

Tesi doctoral presentada per En/Na

David CASANOVA I CASAS

amb el títol

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

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



6. MESURES DE SIMETRIA

1. Introducció

Els capítols anteriors s'han centrat en estudis que fan referència a les propietats de forma d'estructures moleculars. En aquest capítol es pretén introduir un conjunt d'eines que permetin fer un estudi similar, però ara dirigit a les propietats de simetria. Així, enlloc d'analitzar, per exemple, el contingut de forma de cub en una estructura de 8 vèrtexs, s'analitzarà el contingut respecte una certa operació o respecte un cert element de simetria. Per tant, es realitzaran mesures respecte el contingut d'inversió, de reflexió, d'operacions de rotació C_n o de rotacions impròpies S_n .

Aquest capítol se centra en dues de les mesures que han estat emprades en l'anàlisi de les propietats de simetria d'estructures moleculars: *les mesures contínues de simetria* (CSM),^[1] que ja s'han introduït al capítol 1 dins el marc general de les mesures de semblança, i l'*índex de simetria* (SI), que es presenta per primera vegada en aquest treball. Aquestes dues aproximacions a l'estudi de les propietats de simetria compleixen les característiques necessàries per ser considerades mesures de la simetria i les seves expressions intenten reflectir la definició habitual del terme simetria (veure Introducció).

A l'hora de definir el conjunt d'objectes i relacions matemàtiques de les dues mesures de la simetria molecular s'utilitzarà la mateixa nomenclatura emprada per les CShM referent a estructures, escalars, vectors i matrius.

2. Mesures Contínues de Simetria

Una de les possibles mesures que tracten de determinar el contingut de simetria associada a l'estructura d'un objecte són les *mesures contínues de simetria* (CSM).^[1] Aquestes indiquen la distància mínima que s'han de moure els punts que defineixen un objecte determinat per passar a una forma amb la simetria desitjada (figura 6.1).

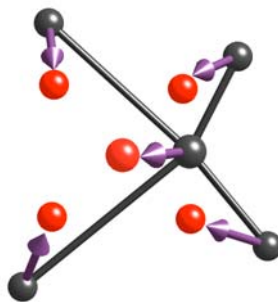


Figura 6.1. Representació de la distància mínima (fletxes) que s'han de moure els vèrtexs d'una estructura (esferes negres) per passar a una forma (esferes vermelles) amb la simetria desitjada.

Dit d'una altra manera, es realitza la mesura de forma respecte l'estructura de referència més propera amb la simetria desitjada. D'aquesta manera, l'expressió de les CSM és equivalent a la de les CShM (equació 6.1),

$$S(Q, e) = \min \frac{\sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - \mathbf{p}_k|^2}{\sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - \mathbf{q}_0|^2} \cdot 100 \quad (6.1)$$

on P és una estructura de referència que conté les operacions de simetria associades a l'element de simetria e i té el mateix nombre N de vèrtexs que l'objecte a estudiar Q . No cal comentar detalladament els termes de l'equació, ja que ja s'ha fet en el cas de les CShM.

Aquesta expressió permet:

- (i) Tractar les propietats de simetria d'un conjunt de punts amb una escala contínua de valors.
- (ii) Associar les propietats de simetria de les estructures a les propietats de les estructures de referència més properes.
- (iii) Avaluar el contingut de simetria d'una configuració donada respecte qualsevol element o conjunt d'elements de simetria.

2.1 Avaluació de les CSM. Mètode de plegament i desplegament

El mètode de càlcul de les mesures contínues de simetria es basa en l'obtenció d'una forma amb la simetria desitjada, i s'han de considerar com a mesures respecte un element (o conjunt d'elements) de simetria. La metodologia emprada s'anomena de plegament i desplegament.^[1] Per veure com s'aplica aquest mètode, per a una major simplicitat, usarem l'exemple d'una estructura plana. Es considera el cas d'una estructura amb 3 vèrtexs de la qual es vol mesurar quin és el seu contingut d'eix C_3 perpendicular al pla (figura 6.2).

