

**ESTUDI TEÒRIC DE  
L'ACTIVITAT ENZIMÀTICA  
DE L'ANHIDRASA  
CARBÒNICA**

MEMÒRIA PRESENTADA PER EN MIQUEL SOLÀ I PUIG PER OPTAR  
AL GRAU DE DOCTOR EN CIÈNCIES QUÍMIQUES

Abril de 1991



## **CAPITOL 3**

# **RESULTATS I DISCUSSIO**

**CAPITOL 4**

**CONCLUSIONS**



*PRIMERA* S'ha dut a terme en primer lloc un estudi metodològic per tal d'eleger un model de centre actiu de la CA amb el qual treballar. S'ha vist que el  $Zn^{+2}$  no és substituïble per altres dications metàl·lics i que la consideració dels lligands coordinats al  $Zn^{+2}$  és essencial per a una bona descripció dels processos que tenen lloc en el centre actiu. Així mateix, la introducció de l'efecte de l'entorn és fonamental per assolir descripcions més realistes de les reaccions. Això ha portat a escollir com a model de centre actiu el  $(NH_3)_3Zn^{II}(H_2O)$ , donat que permet recollir els efectes més importants produïts pels lligands, i la seva mida fa possible la realització de càlculs de tipus *ab initio*. A més s'ha trobat indispensable que la base de càlcul utilitzada representi com a mínim a un nivell doble- $\zeta$  les capes de valència del metall i dels àtoms més implicats en les reaccions.

*SEGONA* La transferència d'un protó de l'aigua coordinada al  $Zn^{+2}$  que porta a la generació de l'espècie catalíticament activa  $EZn^{II}(OH^-)$ , es veu catalitzada en presència d'un catió  $Zn^{+2}$ . La catàlisi es deu a la suma d'efectes de tipus electrostàtic i d'àcid de Lewis produïts pel dicatió. La comparació de les barreres obtingudes indica que és poc probable que el receptor final del protó sigui una molècula d'aigua del centre actiu, donat que la barrera energètica per a aquesta transferència és massa elevada. Cal un grup receptor del protó més bàsic que dongui la 'driving-force' necessària per a la transferència. Aquest paper el podria molt bé assumir el grup His-64.

*TERCERA* En l'estudi preliminar de la reacció d'hidratació del  $CO_2$  per una molècula d'aigua, s'ha vist que el paper del  $Zn^{+2}$  és redistribuir la càrrega en el  $CO_2$  per polarització del seu núvol electrònic. L'augment de la càrrega positiva sobre el carboni i de la negativa sobre un dels oxígens deixa la molècula activada per al posterior atac nucleofílic de l'aigua. La modelació dels efectes del dicatió per camps elèctrics uniformes ha mostrat que un camp elèctric de 0.04

au d'intensitat presenta efectes catalítics similars als del  $Zn^{+2}$  per a la reacció directa, però no pas per a la inversa. Una anàlisi mitjançant una funció d'ona d'enllaç de valència dels pesos de les estructures ressonants més importants del  $CO_2$  en presència de camps elèctrics uniformes ens ha permès veure com aquests activen la molècula de  $CO_2$  en augmentar el pes de l'estructura  $O = C^+ - O^-$ .

*QUARTA* L'estudi del mecanisme de Lipscomb amb el model  $(NH_3)_3Zn^{II}(OH^-)$  dóna una barrera per a la reacció directa d'hidratació del  $CO_2$  de 42.6 kcal/mol al nivell SCF. Aquesta barrera es redueix en 6.2 kcal/mol quan s'introdueix l'energia de correlació electrònica al nivell MP2, i en 6.3 kcal/mol quan es consideren els efectes provocats per un entorn d' $\epsilon=78.36$ . Quan s'incorpora una molècula d'aigua addicional a la descripció del centre actiu, s'obté una reducció de 23.6 kcal/mol en la barrera de reacció directa per al mecanisme de Lipscomb. Aquesta aigua actua com a catalitzador bifuncional i participa activament en la reacció. En l'estat de transició es forma un anell de sis membres que estabilitza la transferència protònica intramolecular necessària en el mecanisme de Lipscomb. Quan es consideren els efectes d'un entorn d' $\epsilon=78.36$ , aquesta barrera es redueix també en 6.3 kcal/mol.

*CINQUENA* La hidratació del  $CO_2$  segons el mecanisme de Lindskog, estudiada amb el model  $(NH_3)_3Zn^{II}(OH^-)$ , dóna una barrera de només 2.2 kcal/mol al nivell SCF. L'energia de correlació electrònica calculada al nivell MP2 augmenta aquesta barrera fins a 8.0 kcal/mol. L'efecte d'un entorn d' $\epsilon=78.36$  la disminueix en 2.5 kcal/mol.

*SISENA* Les barreres energètiques obtingudes per a les reaccions directa i inversa de formació del  $(NH_3)_3Zn^{II}(HCO_3^-)$  segons els mecanismes de Lipscomb i Lindskog, quan s'hi han considerat els efectes de correlació electrònica i del medi, són ambdues petites i del mateix ordre. Els millors valors, de 5.5 kcal/mol per al

mecanisme de Lindskog i de 6.7 kcal/mol per al de Lipscomb, són compatibles amb el valor màxim permès des d'un punt de vista experimental, que és de 10 kcal/mol. Això fa pensar que la reacció d'hidratació del  $\text{CO}_2$  en la CA es pot donar perfectament per les dues vies. Les fluctuacions de l'entorn, i en especial de la molècula d'aigua que ajuda a la transferència protònica en el mecanisme de Lipscomb, poden ésser decisives perquè la reacció es desenvolupi per una via o altra.

*SETENA* L'enllaç d'anions als complexos tetracoordinats del  $\text{Zn}^{+2}$  és més fort que l'enllaç de lligands neutres. Aquests anions estabilitzen l'estructura de *tbp* quan es situen en posicions equatorials. Si es situen en posicions axials es formen complexos pentacoordinats poc estables. La formació d'enllaços d'hidrogen intramoleculars és un factor addicional d'estabilització de la coordinació d'aquests anions com a cinquè lligand. Els complexos pentacoordinats de  $\text{Zn}^{+2}$  amb dos lligands aniònics són poc estables, inclús quan aquests anions estan situats en posicions equatorials. La càrrega sobre l'àtom de zinc es manté força constant en tots els complexos tetra- i pentacoordinats estudiats, i no canvia massa en variar la càrrega total del complex o el seu número de coordinació.

*VUITENA* La inhibició aniònica de la CA té lloc per l'augment de l'energia de desprotonació de l'aigua coordinada al  $\text{Zn}^{+2}$ , que es produeix quan aquests anions es coordinen al metall en el centre actiu de l'enzim. L'augment del  $\text{pK}_a$  de l'aigua coordinada suposa una disminució de la concentració de l'espècie activa  $\text{EZn}^{\text{II}}(\text{OH}^-)$ , la qual cosa bloqueja el cicle catalític. La inclusió dels efectes de solvatació provoca la reducció de totes les energies d'enllaç, i permet obtenir valors de les energies de desprotonació més compatibles amb els valors experimentals de  $\text{pK}_a$ 's coneguts.

*NOVENA* S'ha comprovat que els complexos pentacoordinats amb bicarbonat i aigua són espècies estables. Aquests complexos presenten una estructura de *tbp* un xic

distorsionada. Es d'esperar que en el procés de bescanvi de  $\text{HCO}_3^-$  per  $\text{H}_2\text{O}$  es formin espècies pentacoordinades. Ha estat descartat en canvi que l'eliminació del bicarbonat es faci a través d'una transferència protònica intramolecular amb formació de l'espècie  $\text{EZn}^{\text{II}}(\text{OH}^-)$  i eliminació d'un  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

*DESENA* Els resultats porten a considerar que el bescanvi d' $\text{HCO}_3^-$  per l' $\text{H}_2\text{O}$  en la CA es produeix en primer lloc per coordinació de l'aigua, i seguidament té lloc la desprotonació d'aquesta aigua que facilita la sortida del  $\text{HCO}_3^-$ . Hi ha dos efectes contraposats en aquest procés. Per una part, la presència de l'anió hidroxil format afavoreix l'eliminació del  $\text{HCO}_3^-$ , però per una altre part el bicarbonat coordinat dificulta la desprotonació. En l'estudi del procés de bescanvi és indispensable la consideració dels efectes de l'entorn per assolir valors energètics compatibles amb els experimentals.

*ONZENA* En aquesta Tesi s'ha fet el primer estudi *ab initio* complet del mecanisme d'actuació i inhibició de l'anhidrasa carbònica. Dels resultats se n'ha proposat un mecanisme catalític global que consta dels següents pasos: a) generació de l'espècie catalíticament activa  $\text{EZn}^{\text{II}}(\text{OH}^-)$  per transferència protònica cap a la His-64; b) aproximació del  $\text{CO}_2$  al centre actiu i activació del substrate per efecte del metal.loenzim; c) formació del  $\text{EZn}^{\text{II}}(\text{HCO}_3^-)$  que pot tenir lloc indistintament per dos camins diferents (mecanismes de Lipscomb i Lindskog); d) coordinació d'una molècula d'aigua al metall i formació d'un complex pentacoordinat *tbp*; e) Desprotonació de l'aigua coordinada al  $\text{Zn}^{+2}$  en aquest complex pentacoordinat; f) eliminació de l' $\text{HCO}_3^-$  i regeneració de l'espècie catalíticament activa  $\text{EZn}^{\text{II}}(\text{OH}^-)$ .



# Llista de figures

1	Esquema del centre actiu de la CA. [80] . . . . .	31
2	Esquema dels passos generals de reacció en la CA. . . . .	41
3	Mecanismes de Lindskog i Lipscomb per a la formació de $\text{HCO}_3^-$ . . .	42
4	Mecanisme de protonació i desprotonació en el centre actiu de la CA, proposat per Pocker i Janjić. [124] . . . . .	46
5	Estructures optimitzades dels intermedis de la transferència protònica obtingudes amb la base 3-21G(d,f): a) $\text{Zn}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_2$ ; b) $\text{Be}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_2$ ; i c) $\text{Mg}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_2$ . . . . .	148
6	Estructures dels estats de transició i vector de transició per a la trans- ferència protònica calculats amb la base 3-21G(d,f): a) $\text{Zn}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_2$ ; b) $\text{Be}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_2$ ; i c) $\text{Mg}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_2$ . . . . .	151
7	Perfils de reacció per a la transferència protònica en els sistemes $\text{M}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_2$ i en el $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ obtinguts amb la base 3-21G(d,f): a) $\text{M}=\text{Be}$ ; b) $\text{M}=\text{Zn}$ ; c) $\text{M}=\text{Mg}$ ; i d) $\text{M}=\text{H}$ . $R_c$ en Å i $\Delta E$ en kcal/mol. . . . .	154
8	Dibuix de la diferència de densitat electrònica entre el dímer d'aigua optimitzat, i la mateixa estructura quan s'ha situat una càrrega dipos- sitiva a 1.4 Å. Els valors negatius estan representats mitjançant línies ratllades, i els positius amb línies contínues. • indica la situació de la càrrega dipositiva. . . . .	157

- 9 Perfils energètics per a la transferència protònica en els sistemes càrrega dipositiva-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, obtinguts amb la base 3-21G(d,f) per a diferents distàncies càrrega-oxigen: a) d=1.4 Å; b) d=1.6 Å; i c) d=1.9 Å. R<sub>c</sub> ve donada en Å i ΔE en kcal/mol. . . . . 158
- 10 Estructures optimitzades per a l'intermedi i l'estat de transició del sistema (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+2</sup> obtingudes amb la base 3-21G. . . . . 172
- 11 Estructures optimitzades amb el mètode AM1 per a l'intermedi i l'estat de transició del sistema (ImH)<sub>3</sub>Zn(H<sub>2</sub>O)(ImH)<sup>+2</sup>. . . . . 180
- 12 Perfils energètics per a l'espècie Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+2</sup> amb la base 3-21G i per al complex (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+2</sup> amb les bases 3-21G, 3-21G(d,f)//3-21G i 3-21G en un medi d'ε=78.36. . . . . 187
- 13 Perfils energètics al nivell AM1 per a les espècies (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+2</sup>, (ImH)<sub>3</sub>Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+2</sup>, i (ImH)<sub>3</sub>Zn(H<sub>2</sub>O)(ImH)<sup>+2</sup>. També s'hi inclou el perfil 3-21G per al sistema (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+2</sup>. . . . . 189
- 14 Geometries optimitzades de l'intermedi i estat de transició de la reacció CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalitzada per Zn<sup>+2</sup>. . . . . 199
- 15 Geometria optimitzada de l'intermedi resultant de la interacció inicial entre el (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Zn<sup>II</sup>(OH<sup>-</sup>) i el CO<sub>2</sub>, obtinguda amb la base pseudo. . . . . 206
- 16 Mapa de densitat electrònica de l'intermedi en el pla format pel grup hidroxil i el CO<sub>2</sub>. ● indica un punt crític d'enllaç. . . . . 207
- 17 Geometria optimitzada de l'estat de transició de la reacció d'hidratació del CO<sub>2</sub> en la CA segons el mecanisme de Lipscomb, obtinguda amb la base pseudo. . . . . 212
- 18 Mapa de densitat electrònica de l'estat de transició segons el mecanisme de Lipscomb en el pla format pel grup hidroxil i el CO<sub>2</sub>. ● indica un punt crític d'enllaç. x indica un punt crític d'anell. . . . . 213

19	Principals components, en coordenades internes, del vector de transició de la reacció d'hidratació del $\text{CO}_2$ en la CA, obtingudes amb la base pseudo. . . . .	215
20	Geometria optimitzada del producte de la reacció d'hidratació del $\text{CO}_2$ en la CA, obtinguda amb la base pseudo. . . . .	217
21	Geometria optimitzada de l'intermedi inicial de la reacció d'hidratació del $\text{CO}_2$ en la CA, obtinguda amb la base 3-21G, per al model de centre actiu que incorpora una molècula d'aigua addicional. . . . .	223
22	Geometria optimitzada de l'estat de transició de la reacció d'hidratació del $\text{CO}_2$ en la CA, obtinguda amb la base 3-21G, segons el mecanisme de Lipscomb amb el model de centre actiu que incorpora una molècula d'aigua addicional. . . . .	226
23	Vector de transició en coordenades internes de l'estat de transició de la reacció d'hidratació del $\text{CO}_2$ en la CA, obtingut amb la base 3-21G, segons el mecanisme de Lipscomb amb el model de centre actiu que incorpora una molècula d'aigua addicional. . . . .	227
24	Geometria optimitzada del producte de la reacció d'hidratació del $\text{CO}_2$ en la CA, obtinguda amb la base 3-21G segons el mecanisme de Lipscomb amb el model de centre actiu que incorpora una molècula d'aigua addicional. . . . .	229
25	Geometria optimitzada de l'estat de transició de la reacció d'hidratació del $\text{CO}_2$ en la CA segons el mecanisme de Lindskog, obtinguda amb la base 3-21G. . . . .	239
26	Vector de transició per a l'estat de transició de la reacció d'hidratació del $\text{CO}_2$ en la CA segons el mecanisme de Lindskog, obtingut amb la base 3-21G. . . . .	240

