

Tesi doctoral presentada per En/Na

**David CASANOVA I CASAS**

amb el títol

**"Mesures de forma i simetria en química:  
algorismes i aplicacions"**

per a l'obtenció del títol de Doctor/a en

QUÍMICA

Barcelona, 28 de juny del 2006.

Facultat de Química  
Departament de Química Inorgànica



UNIVERSITAT DE BARCELONA



## 2. MESURES CONTÍNUES DE FORMA: CShM

### 1. Introducció a les Mesures contínues de forma

Un cop introduïdes les mesures de semblança (i dissemblança), aquest treball se centra en l'estudi d'algunes de les funcions més emprades dins la *Teoria de les Mesures de Semblança i Dissemblança*. En concret, en aquest capítol s'analitza una eina per a l'estudi estructural de compostos químics: *les mesures contínues de forma* (CShM). Com ja s'ha esmentat en el capítol anterior, les CShM representen una mesura que descriu les característiques geomètriques d'una determinada estructura quantificant la seva dissemblança respecte una certa estructura de referència.

Es vol remarcar aquí que les CShM poden servir de gran ajuda a l'hora d'obtenir una descripció estructural el més acurada possible dels objectes, que en aquest cas seran molècules o, de forma més general, conjunts d'àtoms. Com a mesures de dissemblança geomètriques i discretes, i com es veurà al llarg de tot el treball, les CShM proporcionen una mesura contínua i numèrica de la dissemblança entre un objecte donat i un altre amb una determinada forma de referència, i proporcionen de manera immediata la distorsió necessària d'aquest darrer per obtenir l'objecte estudiat. Com a tals, les CShM han resultat ser una eina molt útil en la descripció geomètrica d'estructures moleculars. La mesura contínua de forma respecte diferents poliedres de referència permetrà determinar quina és la descripció geomètrica més acurada de l'objecte problema. A més, l'ús de les CShM permetrà una classificació sistemàtica de grups d'estructures i també serà útil per identificar, en alguns casos, certes relacions entre estructura i propietats.

D'aquesta manera, un cop s'hagi introduït la definició de les mesures contínues de forma, les expressions matemàtiques relacionades, així com totes les eines que se'n deriven i el llenguatge adient per a descriure-les, s'utilitzarà tot aquest material per a l'estudi de compostos amb estructures que geomètricament es poden representar mitjançant poliedres de 7 i 8 vèrtexs. Per altra banda, també s'utilitzaran les CShM en un exemple d'estudi estructural al llarg d'un camí de reacció, alhora que es veurà com les eines que se'n deriven poden servir per definir la coordenada de reacció i aporten una descripció acurada dels canvis estructurals al llarg d'una reacció. Aquesta part més aplicada, a més del contingut en si de l'estudi dels

diferents compostos, vol mostrar, d'una manera sistematitzada, quina pot ser la manera d'aprofitar la informació que proporcionen les CShM.

## 2. Metodologia de les CShM

Abans de passar a descriure les expressions que defineixen les CShM és necessari introduir, de manera breu, la nomenclatura que es farà servir per descriure el conjunt d'objectes matemàtics emprats.

L'estudi de les propietats de forma amb les CShM es limita a objectes com ara els polígons, poliedres o estructures moleculars mitjançant un conjunt finit de punts que corresponen als vèrtexs o a les posicions dels nuclis atòmics. De manera general, per fer referència a un objecte format per  $N$  punts, s'emprarà una lletra en majúscula i en cursiva. Per assignar algunes de les seves representacions a l'espai s'utilitzarà una lletra majúscula i en negreta, que farà referència a la matriu corresponent als vectors columna de les coordenades cartesianes que defineixen les posicions (en aquella representació) dels seus punts. Per identificar el conjunt de punts que formen l'estructura s'usarà una lletra minúscula i en negreta i representaran la forma matemàtica de vectors columna. Generalment aquests aniran etiquetats per un subíndex que farà referència a l'ordenació de punts dins l'estructura. Així per exemple, un determinat objecte  $Q$ , es pot representar per la disposició a l'espai descrita per  $\mathbf{Q}$ , amb els punts definits pel conjunt  $\{\mathbf{q}_k\}$  (equació 2.1).

$$\mathbf{Q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \begin{pmatrix} q_{1x} & q_{2x} & \dots & q_{Nx} \\ q_{1y} & q_{2y} & \dots & q_{Ny} \\ q_{1z} & q_{2z} & \dots & q_{Nz} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Dues possibles representacions de  $Q$  com ara  $\mathbf{Q}$  i  $\mathbf{Q}'$ , diferiran entre si per la posició i l'orientació en l'espai, així com en la mida relativa i estaran relacionades per un vector de translació  $\mathbf{t}$ , una matriu de rotació  $\mathbf{R}$  i un factor d'escala  $A$  (equació 2.2).

$$\mathbf{Q}' = A\mathbf{R}\mathbf{Q} + \mathbf{t} \quad (2.2)$$

A més d'aquestes diferents representacions per un mateix objecte, també s'han de considerar aquelles representacions resultants de diferents ordenacions dels punts, o sigui, de

quin sigui l'ordre en què s'etiqueten els  $N$  punts que formen  $Q$ .

### 2.1 Definició

Les mesures contínues de forma proposades per Avnir i altres<sup>[1]</sup> permeten avaluar numèricament quina és la desviació d'una estructura respecte d'una forma de referència. La mesura contínua de forma de l'estructura problema  $Q$  formada per un conjunt de  $N$  punts caracteritzats pels vectors de posició  $\{\mathbf{q}_k\}$ , relativa a un objecte donat  $P$ , amb una forma determinada que es pren com a referència, es defineix com:

$$S(Q,P) = \min \frac{\sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - \mathbf{p}_k|^2}{\sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - \mathbf{q}_0|^2} \cdot 100 \quad (2.3)$$

on  $\{\mathbf{p}_k\}$  és el conjunt de vectors de posició dels punts corresponents a l'objecte de referència  $P$  i  $\mathbf{q}_0$  és el vector de posició del centre geomètric de l'estructura problema  $Q$ . Per obtenir el valor de la mesura s'ha de minimitzar l'expressió 2.3 respecte totes les possibles: a) posicions en l'espai dels dos objectes, b) orientacions relatives en l'espai, c) relació entre la mida de  $Q$  i  $P$ , i d) tots els possibles aparellaments entre els punts dels dos objectes, de referència i problema.

A partir de la definició anterior per les CShM, es diu que  $Q$  i  $P$  tenen formes idèntiques si només difereixen en la mida, la posició i l'orientació en l'espai. En aquest cas el valor de la mesura  $S(Q,P)$  serà zero. Com més gran sigui el valor de  $S(Q,P)$ , més diferències hi haurà entre la forma dels dos objectes i es diu que l'estructura problema  $Q$  té menys contingut de la forma de referència  $P$ . Evidentment, atès que per definició  $S(Q,P) = S(P,Q)$ , com més gran sigui la mesura també es pot interpretar com que l'objecte  $P$  té menys contingut de la forma  $Q$ . Amb la definició 2.3, el valor màxim que es pot obtenir per a les CShM és 100, i correspon al cas hipotètic en què els  $N$  punts de l'estructura problema  $Q$  es trobin tots ocupant la mateixa posició en l'espai.

El càlcul de la mesura contínua de forma d'una certa estructura  $Q$  respecte una estructura de referència  $P$  implica conèixer quines són les coordenades per als punts de

l'estructura de referència que minimitzen l'expressió de l'equació 2.3. Per fer-ho, caldrà trobar les operacions de translació, rotació i escalat que s'ha d'aplicar a l'estructura de referència (per a més detalls, vegeu l'Annex A). Finalment, s'haurà de repetir aquest procediment pels diferents aparellaments entre els punts de les dues figures que comparem, per tal de prendre aquell que porti a un valor mínim de la mesura.

Per tenir una idea una mica més clara de com es realitza un estudi estructural amb l'ajuda de les CShM es mostra, com a exemple, el contingut de triangle equilàter dels dos triangles de la figura 2.1.

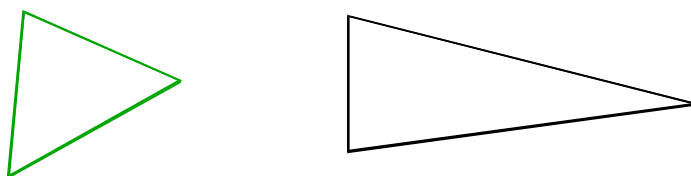
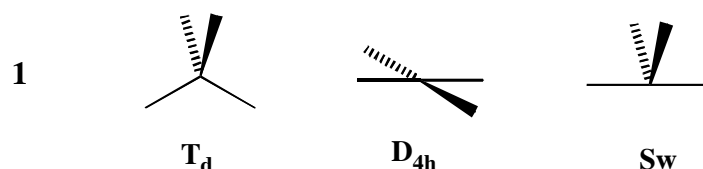


Figura 2.1. Triangles no equilàters pels quals en mesurem quin és el seu contingut de forma respecte el triangle equilàter.

