que es va dur a terme el 29 de juliol, ajudi a satisfer la creixent demanda de potència de càlcul que requereixen certs projectes. Així, el

servidor ha passat a tenir 96 processadors Itanium2, 288 GB de memòria, 6,13 TB de disc, un R_{punta} de 614,40 Gflop/s i un $R_{m\grave{a}x}$ estimat de 540,45 Gflop/s. La Comissió Permanent, en data 27 de maig i a proposta del Grup de Treball per a l'Avaluació d'Adquisicions en Supercomputació (GTAAS), va acordar fer aquesta aplicació pel seu bon rendiment i la seva alta ocupació (més del 70%). ■

Transmissions de fins a 5 terabytes diaris al PIC

Durant el mes de juliol el trànsit de dades informàtiques al Port d'Informació Científica (PIC) des de diversos centres de recerca s'ha incrementat notablement arribant a transmetre fins a 5 terabytes diaris de dades i obtenint velocitats de transferències diàries amb una mitjana de 480 Mbps.

Aquestes transferències es van realitzar a causa de l'inici de la fase 2 del projecte LHC Computing grid (LCG) per als experiments del CERN i també a l'inici del emmagatzemament continuat de dades de simulacions de turbulència en fluids per part d'investigadors de la ETSI (Universitat Politècnica

de Madrid), projectes que requereixen d'un ús intensiu de la xarxa.

El PIC és un centre fundat al juny 2003 i finançat per un conveni de col·laboració entre el DURSI, el CIE-MAT, la UAB i l'IFAE. El centre dona suport a comunitats científiques que treballen en projectes que necessiten sofisticats recursos de processament i emmagatzematge per a la computació distribuïda, està ubicat al campus de Bellaterra, a Cerdanyola del Vallès, i està connectat a la xarxa científica global a través de l'Anella Científica amb un enllaç d'1 gigabit compartit amb la Universitat Autònoma de Barcelona. ■

Neuropharma s'incorpora a l'SCF

Neuropharma s'ha agregat al Grup d'Usuaris del Servei de Cerca de Farmacòfors (GUSCF), el conjunt de laboratoris i grups acadèmics que usen aquest servei. La companyia farmacèutica, que treballa per

desenvolupar fàrmacs per al tractament i prevenció de malalties del sistema nerviós, va signar el conveni amb el Servei de Cerca de Farmacòfors (SCF) el passat 13 de juliol. Amb Neuropharma són sis els laboratoris que fan servir l'SCF, junt amb Almirall Prodesfarma, Grup Ferrer, Dr. Esteve, Laboratoris Salvat i Grup Uriach. ■

Noves altes i ampliacions a l'Anella

La unitat de Cunicultura de Caldes de Montbui, de l'Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries (IRTA), està connectada a l'Anella Científica mitjançant una línia ADSL a 4 Mbps des del 8 de juliol. El Campus de les Terres de l'Ebre de la Universitat Rovira i Virgili també ha quedat connectat des del 15 de juny per mitjà de dos nous punts d'accés d'ADSL a una velocitat de 4 Mbps.

Altres nous usuaris són el Centre d'Enginyeria La Salle de Tarragona de la Universitat Ramon Llull que compta, des del 18 de maig, amb una connexió de 4 Mbps de velocitat, i el Centre d'Estudis del Patrimoni Arqueològic de la Prehistòria (CEPAP), que es connecta a l'Anella Científica des del 4 de maig a través de la xarxa de la Universitat Autònoma de Barcelona amb una línia ADSL de 512 Kbps.

D'altra banda, el Centre Tecnològic de Telecomunicacions de Catalunya (CTTC) ha canviat el seu punt d'accés a l'Anella Científica i des de l'1 de juliol es connecta a través del punt d'accés del Parc Mediterrani de la Tecnologia (PMT), ja que ha traslladat les seves oficines al centre multidisciplinar situat a Castelldefels. D'aquesta manera, el CTTC abandona l'antic enllaç a l'Anella del Campus Nord de la UPC, a través d'una xarxa local, per una connexió Gigabit Ethernet. Aquesta nova connexió li permet duplicar la velocitat passant de 10 Mbps a 20 Mbps.

També l'Institut de Geomàtica ha ampliat el seu cabal. El 13 de juliol va passar d'una connexió FrameRelay de 512 Kbps a una altra Gigabit Ethernet de 10 Mbps. Aquest canvi suposa tenir més velocitat per fer més àgils les tasques de recerca que porta a terme el centre. ■

Noves tecnologies... en català

Alerta amb la pesca electrònica!

Una de les pràctiques il·legals que des de fa un temps s'exerceix a través d'Internet és la **pesca electrònica**, coneguda en anglès amb el nom de **phishing**, deformació argòtica de fishing. Es tracta d'una estafa que consisteix a suplantar la identitat electrònica d'una organització determinada (generalment, entitats bancàries) amb l'objectiu de convèncer algú perquè reveli informació confidencial que posteriorment serà utilitzada amb finalitats fraudulentes.

La proposta catalana **pesca electrònica**, a més de mantenir una proximitat amb el significat de la forma anglesa original, també permet la creació de formes de registre més argòtic, com ara **pesqui** o **pèsquing**, que es podrien introduir en contextos d'ús més informals.

El **pescaire electrònic** (**phisher**, en anglès) es dedica a enviar a milers d'usuaris un correu electrònic, que suposadament prové d'una entitat bancària, amb un missatge en què es demana a les possibles víctimes l'actualització de dades confidencials (compte bancari, contrasenya, etc.). La persona que rep aquest missatge ha d'accedir a una pàgina web, amb la mateixa imatge corporativa aparent del seu banc o caixa, i omplir un formulari amb les dades sol·licitades. A partir d'aquest moment, es pot dir que el pescaire ja té el peix al cove.

Actualment, ja hi ha alguns programes que permeten detectar i controlar aquest tipus de frau. A banda d'aquestes mesures de seguretat, però, no és sobrer recordar que en l'entorn d'Internet també és vàlid allò del saber nedar i guardar la roba.

Centre de Terminologia **TERMCAT**
www.termcat.net

L'Institut de Ciències Fotòniques, a 10 Mbps a l'Anella

■ L'Institut de Ciències Fotòniques (ICFO) es connecta, des del mes de juliol, a la xarxa de l'Anella Científica amb una connexió Gigabit Ethernet de 10 Mbps. L'enllaç ha estat possible a través del punt d'accés del Parc Mediterrani de la Tecnologia (PMT), un nucli d'empreses i institucions dedicades a la recerca, la innovació i la transferència de coneixement, ubicat a Castelldefels.

Amb la incorporació, el centre guanya en flexibilitat i control en la gestió de la connexió per dur a terme investigacions en fotònica. Així, el cap del grup de nanofotònica i responsable de tecnologies TIC a l'ICFO, Gonçal Badenes, comenta que "el principal avantatge d'estar a l'Anella és que podem tenir un control més exhaustiu de la connexió, en contraposició a l'accés a la xarxa a través d'un altre proveïdor". Segons Badenes, "el fet de comptar amb una connexió a l'Anella Científica ens permet confiar en un enllaç de qualitat a la xarxa científica catalana i internacional, a més d'una bona connectivitat per a la Internet comercial".

L'ICFO, que va ser creat l'any 2002 pel DURSI i la UPC, pretén ser un referent capdavanter a tot el món en l'estudi de les ciències fotòniques. En aquesta línia, l'ICFO ha signat convenis de col·laboració amb dos centres europeus punters en l'estudi de l'òptica quàntica, ja que l'objectiu de l'Institut és competir amb països com ara Estats Units, Japó i Austràlia, on les investigacions en ciències fotòniques són molt destacades.

El director de l'ICFO, Lluís Torner, parla de la doble importància de la fotònica, ja que, d'una banda, "es tracta d'una eina necessària per a una gran varietat de serveis co-



L'ICFO està situat al PMT, a Castelldefels.

mercials actuals, que van des de sistemes de fibra òptica transoceànics que fan possible Internet, fins a sistemes de diagnosi i teràpia cada dia més comuns als hospitals, a més d'un llarg etcètera d'usos". D'altra

La fotònica es converteix en una de les eines necessàries per aconseguir avenços en altres camps de recerca.

banda, comenta Torner, "es converteix en una de les eines necessàries per aconseguir avenços en altres camps de recerca, on forma equip amb ciències i tecnologies com ara l'electrònica i la nanotecnologia. Així, el camp d'aplicacions que creix més avui dia és el de la biofotònica, on per exemple, s'utilit-

za llum làser per estudiar processos biològics que mai s'havien pogut estudiar experimentalment fins ara".

El treball de recerca de l'Institut s'organitza en grups autònoms formats per estudiants de doctorat i per investigadors postdoctorals, tots ells liderats per un investigador. Les àrees de recerca de l'Institut són complementàries a les que es desenvolupen als grups de les universitats i als centres que pertanyen al CSIC.

Actualment, l'ICFO està duent a terme més de 40 projectes de recerca dividits en les àrees de biofotònica, nanofotònica, òptica quàntica i òptica no lineal. En òptica quàntica, ha aconseguit ser el primer centre de recerca de tot l'Estat que ha elaborat una trampa magnetoòptica per a àtoms ultrafreds, cosa que permet plantejar projectes de recerca de gran nivell, situant a Catalunya i a Espanya en el mapa dels centres on s'explora la frontera quàntica. ■

e-Ciència i supercomputació a la JOCS'05

El 5 d'octubre va tenir lloc la setena edició de la JOCS, la Jornada Catalana de Supercomputació, que convoca cada dos anys el CESCA, i que enguany ha tingut lloc a la URV i ha comptat amb el patrocini de les empreses La Seda de Barcelona i Silicon Graphics.



Amb la col·laboració de la URV, es va retransmetre en directe la JOCS.

La jornada ha estat dedicada a presentar l'e-Ciència i algunes experiències rellevants que s'han dut a terme gràcies a la supercomputació, així com a debatre les e-infraestructures que són necessàries per al progrés científic i tecnològic del país. Aprofitant la celebració de la JOCS'05 s'ha iniciat el desplegament del servei Eduroam a l'Anella Científica (vegeu pàgina 7).

Els encarregats d'obrir la jornada van ser Lluís Arola, rector de la URV, i Marta Aymerich, directora del CIRIT. Aymerich va parlar del Pla de Recerca i Innovació 2005-08 que pretén fer un diagnòstic del sistema de recerca i innovació per situar Catalunya en una posició avançada a Europa i va posar de manifest els reptes europeus que conduiran a l'Europa del Coneixement. Així, Aymerich va comentar que "ara mateix la inversió en R+D a Catalunya se situa en un 1,38% del PIB i es pretén arribar a un 2% durant aquesta legislatura i superar-lo el 2008" per tal d'assolir els nivells europeus.

Aymerich va incidir també en la creació d'un Espai Europeu de Recerca basat en la lliure mobilitat com el que permet Eduroam. En aquest sentit, el rector Arola va comentar que "la iniciativa Eduroam esdevé la primera implementació de tot un conjunt de serveis que, a mesura que el desplegament de les infraestructures necessàries sigui una realitat, han de permetre l'accés universal als recursos des de qualsevol punt de la xarxa acadèmica mundial".

Per presentar l'estat de l'e-Ciència al país, així com alguns exemples rellevants, la jornada va comptar amb la presentació de tres ponències. Fernando Martín, cap de l'Àrea de Bioinformàtica

Mèdica de l'Institut de Salut Carlos III, va parlar sobre els reptes als quals s'enfronta la biomedicina. El catedràtic de la UB i investigador de l'Institut de Recerca Biomèdica del Parc Científic de Barcelona, Modesto Orozco, va oferir una visió teòrica dels sistemes bioquímics mentre que Eliseo Ruiz, professor titular del Departament de Química Inorgànica de la UB, va realitzar una anàlisi dels recursos computacionals necessaris per a la química computacional.

Com a novetat d'aquesta edició, es va comptar amb una sessió de pòsters on van participar prop d'una vintena d'investigadors que van presentar els seus treballs de recerca. La JOCS'05 va finalitzar amb una taula rodona on es van mostrar les diverses e-infraestructures disponibles avui dia per fer possible l'e-Ciència a Espanya: la xarxa de comunicacions estatal RedIRIS, els recursos de càlcul del BSC-CNS, els recursos d'informació del CBUC... i la proposta d'organització de l'e-Ciència

que ha estat elaborada per un grup d'experts i promoguda per la FECYT.

En la cloenda, Enric Banda, director de l'FCRI, va agrair l'assistència al centenar de persones que es van congrega a la URV i va remarcar la responsabilitat de la comunitat investigadora i tecnològica en la implantació de les TIC, ja que aquestes tenen una important implicació en el creixement econòmic.

Carlos Alejaldre, director general de Política Tecnològica del Ministerio de Educación y Ciencia (MEC), va tancar l'acte fent incidència en el suport que des del MEC es dona a l'e-Ciència i a la supercomputació i va remarcar "la necessitat d'impulsar la investigació, el desenvolupament i la innovació recolzant la recerca i creant les infraestructures i les eines necessàries, com ara l'accés a les xarxes o els recursos de supercomputació, per poder compartir recursos entre tots aquells que treballen en un mateix camp". ■



Lluís Arola, a l'esquerra, i Marta Aymerich, durant l'obertura de la JOCS'05.

e-infraestructures per al progrés científic



JORDI PARETO

Els integrants de la taula rodona. D'esquerra a dreta, J. Torra, Ll. Anglada, M. Valero, E. Banda, T. P. de Miguel, J. J. Moreno i J. García Tobío.

La comunitat investigadora afronta avui dia grans reptes científics i tecnològics que requereixen disposar d'una infraestructura que faciliti la compartició de coneixement i la col·laboració, amb l'objectiu de portar a terme projectes ambiciosos, moltes vegades multidisciplinaris, entre diversos centres d'investigació. Aquestes infraestructures comporten una nova generació de recursos integrats perquè els investigadors puguin portar a terme aquesta col·laboració de forma senzilla, transparent, àgil, fiable, segura, permanent i eficaç. Tres dels seus components clau són les xarxes de comunicació, els recursos a compartir (de càlcul, d'emmagatzematge, d'informació o d'instrumentació), i la tecnologia Grid.

Internet pot considerar-se una infraestructura computacional distribuïda a escala mundial programable. En aquest sentit, el Grid ofereix una abstracció per compartir els recursos i col·laborar a través de dominis administratius múltiples, comportant beneficis com ara l'increment de la productivitat reduint els costos totals de la propietat. També permet oferir serveis per al públic en general i es dota d'una infraestructura per a organitzacions virtuals dinàmiques. A més, es configura com l'espina dorsal de la següent generació de serveis a Internet.

És important treballar en projectes Grid per poder participar en el procés d'estandardització i prendre part en la uniformització de la tecnologia. El Grid permet que els recursos puguin ser compartits mitjançant la instal·lació d'un programari intermediari (*middleware*), oferint serveis que poden ser sol·licitats des de les aplicacions com, per exemple, emmagatzemar

de forma distribuïda i catalogada milers de fitxers corresponents a la presa de dades d'experiments, i recuperar després els que són interessants per a una determinada anàlisi.

Els Grid poden oferir noves possibilitats, no només a la ciència, sinó que també poden obrir les portes a nous mercats. Per tant, també s'obre al món comercial. Però cal fer front a diversos desafiaments que comporta el Grid, com ara fer-lo encara més invisible, o tractar no només el Grid computacional, sinó també parant atenció al

El desenvolupament de l'e-Ciència resulta fonamental per millorar la capacitat científica i tecnològica en una economia globalitzada.

Grid del coneixement, compartint coneixement i recursos. És necessari fer compatible la privadesa i la transparència de les dades, fonamentalment en els sistemes d'autenticació. També s'ha de tenir en compte l'adopció de models de llicències de programari adequats per aconseguir uns índexs de qualitat acceptables en tots els nivells.

La integració de recursos distribuïts, a més de ser natural, permet agregar-los per assolir major capacitat en un moment donat amb un cert objectiu i proporciona un marc eficaç per a les aportacions de cada centre dintre d'una col·laboració, mantenint la flexibilitat per a un ús futur.

El desenvolupament de l'e-Ciència permet, d'una banda, evitar desplaçaments i, de l'altra, obrir certs recursos locals a tots els investigadors, independentment de la unitat d'investigació a la qual pertanyen. Així, les experiències en e-Ciència d'altres països han d'examinar-se críticament i han de servir d'estímul perquè el Ministerio de Educación y Ciencia desenvolupi un programa d'e-Ciència.

D'aquesta manera, sota el patrocini de la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT), s'ha elaborat un llibre blanc sobre l'e-Ciència a Espanya, on s'han identificat necessitats en astronomia i ciències de l'espai, biomedicina i ciències de la salut, ciència i tecnologia de materials, ciències de la Terra, física, enginyeria, química i tecnologies per a la Societat de la Informació. Aquestes àrees agrupen a més de 15.000 investigadors, dels quals uns 500 estan directament implicats ja en iniciatives d'e-Ciència.

Algunes d'aquestes iniciatives suposen un repte considerable però també permetran abordar problemes ambiciosos: la integració de totes les dades relatives a la salut (genètica, imatges, historial, factors ambientals) en biomedicina, el modelatge climàtic, hidrològic i oceanogràfic a alta resolució en ciències de la Terra, el processament de grans volums de dades de laboratoris internacionals i observatoris espacials i terrestres en física i astronomia, etc. Totes aquestes iniciatives, en les quals l'Estat hauria de participar rellevantment si vol ocupar un paper destacat en la ciència europea, s'enfocaran de manera més eficient en el marc d'una iniciativa d'e-Ciència.

Per tant, el desenvolupament de l'e-Ciència resulta fonamental per mi-

llorar la capacitat científica i tecnològica en una economia globalitzada. A l'Estat, aquest desenvolupament s'ha d'orientar en dos eixos: d'una banda, amb accions horitzontals vàlides per a totes les aplicacions, és a dir, recursos, xarxes i programari intermediari canalitzades a través de l'acció estratègica del Plan nacional de I+D+I, i de l'altra, amb accions verticals per a cada àrea específica que segueixin el programa nacional corresponent.

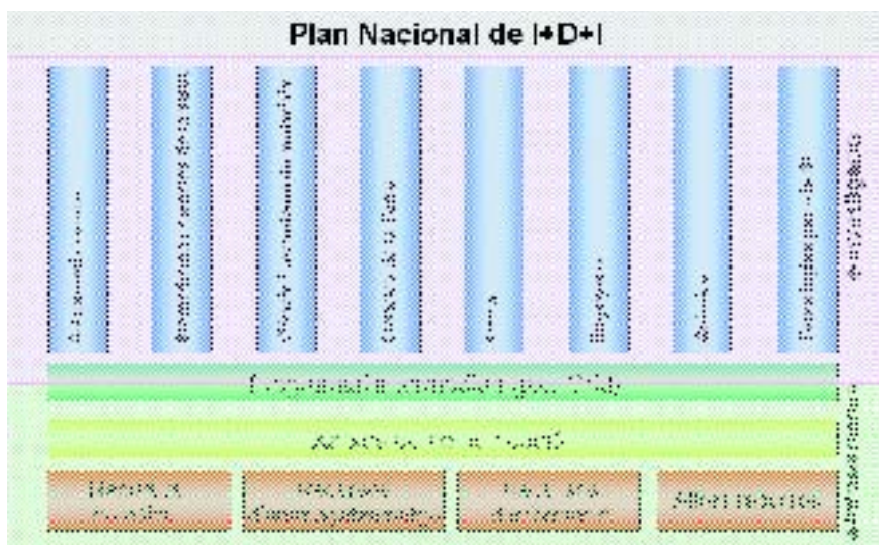
A més, també cal assegurar la disponibilitat de recursos (computacionals, d'emmagatzematge, d'informació, etc.) per a l'e-Ciència, enfortir la connectivitat fins a l'usuari final amb l'expansió adequada de les xarxes autonòmiques i les dels campus (o equivalents), i estimular la participació de la indústria estatal en el desenvolupament de l'e-Ciència.