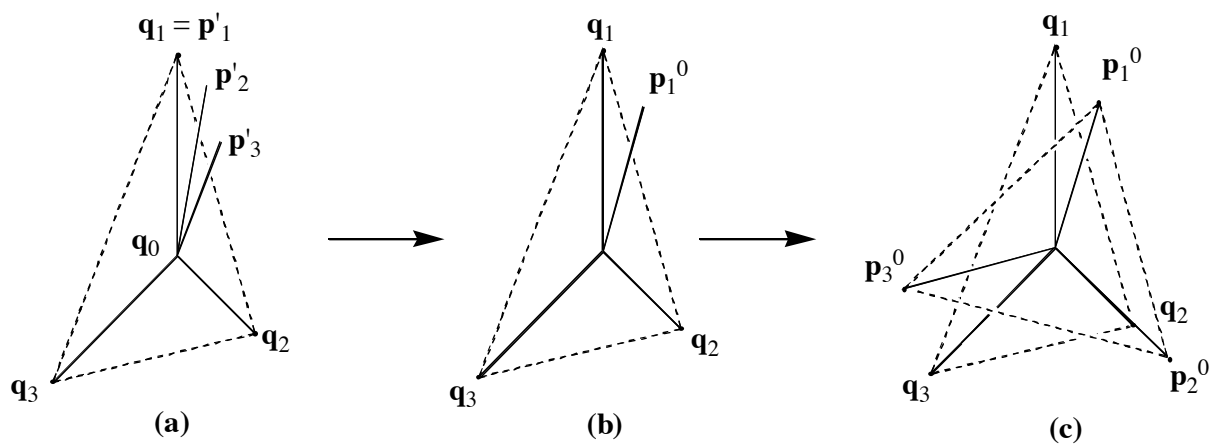


Figura 6.2. Representació del mètode de plegament i desplegament per a l'obtenció de l'estructura de referència amb les propietats de simetria desitjades: (a) plegament; (b) càlcul del vector promig; (c) desplegament.

El procediment de plegament i desplegament (figura 6.2) per a una determinada estructura problema Q descrita pel conjunt de vèrtexs $\{\mathbf{q}_k\}$ amb $k = 1, N$, consisteix en:

1. Identificar el centre geomètric \mathbf{q}_0 de l'estructura (en aquest cas el triangle distorsionat), i fixar l'origen de coordenades en aquest punt.
2. Escollir una orientació per l'element de simetria. En aquest cas l'orientació és única, ja que l'eix ha de passar pel centre i ser perpendicular a la figura.
3. Plegar els punts $\{\mathbf{q}_k\}$ aplicant la inversa de les operacions de simetria associades a l'element de simetria. En aquest cas es gira $(k-1) \cdot 120^\circ$ en sentit antihorari cadascun dels vèrtexs \mathbf{q}_k . Així s'obté el conjunt $\{\mathbf{p}'_k\}$.
4. Calcular la mitjana del conjunt $\{\mathbf{p}'_k\}$ que s'etiqueta \mathbf{p}_1^0 .

5. *Desplegar* \mathbf{p}_1^0 per obtenir el conjunt de punts $\{\mathbf{p}_k^0\}$ (Figura 6.2c). S'obté \mathbf{p}_2^0 i \mathbf{p}_3^0 girant \mathbf{p}_1^0 en sentit horari 120° i 240° , respectivament. La figura resultant és un triangle amb simetria C_3 .
6. La suma dels quadrats de les distàncies entre $\{\mathbf{q}_k\}$ i $\{\mathbf{p}_k^0\}$, dividida per la suma de mòduls al quadrat de $\{\mathbf{q}_k\}$ (equació 6.1) és la mesura contínua de simetria del triangle original respecte l'eix de rotació C_3 .
7. S'ha de minimitzar el valor de la mesura de simetria per les possibles orientacions de l'element de simetria. En aquest cas no cal realitzar aquesta minimització perquè l'orientació de l'eix de rotació està fixada (perpendicular al pla).
8. Repetir aquest procediment per les diferents ordenacions dels vèrtexs $\{\mathbf{q}_k\}$, que equival a tenir en compte les possibles assignacions entre els punts $\{\mathbf{q}_k\}$ i les operacions corresponents a l'element de simetria.

Val a dir que, si el nombre de punts i d'operacions de l'element no coincideixen, s'ha d'aplicar més d'una operació a un mateix punt (pel cas en què el nombre d'operacions sigui més gran que el nombre de punts), o la mateixa operació a més d'un punt (quan el nombre d'operacions és menor que el nombre de punts).

Aquest procediment es pot estendre per diferents elements de simetria i per figures amb altres nombres de vèrtexs. D'aquesta manera, l'aplicació del mètode de plegament i desplegament, juntament amb l'expressió de l'equació 6.1, permeten realitzar la mesura de simetria contínua respecte qualsevol element de simetria.

Per veure com les CSM quantifiquen les propietats de simetria d'una determinada estructura, es considera un exemple bidimensional corresponent a un hexàgon distorsionat per al qual es calculen les CSM respecte diferents elements de simetria (figura 6.3).

L'hexàgon a l'esquerra de la figura 6.3 presenta un cert grau de distorsió respecte el polígon regular. Així, les CSM mesuren com s'allunya de la simetria ideal o, dit d'una altra manera, quantifiquen el seu grau de distorsió respecte diferents elements de simetria. A la figura 6.3 es mostren les estructures amb una determinada simetria més properes a l'estructura problema. També es mostra el valor de la mesura per a cada cas, que serveixen per quantificar

les diferents pèrdues de simetria.