Visualment s'intueix que el triangle de l'esquerra s'assembla bastant més a un triangle equilàter que el de la dreta. Per al primer dels triangles s'obté un valor considerablement petit ( $\sim 1.58$ ), mentre que per al segon s'obté un valor força gran ( $\sim 19.07$ ) per a la mesura de forma de triangle equilàter. El valor més petit en el primer dels triangles indica que la seva forma és molt més propera a la d'un triangle equilàter que no pas el segon, tal com s'intueix de manera qualitativa.

A l'hora de caracteritzar la geometria d'un determinat objecte  $Q$ , es pot calcular la CShM d'aquesta respecte diverses estructures de referència. Per exemple, i per estructures relacionades amb entitats químiques, per a un compost amb un àtom central tetracoordinat es poden realitzar les mesures respecte el tetraedre  $S(Q, T_d)$ , el pla quadrat  $S(Q, D_{4h})$  o respecte el cavallet  $S(Q, S_w)$  (**1**). Aquestes mesures donaran una idea de la *proximitat* de l'estructura problema respecte cadascuna de les estructures de referència.



## 2.2 Mapes de forma

Una manera d'interpretar la informació obtinguda a partir de les CShM és la construcció de *mapes de forma*. Els mapes de forma són la representació per a un conjunt d'estructures problema de la mesura respecte una certa forma de referència en funció de la mesura respecte una segona estructura de referència. D'aquesta manera, per al cas d'estructures tetracoordinades, es pot, per exemple, representar el mapa  $S(D_{4h})$  en front de  $S(T_d)$ . A la figura 2.2 es mostra, com a exemple, un mapa de forma d'aquest tipus per a compostos de metalls de transició tetracoordinats, amb més de 13000 estructures  $ML_4$  obtingudes de la base de dades estructural de Cambridge (CSD).<sup>[2]</sup> Al mapa de la figura, el punt (0, 33) correspon al tetraedre perfecte, mentre que el punt (33, 0) correspon al quadrat perfecte.

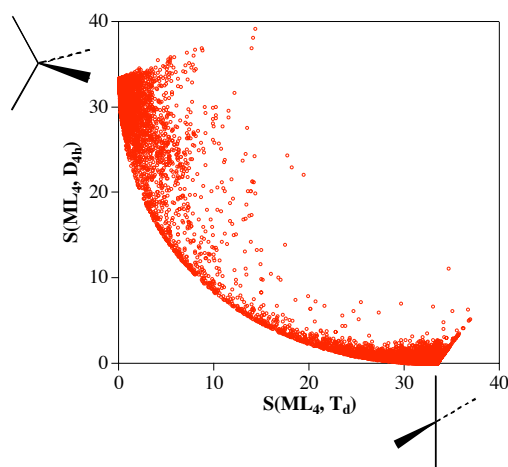
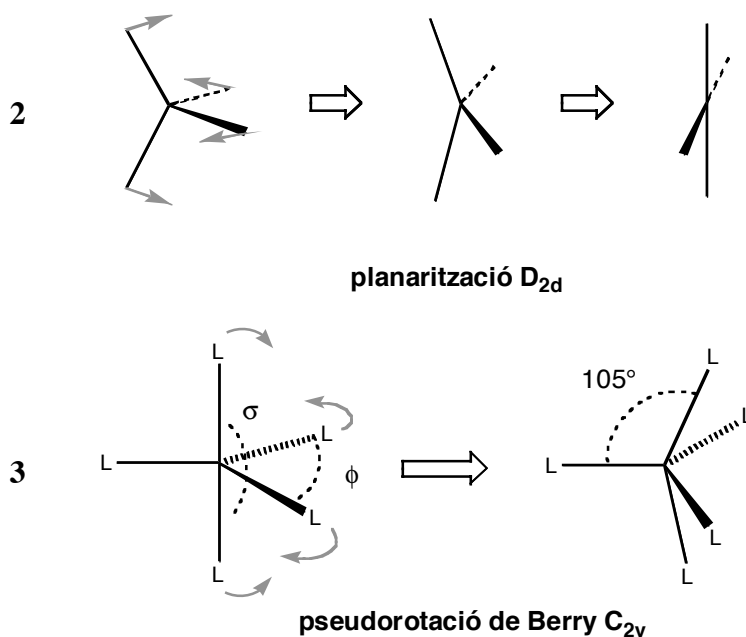


Figura 2.2. Representació d'estructures de complexos de metalls de transició tetracoordinats en un mapa de forma tetraedre/quadrat ( $T_d/D_{4h}$ ).

En aquest mapa es pot veure que sembla haver-hi un mínim inferior (angle inferior esquerre del mapa), a partir del qual no s'obtenen estructures experimentals. Partint d'una de les estructures de referència, per exemple el tetraedre, es pot interpretar aquest límit com la disminució màxima en la mesura de  $D_{4h}$  per a un augment donat en la mesura de  $T_d$ . Dit d'una altra manera, indica quina és la distorsió que s'ha de seguir a partir del tetraedre per aproparse al quadrat perdent la forma tetraèdrica de manera més ràpida. Evidentment, aquest mateix

raonament es pot realitzar partint de la posició de la geometria planoquadrada. Aquest límit no és simplement una característica de l'exemple considerat, sinó que apareix en qualsevol dels mapes de forma que es poden representar entre dues estructures de referència, cosa que ja s'havia comprovat empíricament en la representació de mapes de forma per a compostos de metalls de transició hexa<sup>[3]</sup> o heptacoordinats<sup>[4]</sup> per diferents formes de referència considerades. Tot això fa pensar que aquest límit representa una característica intrínseca dels mapes deguda a la definició de les CShM i a la representació d'aquestes als mapes de forma.

Per altra banda, alguns camins d'interconversió entre dos poliedres ideals  $P$  i  $T$ , com el camí de planarització entre el tetraedre i el pla quadrat (2), la pseudorotació de Berry per als complexos pentacoordinats (3) o el gir de Bailar entre l'octaedre i el prisma triangular (4) també es poden representar als mapes de forma de les estructures de referència corresponents, i hi apareixen formant corbes com la de la figura 2.3, que coincideixen amb el límit obtingut en la representació d'estructures experimentals.



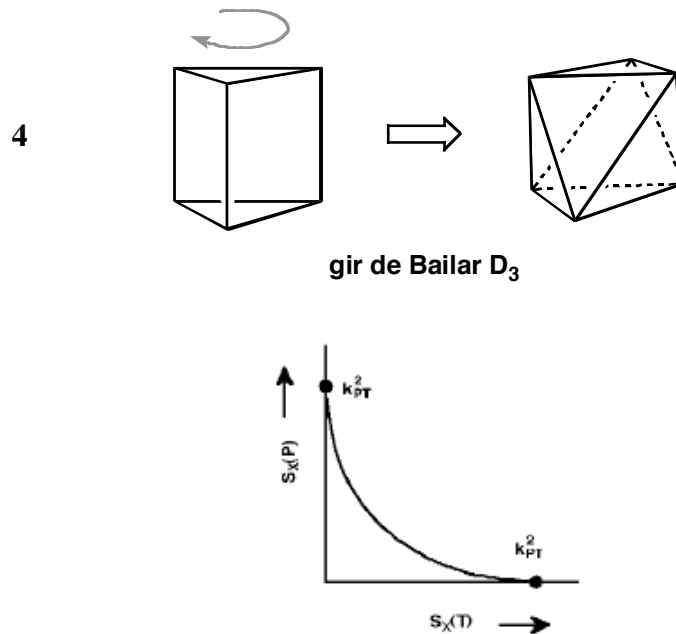


Figura 2.3. Camí d'interconversió entre dos poliedres  $P$  i  $T$  en el mapa de forma corresponent a les dues estructures  $P$  i  $T$ .

En general, a partir de dues estructures de referència  $P$  i  $T$  amb el mateix nombre de punts, i el conjunt d'estructures intermèdies  $X$  caracteritzades per les mesures de forma  $S(X, P)$  i  $S(X, T)$ , es defineix el *camí de mínima distorsió* entre  $P$  i  $T$  com aquell que pren el mínim valor de  $S(X, T)$  per un determinat valor de  $S(X, P)$  en l'interval  $0 \leq S(X, T) \leq S(X, P)$ . Les corbes que representen els camins de mínima distorsió als mapes de forma tenen les propietats següents, independentment del nombre de vèrtexs dels poliedres i de quins siguin els poliedres considerats:

- (i) Les mesures de forma relatives entre dues estructures de referència són idèntiques ( $S(T, P) = S(P, T)$ ) i es poden associar a una constant  $k_{PT}$  que caracteritza la relació entre les dues formes (equació 2.4).

$$k_{PT} = \sqrt{S(P, T)} = \sqrt{S(T, P)} \quad (2.4)$$

- (ii) El punt  $(0, 0)$  no està definit al mapa de forma. Aquest punt no té sentit si les dues estructures de referència no són la mateixa, ja que significaria que una determinada estructura té la forma de les dues estructures de referència a la vegada.