Per aconseguir-ho, es proposa crear a RedIRIS una estructura organitzativa per coordinar els recursos integrants de l'e-Ciència i identificar i gestionar els elements. Es fa necessari establir una xarxa nacional en la qual participin centres de suport a l'e-Ciència amb la finalitat de facilitar l'accés transparent als recursos i l'autenticació dels usuaris, garantir l'amplada de banda necessària i donar suport a la implementació Grid per als grups d'R+D+i. Altres objectius també són donar suport al desenvolupament del programari intermediari necessari i actuar com a centres d'informació i difusió, fent èmfasi en la transferència tecnològica.

Dintre d'aquesta organització, els usuaris de l'e-Ciència són institucions i investigadors que treballen en projectes de concepció global, enquadrats en àrees prioritàries de la ciència o en el desenvolupament de la següent generació d'e-infraestructures i mètodes d'e-investigació. Els centres d'e-infraestructura són centres d'alt nivell en capacitat i disponibilitat, amb experiència en la prestació de serveis en provisió de recursos de computació, emmagatzematge i eines específiques en un entorn Grid, amb suport de monitoratge i comptabilitat. Aquests centres també proporcionaran suport tècnic per utilitzar aquests recursos, oferint servei a un banc de proves distribuït per al desenvolupament d'aquestes tecnologies,



Durant la cloenda, Enric Banda, moderador de la taula rodona, i Carlos Alejaudre.



contribuint a la gestió de les xarxes de comunicacions i col·laborant en l'organització global de l'e-Ciència.

D'altra banda, els centres d'e-investigació es configuren com la porta d'accés d'investigadors a l'e-Ciència. Aquests centres poden donar suport als investigadors, agrupats en organitzacions virtuals, en les quals s'integren els usuaris de l'e-Ciència i on es definiran els objectius i es plantejaran les necessitats d'infraestructura i d'aplicacions. Els centres d'e-investigació poden encarregar-se de l'accés a recursos de computació, emmagatzematge i eines específiques per a la investigació recolzada en entorns Grid, a més de promoure projectes en àrees científiques determinades i col·laboracions amb la indústria. També proveiran eines avançades de col·laboració i visualització per realitzar accions de difusió de les metodologies de l'e-Ciència i participaran en l'organització global d'aquesta disciplina.

Quant a les xarxes de comunicacions, un dels elements de l'e-infraestructura, constitueixen la clau per a la interconnexió dels actors de l'e-Ciència.

Aquestes poden proveir d'interconnexió efectiva als centres d'e-Ciència i l'accés a aquests, facilitant l'ús eficient d'eines col·laboratives de treball.

Perquè aquesta estructura funcioni, és necessari un pla de recursos humans per a la coordinació de centres d'infraestructura, de xarxes de comunicacions i del programari intermediari. En aquest apartat és important que es doni suport a les aplicacions per a l'e-investigació en les diferents àrees de difusió, promoció i formació per donar suport a la gestió de pla de qualitat.

L'estructura descrita permetrà desplegar l'e-Ciència, comptant amb la col·laboració i participació activa d'investigadors d'universitats i centres d'investigació públics i privats, centres de recursos, xarxes de comunicacions i indústria TIC, sota la coordinació i finançament de les administracions públiques.

L'objectiu global és iniciar el desenvolupament de l'e-Ciència a l'Estat mitjançant una organització multidisciplinària per després evolucionar en funció de les necessitats dels usuaris i el desenvolupament de la tecnologia. ■



e-Ciència en biomedicina i ciències de la salut: facilitant la investigació traslacional

Fernando Martín Sánchez

Cap de l'Àrea de Bioinformàtica i Salut Pública

Instituto de Salud Carlos III

Un dels principals reptes als quals s'enfronta la biomedicina en els pròxims anys consisteix en el desenvolupament d'una autèntica "Investigació traslacional". Aquest terme fa referència als esforços orientats a acostar els mons tradicionalment separats de la investigació bàsica i la pràctica clínica, amb l'objectiu de traduir els coneixements obtinguts al laboratori biològic (genòmica), en solucions preventives, diagnòstiques i terapèutiques d'utilitat en la millora de la salut de les persones i de les poblacions.

El procés de "trasllat" requereix d'una constant interacció i intercanvi de recursos i dades per aconseguir que els descobriments obtinguts mitjançant la investigació bàsica desemboquin en millores perceptibles en la pràctica clínica. Es persegueix, doncs, aplicar el coneixement creixent sobre els processos cel·lulars, moleculars, genètics i fisiològics en noves solucions d'atenció a pacients. Aquest aspecte, que en anglès s'ha expressat amb la forma *bench to bedside*, està adquirint una gran popularitat i es pot aplicar tant a nivell individual com poblacional.

Des de fa alguns anys, la informàtica juga un paper cabdal en la recollida, emmagatzematge, integració, anàlisi i visualització de les dades necessàries per estudiar les malalties complexes. Aquestes dades són molt heterogènies, complexes i d'una gran riquesa semàntica i han estat tradicionalment gestionades per disciplines diferents i massa aïllades entre elles. Si representem els diferents nivells de complexitat en l'organització dels éssers vius, des del nivell micro fins al nivell macro, podem entendre com, en el nivell més baix, les dades moleculars i genètiques han estat bàsicament patri-

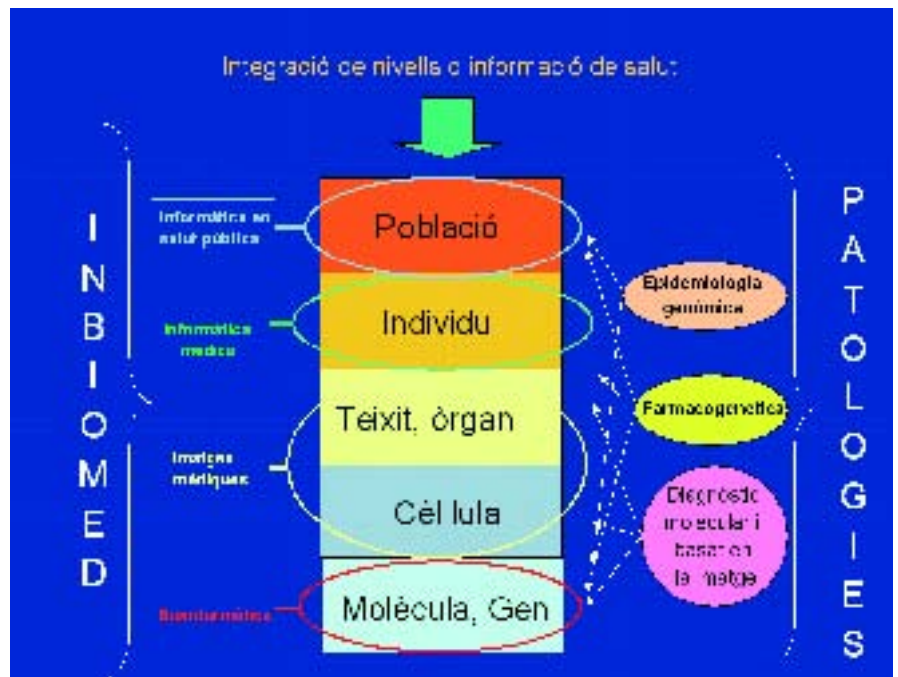


Figura 1

moni de la bioinformàtica, mentre que les dades de nivell cel·lular, tissular o d'òrgans han constituït el camp de treball dels experts en processament d'imatges mèdiques. Les dades en el nivell d'un organisme (pacient o individu) han estat tractades a centres clínics per informàtics metges i, finalment, les dades sobre poblacions (demogràfiques, hàbits de vida o d'exposició a factors ambientals) han estat gestionades per experts en informàtica, en epidemiologia o en salut pública (vegeu figura 1).

Amb l'objectiu d'acostar la investigació bàsica i epidemiològica, el Fondo de Investigaciones Sanitarias (FIS) de l'Instituto de Salud Carlos III (ISCIII) està finançant des de l'any 2003 una sèrie de Redes Temáticas de Investigación Cooperativa (RTIC). Encara que la majoria d'aquestes xarxes es van formar arran de malalties o problemes de salut, també van aconseguir finança-

ment algunes xarxes de caràcter tecnològic que engloben aspectes com ara la investigació en imatge mèdica, cirurgia virtual, telemedicina o informàtica biomèdica.

Concretament, aquesta última xarxa, la Red de Informática Biomédica – INBIOMED, ha desenvolupat una sèrie de sistemes computacionals en el marc del seu projecte d'investigació cooperatiu que conformen una *Plataforma d'emmagatzematge, integració i anàlisi de dades clíniques, genètiques, epidemiològiques i imatges orientada a la investigació sobre patologies*. En la seva elaboració estan participant més de 100 investigadors procedents de 13 grups adscrits a universitats, hospitals i centres de recerca de sis comunitats autònomes (Andalusia, Castella-La Manxa, Catalunya, Galícia, Madrid i València). La xarxa està sent coordinada per l'Àrea de Bioinformàtica i Salut Pública de l'ISCIII.

La fita principal de l'RTIC INBIOMED ha estat posar en contacte experts en tots els camps esmentats anteriorment (bioinformàtica, imatge, informàtica mèdica, informàtica en epidemiologia), junt amb grups d'enginyeria de la computació i grups d'investigació biomèdica, per desenvolupar una infraestructura computacional que faciliti als investigadors l'estudi de les patologies complexes multifactorials, sigui quin sigui el tipus de dada i el tipus d'anàlisi que necessiten utilitzar en les seves investigacions.

A la xarxa INBIOMED s'han treballat les diverses eines d'integració i d'anàlisi de dades en estudis d'investigació en els àmbits d'epidemiologia genètica, diagnòstic molecular i s'han basat en la imatge i la farmacogenètica per a les patologies cancerígenes, cardiovasculars i neurològiques.

En resum, la plataforma INBIOMED es basa en una infraestructura d'integració de dades distribuïda, sobre la qual els diferents nodes participants en la xarxa poden fer públiques les seves pròpies fonts de dades, eines d'anàlisi o aplicacions d'interfície d'usuari (vegeu figura 2). L'estàndard escollit per donar suport a aquest model ha estat el dels serveis web. Els serveis i les fonts de dades internes (privades) o externes (públiques) són encadenades en fluxos de treball que tracten d'ocultar la complexitat dels processos a l'usuari final, que no ha de ser explícitament informàtic. En tot moment, la plataforma mostra una capa d'integració semàntica que permet l'ús d'ontologies ja existents com GO (Gene Ontology) o UMLS (Unified Medical Language System), o desenvolupades per INBIOMED (CMBD) para anotar les dades i recuperar, de la forma més eficient, la informació requerida.

Adicionalment, INBIOMED compta amb el seu propi llenguatge d'interrogació a bases de dades (IQL) i algunes de les aplicacions més interessants que es troben ja disponibles a la plataforma són: la integració de CMBD multiplataforma de diversos hospitals; l'*Expression manager*, gestor de dades de *microarrays* d'expressió gènica; la imatge molecular i cel·lular, anàlisi de gels i comptatge de cèl·lules (vegeu figura 3); OSIRIS, mineria de textos per a la cerca d'informació bibliogrà-

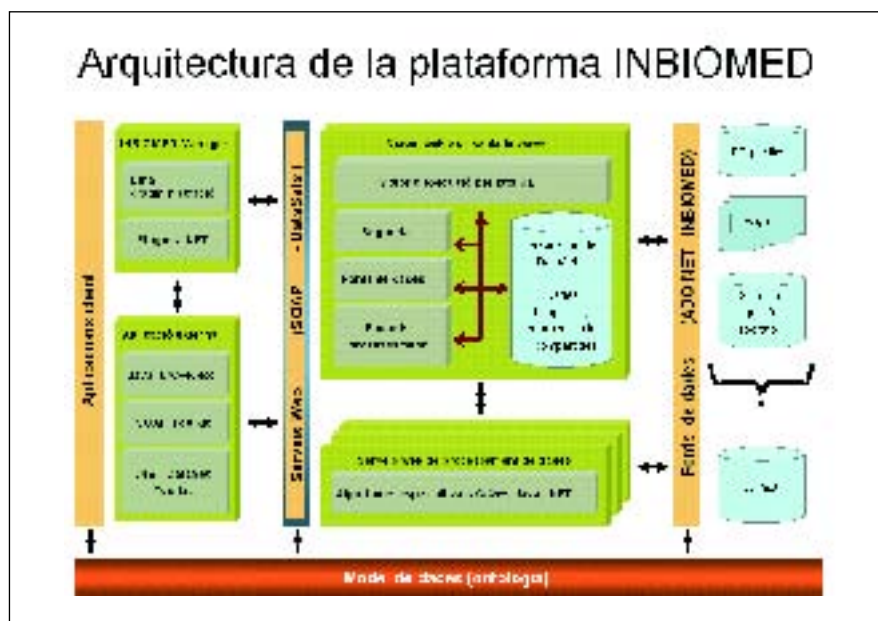


Figura 2

fica sobre SNP exònics i intrònics en un gen determinat; VALFRECO, validació d'un qüestionari de freqüència de consum d'aliments a través de diaris o registres de dieta; Squeezer i Seqpacker, utilitats per a la gestió de seqüències d'ADN i proteïnes; BLAST2GO, una eina per a la investigació en espècies no modelitzades que simplifica el procés d'anàlisi i caracterització funcional de grups de seqüències i gens mitjançant *Gene Ontology* i mètodes estadístics, i SOC, una eina visual d'accés a utilitats d'ajuda a la decisió clínica.

El FIS ha ofert la possibilitat d'ampliar durant un any addicional les RTIC que s'avaluïn positivament per finalitzar els seus treballs i si INBIOMED aconsegueix el finançament per al proper 2006 té planificades una sèrie de tasques: el desenvolupament de noves eines, la integració de totes les eines en una interfície comuna, la documentació d'usuari, la formació, la disseminació, la garantia de qualitat i la seguretat, que serviran per a consolidar els treballs efectuats i donar a conèixer la plataforma a la comunitat biomèdica del nostre país.

INBIOMED representa un dels primers projectes orientats a oferir una plataforma integrada per a la gestió d'informació sobre investigació de malalties complexes al nostre país, i s'ha desenvolupat de forma important en altres països amb la plata-

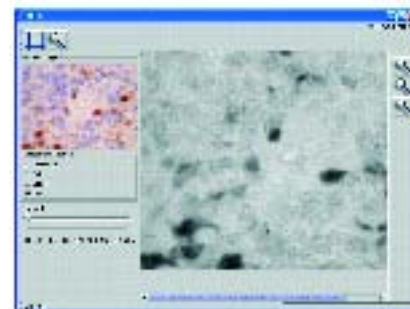


Figura 3

forma CaBIG del National Cancer Institute, o els National Center for Biomedical Computing de NIH als EUA o del CLEF al Regne Unit, tots ells orientats a consolidar la informàtica biomèdica tot oferint serveis de qualitat a investigadors en biomedicina que presenten una creixent demanda d'integració de dades heterogènies, distribuïdes i multinivell.

A més a més, existeixen altres exemples recents d'aplicació efectiva de l'e-Ciència en biomedicina i ciències de la salut en l'àmbit internacional, com la col·laboració per identificar, caracteritzar i diagnosticar el SARS o diversos projectes europeus (INFOGENMED, INFOBIOMED) en els que ha participat l'Àrea de Bioinformàtica de l'ISCIII i que mostren una forta integració de dades genètiques, clíniques i poblacionals, reptes que només poden ser tractades des d'una perspectiva de col·laboració en xarxa, com la que facilita l'e-Ciència. ■

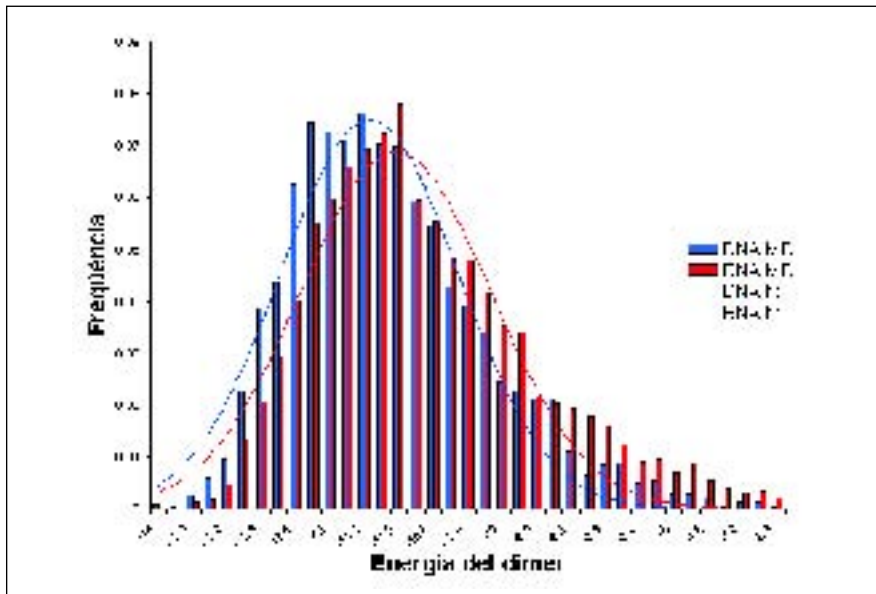


Una visió teòrica dels sistemes bioquímics

Modesto Orozco

Catedràtic de Bioquímica i Biologia Molecular

Universitat de Barcelona



1. Distribució en PDB de les energies de pont d'hidrogen dels aparellaments A-T i A-U en DNA i RNA.

La bioquímica com a ciència neix amb els treballs de Louis Pasteur, que va demostrar la inutilitat de les hipòtesis animistes i la possibilitat d'entendre el comportament dels sistemes biològics com un conjunt complex de processos químics i físics. Els treballs de Pasteur porten com a corollari que comprendre el funcionament dels sistemes vius a nivell atòmic és, doncs, possible fent servir les mateixes eines que permeten el coneixement dels sistemes químics. No obstant això, a la pràctica la problemàtica de l'estudi teòric dels sistemes biològics és molt més complexa que la dels sistemes químics usuals. Les raons són múltiples, però les podem descriure molt breument.

La primera seria la **indefinició del problema**: molt sovint no coneixem els actors clau que modulen els processos bioquímics, per la qual cosa és impossible fer-ne una anàlisi molecular. Un cas típic de gran importància són

els processos de transmissió de senyal. La segona recau en la **dispersió en l'escala del problema**: estudiar sistemes biològics implica analitzar, de vegades, el conjunt de la cèl·lula i, d'altres, la naturalesa íntima d'un pont d'hidrogen. Tècniques vàlides per afrontar un

La combinació de metodologies és l'única aproximació possible per abordar l'estudi de sistemes bioquímics.

problema deixen de ser-ho per representar l'altre. Finalment, trobem la **dispersió en la qualitat de les dades**: en algun cas disposem d'informació atòmica de molt alta resolució d'una banda dels sistemes bioquímics, però només d'informació macroscòpica o de seqüència, de l'altra. Això genera un problema metodològic que implica el canvi constant d'eines de treball en l'estudi dels sistemes biològics.

Existeixen diferents procediments per estudiar els sistemes biològics. Hi ha problemes que només poden ser tractats mitjançant tècniques de química quàntica i d'altres que només poden ser abordats a través d'eines bioinformàtiques. Aquest viatge constant entre metodologies és el que defineix actualment la recerca teòrica sobre sistemes biològics.

Un primer estudi que marca el camp d'aplicació de la mecànica quàntica és l'anàlisi detallada de la diferent intensitat dels ponts d'hidrogen lligats als parells A·T i A·U. Aquest és un tema molt bàsic i aparentment simple, però el seu estudi requereix l'ús de tècniques de química quàntica a un nivell teòric alt que garanteixi la precisió dels resultats. En aquest cas, combinant càlculs *coupled-cluster* amb bases esteses en l'anàlisi de bases de dades i estudis de dinàmica molecular es demostra que la diferent estabilitat d'RNA i DNA no és deguda a una major estabilitat dels ponts d'hidrogen en el parell A·U respecte al parell A·T, tal com s'havia afirmat recentment en base a estudis d'NMR (vegeu figura 1).