27	Mapa de densitat electrònica de l'estat de transició segons el mecanisme de Lindskog en el pla format pel grup hidroxil i el CO <sub>2</sub> . • indica un punt crític d'enllaç. . . . .	242
28	Estructura del complex (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Zn <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O)(CH <sub>3</sub> OH) (1) optimitzada amb la base 3-21G . . . . .	254
29	Estructura del complex (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Zn <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O)(CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> ) (2) optimitzada amb la base 3-21G. . . . .	257
30	Estructura del complex (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Zn <sup>II</sup> (OH <sup>-</sup> )(CH <sub>3</sub> OH) (3a) optimitzada amb la base 3-21G. . . . .	258
31	Estructura del complex (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn <sup>II</sup> (OH <sup>-</sup> )(CH <sub>3</sub> OH) (3b) optimitzada amb la base 3-21G. . . . .	259
32	Estructura del complex (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Zn <sup>II</sup> (OH <sup>-</sup> )(CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> ) (4a) optimitzada amb la base 3-21G. . . . .	260
33	Estructura del complex (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn <sup>II</sup> (OH <sup>-</sup> )(CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> ) (4b) optimitzada amb la base 3-21G. . . . .	261
34	Estructura del complex (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Zn <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O) (5) optimitzada amb la base 3-21G. . . . .	262
35	Estructura del complex (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Zn <sup>II</sup> (OH <sup>-</sup> ) (6) optimitzada amb la base 3-21G. . . . .	263
36	Estructura del complex (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Zn <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>eq</sub> (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sub>ax</sub> weba optimitzat amb la base 3-21G. . . . .	280
37	Estructura del complex (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Zn <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>ax</sub> (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sub>eq</sub> wabe optimitzat amb la base 3-21G. . . . .	281
38	Estructura del complex hebe (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Zn <sup>II</sup> (OH <sup>-</sup> ) <sub>eq</sub> (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sub>eq</sub> optimitzat amb la base 3-21G. . . . .	290

# Llista de taules

- I Geometria de la coordinació del zinc en la HCAC. . . . . 32
- II Paràmetres geomètrics més significatius, ordres d'enllaç de Pauling (B), i càrregues sobre el metall ( $q_M$ ) i el fragment  $H_3O$  ( $q_{(H_3O)}$ ) per als intermedis  $M^{+2}(H_2O)_2$ , obtinguts amb la base 3-21G(d,f). Les distàncies són en Å i les càrregues en unitats atòmiques. . . . . 149
- III Paràmetres geomètrics més significatius, càrregues sobre el metall ( $q_M$ ) i el fragment  $H_3O$  ( $q_{(H_3O)}$ ), i barreres energètiques referides als intermedis per als estats de transició en els sistemes  $M^{+2}(H_2O)$ , obtinguts amb la base 3-21G(d,f). Les distàncies són en Å, les energies en kcal/mol i les càrregues en unitats atòmiques. . . . . 150
- IV Forces que actuen sobre els dos enllaços O-H, juntament amb els índexs de Mulliken en el complex dímer d'aigua-càrrega dipositiva calculats amb la base 3-21G(d,f). La càrrega s'ha situat a una distància  $d$  de l'oxigen. Les distàncies venen expressades en Å, i les forces i índexs de Mulliken en unitats atòmiques. . . . . 156

- V Energies relatives dels intermedis referides als reactius separats ( $\text{H}_2\text{O}^{+2}$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ), dels estats de transició referides als intermedis (barreres energètiques), distàncies dels oxígens al protó que es transfereix, i càrregues sobre el fragment  $\text{H}_3\text{O}$ , quan hem situat càrregues dipositives a diferents distàncies del dímer d'aigua, obtingudes amb la base 3-21G(d,f). Les energies venen expressades en kcal/mol, les distàncies en Å, i la càrrega en unitats atòmiques. . . . . 159
- VI Energies dels orbitals de valència *s*, *p*, i *d* per als dications metàl·lics (en eV) computades amb la base 3-21G(d,f). . . . . 161
- VII Descomposició de Morokuma de l'energia en els intermedis  $\text{M}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_2$  calculada amb la base 3-21G(d,f). Els dos fragments considerats són l'ió metàl·lic i el dímer d'aigua. Les energies venen donades en kcal/mol. . . . . 162
- VIII Energies d'estabilització per al sistema  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  referides a les espècies  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{H}_2\text{O}$  en kcal/mol. . . . . 165
- IX Energies d'estabilització ( $\Delta E$ ) referides als reactius separats, barreres energètiques ( $\Delta E^\ddagger$ ) respecte dels intermedis, i distàncies dels oxígens al protó que es transfereix, per als intermedis, obtinguts amb les diferents bases assenyalades. Les energies relatives es donen en kcal/mol i les distàncies en Å. . . . . 166
- X Paràmetres geomètrics, càrregues sobre el metall ( $q_M$ ) i en el fragment  $\text{H}_3\text{O}$  ( $q_{(\text{H}_3\text{O})}$ ), i energies relatives referides als reactius per a les espècies  $(\text{NH}_3)_3\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2^{+2}$ , obtingudes amb les bases 3-21G ( $\Delta E$ ) i 3-21G(d,f)//3-21G ( $\Delta E_p$ ). Les distàncies venen donades en Å, les càrregues en unitats atòmiques, i les energies relatives en kcal/mol. 171

- XI Paràmetres geomètrics, càrregues sobre el metall ( $q_M$ ) i en el fragment ( $q_{(H_3O)}$ ) i energies relatives referides als reactius per a les espècies  $(NH_3)_3Zn(H_2O)_2^{+2}$  optimitzades amb el mètode AM1. Les distàncies venen donades en Å, les càrregues en unitats atòmiques, i les energies relatives en kcal/mol. . . . . 175
- XII Paràmetres geomètrics, càrregues sobre el metall ( $q_M$ ) i en el fragment  $H_3O$  ( $q_{(H_3O)}$ ) i energies relatives referides als reactius per a les espècies  $(ImH)_3Zn(H_2O)_2^{+2}$  optimitzades amb el mètode AM1. Les distàncies venen donades en Å, les càrregues en unitats atòmiques, i les energies relatives en kcal/mol. . . . . 177
- XIII Paràmetres geomètrics, càrregues sobre el metall ( $q_M$ ) i en el fragment  $ImH_2$  ( $q_{(ImH_2)}$ ) i energies relatives referides als reactius per a les espècies  $(ImH)_3Zn(H_2O)(ImH)^{+2}$  optimitzades amb el mètode AM1. Les distàncies venen donades en Å, les càrregues en unitats atòmiques, i les energies relatives en kcal/mol. . . . . 178
- XIV Paràmetres geomètrics, càrregues sobre el metall ( $q_M$ ) i sobre el fragment  $H_3O$  ( $q_{(H_3O)}$ ) i energies relatives referides als reactius per a les espècies  $Zn(H_2O)_2^+$  optimitzades amb la base 3-21G. Les distàncies venen donades en Å, les càrregues en unitats atòmiques, i les energies relatives en kcal/mol. . . . . 182
- XV Energies lliures de solvatació ( $\Delta G_{solv}$ ) i energies relatives ( $\Delta E$ ) referides a reactius (kcal/mol) per al sistema  $(NH_3)_3Zn(H_2O)_2^{+2}$  en un medi d' $\epsilon=78.36$  i al nivell 3-21G. . . . . 184
- XVI Energies lliures de solvatació i energies relatives referides a reactius (kcal/mol) per al sistema  $(NH_3)_3Zn(H_2O)_2^{+2}$  en un medi d' $\epsilon=1.88$  i al nivell 3-21G. . . . . 186

- XVII Pesos de les estructures  $O = C - O$  i  $O = C^+ - O^-$  obtinguts amb la base STO-3G, per al  $CO_2$  sota diferents pertorbacions. . . . . 196
- XVIII Energies d'estabilització de l'intermedi ( $\Delta E_{INT-R}$ ), barreres de reacció per a la reacció directa ( $\Delta E_{dir}^\ddagger$ ), i inversa ( $\Delta E_{inv}^\ddagger$ ), energia relativa del producte respecte als reactius ( $\Delta E_{P-R}$ ), distància entre el C del  $CO_2$  i l'O de l'aigua en l'intermedi ( $d_{C-O,INT}$ ), i càrrega sobre l'àtom de C en l'intermedi ( $q_{C,INT}$ ) amb la base pseudo, per a la reacció  $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$  sota diferents pertorbacions. . . . . 200
- XIX Paràmetres geomètrics més importants dels diferents punts estacionaris en el procés d'hidratació del  $CO_2$ , segons el mecanisme de Lipscomb. INT, TS, cis-, i trans- són abreviacions d'intermedi, estat de transició, producte cis-, i producte trans-, respectivament. Resultats obtinguts mitjançant la base pseudo. . . . . 208
- XX Càrregues (unitats atòmiques) sobre els àtoms dels diferents punts estacionaris del procés d'hidratació del  $CO_2$  segons el mecanisme de Lipscomb, calculades amb la base pseudo. La numeració dels àtoms és la mateixa que la de la figura 15. . . . . 210
- XXI Paràmetres geomètrics més importants (en Å i graus) dels diferents punts estacionaris en el procés d'hidratació del  $CO_2$ , segons el mecanisme de Lipscomb, calculats amb la base 3-21G. . . . . 218
- XXII Energies relatives (en kcal/mol) per a les diferents espècies que intervenen en el procés d'hidratació del  $CO_2$  segons el mecanisme de Lipscomb, i barreres per a la reacció directa i inversa, computades amb la base 3-21G, a nivell SCF i a nivell MP2. . . . . 220



- XXIII Energies lliures de solvatació i les seves components electrostàtica i de cavitació (en kcal/mol) per a les diferents espècies que intervenen en el procés d'hidratació del CO<sub>2</sub> segons el mecanisme de Lipscomb, en medis d' $\epsilon=1.88$  i 78.36, calculades amb la base 3-21G. . . . . 231
- XXIV Energies relatives (en kcal/mol) per a les diferents espècies que intervenen en el procés d'hidratació del CO<sub>2</sub>, i barreres per a la reacció directa i inversa, segons el mecanisme de Lipscomb, en medis d' $\epsilon=1.00$ , 1.88 i 78.36, calculades amb la base 3-21G. . . . . 232
- XXV Energies lliures de solvatació i les seves components electrostàtica i de cavitació (en kcal/mol) per a les diferents espècies que intervenen en el procés d'hidratació del CO<sub>2</sub>, quan s'ha afegit una molècula d'aigua addicional a la descripció del centre actiu, en medis d' $\epsilon=1.88$  i 78.36, calculades amb la base 3-21G. . . . . 234
- XXVI Energies relatives (en kcal/mol) per a les diferents espècies que intervenen en el procés d'hidratació del CO<sub>2</sub> quan s'ha considerat una aigua addicional en el model de centre actiu, i barreres per a la reacció directa, en fase gas i en medis d' $\epsilon=1.88$  i  $\epsilon=78.36$ , calculades amb la base 3-21G. . . . . 235
- XXVII Energies relatives (en kcal/mol) per a les diferents espècies que intervenen en el procés d'hidratació del CO<sub>2</sub> segons el mecanisme de Lindskog, i barreres per a la reacció directa i inversa, calculades amb la base 3-21G, al nivell SCF i al nivell MP2. . . . . 243
- XXVIII Energies lliures de solvatació i les seves components electrostàtica i de cavitació (en kcal/mol) per a les diferents espècies que intervenen en el procés d'hidratació del CO<sub>2</sub> segons el mecanisme de Lindskog, en medis d' $\epsilon=1.88$  i 78.36, calculades amb la base 3-21G. . . . . 244

- XXIX Energies relatives (en kcal/mol) per a les diferents espècies que inter-venen en el procés d'hidratació del  $\text{CO}_2$ , i barreres per a la reacció directa i inversa, segons el mecanisme de Lindskog, en medis d' $\epsilon=1.00$ , 1.88 i 78.36, calculades amb la base 3-21G. . . . . 246
- XXX Paràmetres geomètrics experimentals per al complex **A** i paràmetres geomètrics optimitzats per al complex **2**. Les distàncies es donen en Å i els angles en graus. . . . . 256
- XXXI Energies d'enllaç (BE) en kcal/mol per als diferents lligands. L,  $x \rightarrow y$  es refereix a que el lligand L s'uneix al complex x per donar l'y. 265
- XXXII Energies de desprotonació (DPE) en kcal/mol per a les diferents espècies tetra- i pentacoordinades estudiades. Els lligands importants en els diferents complexos apareixen entre parèntesi. . . . . 267
- XXXIII Càrregues sobre l'àtom de zinc i sobre els diferents lligands en els complexos tetra- i pentacoordinats estudiats, en unitats atòmiques. 269
- XXXIV Valors de la contribució electrostàtica ( $\Delta G_{el}$ ) i de l'energia de cavitació ( $G_{cav}$ ) a l'energia de solvatació, i la seva suma ( $\Delta G_{solv}$ ), a 298 K per als diferents complexos estudiats. Totes les energies es donen en kcal/mol. . . . . 270
- XXXV Energies lliures d'enllaç (BFE) en solució aquosa (en kcal/mol) per als diferents lligands. L,  $x \rightarrow y$  es refereix a que el lligand L s'uneix al complex x per donar l'y. . . . . 272
- XXXVI Energies de transferència protònica en fase gas i energies lliures de transferència protònica en solució, ambdues per a la reacció (85), per a les diferents espècies  $\text{AH}/\text{A}^-$  estudiades. Les energies estan donades en kcal/mol. . . . . 273

- XXXVI Energies relatives (en kcal/mol) per a les diferents espècies que intervenen en el procés de bescanvi del bicarbonat per l'aigua, en medis d' $\epsilon=1.00$ , 1.88 i 78.36, calculades amb la base 3-21G. . . . . 284
- XXXVII Energies lliures de solvatació i les seves components electrostàtica i de cavitació (en kcal/mol) per a les diferents espècies que intervenen en el procés de bescanvi del bicarbonat per l'aigua en medis d' $\epsilon=1.88$  i 78.36, obtingudes amb la base 3-21G. . . . . 285
- XXXIX Energies de transferència protònica en fase gas i energies lliures de transferència protònica en medis d' $\epsilon=1.88$  i  $\epsilon=78.36$ , per a la reacció de desprotonació dels complexos **weba** i **wabe**. Les energies estan donades en kcal/mol. . . . . 291
- XL Energia (en kcal/mol) necessària per arrencar un  $\text{HCO}_3^-$  de l'esfera de coordinació del complex **hebe**, en medis d' $\epsilon=1.00$ , 1.88 i 78.36, calculades amb la base 3-21G. . . . . 292



## **CAPITOL 5**

## **BIBLIOGRAFIA**



- [1] B.G. Malmström i A. Rosenberg, *Adv. Enzymol.* 21 (1959) 131-167.
- [2] A.L. Lehninger, a "Bioquímica" Ed. Omega S.A. (1978) Barcelona.
- [3] H. Sigel i D.B. McCornick, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 201-208.
- [4] E.-I. Ochiai, *J. Chem. Educ.* 65 (1988) 943-946.
- [5] E.-I. Ochiai, *J. Chem. Educ.* 55 (1978) 631-633.
- [6] B.L. Vallee, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 1-15.
- [7] R.J.P. Williams, *Coor. Chem. Rev.* 79 (1987) 175-193.
- [8] B.L. Vallee i A. Galdes, *Adv. Enzymol.* 56 (1982) 283-430.
- [9] W. Stöcker, R.L. Wolz, R. Zwillig, D.J. Strydom i D.S. Auld, *Biochemistry* 27 (1988) 5026-5032.
- [10] G. Smith, E.J. O'Reilly, C.H.L. Kennard i T.C.W. Mak, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2321-2324.
- [11] R.J.P. Williams, *Polyhedron* 6 (1987) 61-69.
- [12] D.N. Skilleter, *Chemistry in Britain* (1990) 26-30.
- [13] H. Eklund, A. Jones i G. Schneider, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 377-389.
- [14] H. Dutler, A. Ambar i J. Donatsch, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 471-484.
- [15] O. Tapia, R. Cardenas, J. Andres i F. Colonna-Cesari, *J. Am. Chem. Soc.* 110

(1988) 4046-4047.

[16] O. Tapia, *J. Mol. Cat.* 47 (1988) 199-210.

[17] R.T. Dworschack i B.V. Plapp, *Biochemistry* 16 (1977) 111-116.

[18] Y. Pocker, K.W. Raymond i W.H. Thompson III, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 435-449.

[19] M. Zeppezauer, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 417-434.

[20] G. Pettersson, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 451-464.

[21] M.F. Dunn, A.K.H. MacGibbon i K. Pease, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 485-505.

[22] P. Tse, R.K. Scopes i A.G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1295-1297.

[23] D.T. Corwin, Jr., R. Fikar i S.A. Koch, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3079-3080.

[24] J. Suh, E. Lee i E.S. Jang, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1932-1934.

[25] J. Suh i H. Han, *Bioorg. Chem.* 12 (1984) 177-187.