- (iii) Només hi ha un punt permès a cada eix de coordenades, perquè la distància d'un poliedre de referència (mesura de forma igual a zero respecte un dels poliedres de referència) respecte l'altre poliedre de referència (la segona mesura de forma) és única.

Aquestes característiques permetran, més endavant, posar en una mateixa escala diferents camins de mínima distorsió (com els corresponents als models que es mostren a **2-4**), mostrant que el comportament dels camins de mínima distorsió és una característica general que no depèn de quines siguin les estructures de referència. A partir d'aquí, s'intentarà veure com la definició feta per a les CShM (equació 2.3) determina quina és l'expressió dels camins de mínima distorsió. També es veurà com l'expressió analítica que s'obté per als camins de mínima distorsió s'ajusta, en molts casos, als models moleculars emprats habitualment per la interconversió entre dos poliedres (**2-4**).

La definició dels camins de mínima distorsió, conjuntament amb l'obtenció de la seva expressió analítica, permetrà definir la *distància* d'una determinada estructura a un camí de mínima distorsió. D'aquesta manera s'obtindrà una nova eina en la descripció (contínua) de la geometria molecular, ja que es podrà descriure cada estructura a partir de les mesures respecte diverses estructures de referència, però també es podrà interpretar quina és la distorsió que segueix, a partir de les desviacions respecte els possibles camins considerats.

Finalment, s'introduirà una nova variable, la *coordenada generalitzada d'interconversió*, que servirà com a coordenada monodimensional per definir el grau d'interconversió en un camí de mínima distorsió.

### 2.3 Càlcul de les CShM

Alguns dels passos que formen el procediment per a l'obtenció de les CShM<sup>[5]</sup> són fonamentals per poder deduir i entendre l'expressió analítica corresponent als camins de mínima distorsió en termes de les mesures contínues de forma i per aquest motiu es detallen en aquest apartat.

L'objectiu en el procediment del càlcul de les CShM és l'obtenció de les coordenades  $\{\mathbf{p}_k\}$  del poliedre ideal  $P$  que es troben més properes a una certa estructura distorsionada  $Q$

amb els punts a les posicions definides pels vectors  $\{\mathbf{q}_k\}$  (veure l'annex A per una descripció més detallada). D'aquesta manera es pot calcular el valor de CShM a partir de l'equació 2.3.

L'algorisme que se segueix per al càlcul de les CShM és el següent:

1. Se centren tant l'estructura de referència com el poliedre problema situant els seus centres geomètrics a l'origen de coordenades.<sup>[5]</sup> Es pot demostrar que, un cop s'han col·locat les estructures a l'origen de coordenades, no serà necessària cap altra translació en la minimització de la distància entre punts de les estructures (veure annex A).

2. Es normalitza la mida de les dues estructures: 
$$\sum_{k=1}^{3N} \mathbf{q}_k^2 = \sum_{k=1}^{3N} (\mathbf{p}_k^o)^2 = N \quad (2.5)$$

on  $N$  és el nombre de punts d'ambdues estructures.

3. S'aplica una rotació sobre  $\mathbf{P}^0$  que minimitzi les distàncies entre els punts de les dues estructures:  $\mathbf{p}'_k = \mathbf{R}\mathbf{p}_k^o$ , on  $\mathbf{R}$  és una transformació unitària (matriu 3 x 3) que minimitza la distància entre punts.

4. Es defineix la funció de distància: 
$$d^2 = \sum_{k=1}^{3N} (\mathbf{q}_k - \mathbf{p}'_k)^2 \quad (2.6)$$

5. S'aplica un factor d'escala isotròpic,  $A_{QP}$  a les coordenades  $\{\mathbf{p}'_k\}$  del poliedre de referència, per tal que tingui una mida que minimitzi la distància entre punts que s'anomenarà  $\sigma$ . D'aquesta manera, les noves coordenades seran:  $\mathbf{p}_k = A_{QP}\mathbf{p}'_k$  i la distància:

$$\sigma^2 = \sum_{k=1}^{3N} (\mathbf{q}_k - \mathbf{p}_k)^2 \quad (2.7)$$

6. Es repeteix aquest procediment per a tots els possibles aparellaments entre els punts dels poliedres de referència i problema, per escollir aquell que proporcioni el valor mínim de  $d$  i  $\sigma$

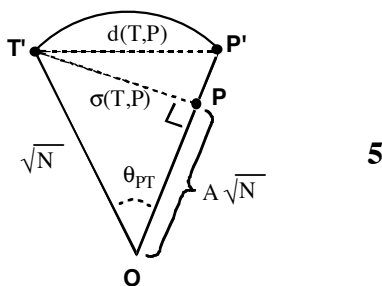
El valor mínim de  $\sigma^2$ , considerant la normalització feta (equació 2.5), dóna el valor de la mesura de forma de  $Q$  respecte  $P$  (equació 2.8).

$$S(Q, P) = \frac{\sigma^2(Q, P)}{N} 100 \quad (2.8)$$

### 2.4 Hiperesfera de formes i camins de mínima distorsió

En aquest punt es dedueix l'expressió analítica corresponent als camins de mínima distorsió en termes de les mesures contínues de forma. Amb aquest fi, s'ha de notar que la normalització de les estructures (equació 2.5) es pot interpretar com l'equació d'una hiperesfera de radi  $\sqrt{N}$  centrada a l'origen de coordenades en un espai de  $3N$  dimensions, de la mateixa manera que en l'espai tridimensional l'equació d'una esfera és  $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ . Així, les diferents representacions centrades i normalitzades tant de l'estructura problema  $Q$  com de l'estructura ideal  $P$ , es poden considerar com a punts situats sobre la hipersuperfície esfèrica de  $3N-1$  dimensions i de radi  $\sqrt{N}$ . Qualsevol de les representacions de  $P$  (segons les possibles orientacions a l'espai) resultants de l'aplicació d'una operació unitària i també tenint en compte les possibles permutacions de punts, continuaran estant sobre aquesta hipersuperfície, igual que qualsevol estructura centrada a l'origen de coordenades i normalitzada segons l'equació 2.5.

Es consideren ara dues estructures normalitzades i centrades,  $\mathbf{T}'$  i  $\mathbf{P}^0$ , en les que es minimitza la funció de distància ( $d^2$ ) aplicant una transformació unitària sobre  $\mathbf{P}^0$  per obtenir la representació de  $P$  més propera a  $\mathbf{T}'$ , que es representa com  $\mathbf{P}'$ . Aquesta situació es pot representar gràficament a través de la secció circular de l'hiperespai  $3N$  dimensional que comprèn els dos punts corresponents a les dues estructures més l'origen de coordenades (5).



Aquesta representació permet veure que l'aplicació del factor d'escala que passa de  $\mathbf{P}'$  (estructura normalitzada i amb la millor superposició amb  $\mathbf{T}'$ ) a  $\mathbf{P}$  representa una disminució en la distància amb  $\mathbf{T}'$ . A més, es pot deduir que  $A_{PT}$  ha de ser menor que 1 per la minimització de  $\sigma^2$ . També es pot definir  $\theta_{PT}$  com l'angle de la secció entre els vectors corresponents a  $\mathbf{T}'$  i a  $\mathbf{P}'$  (o  $\mathbf{P}$ ). D'aquesta manera, és possible redefinir les dues funcions distància a partir de l'angle de la secció (equacions 2.9 i 2.10).

$$\sin \theta_{PT} = \frac{\sigma(T, P)}{\sqrt{N}} \quad (2.9)$$

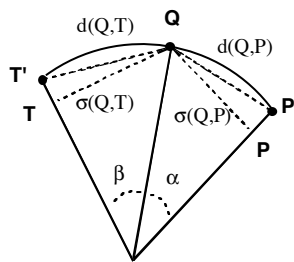
$$d^2(T, P) = 2N \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{\sigma^2(T, P)}{N}} \right) = 2N(1 - \cos \theta_{PT}) \quad (2.10)$$

Per tant, es pot entendre la mesura contínua de forma entre dues estructures ( $P$  i  $T$ ), com la mesura de l'angle que formen els seus vectors en l'espai  $3N$  dimensional. Així, a partir de l'equació 2.8, s'expressa la mesura de forma com:

$$S(T, P) = 100 \sin^2 \theta_{PT} \quad (2.11)$$

El valor màxim de la mesura ( $S(T, P) = 100$ ) es correspondrà a l'angle màxim en l'hiperespai ( $\theta_{PT} = \pi/2$ ), mentre que quan les dues estructures tinguin la mateixa forma,  $S(T, P) = 0$  i  $\theta_{PT} = 0$ .

A partir d'aquesta nova interpretació de les CShM, i recuperant la definició feta pels camins de mínima distorsió, el conjunt d'estructures  $Q$  que recorren el camí de mínima distorsió entre les estructures  $P'$  i  $T'$ , seran aquelles que es trobin en la secció circular de la hiperesfera entre  $P'$  i  $T'$ . El camí de mínima distorsió és aquell en que per a cada valor de  $S(Q, P)$  el valor de  $S(Q, T)$  pren el seu valor mínim, per tant, serà aquell en que per a cada valor de l'angle entre  $P$  i  $Q$ , prengui el valor mínim de l'angle entre  $T$  i  $Q$ , i precisament aquesta és una manera possible de definir l'arc de la secció circular entre  $P'$  i  $T'$  (6).