Figura 2. Representació atòmica d'un sistema periòdic amb un nucleosoma a la cel·la unitat. El sistema té uns 150.000 àtoms.

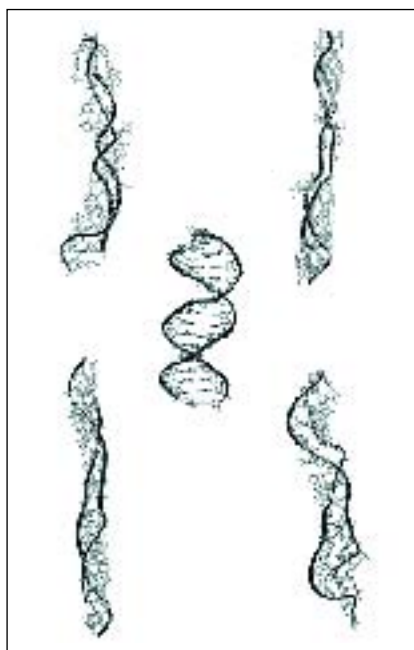


Figura 3. Estructures simulades d'un dúplex de 16 parells de bases d'un DNA en medi fisiològic i durant experiments d'electrospray.

Els estudis mecanoquàntics són molt útils per obtenir informació en sistemes models sobre processos elementals, però no són directament aplicables quan volem analitzar grans sistemes macromoleculars. En aquest cas, cal canviar de formalisme i fer ús d'aproximacions clàssiques que, simplificant el problema, aconseguen accelerar el càlcul i així tractar sistemes tan impressionants com el nucleosoma (vegeu figura 2). De totes les tècniques clàssiques sens dubte la dinàmica molecular és la més potent. Aquesta tècnica es basa en la integració de les equacions de Newton dels àtoms i permet obtenir una representació de l'evolució d'un sistema bio-

molecular en escales de temps que cada vegada són més properes al microsegon. La manipulació de les trajectòries amb tècniques de mineria de dades adients permet extreure una enorme quantitat d'informació d'alta qualitat que resulta impossible d'obtenir per altres mitjans. La dinàmica molecular és útil a l'hora de determinar el comportament dels àcids nucleics en condicions extremes. Particularment, la dinàmica molecular ens ha permès estudiar el comportament del DNA en condicions desnaturalitzants i en entorns extremadament hostils, com els que pateix el DNA durant experiments d'espectroscòpia de masses (vegeu figura 3).

Finalment, com a bioquímics no podem obviar que encara resten molts problemes que ni els algorismes de simulació clàssics poden tractar, com ara els que impliquen l'anàlisi de grans bases de dades genètiques, com les derivades dels projectes de seqüenciació. L'única alternativa per estudiar aquests problemes són les tècniques bioinformàtiques, que permeten amb poca resolució fer estudis

aproximats de grans quantitats d'informació que pot ser, després, verificada experimentalment. L'ús d'aquest tipus de tècniques permet la determinació de regions inusuals en el DNA genòmic (vegeu figura 4), tema que pot tenir gran importància en teràpies dirigides al gen.

L'ús de tècniques bioinformàtiques permet la determinació de regions inusuals en el DNA genòmic, tema que pot tenir gran importància en teràpies dirigides al gen.

Per tot això, la recerca teòrica en bioquímica sols es pot desenvolupar sota una visió integradora i multidisciplinària, ja que només deixant de banda conceptes estancs d'àrees de coneixement, normalment emprades dins l'àmbit docent, i fomentant la sinergia de químics, físics, biòlegs i informàtics podrem seguir el pas de la recerca en una de les àrees més actives en el conjunt de la ciència. ■

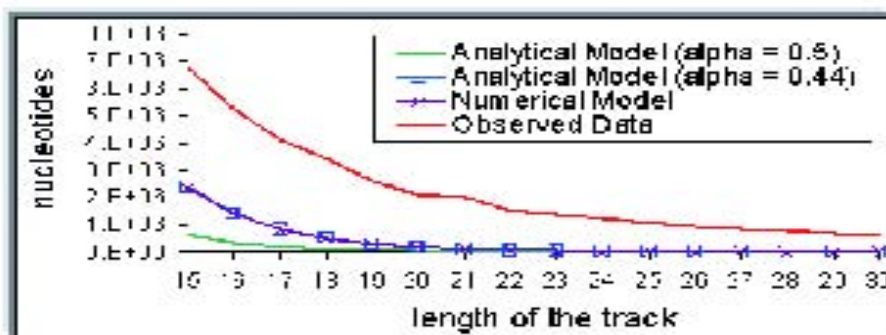


Figura 4. Representació de la població de nucleòtids en regions formadores de triple hèlix al genoma humà en comparació de models a l'atzar.

REFERÈNCIES

1. M. Rueda, S. Kalko, F. J. Luque and M. Orozco. "The structure and dynamics of DNA in the gas phase". *J. Am. Chem. Soc.* (2003) 125, 8007-8014.
2. M. Orozco, A. Pérez, A. Noy and F. J. Luque. "Theoretical methods for the simulation of nucleic acids". *Chem. Soc. Rev.* (2003) 32, 350-364.
3. N. Spackova, E. Cubero, J. Sponer and M. Orozco. "Theoretical study of the guanine>6-thioguanine substitution in duplexes, triplexes and tetraplexes." *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 14642-14650.
4. J. R. Blas, F. J. Luque and M. Orozco. "Unique tautomeric properties of isoguanine". *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 154-164.
5. A. Noy, A. Pérez, M. Márquez, F. J. Luque and M. Orozco. "Structure, recognition properties and flexibility of the DNA-RNA hybrid". *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127, 4901-4920.
6. A. Pérez, J. Sponer, P. Jurecka, P. Hobza, F. J. Luque and M. Orozco. "Are the RNA(A-U) hydrogen bonds stronger than the DNA(A-T) ones?." *Chemistry an European Journal* (2005) 11, 5062-5066
7. M. Rueda, F. J. Luque and M. Orozco. "The nature of minor-groove binders-DNA complexes in the gas phase". *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127, 11690-98.
8. R. Goñi, X. de la Cruz and M. Orozco. "Triplex target sequences in the human genome". *Nuc. Acid. Res.* (2004), 32, 354-360.
9. A. Valenzuela, D. Talavera, M. Orozco and X. de la Cruz. "Alternative splicing and the modulation of protein function among species". *J. Mol. Biol.* (2004), 335, 495-502.



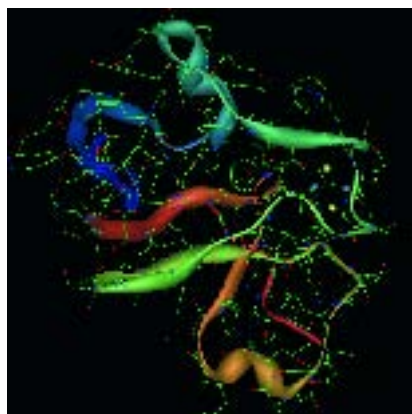
Química computacional: més enllà del teraflop

Eliseo Ruiz Sabín

Professor titular de Química Inorgànica
Universitat de Barcelona

Una anàlisi de la situació actual de la química computacional ens permet apreciar que durant els últims anys s'ha produït un avenç considerable en la potència de càlcul dels ordinadors, a causa d'una gran inversió en el desenvolupament de nous processadors per grans empreses multinacionals. Una mostra d'aquest fet és que en l'actualitat tots els ordinadors inclosos en l'última llista del Top500 superen el Teraflop de potència mentre que fins fa només set anys no s'havia aconseguit un ordinador amb aquesta potència de càlcul, arribant-se en l'actualitat a ordinadors amb més de 100 Teraflops.¹

Tot això faria preveure un gran desenvolupament en el futur de les tècniques de modelització molecular basades en mètodes quàntics per estudiar qualsevol tipus de sistema. No obstant això, en la major part d'estudis de sistemes de gran mesura, especialment en compostos biològics, en els últims anys s'ha hagut de recórrer, a pesar de la seva menor precisió, a nous programes basats en mètodes clàssics. Això ha donat lloc pràcticament a una escissió dins la química computacional que tradicionalment estava només basada en mètodes quàntics. D'aquesta manera, tot i la notable evolució en les arquitectures dels ordinadors en els últims anys, els programes basats en mètodes quàntics continuen sent pràcticament els mateixos que fa deu anys. La major part d'ells s'han desenvolupat en entorns universitaris o petites empreses generades a partir de grups d'investigació acadèmics sense comptar amb grans recursos tècnics ni personals. Una anàlisi de la seva eficiència en entorns paral·lels mostra que la majoria dels codis més utilitzats només presenten un escalat acceptable fins a 16-24 processadors, en el millor dels casos. En canvi,



1. Representació de l'estructura de la ferredoxina, una proteïna per a la transferència electrònica, amb el grup 2Fe-2S indicat amb esferes i coordinats també a quatre cisteïnes.

altres programes nous desenvolupats amb un esforç per millorar el seu rendiment fins a 128-256 processadors són generalment molt poc emprats. Tenint en compte que en l'actualitat els ordinadors de centres de supercomputació, generalment, poden arribar a tenir milers de processadors, hi ha una clara necessitat de millorar considerablement la paral·lelització d'aquests programes. Es podria pensar que aquesta falta de programes convenientment optimitzats per al seu ús en els ordinadors actuals és degut al fet que es tracta d'un camp d'investigació en declivi i amb un reduït nombre d'investigadors. Tanmateix, una anàlisi de les estadístiques de l'any 2004 dels usuaris i del temps de càlcul consumit en els projectes dels centres de supercomputació dependents de la National Science Foundation mostra el contrari. A la part descrita com ciències físiques que inclou els projectes de química i física, però no els relacionats amb bioquímica, li correspon el 60% del temps de càlcul tot estant el 40% dels projectes acceptats relacionats amb aquesta àrea.²

A pesar d'aquesta problemàtica relacionada amb l'eficiència dels programes basats en mètodes quàntics, es pot dir que els últims anys han estat relativament prolífics tant en el desenvolupament de nous mètodes com en la seva aplicació. En l'actualitat es pot indicar que estem en "l'era DFT" (Density Functional Theory) basant-nos en el percentatge d'articles publicats emprant aquest tipus de mètodes en comparació amb altres mètodes quàntics utilitzats tradicionalment en aquest camp. Una anàlisi del tipus d'estudis realitzats indica que aquells relacionats amb l'estructura electrònica, la geometria molecular i la reactivitat química es poden fer d'una manera pràcticament rutinària, i són realitzats en multitud de casos per no especialistes en aquesta àrea. Un factor destacable de la generalització de l'ús dels mètodes basats en la teoria del funcional de la densitat és la unificació de teories i en molts casos fins i tot de programes entre químics de l'àrea de química computacional i físics d'estat sòlid que empraven prèviament aquests mètodes per a l'estudi de sistemes periòdics. Això ha donat lloc en ambdós camps a una evolució d'alguns programes que permeten simultàniament l'estudi de sistemes moleculars i sòlids, sent d'aquesta manera utilitzats indistintament per ambdues comunitats.

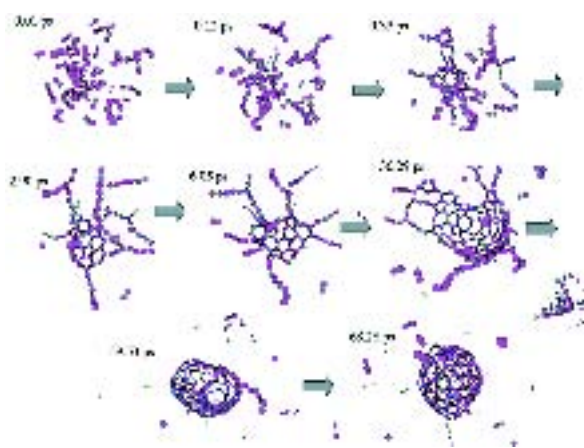
Dintre dels nous mètodes desenvolupats en els últims anys destacaria els resultats en tres diferents línies de treball: l'extensió de la teoria del funcional de la densitat per ajudar en l'assignació i interpretació dels resultats obtinguts amb diverses tècniques molt habituals en la caracterització de compostos químics, com ara la ressonància magnètica nuclear, la ressonància d'espín electrònic, susceptibilitat magnètica, dicromisme circular o l'espectroscòpia

ultraviolada-visible; la utilització dels mètodes de dinàmica molecular que permeten un estudi de l'evolució temporal dels sistemes en unes condicions de pressió i temperatura imposades en el càlcul, a diferència dels mètodes usats habitualment on es realitza l'estudi sense dependència temporal ni de paràmetres termodinàmics externs; i la combinació de mètodes quàntics i clàssics, normalment denominats QM-MM (*Quantum Mechanics - Molecular Mechanics*), que permeten estudiar amb molta precisió una petita part del sistema mentre que la resta es tracta clàssicament a causa de la seva menor importància. D'aquesta manera es poden realitzar models amb milers d'àtoms d'un sistema químic o biològic. La part on té lloc la reacció química s'estudia d'una manera més precisa, per exemple amb un mètode quàntic basat en la teoria del funcional de la densitat, fins a un límit de 100-200 àtoms. La resta del sistema es tracta amb un mètode basat en camps de forces menys precis, però molt més ràpid des d'un punt de vista computacional.

Un excel·lent exemple d'anàlisi de dades espectroscòpiques experimentals en un sistema complex emprant càlculs basats en la teoria del funcional de la densitat és el realitzat recentment per Machonkin i col·laboradors,³ estudiant dades de ressonància magnètica nuclear de tres proteïnes, una rubredoxina i dues ferredoxines amb centres 2Fe-2S paramagnètics (vegeu figura 1). La presència d'aquests centres paramagnètics dificulta considerablement l'assignació i interpretació dels espectres experimentals. També, a causa d'aquests centres es requereix un procediment alternatiu a mètodes com el GIAO (*Gauge Including Invariant Atomic Orbitals*) d'àmplia utilització per al càlcul de desplaçaments químics en sistemes no magnètics. Per a aquestes tres proteïnes es disposa d'informació estructural detallada obtinguda mitjançant difracció de raigs X, de manera que els càlculs efectuats permeten assignar els senyals perfectament dels seus espectres de ¹H, ¹⁵N i ¹³C.

Dintre de les aplicacions de mètodes basats en dinàmica molecular, un

exemple destacat és l'estudi de la formació de ful·lerens a partir de molècules C₂ realitzat per Irle i col·laboradors⁴. Aquest tipus d'estudis basats en dinàmica molecular requereixen una enorme quantitat de temps de càlcul, ja que és necessari efectuar un càlcul del sistema complet per a cada fracció de temps, però proporcionen informació sobre processos dinàmics. Per aquest motiu, aquests autors han emprat una variant simplificada d'un mètode basat en la teoria del funcional de la densitat que per-



2. Imatges de la trajectòria d'evolució temporal de la formació d'un ful·lerè a partir de molècules C₂ obtinguda mitjançant càlculs de dinàmica molecular emprant funcionals de la densitat.

met accelerar el procés de càlcul. L'estudi de l'evolució temporal del sistema en unes condicions similars a les emprades experimentalment en la síntesi dels ful·lerens, mostra els processos de nucleació de les molècules C₂, el creixement de les cadenes per condensació dels anells aromàtics i finalment, el tancament del ful·lerè (vegeu figura 2).

A pesar que, com s'ha indicat anteriorment, en l'actualitat la major part d'estudis emprant mètodes quàntics es realitzen amb funcionals de la densitat, els mètodes generalment denominats

Post Hartree-Fock tradicionalment utilitzats en química quàntica se solen aplicar en casos en els quals els funcionals no proporcionen bons resultats. Entre aquests casos es poden citar alguns exemples típics com les barreres d'energies per a certs tipus de reaccions, sistemes amb interaccions de tipus van der Waals i especialment propietats dependents d'estats excitats. En aquesta última línia de treball cal destacar el desenvolupament dels mètodes basats en la teoria del funcional de la densitat

depenent del temps. Aquest tipus de càlculs permeten obtenir les excitacions verticals de l'estat fonamental i d'aquesta manera proporcionar l'espectre d'absorció de la molècula, que ha permès un gran avenç en l'estudi de la fotoquímica de molts compostos tant orgànics com inorgànics. No obstant això, per a un estudi detallat de les superfícies de potencial de l'estat fonamental i dels excitats és necessari l'ús de mètodes de tipus CASSCF (*Complete Active Space Self Consistent Field*). Un bon exemple d'aquest tipus de casos és l'estudi de la fotoestabilitat d'alguns filtres solars basats en triazines realitzat per Paterson i col·laboradors.⁵ En aquests sistemes, la presència d'un determinat tipus d'interseccions còniques entre les superfícies de potencial li confereixen fotoestabilitat al filtre solar. Això és conseqüència del fet que permeten el pas ràpid sense emissió de radiació de l'estat excitat al fonamental impeding la formació de productes no desitjats.

Després d'aquesta anàlisi de la situació actual de la química computacional es pot afirmar, sense dubte, que en el futur cada vegada es podran simular millor els sistemes reals, i obtenir una informació més precisa que pugui ajudar a la síntesi i caracterització de nous compostos i a la comprensió dels fenòmens químics. ■

REFERÈNCIES

1. <http://www.top500.org>
2. <http://usage.paci.org/nsfdb/>
3. Machonkin, T. E., Westler, W. M., Markely, J. L. *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 779.
4. Irle, S., Zheng, G., Elstner, M., Morokuma, K. *Nanoletters*, 2003, 2, 1657.

5. Paterson, M. J., Robb, M. A., Blancafort, L., DeBellis, A. D. J. *Phys. Chem.* 2005, 109, 7527.

Un prototip per al tractament de dades del satèl·lit GAIA

“La base de dades del satèl·lit Gaia pot arribar a contenir uns Petabytes d’informació. La seva gestió i, sobretot, la reducció de les dades científiques de la missió són un gran repte. Amb els tests realitzats hem provat la bondat de la solució proposada i tenim les primeres estimacions directes dels problemes que cal afrontar.”

La missió Gaia és un projecte de l’Agència Espacial Europea (ESA) que té com a objectiu construir un mapa tridimensional de la Galàxia, proporcionant les posicions, distàncies i velocitats dels 1.000 milions d’estels que observarà amb una precisió sense precedents. Per poder obtenir informació sobre l’estructura, composició, origen i evolució de la Galàxia, el satèl·lit obtindrà mesures espectromètriques i fotomètriques que permetran deduir els paràmetres físics més rellevants de les estrelles observades.

Gaia enviarà la Terra entre 2 i 5 PB d’informació, que contindrà tota la informació sobre el satèl·lit, l’estat dels instruments i les dades astromètriques i astrofísiques dels estels observats.

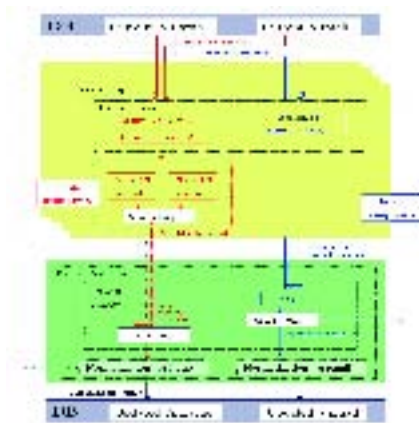
El repte és tractar aquesta ingent quantitat d’informació i portar a terme el complex procés de reducció. A més cal fer-ho de manera ràpida, precisa i eficient. Les estimacions han quantificat aquesta tasca en uns 10^{20} flop. Demostrar que el tractament és factible ha estat

considerat per l’ESA de màxima prioritat, ja que en depèn que es puguin assolir els objectius científics de la missió. Des de l’any 2000, el Consorci format per la Universitat de Barcelona, el CESCA i l’empresa GMV, S.A. ha desenvolupat el *Gaia Data Access and Analysis Study* (GDAAS) sota contracte amb l’ESA. En una primera fase (GDAAS1) es va estudiar, definir i simular un model de satèl·lit, d’observacions i de missió prou realista, per poblar bases de dades amb milions d’objectes amb els corresponents atribuits i per provar una primera aproximació a la Solució Iterativa Global (GIS) amb què s’obtenen els paràmetres científics i de calibració.