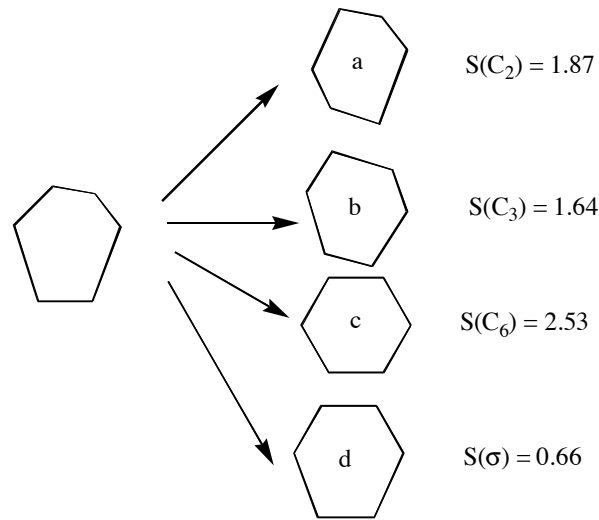


Figura 6.3. Valor de CSM per a diferents elements de simetria amb la forma de referència més propera per a cada cas.

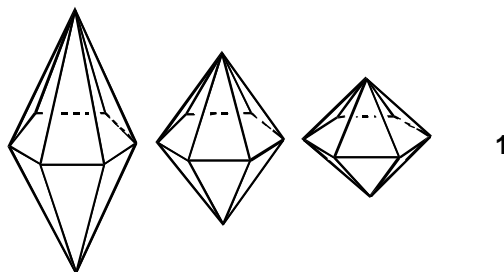
En aquest cas, l'anàlisi amb les CSM indica que la figura té un contingut de reflexió més alt que d'altres elements de simetria considerats, ja que la mesura contínua respecte la reflexió és la que ens dóna un valor més petit.

2.2 Mesures contínues de simetria (CSM) i de forma (CShM)

La relació entre les mesures contínues de forma (CShM) i de simetria (CSM) es fa més que evident tenint en compte que l'expressió matemàtica que les defineix és la mateixa (equació 6.1). Les dues són mesures de dissemblança en què es computa la suma de distàncies al quadrat entre els vèrtexs de l'estructura problema i els d'una estructura de referència. La diferència entre les CShM i les CSM recau en el fet que les primeres fan referència al contingut d'una forma concreta, mentre que en les segones es pretén mesurar el contingut d'un determinat element de simetria. Estrictament, la CSM indica la distorsió de l'estructura problema respecte una estructura que conté un determinat element (o conjunt d'elements) de simetria, mentre que la CShM indica la distorsió respecte una forma determinada. De totes maneres, en alguns casos forma i simetria coincideixen i l'estructura de referència emprada en les dues mesures és la mateixa, cosa que porta al mateix valor de CShM i de CSM. Aquest és el cas de les CSM respecte un eix de rotació C_3 i les CShM respecte un triangle equilàter per estructures formades per tres punts.

En les mesures contínues de simetria la possible estructura de referència és una estructura amb les propietats de simetria desitjades (i amb el mateix nombre de vèrtexs que l'estructura problema). En certa manera, les CSM es poden considerar com una mesura de forma en la que l'estructura de referència no és única i que conté una sèrie de graus de llibertat que també s'han de tenir en compte en la minimització de la mesura. En les CShM l'estructura de referència és un objecte conegut, mentre que en les CSM és necessari un algorisme (per exemple el de plegament i desplegament) que busqui quina és aquesta estructura de referència. Tot això porta a metodologies per l'obtenció de la millor estructura de referència molt diferents entre les CShM i les CSM.

És important recordar les diferències entre simetria i forma (veure introducció). Aquestes es veuran reflexades en els resultats obtinguts amb les dues mesures (CSM i CShM). En el cas que el poliedre de referència sigui un poliedre regular (tetraedre, octaedre, cub, icosaedre o dodecaedre), com que forma i simetria són equivalents, ja que la forma està unívocament determinada per la simetria, les CSM seran equivalents a les CShM. Així, els valors de CSM respecte la simetria O_h i la CShM respecte el cub d'una estructura amb 8 vèrtexs seran iguals. Mentre que si, per exemple, es considera un conjunt de bipiràmides hexagonals (**1**), totes elles tenen la simetria D_{6h} i conseqüentment la CSM serà $S(D_{6h}) = 0$. Però si es considera una de les possibles bipiràmides com a forma de referència (per exemple la que té les distàncies axials i equatorials iguals), les CShM de les altres bipiràmides respecte la de referència seran no nul·les. Cosa que posa de manifest el fet que la forma és un concepte més restrictiu que la simetria (veure Introducció).