6

La condició que hauran de complir el conjunt d'estructures  $Q$  que defineixen el camí de mínima distorsió entre  $P$  i  $T$  serà que la suma dels angles entre  $Q$  i  $P$  i entre  $Q$  i  $T$ , haurà de ser constant i igual a l'angle  $\theta_{PT}$ .

$$\alpha + \beta = \theta_{PT} \quad (2.12)$$

D'aquesta manera, si es recuperen les relacions trigonomètriques entre els angles i les

mesures de forma, s'obté una expressió analítica per al camí de mínima distorsió entre  $P$  i  $T$ .

$$\arcsin \frac{\sqrt{S(Q,P)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S(Q,T)}}{10} = \theta_{PT} \quad (2.13)$$

També es pot establir la relació trigonomètrica entre la constant de forma  $k_{PT}$  (equació 2.4) i l'angle de mínima distorsió  $\theta_{PT}$ .

$$k_{PT} = \sqrt{S(P,T)} = \sqrt{S(T,P)} = 10 \sin \theta_{PT} \quad (2.14)$$

A partir d'aquesta expressió és possible obtenir el valor de la constant de forma i l'angle de mínima distorsió per a una gran varietat de poliedres. A les taules de l'annex B es mostren els valors corresponents a les constants  $k_{PT}$  i als angles  $\theta_{PT}$  per a poliedres amb un nombre entre quatre i vuit vèrtexs i amb un àtom central. En aquells casos en què l'àtom central es troba al centre geomètric del poliedre, les constants són les mateixes que per al poliedre sense àtom central.

A l'annex B es mostren també els valors corresponents a les constants d'interconversió entre les estructures de cadenes lineals equiespaiades i els polígons o poliedres amb el mateix nombre de vèrtexs.

En el cas de poliedres altament simètrics, l'angle de mínima distorsió  $\theta_{PT}$  que s'obté a partir de la mesura de forma relativa entre  $P$  i  $T$ , es pot determinar a partir de paràmetres geomètrics. Aquest és el cas de la interconversió entre el tetraedre i el quadrat.<sup>[6]</sup> A més, això ajuda a entendre perquè s'obté el mateix valor de la constant  $k_{PT}$  entre diferents parelles de poliedres, com és el cas de la constant entre el quadrat i el tetraedre, i entre l'octaedre i l'hexàgon.

## 2.5 Camins de planarització, de Berry i de Bailar: models moleculars i dades experimentals

En aquesta secció s'analitzen tres models moleculars corresponents a tres dels mecanismes d'interconversió més comuns, definits en termes de distorsions angulars. Es veurà com aquests models són, de fet, camins de mínima distorsió entre els diferents poliedres, i que per tant, en el mapa de forma entre els dos poliedres, els punts obtinguts amb el model molecular i el camí obtingut de l'expressió analítica (equació 2.13) coincideixen

exactament. A més, es veurà com aquests camins representen correctament la distorsió seguida per diferents famílies de compostos. Aquests tres camins són: la planarització **(2)** per a la interconversió entre el tetraedre i el quadrat, la pseudorotació de Berry **(3)** per a la distorsió entre la bipiràmide triangular i la piràmide quadrada, i el gir de Bailar **(4)** per al camí entre l'octaedre i el prisma triangular. Per a cadascun d'aquests camins s'han representat l'expressió corresponent al camí de mínima distorsió en un *mapa de forma normalitzat*, on les mesures de forma estan dividides per  $k_{pr}^2$  (figura 2.3). Als mapes de forma normalitzats les dues estructures de referència apareixen als eixos del mapa als punts (1, 0) i (0, 1), i estan unides pel camí de mínima distorsió. D'aquesta manera, la representació del camí de mínima distorsió en un mapa de forma normalitzat és sempre la mateixa independentment del nombre de punts de les estructures de referència i de quines estructures es tracti.

Als mapes de la figura 2.4 també s'hi han representat els punts corresponents a les parelles de mesures de forma d'un conjunt d'estructures del model molecular que permet passar d'una estructura de referència a l'altra. Es veu com la correspondència entre els camins analítics i els punts corresponents als models moleculars és perfecta.

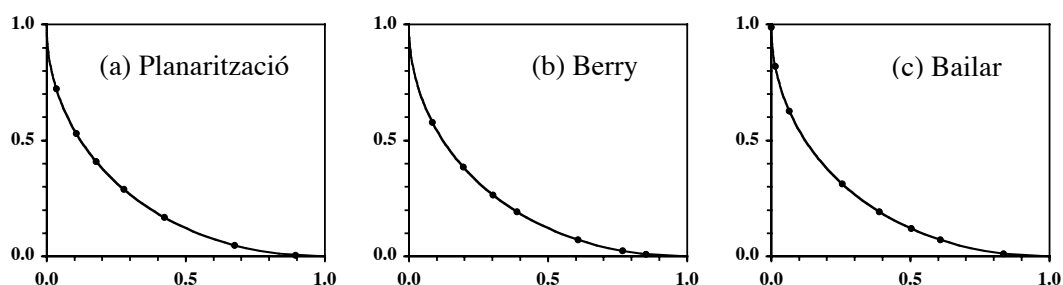


Figura 2.4. Mapes de forma normalitzats amb el camí analític de mínima distorsió (equació 2.13, línies contínues) i els camins calculats per a models moleculars (cercles) per (a) interconversió de planarització **2** entre el tetraedre i el quadrat, (b) pseudorotació de Berry **3** per la interconversió entre la bipiràmide triangular i la piràmide quadrada i (c) gir de Bailar **4** entre l'octaedre i el prisma triangular.

Les expressions analítiques per als camins de mínima distorsió en termes de les mesures de forma poden ser útils per a l'anàlisi estereoquímica de diferents famílies de compostos. A més, és interessant poder disposar de les estructures moleculars (coordenades atòmiques) al llarg d'aquests camins. En el càlcul de les CShM, un cop s'ha obtingut el poliedre **P** més proper a **Q**, on cada àtom de **P** es compara amb un àtom determinat de **Q**, és possible obtenir els vectors desplaçament  $\mathbf{q}_k - \mathbf{p}_k$  (equació 2.7). El camí de mínima distorsió es correspondrà

al conjunt d'estructures al llarg dels vectors desplaçament i es podran obtenir un conjunt d'estructures en el camí de mínima distorsió escalant el vector de desplaçament amb un factor entre 0 i 1. Com a exemples, a la figura 2.5 es mostren un seguit d'estructures obtingudes amb aquest procediment per als camins de mínima distorsió entre el cub i la bipiràmide hexagonal, el prisma triangular i l'hexàgon, i el tetraedre i el quadrat.

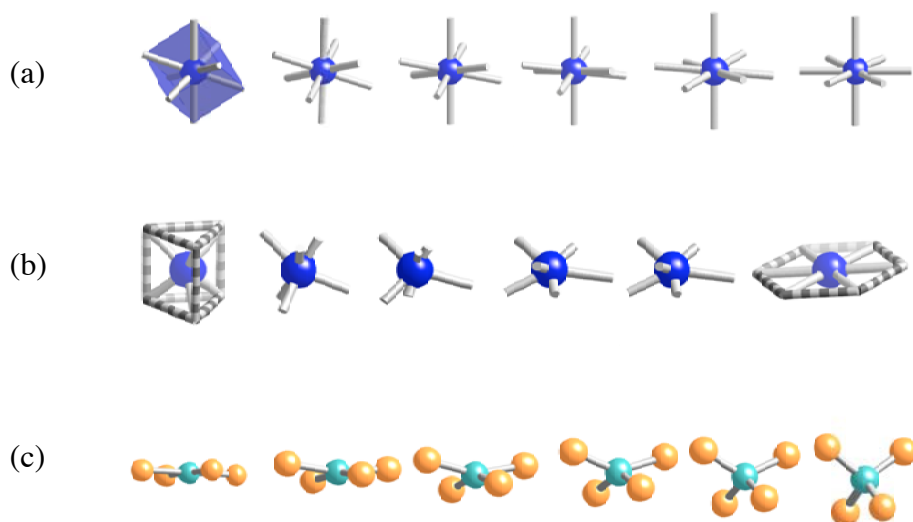


Figura 2.5. Estructures que es troben als camins de mínima distorsió entre (a) el cub i la bipiràmide hexagonal, (b) el prisma triangular i l'hexàgon, i (c) el tetraedre i el quadrat, obtingudes a partir de les mesures de forma.

Per veure que els camins de mínima distorsió poden ser útils en la descripció de la geometria per a diferents famílies de compostos, es representen en els mapes de forma normalitzats les mesures de forma per a la primera esfera de coordinació per a diferents famílies de compostos de coordinació (figura 2.6). Es pot veure que els tres conjunts d'estructures analitzades apareixen distribuïdes al mapa seguint els camins d'interconversió, cosa que suggereix que la mínima distorsió i els camins de baixa energia proposats pel principi de correlació estructural<sup>[7]</sup> (“...si podem trobar una correlació entre dos o més paràmetres independents que ens descriguin l'estructura d'un determinat fragment en diferents entorns, llavors la funció de correlació es correspon a un camí de mínima energia en l'espai paramètric corresponent”) són coincidents en aquests casos.