[26] T.H. Fife, T.J. Przystas i M.P. Pujari, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8157-8163.

[27] T.H. Fife, T.J. Przystas i V.L. Squillacote, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3017-3026.

[28] J. Suh, O. Han i B. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1839-1842.



- [29] L.C. Kuo i M.W. Makinen, *J. Biol. Chem.* 257 (1982) 24-27.
- [30] D.A. Buckingham i C.R. Clark, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3478-3483.
- [31] E. Baraniak, D.A. Buckingham, C.R. Clark, B.H. Moynihan i A.M. Sargenson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3466-3478.
- [32] S.-J. Tsai i D.L. Leussing, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2620-2629.
- [33] T.H. Fife i V.L. Squillacote, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3762-3769.
- [34] T.H. Fife i V.L. Squillacote, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4787-4793.
- [35] J.T. Groves i R.M. Dias, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1033-1035.
- [36] L.M. Sayre, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1632-1635.
- [37] T.H. Fife i T.J. Przystas, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4631-4636.
- [38] J.T. Groves i R.R. Chambers, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 630-638.
- [39] B.L. Iverson i R.A. Lerner, *Science* 243 (1989) 1185-1188.
- [40] J.R. Morrow i W.C. Trogler, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3387-3394.
- [41] J.R. Morrow i W.C. Trogler, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2330-2333.
- [42] S.H. Gellman, R. Petter i R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2388-2394.
- [43] G.P. Haight, Jr., *Coor. Chem. Rev.* 79 (1987) 293-319.
- [44] T.H. Fife i M.P. Pujari, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7790-7797.
- [45] R.H. Prince i P.R. Woolley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 1548-1554.
- [46] P. Woolley, *J. Chem. Soc Perkin II* (1977) 318-324.
- [47] T.H. Fife i T.J. Przystas, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1638-1642.

- [48] D.W. Christianson i W.N. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 62-69.
- [49] W.N. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 81-89.
- [50] W.N. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 232-238.
- [51] R. Breslow i D. Wernick, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 259-261.
- [52] E.T. Kaiser i B.L. Kaiser, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 219-224..
- [53] K.D. Hardman i W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 463-464.
- [54] R. Breslow i A. Schepartz, *Chem. Lett.* (1987) 1-4.
- [55] B.W. Matthews, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 333-340.
- [56] D.W. Christianson i W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4998-5003.
- [57] D.C. Rees i W.N. Lipscomb, *J. Biol. Chem.* 160 (1982) 475-498.
- [58] D.C. Rees, J.B. Howard, P. Chakrabarti, T. Yeates, B.T. Hsu, K.D. Hardman i W.N. Lipscomb, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 155-166.
- [59] R. Bicknell, A. Schäffer, I. Bertini, C. Luchinat, B.L. Vallee i D.S. Auld, *Biochemistry* 27 (1988) 1050-1057.
- [60] R.A. Martinelli, G.R. Hanson, J.S. Thompson, B. Holmquist, J.R. Pilbrow, D.S. Auld i B.L. Vallee, *Biochemistry* 28 (1989) 2251-2258.
- [61] I. Bertini, A. Donaire, L. Messori i J. Moratal, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 202-205.
- [62] D.W. Christianson i W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5560-5565.

- [63] B.W. Matthews, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 333-340.
- [64] E. Rivera, M.A. Kennedy, R.D. Adams i P.D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1400-1407.
- [65] M.A. Holmes i B.W. Matthews, *Biochemistry* 20 (1981) 6912-6920.
- [66] A.F. Monzingo i B.W. Matthews, *Biochemistry* 23 (1984) 5724-5729.
- [67] C. Giessner-Prettre i O. Jacob, *J. Comput.-Aided Mol. Design* 3 (1989) 23-37.
- [68] D.G. Hangauer, A.F. Monzingo i B.W. Matthews, *Biochemistry* 23 (1984) 5730-5741.
- [69] K.M. Merz, Jr. i P.A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5649-5658.
- [70] J.E. Coleman, *J. Biol. Chem.* 242 (1967) 5212-5219.
- [71] D.N. Silverman i S. Lindskog, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 30-36.
- [72] P. Woolley, *Nature* 258 (1975) 677-682.
- [73] D.N. Silverman i C.K. Tu, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2263-2269.
- [74] R.S. Brown, D. Salmon, N.J. Curtis i S. Kusuma, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3188-3194.
- [75] D. Keilin i T. Mann, *Biochem. J.* 34 (1940) 1163.
- [76] K.K. Kannan, M. Petef, K. Fridborg, S. Lövgren, A. Ohlsson i M. Petef, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 72 (1975) 51.
- [77] K.K. Kannan, M. Petef, K. Fridborg, H. Cid-Dresdner i S. Lovgren, *FEBS Lett.* 73 (1977) 115.
- [78] A. Liljas, K.K. Kannan, P.-C. Bergsten, I. Waara, K. Fridborg, B. Strandberg, U. Carlbom, L. Järup, S. Lövgren i M. Petef, *Nature New Biol.* 235 (1972) 131.

- [79] E.A. Eriksson, T.A. Jones i A. Liljas, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 317-328.
- [80] J.-Y. Liang i W.N. Lipscomb, *Int. J. Quantum Chem.* 36 (1989) 299-312.
- [81] A. Vedani i D.W. Huhta, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4759-4767.
- [82] V. Yachandra, L. Powers i T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6596-6604.
- [83] C. Kirchner i B. Krebs, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3569-3576.
- [84] I. Bertini i C. Luchinat, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 272-279.
- [85] P.H. Haffner i J.E. Coleman, *J. Biol. Chem.* 250 (1975) 996-1005.
- [86] I. Bertini, A. Dei, C. Luchinat i R. Monnanni, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 371-376.
- [87] I. Bertini, C. Luchinat i M.S. Viezzoli, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 27-48.
- [88] W. Maret, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 17-26.
- [89] C.K. Tu i D.N. Silverman, *Biochemistry* 24 (1985) 5881-5887.
- [90] I. Bertini, G. Canti, C. Luchinat i A. Scozzafava, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4873-4877.
- [91] C.K. Tu i D.N. Silverman, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6065-6066.
- [92] A.C. Sen, C.K. Tu, H. Thomas, G.C. Wynns i D.N. Silverman, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol.

I (1986) pp. 329-339.

[93] M.E. Riepe i J.H. Wang, *J. Biol. Chem.* 243 (1968) 2779-2787.

[94] H. Kanno, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4232-4236.

[95] A. Bencini, I. Bertini, G. Canti, D. Gatteschi i C. Luchinat, *J. Inorg. Biochem.* 14 (1981) 81.

[96] J.E. Coleman i P. Gettins, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 77-100.

[97] I. Bertini, E. Borghi i C. Luchinat, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7069-7071.

[98] P.L. Yeagle, C.H. Lochmüller i R.W. Henkens, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 72 (1975) 454.

[99] P.J. Stein, S.P. Merrill i R.W. Henkens, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3194-3196.

[100] T.J. Williams i R.W. Henkens, *Biochemistry* 24 (1985) 2459-2462.

[101] R.G. Khalifah, J.I. Rogers i J. Mukherjee, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 357-370.

[102] I. Bertini, C. Luchinat, R. Monnanni, S. Roelens i J.M. Moratal, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7855-7856.

[103] I. Simonsson, B.-H. Jonsson i S. Lindskog, *Eur. J. Biochem.* 93 (1979) 409-417.

[104] S. Lindskog, a "Zinc Enzymes" T.G. Spiro, Ed.; Wiley, New York (1983) p. 77.

[105] J.M. Pesando, *Biochemistry* 14 (1975) 681-688.

- [106] J.M. Pesando i A.P. Grollman, *Biochemistry* 14 (1975) 689.
- [107] J. Mukherjee, J.I. Rogers i R.G. Khalifah, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7232-7233.
- [108] L.B. Dugad, C.R. Cooley i J.T. Gerig, *Biochemistry* 28 (1989) 3955-3960.
- [109] Y. Pocker i J.T. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5497-5498.
- [110] J.M. Harrowfield, V. Norris i A.M. Sargenson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7282-7289.
- [111] R.S. Rowlett i D.N. Silverman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6737-6741.
- [112] E.T. Kaiser i K.-W Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4912-4918.
- [113] D.D. Perrin, *J. Chem. Soc.* (1962) 4500-4502.
- [114] J. Chin i X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3687-3688.
- [115] E. Kimura, T. Shiota, T. Koike, M. Shiro i M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5805-5811.
- [116] J.H. Coates, G.J. Gentle i S.F. Lincoln, *Nature* 249 (1974) 773-775.
- [117] E. Kimura, T. Koike i K. Toriumi, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3687-3688.
- [118] J.-Y. Liang i W.N. Lipscomb, *Biochemistry* 26 (1987) 5293-5301.
- [119] Y. Pocker i T.L. Deits, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 980-986.
- [120] C.K. Tu, D.N. Silverman, C. Forsman, B.-H. Jonsson i S. Lindskog, *Biochemistry* 28 (1989) 7913-7918.
- [121] C.K. Tu, G.C. Wynns i D.N. Silverman, *J. Biol. Chem.* 256 (1981) 9466-9470.
- [122] C. Forsman, G. Behravan, B.-H. Jonsson, Z. Liang, S. Lindskog, X. Ren, J. Sandström i K. Wallgren, *FEBS Lett.* 229 (1988) 360-362.

- [123] Y. Pocker i C.H. Miao, *Biochemistry* 26 (1987) 8481-8486.
- [124] Y. Pocker i N. Janjić, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 731-733.
- [125] H. Steiner, B.-H. Jonsson i S. Lindskog, *Eur. J. Biochem.* 59 (1975) 253-259.
- [126] Y. Pocker i D.W. Bjorkquist, *Biochemistry* 16 (1977) 5698-5707.
- [127] K.S. Venkatasubban i D.N. Silverman, *Biochemistry* 19 (1980) 4984-4989.
- [128] R.P. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 5674-5678.
- [129] T. Kakarli i D.N. Silverman, *J. Biol. Chem.* 260 (1985) 3484-3489.
- [130] Y. Pocker i T.L. Deits, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3949-3951.
- [131] Y. Pocker i T.L. Deits, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2424-2434.
- [132] J.T. Groves i L.A. Baron, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5442-5448.
- [133] R.H. Prince i P.R. Woolley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 408-417.
- [134] J.E. Coleman, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 49-58.
- [135] D. Demoulin, A. Pullman i B. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8498-8500.
- [136] R.P. Sheridan i L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1544-1550.
- [137] L.C. Allen, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 367 (1981) 383-406.
- [138] U. Burkert i N.L. Allinger, *Molecular Mechanics*, *Am. Chem. Soc.* (1982) Washington D.C.
- [139] J.P. Bowen i N.L. Allinger, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1830.
- [140] J.P. Bowen i N.L. Allinger, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2937.

- [141] J.C. Tai i N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2050.
- [142] A.E. Dorigo i K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3698.
- [143] P. Bowen i N.L. Allinger, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1513.
- [144] S. Profeta, Jr., R.J. Unwalla i F.K. Cartledge, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1884.
- [145] A. Vedani, M. Dobler i J.D. Dunitz, *J. Comp. Chem.* 7 (1986) 701-710.
- [146] A. Vedani, *J. Comp. Chem.* 9 (1988) 269-280.
- [147] A. Vedani, D.W. Huhta i S.P. Jacober, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4075-4081.
- [148] T.A. Halgren i W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 1569.
- [149] D.S. Marynick i W.N. Lipscomb, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 79 (1982) 1341.
- [150] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy i J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902-3909.
- [151] M.J.S. Dewar, A.J. Holder, E.F. Healy i S. Olivella, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 1452-1454.
- [152] M.J.S. Dewar i W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899-4906.
- [153] M.J.S. Dewar i K.M. Merz, Jr., *Organometallics* 5 (1986) 1494-1496.
- [154] M.J.S. Dewar i K.M. Merz, Jr., *Organometallics* 7 (1988) 522-524.
- [155] J.-L. Liang i W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5051-5058.
- [156] J.-Y. Liang i W.N. Lipscomb, *Biochemistry* 27 (1988) 8676-8682.
- [157] K.M. Merz, Jr., R. Hoffmann i M.J.S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5636-5649.



- [158] C. Giessner-Prette, Comunicació personal.
- [159] B. Jönsson, G. Karlström i H. Wennerström, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1658-1661.
- [160] Y. Jean i J.M. Lehn, *Chem. Phys.* 39 (1979) 111.
- [161] Y. Jean i F. Volatron, *Chem. Phys.* 65 (1982) 107-111.
- [162] M.T. Nguyen i T.-K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 599-602.
- [163] D. Demoulin i A. Pullman, *Theoret. Chim. Acta* 49 (1978) 161-181.
- [164] A. Pullman i D. Demoulin, *Int. J. Quantum Chem.* 16 (1979) 641-653.
- [165] A. Pullman, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 367 (1981) 340-355.
- [166] W.A. Sokalski, *Int. J. Quantum Chem.* 20 (1981) 231-240.
- [167] A. Sawaryn i W.A. Sokalski, *Int. J. Quantum Chem.* 16 (1979) 293-298.
- [168] C.M. Cook, K. Haydock, R.H. Lee i L.C. Allen, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4875-4880.
- [169] D.B. Kitchen i L.C. Allen, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7265-7269.
- [170] J.-Y. Liang i W.N. Lipscomb, *Biochemistry* 28 (1989) 9724-9733.
- [171] P.G. De Benedetti, M.C. Menziani, M. Cocchi i G. Frassinetti, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 183 (1989) 393-401.
- [172] I. Bertini, C. Luchinat, M. Rosi, A. Sgamellotti i F. Tarantelli, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1460-1463.
- [173] O. Jacob, R. Cardenas i O. Tapia, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8692-8705.
- [174] M.C. Menziani, C.A. Reynolds i W.G. Richards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 853-855.

- [175] J.C.L. Reynolds, K.F. Cooke i S.H. Northrup, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 985-991.
- [176] E. Clementi, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2122.
- [177] T. Clark, a "Handbook of Computational Chemistry" Wiley-Interscience (1985) New York.
- [178] G. Alagona i C. Ghio, a "The enzyme catalysis process" A. Cooper, J.L. Houben i L.C. Chien, Eds.; Plenum Publishing Corporation (1989) pp. 345-355.
- [179] R.P. Sheridan i R. Venkataraghavan, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 322-329.
- [180] M. Duran i J. Bertrán, *Reports in Molecular Theory* 1 (1990) 57-89.
- [181] M. Born i J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84 (1927) 457.
- [182] J. M. Postma, L.F. Silvester i P.A. Rock, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1308-1312.
- [183] J.C. Forquet, *Gazz. Chim. Ital.* 108 (1978) 145.
- [184] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 89.
- [185] V. Fock, *Z Physik* 61 (1939) 126.
- [186] R. Carbó i J.M. Riera, a "Lectures Notes in Chemistry" Vol. V Springer-Verlag, (1978) Heilderberg.
- [187] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.
- [188] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960) 179-185.
- [189] G.G. Hall, *Proc. Roy. Soc. London A*205 (1951) 541.
- [190] M.N. Ringnald, Y. Won i R.A. Friesner, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 1163-1173.

- [191] I. Mayer i Á. Vibók, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 68-72.
- [192] V. Tschinke, Thesis for the degree of Doctor of Philosophy. Department of Chemistry Calgary (1989) Alberta.
- [193] M.S. Hybertsen i S.G. Louie, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 5602-5610.
- [194] L. Versluis i T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 322.
- [195] B.I. Dunlap, *J. Chem. Phys.* 90 (1986) 5524.
- [196] M. Cook i M. Karplus, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 31.
- [197] J. Keller, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 43 (1988) 51.
- [198] A.V. Mitin, *J. Comp. Chem.* 9 (1988) 107-110.
- [199] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 393-398.
- [200] P. Pulay, *J. Comp. Chem.* 3 (1982) 556-560.
- [201] T.P. Hamilton i P. Pulay, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 5728.
- [202] R. Carbó, Ll. Domingo i J. Gregori, *Int. J. Quantum Chem.* 18 (1980) 1207-1221.
- [203] R. Carbó, Ll. Domingo, J. Peris i J.J. Novoa, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 93 (1983) 15-33.
- [204] R. Carbó, J. Miró, Ll. Domingo i J.J. Novoa, *Adv. Quant. Chem.* 20 (1989) 375-441.
- [205] J. Fernández Rico, J.M. Garcia de la Vega, J.I. Fernández Alonso i P. Fantucci, *J. Comp. Chem.* 4 (1983) 33-40.
- [206] J. Fernández Rico, M. Paniagua, J.I. Fernández Alonso i P. Fantucci, *J. Comp. Chem.* 4 (1983) 41-47.