3. Índex de Simetria

Les mesures del contingut de simetria anomenades *índex de simetria*, que es proposen aquí i s'abreugen com SI, representen una aproximació lleugerament diferent a les CSM a l'hora de tractar el problema de la quantificació de les propietats de simetria d'un objecte definit per un conjunt de vèrtexs. En aquesta aproximació, el major o menor contingut d'una certa operació de simetria s'interpreta a partir de la dissemblança de l'estructura problema amb l'estructura resultant d'aquesta operació. L'expressió matemàtica emprada per definir l'SI respecte una certa operació de simetria és anàloga a l'expressió de les CSM, però en aquest cas l'estructura de referència és l'estructura resultant de l'aplicació de l'operació de simetria en qüestió a l'estructura problema.

3.1 Metodologia de l'SI

L'índex de simetria parteix de la idea que el contingut d'una certa operació de simetria R per a un conjunt Q de punts és inversament proporcional a la dissemblança d'aquest amb el conjunt de punts resultant de l'aplicació de l'operació de simetria R als punts originals. A partir d'aquesta idea, i tenint en compte els precedents de les CShM i les CSM, es defineix l'índex de simetria com una mesura de dissemblança entre el conjunt de punts que descriuen l'estructura problema Q i l'estructura transformada segons l'operació R (equació 6.2).

$$\Omega(Q, R) = \min \frac{\sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - \hat{\mathbb{R}}\mathbf{q}_k|^2}{4 \sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k^t \mathbf{q}_k} \cdot 100 \quad (6.2)$$

L'expressió que defineix l'índex de simetria (equació 6.2) es correspon a la suma del quadrat de les distàncies entre els vectors de posició dels vèrtexs de l'estructura inicial i els de l'estructura transformada, dividida per la suma dels mòduls al quadrat de l'estructura. En aquesta expressió $\hat{\mathbb{R}}$ és l'operador associat amb l'operació R , i pren la forma de la matriu corresponent a la transformació unitària de l'operació considerada (inversió, reflexió, rotació o rotació impròpia). El factor $\frac{1}{4}$ que apareix a l'equació 6.2 s'ha introduït per tal que els valors siguin directament comparables amb els corresponents a les CSM (veure apartat 5). El denominador, excepte el factor 4, és el mateix factor de normalització que apareix a les CShM

i les CSM, i està relacionat amb la mida de l'estructura. Finalment, de la mateixa manera com s'ha fet per les CShM i les CSM, s'escala el valor de la mesura entre 0 i 100 multiplicant l'expressió per un factor 100.

L'índex de simetria es pot interpretar d'una manera molt similar a com s'interpreten les CShM i les CSM. Les diferències principals es deuen a l'elecció que es fa de l'estructura de referència i al factor $\frac{1}{4}$ de l'SI (veure apartat 5).

Igual que en el cas de les CSM, l'obtenció de l'índex de simetria requereix optimitzar l'orientació de l'element de simetria que genera l'operació que es vol estudiar, excepte el cas de la inversió. Com totes les mesures descrites, també caldrà tenir en compte els possibles aparellaments de vèrtexs entre les dues estructures (veure annex A). El valor de la mesura serà aquell que faci mínima l'expressió de l'equació 6.2.

Quan la superposició entre l'estructura inicial i la transformada sigui perfecta, les distàncies al quadrat del numerador de l'equació 6.2 seran totes iguals a zero i el valor de l'índex serà mínim ($\Omega = 0$). En aquest cas, es diu que l'estructura problema conté l'operació de simetria R de forma perfecta. Valors superiors a 0 s'interpreten com un menor contingut de l'operació i per tant com una pèrdua de simetria. D'aquesta manera, per a qualsevol estructura Q , l'índex de simetria respecte la identitat serà igual a zero (equació 6.3).

$$\Omega(Q, E) = 0, \quad \forall Q \quad (6.3)$$

Perquè el resultat d'aquesta operació es pugui considerar una operació de simetria *pura* (sense contingut de translació) cal que el conjunt de punts $\{\mathbf{q}_k\}$ estigui centrat al centre geomètric de les coordenades dels N vèrtexs (equació 6.4).

$$\mathbf{q}_0 = \sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k = 0 \quad (6.4)$$

Com a exemple del càlcul de l'índex de simetria SI es pren l'estructura del compost $[\text{Mn}\{\text{TeS}(\text{SiMe}_3)_3\}_2(\text{dmpe})]$ (figura 6.4). En aquest cas es consideren les coordenades atòmiques del metall i els 4 àtoms de la primera esfera de coordinació i se n'estudien les seves propietats de simetria a partir de les mesures obtingudes per a diferents operacions (taula 6.1).