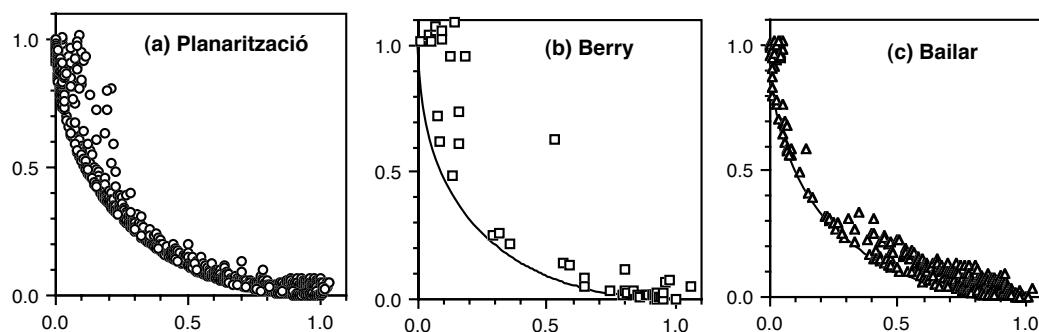


Figura 2.6. Camins de mínima distorsió analítics (equació 2.13, línies contínues) en els mapes de forma normalitzats per a tres camins d'interconversió, juntament amb dades experimentals: (a) camí de planarització i dades experimentals corresponents a complexos tetracoordinats de ions metàl·lics  $d^9$  i compostos tetranuclears de Cu (cercles), (b) camí de Berry amb complexos pentacoordinats homolèptics i (c) camí de Bailar amb complexos hexacoordinats amb lligands alquil, tiolat, tris(bidentats) i encapsuladors.

## 2.6 Coordenada generalitzada d'interconversió polièdrica

Un cop descrites les principals característiques matemàtiques relacionades amb els camins de mínima distorsió, s'introdueix un nou terme, que permetrà definir una variable monodimensional que permeti identificar les estructures al llarg del camí de mínima distorsió entre  $P$  i  $T$ .

Qualsevol estructura  $Q$  que pertanyi al camí de mínima distorsió entre dues formes  $P$  i  $T$  donades, queda descrita de manera unívoca en termes de les seves CShM relatives a les dues formes de referència,  $S(Q, T)$  i  $S(Q, P)$ . Com s'ha vist en l'apartat anterior, el camí de mínima distorsió es correspon a l'arc en l'hiperesfera de formes (7), i la distància d'un punt corresponent a l'estructura  $Q$  al llarg del camí respecte els dos extrems es pot mesurar a partir dels angles  $\alpha(Q, T)$  i  $\alpha(Q, P)$ , respectivament; o per les distàncies relacionades (CShM) a partir de l'equació 2.15.

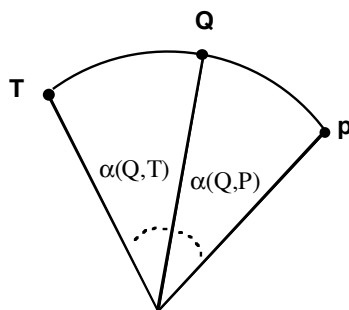
$$S(Q, T) = 100 \sin^2 \alpha(Q, T) \quad (2.15)$$

Tenint en compte que la suma dels dos angles per a qualsevol punt del camí és una constant donada per la forma dels dos poliedres de  $\mathbf{T}$  i  $\mathbf{P}$  (equació 2.16), es pot descriure la posició relativa al llarg del camí que porta de  $\mathbf{T}$  a  $\mathbf{P}$  per la fracció del camí angular definida en l'equació 2.17. La posició relativa pel camí en sentit invers (de  $\mathbf{P}$  a  $\mathbf{T}$ ) es pot derivar a partir de la mesura  $S(Q, P)$ .



$$\alpha(Q,T) + \alpha(Q,P) = \theta_{PT} \quad (2.16)$$

$$\varphi_Q(T \rightarrow P) = 100 \frac{\alpha(Q,T)}{\theta_{PT}} = \frac{100}{\theta_{PT}} \arcsin \left( \frac{\sqrt{S(Q,T)}}{10} \right) \quad (2.17)$$



7

La coordenada corresponent a la fracció de camí entre **T** i **P**, definida a l'equació 2.17, s'anomena *coordenada generalitzada d'interconversió polièdrica*,<sup>[8]</sup> i té les següents propietats a tenir en compte:

- (i) Està definida només per a estructures al llarg del camí de mínima distorsió.
- (ii) Dóna una mesura percentual del grau d'interconversió entre el poliedre **T** i el **P**.
- (iii) El camí directe i l'invers estan relacionats per la inversió.
- (iv) Dóna una mesura clara per descriure el camí d'interconversió per a qualsevol parella de formes *T* i *P* considerades, independentment del seu número d'àtoms i de la distància entre elles.

Aquesta coordenada servirà per descriure l'evolució de les estructures al llarg del camí i per definir de manera general el grau d'interconversió entre dos poliedres independentment de quines siguin les estructures de referència.

### 2.7 Avaluació de la desviació respecte un camí

En alguns casos, a l'hora de descriure una determinada estructura, pot ser interessant assignar quina és la seva desviació respecte un camí entre dues estructures de referència, cosa que pot ajudar a determinar fins a quin punt és legítim associar una estructura amb el camí. En aquest sentit es defineix la funció de desviació  $\Delta(P, T)$  d'una estructura *X* respecte el camí de mínima distorsió entre *P* i *T* a partir de l'equació 2.18.

$$\Delta(P,T) \equiv \frac{1}{\theta_{PT}} \left[ \arcsin \frac{\sqrt{S(X,P)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S(X,T)}}{10} \right] - 1 \quad (2.18)$$

D'aquesta manera, per a les estructures que es trobin al camí de mínima distorsió entre  $P$  i  $T$  s'obté  $\Delta(P,T) = 0$ , mentre que per a la resta d'estructures s'obtenen valors positius i més grans com més *allunyades* es trobin del camí. Com a exemples de l'aplicació de la funció de desviació, s'han calculat la desviació de les famílies de compostos de les figures 2.6a, 2.6b i 2.6c, respecte els camins de planarització, de Berry i de Bailar, respectivament. Els resultats (figura 2.7) indiquen que tant els compostos tetracoordinats com els hexacoordinats es troben tots molt propers al camí de mínima distorsió, mentre que els complexos pentacoordinats estudiats no representen de forma tan acurada el camí de Berry. Per al cas del gir de Bailar, també es presenten les desviacions respecte els poliedres de referència (octaedre i prisma triangular) (figura 2.7b). Comparant els dos histogrames es pot veure com un nombre important d'estructures no es pot classificar ni com a octaedre ni com a prisma triangular i que, per tant, la millor manera d'interpretar-les és a partir de la interconversió entre els dos.

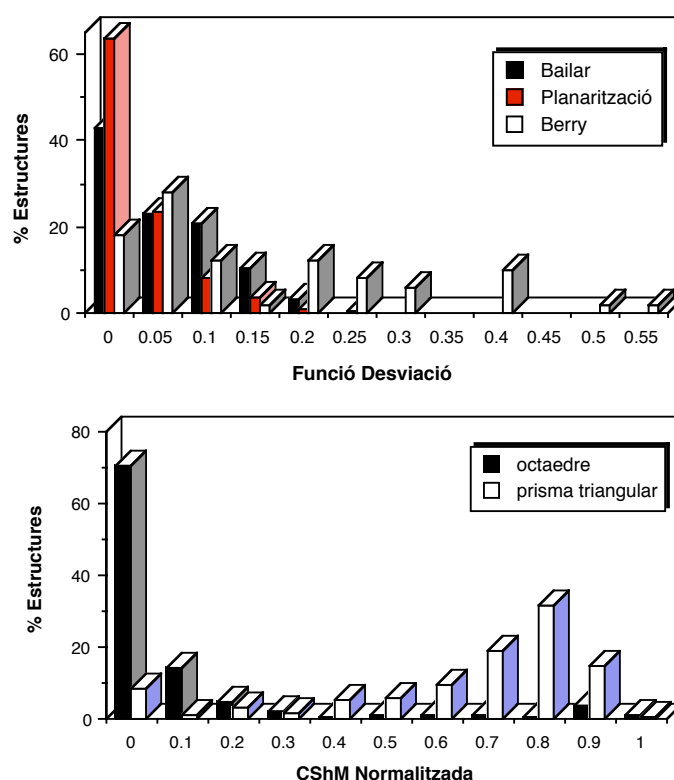


Figura 2.7. Distribució de les desviacions dels camins per les dades experimentals de les figures 2.6a, 2.6b i 2.6c (esquerra). Mesures de forma normalitzades per als complexos hexacoordinats relatius a l'octaedre i al prisma triangular (dreta).