En la segona fase de l’estudi (GDAAS2) s’ha implementat un model més realista del satèl·lit i de les observacions, tant a nivell de simulació de les observacions (el simulador GASS ha estat dissenyat i és gestionat pel nostre equip) com de reducció. També s’han inclòs efectes més subtils però que tenen un gran impacte en la dimensió de la base de dades, ara gestionada per Oracle, i en els requisits d’accés.

Els tests realitzats han permès provar, per primer cop, la bondat de la solució proposada. Hem demostrat la convergència de la GIS posant de manifest i afinant els problemes de precisió, sistemes de pes i correlacions.

Un autèntic test d’estrès del sistema ha treballat amb observacions de 18 mesos per 1,1 milions d’estrelles, cosa que comporta més de 30 milions de trànsits d’estrelles pel camp de visió del satèl·lit.



Esquema del procés de calibració fotomètrica de les CCD de GAIA, que inclou paràmetres de petita i gran escala que es determinen mitjançant iteracions sobre escales de temps diferent (dies i mesos) de les equacions d’observació establertes amb les pròpies observacions (autocalibració de l’instrument).

La realització d’aquest test ha provat tots i cada un dels algorismes que constitueixen aquest prototip. Actualment es treballa en l’optimització del sistema, tant des del punt de vista d’enginyeria informàtica com des del punt de vista científic.

Tots els tests de GDAAS2 s’han realitzat amb diverses configuracions del maquinari del CESCA. Paral·lelament GDAAS2 ens ha permès realitzar alguns experiments amb GRID. Hem provat la possibilitat d’utilitzar aquest recurs per al tractament dels algorismes “shell” (aquells que no intervenen en el GIS) i per obtenir dades simulades (16.5 GB) amb GASS utilitzant 23 nodes distribuïts en 8 instituts de cinc països europeus. ■

Cap

Jordi Torra

Integrants

F. Figueras, C. Jordi, X. Luri, C. Fabricius, E. Masana, G. Anglada, J. M. Carrasco, B. López-Martí, J. Portell i P. Altamirano

Període 2000-2003

Nombre de publicacions 6

Hores usades (1,45%)

CPQ: 55.949 h

IBM: 1.850 h

PUBLICACIONS

• “Data Processing: Testing of Core Tasks”. Proceedings of the Symposium ‘The Three Dimensional Universe with Gaia’, 2004, ESA SP-576, 369.

• “Design and Overview of the Data Processing”. Proceedings of the Symposium ‘The Three Dimensional Universe with Gaia’, 2004,

ESA SP-576, 361.

• “The GAIA System Simulator”. Proceedings of The Three Dimensional Universe with Gaia. ESA SP-576, 457.

• “Gaia: Understanding our Galaxy”. Astronomical Data Analysis Software and Systems (ADASS) XIII, Proceedings of the Conference

held 12-15 October, 2003 in Strasbourg, France. ASP Conference Proceedings, vol. 314. San Francisco: Astronomical Society of the Pacific, 2004, p. 653

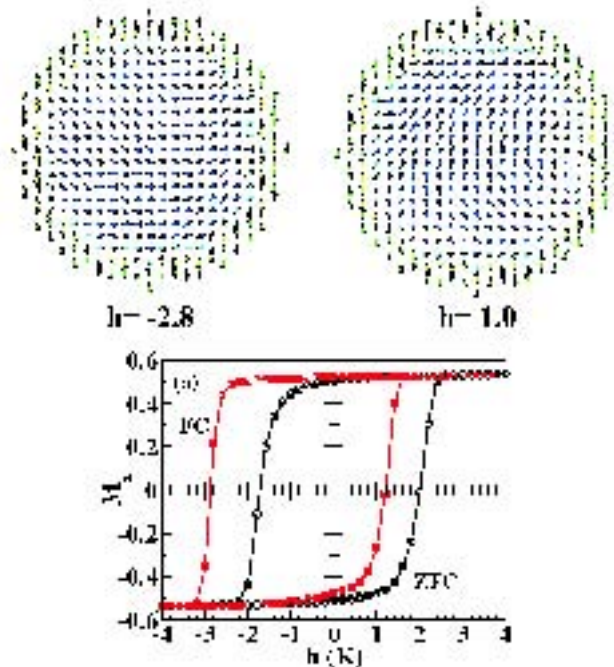
• “GDAAS2 Final Report”. GMV-GDAAS2-RP-001, 2005.

Dinàmica de la relaxació en sistemes magnètics continus amb interacció

“Les simulacions Monte Carlo permeten estudiar l’ordre magnètic de materials nanoestructurats amb aplicacions a les noves tecnològiques d’enregistrament magnètic o a la biomedicina.”

Els sistemes de nanopartícules magnètiques són un focus d’interès creixent en les últimes dècades atès el procés de miniaturització que s’està donant per aconseguir enginyar materials amb aplicacions tecnològiques que permetin augmentar la densitat d’emmagatzematge en l’enregistrament magnètic digital. Actualment, la mida típica es troba en l’escala del nanòmetre i estem fregant els límits físics per la mínima unitat de gravació. Aquesta progressiva miniaturització s’ha de dur a terme intentant evitar la desmagnetització induïda per efectes tèrmics, efectes de superfície i per la interacció entre partícules, temàtiques en les quals s’han centrat gran part dels estudis actuals.

El treball recent del grup s’ha centrat en l’estudi dels efectes que tenen les interaccions entre les nanopartícules en la pèrdua de magnetització dels materials, dels efectes de mida finita i de superfície en les propietats magnètiques de nanopartícules i, més recentment, en l’estudi dels efectes de proximitat que sorgeixen en posar en contacte materials amb diferent ordre magnètic, entre els quals es troba el fenomen conegut



Desplaçament del cicle d’histeresi d’una nanopartícula ferromagnètica amb una capa antiferromagnètica a la superfície després d’un refredament amb camp magnètic aplicat (FC) i les configuracions d’espins corresponents als camps indicats.

com a *exchange bias*. Els càlculs estan basats en el mètode de Monte Carlo amb l’algorisme de Metrópolis.

Una línia de recerca s’ha centrat en simulacions de les propietats magnètiques de partícules individuals de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) on s’han estès models reticulars previs amb espins tipus Heisenberg i anisotropia finita. Les simulacions ens han permès entendre l’efecte que té l’anisotropia radial existent a la superfície en la formació d’una capa superficial d’espins amb desordre magnètic. Hem observat també que l’existència de desordre és la responsable d’un can-

vi en el mecanisme d’inversió de la magnetització de les partícules, un fet d’importants conseqüències en les aplicacions tecnològiques dels materials magnètics nanoestructurats. Actualment, duem a terme un estudi dels efectes d’interacció a la interfase de nanopartícules ferromagnètiques amb una capa superficial d’òxid antiferromagnètic. L’objectiu principal és explicar l’origen microscòpic d’efectes macroscòpics amb rellevància tecnològica com és el desplaçament dels cicles d’histeresi en partícules després d’un refredament amb camp magnètic. ■

Cap Amílcar Labarta

Integrant

Ò. Iglesias

Període 1996-2004

Nombre de publicacions 14

Hores usades (0,55%)

N/V: 2.043 h

IBM: 19.801 h

PUBLICACIONS

- “Magnetic Relaxation in Terms of Microscopic Energy Barriers in a Model of Dipolar Interacting Nanoparticles”. *Phys. Rev. B*, 70, 144401 (2004).
- “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).

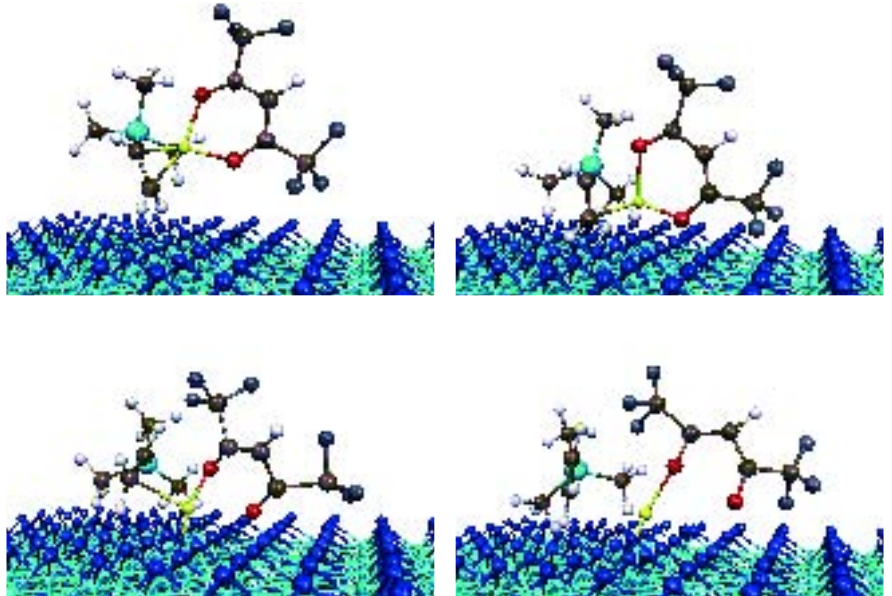


Estudi de primers principis sobre materials complexos d'interès tecnològic

“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 a 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 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. En un recent desenvolupament, en col·laboració amb el grup del professor 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.atomistix.com). Això permet simular les propietats de conducció de corrent elèctric a través de dispositius de grandària nanomètrica com són nanofil·ls, molècules orgàniques, nanotubs, etc.

Fotogrames obtinguts durant una simulació de Dinàmica Molecular de la interacció del compost químic CupraSelect™ amb una superfície de tungstè saturada amb nitrogen.

Així, es disposa d'una potent eina per abordar problemes en el camp de la nanoelectrònica o electrònica molecular.

El nostre grup de recerca col·labora amb diversos laboratoris industrials amb l'objectiu d'aplicar les eines de simulació desenvolupades per nosaltres a problemes de rellevància industrial. Així, en col·laboració amb Air Products and Chemicals, Inc., a través de MATGAS 2000 AIE, hem estudiat els processos de creixement de pel·lícules de coure sobre materials semiconductors per obtenir contactes metàl·lics en circuits microelectrònics. ■

Cap

Pablo J. Ordejón

Integrants

M. Cobián, S. García, J. Iñiguez, M. Kaczmarek, E. Machado, M. Machón, S. Reich, R. Rurali i G. Tobias

Període

1996-2004

Nombre de publicacions

58

Hores usades (0,69%)

CPQ: 25.722 h

N/V: 10 h

IBM: 1.814 h

PUBLICACIONS

- “Phonon Dispersion in Graphite”, *Phys. Rev. Lett.* 92, 075501, 2004.
- “Stability and Mobility of mono- and di-interstitials in α -Fe”, *Phys. Rev. Lett.* 92, 175503, 2004.

- “First-Principles Analyses and Predictions on the Reactivity of Barrier Layers of Ta and TaN toward Organometallic Precursors for Deposition of Copper Films”, *Langmuir* 21, 7608, 2005.

- “Nanotubes and Nanowires: the Effect of Impurities and Defects on their Electronic Properties”, *Int. J. Nanotechnology* 2, 114, 2005.

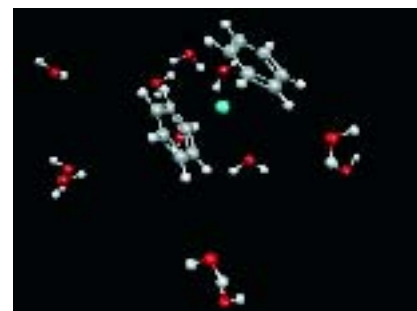
Dinàmica de reaccions químiques elementals

“Dinàmica dels sistemes reactius entre neutres i entre ions i molècules, i dinàmica molecular de sistemes complexos.”

L'estudi teòric de la dinàmica de les reaccions químiques elementals té interès tant a nivell fonamental com aplicat (làsers, reaccions atmosfèriques i de combustió, medi interestel·lar, clústers, etc.). La metodologia disponible s'utilitza per tal d'interpretar a nivell molecular com es produeixen les reaccions elementals, tot oferint la possibilitat de controlar la reacció. També permet obtenir les magnituds experimentals de velocitat de reacció oferint la possibilitat de calcular-les en els casos on aquelles són difícils o irrealitzables. El procediment seguit consisteix en l'obtenció de 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 mètodes de trajectòries quasiclàssiques (QCT), quàntics (MQ), o mixtos com l'hemic quàntic (HQ).

Pel que fa als càlculs de SEP de tipus *ab initio*, podem citar per exemple els estudis del sistema Ar^*+ClF (CIS a nivell UHF), de les reaccions ió-molècula He^++H_2 i H^++H_2 (MRCI incloent-hi CISD de l'espai CASSCF) i utilitzant pseudopotencials, SEPs per a diversos sistemes ió alcalí-Mg i diverses reaccions ió-molècula poliatòmica (MCSCF). A partir dels càlculs *ab initio* es construeixen les SEP analítiques amb què es durà a terme l'estudi dinàmic QCT o MQ adiabàtics. En el cas dels sistemes ió-metall alcalí, intrinsecament no adiabàtics (excitació electrònica i transferència de càrrega) l'estudi implica simultàniament un nombre elevat de SEPs, el qual s'ha fet hemic quàntic (HQ) tot incloent els acoblaments no adiabàtics *ab initio*. Els resultats obtinguts es comparen amb els experimentals mesurats també en el mateix grup de recerca.

Els càlculs de dinàmica permeten obtenir àmplia informació sobre diferents propietats de la reacció estudiada (secció eficaç total i diferencial, estat a estat, distribucions de productes, etc.) comparables amb dades experimentals i permeten calcular constants de velocitat en funció de la temperatura. L'aplicació de mètodes de 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. Amb el nou procediment quàntic tridimensional exacte desenvolupat en el grup, s'ha estudiat la reacció $F+H_2$, i la seva variant isotòpica $F+HD$.



Visualització instantània del clúster $(C_6H_6)_2-K^+$ solvatat per molècules d' H_2O .

S'ha iniciat una nova línia basada en l'estudi de sistemes grans mitjançant mètodes de la Dinàmica Molecular (MD), centrant l'atenció en el desenvolupament de nous potencials, basats en interaccions àtom(ió)-enllaç, molt útils en DM. Amb ells s'han estudiat diferents sistemes (neutres i iònics) del tipus $Ar_n-C_6H_6$ i $Ar_n-(C_6H_6)_m-M$ on M és o bé un catió alcalí o bé un anió halogenur ($n=1,2,3$; $m=1,2$), així com la solvatació dels clústers per àtoms de gas noble i molècules d' H_2O .

Gràcies a la incorporació d'un investigador RyC al Parc Científic de Barcelona, s'han iniciat estudis mecano quàntics exactes de la dinàmica de reaccions en sistemes poliatòmics utilitzant funcions de correlació de flux i l'esquema MCTDH per obtenir constants de velocitat, estudiant la reacció H_2+C_2H i d'altres.

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, M. Sabidó i M. Moix

Període 1998-2004

Nombre de publicacions 41

Hores usades (3,53%)

CPU: 33.156 h

N/V: 37.308 h

IBM: 70.526 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.
- "Accurate Quantum Dynamics of a Combustion Reaction: Thermal Rate Constants of $O(^3P) + CH_4(X^1A_1) \rightarrow OH(X^2P) + CH_3(X^2A_2)$ ". *J. Chem. Phys.*, vol. 117, 2002, p. 4635-4638.

- "Electronic Excitation and Charge Transfer Processes in Collisions Between $Mg(3^1S_0)$ Atoms and $Rb+(^1S_0)$ Ions in the 0.07 – 4.00 keV Energy Range". *J. Chem. Phys.*, vol. 121, 2004, p. 5284 – 5292.
- "Benchmark Rate Constants by the Hyperquantization Algorithm. The $F+H_2$ Reaction for Various Potential Energy Surfaces: Featu-

- res of the Entrance Channel and of the Transition State, and Low Temperature Reactivity". *Chem. Phys.*, vol. 308, 2005, p. 237- 253.
- "A Molecular Dynamics Investigation of Rare-gas Solvated Cation-benzene Clusters Using a New Model Potential". *J. Phys. Chem., A*, vol. 109, 2005, p. 2906-2011.

Estructura electrònica de molècules i sòlids inorgànics

“Per comprendre l'estructura electrònica d'una molècula complexa, a més de fer càlculs mecanicoquàntics, s'ha de comprendre la seva geometria i simetria, alhora que la pseudosimetria dels seus constituents.”

L'objectiu prioritari de la recerca d'aquest grup és la descripció i la comprensió de les relacions existents entre l'estructura cristal·lina i les propietats físiques i químiques dels compostos estudiats, tot aprofitant-se de les eines computacionals de la química quàntica. La utilització de diverses tècniques 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. En temes concrets en què s'està treballant en l'actualitat es poden agrupar les següents línies de recerca:

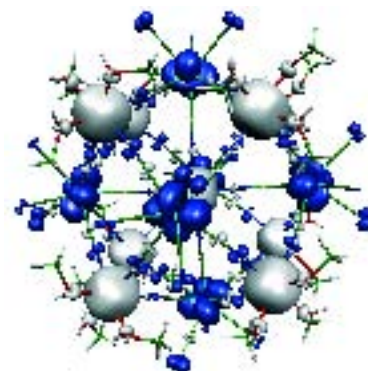
1. Acoblament magnètic en compostos dels metalls de transició. Emprant la metodologia establerta pel mateix grup, que permet determinar amb precisió l'acoblament de bescanvi entre electrons desparellats, s'estudien actualment compostos polinuclears de metalls de transició, d'un elevat grau de complexitat

estructural i electrònica, tot intentant proporcionar informació útil per al disseny d'imants unimoleculars (*Single Molecule Magnets*) i de nanotubs magnètics.

2. Compostos metàl·lics d'interès biològic. S'usen càlculs mecanicoquàntics per estudiar l'estructura electrònica de sistemes biològics amb metalls de transició, així com de sistemes sintètics biomimètics. Entre els centres actius que s'estudien, podem citar la reductasa de l'òxid nítrós, la nitrogenasa de ferro i molibdè, o el centre generador d'oxigen al fotosistema II actiu en la fotosíntesi.

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 seus compostos. Amb aquesta finalitat, es comparen els resultats obtinguts en càlculs mecanicoquàntics 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 forma i de simetria, així com camins de mínima distorsió.

4. Estructura electrònica de sòlids intermetàl·lics. Els treballs realitzats en aquesta línia s'encaminen 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



L'estudi teòric del comportament magnètic d'una molècula d'espín elevat amb un nucli de quinze àtoms metàl·lics (Mn_9Mo_6) ha permès corregir l'assignació original de la seva distribució d'espins, tal com s'ha verificat mitjançant un experiment de difracció de neutrons polaritzats. La distribució de la densitat d'espín electrònic que es mostra, resumeix tota aquesta informació i posa de manifest la importància tant de la simetria local al voltant dels àtoms de molibdè (geometria de dodecaedre triangular) com la simetria cúbica global de la molècula, que es pot descriure com un cub d'àtoms de manganès i un octaedre d'àtoms de molibdè.