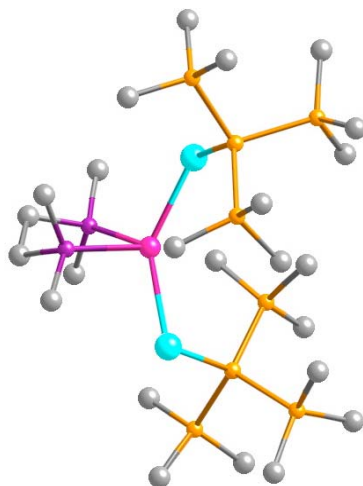


Figura 6.4. Estructura molecular del compost $[\text{Mn}\{\text{TeS}(\text{SiMe}_3)_3\}_2(\text{dmpe})]$.^[2]

inversió	reflexió	rotació C_4	rotació impròpia S_4
28.5	0.5	6.0	2.0

Taula 6.1. Valors dels índexs de simetria per al metall i els àtoms de la primera esfera de coordinació del compost $\text{Mn}[\text{Te}(\text{SiMe}_3)_3]_2(\text{dmpe})$ respecte diferents operacions de simetria.

Els valors que s'obtenen per a les diferents operacions (taula 6.1) reflecteixen la descripció qualitativa que es faria per inspecció visual de la figura 6.4. Així s'observa com el contingut d'inversió del conjunt MnTe_2Si_2 és baix, ja que el valor de l'índex està bastant allunyat de zero, mentre que el contingut de reflexió dels cinc àtoms, com és d'esperar veient la figura 6.4, és molt més elevat, ja que s'acosta molt al valor mínim de la mesura. Per altra banda s'obtenen diferents graus de contingut de les operacions C_4 i S_4 , essent el contingut de S_4 més important que el de C_4 . Amb aquest estudi, a més d'obtenir els valors de l'índex per a les diferents operacions, s'obtenen els corresponents elements de simetria (pla de reflexió, eix de rotació C_4 i eix impropri S_4).

Un altre exemple deriva de l'estudi de l'entorn de coordinació del metall en un complex de $\text{Co}(\text{III})$ (figura 6.5), per al qual es pot comparar mesures de forma i de simetria. La unitat CoN_2O_2 té una geometria molt propera al quadrat, tal i com ho indica el valor petit de la corresponent CShM (taula 6.2). Aquest valor coincideix amb un elevat grau de simetria C_4 (valor de l'SI de C_4 petit). Per altra banda, els valors respecte el tetraedre i la rotació C_3 són considerablement més grans.

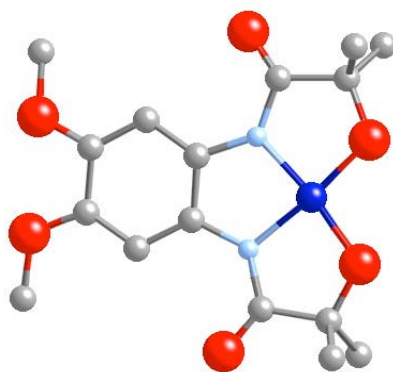


Figura 6.5. Estructura molecular obtinguda de la base de dades CSD^[3] per al compost [CoL], on L = 1,2-bis(2-oxi-2-metilpropanamido)-4,5-dimetoxibenzè.^[4]

Quadrat	rotació C ₄	Tetraedre	rotació C ₃
0.20	0.12	32.7	6.78

Taula 6.2. Valors de les mesures de forma respecte el quadrat i el tetraedre i dels índexs de simetria respecte les rotacions C₃ i C₄ per al metall i els àtoms de la primera esfera de coordinació del compost [CoL], on L = 1,2-bis(2-oxi-2-metilpropanamido)-4,5-dimetoxibenzè.

4. Relacions entre CSM i SI

Com s'ha vist, tant les CSM com els SI estan definits amb un mateix objectiu, el de quantificar el contingut de simetria d'estructures formades per conjunts de punts. Evidentment, tot i que les CSM i els SI estiguin definits de maneres diferents, la informació que aporten i la manera d'interpretar-la és molt semblant, sinó la mateixa, en els dos casos. De tota manera, aquestes dues mesures presenten diferències des del punt de vista conceptual, cosa que es pot deduir a partir de la introducció que s'ha fet de cadascuna d'elles. Les diferències són degudes a la manera com cadascuna d'elles pretén respondre a la pregunta de quant simètrica és una estructura. El que es pretén fer en aquesta secció doncs, és aprofundir en les semblances i diferències d'aquestes dues mesures de la simetria a partir de la forma que prenen les expressions matemàtiques que les defineixen i el significat associat que conté cadascuna d'elles.

La diferència entre les dues mesures a nivell conceptual parteix de la pregunta que es plantegen i la resposta corresponent que dona cadascuna d'elles.

Pregunta de les CSM: quin és el contingut d'un element (o en general conjunt d'elements) de simetria e per a un objecte Q definit per un conjunt de N punts?

Resposta de les CSM: el contingut de simetria de Q està directament relacionat amb la distància de l'objecte problema a l'objecte P de referència més proper amb el mateix nombre de punts que Q i que presenta la simetria descrita per l'element (o el conjunt d'elements) e .

Pregunta de l'SI: quin és el contingut d'una operació R de simetria per a un objecte Q format per un conjunt de N punts?

Resposta de l'SI: el contingut de simetria de Q està directament relacionat amb la distància de l'objecte problema Q a l'objecte Q' obtingut en aplicar la simetria R sobre l'objecte problema.