Aquest és un exemple de com la funció de desviació pot ajudar a l'hora d'assignar un conjunt d'estructures a una determinada distorsió entre dos poliedres de referència definida pel camí de mínima distorsió corresponent a la seva interconversió. Per altra banda, l'experiència obtinguda en l'anàlisi de diferents grups d'estructures diu que aquelles estructures amb valors de  $\Delta$  inferiors a 0.1 es poden descriure, de manera prou acurada, com a estructures que segueixen la distorsió corresponent al camí estudiat.

### 3. Conclusions

En aquest capítol s'ha fet una descripció de les característiques principals de les mesures contínues de forma. També s'ha introduït un conjunt d'eines i expressions matemàtiques útils per manipular i interpretar la informació estructural provinent d'aquestes mesures. S'ha mostrat quin és el significat tant del valor de la mesura com de les diferents variables introduïdes, a més de les relacions matemàtiques entre elles.

En definitiva, s'han assentat les bases que conformen una metodologia potent i compacta en l'estudi de la forma associada a un conjunt de punts en un espai tridimensional, i concretament pensada per a l'anàlisi d'entitats moleculars.

Evidentment, les CShM representen una mesura més dins la Teoria de les Mesures de Semblança i Dissemblança. Dins el conjunt de mesures, les CShM es classifiquen com a mesures de dissemblança, de forma, geomètriques i discretes.

Tot i que des d'un punt de vista teòric s'han presentat i desenvolupat a fons les CShM, per adonar-se realment de la seva utilitat, per adquirir una millor comprensió i per veure clarament quin és el seu potencial com a descriptors de les propietats estructurals dels objectes formats per un conjunt de punts, és necessari fer alguna aplicació concreta. Els dos pròxims capítols se centren en l'estudi de compostos químics que presenten estructures amb 7 i 8 vèrtexs. Aquests estudis, a més de la informació que aporten referent al conjunt de compostos estudiats, ens faran que s'entri de ple en l'aplicació de la metodologia derivada de les CShM, i permetran copsar la gran versatilitat d'aquestes en estudis estructurals.

## 4. Annexes

### Annex A. Algorisme per al càlcul de la CShM

La mesura contínua de forma (CShM) està definida com el mínim d'una funció *distància* entre l'objecte de referència i l'objecte problema definits per conjunts finits de punts. De fet, la mesura contínua de forma és la desviació normalitzada per mínims quadrats de l'estructura ideal més propera amb una determinada forma. D'aquesta manera es defineix el valor de la mesura de forma respecte una certa estructura ideal com:

$$S(Q, P) = \min \frac{\sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - \mathbf{p}_k|^2}{\sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - \mathbf{q}_0|^2} \cdot 100 \quad (\text{A.1})$$

On el conjunt  $\{\mathbf{q}_k\}$  representa les coordenades del conjunt de punts de la figura distorsionada,  $\{\mathbf{p}_k\}$  dels punts de la figura ideal,  $\mathbf{q}_0$  és el centre geomètric de la figura distorsionada i  $N$  el nombre de punts.

El problema que s'haurà de resoldre és trobar la figura ideal  $P$  que més s'aproxima a l'estructura distorsionada  $Q$ , i que per tant minimitza el valor designat per  $S$ . El procediment seguit per trobar el valor de la CShM és el següent.

1. Se situen els centres geomètrics de la figura ideal i de la figura distorsionada a l'origen de coordenades. D'aquesta manera  $\mathbf{p}_0 = \mathbf{q}_0 = \vec{0}$ . En principi, aquest pas només és una manera arbitrària d'escollir l'origen de coordenades, tot i que més endavant es veurà que és una bona elecció.
2. Es normalitzen les dues estructures de tal manera que:

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k^2 = \sum_{k=1}^N (\mathbf{p}_k^0)^2 = N \quad (\text{A.2})$$

3. A partir d'aquí s'ha de trobar la figura  $\mathbf{P}$  que minimitzi la distància amb la figura distorsionada a partir de la figura ideal inicial  $\mathbf{P}^0$  (centrada i normalitzada). La figura ideal final tindrà la forma general:

$$\mathbf{P} = A\mathbf{R}\mathbf{P}^0 + \mathbf{t} \quad (\text{A.3})$$

on  $A$  és un escalar que s'anomena *factor d'escala*, i que és un terme que dóna compte de la mida de la figura ideal més propera,  $\mathbf{R}$  és la matriu associada a una transformació unitària, concretament serà una matriu de rotació  $3 \times 3$  que determina l'orientació de  $\mathbf{P}$  a l'espai i  $\mathbf{t}$  és un vector de translació. Per tal de minimitzar la funció de la distància,  $J$ , (equació A.4) entre les dues figures s'hauran de determinar  $A$ ,  $\mathbf{R}$  i  $\mathbf{t}$ .

$$J = \sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - \mathbf{p}_k|^2 = \sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - (A\mathbf{R}\mathbf{p}_k^0 + \mathbf{t})|^2 \quad (\text{A.4})$$

4. Primerament, es minimitza la funció  $J$  respecte el vector de translació  $\mathbf{t}$ .

$$J = \sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - (A\mathbf{R}\mathbf{p}_k^0 + \mathbf{t})|^2 \xrightarrow{\nabla_{\mathbf{t}} J = 0} \sum_{k=1}^N [\mathbf{q}_k - (A\mathbf{R}\mathbf{p}_k^0 + \mathbf{t})] = 0 \quad (\text{A.5})$$

Tenint en compte l'elecció de l'origen de coordenades (equació A.6), es troba que el vector  $\mathbf{t}$  que minimitza  $J$  és el vector  $\mathbf{0}$ .

$$\mathbf{q}_0 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k = \mathbf{p}_0 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k = \mathbf{0} \quad (\text{A.6})$$

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k - A\mathbf{R} \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k^0 - \sum_{k=1}^N \mathbf{t} = \mathbf{0} \Rightarrow \mathbf{t} = \mathbf{0} \quad (\text{A.7})$$

5. L'orientació a l'espai de l'estructura de referència que minimitza la mesura la dóna la rotació representada per la matriu  $\mathbf{R}$ . El procediment que se segueix en la minimització respecte aquesta transformació es basa en una SVD (descomposició de valors singulars),<sup>[9]</sup> que és un mètode no iteratiu. Cal remarcar que la rotació és tal que el seu eix passa pel centre geomètric de  $\mathbf{p}_0$ , ja que si no fos així, aquesta inclouria part de translació, la qual ja s'ha considerat i assignat al vector  $\mathbf{t}$ .

En el primer pas en la minimització respecte  $\mathbf{R}$  es construeix la matriu  $\mathbf{H}$ , definida com:

$$\mathbf{H} \equiv \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k^0 \mathbf{q}_k^t \quad (\text{A.8})$$

i es realitza la SVD:

$$\mathbf{H} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^t \text{ amb } \mathbf{X} = \mathbf{V}\mathbf{U}^t \quad (\text{A.9})$$

on  $\mathbf{U}$  i  $\mathbf{V}$  són matrius ortogonals, i  $\mathbf{\Lambda}$  és una matriu diagonal. A més, s'introdueix una nova matriu,  $\mathbf{X}$ , definida com a producte matricial entre  $\mathbf{V}$  i  $\mathbf{U}^t$  (equació A.9).

Si el determinant de la matriu  $\mathbf{X}$  és 1 (condició necessària perquè  $\mathbf{X}$  correspongui a una matriu de rotació), llavors aquesta serà la matriu corresponent a la transformació unitària que minimitza  $J$ , cosa que es demostrarà més endavant. Les matrius  $\mathbf{U}$  i  $\mathbf{V}$ , emprades en la construcció d'aquesta matriu  $\mathbf{X}$ , es poden obtenir de manera simple a partir dels dos productes matricials possibles entre  $\mathbf{H}$  i  $\mathbf{H}^t$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}^t &= (\mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^t) \cdot (\mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^t)^t = (\mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^t) \cdot (\mathbf{V}\mathbf{\Lambda}\mathbf{U}^t) = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}^2\mathbf{U}^t \\ \mathbf{H}^t \cdot \mathbf{H} &= (\mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^t)^t \cdot (\mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^t) = (\mathbf{V}\mathbf{\Lambda}\mathbf{U}^t) \cdot (\mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^t) = \mathbf{V}\mathbf{\Lambda}^2\mathbf{V}^t \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Així doncs, si es diagonalitzen les matrius resultants dels productes  $\mathbf{H}\mathbf{H}^t$  i  $\mathbf{H}^t\mathbf{H}$  s'obtenen les matrius  $\mathbf{U}$  i  $\mathbf{V}$ , formades pels vectors propis de les diagonalitzacions respectives. A partir d'aquí es pot calcular la matriu  $\mathbf{X} = \mathbf{V}\mathbf{U}^t$ , que com es demostra més endavant, correspondrà a la rotació  $\mathbf{R}$  que minimitza el valor de  $J$ .