- [207] J.A. Pople i D.L. Beveridge, a "Aproximate molecular orbital theory" McGraw Hill (1970) New York.
- [208] P.O. Lowdin, *Adv. Chem. Phys.* 2 (1959) 1207.
- [209] B. Huron, J.P. Malrieu i P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5745.
- [210] S. Evangelisti, J.P. Daudey i J.P. Malrieu, *Chem. Phys.* 75 (1983) 91.
- [211] P. Cirimaglia i M. Persico, *J. Comp. Chem.* 8 (1987) 39.
- [212] G.D. Purvis III i R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1910-1918.
- [213] G.E. Scuseria, A.C. Scheiner, T.J. Lee, J.E. Rice i H.F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 2881.
- [214] B. Jeziorski i J. Paldus, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 5673.
- [215] G.E. Scuseria i H.F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 205.
- [216] G.E. Scuseria i H.F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 142 (1987) 354-358.
- [217] G.E. Scuseria, A.C. Scheiner, T.J. Lee, J.E. Lee i H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 2881-2890.
- [218] G.E. Scuseria, T.J. Lee i H.F. Schaefer, III, *Chem. Phys. Lett.* 130 (1986) 236.
- [219] G. Fitzgerald, R.J. Harrison i R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 5143.
- [220] A.C. Scheiner, G.E. Scuseria, J.E. Rice, T.J. Lee i H.F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5361.
- [221] J.A. Pople, M. Head-Gordon i K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5968.
- [222] G.E. Scuseria i H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 3700-3703.

- [223] B. Roos, Chem. Phys. Lett. 15 (1972) 153.
- [224] P.J. Knowles i N.C. Handy, Chem. Phys. Lett. 111 (1984) 315.
- [225] A. Szabo i N.S. Ostlund, a "Modern Quantum Chemistry" McMillan Publishing Co. Enc. (1982) New York.
- [226] S.R. Langhoff i E.R. Davidson, Int. J. Quantum Chem. 8 (1974) 61.
- [227] P.O. Lowdin, a "Perturbation Theory and its Applications in Quantum Mechanics" L.H. Wilcox, Ed. (1966) Wiley, New York.
- [228] P.O. Lowdin, Int. J. Quantum Chem. 2 (1968) 867.
- [229] K.A. Bueckner, Phys. Rev. 97 (1953) 1353.
- [230] J. Goldstone, Proc. Roy. Soc. London A239 (1952) 267.
- [231] H.P. Kelly, Phys. Rev. 131 (1963) 684.
- [232] B.H. Brandow, Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 771.
- [233] D.L. Freeman i M. Karplus, J. Chem. Phys. 64 (1976) 2641.
- [234] P.S. Epstein, Phys. Rev. 28 (1926) 695.
- [235] R.K. Nesbet, Proc. Roy. Soc. A230 (1955) 312.
- [236] C. Møller i M.S. Plesset, Phys. Rev. 46 (1934) 618.
- [237] P. Saxe, Y. Yamaguchi i H.F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 77 (1982) 5647-5654.
- [238] P.C. Hiberty et J.M. Lefour, Journal de chimie physique 84 (1987) 607-614.
- [239] J. Gerratt, Chemistry in Britain (1987) 327-330.
- [240] D.L. Cooper, J. Gerratt i M. Raimondi, a "Ab initio methods in Quantum

Chemistry-II" K.P. Lawley Ed. John Wiley & Sons (1987) pp. 319-397.

[241] M. Raimondi, M. Simonetta i G.F. Tantardini, *Comp. Phys. Reports* 2 (1985) 171-216.

[242] G. Ohanessian, P. Maître, P.C. Hiberty i J.-M. Lefour, *L'actualité chimique* (1989) 33-48.

[243] D.J. Klein i N. Trinajstić, *J. Chem. Educ.* 67 (1990) 633-637.

[244] D.L. Cooper, J. Gerratt i M. Raimondi, *Int. Rev. Phys. Chem.* 7 (1988) 59-80.

[245] D.L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi i S.C. Wright, *Chem. Phys. Lett.* 138 (1987) 296-302.

[246] M. Sironi, D.L. Cooper, J. Gerratt i M. Raimondi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 675-677.

[247] R. McWeeny, *Theoret. Chim. Acta* 73 (1988) 115-122.

[248] G.A. Gallup i J.M. Norbeck, *Chem. Phys. Lett.* 21 (1973) 495-500.

[249] B.H. Chirgwin i C.A. Coulson, *Proc. R. Soc. London* 201 (1950) 196A.

[250] P.C. Hiberty i C. Leforestier, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2012-2017.

[251] P.C. Hiberty, *Int. J. Quantum Chem.* 19 (1981) 259-269.

[252] P.C. Hiberty i G. Ohanessian, *Int. J. Quantum Chem.* 27 (1985) 259-272.

[253] P.C. Hiberty i G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 66-70.

[254] G. Ohanessian i P.C. Hiberty, *Chem. Phys. Lett.* 137 (1987) 437-440.

[255] P. Karafiloglou i G. Kapsomenos, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 184 (1989) 213-219.

[256] P.C. Hiberty i G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6963-6968.

- [257] P.C. Hiberty i P. Karafiloglou, *Theoret. Chim. Acta* 61 (1982) 171-177.
- [258] M. Balcells, M. Duran, A. Lledós i J. Bertrán, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 149 (1987) 153-160.
- [259] P.C. Hiberty i G. Ohanessian, *Int. J. Quantum Chem.* 27 (1985) 245-257.
- [260] M. Solà, A. Lledós, M. Duran i J. Bertrán, *Int. J. Quantum Chem.*, en premsa.
- [261] R. McWeeny, *Int. J. Quantum Chem.* 34 (1988) 25-36.
- [262] D.K. Lambert, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 3847.
- [263] K. Ashley i S. Pons, *Chem. Rev.* 88 (1988) 673.
- [264] M. Grodzicki, O. Zakhariyeva-Pencheva i H. Förster, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 175 (1988) 195-201.
- [265] H. Förster i M. Schumann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 85 (1989) 1149-1158.
- [266] N. Menshutkin, *Z. Physik. Chem.* 6 (1890) 41.
- [267] N. Menshutkin, *Z. Physik. Chem.* 5 (1890) 589.
- [268] L. Turi Nagy, I. Tvaroska i D. Tunega, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 51 (1986) 1803.
- [269] H. Nakatsuji, T. Hayakawa i T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7427.
- [270] J. Pancir i R. Zahradnik, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 59.
- [271] J. Pancir i I. Haslingerova, *Coll. Czec. Chem. Commun.* 45 (1980) 2474.
- [272] M. Duran, J.L. Andrés, A. Lledós i J. Bertrán, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 328.

- [273] Y. Osamura, Y. Yamaguchi i H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 383-390.
- [274] O. Tapia i O. Goscinski, *Mol. Phys.* 29 (1975) 1653-1661.
- [275] J.E. Sanhueza i O. Tapia, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 89 (1982) 131-146.
- [276] S. Miertuš, E. Scrocco i J. Tomasi, *Chem. Phys.* 55 (1981) 117-129.
- [277] J.L. Pascual-Ahuir, E. Silla, J. Tomasi i R. Bonaccorsi, *J. Comp. Chem.* 8 (1987) 778-787.
- [278] R. Constanciel, *Theoret. Chim. Acta* 54 (1980) 123.
- [279] F. Floris i J. Tomasi, *J. Comp. Chem.* 10 (1989) 616-627.
- [280] M.A. Aguilar, M.A. Martín, S. Tolosa i F.J. Olivares del Valle, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 43 (1988) 313.
- [281] R. Cammi, F.J. Olivares del Valle i J. Tomasi, *Chem. Phys.* 122 (1988) 63-74.
- [282] G. Alagona, C. Ghio, J. Igual i J. Tomasi, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 204 (1990) 253-283.
- [283] R.A. Pierotti, *Chem. Rev.* 76 (1976) 717.
- [284] R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 239.
- [285] M.J.S. Dewar i W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899.
- [286] M.J.S. Dewar i W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4907.
- [287] M.J.S. Dewar i H.S. Rzepa, *J. Comp. Chem.* 4 (1983) 158.
- [288] M.J.S. Dewar i E.F. Healy, *J. Comp. Chem.* 4 (1983) 542.
- [289] M.J.S. Dewar, E.F. Healy i J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 5 (1984) 358.



- [290] M.J.S. Dewar i D.M. Storch, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3898-3902.
- [291] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 2 (1989) 209-220.
- [292] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 2 (1989) 221-264.
- [293] M.J.S. Dewar i E.G. Zoebisch, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 180 (1988) 1-21.
- [294] J.Y. Choi, E.R. Davidson i I. Lee, *J. Comp. Chem.* 10 (1988) 163-175.
- [295] G. Buemi, F. Zuccarello i A. Raudino, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 164 (1988) 379-389.
- [296] P.J. Hay, J.C. Thibeault i R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1985) 4884.
- [297] W.J. Hehre, R.F. Stewart i J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2657.
- [298] W.J. Hehre, R. Ditchfield, R.F. Stewart i J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 2769.
- [299] R. Ditchfield, W.J. Hehre i J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 724.
- [300] M. Solà, C. González, G. Tonachini i H.B. Schlegel, *Theoret. Chim. Acta* 77 (1990) 281-287.
- [301] E.R. Davidson i D. Feller, *Chem. Rev.* 86 (1986) 681-696.
- [302] S. Wolfe i H.B. Schlegel, *Gazz. Chim. Ital.* 120 (1990) 285-290 (i referències a l'interior).
- [303] J.D. Goddard, I.G. Csizmadia, P.G. Mezey i R.E. Kari, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3545-3549.
- [304] J.S. Binkley, J.A. Pople i W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939-947.
- [305] M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro i W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2797-2803.

- [306] W.J. Pietro, M.M. Franci, W.J. Hehre, D.J. DeFrees, J.A. Pople i J.S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5039-5048.
- [307] K.D. Dobbs i W.J. Hehre, *J. Comp. Chem.* 7 (1986) 359-378.
- [308] K.D. Dobbs i W.J. Hehre, *J. Comp. Chem.* 8 (1987) 861-879.
- [309] K.D. Dobbs i W.J. Hehre, *J. Comp. Chem.* 8 (1987) 880-893.
- [310] H. Tatewaki i S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4339.
- [311] H. Tatewaki i S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* 1 (1980) 205-228.
- [312] H. Tatewaki i S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 339.
- [313] H. Tatewaki, Y. Sakai i S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* 1 (1981) 96.
- [314] Y. Sakai, H. Tatewaki i S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* 2 (1981) 100.
- [315] Y. Sakai, H. Tatewaki i S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* 1 (1981) 108.
- [316] H. Tatewaki, Y. Sakai i S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* 2 (1981) 278-286.
- [317] Y. Sakai, H. Tatewaki i S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* 1 (1982) 6-13.
- [318] R.N. Dixon i I.L. Robertson, a "Theoretical Chemistry", Vol. III The Chemical Society London (1978) pp. 100-134.
- [319] L.R. Kahn, P. Baybutt i D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 3826-3853.
- [320] L.R. Kahn i W.A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2685-2701.
- [321] P. Durand i Barthelat, *Theoret. Chim. Acta* 38 (1975) 283-302.
- [322] J.C. Berthelat i P. Durand, *Gazz. Chim. Ital.* 108 (1978) 225-236.
- [323] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll i H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 2123-2131.
- [324] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin i H. Preuss, *Theoret. Chim. Acta* 75 (1989) 173-194.

- [325] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin i H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1730-1734.
- [326] W.R. Wadt i P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284-298.
- [327] P.J. Hay i W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270-283.
- [328] P.J. Hay i W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299-310.
- [329] C. McM. Rohlfiing i P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 4641-4649.
- [330] M. Solà i M. Duran, Program BELLVB, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona (1990) Bellaterra, Catalonia.
- [331] W.H. Miller, N.C. Handy i J.E. Adams, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 99-112.
- [332] M.W. Schmidt, M.S. Gordon ad M. Dupuis, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2585.
- [333] B.C. Garrett, M.J. Redmon, R. Steckler, D.G. Truhlar, K.K. Baldrige, D. Bartol, M.W. Schmidt i M.S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1476-1488.
- [334] C. González i H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 2154-2161.
- [335] J. Baker i P.M.W. Gill, *J. Comp. Chem.* 9 (1988) 465-475.
- [336] H.B. Schlegel, a "Ab initio Methods in Quantum Chemistry-I" K.P. Lawley Ed. (1987) John Wiley & Sons Ltd. pp. 249-286.
- [337] D.F. Shanno, *Math. Comp.* 24 (1970) 647.
- [338] H.B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* 3 (1982) 214-218.
- [339] J.D. Head, B. Weiner i M.C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* 33 (1988) 177-186.
- [340] R. Fletcher, a "Practical Methods of Optimization" Wiley (1980) New York.

- [341] L.E. Scales, a "Introduction to Non-linear Optimization" Springer-Verlag Inc. (1985) New York.
- [342] R. Fletcher i C.M. Reeves, *Computer J.* 7 (1964) 149.
- [343] R. Fletcher i M.J.D. Powell, *Comput. J.* 6 (1963) 163.
- [344] W.C. Davidon, *Comput. J.* 10 (1968) 406.
- [345] R. Fletcher, *Comput. J.* 8 (1965) 33.
- [346] B.A. Murtagh i R.W.H. Sargent, *Comput. J.* 13 (1970) 185.
- [347] C.G. Broyden, *Math. Comp.* 24 (1970) 365.
- [348] R. Fletcher, *Comput. J.* 13 (1970) 317.
- [349] D. Goldfarb, *Math. Comp.* 24 (1970) 23.
- [350] D.K. Agrafiotis i H.S. Rzepa, *J. Chem. Res. (S)* (1988) 100.
- [351] J. Cioslowski i M. Kertesz, *QCPE Bull.* 7 (1987) 159.
- [352] J.J.P. Stewart, a "Reviews in Computational Chemistry" K.B. Lipkowitz i D.B. Boyd, Eds. Inc. VCH Publishers, New York (1990) pp. 45-81.
- [353] C.J. Cerjan i W.H. Miller, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 2800-2806.
- [354] J.J.W. McDouall, M.A. Robb i F. Bernardi, *Chem. Phys. Lett.* 129 (1986) 595.
- [355] F. Bernardi, J.J.W. McDouall i M.A. Robb, *J. Comp. Chem.* 8 (1987) 296-306.
- [356] J. Baker, *J. Comp. Chem.* 7 (1986) 385.
- [357] J.D. Madura, B.M. Pettit i J.A. McCammon, *Chem. Phys.* 129 (1989) 185-191.
- [358] Y.S. Kong i M.S. Jhon, *Theoret. Chim. Acta* 70 (1986) 123.