Així, les CSM comparen l'estructura Q amb una forma de referència ideal, que conté de manera perfecta la simetria de l'element (o conjunt d'elements) e . En canvi, en l'SI no es considera cap estructura ideal, sinó que s'aplica la transformació de simetria a Q per tal de comparar l'estructura inicial amb la transformada. Les expressions matemàtiques corresponents a les dues mesures (equacions 6.1 i 6.2) intenten reproduir les idees que representen les CSM i l'SI respectivament en la quantificació del contingut de simetria.

La diferència fonamental a tenir en compte entre les dues mesures és evident a partir de quines són les preguntes que es fan cadascuna d'elles i també de les metodologies emprades. En el cas de les CSM es tracta amb elements o conjunt d'elements de simetria que contenen un cert nombre d'operacions associades, ja que el mètode de plegament i desplegament emprat porta a una estructura que conté totes les operacions dels elements e . Per altra banda, en l'SI es realitza la mesura respecte una sola operació de simetria, que és aquella que s'aplica al conjunt de punts de Q .

En general, un element o conjunt d'elements genera un grup d'operacions, que s'anomena *grup puntual*. Per definició, tots els grups puntuals contenen l'operació identitat (E), que és aquella que deixa l'objecte invariant. Els grups més senzills són aquells que contenen dues operacions $\{E, R\}$. Quan les dues operacions són la identitat i la inversió el grup s'anomena C_i , i quan són la identitat i la reflexió C_s . En la comparació entre les CSM i

l'SI que aquí es realitza només s'estudiaran aquests casos, i l'estudi de la comparació entre les dues mesures per grups de simetria amb més operacions queda pendent per a futurs treballs.

Per als casos del centre d'inversió i d'un pla de reflexió les CSM representen una mesura conjunta de l'operació d'inversió i de la identitat, i de l'operació de reflexió i de la identitat, respectivament. Les CSM per als eixos C_n i S_n representen una mesura conjunta dels diferents ordres C_n^k i S_n^k més la identitat. Mentre que quan es realitza el càlcul dels SI s'estudia una sola operació en concret, així doncs en el cas d'un eix C_6 es té $\Omega(C_6)$, $\Omega(C_6^2 = C_3)$, $\Omega(C_6^3 = C_2)$, $\Omega(C_6^4)$, $\Omega(C_6^5 = C_6^{-1})$.

Per tal d'entendre la relació entre les CSM i els SI serà de gran utilitat considerar les estructures com a punts dins un espai $3N$ dimensional, corresponent a les $3N$ coordenades cartesianes que defineixen l'estructura Q .^[5] Recuperant el fet que les geometries considerades es troben centrades a l'origen de coordenades (O) i prenent la normalització de totes elles segons el número de vèrtexs (equació 6.5), és possible representar l'estructura Q i la transformada segons una certa operació R , que s'anomena Q' , sobre la hipersuperfície esfèrica centrada a O i de radi \sqrt{N} (figura 6.6).

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k^t \mathbf{q}_k = N \quad (6.5)$$

L'arc que uneix Q i Q' , i que es troba contingut en la secció esfèrica descrita per Q , Q' i O , es correspon al camí de mínima distorsió^[5] entre les dues estructures.

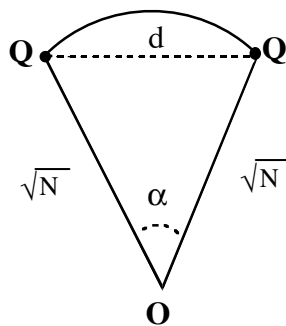


Figura 6.6. Secció esfèrica en l'espai $3N$ dimensional de l'estructura Q i la transformada Q' . També s'indica l'angle α entre els vectors que defineixen a Q i Q' i el camí de mínima distorsió (línia recta entre Q i Q').

A partir de l'expressió de l'SI (equació 6.2), és possible associar aquesta mesura a la

longitud al quadrat de la línia que uneix Q i Q' d^2 , i que estarà relacionada amb l'angle α (figura 6.6).

Per altra banda, en les CSM es realitza la mesura de dissemblança entre Q i l'estructura ideal P . La CSM entre P i Q no ha de variar sota transformacions unitàries com les que porten de Q a Q' i, per tant, les mesures de Q i Q' respecte P han de ser iguals. Dit d'una altra manera, la dissemblança de Q respecte P és la mateixa que la de Q' respecte P .

Els estudis realitzats per un nombre considerable d'estructures mostra que en molts casos l'estructura ideal P es troba al camí de mínima distorsió, tot i que hi ha excepcions. En primer lloc s'analitza el cas en què això es compleix. Si se suposa que l'estructura P es troba al camí de mínima distorsió entre Q i Q' , llavors P es correspondrà al punt mig, ja que ha d'estar a la mateixa distància de Q que de Q' (figura 6.7).