De la definició feta de la matriu  $\mathbf{X}$ , es dedueix que és una bona candidata a matriu de rotació ja que el seu determinant és 1:

$$\mathbf{R} = \mathbf{X} = \mathbf{V}\mathbf{U}^t; \quad \mathbf{X}\mathbf{X}^t = (\mathbf{U}\mathbf{V}^t)(\mathbf{V}\mathbf{U}^t) = \mathbf{I} \Rightarrow \det \mathbf{X} = 1 \quad (\text{A.11})$$

Es veurà com la minimització de la funció de distància  $J$  respecte la rotació  $\mathbf{R}$  porta a l'expressió corresponent a la matriu  $\mathbf{X}$ . Es comença desenvolupant l'expressió de  $J$  (equació A.5) operant el mòdul al quadrat.

$$\begin{aligned} J &= \sum_{k=1}^N \left| \mathbf{q}_k - \mathbf{A}\mathbf{R}\mathbf{p}_k^0 \right|^2 = \sum_{k=1}^N (\mathbf{q}_k - \mathbf{A}\mathbf{R}\mathbf{p}_k^0)^t (\mathbf{q}_k - \mathbf{A}\mathbf{R}\mathbf{p}_k^0) = \\ &= \sum_{k=1}^N (\mathbf{q}_k^t \mathbf{q}_k + \mathbf{A}^2 \mathbf{p}_k^{0t} \mathbf{p}_k^0 - 2\mathbf{A}\mathbf{q}_k^t \mathbf{R}\mathbf{p}_k^0) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Els dos primer termes de l'expressió obtinguda han de ser positius i, per tant, perquè la funció  $J$  sigui mínima, caldrà que el tercer terme de l'equació sigui màxim. Minimitzar  $J$  respecte  $\mathbf{R}$  equival a màximitzar aquest tercer terme.

Es defineix una nova funció  $F$  corresponent al tercer terme de la part dreta de l'equació A.12 dividit per  $2A$  ja que el factor d'escala  $A$  ha de ser, per definició, positiu. Aquesta funció es pot expressar com a la traça del producte de matrius  $\mathbf{RH}$  (equació A.13).

$$\left. \begin{aligned} F &= \sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k' \mathbf{R} \mathbf{p}_k^0 = Tr \left( \sum_{k=1}^N \mathbf{R} \mathbf{p}_k^0 \mathbf{q}_k' \right) \\ \mathbf{H} &= \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k^0 \mathbf{q}_k' \end{aligned} \right\} \Rightarrow F = Tr(\mathbf{RH}) \quad (\text{A.13})$$

Demostració:

$$F = \sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k' \mathbf{R} \mathbf{p}_{0k} = \sum_{k=1}^N Tr[\mathbf{R} \mathbf{p}_{0k} \mathbf{q}_k'] = Tr \left( \sum_{k=1}^N \mathbf{R} \mathbf{p}_{0k} \mathbf{q}_k' \right) = Tr \left( \mathbf{R} \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_{0k} \mathbf{q}_k' \right) = Tr(\mathbf{RH}) \quad (\text{A.14})$$

A partir d'aquí s'aplica el lema que diu que per a qualsevol matriu definida positiva  $\mathbf{AA}^t$  i qualsevol matriu ortonormal  $\mathbf{B}$ :

$$Tr(\mathbf{AA}^t) \geq Tr(\mathbf{BAA}^t) \quad (\text{A.15})$$

Demostració:

$$Tr(\mathbf{BAA}^t) = Tr(\mathbf{A}^t \mathbf{BA}) = \sum_i \mathbf{a}_i' (\mathbf{B} \mathbf{a}_i) \quad (\text{A.16})$$

on l'última igualtat representa la suma dels termes de la diagonal i  $\mathbf{a}_i$  indica la columna  $i$ -èssima de la matriu  $\mathbf{A}$  (definició de la traça). Si es té en compte la desigualtat de Schwarz (equació A.17),

$$\mathbf{a}_i' (\mathbf{B} \mathbf{a}_i) \leq \sqrt{(\mathbf{a}_i' \mathbf{a}_i)(\mathbf{a}_i' \mathbf{B}' \mathbf{B} \mathbf{a}_i)} = \sqrt{(\mathbf{a}_i' \mathbf{a}_i)(\mathbf{a}_i' \mathbf{a}_i)} = \mathbf{a}_i' \mathbf{a}_i \quad (\text{A.17})$$

s'arriba a la desigualtat de l'equació A.15.

$$Tr(\mathbf{BAA}^t) = Tr(\mathbf{A}^t \mathbf{BA}) = \sum_i \mathbf{a}_i' (\mathbf{B} \mathbf{a}_i) \leq \sum_i \mathbf{a}_i' \mathbf{a}_i = Tr(\mathbf{AA}^t) \quad (\text{A.18})$$

Si s'aplica aquesta desigualtat a la funció  $F$ , perquè la traça de  $\mathbf{RH}$  sigui máxima,  $\mathbf{RH}$  ha de ser de la forma  $\mathbf{AA}'$ . Si es defineix  $\mathbf{R}$  com la matriu  $\mathbf{X}$  descrita anteriorment,

$$\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{X} = \mathbf{V}\mathbf{U}' \Rightarrow \mathbf{X}\mathbf{H} = \mathbf{V}\mathbf{U}'\mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}' = \mathbf{V}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}' \quad (\text{A.19})$$

i per tant, per al conjunt de rotacions possibles, que es poden expressar com a producte de  $\mathbf{X}$  per una matriu ortonormal ( $\mathbf{B}\mathbf{X}$ ) la matriu  $\mathbf{X}$  és la que fa que la traça sigui máxima.

$$\text{Tr}(\mathbf{X}\mathbf{H}) \geq \text{Tr}(\mathbf{B}\mathbf{X}\mathbf{H}) \quad (\text{A.20})$$

Així, de totes la matrius ortonormals,  $\mathbf{X}$  és la que maximitza la funció  $F$ , i per tant la que minimitza la funció  $J$ .

De totes maneres, és possible que l'algorisme d'obtenció de les matrius  $\mathbf{U}$  i  $\mathbf{V}$  porti a una matriu  $\mathbf{X}$  de reflexió i no a una rotació, degut a les diferents possibilitats d'assignació en les equacions A.10. Si el determinant de  $\mathbf{X}$  és  $+1$ , es tractarà d'una rotació, i si és  $-1$ , serà una reflexió, que no és el que interessa. Per tal de resoldre aquest problema metodològic, s'ha de tenir en compte tres possibles situacions segons la disposició geomètrica dels punts que formen l'estructura de referència inicial  $\mathbf{P}^0$ .

- a) El conjunt de punts  $\{\mathbf{p}_k^0\}$  són *no coplanars*. En aquest cas la matriu  $\mathbf{X}$  és única i és una rotació (no una reflexió) i el procediment seguit ens porta a la solució desitjada.
- b) El conjunt de punts  $\{\mathbf{p}_k^0\}$  són *coplanars* però *no colinears*. Existeixen dues possibles solucions que minimitzen  $J$ , una que es correspon a una rotació i l'altra a una reflexió. Per altra banda quan  $\{\mathbf{p}_k^0\}$  són coplanars s'obté un dels valors propis de la SVD igual a zero:

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 = 0 \Rightarrow \mathbf{H} = \lambda_1 \mathbf{u}_1 \mathbf{v}_1' + \lambda_2 \mathbf{u}_2 \mathbf{v}_2' + \lambda_3 \mathbf{u}_3 \mathbf{v}_3' = \lambda_1 \mathbf{u}_1 \mathbf{v}_1' + \lambda_2 \mathbf{u}_2 \mathbf{v}_2' \quad (\text{A.21})$$

on  $\mathbf{u}_i$  i  $\mathbf{v}_i$  són les columnes de les matrius  $\mathbf{U}$  i  $\mathbf{V}$ . Canviant  $\mathbf{u}_3$  o  $\mathbf{v}_3$  la matriu  $\mathbf{H}$  no varia. Així, si  $\mathbf{X} = \mathbf{V}\mathbf{U}'$  minimitza  $J$ , llavors  $\mathbf{X}' = \mathbf{V}'\mathbf{U}'$  també ho farà, on:

$$\mathbf{V}' = [\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, -\mathbf{v}_3] \quad (\text{A.22})$$



Si  $\mathbf{X}$  és una reflexió,  $\mathbf{X}'$  serà una rotació, i a l'inversa. Per tant, en el cas que per a la matriu  $\mathbf{X}$  el determinant sigui  $-1$  (reflexió), es pot obtenir la rotació construint  $\mathbf{X}'$  a partir de  $\mathbf{V}'$ . D'aquesta manera s'obté la rotació que fa mínima la funció  $J$  i que permet realitzar la mesura contínua de forma entre les dues figures, ideal i distorsionada.