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 electrònica. L'aplicació de mesures contínues de simetria a l'anàlisi de la densitat electrònica molecular és l'objecte de desenvolupament de nous algorismes de càlcul i del programari necessari per dur a terme aquestes mesures a partir de càlculs mecanicoquàntics. ■

Cap Santiago Álvarez

Integrants

P. Alemany, E. Ruiz, G. Aullón, J. Cano, M. Llunell, J. Tercero, D. Casanova, J. Cirera, T. Cauchy i J. A. Rosal

Període 1996-2004

Nombre de publicacions 99

Hores usades (10,70%)

CPQ: 131.179 h

N/V: 223.987 h

IBM: 71.227 h

Altres: 1.451 h

PUBLICACIONS

- “Minimal Distortion Pathways in Polyhedral Rearrangements”. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 1755-1763 (2004).
- “The Choice of Coordination Number in d^{10} Complexes of Group 11 Metals”. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 1465-1477 (2004).

- “Continuous Chirality Measures in Transition Metal Chemistry”. *Chem. Soc. Rev.*, 34, 313-326 (2005).
- “Is it possible to get Magnetic Prussian Blues Analogues with Higher Magnetic Ordering Temperatures? A Theoretical Prospect”. *Chem. Eur. J.*, 11, 2135-2144 (2005).

- “Symmetry and Topology Determine the $Mo^V-CN-Mn^{II}$ Exchange Interactions in High Spin Molecules”. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44, 2711-2715 (2005).



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

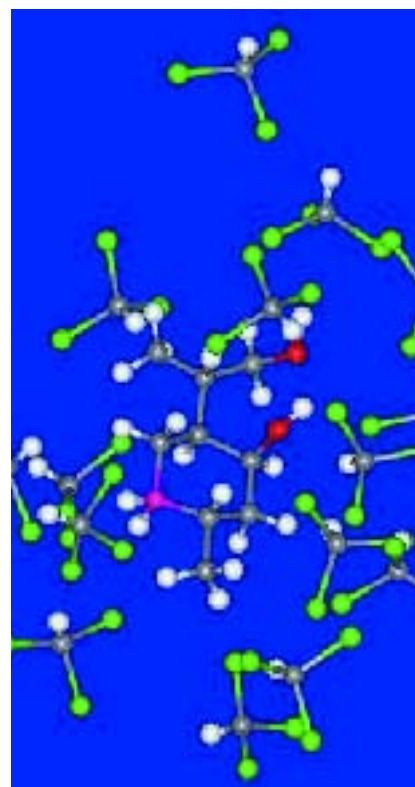
dels materials. Aquesta investigació permet tant interpretar espectres d'RMN reals com predir-ne d'altres que, per la raó que sigui, no es poden obtenir experimentalment. A la vegada, fa possible avançar en el coneixement de l'estructura, els defectes i les relacions estructura-propietats dels materials.

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, per exemple, 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

1999-2004

Nombre de publicacions

17

Hores usades (0,60%)

CPQ: 5.886 h

IBM: 20.354 h

PUBLICACIONS

- “Analysis of the Oxalamide Functionality as Hydrogen Bonding Former: Geometry, Energetics, Cooperative Effects, NMR Chemical Characterization and Implications in Molecular Engineering”, *J. Molec. Struct. (Theochem)* 675 (2004) 9.
- “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.



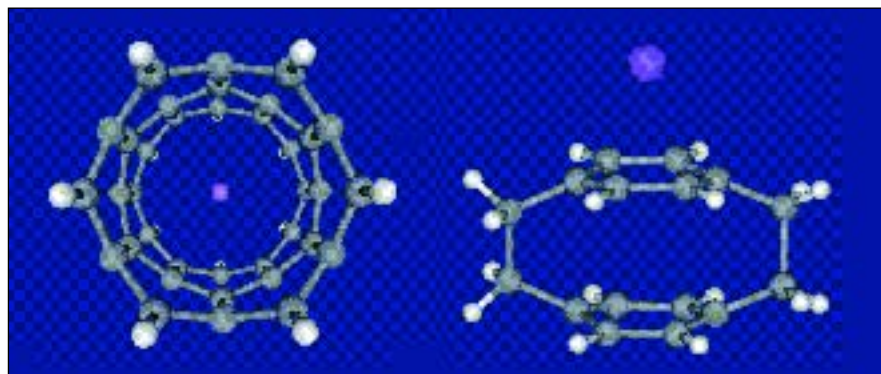
Interaccions ió- π

“Les interaccions entre ions i sistemes π són claus en processos químics, físics i biològics.”

Continuant amb l'estudi d'interaccions entre sistemes π i ions (“interaccions anió- π ”, TERA-FLOP núm. 73), el grup d'investigació s'ha centrat en l'estudi teòric d'interaccions entre sistemes π , i tant amb cations com amb anions. En particular, destaquem les que es produeixen entre paraciclofans petits i cations, entre nanotubs de carboni i liti i entre derivats de l'àcid cianúric i anions.

Els principals objectius d'aquest treball són:

1. Estudiar la capacitat dels nanotubs de carboni per emmagatzemar liti en el seu interior, i per tant la seva aplicabilitat en el camp de les bateries recarregables basades en l'ió liti.
2. Continuar amb l'estudi d'interaccions anió- π en sistemes basats en l'àcid cianúric, ja que aquest presenta un moment quadrupolar positiu ($Q_{zz} = +6.9B$) i, per tant, pot interaccionar de manera favorable amb anions.



Complexos optimitzats d'un nanotub amb liti en el seu interior (esquerra) i del pCp amb sodi (dreta).

3. Estudiar la capacitat del [2.2]paraciclofà per formar complexos catió- π més estables que el benzè.

S'ha demostrat que els nanotubs de carboni poden actuar com a “contenedors” de molècules petites i tenir aplicació en el camp de les bateries de liti. En aquest apartat, el projecte persegueix la investigació que permetrà conèixer com es produeix la difusió del liti cap a l'interior del nanotub pels extrems oberts.

En l'apartat d'interacció anió- π es pretén investigar la capacitat de l'àcid cianúric i els seus tio-derivats (substitució d'àtoms d'O per àtoms de S) per interaccionar amb anions i 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.

El [2.2]paraciclofà (pCp) és el membre estable més petit de la família dels ciclofans. La proximitat dels dos anells aromàtics dona lloc a una forta in-

teracció dels sistemes π . De fet, la distància anell-anell és bastant més petita que la separació de les capes del grafit i la repulsió dels núvols π provoca una distorsió dels anells aromàtics. La cavitat és massa petita per permetre complexos d'inclusió. La interacció del pCp amb cations (mitjançant un anell) és aproximadament 10 kcal/mol més favorable que el benzè. En aquest apartat del projecte es tractarà d'explicar aquest comportament, a més d'altres relacionats.

Per assolir els objectius d'aquest projecte es realitzen càlculs *ab initio* de complexos entre els ions i les diferents unitats de *binding*: nanotubs, àcid cianúric i pCp, per tal de conèixer els aspectes energètics i l'estudi de la naturalesa de les interaccions mitjançant càlculs de potencial d'interacció molecular amb polarització (MIPp). Per demostrar l'existència d'enllaços 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 1999-2004

Nombre de publicacions

28

Hores usades (0,85%)

CPO: 7.282 h

N/V: 254 h

IBM: 26.493 h

PUBLICACIONS

- “Ab Initio Investigations of Lithium Diffusion in Single Walled Carbon Nanotubes”. *Chemical Physics*, vol. 287, 2004, p. 85.
- “Cation- π vs Anion- π Interactions: Energetic, Charge Transfer, and Aromatic Aspects”. *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, 2004, p. 9423.

- “A Theoretical ab Initio Study of the Capability of Several Binding Units for the Molecular Recognition of Anions”. *European Journal of Organic Chemistry*, 2005, p. 179.
- “Counterintuitive Affinity of [2.2] Paracyclophane to Cations”. *Chemical Physics Letters*, vol. 408, 2005, p. 59.

- “Structure and Binding Energy of Anion-p and Cation-p Complexes: A Comparison of MP2, RI-MP2, DFT and DF-DFT Methods”. *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, 2005, p. 4632.



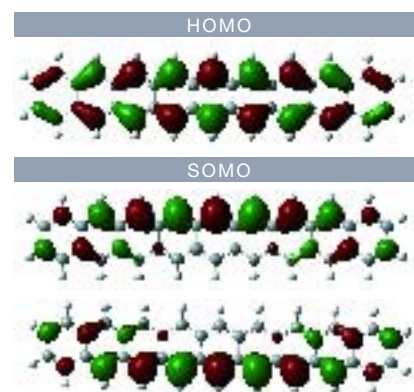
Anàlisi de densitats mono- i bielectròniques: nous desenvolupaments metodològics i aplicacions

“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 a 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 monolectrònica, $\rho(r)$. 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 monolectrònica. Aquest interès en la densitat monolectrònica per extreure informació química rellevant no és sorprenent considerant que, segons la

Teoria del Funcional de la Densitat (DFT), la densitat monolectrònica 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 d’aquest 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 d’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 a diferents parells d’electrons. D’alguna



L’orbital HOMO de l’estat singlet a capa tancada i els orbitals SOMO dels estats singlet a capa oberta del nonacè.

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, Ll. Blancafort, J. M. Luis, M. Cases, M. Torrent-Sucarrat, J. Poater, A. Poater, D. Hugas i E. Matito

Període 2003-2004

Nombre de publicacions 6

Hores usades (2,68%)

CPQ: 38.043 h

N/V: 2.450 h

IBM: 66.354 h

Altres: 378 h

PUBLICACIONS

- “Theoretical Evaluation of Electron Delocalization in Aromatic Molecules by Means of AIM and ELF Topological Approaches”. *Chem. Rev.*, in press.
- “Local Aromaticity of [n]Acenes, [n]Phenacenes, and [n]Helicenes (n = 1 - 9)”. *J. Org.*

Chem., 70 (2005) 2509-2521.

- Comment on “Nature of Bonding in the Thermal Cyclization of (Z)-1,2,4,6-Heptatetraene and its Heterosubstituted Analogues”. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 7591-7593.
- “Overlap Populations, Bond Orders and Va-

lences for Fuzzy Atoms”. *Chem. Phys. Lett.*, 383 (2004) 368-375.

- “The Delocalization Index as an Electronic Aromaticity Criterion. Application to a Series of Planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”. *Chemistry-A Eur. J.*, 9 (2003) 400-406.

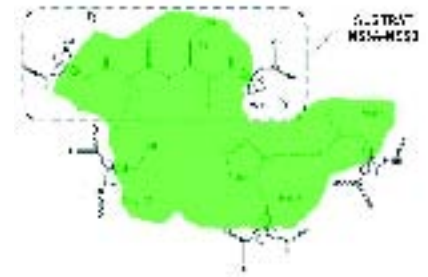
Cinètica i dinàmica de reaccions implicades en química atmosfèrica i en processos de combustió i aplicacions a sistemes complexos

“La descripció teòrica acurada, des de primers principis de la cinètica i dinàmica de les reaccions químiques, fins i tot de les més senzilles, 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 d'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



Subsistema quàntic en l'estudi de la proteasa NS3 del virus de la hepatitis C.

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, reaccions de la proteasa NS3 del virus de la hepatitis C i de la caspasa 7 (proteasa vinculada al procés d'apoptosi o mort cel·lular programada), amb els seus substrats naturals. ■

Cap Miguel González

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

Període 1999-2004

Nombre de publicacions 50

Hores usades (1,83%)

CPO: 30.516 h

N/V: 62.073 h

IBM: 2 h

PUBLICACIONS

- “Quantum Wave Packet Dynamics of the $1^3A'$ $N(^4S) + NO(X^2\Pi) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$ reaction”, *J. Chem. Phys.*, vol. 119, 2003, p. 7156-7162.
- “*Ab Initio* Analytical Potential Energy Surface and Quasiclassical Trajectory Study of the $O(^4S) + H_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow OH(X^3\Sigma^-) + H(^2S)$ Re-

action and Isotopic Variants”. *J. Chem. Phys.*, vol. 120, 2004, p. 4705-4714.

- “*Ab initio* Potential Energy Surface, Variational Transition State Theory, and Quasiclassical Trajectory Studies of the $F + CH_4 \rightarrow HF + CH_3$ Reaction”. *J. Chem. Phys.*, vol. 120,

2004, p. 5181-5191.

- “A QCT Study of the Cross-section, Energy and Angular Distributions of the $OH + D_2 \rightarrow HOD + D$ Reaction at $E_T=0.28$ eV on the YZCL2 Surface”. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 399, 2004, p. 527-533.

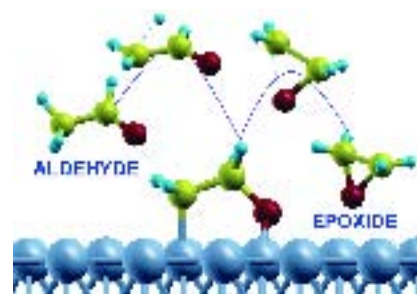
Models *ab initio* en catàlisi heterogènia i ciència de materials

“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 computacionals 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.

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 aquest 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’elimi-



Camí de reacció per a la formació d’òxid a partir d’etilè i oxigen atòmic adsorbits en Cu(111)

nació de contaminants atmosfèrics produïts en reaccions de combustió. En sistemes que presenten un grau de complexitat 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 permetin determinar paràmetres importants en la descripció macroscòpica del fenomen, com s’ha fet recentment per Li_2CuO_2 i s’està treballant actualment en les esmentades manganites. ■

Cap Francesc Illas

Integrants

K. M. Neyman, J. C. Paniagua, M. Á. Garcia-Bach, C. Sousa, R. Costa, N. López, I. de P. R. Moreira, S. T. Bromley, A. Migani, S. González, J. Carrasco, D. Torres i F. Viñes.

Període 1996-2004

Nombre de publicacions 159

Hores usades (6,62%)

CPQ: 93.978 h

N/V: 57.714 h

IBM: 112.907 h

PUBLICACIONS

- “When Langmuir is Too Simple: H_2 Dissociation on Pd(111) at High Coverage”, *Phys. Rev. Lett.*, 93(2004) 146103.
- “First Principle Analysis of the Stability and Diffusion of Oxygen Vacancies in Metal Oxides”, *Phys. Rev. Lett.*, 93 (2004) 225502.
- “Magnitude of Interplane Effective Parameters in Multilayered High- T_c Cuprate Superconductors”, *Phys. Rev. B*, 71 (2005) 172505.
- “Theoretical Study of CO and NO Chemisorption on RhCu(111) Surfaces”, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 4654-4661.
- “Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis: Applications of Density Functional Methods”, *Catal. Today*, 105 (2005) 2-16.

Modelització molecular de sistemes amb metalls de transició

“Una visió molecular de la química organometàlica i la seva aplicació en catàlisi.”

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 el més propers possible als reals. El projecte s'inscriu en aquesta línia: s'apliquen les eines de la química teòrica a sistemes amb metalls de transició que es relacionen amb reaccions de gran interès actual en els camps de la química organometàlica i la catàlisi homogènia. Es treballa amb sistemes el més propers possibles als reals, amb metodologia mecanoquàntica (MQ) i híbrida mecanoquàntica/mecànica molecular (MQ/MM). Una bona part de la recerca es fa en paral·lel i en col·laboració directa amb grups experimentals.

Cap

Agustí Lledós i Gregori Ujaque

Integrants

M. Besora, A. Comas, G. Drudis,
O. Maresca, A. Nova i A. Rossin

Període

1996-2004

Nombre de publicacions

82

Hores usades (7,38%)

CPQ: 49.630 h

N/V: 52.519 h

IBM: 192.976 h

L'objectiu general del projecte és obtenir informació a nivell molecular sobre els mecanismes de les reaccions organometàliques, amb la finalitat de poder controlar i millorar els processos. Els càlculs proporcionen mesures quantitatives de propietats moleculars, estructurals (geometries), termodinàmiques (estabilitats, distribució de productes) i de reactivitat (barreres de reacció, mecanismes de reacció). La col·laboració amb grups experimentals es fa tan en el disseny dels experiments computacionals com en l'avaluació de l'eficiència de les modificacions dels catalitzadors que es poden suggerir a partir dels resultats dels càlculs.

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

1. Química d'hidrurs de metalls de transició i activació de dihidrogen.

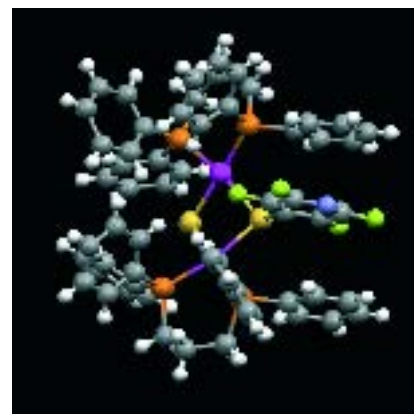
En col·laboració amb grups experimentals i en el marc d'un projecte europeu per al desenvolupament de la química d'hidrurs, s'estudien els enllaços d'hidrogen hidrur-protó i la protonació d'aquests complexos per àcids de diferent força. Es vol també avançar en la química de complexos hidrurs paramagnètics.

2. Activació d'enllaços poc reactius C-Y (Y = H, F).

Es considera de manera general la interacció d'enllaços σ (E-H) amb metalls de transició. S'estudia l'activació d'enllaços C-H en èters. Es busquen noves vies per a l'activació d'enllaços C-F basades en l'elevada nucleofilitat dels sulfurs en pont en complexos amb anells $\{Pt_2S_2\}$.

3. Química organometàlica en medi aquós.

Els factors mediambientals i



Producte de la ruptura d'un enllaç C-F de la perfluoropiridina pel complex $[Pt_2(\mu-S)_2(dppp)_2]$, optimitzat amb càlculs IMOMM.

de cost econòmic han portat a un gran interès per dur a terme les reaccions organometàliques i els processos catalítics en aigua com a dissolvent. En el marc d'un projecte europeu amb aquesta finalitat, s'estudien els mecanismes de les reaccions organometàliques en aigua.

4. Reaccions d'acoblament creuat (formació d'enllaços C-C).

S'estudien els mecanismes d'un seguit de reaccions que tenen una gran utilització als laboratoris de síntesi per a la formació d'enllaços C-C.

5. Catàlisi asimètrica.

Es duu a terme el modelatge computacional de processos de catàlisi enantioselectiva amb participació de compostos quirals basats en el lligand R,R-Adam-pybox: la ciclopropanació catalitzada per complexos de coure i diferents reaccions catalitzades per lantànids. L'objectiu a mitjà termini és col·laborar en la millora i el disseny de lligands. ■

PUBLICACIONS

- "Influence of Media and Homoconjugate Pairing on Transition Metal Hydride Protonation. An IR and DFT Study on Proton Transfer to $CpRu(CO)(PCy_3)$ ". *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, 2003, p. 7715-7725.

- "The Effect of "Inert" Counter-anions in the Deprotonation of the Dihydrogen Complex $Trans-[FeH(\eta^2-H_2)(dppp)_2]^+$: Kinetic and Theoretical Studies". *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, 2004, p. 2320-2321.
- "Elongated Dihydrogen Complexes. What

remains of the H-H Bond? *Chemical Society Reviews*, vol. 33, 2004, p. 175-182.

- "A Measurable Equilibrium between Iridium Hydride-Alkene and Alkylidene Isomers". *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, 2004, p. 3708-3711.

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 no més 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 fotoinduïdes. Alguns dels compostos foto-cròmics més comuns impliquen reaccions com ara una isomerització cis-trans o una transferència protònica fotoinduïda (PIPT). La PIPT és una conseqüència de la redistribució electrònica que acompanya 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 supramoleculars.