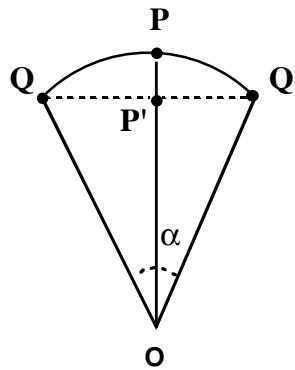


Figura 6.7. Secció esfèrica entre Q i Q' on es representa l'estructura ideal al punt mig del camí de mínima distorsió amb (P') i sense considerar el factor d'escala (P).

Cal recordar que en les CSM (igual que en les CShM) s'aplica un factor d'escala a P per tal de minimitzar el valor de la mesura. A la figura 6.7, l'aplicació del factor d'escala es correspon al pas de P a P' . Aquesta figura mostra com la distància entre Q i P' que mesuren les CSM és la meitat de la distància entre Q i Q' relacionada amb l'SI. Així, per tal de que els valors de SI siguin comparables amb els valors de la CSM, s'introdueix un factor $\frac{1}{4}$ a l'expressió de SI ja que tant en les CSM com en l'SI s'usa el quadrat de les distàncies per mesurar el contingut de simetria de Q .

Aquesta relació també es pot obtenir a partir de les expressions trigonomètriques que relacionen les mesures amb l'angle α entre els vectors de 3N dimensions Q i Q' (equacions 6.6 i 6.7).

$$S(Q, e_R) = 100 \frac{d_{QP'}^2}{d_{OQ}^2} = 100 \sin^2 \left(\frac{\alpha}{2} \right) \quad (6.6)$$

on e_R és l'element que genera el grup $\{E, R\}$.

$$\Omega(Q, R) = 100 \frac{d_{QQ'}^2}{4d_{OQ}^2} = 100 \frac{(2d_{QP'})^2}{4d_{OQ}^2} = 100 \sin^2 \left(\frac{\alpha}{2} \right) \quad (6.7)$$

A les equacions 6.6 i 6.7 $d_{QQ'}$, $d_{QP'}$ i d_{OQ} són les distàncies entre Q i Q' , Q i P' i l'origen i Q associades a la secció esfèrica de la figura 6.7. Aquestes relacions justifiquen la introducció del factor $\frac{1}{4}$ en l'expressió dels SI, i indiquen que quan l'estructura de referència P associada a les CSM es trobi al camí de mínima distorsió entre Q i Q' , el valor de les dues mesures (CSM i SI) serà exactament el mateix. Un exemple d'aquest comportament és el que s'obté en la mesura de C_4 de la unitat CoN_2O_2 del complex $[\text{CoL}]^-$, on $L = 1,2\text{-bis}(2\text{-oxi-2-metilpropanamido})\text{-4,5-dimetoxibenzè}$. En aquest cas l'estructura al punt mig entre Q i Q' coincideix amb la l'estructura de referència que s'obté en el càlcul de les CSM. Degut a això, el valor de C_4 que s'obté amb les CSM (0.2038) és exactament el mateix que l'obtingut amb l'SI.

Per als casos en què l'estructura al mig del camí de mínima distorsió no contingui la simetria estudiada, aquesta relació no es complirà, i els valors que s'obtenen per a les dues mesures són diferents. Per a aquests casos no hi ha una relació directa entre les CSM i els SI, i les dues assignen continguts de simetria que no són comparables. Això fa que, com es veurà més endavant, donades dues estructures A i B per a les quals no es compleixi aquesta condició, es pot donar el cas que les CSM assignin un contingut major d'una certa simetria a A , mentre que els SI assignin un major contingut a l'estructura B . És en aquests casos que l'elecció entre les dues mesures és crítica. A l'hora de realitzar un estudi de les propietats de simetria s'haurà de tenir en compte com es quantifiquen les propietats de simetria en cada cas i quina de les dues aproximacions s'ajusta més als objectius desitjats.

Si l'estructura P de referència en la CSM no està al camí de mínima distorsió entre Q i Q' , llavors, a partir de la definició del camí de mínima distorsió (veure capítol 2), l'angle β dels vectors que defineixen Q i P a l'espai de $3N$ dimensions serà més gran que $\alpha/2$ (equació 6.8), i el valor de les CSM serà superior al valor de l'SI, i per tant el contingut de simetria que

s'associa a l'estructura Q serà diferent segons quina de les dues mesures s'utilitzi.

$$S(Q, e_R) = 100 \sin^2(\beta) > 100 \sin^2(\alpha/2) = \Omega(Q, R) \quad (6.8)$$

$$S(Q, e_R) > \Omega(Q, R) \quad (6.9)$$

5. Exemples d'aplicació dels SI

En aquest apartat es mostren els estudis de les propietats de simetria de polígons i també de grups d'estructures experimentals corresponents a compostos de metalls de transició. D'aquesta manera s'intenta il·lustrar quina és la informació que aporten les dues mesures del contingut de simetria presentades (les CSM i els SI). Aquest conjunt d'exemples servirà per analitzar en quins casos els valors que s'obtenen de les CSM i dels SI són iguals i en quins no.