- c) El conjunt de punts  $\{\mathbf{p}_k^0\}$  són *colinears*. Existeixen infinites rotacions i reflexions que porten a la minimització. En aquest cas s'obtenen dos dels valors propis de la SVD iguals.

$$\lambda_1 > \lambda_2 = \lambda_3 \quad \text{o} \quad \lambda_1 = \lambda_2 > \lambda_3 \quad (\text{A.21})$$

Per als casos amb estructures lineals, quan el determinant de  $\mathbf{X}$  és  $-1$ , es canvia el signe d'un dels vectors que formen  $\mathbf{U}$  i també el signe dels tres valors propis de  $\Lambda$ . Fent aquest canvi la matriu  $\mathbf{H}$  no varia i la matriu  $\mathbf{X}$  passa a ser una rotació.

6. Minimització respecte el factor d'escala ( $A$ ). A partir del desenvolupament obtingut de la funció  $J$  (equació A.12), es realitza la minimització respecte  $A$ .

$$J(\mathbf{R}, A) \xrightarrow{\partial_A J=0} A^2 \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k^{0t} \mathbf{p}_k^0 = NA^2 \Rightarrow A = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k^{0t} \mathbf{R}^t \mathbf{q}_k \quad (\text{A.22})$$

D'aquesta manera, un cop s'ha calculat la matriu  $\mathbf{R}$ , es pot obtenir el valor del factor d'escala  $A$ . Tenint en compte l'expressió obtinguda per a  $A$  i també tenint en compte la normalització feta, l'expressió de la mesura contínua de simetria resulta:

$$\left. \begin{aligned} S(Q, T) &= \frac{\sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - \mathbf{p}_k|^2}{\sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - \mathbf{q}_0|^2} \cdot 100 = \frac{J}{N} \cdot 100 \\ J &= \sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k|^2 - 2A \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k^{0t} \mathbf{R}^t \mathbf{q}_k + NA^2 = N - 2NA^2 + NA^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow S = (1 - A^2) \cdot 100 \quad (\text{A.23})$$

Aquesta expressió mostra que la normalització que s'ha escollit porta a un valor de  $A$  menor o igual a 1, i que  $A$  té un significat de coeficient de correlació de la distància entre la forma de les dues figures.

Un cop calculat el valor de la mesura contínua de forma, també és possible trobar la figura ideal final aplicant la matriu de rotació i el factor d'escala a la figura inicial.

A l'hora de realitzar la mesura, s'ha de repetir el procés tenint en compte les diferents permutacions possibles a l'hora de comparar els punts de les figures (problema i de referència). Aquesta és una qüestió crítica, ja que el nombre de permutacions que s'han d'analitzar augmenta factorialment amb el nombre de punts de l'estructura ( $N!$ ). Això fa que sigui computacionalment molt costós realitzar el càlcul de les CShM per estructures amb  $N$  grans (per  $N$  superiors a 12 el temps de càlcul augmenta dramàticament). Per minimitzar el nombre de permutacions a fer, es pot fixar un (o més d'un) dels punts. Quan es fixa un o més punts de l'estructura problema, cadascun d'aquests només es compara amb un determinat punt de l'estructura de referència, fent que el nombre de permutacions a realitzar passi de  $N!$  a  $(N - n)!$  on  $n$  és el nombre de punts fixats. Això serà especialment útil per a figures amb un nombre elevat de punts, i quan la geometria d'aquestes ho permeti, com en el cas d'una figura amb una posició central.

Annex B. Taules

En aquest annex es presenten les taules corresponents a les constants de mínima distorsió  $k_{PT}$  (triangles superiors, sobre les caselles ombrejades) i angles  $\theta_{PT}$  (triangles inferiors, en graus) per a diferents poliedres de  $V$  vèrtexs (quan ha estat possible s'ha utilitzat la nomenclatura recomenada per la IUPAC). L'última de les taules que es mostra es correspon a les mesures relatives entre diferents polígons o poliedres i estructures lineals de punts equiespaiats.

| <b>V = 4</b> | <i>T-4</i> | <i>SW-4</i> | <i>SP-4</i> |
|--------------|------------|-------------|-------------|
| <i>T-4</i>   |            | 3.129       | 5.774       |
| <i>SW-4</i>  | 18.234     |             | 4.365       |
| <i>SP-4</i>  | 35.264     | 25.878      |             |

*T-4* = tetraedre, *SW-4*= cavallet, *SP-4* = plaquadrat

| <b>V = 5</b>  | <i>VOC-5</i> | <i>SPY-5</i> | <i>TBPY-5</i> | <i>PP-5</i> |
|---------------|--------------|--------------|---------------|-------------|
| <i>VOC-5</i>  |              | 1.319        | 2.710         | 5.677       |
| <i>SPY-5</i>  | 7.582        |              | 2.320         | 5.770       |
| <i>TBPY-5</i> | 15.722       | 13.417       |               | 6.088       |
| <i>PP-5</i>   | 34.588       | 35.243       | 37.506        |             |

*PP-5* = pentàgon regular, *VOC-5*= octaedre vacant (piràmide quadrada amb angles de 90°), *SPY-5* = piràmide quadrada (angles de 105°), *TBPY-5*= bipiràmide triangular

| <b>V = 6</b> | <i>OC-6</i> | <i>TPR-6</i> | <i>PPY-6</i> | <i>HP-6</i> |
|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| <i>OC-6</i>  |             | 4.091        | 5.517        | 5.774       |
| <i>TPR-6</i> | 24.149      |              | 4.125        | 5.803       |
| <i>PPY-6</i> | 33.484      | 24.362       |              | 5.352       |
| <i>HP-6</i>  | 35.264      | 35.472       | 32.359       |             |

*OC-6*= octaedre, *TPR-6*= prisma triangular, *PPY-6* = piràmide pentagonal, *HP-6*= hexàgon regular.

| <b>V = 7</b>  | <i>OCF-7</i> | <i>TPRS-7</i> | <i>PBPY-7</i> | <i>HPY-7</i> | <i>HP-7</i> |
|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|-------------|
| <i>OCF-7</i>  |              | 1.236         | 2.899         | 4.130        | 6.146       |
| <i>TPRS-7</i> | 7.099        |               | 2.577         | 4.467        | 5.989       |
| <i>PBPY-7</i> | 16.852       | 14.934        |               | 5.166        | 5.934       |
| <i>HPY-7</i>  | 24.393       | 26.530        | 31.105        |              | 5.047       |
| <i>HP-7</i>   | 37.294       | 36.794        | 36.399        | 30.309       |             |

*OCF-7*= octaedre cofiat, *TPRS-7*= prisma triangular cofiat, *PBPY-7*= bipiràmide pentagonal; *HPY-7*= piràmide hexagonal; *HP-7*= heptàgon regular.

| <b>V = 8</b>  | <i>CU-8</i> | <i>DD-8</i> | <i>SAPR-8</i> | <i>HBPY-8</i> | <i>HPY-8</i> | <i>OP-8</i> |
|---------------|-------------|-------------|---------------|---------------|--------------|-------------|
| <i>CU-8</i>   |             | 2.820       | 3.315         | 2.897         | 5.533        | 6.190       |
| <i>DD-8</i>   | 16.379      |             | 1.688         | 3.960         | 4.979        | 5.669       |
| <i>SAPR-8</i> | 19.360      | 9.716       |               | 4.296         | 4.953        | 5.111       |
| <i>HBPY-8</i> | 16.842      | 23.326      | 25.444        |               | 4.865        | 5.694       |
| <i>HPY-8</i>  | 33.592      | 29.863      | 29.691        | 29.109        |              | 4.776       |
| <i>OP-8</i>   | 38.240      | 34.533      | 30.736        | 34.708        | 28.528       |             |

*CU-8*= cub; *DD-8*= dodecaedre triangular; *SAPR-8*= antiprisma quadrat; *HBPY-8*= bipiràmide hexagonal; *HPY-8*= piràmide heptagonal; *OP-8*= octàgon regular.

Constants de forma entre cadenes lineals i geometries bi o tridimensionals amb  $N$  àtoms.

| $N$ | $k(N\text{-gon})$ | poliedre              | $k(\text{poliedre})$ | poliedre           | $k(\text{poliedre})$ |
|-----|-------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| 4   | 7.746             | tetraedre             | 8.164                |                    |                      |
| 5   | 7.210             | bipiràmide triangular | 8.044                | piràmide quadrada  | 8.009                |
| 6   | 7.159             | octaedre              | 8.216                | prisma triangular  | 7.792                |
| 7   | 7.127             | bipiràmide pentagonal | 8.116                | octaedre cofiat    | 8.130                |
| 8   | 7.115             | dodecaedre            | 7.911                | antiprisma quadrat | 7.964                |

## 5. Referències

- [1] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8278; H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843.
- [2] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 190.
- [3] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996.
- [4] D. Casanova, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem.-Eur. J.* **2003**, *9*, 1281.
- [5] M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575.
- [6] D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1755.
- [7] H.-B. Bürgi, *Perspectives in Coordination Chemistry*, Basel, **1992**; H.-B. Bürgi, *Acta Crystallogr.* **1998**, *A54*, 873; P. Murray-Rusp, H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 921.
- [8] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3162.
- [9] J. E. Gentle, *Numerical Linear Algebra for Applications in Statistics*, Springer-Verlag, Berlin, **1998**.