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



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

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

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

Cap Josep Maria Lluch

Integrants

M. Moreno, À. González, R. Gelabert, M. Garcia, O. Vendrell, I. Tejero, N. González, E. Puig, J. M. Ortiz i J. M. Ramírez

Període 1996-2004

Nombre de publicacions 98

Hores usades (6,59%)

CPQ: 61.304 h

N/V: 36.642 h

IBM: 160.536 h

Altres: 4.946 h

PUBLICACIONS

- "Determination of the Temperature Dependence of the H - D Spin-Spin Coupling Constant and the Isotope Effect on the Proton Chemical Shift for the Compressed Dihydride Complex $[Cp^*Ir(P-P)(H_2)]^{2+}$ ". *Journal of the American Chemical Society*, 127, 5632 - 5640 (2005).
- "Molecular Dynamics of Excited State Intramolecular Proton Transfer: 2-(2'-hydroxyp-

henyl)- 4-methyloxazole in Gas Phase, Solution and Protein Environments". *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 6616 - 6623 (2004).

- "Synthesis and Properties of Compressed Dihydride Complexes of Iridium: Theoretical and Spectroscopic Investigations". *Journal of the American Chemical Society*, 126, 8813 - 8822 (2004).
- "Fast Hydrogen Elimination from the

$[Ru(PH_3)_3(CO)(H)_2]$ and $[Ru(PH_3)_4(H)_2]$ Complexes in the First Singlet Excited States. A Diabatic Quantum Dynamics Study". *Journal of Chemical Physics*, 121, 6258 - 6267 (2004).

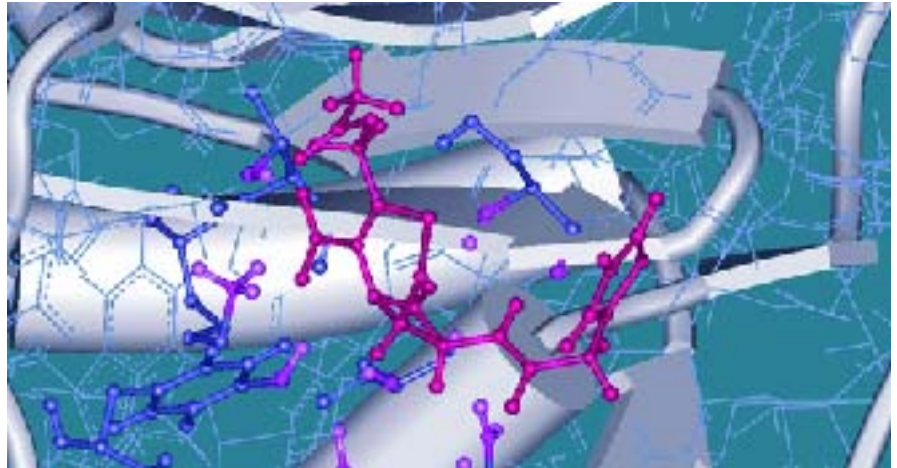
- "Variational Transition State Theory as a Tool to Determine Kinetic Selectivity in Reactions Involving a Valley-ridge Inflection Point". *Journal of the American Chemical Society*, 126, 13089 - 13094 (2004).



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.



Centre actiu d'una beta-lactamase amb una cefalosporina (en granat).

En aquest projecte es pretén realitzar un estudi teòric de l'estabilitat química i enzimàtica de noves estructures per 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 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 permet la realització d'estudis teòrics de la interacció dels antibiòtics beta-lactàmics i estructures anàlogues amb els diferents aminoàcids implicats al lloc actiu enzimàtic, per tal d'establir el mecanisme químic d'hidròlisi enzimàtica.

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

Cap

Francesc Muñoz

Integrants

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

Període

1997-2004

Nombre de publicacions 36

Hores usades (6,48%)

CPQ: 25.827 h

N/V: 23.516 h

IBM: 209.493 h

Altres: 1 h

PUBLICACIONS

- "Molecular Modeling of Henry-Michaelis and Acyl-enzyme Complexes between Imipenem and Enterobacter Cloacae P99 Beta-lactamase". *Chem. Biodiv.* 2, 645-656 (2005).
- "Molecular Modeling and Chemical Reactivity of Sanfetrinem and Derivatives". *Phys. Chem. B*, 109, 9780-9786 (2005).

- "Theoretical Study of the Alkaline Hydrolysis of Tricyclic Carbapenem". *Helv. Chim. Acta*, 88, 774-781 (2005).
- "Theoretical Study of Thiolysis in Penicillins and Cephalosporins". *Int. J. Chem. Kinet.* 37, 434-443 (2005).
- "Density Functional Theory Studies on Tran-

simination of Vitamin B6 Analogues Through Geminal Diamine Formation". *Phys. Chem. A*, 108, 11709-11714 (2004).

Enginyeria de cristalls moleculars d'interès tecnològic

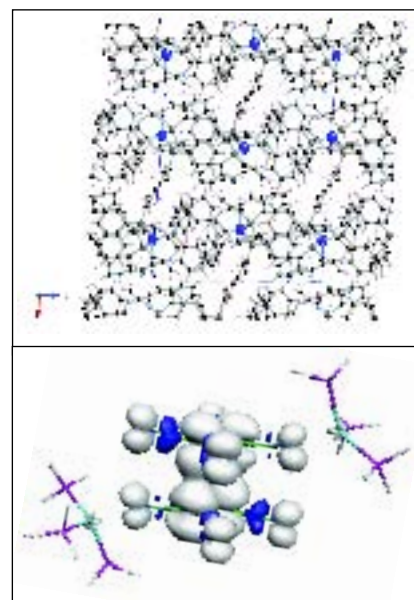
“Estudi de l'estructura electrònica i empaquetament dels cristalls moleculars com a propietats conductores, magnètiques o superconductores.”

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 per 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 dominants dins de totes les presents en el cristall. Un cop fet això, es duen a terme càlculs *ab initio* mecanoquàntics sobre aquestes interaccions en un entorn semblant al trobat en el cristall (és a dir, reproduint tant el possible efecte inductiu creat pels substituents, com els efectes col·lectius o del camp cristal·lí). Amb aquests càlculs 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, Monte Carlo 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,

J. Ribas, E. D'Oria, I. García Yoldi i D. Tur

Període 1997-2004

Nombre de publicacions 68

Hores usades (2,77%)

CPQ: 32.467 h

N/V: 59.726 h

IBM: 17.931 h

Altres: 502 h

PUBLICACIONS

- “Chemical Reduction of 2,4,6-tricyano-1,3,5-triazine and 1,3,5-tricyanobenzene. Formation of the Novel 4,4',6,6' Tetracyano-2,2'-Bitriazine and its Radical Anion”. *J. Org. Chem.*, 68, 3367-3379, 2003.
- “The Origin of the Magnetic Moments in Pressed Polymeric-C₆₀ Crystals”. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 43, 577, 2004.
- “The Choice of Coordination Number in d¹⁰ Complexes of Group 11 Metals”. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 1465, 2004.
- “The Mechanism of the Magnetic Interactions in the Bulk Ferromagnet p-(methylthio)Phenyl Nitronyl Nitroxide, YUJ-NEW. A First Principles Bottom-up Theoretical Study.” *Chem. Eur. J.*, 10, 6422, 2004.
- “Broken Inter-C₆₀ Bonds as Cause of Magnetism in Polymeric C₆₀: A Density Functional Study Using C₆₀ Dimers”. *J. Phys. Chem.*, 109, 4979, 2005.

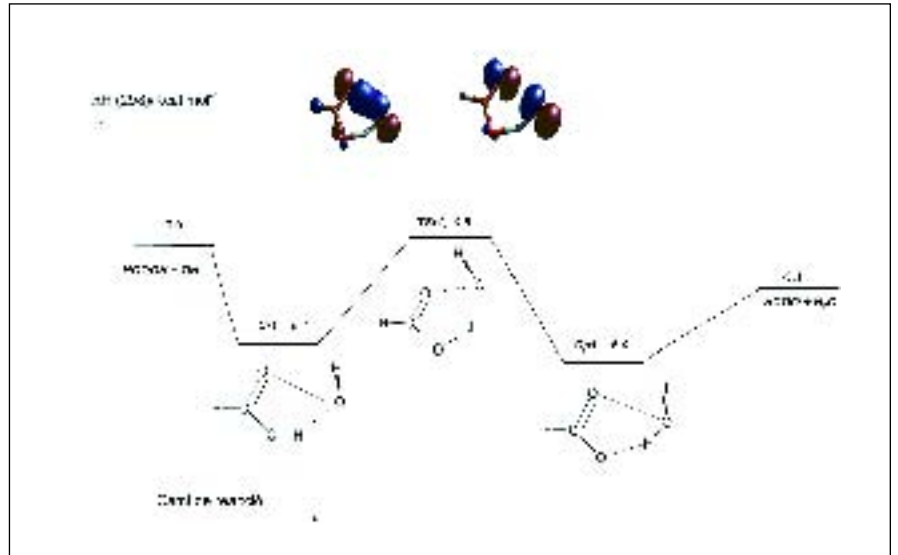


Estudi teòric de reaccions d'oxidació d'interès en la química de la troposfera

“Les eines de la química teòrica permeten l'estudi de processos que tenen lloc en la química de l'atmosfera.”

El coneixement de les reaccions químiques que tenen lloc a la troposfera té una importància molt gran pel seu impacte en processos de pol·lució atmosfèrica i, en definitiva, en l'àmbit de la salut humana. Cada any l'atmosfera rep aproximadament 4×10^{12} kg de gasos que provenen 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. L'interès de la química de l'atmosfera és, per tant, evident si a més es considera que el consum mitjà d'una persona adulta és de 12,5 kg d'aire per dia comparat amb els 1,2 kg de menjar i per dia.

En aquest projecte s'empren les eines de la química teòrica per investigar una sèrie de reaccions d'oxidació que te-



Esquema del camí de reacció de l'oxidació de l'àcid fòrmic pel radical HO en fase gasosa a través de la transferència de protó acoblada a la transferència d'electró (PCET). Els orbitals naturals involucrats en la transferència d'electró es representen a la part superior de l'esquema.

nen gran importància en la química de la troposfera, en les quals intervien l'ozó, òxids de nitrogen, àcids, radicals HO_x i radicals peròxid. L'interès de la nostra recerca se centra en la determinació de l'estructura 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 mètodes de la química quàntica acoblats 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 l'ús continuat de grans recursos de càlcul intensiu (tant de memòria com de disc i temps de CPU) com els que hi ha disponibles al CESCA. ■

Cap

Santiago Olivella i Josep M. Anglada

Integrant

À. Mansergas

Període 1996-2004

Nombre de publicacions 42

Hores usades (2,18%)

CPQ: 30.955 h

N/V: 34.661 h

IBM: 21.390 h

Altres: 2 h

PUBLICACIONS

- "Theoretical Studies on Isoprene Ozonolysis under Tropospheric Conditions. 1. Reaction of Substituted Carbonyl Oxides with Water". *J. Phys. Chem. A.*, 2003, 107, 5798-5811.
- "Theoretical Studies of the Isoprene Ozonolysis under Tropospheric Conditions. 2. Unimolecular and Water-Assisted Decomposition of the α -Hydroxy Hydroperoxides". *J. Phys.*

Chem. A., 2003, 107, 5812-5820.

- "The Gas-Phase Hydrogen Bond Complexes between Formic Acid with Hydroxyl Radical: A Theoretical Study". *ChemPhysChem*, 2004, 5, 183-191.
- "Mechanism of the Hydrogen Transfer from OH Group to Oxygen-Centered Radicals: Proton-Coupled Electron-Transfer versus Radical

Hydrogen Abstraction". *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, 3404-3410.

- "Complex Mechanism of the Gas Phase Reaction between Formic Acid and Hydroxyl Radical. Proton Coupled Electron Transfer versus Radical Hydrogen Abstraction Mechanisms". *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 9809-9820.



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

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

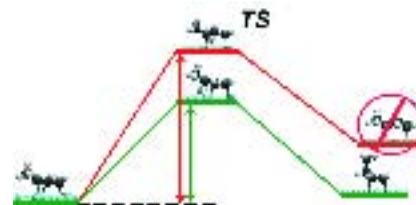
“La química computacional permet simular processos reactius sobre catalitzadors heterogenis amb una precisió comparable a l'experiment, permetent la comprensió de la catàlisi a nivell molecular.”

La catàlisi heterogènia juga un paper decisiu en la manipulació i el control de moltes reaccions químiques, sent la base del 80% de la producció química actual. 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.

Recentment s'ha estudiat l'adsorció de propè i propí en diferents superfícies metàl·liques, els intermedis de reacció de la reacció de descomposició de propè a propilidí sobre Pt(111) i els factors que controlen la selectivitat de la reacció d'hidrogenació de butadiè sobre Pt(111) i Pd(111), reacció de gran importància en la indústria petroquímica. Els nostres càlculs ens permeten concloure que la diferent selectivitat d'aquestes dues superfícies ve determinada per la diferent estabilitat d'alguns dels intermedis de reacció. També s'han estudiat molècules que contenen nitrogen (CN, HCN, N₂O) sobre metalls.

La fase actual del projecte se centra en tres objectius:

L'estudi de l'oxidació catalítica d'amoniac, en col·laboració amb el Dr. Javier Pérez Ramírez (ICIQ). L'estudi s'inicia amb la caracterització dels possibles intermedis NH₂, NH i N, en la fragmentació d'amoniac sense presència d'oxigen. També es calcularan les barreres energètiques corresponents. El següent pas és analitzar les reaccions en presència d'oxigen, que facilita la fragmentació, obtenint-se radicals OH superficials, que poden reaccionar amb els diferents fragments produint aigua. Un punt clau és determinar, en presència de co-adsorbats, quin és el fragment predominant sobre la superfície, per poder abordar les reaccions de formació de N₂ (producte afavorit, però no desitjat) i NO (el producte desitjat). També s'abordarà en quines



Diferència d'energies d'activació per la hidrogenació de butadiè sobre platí i pal·ladi.

condicions es pot afavorir la producció de N₂O, determinant així la selectivitat del procés. Aquests càlculs es realitzaran sobre superfícies de platí i rodi.

L'estudi de l'adsorció de materials moleculars orgànics (MMO), en concret de tetratiafulvalè (TTF) i tetraselenfulvalè (TSF) sobre Ag(110), mitjançant models periòdics i càlculs DFT, en col·laboració amb els grups experimentals del Dr. Fraxedas (ICMAB-CSIC) i del Dr. Pascual (*Institut für Experimentalphysik, Freie Universität-Berlin*), en determinarà el mode d'adsorció, s'analitzarà la interacció i s'obtiniran els espectres d'IR i les imatges STM d'aquests sistemes. Aquesta informació serà obtinguda prèviament als treballs experimentals i es transferirà als grups experimentals.

Volem agrair l'ajut inestimable de tots els membres del CESCA-CEPBA per la seva dedicació. Agraïm també el suport de les institucions que financen la nostra recerca (Generalitat de Catalunya, Ministerio de Ciencia y Tecnología, Universitat Rovira i Virgili, Unió Europea i Yara Technology Centre Porsgrunn). ■

Cap

Josep Manel Ricart

Integrants

A. Clotet, A. Gil, B. Martorell, G. Novell i A. Valcárcel

Període

1997-2004

Nombre de publicacions

39

Hores usades (1,36%)

CPQ: 22.758 h
N/V: 7.692 h
IBM: 23.711 h

PUBLICACIONS

- "Selectivity Control for the Catalytic 1,3-Butadiene Hydrogenation on Pt(111) and Pd(111) Surfaces: Radical versus Closed-Shell Intermediates". *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 14175.
- "Structure and Catalytic Processes of N-containing Species on Rh(111) from First Principles". *J. Catal.*, 2005, 232, 179.
- "Comparative Theoretical Study of the Structure and Bonding of Propyne on the Pt(111) and Pd(111) Surfaces". *Chem. Phys.*, 2005, 309, 33.
- "Comparative DFT Study of the Adsorption of 1,3-butadiene, 1-butene and 2-cis/trans-butenes on the Pt(111) and Pd(111) Surfaces". *Surf. Sci.*, 2004, 549, 121.
- "Theoretical Studies of N₂O Adsorption and Reactivity to N₂ and NO on Rh(111)". *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 17921.
- "Structural and Spectroelectrochemical Study of Carbonate and Bicarbonate Adsorbed on Pt(111) and Pd/Pt(111) Electrodes". *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 17928.



Estudi i disseny de processos catalítics enantioselectius promoguts per complexos lantànids salins

“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:

- Dissenyar mètodes de síntesis que usen quantitats subestequiomètriques de catalitzadors fàcilment reusables (o reciclables).
- Dissenyar mètodes de síntesis enantioselectius, ja que això augmenta molt el seu valor afegit.
- Conèixer el mecanisme íntim de la seqüència d'etapes que constitueixen el cicle catalític complet.

Cap

José M. Saá

Integrants F. Tur, J. Mansilla

Nombre de publicacions 11

Període 1996 - 2004

Hores usades (4,13%)

CPQ: 15.857 h

N/V: 54.695 h

IBM: 94.499 h

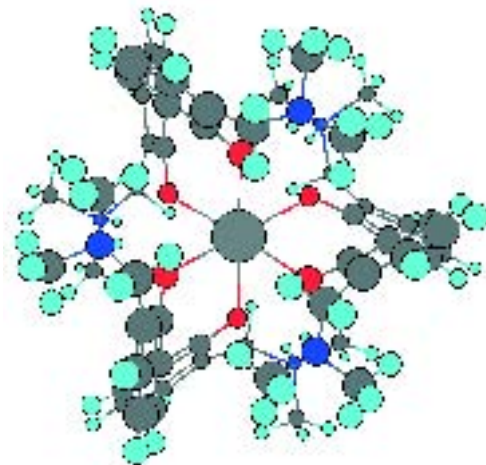
d. Aconseguir mètodes de síntesis enantioselectiva capaços d'operar en medis aquosos.

Durant els darrers anys hem explorat l'ús de catalitzadors bifuncionals del tipus ALBB (Àcids de Lewis-Bases de Brønsted), això és, posseïdors de 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 concret, hem demostrat que derivats metàl·lics d'alumini de binaftolamines (binolam, això és, 3,3'-bis-dialquilaminometil-2,2'-dihidroxil, 1'-binaftalè) són excel·lents catalitzadors per a la sililcianació, cianoformilació i cianoformilació enantioselectiva d'aldehids. Càlculs teòrics HF/6-31G* i B3LYP/6-31G* amb un model molt proper: nolam-AlCl₃, han posat de manifest detalls mecànics fonamentals d'aquests processos.

Tractem ara d'aconseguir mètodes de síntesis enantioselectiva capaços d'operar en medis aquosos. Per això hem decidit estudiar el següent:

- Si binolam, i composts afins, formen complexos quirals estables de sals lantànides (III) [des de lantà a luteci, a més a més dels congèneres escandi i itri (III)].
- Si aquests complexos resisteixen la hidròlisi.
- Si aquests complexos tenen capacitat per catalitzar reaccions químiques de forma enantioselectiva.

En relació amb aquests objectius, podem afirmar el següent:



Estructura electrònica B3LYP/6-31G**/B3LYP/6-31G* del complex de lantà Δ,S,S,S -(binolam)₃. La(OTf)₃ modelitzat.

- Binolam i binolamo (el N-òxid de binolam) formen complexos 3:1 estables derivats de triflats comercials de lantànids; aquests complexos són quirals en el centre metàl·lic.
- Tan sols els derivats de les sals d'escandi (III) resisteixen l'acció del aigua; la resta s'hidrolitzen.
- Els complexos Δ,S,S,S -(binolam)₃. La(OTf)₃, en un mitjà típicament orgànic com ara acetonitril, catalitzen de forma enantioselectiva la reacció de condensació nitroaldòlica (reacció d'en Henry) tant en la presència com en la falta d'una base externa afegida, com ara DBU, TMG o "proton sponge"; disposem de càlculs teòrics HF/6-31G* i B3LYP/6-31G* que recolzen l'estructura i estereoquímica proposades. ■

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.

- "Self-Assembly of a Stereoselective Trinuclear Sodium/Lithium Triple Helix" *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 2002, 1982.
- "Enantioselective Cyanoforylation of Aldehydes Mediated by Binolam-AlCl₃, a Monometallic Bifunctional Catalyst". *Tetrahedron Asymmetry*, 2003, 14, 197.
- "Enantioselective Synthesis of Cyanohydrins-O-phosphates Mediated by the Bifunctional Catalyst Binolam-AlCl₃". *Angewandte Chemie International Edition* 2003, 42, 3143.