- [359] K. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1-13.
- [360] M.J.S. Dewar i S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4291.
- [361] H.B. Schlegel, *Theoret. Chim. Acta* 66 (1984) 333-340.
- [362] M.J. Frisch, J.S. Binkley, H.B. Schlegel, K. Raghavachari, C.F. Melius, R.L. Martin, J.J.P. Stewart, F.W. Bobrowicz, C.M. Rohlfing, L.R. Kahn, D.F. Defrees, R. Seeger, R.A. Whiteside, D.J. Fox, E.M. Fleider i J.A. Pople, GAUSSIAN 86, Carnegie Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA (1984) USA.
- [363] M.R. Peterson i R.A. Poirier, Program MONSTERGAUSS, Department of Chemistry, University of Toronto (1981) Ontario, Canada.
- [364] M.J.S. Dewar, J.J.P. Stewart i M. Eggar, Program n. 506 QCPE, Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Indiana, USA.
- [365] S. Scheiner, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 174-180.
- [366] H.Z. Cao, M. Allavena, O. Tapia i E.M. Evleth, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1581-1592.
- [367] B.M. Rode, *Theoret. Chim. Acta* 56 (1980) 245-251.
- [368] J.E. Del Bene, M.J. Frisch i J.A. Pople, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3669.
- [369] S. Yamabe, T. Minato i K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1576-1578.
- [370] S. Scheiner, M.M. Szczeniński i L.D. Bigham, *Int. J. Quantum Chem.* 23 (1983) 739-751.
- [371] J.E. Del Bene, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2874-2880.
- [372] H. Basch, M. Krauss i W.J. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7267-7271.

- [373] J.E. Del Bene, *J. Comp. Chem.* 8 (1987) 810-815.
- [374] S. Scheiner i L.D. Bigam, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 3316-3321.
- [375] Z. Latajka i S. Scheiner, *Chem. Phys.* 98 (1985) 59-70.
- [376] E.A. Hillenbrand i S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7178-7186.
- [377] S.M. Cybulski i S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 23-31.
- [378] C.W. Bauschlicher, Jr. i S.R. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* 126 (1986) 163-168.
- [379] K. Hashimoto, N. Yoda i S. Iwata, *Chem. Phys.* 116 (1987) 193-202.
- [380] R. Georgiadis i P.R. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 7060-7067.
- [381] S. Scheiner, P. Redfern, M.M. Szcześniak i L.D. Bigam, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 262.
- [382] K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 294-300.
- [383] S. Nagase, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1666.
- [384] H. Umeyama, K. Kitaura i K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* 36 (1975) 11-15.
- [385] S. Nagase i K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1666.
- [386] S. Nagase, T. Fueno, S. Yamabe i K. Kitaura, *Theoret. Chim. Acta* 49 (1978) 309-320.
- [387] K. Kitaura i K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* 10 (1976) 325-340.
- [388] W.R. Rodweel i L. Random, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2865.
- [389] M.D. Paz, J.J. Leventhal i L. Friedman, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 3748.

- [390] P. Kebarle, S.K. Scarles, A. Zolla, J. Scarborough i M. Arshadi, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6393.
- [391] M. Moet-Ner i F.H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 998.
- [392] P. Kabarle, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 28 (1977) 445.
- [393] T. Steinke, E. Hänsele i T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9107-9109.
- [394] M. Solà, A. Lledós, M. Duran, J. Bertrán i J.L.M. Abboud, *J. Am. Chem. Soc.*, en premsa.
- [395] M.J.S. Dewar i D.M. Storch, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 2225-2229.
- [396] O.N. Ventura, E.L. Coitiño, A. Lledós i J. Bertrán, per publicar-se.
- [397] J.R. Damewood, Jr., R.A. Kumpf i W.C.F. Mühlbauer, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7640-7644.
- [398] R. Frattini, D. Gazzillo, M. Sampoli i R. Vallauri, *Chem. Phys.* 138 (1989) 337-346.
- [399] K. M. Merz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7973-7980.
- [400] J.L. Andrés, A. Lledós, M. Duran i J. Bertrán, *Chem. Phys. Lett.* 153 (1988) 82-86.
- [401] W.N. Lipscomb, *Ann. Rev. Biochem.* 52 (1983) 17.
- [402] R.F.W. Bader, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 9-15.
- [403] S. Lindskog, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppeauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 307-316.
- [404] B.R.W. Pinsent, L. Pearson i F.J.W. Roughton, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956)

1512.

- [405] S.J. Weiner, U. Chandra Singh i P.A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2219-2229.
- [406] J.D. Madura i W.L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2517-2527.
- [407] A. Lledós i J. Bertrán, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 120 (1985) 73-78.
- [408] A. Lledós i J. Bertrán, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 107 (1984) 233-238.
- [409] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* 29 (1986) 477.
- [410] M.A. Muñoz, J. Bertrán, J.L. Andrés, M. Duran i A. Lledós, *Faraday Trans. I* 81 (1985) 1547-1554.
- [411] J.L. Andrés, M. Duran, A. Lledós i J. Bertrán, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 177.
- [412] D.N. Silverman, C.K. Tu, S.A. Lindskog i G.C. Wynns, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6734.
- [413] F. Steiner, B.H. Jönsson i S. Lindskog, *Eur. J. Biochem.* 59 (1975) 253.
- [414] D. Dakternieks, *Coor. Chem. Rev.* 78 (1987) 125-146.
- [415] M. Kato i T. Ito, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 504-508.
- [416] M. Kato i T. Ito, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 509-514.
- [417] D. Dakternieks, *Coord. Chem. Rev.* 62 (1985) 1-35.
- [418] L. Lebioda i B. Stec, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8511-8513.
- [419] J.M. Berg i D.L. Merkle, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3759-3761.
- [420] P.G. Harrison, M.J. Begley, T. Kikabhai i F. Killer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 929-938.



- [421] T.B. McMahon, T. Heinis, G. Nicol, J.K. Hovey i P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7591-7598.
- [422] E. Kimura, T. Koike, T. Shiota i Y. Iitaka, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4621-4629.
- [423] D.W. Christianson i W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 545-546.
- [424] D.W. Christianson i W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4998-5003.
- [425] I. Bertini, C. Luchinat, L. Messori, R. Monnani, D.S. Auld i J.F. Riordan, *Biochemistry* 27 (1988) 8318-8325.
- [426] M.W. Makinen i M.B. Yim, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 78 (1981) 6221-6225.
- [427] M.W. Makinen, W. Maret i M.B. Yim, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 80 (1983) 2584-2588.
- [428] M.B. Yim, G.B. Wells, L.C. Kuo i M.W. Makinen, a "Frontiers in Bioinorganic Chemistry" A.V. Xavier, Ed.; VCH, Weinheim, FRG (1986) pp. 562-570.
- [429] E.A. Eriksson, T.A. Jones i A. Liljas, a "Zinc Enzymes" I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret i M. Zeppezauer, Eds.; Birkhäuser Boston Inc., Vol. I (1986) pp. 317-328.
- [430] Y. Nakacho, T. Misawa, T. Fujiwara, A. Wakawars i K. Tomita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 595-599.
- [431] A. Bencini, A. Bianchi, E. Garcia-España, S. Mangani, M. Micheloni, P. Orioli i P. Paoletti, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1104-1107.
- [432] Y. Kai, M. Morita, N. Yasuoka i N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 1631-1635.

[433] K. Takahashi, Y. Nishida i S. Kida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57 (1984) 2628-2633.

[434] H. Grewe, M.R. Udupa i B. Krebs, Inorg. Chim. Acta 63 (1982) 119-124.

[435] J.D. Korp, I. Bernal, C.L. Merrill i L.J. Wilson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1981) 1951-1956.

[436] A.R. Rossi i R. Hoffmann, Inorg. Chem. 14 (1975) 365-374.

[437] R.G. Kalifah, a "Biophysics and Physiology of Carbon Dioxide" C. Bauer, G. Gros, i H. Bartels, Eds.; Springer-Verlag New York (1980) p. 206.

# CAPITOL 6

## Apèndix A



## ENGLISH DOCUMENTATION

Program \*b2

This program generates Rammer functions for a system defined by the following RBAD

```
RBAD(6,(714)) N,N1,NN1,N2,M,IPRINT,LQ
```

N number of electrons forming bonds, i.e., number of unpaired electrons  
N1 number of paired electrons, which are in doubly occupied orbitals  
NN1

nn1=0 if the doubly occupied orbitals must be always the same  
nn1=1 if the doubly occupied orbitals can change

N2

n2 = 0 -> only covalent structures

n2 = 1 -> covalent + monosomic

n2 = 2 -> covalent + monosomic + diatomic

n2 = n -> covalent + monosomic + n ionic

M Multiplicity of the system M=2S+1 Until now 1 is the only possible value for M

IPRINT

iprint=1 To print only the Rammer structures

iprint=2 To print Rammer Structures and the associated Slater determinants

LQ put always zero To date, it is a deactivated function

The input must be in a file call 'Elsname.dat'. Like this one, which carries out the case of benzene (covalent + monosomic structures). The first line is a character line (A80). The second contains the numbers which will be read by the RBAD commented before

```
#####  
# 0 0 1 1 2 0
```

or this one, which performs the water (covalent+monosomic+diatomic with all possible structures, NN1=1)

```
#####  
# 4 4 1 2 1 2 0
```

To execute the program write the instruction

```
*b2 com 'Elsname'
```

A file call 'Elsname.er' contains the output Values of N or N1 greater than 10 can give some problems, because the big number of Rammer Structures

Program Orsay

This program projects an OM wavefunction into a VB wavefunction  
To use it write  
orsay com 'Elsname'

You should give the file 'Elsname.cof', 'Elsname.er' (obtained from a previous run with the program \*b2) and 'Elsname.dat'.  
The file call 'Elsname.cof' is a file which contains the overlap matrix and the coefficient matrix. It can be obtained from a run of the GAMBS5 program with the option IOVLP=1, and adding before the coefficients four lines below the word \$VBO. This is an example for benzene

```
$VBO  
# BIG ##  
36 6 2  
41018222834  
172021222324
```

# BIG ## it must be write as a signal to begin the input

The first line contains in format 31d the total number of MO.

The number of total MO which we want to read, and a number (16) which can be 1, 2 or 3, if the coefficients are in format GAUSSIAN (4d16 12),

GAMBS5 (12,13,1618) or MONSTERGAUSS (4d12 8)

The second line contains the number of the AO that we want to read (4012)

The third line contains the number of the MO that we want to treat (4012)

The file 'Elsname.dat' is the same that the one described in the program \*b2, but you should give two numbers more, which are NORT (the total number of MO orbital), and LDTS (the number of Slater determinants different), which can be known from a previous run with the \*b2 program)

An example for benzene can be

```
#####  
# 0 0 1 1 2 0 36 200
```

or for the case of acrolein

```
#####  
# 4 0 1 2 1 2 0 24 36
```

DOCUMENTACIO EN CATALA

Programa \*b2

Aquest programa doneja les estructures de Rammer per un sistema determinat a partir de la informacio que es llegix en el següent RBAD

```
RBAD(6,(714)) N,N1,NN1,N2,S,IPRINT,LQ
```

El programa llegirà el nombre d'electrons desparellats(N) i el nombre d'electrons en forma de parells lliures(N1), es a dir, el nombre d'electrons no enllaçats i el nombre d'electrons enllaçats NN1 ha de valdre 0 si vols atzar el parell electrònic en un lloc concret i 1 si el que vols es que tinguin un compte totes les possibilitats N2 es el numero relacionat amb les estructures ioniques de la següent forma

N2 = 0 -> Sense estructures ioniques Només covalents  
 N2 = 1 -> Introducció només de les mononiques  
 N2 = 2 -> Introducció de les mononiques i binòniques  
 N2 = 3 -> Introducció fins a les ioniques, sense N2<=m/2

Tambe llegirà el valor de la multiplicitat (2S+1) del sistema (S) El numero IPRINT correspon a la quantitat d'informació que vols que et sigui printada i te dos nivells 1 i 2 Si accionella el nivell 2 per altivar habitualment BI 1 no et dona els determinants de Slater LQ es la carrega del sistema N ha d'estar en qualsevol cas parell i la suma de N1 i LQ tamba ha d'estar parell

L'entrada de dades s'ha de fer en un fitxer 'nom'.dat, en el que la primera línia es de comentari i la resta d'especifica els valors que es llegiran en el READ anterior Un exemple per fer el bonu s'ingit covalents i mononiques vers

```
*****
6 0 0 1 1 3 0
*****
1 per l'liga ngllet (totes les estructures possibles) podria esser
*****
4 4 1 2 1 3 0
*****
```

Per fer lo correu es vb2 com 'nom'.

Si es un sistema amb carrega com el cas del CO2 on hi ha 4 electrons es d'obliga pel sistema pi i e on hauriem de considerar N=4, N1=2 i LQ=2, el que s'ha de fer es obtenir les mononiques i successives d'un sistema de N=6, N1=LQ=0 i agafar les que es genera així. Les mononiques correspondran a les covalents del sistema amb carrega i així successivament El nombre de determinants de Slater diferents generats per fer correu al programa orsay, es pot obtenir per diferents, generats les covalents del segon sistema(N=6) i venent als Dada diferents que te i restant los del que arriba per N2 diferent de zero. El programa orsay es farà correu amb els valors de N, N1 i LQ: re ait del sistema (es a dir, N=4, N1=2 i LQ=2, en aquest cas particular)

El resultat final et dona en un fitxer 'nom.er' que conté al final informació sobre el numero de determinants de Slater diferents, la qual es necessita en una entrada del programa VB sememulpic pel càlcul de l'energia i del programa Orsay que projecta una funció d'ona OM SCF en una VB Valeri de N o N1 superior a 10 rola donar problemes degut a l'arrelat numero d'estructures de Ramer i determinants de Slater que es genera

Obtencio de l'energia VB sememulpic

Un cop obtingut el fitxer 'nom.er' hem de construir un fitxer ampac de

tipus 'nom amp' amb informació sobre la geometria de la molècula. Quan el textim fem

```
se com 'nom'
vb com 'nom'
```

i així obtenim el fitxer 'e.saf', 'e.ca' i 'e.saf' que contenen les integrals mono i binucleòniques. Després executem

per fer el càlcul VB ar la informació breu extracta es resumida en 'nom.er' i integrals en 'nom.sa'. El resultat final ve al fitxer 'nom.ra'

Programa Orsay

Aquest programa projecta una funció OM en una VB a partir de les formules de Hiberty. Per altivar lo cal fer orsay com nom proporcionant li un fitxer 'nom.co', un fitxer 'nom.er' i un fitxer 'nom.dat'. El fitxer 'nom.er' es el que surt de la utilització del programa Valence-Bond que genera estructures de Ramer ('vb2 com nom'). El fitxer 'nom.co' es el nom pun que surt després de fer correu al GAMBSS amb l'opció IOVLP=1 i en el que s'ha elegit davant els coeficients dels OM quatre línies darrera la paraula \$VBO com les següents (pel cas del benzè)

```
$VBO
$BIO
36 0 2
41018322834
17071222524
```

\$BIO \$\$\$ s'hi ha de posar com indicativa inicial de l'entrada de dades. La primera línia en format \$iE hi ve el numero total d'OM de la funció d'ona, el numero dels orbitals (ar) que tractem a nivell VB finalment un numero lle que pot valdre 1, 2 o 3. Si lle te el valor de 2 es referent a que el format dels OM es el del fitxer pun del GAMBSS \$N1 pot posar un 1 i llavors admet el format d'uns coeficients GAUSSIAN extrets amb el primer nom d'un fitxer 'nom.ca'. Finalment el val 3 llegit en format de sortida d'uns coeficients 'nom' d'un fitxer 'nom.qr' obtes a partir del càlcul Moshiergauz.

En la segona línia i en format \$O2 es donen els numeros dels nr AO a tractar de la tercera línia i en format \$O2 es donen els numeros dels nr MO a tractar del següent tema del cas esp lliu en blanc hi ven els coeficients dels MO tal i com els dona els GAMBSS o el teu getime.