- "A DFT Computational Study on Electrophilic Substitutions upon a-Oxy-substituted Benzylorganolithium Compounds: Lithium Catalysis is the Hidden Piece of the Puzzle". *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 16738.
- "Enantioselective Addition of Trimethylsilyl Cyanide to Aldehydes by Bifunctional BINOLAM-AlCl₃ versus monofunctional BINOL-AlCl₃ Complexes" *Tetrahedron* 2004, 60, 10487.

Processos catalítics en fluxos hipersònics: estudi teòric des de primers principis

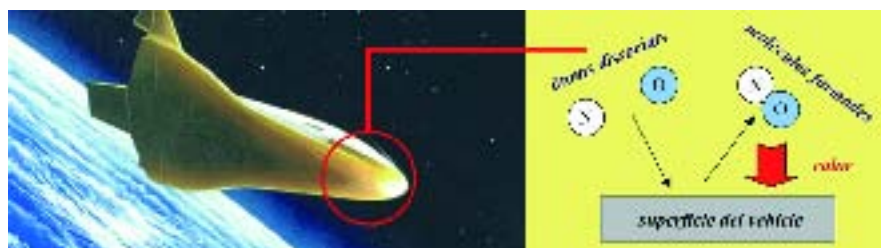
“En un futur proper les simulacions basades en càlculs teòrics, químics i físics permetran entendre i predir les característiques principals dels diferents tipus de processos catalítics.”

L'estudi teòric des de primers principis dels processos gas-superfície és d'interès bàsic per poder entendre bé la catàlisi heterogènia, els processos d'adsorció o bé algunes de les propietats de les superfícies sòlides, essent també d'utilitat en diferents processos industrials (p. ex., automòbils, aeronàutica, microelectrònica, etc.).

En els darrers anys, part de la nostra recerca s'ha centrat en l'estudi teòric dels processos químics que tenen lloc en vols supersònics (≥ 5 Mach) de vehicles espacials en l'atmosfera terrestre (p. ex., el Shuttle americà). En aquests vols es produeixen fluxos multicomponents a altes temperatures amb reaccions químiques tipus gas-gas i gas-superfície. Aquests processos, que tenen lloc en el fluid que envolta el vehicle o sobre la seva superfície, tenen una gran transcendència sobre la calor transferida al vehicle espacial, produint-se en condicions de no-equilibri tèrmic (p. ex., T_{gas} , T_{sup}). Les simulacions de dinàmica de

fluids (CFD) dels processos físics i químics implicats necessiten emprar informació acurada, generalment no accessible experimentalment, raó per la qual cal recórrer a models simples semiempírics. També cal estimar la quantitat de calor transferida al vehicle, que té un sistema de protecció tèrmica habitualment fet en base a materials ceràmics (p. ex., SiC, SiO₂, CC).

emprant càlculs DFT periòdics amb un model d'slab. Així, estem estudiant els processos d'adsorció d'oxigen i nitrogen atòmic sobre β -cristobalita (SiO₂) i α -alúmina (Al₂O₃), que constitueixen les primeres etapes en les reaccions de recombinació atòmica d'O i N sobre aquestes superfícies, a través dels mecanismes tipus Eley-Rideal o Langmuir-Hinshelwood. Per això estem fent un



En aquest context, i en una primera fase, varem realitzar inicialment estudis teòrics d'algunes reaccions elementals en fase gas (p. ex., N + NO) des de primers principis, emprant càlculs *ab initio* d'estructura electrònica de les superfícies d'energia potencial (SEP) més importants, fent estudis cinètics (Teoria Variacional de l'Estat de Transició) i dinàmics (mètode de trajectòries quasiclàssiques i mètode dels paquets d'ona), que han permès arribar generalment a un bon acord amb les dades experimentals disponibles.

En una segona fase hem començat l'estudi teòric d'alguns processos gas-superfície, si bé en aquest cas hem usat la Teoria del Funcional de la Densitat (DFT) per calcular la SEP fonamental,

Reacció de recombinació d'oxigen i nitrogen atòmics sobre la superfície d'un vehicle espacial durant la seva entrada a l'atmosfera terrestre.

ajust analític de la SEP fonamental basada en càlculs DFT per poder fer l'estudi dinàmic del procés de col·lisió d'O sobre β -cristobalita, el qual ens permetrà, per exemple, determinar el coeficient inicial d'*sticking*, entre altres propietats. Més endavant es realitzaran els estudis de reaccions de recombinació atòmica (p. ex., O + O- β -cristobalita) i de reaccions moleculars (p. ex., N + NO- β -cristobalita), cosa que permetrà aportar una valuosa informació a les principals reaccions elementals implicades en els diferents mecanismes totals proposats en els fluxos hipersònics. ■

Cap

Ramón Sayós

Integrants

C. Arasa i P. Gamallo

Període

2002-2004

Nombre de publicacions

13

Hores usades (1,04 %)

CPQ: 21.008

N/V: 1.093

PUBLICACIONS

- "Adsorption of Atomic Oxygen and Nitrogen at β -cristobalite (100): a Density Functional Theory Study". *J. Phys. Chem. B*, 2005. 109, 14954-14964.
- "Quantum Wave Packet Dynamics of the $1^3A'$ N($4S$) + NO ($X^2\Pi$) \rightarrow N₂ ($X^1\Sigma_g^+$) +

O(3P) Reaction". *J. Chem. Phys.* 2003. 119, 7156-7162.

- "Ab Initio Derived Analytical Fits of the two Lowest Triplet Potential Energy Surfaces and Theoretical Rate Constants for the N($4S$) + NO ($X^2\Pi$) system". *J. Chem. Phys.* 2003.

119, 2545-2556.

- "Ab Initio Study of the two Lowest Triplet Potential Energy Surfaces Involved in the N($4S$) + NO ($X^2\Pi$) Reaction". *J. Chem. Phys.* 2003. 118, 10602-10610.

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 comprendre el seu mecanisme d'acció.

La química experimental es troba molt limitada en l'obtenció d'aquesta informació, ja que les espècies a determinar solen tenir un temps de vida massa curt per 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 desenvolupa-

ment d'algorismes de càlcul més eficients, 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) Emmagatzematge d'hidrogen molecular en materials microporosos. Aquests estudis són de gran importància en l'ús d'hidrogen com a font d'energia alternativa. S'han estudiat els llocs de coordinació dels cations Cu^+ en la zeolita Cu-CHA i la seva interacció amb hidrogen molecular. Properament s'analitzaran altres materials porosos i cations metàl·lics.

b) 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 interpretar els experiments d'espectrometria de masses, usats en la seqüenciació de pèptids.

c) Activació de les nucleobases del DNA. S'estan analitzant diferents tipus de processos com ara les transferències protòniques intermoleculares en els parells de bases, la hidròlisi de l'enllaç N-glicosídic, o les reaccions de deaminació. Tots ells participen en processos mutagènics.



Adsorció de H_2 a la zeolita Cu-CHA.

Aquest projecte, encara que de recerca bàsica, podria tenir una gran aplicabilitat pràctica. D'una banda pot ajudar a comprendre quins són els millors materials per l'emmagatzematge d'hidrogen i, de l'altra, pot tenir beneficis directes en el coneixement de processos bioquímics de gran importància. Els càlculs es duen a terme amb mètodes químic quàntics sofisticats i, per tant, atesa la complexitat dels sistemes estudiats, es requereixen sistemes de càlcul massius com aquells de què disposa el CESCO. ■

Cap

Mariona Sodupe

Integrants J. Bertran, A. Oliva, V. Branchadell, L. Rodríguez Santiago, M. Noguera, O. Illa, A. Gil, E. Constantino, A. Rimola, R. Rios i C. Acosta

Període 1996-2004

Nombre de publicacions 65

Hores usades (8,69%)

CPQ: 148.498 h

N/V: 37.594 h

IBM: 157.291 h

Altres: 3.790 h

PUBLICACIONS

- "Interaction of Co^+ and Co^{2+} with Glycine. A Theoretical Study". *J. Phys. Chem. A*, 109, 224, 2005.
- "Peptide Bond Formation Activated by the Interplay of Lewis and Bronsted Catalysts". *Chem. Phys. Lett.*, 408, 295, 2005.
- "Can Cu^+ -exchanged Zeolites Store Molecular Hydrogen? An Ab-initio Periodic Study

Compared with Low Temperature FTIR". *J. Phys. Chem. B*, 108, 8278, 2004.

- "Triplet (π , π , *) Reactivity of the Guanine-Cytosine DNA Base Pair: Benign Deactivation versus Double Tautomerization via Intermolecular Hydrogen Transfer". *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 12770, 2004.
- "Gas Phase Dissociation Energies of Satu-

rated AH_n^+ Radical Cations and AH_n Neutrals (A = Li-F, Na-Cl). Dehydrogenation, Deprotonation and Formation of $\text{AH}_{n-2}^+-\text{H}_2$ Complexes". *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 7461, 2003.

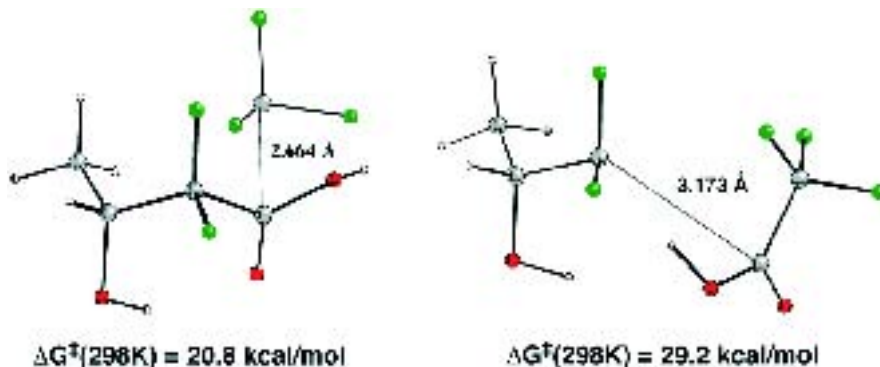
- "Gas Phase Reactivity of Ni^+ with Urea. Mass Spectrometry and Theoretical Studies". *J. Phys. Chem. A*, 107, 9865, 2003.

“Estructura electrònica i reactivitat de l'estat fonamental i dels estats excitats de molècules orgàniques”

“El càlcul mecanoquàntic rigorós de l'estructura electrònica de molècules orgàniques en els estats fonamentals i excitats permet predir la seva reactivitat tèrmica i fotoquímica.”

L'alta velocitat de càlcul que es pot aconseguir avui dia amb els nous processadors de 64 bits, junt amb l'eficient implementació de mètodes mecanoquàntics rigorosos de càlcul de l'estructura electrònica dels àtoms, molècules i sòlids, fan possible en general l'estudi teòric de la reactivitat química amb un grau de fiabilitat acceptable. En el cas concret de les molècules orgàniques, el valor predictiu d'aquest tipus de càlculs és remarcablement gran. Això fa que sigui possible l'estudi des del punt de vista teòric del mecanisme de les reaccions orgàniques amb un grau de fiabilitat alt.

Un dels avantatges principals de l'estudi teòric de la reactivitat és que permet investigar la formació de possibles intermedis de reacció de vida molt efímera (com per exemple radicals lliures, biradicals, complexos ió-molècula neutra, etc.), que difícilment es poden



Estructures de transició calculades per al trencament dels enllaços CO-CF₃ i CO-CF₂ de l'intermedi tetraèdric format en l'addició de l'aníó HO a la 1,1,1,3,3-pentafluoro-4-hidroxipentan-2-ona.

detectar amb experiments de captura emprant tècniques espectroscòpiques. Els càlculs mecanoquàntics són fonamentals per determinar l'estructura electrònica i la reactivitat d'aquestes espècies.

Un altre tipus de reaccions orgàniques en que l'estudi experimental del seu mecanisme de reacció presenta grans dificultats són les reaccions fotoquímiques. L'estudi teòric d'aquestes reaccions comporta el càlcul mecano-quàntic de l'estructura electrònica d'estats excitats, la qual cosa només es pot fer de forma rigorosa emprant mètodes multiconfiguracionals que tenen un cost computacional molt elevat. Malgrat aquesta dificultat computacional, el valor predictiu dels resultats d'aquests càlculs multiconfigu-

racionals és molt valuós per als químics que treballen experimentalment en el camp de la fotoquímica orgànica.

En aquest projecte es pretén estudiar computacionalment l'estructura electrònica dels estats electrònics fonamental i/o excitats de menor energia de diverses molècules orgàniques per poder predir la seva reactivitat i elucidar els mecanismes de les reaccions adiabàtiques i no adiabàtiques que poden tenir lloc en les superfícies d'energia potencial associades a aquests estats.

Cal destacar que les molècules i les reaccions que s'estudien en aquest projecte tenen un interès real pels grups de recerca en química orgànica experimental. En el passat recent, la col·laboració del nostre grup de recerca en química teòrica amb grups de recerca experimentals ha donat lloc a resultats de gran rellevància que han estat publicats en revistes científiques de química interdisciplinària amb un alt impacte. ■

Cap

Albert Solé

Integrant

S. Olivella

Període

1996-2004

Nombre de publicacions

56

Hores usades (1,54%)

CPQ: 15.564 h

N/V: 22.301 h

IBM: 23.682 h

PUBLICACIONS

- “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 For-

matation of a Loosely Bound Radical-Dioxygen Complex”. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, 2003, p. 10641-10650.

- “Mechanism of the Hydrogen Transfer from OH Group to Oxygen-Centered Radicals: Proton-Coupled Electron-Transfer versus Radical Hydrogen Abstraction”. *Chem. Eur. J.*, vol. 10, 2004, p.3404-3410.

- “Unimolecular Decomposition of β -Hydroxyethylperoxy Radicals in the HO \cdot -Initiated Oxidation of Ethene: A Theoretical Study”. *J. Phys. Chem. A.*, vol. 108, 2004, p. 11651-11663.
- “New Selective Haloform-type Reaction Yielding 3-Hydroxy-2,2-difluoroacids: Theoretical Study of the Mechanism”. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, 2005, p. 2620-2627.

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 es basa 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), en medis heterogenis (macromolècula/dissolució, elèctrode/dissolució), i en medis de difusió restringida (*crowding molecular*) com és el cas de l'interior de les cèl·lules.

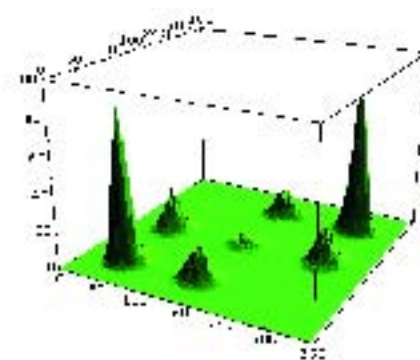
Els objectius i la metodologia són els següents:

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 estat líquid. S'estudien casos significatius de líquids purs i de dissolucions que permeten establir quin paper juguen els diferents tipus de forces intermoleculars en aquest

procés. És d'especial interès esbrinar la importància de les forces de polarització i també els efectes de l'enllaç pont d'hidrogen en els líquids on aquest és present. S'apliquen les tècniques de simulació Monte Carlo i de dinàmica molecular mitjançant programes elaborats pel propi grup. També s'efectuen càlculs mecanoquàntics per obtenir les superfícies d'energia conformacional de les molècules no rígides i per calcular l'energia de la primera esfera de solvatació.

b. Estudi de models de complexació d'interès ambiental i/o fisiològic. L'objectiu és l'elaboració de models que permetin explicar els processos de complexació macromolècula/l·ligand tant en sistemes aquàtics naturals, on l'especiació de metalls pesants hi juga un paper primordial, com en medis fisiològics on la complexació l·ligand-proteïna és clau per poder descriure i/o modelar les principals rutes metabòliques. Per realitzar aquest estudi s'ha desenvolupat un formalisme termodinàmic tant macroscòpic com microscòpic/estadístic on és clau el concepte d'heterogeneïtat i on, per les tècniques experimentals emprades, cal resoldre un sistema d'equacions de reacció-difusió acoblades a problemes de convecció i adsorció sobre superfícies (elèctrodes). Per a 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.



Freqüència relativa de les conformacions de la molècula de dicloropropà en aigua obtinguda de simulacions Monte Carlo.

L'estudi es basa en la caracterització del procés de formació i creixement de dipòsits en superfícies el·lectròdiques. 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 Monte Carlo que mitjançant la descripció del comportament microscòpic de la dissolució i l'elèctrode permeten monitoritzar tot el procés d'agregació i creixement.

d. Estudi de processos en medis de difusió restringida. Es tracta d'estudiar l'efecte de la difusió de substàncies en medis d'elevada densitat, com és el cas del citoplasma cel·lular (*crowding molecular*), en les cinètiques de reacció enzimàtiques. S'utilitzen tècniques de simulació Monte Carlo i de Dinàmica Browniana per veure el caràcter fractal (cinètica no clàssica) de la catalisi enzimàtica. ■

Cap

Eudald Vilaseca

Integrants

F. Mas, J. L. Garcés, S. Madurga i F. Ortega

Període

1999-2004

Nombre de publicacions

23

Hores usades (0,75%)

CPQ: 8.797 h

N/V: 11.477 h

IBM: 9.881 h

PUBLICACIONS

- "Free Energy and Entropy Calculations in the Conformational Equilibrium of 1,2-Dichloroethane in Water". *Chem. Phys. Lett.*, 406 (2005) 409-414.
- "Voltammetry of Heterogeneous Labile Metal-macromolecular Systems for any Ligand-to-metal Ratio. Part IV. Binding Curve from

the Polarographic Wave". *J. Electroanal. Chem.*, 577 (2005) 311-321.

- "Solvent Effect on Conformational Equilibrium of 1,2-Dichloroethane in Water. The Role of Solute Polarization". *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 8439-8447.
- "Brownian Dynamics Simulation of Nuclea-

tion and Growth Processes at Electrode Surfaces: Instantaneous Nucleation". *J. Electroanal. Chem.*, 569 (2004) 95-109.

- "Affinity Distribution Functions in Multicomponent Heterogeneous Adsorption. Analytical Inversion of Isotherms to Obtain Affinity Spectra". *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 9266-9276.



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

“Aplicuem 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.”

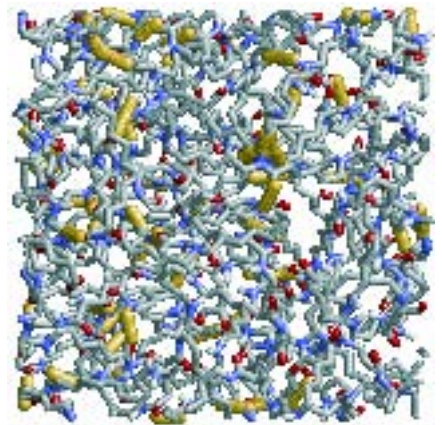
Un dels objectius de la ciència i l’enginyeria dels materials és la predicció de les propietats dels productes manufacturats amb plàstics partint de la composició i morfologia de les molècules constituents i de les condicions a les quals han estat sotmesos durant el seu processament. El mètode tradicional per descriure el comportament complex d’aquests materials fa ús únicament de la mecànica del medi 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. ■



Model del niló 6 en estat amorf ($\rho = 1.083 \text{ g/cm}^3$) obtingut mitjançant algorismes de generació i relaxació desenvolupats pel grup. Els ponts d’hidrogen entre grups a mida veïns s’indiquen en groc.