El fitxer nom.inp del GAMBSS s'hi ha de posar la comanda IOVLP=1 per tal que també doni la matriu de solapament entre orbitals atòmics, necessària per determinar les poblacions de Chliffin-Carlson i que el programa s'encarrega de llegir oportunament basant-se en les dades que ve de donar en la segona línia. Un comentari solapament hi que s'ha d'ha fer escrivint un text correu en GAMBSS solapament hi que el programa 'vb2' pot 'hi ha de manejar onll que el que llegida al el numero d'orbitals totals i EDTs que es obtenen després de determinar de Slater diferents que es pot construir a partir del resultat del programa 'vb2' que es necessari per la dinàmica allocation. Un exemple pel benzè d'haur podrà esser



```

C write(6,')imax,jmax
if((imax gt 3000000) then
write(6,')imax,jmax
stop 'Dimensiones maxas granas, maxas electronas'
endif
call main$(cor(1a),cor(1c),ma3,j3,15,15)
99 FORMAT('//BX,.....PROGRAM VBS .....//')
999 FORMAT('7d(' '))
end

c Franco que calcula el numero combinatori a sobre m
c
c integer factora comb(e,m)
implicit real*(a,b,o,s)
integer fact
if (m gt 0) stop 'm no es el calcul d' un numero combinatori'
comb=fact(m)/(fact(m)*fact(e-m))
return
end
C
C
C .....
C
C Subrutina principal de calcul
C
subroutine main$(e,c0,m3,j3,15,15)
implicit real*(a,b,o,s)
integer a,n,fact,comb,e
character*8 param,a1param,bfbb,param
character*13 findat
logical sifid
common/a1o/b/param(12),bfbb(63),param(98),a1param(12)
common/b/forb,afit
common/c/auxer/aux,aux1
common/auxer/aux,aux1
dimension n1/(0:20),n1(0:20)
dimension a(2),m3,15),c0(16,m3),15(0:20),f(100)
data sifid/ false /
a1=(e-1)/2
i1=m/2
i2=m1/2
i3=m+1/2
norb=13
i4=i1+i2
i5=i1(m)
i7=0
mi0=ma3
call param(e,a1,a1,a1,i1,i7,c0,m3,j3,15,15)
if(a2 ne 0) call loca(e,c0,m3,j3,15,15)
if(i4 ne 1) call prin(e,c0,m3,j3,15,15)
if (print eq 2) then
write(6,') =====Bstrucluras de Ruimer i dater de Slater=====
else
write(6,') =====Bstrucluras de Ruimer=====
endif
write(6:600) m3
write(6:1)

```

```

if(0)=1(a)
if(a ne 1) if(0)=1(a)
if(a1 ne 0) if(0)=1(a)*fact(a+1/2)/(fact(a)*fact(a1/2))
if(a1=0)
i4to=0
do 28 j=0,a2
if(j ne 0) then
if(a 3'j eq 0) then
if(j)=1(a) i)+comb(a+1/2,a+1/2)
goto 25
endif
endif
if(a eq 1) then
if(a)=1(a) i)+comb(a+1/2,j)*comb(a+1/2-j,j)*1(a+1/2-3'j)
if(a)=1(a) i)+comb(a+1/2,j)+comb(a-1/2,j)*comb(a-1/2-j,j)*1(a-3'j)
else
if(j)=1(a) i)+comb(a+1/2,j)*comb(a+1/2-j,j)*1(a+1/2-2'j)
if(j)=1(a) i)+comb(a+1/2,j)+comb(a-1/2,j)*comb(a-1/2-j,j)*1(a-3'j)
endif
endif
25 i1=m/2 i(a,1)/2
if(a ne 0) i1to=i1
if(a eq 0) i1to=i1
i1=i1(a) i1to+1
i1=i1(a) i1to+1
write(6:600) i1,i1,i1,i1,i1,i1
do 1 k=i1to,i1to
call distan(e, 2'1' (-+),a1+2'j,a2,k,c0,m10,j3,15,15)
C
C Mtra els det de Slater diferents
C
do 1 k1=i1,2'0'i1
do 42 m=i10,k-1
do 43 m1=i1,2'0'i1
do 43 i4=i1,2
do 43 j4=i1-(a+1/2)
if(e(4,i4,k,k1) ne e(4,i4,m,m1)) then
go to 42
else
if(i4 eq 2 and j4 eq (a+1/2)) then
go to 41
endif
endif
continue
42 continue
41 i4to=i4+1
continue
C
C I4to es el numero total de det de Slater diferents
C
if(print eq 1 and k1 ne 1) goto 1
write(6:601) c0(k1,k),k,k1
j2=0
do 11 j1=i1,i4
if(i4 eq (a1 k) and j1 le a1/2) go to 11
j2=j2+1
endif
continue
write(6:600) (f(i1),j1=i1,i15)
j2=0
do 12 j1=i1,i4 (e 1)

```



```

if(i go (a1 lq) and j1 le n1/2) go to 12
j2=j2+1
c(f(2))=c(2)l:k:k1)
13 continue
write(6,600) ((f(i)j1=i,11is (* 1))
1 continue
26 continue
write(6,607) lds
600 format(2X,2013)
601 format(2X,16 6,3X 14,18)
602 format(/)
605 format(6f8)
606 format(8f)
607 format('N' de deter de Slater different',16)
30 write(6,602)
write(6,') FINAL DB L'HXBUCUO'
return
end
c.....
c
c Per una estructura de Ramer donada el programa et dona tots
c els determinants de Slater associats a aquesta estructura,
c aixi com el coeficient corresponent
c
c m10 son el numero d'estructures de Ramer totals
c l6 son els determinants de Slater de cada estructura de Ramer correlat
c l8 es igual a n/2+n1/2
c n es el numero d'electrons no aparellats
c n1 es el numero d'electrons aparellats
c n2 es 0,1,2,3 segons si treiem estructures correlats, monomoniques,
c l8 es la multiplicitat del sistema
c
c a es la matriu que conté les estructures de Ramer i els D'FSLA
c l este dimensionada a a(2)l6,m10(8)
c c0 conté els coeficients i esta dimensionada a c0(6,m10)
c.....
abstrino distan(e,m,n1,n2,r8,p,c0,m10,l3,l6,l8)
lanchet real 'Q(a h o s)
integer i,a,b,c,r1,r2,s
dimension a(2)l6,m10(8),b(2n,2),c(2s),c0(6,m10)
d1=1/(qqr(2)**(n/2))
n12=n1/2
c
c M1 vector c(i) presenta els valors de 1 o 1 segons si l'atom
c de la posicio i es alpha o beta
c
c s = 1 l=i,a+n1+(s 1)
c(f)=0
do 7 l3=1,2
do 2 j1=1,2 a/2+n12
if(l1 eq 1) c(f)=1 then
if(l1 eq 2) c(f)=1
endif
2 continue
1 continue
do 16 i=1,n/2
do 16 j=1,2
16 b(.,i)=0
m=0
c
c Quan la suma dels c(i) a partir d'un donat es fa zero mostralte
c sabem que aquells dos estan aparellats i per tant son intercanviables
c
do 13 j=i,a+n1+(s 1)
if(c(i) eq 0) goto 13
c
c Si ja esta aparellat no cal que l'engafi
c
do k=i,m
if(j eq b(k,2)) go to 13
end do
s=0
do 3 i=j,a+n1+(s 1)
if(c(i) eq 0) goto 3
s=s+c(i)
if(r eq 0) then
m=m+1
b(m,1)=i
b(m,2)=i
go to 13
endif
3 continue
13 continue
c
c M1s que son intercanviables es canvien per tal d'aconseguir els
c determinants de Slater a partir d'un standard tablen
c
p=1
do l=1,n/2
l6=l2
do 19 j=1,l4
do 8 i=1,p/2
if(a(i)l6,j) eq b(m,1)) then
j1=i+(m,1)
do 6 j2=i+n12,n/2+n12
if(a(2)l3,l6,j) eq b(m,2)) then
j2=j+(m,2)
endif
6 continue
else
go to 8
endif
do 7 i=1,2
do 7 j4=i,n/2+n12
7 a(i,j4,l6,j2+1)=a(i,j4,l6,j)
c
c Si no es un singlet (s8 no 1) la part dels electrons de spin alta no
c aparellats s'ha de conservar igual. Això es el que fa el de 17
c
do 17 j5=i/2+n12+n1,n/2+n12+(s8 1)
17 a(i,j5,l6,j2+1)=a(i,j5,l6,j)
a(i,j1,l6,j2+1)=s2
a(2)j2,l6,j2+1)=s1

```



```

if( eq 2 and j eq n/2) then
  m:=m-1
  go to 3
endif
endit
0 continue
3 continue
20 continue
m2:=m1+1
c Ba cas de que no tinguem totes les estructures cal continuar
c if(m 115417) goto 30
c Ara obtenim tots els determinants de Slater
c de les estructures de Rumer
c if(a1 ne 0) call composet(a,n,n1,n1,10,j17,c0,m10,j15,i5,i6)
retorna
end
c
c funcio que calcula els factorials
c
integer funcions fact(a)
implicit real*(c,h,o,w)
if(a eq 0) then
  fact:=1
else
  l:=1
  do i:=m1,1
    l:=l*i
  end do
  fact:=l
endif
return
end
c
c Substituïm que permet obtenir les funcions de Rumer
c totals de autemot amb n1/2 parelles no enllaçats
c a partir de les funcions de Rumer inicials del sistema
c amb n electrons a enllaçar
c
c.....
subroutine composet(a,n,n1,n1,10,j17,c0,m10,j15,i5,i6)
implicit real*(c,h,o,w)
common/17/((0,20)
dimension a(215,m10,i6),c0(16,m10),a1(250),c(250)
c
c a1 es el nombre d'electrons aparellats
c a es el nombre d'electrons a enllaçar
c i17 es el nombre d'estructures de Rumer inicials
c m3 es el nombre final de funcions de Rumer H1 ha la
c relacio 17+16*m3:=m2
c i6 es el nombre de funcions de base
c j17 es el nombre de determinants de Slater per cada eitr resonant
c i5 es un comptador d'estructures de Rumer

```

```

5
11:=a1/2
12:=a1/2
14:=j12
m1:=fact(i6)/fact(a)*fact(i2)
m2:=16*(m1+17
m3:=16*(m1+17
if(m1 eq 0) m3:=1+17
if(m1 eq 0) m2:=16+17
do 1 k:=1,2**11
do 1 m:=14 /j16+17
do 1 j:=11,1,1
1 q(i,j+12,m,k)=c(i,j,m,k)+12
do 2 k:=1,2**11
do 2 m:=1+17,j16+17
do 2 j:=1,12
do 2 i:=1,2
2 q(i,j,m,k)=1
13:=17+16
if(m1 eq 0) goto 29
do 16 k:=n+1,i,-1
11:=0
c
c 391 primer casari de cada serie k es diferent als demes excepcio
c per 13:=17+16
c
if(i3 ne 17+16) then
  14:=13
do 22 i2:=1+14 16*(k+1),10+16 16*(k+1)
  13:=13+1
do 22 k1:=1,2**11
do 3 j:=1,m1/2
3 a1(j)=c(i,j2,k1)
do 4 i:=1,2
do 4 j:=1,m1/2 1
4 q(i,j3,k1)=a1(i)+1
c
c A hem canviat el numero mes petit dels que encara no s'han canviat
c
max:=i4
do 5 i:=1,2
do 5 j:=1/2+1,m/2+n1/2
q(i,j3,k1)=c(i,j2,k1)
if(q(i,j2,k1) le max) then
  max1=c(i,j2,k1)
  15:=1
if 6 j:=1,m1/2
if(q(i,j4,j2,k1) ge max1) goto 5
6 continue
max:=max1
16:=i5
16:=j5
endif
8 continue
do 7 i4:=1,2
7 a(i4,m1/2,i3,k1)=max
a(i6,j5 i3,k1)=a1(i1)

```

```

c0(k1,j)=c0(k1,j)
22 continue
endif
c Are comencem els canvis controlats per i i k
i(k eq 1) goto 16
17 i=k2-1,2**i1
do 8 i=k-1,2
  8 a(i)=a/2+n1/2
  9 a(i,j)=a(k2)=a(i,j,i,j,k2)
do 14 k2=1,2**i1
  max2=i-4
do 9 i=1,2
  do 9 j=1,n1/2+n1/2
    i(k,j)=a(i,j,k2)
  then
    max2=a(i,j,k2)
  i6=i-1
  i6=i-1
do 10 j8=i,n1/2
  i(k,j8,i,k2) go to 9
10 continue
  max2=max2
  i7=i-6
  i7=i-6
endif
9 continue
do 11 i=1,2
  11 a(i,n1/2,i3,k2)=max2
  a(i7,i7,i3,k2)=a(i,n1/2,i3,i8,k2)
  a(i7,i7,i3,k2)=c0(k2,i3,i9)
14 continue
  i4=i+1
  i4=i+1
  i(k,i4,i4,k2) goto 12
16 continue
c Totes les estructures de Ramer obtingudes les egalam per construir
e les que ens falten c(i) conta la diferencia entre el valor de la
e columna j+1 i el de la columna j menys 1
c
i5=i-7
i5=i-7
do 41 i4=i-3
  do 24 m=i+1,i4
  i5=i-4
  do 29 k2=i,2**i1
    c(i)=0
    do 19 j=2,n1/2
      19 a(j)=a(i,j+i,m,k2) a(i,j,m,k2) 1
    c
    L'estructura de Ramer de partida ha d'esser diferent segons j=1 o no
    *
do 18 j=2,n1/2
  do 18 j=1,c(i)
  i(k2 eq 1) then
    i(k2 eq 1) i3=i+1
    c(k2,i3)=c0(k2,m)
  do 20 i=1,2
    do 20 j=i,n1/2+n/2
20 a(i,j,i3,k2)=a(i,i3,m,k2)
a(i,j,i3,k2)+1
a(2,i,i3,k2)+1
do 17 i3=i-2
  do 17 i3=i-2
  i(k,i3,i3,k2) eq a(i,j,i3,k2)) then
    a(k,i3,i3,k2)=a(i,j,m,k2)
  endif
17 continue
  i(k2 eq 1) then
    i5=i-3
  do 45 m=i-7+i5
    i5=0
do 46 i5=i-2
  do 46 j5=i,n1/2+n/2
  i(k,i5,i3,k2) ne a(i,j5,m,k2)) go to 45
  i5=i+1
  i(k eq i1+i2) then
    i3=i-3
  go to 24
endif
46 continue
45 continue
endif
else
  i(k2 eq 1) i3=i+1
  a(k2,i3)=c0(k2,i3,i)
do 30 i5=i-2
  do 30 j5=i,n1/2+n/2
  30 a(i,j5,i3,k2)=a(i,j5,i3,i,k2)
  a(i,j5,i3,k2)=a(i,i3,i,k2)+1
  a(2,i,i3,k2)=a(2,i,i3,i,k2)+1
do 27 i8=i-2
  do 27 j8=i,n1/2+n1/2
  i(k,i8,i8,i,k2) eq a(i,j8,i3,k2)) then
    a(k,i8,i8,k2)=a(i,j8,i3,i,k2)
  endif
27 continue
  i(k2 eq 1) then
    i4=i-1
  do 43 m=i-7+i4
    i5=0
do 44 i5=i-2
  do 44 j5=i,n1/2+n/2
  i(k,i5,i3,k2) ne a(i,j5,m,k2)) go to 43
  i5=i+1
  i(k eq i1+i2) then
    i3=i-3
  go to 24
endif
44 continue
43 continue
endif
15 continue
23 continue
24 continue
  i(k3 i8 m2) goto 41
29 return

```



```

c Comproven que no hi haigui una estructura amb nombres repetits dins una matriu
c h1n1.
e
do 30 i1=1,2 /2+1/2-1
do 30 j1=1,2 /2+1/2-1
if((i1,j1,i1).eq.(i1,j1+1,i1)) then
  i1=i1+1
  go to 16
endif
30 continue

c Comproven que la part dels electrons paral·lats estigui ben construïda.
e
do 61 j1=1,n1/2+1-1
if((i1,j1,i1).gt.(i1,j1+1,i1)) then
  m1=-(i1,j1,i1)
  e(i1,j1,i1)=e(i1,j1+1,i1)
  e(i1,j1,i1)=e(i1,j1+1,i1)
  e(i1,j1+1,i1)=m1
  e(i1,j2+1,i1)=m1
endif
61 continue

e
64 continue

c Comproven que no hi hagin dues estructures repetides.
e
i13=19
do 4 i2=17+1,i13-1
do 6 i4=1,2
do 8 j4=1,(n1+1)/2
if((i4,j4,i1).ne.(i4,j4,i2)) then
  go to 4
else
  if((i4,q1,2).and.j4.eq.(n1+1)/2) then
    i1=i1-1
    go to 16
  endif
endif
64 continue
4 continue
64 continue
3 continue
e
e Observeu les de mon d'una veritat.
e
i12=18
if(max1m.gt.n1/2+1+1) then
  do 69 k1=1,i1-1
  do 69 m1=i1+1,i13
e
e Si els estats on que l'estructura tingui el valor maxim o no tingui cap dels
e possibles valors maxims no est constats for.
e
do 70 i1=1,2
do 70 j1=1,(n1+1)/2
if((i1,j1,m1).eq.max1m) goto 68
70 continue
k1k=0
do 71 i1=1,2
do 71 j1=1,(n1+1)/2

```

```

do 71 k1=1,i1-1
if((i1,j1,m1).ne.max1m-k1) then
  goto 71
else
  k1k=k1+1
endif
71 continue
if(k1k.eq.0) goto 69
i1=i1+1
do 68 i1=1,2
do 68 j1=1,(n1+1)/2
68 e(i1,j1,i1)=e(i1,j1,m1)
do 67 i1=1,2
e(i1+1,i1/2-k1+1,i1)=e(i1+1,i1/2-k1+1,i1)
e(i1+1,i1/2-k+1,i1)=max1m
67 continue
e
c Comproven que la part dels electrons paral·lats estigui ben construïda.
e
do 74 j1=1,n1/2+1-1
if((i1,j1,i1).gt.(i1,j1+1,i1)) then
  m1=e(i1,j1,i1)
  e(i1,j1,i1)=e(i1,j1+1,i1)
  e(i1,j1,i1)=e(i1,j1+1,i1)
  e(i1,j2,i1)=e(i1,j2+1,i1)
  e(i1,j2+1,i1)=m1
  e(i1,j2+1,i1)=m1
endif
74 continue

e
c Comproven que no hi hagin dues estructures repetides.
e
i13=18
do 94 i2=17+1,i13-1
do 69 i4=1,2
do 89 j4=1,(n1+1)/2
if((i4,j4,i1).ne.(i4,j4,i2)) then
  go to 94
else
  if((i4,q1,2).and.j4.eq.(n1+1)/2) then
    i1=i1-1
    go to 94
  endif
endif
94 continue
94 continue
69 continue
e
e A partir de les generades en els altres arxius generem les que falten
e i'arxivem el (n1+1)/2 i demostrem dins dels desparallats.
e
i13=19
do 13 m1=17+1,i13
do 13 j1=1,n-2*1
i1=i1+1
if(i1.eq.1) then
  m1=0
do 36 i1=1,2
do 36 j1=1,(n1+1)/2

```

```

39 a(i,j,10,1)=a(i,j,m,1)
also
do 48 j1=1,2
  do 49 j2=1,(n1+n)/2
    do 50 a(i,j1,10,j2)=a(i,j1,10-1,j2)
  endif
endif
c Bateguem els elements que ens cal substituir
max=maxim
do 39 j1=1,2
  do 39 j2=1,(n+1)/2
    if(a(i,j1,10,j2) eq max) then
      max=max-1
    go to 40
  endif
39 continue
c
c El passim ara a fer la substitucio en el bloc edient
c una controla que si max ha sigut 1 ho continuem dient
c
max1=max
if(max ne 1 and max ne 1) then
  c L'10 es porque parai pol bucle n1/2+1 vegades
  do 64 j1=1,m1/2+1
    do 64 j2=1,m1/2+1
      if((max1-1) ne a(i,j1,10,j2)) then
        go to 64
      else
        max1=max1-1
      endif
    do 41 j1=1,2
      do 41 j2=1,(n+1),(n+1)/2
        if(a(i,j1,10,j2) eq (max1-1)) then
          a(i,j1,10,j2)=max
        go to 61
      endif
    do 41 continue
  else
    max1=
  do 68 j1=1,m1/2+1
    do 68 j2=1,m1/2+1
      if((max1+1) ne a(i,j1,10,j2)) then
        go to 68
      else
        max1=max1+1
      endif
    do 68 continue
  do 68 j1=1,2
    do 68 j2=1,(2+1),(n+1)/2
      if(a(i,j1,10,j2) eq (max1+1)) then
        a(i,j1,10,j2)=max
      go to 61
    endif
  do 68 continue
endif
endif
endif
53 continue
endif
51 continue
c Mirarem de dreta a esquerra que la nove sigui una estructura
c de Fermor correcte
if((n/2-1) gt 1) then
  do 42 j1=2
    do 42 j2=n/2+n1/2,n1/2+1,2,-1
      if(a(i,j2,10,j1) ne a(i,j2-1,10,j1)) then
        max=a(i,j2-1,10,j1)
        a(i,j2-1,10,j1)=a(i,j2,10,j1)
      endif
    do 42 continue
  else
    do 10 j1=1
      do 10 j2=1
        do 10 continue
      endif
    do 10 continue
  endif
endif
c Omprovem el matric pero ara de dalt a baix
do 63 j2=n/2+n1/2,n1/2+1,1,-1
  if(a(i,j2,10,1) gt a(i,j2,10,1)) then
    ma=a(i,j2,10,1)
    a(i,j2,10,1)=a(i,j2,10,1)
  else
    a(i,j2,10,1)=ma
  endif
  do 10 j1=1
    do 10 continue
  endif
endif
c Omprovem la part dels electrons desaparellats
do 44 j2=1,m1/2+1-1
  if(a(i,j2,10,1) gt a(i,j2+1,10,1)) then
    ma=a(i,j2,10,1)
    a(i,j2,10,1)=a(i,j2+1,10,1)
  else
    a(i,j2,10,1)=ma
  endif
  do 10 j1=1
    do 10 continue
  endif
endif
c Omprovem que no hi hagin dues estructures repetides.
n3=10
do 14 j2=17+1,n3-1
  do 14 j4=1,2
    do 14 j1=1,(n+1)/2
      if(a(i,j1,10,j2) ne a(i,j4,j2,j1)) then
        go to 14
      else
        if(j1 eq 2 and j2 eq (n+1)/2) then
          n3=n3-1
        go to 13
      endif
    do 14 continue
  do 14 continue
  endif
13 continue
endif

```





```

endff
c m3=m3+comb(n+1/2,1)*comb(n+1/2,1+n+1/2 2^1)*(n+1/2 2^1)
c l6 es el nombre de determinants de Slater
m3=m3+comb(n+1/2,1+(n 1)/2)*comb(n+1/2,1+n 2^1)*(n 2^1)
c l8 es el nombre total de electrones dividit per dos
writ(e," ") m3
2 continue

c
c l3 es el nombre de fraccions de base
c l6 es el nombre de determinants de Slater
c l8 es el nombre total de electrones dividit per dos
c m3 es el nombre total d'estructures de Ramser
c
if(ideh eq 0) ldtv=m3*16
if(ideh lt m3) ldtv=m3
kd=fact(n)

c Comença la dynamic allocation
c
nzero=1
la=lasero
lc=la+2*16*m3*16
lb=lc+2*16*m3*16
lcl=lb+k*d*16
lcmv=lcl+k*d
lso=lcmv+nort*16
lso4=lso+sort*16
lso8=lso4+16*16
lso16=lso8+16*16
lso32=lso16+16*16
lso64=lso32+16*16
lso128=lso64+16*16
lso256=lso128+16*16
lso512=lso256+16*16
lso1024=lso512+16*16
lso2048=lso1024+16*16
lso4096=lso2048+16*16
lso8192=lso4096+16*16
lso16384=lso8192+16*16
lso32768=lso16384+16*16
lso65536=lso32768+16*16
lso131072=lso65536+16*16
lso262144=lso131072+16*16
lso524288=lso262144+16*16
lso1048576=lso524288+16*16
lso2097152=lso1048576+16*16
lso4194304=lso2097152+16*16
lso8388608=lso4194304+16*16
lso16777216=lso8388608+16*16
lso33554432=lso16777216+16*16
lso67108864=lso33554432+16*16
lso134217728=lso67108864+16*16
lso268435456=lso134217728+16*16
lso536870912=lso268435456+16*16
lso1073741824=lso536870912+16*16
lso2147483648=lso1073741824+16*16
lso4294967296=lso2147483648+16*16
lso8589934592=lso4294967296+16*16
lso17179869184=lso8589934592+16*16
lso34359738368=lso17179869184+16*16
lso68719476736=lso34359738368+16*16
lso137438953472=lso68719476736+16*16
lso274877906944=lso137438953472+16*16
lso549755813888=lso274877906944+16*16
lso1099511627776=lso549755813888+16*16
lso2199023255552=lso1099511627776+16*16
lso4398046511104=lso2199023255552+16*16
lso8796093022208=lso4398046511104+16*16
lso17592186044416=lso8796093022208+16*16
lso35184372088832=lso17592186044416+16*16
lso70368744177664=lso35184372088832+16*16
lso140737488355328=lso70368744177664+16*16
lso281474976710656=lso140737488355328+16*16
lso562949953421312=lso281474976710656+16*16
lso1125899906842624=lso562949953421312+16*16
lso2251799813685248=lso1125899906842624+16*16
lso4503599627370496=lso2251799813685248+16*16
lso9007199254740992=lso4503599627370496+16*16
lso18014398509481984=lso9007199254740992+16*16
lso36028797018963968=lso18014398509481984+16*16
lso72057594037927936=lso36028797018963968+16*16
lso144115188075855872=lso72057594037927936+16*16
lso288230376151711744=lso144115188075855872+16*16
lso576460752303423488=lso288230376151711744+16*16
lso1152921504606846976=lso576460752303423488+16*16
lso2305843009213693952=lso1152921504606846976+16*16
lso4611686018427387904=lso2305843009213693952+16*16
lso9223372036854775808=lso4611686018427387904+16*16
lso18446744073709551616=lso9223372036854775808+16*16
lso36893488147419103232=lso18446744073709551616+16*16
lso73786976294838206464=lso36893488147419103232+16*16
lso147573952593676412928=lso73786976294838206464+16*16
lso295147905187352825856=lso147573952593676412928+16*16
lso590295810374705651712=lso295147905187352825856+16*16
lso1180591620749411303424=lso590295810374705651712+16*16
lso2361183241498822606848=lso1180591620749411303424+16*16
lso4722366482997645213696=lso2361183241498822606848+16*16
lso9444732965995290427392=lso4722366482997645213696+16*16
lso18889465931990580854784=lso9444732965995290427392+16*16
lso37778931863981161709568=lso18889465931990580854784+16*16
lso75557863727962323419136=lso37778931863981161709568+16*16
lso151115727455924646838272=lso75557863727962323419136+16*16
lso302231454911849293676544=lso151115727455924646838272+16*16
lso604462909823698587353088=lso302231454911849293676544+16*16
lso1208925819647397174706176=lso604462909823698587353088+16*16
lso241785163929479434841232=lso1208925819647397174706176+16*16
lso483570327858958869682464=lso241785163929479434841232+16*16
lso967140655717917739364928=lso483570327858958869682464+16*16
lso1934281311435835478729856=lso967140655717917739364928+16*16
lso3868562622871670957459712=lso1934281311435835478729856+16*16
lso7737125245743341914919424=lso3868562622871670957459712+16*16
lso1547425049148668382983888=lso7737125245743341914919424+16*16
lso3094850098297336765967776=lso1547425049148668382983888+16*16
lso6189700196594673531935552=lso3094850098297336765967776+16*16
lso12379400393189347063871104=lso6189700196594673531935552+16*16
lso24758800786378694127742208=lso12379400393189347063871104+16*16
lso4951760157275738825484448=lso24758800786378694127742208+16*16
lso9903520314551477650968896=lso4951760157275738825484448+16*16
lso19807040629102953101937792=lso9903520314551477650968896+16*16
lso39614081258205906203875584=lso19807040629102953101937792+16*16
lso79228162516411812407751168=lso39614081258205906203875584+16*16
lso158456325032823648815502336=lso79228162516411812407751168+16*16
lso316912650065647297631004672=lso158456325032823648815502336+16*16
lso633825300131294595262009344=lso316912650065647297631004672+16*16
lso1267650600262589190524018688=lso633825300131294595262009344+16*16
lso2535301200525178381048037376=lso1267650600262589190524018688+16*16
lso5070602401050356762096074752=lso2535301200525178381048037376+16*16
lso10141204802100713524192149024=lso5070602401050356762096074752+16*16
lso20282409604201427048384298048=lso10141204802100713524192149024+16*16
lso40564819208402854096768596096=lso20282409604201427048384298048+16*16
lso81129638416805708193537192192=lso40564819208402854096768596096+16*16
lso162259276833611416387073964384=lso81129638416805708193537192192+16*16
lso324518553667222832774147928768=lso162259276833611416387073964384+16*16
lso649037107334445665548295857536=lso324518553667222832774147928768+16*16
lso12980742146888913310975917154784=lso649037107334445665548295857536+16*16
lso25961484293777826621951834309568=lso12980742146888913310975917154784+16*16
lso51922968587555653243903668619136=lso25961484293777826621951834309568+16*16
lso10384593717511130647980733723808=lso51922968587555653243903668619136+16*16
lso20769187435022261295961466447616=lso10384593717511130647980733723808+16*16
lso41538374870044522591929328895232=lso20769187435022261295961466447616+16*16
lso83076749740089045183958657790464=lso41538374870044522591929328895232+16*16
lso16615349948017809036791731578112=lso83076749740089045183958657790464+16*16
lso332306998960356180735834631574224=lso16615349948017809036791731578112+16*16
lso6646139979207123614716692631484448=lso332306998960356180735834631574224+16*16
lso1329227995841424722943338526296896=lso6646139979207123614716692631484448+16*16
lso265845599168284944588667704593792=lso1329227995841424722943338526296896+16*16
lso531691198336569889177335409187584=lso265845599168284944588667704593792+16*16
lso106338239667313977835467081835175168=lso531691198336569889177335409187584+16*16
lso21267647933462795567093403567035133312=lso106338239667313977835467081835175168+16*16
lso42535295866925591134018807035426266624=lso21267647933462795567093403567035133312+16*16
lso85070591733851182268036014070852533248=lso42535295866925591134018807035426266624+16*16
lso170141183467702364536072028141705066496=lso85070591733851182268036014070852533248+16*16
lso340282366935404729072144056283410132992=lso170141183467702364536072028141705066496+16*16
lso680564733870809458144288112566820265984=lso340282366935404729072144056283410132992+16*16
lso136112946774161891628867525133364053191936=lso680564733870809458144288112566820265984+16*16
lso27222589354832378325773505026672107378784=lso136112946774161891628867525133364053191936+16*16
lso54445178709664756651547010053344214757568=lso27222589354832378325773505026672107378784+16*16
lso1088903574193295133023080201066884351151136=lso54445178709664756651547010053344214757568+16*16
lso21778071483865902660461604021337687022272=lso1088903574193295133023080201066884351151136+16*16
lso43556142967731805320923208042673740444448=lso21778071483865902660461604021337687022272+16*16
lso8711228593546361064184464008534748088896=lso43556142967731805320923208042673740444448+16*16
lso17422457187092722123768888017074876777792=lso8711228593546361064184464008534748088896+16*16
lso34844914374185444247537776034149753555584=lso17422457187092722123768888017074876777792+16*16
lso69689828748370888495075552068299507111136=lso34844914374185444247537776034149753555584+16*16
lso139379657496717776990151104136599014222272=lso69689828748370888495075552068299507111136+16*16
lso2787593149934355398003022027211819802844448=lso139379657496717776990151104136599014222272+16*16
lso55751862998687107960060440544239636888896=lso2787593149934355398003022027211819802844448+16*16
lso11150372599737415992001208808847937777792=lso55751862998687107960060440544239636888896+16*16
lso22300745199474831984002417617695875555584=lso11150372599737415992001208808847937777792+16*16
lso4460149039894966396800483523539171111136=lso22300745199474831984002417617695875555584+16*16
lso892029807978993279360096704707834222272=lso4460149039894966396800483523539171111136+16*16
lso17840596159579865587201934094156668444448=lso892029807978993279360096704707834222272+16*16
lso3568119231915973117440386818133328888896=lso178405961595798655872019340941566684444448+16*16
lso7136238463831946234880773636266657777792=lso3568119231915973117440386818133328888896+16*16
lso14272476927663892469777462732533335555584=lso7136238463831946234880773636266657777792+16*16
lso28544953855327784939554925465066671111136=lso14272476927663892469777462732533335555584+16*16
lso5708990771065556987910851093013334222272=lso28544953855327784939554925465066671111136+16*16
lso11417981542131139775821702181666684444448=lso5708990771065556987910851093013334222272+16*16
lso2283596308426227955164436363333371111136=lso114179815421311397758217021816666844444448+16*16
lso45671926168524559112888727272666657777792=lso2283596308426227955164436363333371111136+16*16
lso9134385233704911822577745554533335555584=lso45671926168524559112888727272666657777792+16*16
lso1826877046740823745155554889066671111136=lso9134385233704911822577745554533335555584+16*16
lso36537540934816474903111197791333371111136=lso1826877046740823745155554889066671111136+16*16
lso73075081869632949806222395466671111136=lso36537540934816474903111197791333371111136+16*16
lso1461501637392658996124790909333371111136=lso73075081869632949806222395466671111136+16*16
lso292300327478531799224948181866671111136=lso1461501637392658996124790909333371111136+16*16
lso5846006549570635984498963637333371111136=lso292300327478531799224948181866671111136+16*16
lso116920130991412719689978675066671111136=lso5846006549570635984498963637333371111136+16*16
lso233840261982825439379957351333371111136=lso116920130991412719689978675066671111136+16*16
lso46768052396565087875991462666671111136=lso233840261982825439379957351333371111136+16*16
lso93536104793130175751982925333371111136=lso46768052396565087875991462666671111136+16*16
lso18707220958626035150397570666671111136=lso93536104793130175751982925333371111136+16*16
lso374144419172520703007915333371111136=lso18707220958626035150397570666671111136+16*16
lso74828883834504140601582666671111136=lso374144419172520703007915333371111136+16*16
lso1496577676890082812031165333371111136=lso74828883834504140601582666671111136+16*16
lso2993155353780165624062330666671111136=lso1496577676890082812031165333371111136+16*16
lso598631070756033124813261333371111136=lso2993155353780165624062330666671111136+16*16
lso119726214151206624826526666671111136=lso598631070756033124813261333371111136+16*16
lso23945242830241324965305333371111136=lso119726214151206624826526666671111136+16*16
lso478904856604826499306106666671111136=lso23945242830241324965305333371111136+16*16
lso9578097132096529986121333371111136=lso478904856604826499306106666671111136+16*16
lso191561942641930599722466666671111136=lso9578097132096529986121333371111136+16*16
lso3831238852838611994449333371111136=lso191561942641930599722466666671111136+16*16
lso766247770567722398889666666671111136=lso3831238852838611994449333371111136+16*16
lso1532495441135444797779333371111136=lso766247770567722398889666666671111136+16*16
lso306499088227088959555866666671111136=lso1532495441135444797779333371111136+16*16
lso612998176454177911119333371111136=lso306499088227088959555866666671111136+16*16
lso122599632910835582223766666671111136=lso612998176454177911119333371111136+16*16
lso2451992658216711644475333371111136=lso122599632910835582223766666671111136+16*16
lso490398531643342328895066666671111136=lso2451992658216711644475333371111136+16*16
lso9807970632866846577901333371111136=lso490398531643342328895066666671111136+16*16
lso1961594126573369315582266666671111136=lso9807970632866846577901333371111136+16*16
lso39231882531467383111645333371111136=lso1961594126573369315582266666671111136+16*16
lso784637650629347662232906666671111136=lso39231882531467383111645333371111136+16*16
lso156927530125869532446581333371111136=lso784637650629347662232906666671111136+16*16
lso3138550602517390648931666666671111136=lso156927530125869532446581333371111136+16*16
lso627710120503478129786333371111136=lso3138550602517390648931666666671111136+16*16
lso125542024106695625957266666671111136=lso627710120503478129786333371111136+16*16
lso251084048213391259114533371111136=lso125542024106695625957266666671111136+16
```





```

C write(6,989) adst2(k1,k2),k1,k2
689 format(2x,'adst2',f12.6,2f3)
C
C Sotapament entre les estr. de Runner i #j
C
do 19 k1=1,cdst1(i)
do 19 k2=1,cdst1(j)
adstb(i,j)=adstb(i,j)+cd(i,k1)*cd(i,k2)*adst1(k1,k2)
adstb(i,j)=adstb(i,j)+cd(i,k1)*cd(i,k2)*adst2(k1,k2)
19 adstb(i,j)=adstb(i,j)*adstb(i,j)
18 continue
c Pesos de Chingwin-Coulson.
c
write(6,*) '=====Pesos de Chingwin-Coulson=====
do 52 l=1,m3
do 52 i=1,m3
f(i)=cd(i)*r2
if(m.eq.1) goto 53
f(i)=f(i)+cd(m)*cd(i)*adst(i,m)
52 continue
write(6,401) f(i),i
53 continue
write(6,*) 'FINAL DB L=BXCUCUCIO'
600 format(2X,f10f3)
601 format(2X,f12.6,1f6)
602 format(2X,f8.6)
603 format(2X,'Coefficients dels det. de Slater en la funcio OM:
1 ')
604 format(7f8)
605 format(5f8)
606 format(5f8)
607 format(2X,'Numero total de det. de Slater diferents=',i8)
608 format(2X,f12.6,2f5)
end
c
c
c funcio que calcula els factorials
c
implicit function fact(n)
implicit real*(8,h,o-s)
if(n.eq.0) then
fact=1
else
l=1
do i=m,1,-1
l=i*l
end do
fact=i
endif
return
end
O
abreviats localitz(i,nak,i,strings)
character*(*)strings,haha'g
read(i,nak)
1 continue
read(i,nak,100,ansd=700,err=700)haha