Cap

Carles Alemán

Integrants

D. Curcó, J. Casanovas, D. Zanuy,
F. Rodríguez-Ropero, C. Ocampo

Període

2003-2004

Nombre de publicacions

22

Hores usades (2,41%)

CPQ: 1.137 h

N/V: 47.900 h

IBM: 46.408 h

Altres: 983 h

PUBLICACIONS

- “Thermal Stability of the Secondary Structure of Poly(α ,L-glutamate) in Self-Assembled Complexes as Studied by Molecular Dynamics in Chloroform Solution”. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 704.
- “Impact of the Solvent on the Conformational Isomerism of Calix[4]arenes: A Study Based on Continuum Solvation Models”. *J. Org. Chem.* 2004, 69, 951.
- “Theoretical Investigation of the 3,4-Ethyle-

nedioxythiophene Dimer and Unsubstituted Heterocyclic Derivatives”. *J. Phys. Chem. A.* 2004, 108, 1440.

- “Theoretical Strategy to Provide Atomistic Models of Comblike Polymers: A Generation Algorithm Combined with Configurational Bias Monte Carlo”. *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 9744.
- “Generation-Relaxation Algorithms to Construct Representative Atomistic Models

of Amorphous Polymers: Influence of the Relaxation Method”. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 20331.

- “Unusually High Pyramidalization Geometry of the Bicyclic Amide Nitrogen in a Complex 7-Azabicyclo[2.2.1]heptane Derivative: Theoretical Analysis Using a Bottom-up Strategy”. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 11836.

Dinàmica molecular dels complexos d'inclusió: ciclodextrines i rotaxans

“Els rotaxans poden ser els xips del futur”

Els complexos d'inclusió són estructures supramoleculares en les quals una espècie, anomenada *host*, acull una altra, anomenada *guest*, que es mantenen unides per forces intermoleculares. Aquestes darreres paraules tenen una importància cabdal ja que si es considera que la unió metall-ligand existent en els compostos de coordinació és una força intermolecular, tots els compostos de coordinació seran, doncs, estructures supramoleculares.

Moltes de les estructures supramolecular estan formades per associació d'espècies neutres. Les ciclodextrines (CDs), oligòmers cíclics de diverses unitats de α -D-glucopiranosid (1,4) enllaçades, i els rotaxans són dues de les estructures més abundants en aquesta àrea de

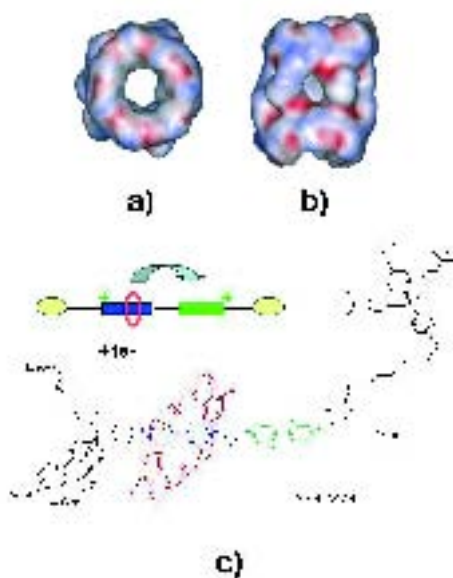
la química. Les CDs formen complexos d'inclusió amb altres espècies orgàniques, normalment neutres. Els rotaxans són molècules (no supramolècules) formades per dues unitats (un macrocicle i una cadena lineal) unides mecànicament. Aquest fet, l'enllaç mecànic, és el que fa que malgrat els rotaxans siguin molècules, es pugui considerar que les interac-

cions existents entre el macrocicle i la cadena lineal siguin de la mateixa naturalesa que les existents en les supramolècules: intermoleculares. A més, els rotaxans són sistemes basats en la lògica binària.

El nombre d'àtoms (uns 300) que componen aquestes estructures i l'elevat nombre d'àtoms amb els quals es treballa quan s'inclou un model de solvatació explícit (uns 3000-5000) imposa l'ús de mètodes de càlcul basats en la mecànica clàssica per estudiar les seves estructures amb un preu i velocitat raonables.

Tres punts són importants en l'estudi d'aquestes supramolècules: l'estequirmetria, 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.

La química computacional, i en concret la dinàmica molecular, ens ofereix cobrir totes les possibilitats en un únic treball. La combinació de tècniques experimentals (com ara l'RMN que ens permet concloure l'existència de la inclusió) amb els càlculs teòrics és una eina molt poderosa en l'estudi d'aquests complexos, tant pel que fa a l'aspecte estructural com pel que fa a la comprensió de les forces conductores dels processos (inclusió en les CDs o salt entre estacions en els rotaxans). ■



a) Visió superior d'un carcerand derivat de la beta-ciclodextrina; b) Visió lateral del mateix carcerand; c) Esquema d'un [2]rotaxà en el qual el macrocicle canvia la seva posició en reduir-se (moviment esquematitzat per una fletxa de color verd).

Cap

Carles Jaime

Integrants

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

Període

1995-2004

Nombre de publicacions

30

Hores usades (0,90%)

CPQ: 16.289 h

N/V: 18.805 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 Pseudorotaxanes by Molecular Dynamics and Free Energy Perturbation Simulations". *J. Org. Chem.*, vol. 68, 2003, p. 1539-1546.
- "Shuttling Process in [2]Rotaxanes. Mode-

- ling by Molecular Dynamics and Free Energy Perturbation Simulations". *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, 2003, p. 7582-7588.
- "Insights into the Structures of Large-Ring Cyclodextrins through Molecular Dynamics Simulations in Solution". *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, 2004, p. 6261-6274.

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.”

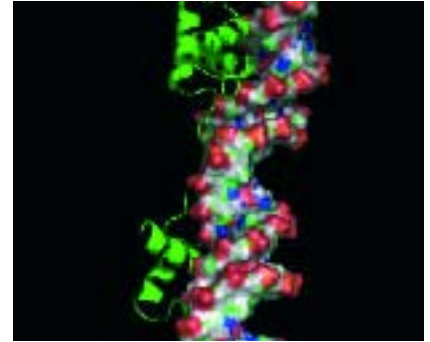
El nostre objectiu principal és la comprensió de les bases físiques i químiques dels processos que tenen lloc en els sistemes biològics. Aquest objectiu cobreix una àmplia varietat de fenòmens, que van des de l'organització del material genètic fins al mecanisme d'acció d'enzims o el plegament de les 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 la seva 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 hèlix d'ADN (paral·leles i antiparal·leles), les tètrades 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 a la predicció del caràcter patològic de mutacions puntuals, la caracterització de



Simulació d'un fragment de DNA de 28 parells de bases amb pax6, un factor de transcripció proteic, usant tècniques de dinàmica molecular.

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, C. Ferrer, M. Rueda, J. Muñoz, A. Bidon, I. Soteras, A. Pérez, A. Noy, T. Meyer, O. Huertas, O. Carrillo, I. Párraga, I. Marchán, I. Sánchez, L. Zamacola, J. F. Recio, D. Piedra, D. Talavera i R. Goñi

Període 1991-2004

Nombre de publicacions 143

Hores usades (7,50%)

CPQ: 93.177 h
 N/V: 84.861 h
 IBM: 121.485 h
 Altres: 398 h

PUBLICACIONS

- "Unique Tautomeric Properties of Isoguanine". *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 154-164.
- "Theoretical Study of the Guanine-6-Thio-guanine Substitution in Duplexes, Triplexes and Tetraplexes". *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 14642-14650.

- "Theoretical Study of the Truncated Hemoglobin HbN: Exploring the Molecular Basis of the NO Detoxification Mechanism". *J. Am. Chem. Soc.* (2005), 127, 4433-4444.
- "Structure, Recognition Properties, and Flexibility of the DNA:RNA Hybrid". *J. Am. Chem.*

Soc. (2005), 127, 4910-4920.

- "Nature of Minor-Groove Binders-DNA Complexes in the Gas Phase". *J. Am. Chem. Soc.* (2005), 127, 11690-11698.

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 aplica eines bioinformàtiques, com alineament múltiple de seqüència, mètodes estadístics, recerques

en bases de dades, gràfics moleculars, 3D-QSAR, i simulacions de dinàmica molecular, per al disseny molecular de lligands i per estudiar les relacions estructura-funció de receptors acoblats a proteïnes G. Aquests receptors són la quarta família més nombrosa en el genoma humà amb més de 1000 seqüències i la diana farmacològica del 50% dels fàrmacs usats clínicament.

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 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. ■

Cap

Leonardo Pardo

Integrants

M. Campillo, X. Deupi, N. Doelker, J. Opacic i I. Rodríguez

Període

1995-2003

Nombre de publicacions

29

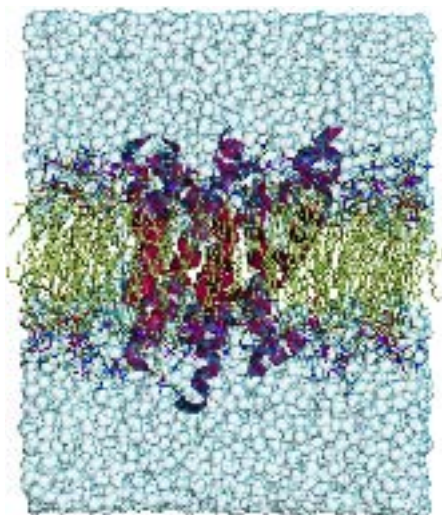
Hores usades (2,31%)

CPQ: 27.174 h

N/V: 63.715 h

IBM: 1.168 h

Altres: 323 h



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 vermell), 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.

PUBLICACIONS

• “Dihydro- β -agarofuran Sesquiterpenes as Inhibitors of the Multidrug-Resistance Phenotype”. *J. Med. Chem.* 2004. 47, 576-587

• “Ser and Thr Residues Modulate the Conformation of Pro-kinked α -helices”. *Biophys. J.* 2004. 86, 105-115.

• “Modulation of Ligand Selectivity Associated with Activation of the FSH Receptor”. *Mol.*

Endocrinol. 2004. 18, 2061-2073.

• “A Molecular Dissection of the Glycoprotein Hormone Receptors”. *Trends Biochem. Sci.* 2004. 29, 119-126.

• “Computational Simulation of Ligand-Receptor Interaction of 5-HT_{1A}R Agonists”. *J. Med. Chem.* 2005. 48, 2548-2558.

• “Linking Ligand Binding to Activation of the

Histamine H1 Receptor”. *Nature Chem. Biol.*, 1, 98-103 (2005).

• “An Activation Switch in the Rhodopsin Family of G Protein Coupled Receptors”. *J. Biol. Chem.*, 280, 17135-17141 (2005).

• “A Three-Dimensional Pharmacophore Model for 5-HT₆ Receptor Antagonists”. *J. Med. Chem.*, 48, 4216-4219 (2005).



Anàlisi computacional de biomolècules

“L’ús de tècniques de simulació, des de microscòpiques a macroscòpiques, per entendre el funcionament dels processos on participen biomolècules.”

El projecte té com a objectiu general la modelització mitjançant mètodes computacionals de sistemes moleculars d’interès biològic.

Aquests processos són molt variats i els nostres estudis van des de la comprensió a nivell microscòpic de l’origen de la reactivitat enzimàtica, o les interaccions moleculars, fins a la modelització de xarxes de regulació gènica en sistemes multicel·lulars.

En particular, hem usat els recursos de supercomputació en camps tan diversos com l’estudi de la reactivitat enzimàtica en selenoproteïnes i en GTPases, els mecanismes de regulació de l’activitat enzimàtica mitjançant interacció de proteïnes en el cas d’enzims que hidrolitzen GTP i ATP la caracterització mitjançant potencials d’interacció molecular del centre d’unió de la transcriptasa inversa del virus de la sida a diversos inhibidors,

la simulació del potencial químic en canals iònics o la simulació mitjançant extensos sistemes d’equacions diferencials del procés de diferenciació cel·lular durant el desenvolupament de la placoda òtica en vertebrats i la seva relació amb la xarxa de regulació gènica subjacent. De fet, un dels camps de màxim interès en els propers mesos és la integració de dades d’expressió gènica temporal provinents essencialment de micromatrius de DNA i d’experiments ChIP-on-chip en els nostres models macroscòpics.

Per tal de poder assolir aquests objectius, el grup ha treballat de forma especial en el desenvolupament de noves eines de simulació (<http://diana.imim.es/software.php>). En concret, tres grans paquets de programari propi (i en dos casos de codi lliure) s’han instal·lat i utilitzat en les màquines del CESCA. El primer programa, MIP-Sim va ser desenvolupat a la fi de la dècada dels 90 i ha estat revisat i actualitzat profundament en els darrers anys. MIPSim, escrit en Fortran77, consisteix en un conjunt de programes per a l’anàlisi de la similitud molecular entre molècules basat en camps d’interacció molecular.

El segon paquet desenvolupat, el programa Adun, constitueix una peça



Caracterització de la interfície d’unió entre CDK2 i Ciclina A en funció de l’estabilitat dels residus implicats.

clau en la majoria dels projectes de simulació microscòpica del grup. El programa, desenvolupat en C i Objective C, treu el màxim profit de les capacitats del segon llenguatge per tal de construir un marc general on altres investigadors puguin implementar de forma senzilla els mòduls que desenvolupin.

Finalment, el programa ByoDyn, escrit en Python, suposa un embolcall adient per a la interacció del biòleg experimental amb el programari de càlcul, per tal de testejar els seus models macroscòpics de processos dinàmics en xarxes metabòliques, de proteïnes o de regulació gènica. ■

Cap Jordi Villà i Freixa

Integrants M. Barbany, A. Nonell, M. Johnston, A. L. Garcia-Lomana, A. Kareem Khan, J. C. Corchado (Universidad de Extremadura), i F. Sanz.

Visitants: G. Caltabiano (Universit  di Catania), G. de Fabritiis (University College London) i A. Obarska (International Institute of Molecular and Cell Biology, Polònia)

Període 1992-2004

Nombre de publicacions 26

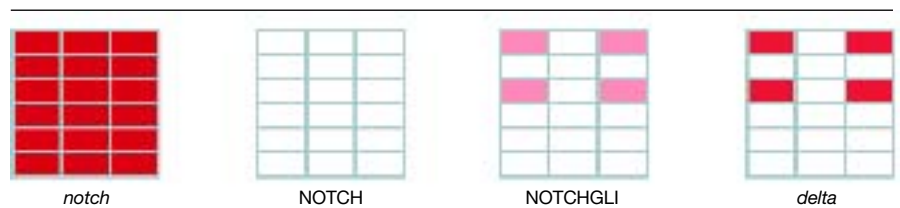
Hores usades (1,62%)

CPQ: 23.479 h

N/V: 16.083 h

IBM: 24.664 h

Altres: 647 h



Simulació de l’estat estacionari del procés de formació de patró en el desenvolupament de la placoda òtica en pollet.

PUBLICACIONS

- “The Role of Residue Stability in Transient Protein-Protein Interactions Involved in Enzymatic Phosphate Hydrolysis. A Computational Study”. *Proteins: Structure, Function and Bioinformatics*, 2005, in press.

- “Framework Based Design of a New all-Purpose Molecular Simulation Application: The Adun Simulator”. *J. Comp. Chem.*, 2005, 26, 1647-1659.
- “Towards a MIP-Based Alignment and Docking in Computer-aided Drug Design”.

Proteins: Structure, Function and Bioinformatics, 2004, 56, 585-594.

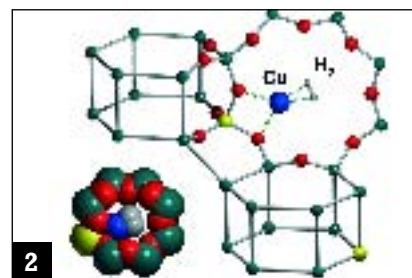
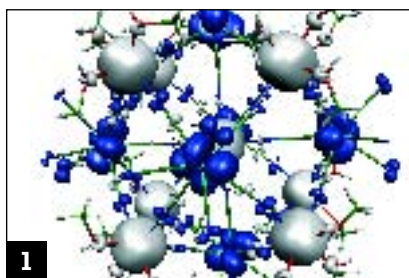
- “On the Generation of Catalytic Antibodies by Transition State Analogs”. *ChemBioChem*, 2003, 4, 277-285.

Els 10 projectes de més consum

Des del 1996 a la fi del 2004

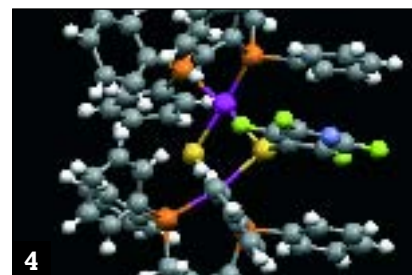
1. Estructura electrònica de molècules i sòlids inorgànics

Santiago Álvarez (UB, 11%)



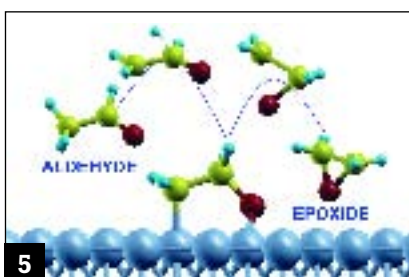
2. Estructura i reactivitat de complexos amb metalls de transició: aplicacions en química ambiental i en sistemes d'interès bioquímic

Mariona Sodupe (UAB, 9%)



3. Reconeixement molecular

Modesto Orozco (UB, 8%)

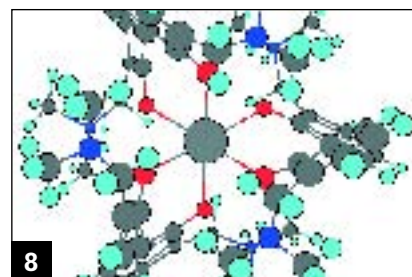
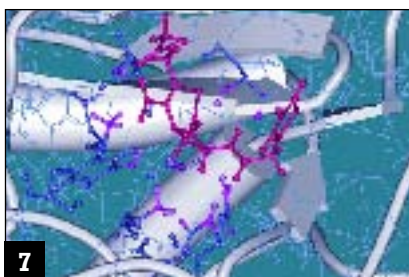


4. Modelització molecular de sistemes amb metalls de transició

Agustí Lledós (UAB, 7%)

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

Francesc Illas (UB, 7%)

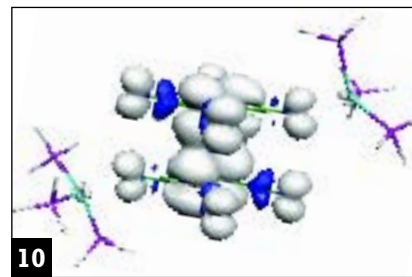
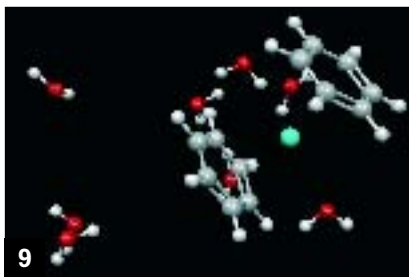


6. Des de la Química Molecular fins la Biologia Molecular: alguns fenòmens deguts a la dinàmica dels nuclis

Josep Maria Lluch (UAB, 7%)

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

Francisco Muñoz (UIB, 6%)



8. Estudi i disseny de processos catalítics enantioselectius

José M. Saà (UIB, 4%)

9. Dinàmica de reaccions químiques elementals

Antoni Aguilar (UB, 4%)

10. Enginyeria de cristalls moleculars d'interès tecnològic

Juan José Novoa (UB, 3%)

Edita



Gran Capità, 2-4
08034 Barcelona
Tel. 93 205 6464
Fax: 93 205 6979
<http://www.cesca.es>
teraflop@cesca.es

Patrocina



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
Universitat Ramon Llull
CSIC

Amb el suport



TERAFLOP

DIRECTOR
Miquel Huguet
COORDINACIÓ
Teresa Via
REDACCIÓ
Elisabeth Martí
Silvia Salgado
COL·LABORACIÓ
Glòria Fontova (TERMCAT)
DISSENY I PRODUCCIÓ
Subirà-Associats.com