```

```

if(strings(1:8).eq.'haha(1:8)')then
haha=0
return
endif
goto 1
700 continue
return
100 format(6f8)
end
c
subroutine linsth(c,n,i)
character*(*) c
do 1 i=m,1,-1
1 if(c(i).eq.'')goto 2
i=n
return
2 i=i
return
end
c
C Subrutina que llegir els coeficients dels orbitals moleculars
C Agrada del r. c. r. c. m. a. d. e. f. i. c. m. d. i. f. i. c. a. d. e. p. e. r. u. s. e. l
C programa orbi de mip. Agost 89.
subroutine llec(col,absc,absc2,ansd,ansf,ansre,1:3)
C
C Llegir coeficients.
C La primera fila ha de contenir el nombre de funcions de base i el
C nombre d'orbitals que es considerin en les estructures de Runner
en format 2i4.
C La segona tercera fila ha de contenir els orbitals que es volen llegir
en format 4012.
C El format després d'116, que pot tenir aquests valors:
C 1 Format de sortida d'un rat gestio del cas d'un Gaussian
C 2 BI format de l'estada SVEQ del GAMBSS
C 3 Permet de sortida d'un rat monsom del qf d'un Monstergaus
C
(812,8)
implicit double precision (8,h,o-s)
dimension col(absc,absc2),ans(1:3),ansf(1:3)
common /ans/ansf,ansh,ansr
10 format(4d16,12)
20 format(4d16,12)
30 format(3i4)
40 l=1
call local(i,nak, # BfG # #',ierr)
if(ierr.ne.0) then
write(6,*) 'No trobo BIQ!!!'
stop
endif
read(i,nak,20) ansd,ansf,ansr
if(ite.eq.1) then
C Llegir la posicio dels orbitals atòmics.
read(i,nak,20) (ansf(i),i=1,n4)
C Llegir la posicio dels orbitals moleculars.
read(i,nak,20) (ansh(i),i=1,n4)

```

```

C Llegir els coeficients.
C 91 read(itiu,io) (cof(i,j),j=1,nores)
C do i=1,nores
C   write(6, '(20F4.2)') (cof(i,j),j=1,nores)
C end do
C write(6,*) 'Posicions llegides AO-MO:'
C write(6,20) {ans(i),i=1,m4}
C write(6,20) {ans(i),i=1,m4}
C else if(itieq,3) then
C   L egir la posicio dels orbitals atomicos.
C   read(itiu,20) (ans(i),i=1,m4)
C   L legir la posicio dels orbitals moleculars.
C   read(itiu,20) (ans(i),i=1,m4)
C   nmo= nores
C   nam= nores
C   i=1:n
C   C Also que segueix esta copia l'estructura del DAMBSS
C   9040 format(2i3,8i16,8)
C   DO 280 j = 1,NMOS
C     IMAX = 0
C     IC = 0
C     CONTINUE
C     IMIN = IMAX+1
C     IC = IC+1
C     IF(IMAX.GT. NUM) IMAX = NUM
C     READ(IR,9040,END=300) JI,IC,COF(I,I),J,I = IMIN,IMAX)
C     IF(JI.NE.Q,MOD,I,AND,ICQ,IC) GO TO 280
C     IF(JI.NE.Q,MOD,I,AND,ICQ,IC) GO TO 280
C     write(6,*) 'Error llegint els coeficients amb ite=2?'
C   stop
C   CONTINUE
C   280 IF(IMAX.LT. NUM) GO TO 210
C   280 CONTINUE
C   else if(itieq,3) then
C     C Llegir la posicio dels orbitals atomicos.
C     read(itiu,20) (ans(i),i=1,m4)
C     C Llegir la posicio dels orbitals moleculars.
C     read(itiu,20) (ans(i),i=1,m4)
C     C Llegir els coeficients.
C     read(itiu,40) col
C     else
C       write(6,*) 'ite= '||ite||'?'
C     stop
C     end if
C     return
C   C Subrutina que llegir la matriu de solapament d'OA en un fitxer
C   C d'aproximacio provinent del DAMBSS i canviar a nom.col
C   C mp. Agost 89.
C   C subrutine lloalp(cao,abase,nores)
C   C
C   C Implicit double precision (-h-o-s)
C   C dimension so(abase,abase)
C   common/uuuu/itui,ista

```

```

30 format(9i6,8)
call locar(itiu,'ROW 1',ier)
if(ier.ne.0) then
  write(6,*) ' No trobo ROW !!!'
  stop
endif
i=0
do 2 i=1,nores
  read(itiu,30) (so(i,j),j=1,i)
  if(.lt.nores) then
    read(itiu,*)
    go to 10
  else
    do 2 i=1,nores
      do j=1,i
        if(.eq.j) goto 2
        so(i,j)=so(i,j)
      continue
    endif
  end
endif
return
end
C subrutine equil(ist,ter,zoo,iseq,seq,ab,treb,ioi)
C
C C Subrutina cedida gualment per Enc. Modificada
C C llogerament pel seu us en el programa orsy. mp. Octubre-89.
C C
C C Resol un sistema d'equacions lineals de seq equacions i nra
C C incognites usant el metode de sumes i restes.
C C No es modifiquen los datos d'entrada.
C C
C C BI significati de cadascun dels arguments es el seguent:
C C ist matriu seq'nia on hi ha els coeficients
C C ter vector seq on hi ha els termes independents
C C xre vector nra on es dona el resultat
C C ires variable de control dels resultats
C C 1 sistema compatible i determinat.
C C xre conte l'unique solucio.
C C 2 sistema compatible indeterminat.
C C xre conte una de la infinites solucions
C C 3 sistema incompatible.
C C xre no te solucio.
C C nra nombre d'equacions
C C nra nombre d'incognites
C C treb matriu auxiliar seq'nia1
C C ioel vector auxiliar nra
C C
C C implicit real*8 (-h-o-s)
C C dimension nra(nra,ista),ier(nra),xre(nra),
C C 1 treb(nra,nra+1),ioi(nra)
C C
C C Inicialitza coses
C C
C C nra1=nra+1
C C ires= 1
C C do 10 i= 1,nra
C C   ioel(i)= j
C C   continue
C C
C C 10

```

```

do 30 i=1,neq
  do 20 j=1,nn
    tref(u,j)=int(u,j)
    continue
  20 tref(u,nn1)=ver(i)
    continue
  30 eplon=1/3/99
    C Pa l'escombribat inicial (del principi cap al final) del
    C sistema d'equacions. Aquí es realitza la major part del
    C tractament dels coeficients nuls
    C
    llm=matof(a,m,neq)
    do 1000 i=1,llm
      if(tref(i,i) gt eplon) goto 200
      i1=i+1
      do 60 j=nn,i1,1
        if(tref(i,j) gt eplon) then
          iaxx=itol(i)
          isol(i)=iaxx
          isol(j)=iaxx
          do 80 u=1,neq
            aaxx=tref(u,i)
            tref(u,i)=tref(u,j)
            tref(u,j)=aaxx
          continue
        goto 200
      and if
      goto 200
    end if
  60 Hi ha una fila amb tots els coeficients nuls
    if(tref(i,nn1) gt eplon) then
      iree=2
      return
    end if
  C Intenta canviar la fila de zeros per una altra
    i1=i+1
    do 80 ik=nn,i1,1
      if(tref(ik,i) gt eplon) then
        do 70 j=1,nn1
          aaxx=tref(u,j)
          tref(u,j)=tref(ik,j)
          tref(ik,j)=aaxx
        continue
      goto 200
    end if
  80 No l'ha poguda canviar per res millor, així que passa de tot
    goto 1000
  200 continue
  C Un sep e'ha assignat de tenir un element no nul, escombra endavant
    i1=i+1
    do 220 u=1,neq
      fac=tref(u,i)/tref(u,i)
      do 210 j=1,nn1
        tref(u,j)=tref(u,j) fac
        tref(u,j)
      continue
    210
  1
  210

```

```

220 continue
1000 continue
C S'assegura que ni queden equacions non irrelevantis
if(nn is neq) then
  do 1010 u=nn1,neq
    if(tref(u,nn1) gt eplon) then
      iree=3
      return
    end if
  1010
  and if continue
  and if
  C Si hi ha mes variables que equacions, el sistema es indeterminat
  if(nn gt neq) iree=2
  C
  C Pa l'escombribat endarrer, obtenint directament les solucions
  do 2000 u=nn1,1
    if(tref(u,u) lt eplon) then
      xof(isol(u))=0
      iree=2000
      goto 2000
    end if
    xof(isol(u))=tref(u,nn1)/tref(u,u)
  2000
  do 1100 ifl=1,llm
    fac=tref(dfl,i)/tref(d,i,i)
    do 1090 jf=nn,nn1
      tref(dfl,jf)=tref(dfl,u) fac
      tref(u,jf)
    continue
  1090
  1100 return
  continue
  2000
  and
  C Aquesta subrutina permet tenir en compte la multiplicitat
  C per un determinant sistema
  C
  C a conte les estructures de Rumer
  C no conte els coeficients dels determinants de Slater
  C Bl programa comproba quines estructures de Rumer son
  C les valides per un sistema d'una determinada
  C multiplicitat
  C
  C .....
  C subrutina spin(a,c0,m10,11,16)
  C implicit real*8(a,b,c,m)
  C integer n1,fae',comb
  C common/otiu/a,n1,nn1,nn2,n3,n4,print
  C common/i1/(0,20),i1(0,20)
  C dimension a(2,16,m10,16),c0(16,m10)
  C do 1 i1=1,m10
  C
  C do 2 j=nn/2+nn1/2,nn/2+nn1/2 (i 2), 1
  C
  C Ba cas de no considerar amb el que ens interessa anem descartant estructures
  C if(a(2,j,i1,1) ne 2*j+111 nn1/2) goto 1

```

```

m1=m1+1
i((m+n/2)+m1/2*(-e-2)) goto 2
e Si j es n/2*(-e-2) sea la quadem, si no cal continuar inspeccionant
b=k+1
do 3 j1=1,n/2+m1/2
3 a(j1,k,1)=a(j1,j1,1)
do 4 j1=1,n/2+m1/2*(-e-1)
4 a(2,j1,k,1)=a(2,j1,1,1)
j continue
i continue
e Hem de guardar el nombre total de les que ens surten.
e m10=m
return
end
```





Servei de Biblioteques

Reg. 200604

Sig. \_\_\_\_\_

Ref. 12500