5.1 Comparació entre CSM i SI en la simetria de polígons

Com a primer exemple de la utilització de les CSM i l'SI s'han estudiat les mesures de reflexió 2D (recta de reflexió) per a un conjunt d'estructures planes (polígons de la figura 6.8). Els valors que es recullen a la taula 6.3 mostren com per a aquest conjunt els valors de les CSM i dels SI coincideixen plenament.

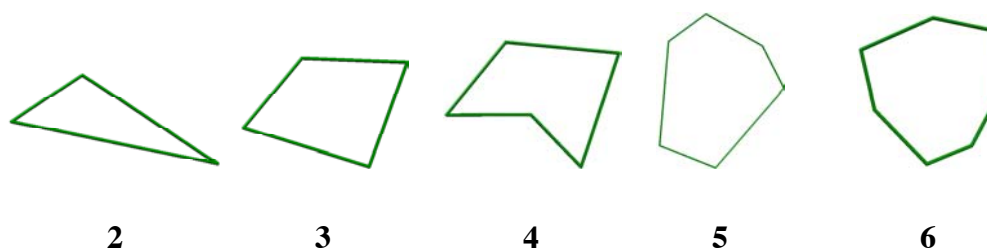


Figura 6.8. Estructures planes amb diferent nombre de vèrtexs per les quals se n'estudien les propietats la simetria amb l'SI i les CSM.

Polígon	$S(\text{polígon}, \sigma\text{-}2D)$	$\Omega(\text{polígon}, \sigma\text{-}2D)$	coincidència
2	4.217	4.217	✓
3	0.762	0.762	✓
4	1.585	1.585	✓
5	0.203	0.203	✓
6	0.591	0.591	✓

Taula 6.3. Valors de CSM i de SI corresponents al contingut de simetria de reflexió 2D per a les cinc estructures planes de la figura 6.8.

Un cop analitzades les mesures de reflexió, es realitzen els càlculs de les CSM i de l'SI d'inversió del mateix grup d'estructures (taula 6.4).

Polígon	$S(\text{polígon}, i)$	$\Omega(\text{polígon}, i)$	coincidència
2	14.553	14.555	✓
3	1.697	1.695	✓
4	3.199	3.200	✓
5	4.489	4.489	✓
6	14.557	6.319	✗

Taula 6.4. Valors de CSM i de SI corresponents al contingut de simetria d'inversió per les cinc estructures planes de la figura 6.8.

Els valors de CSM i de SI que s'obtenen per als polígons **2-5** coincideixen, excepte petites diferències numèriques degudes als diferents algorismes emprats, i per tant indiquen que amb les dues mesures s'associa el mateix contingut d'inversió per a cada estructura. Per al polígon **6** però, el valor de CSM és considerablement més gran que el de SI. Aquí, els continguts de simetria d'inversió derivats de la CSM i de l'SI són diferents. Anteriorment s'ha vist que si l'estructura intermitja entre Q i Q' no conté la simetria desitjada (en aquest cas la inversió), llavors el valor que s'obté amb la CSM és més gran que l'SI. El polígon corresponent al punt mig del camí de mínima distorsió entre Q i Q' de l'estructura **6** no conté la simetria d'inversió i , per tant, no coincideix amb l'estructura de referència P que resulta de l'aplicació del mètode de plegament i desplegament emprat en el càlcul de les CSM (figura 6.9).

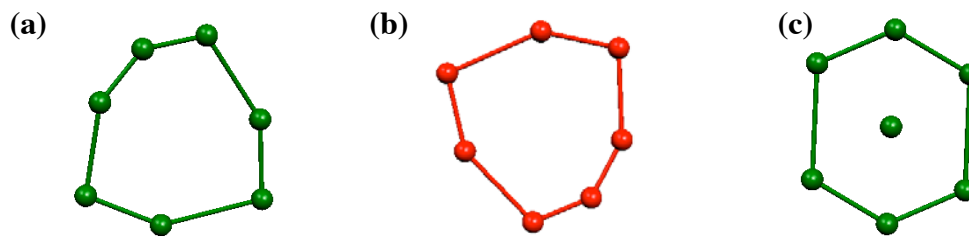


Figura 6.9. (a) Estructura al punt mig del camí de mínima distorsió entre el polígon **6** i el polígon **6** invertit. (b) Estructura **6**. (c) Estructura de referència amb simetria d'inversió en el càlcul CSM del polígon **6**.

A la figura 6.9 es fa evident com l'estructura al mig del camí d'interconversió i l'estructura de referència amb simetria d'inversió no s'assemblen en absolut. El fet de realitzar la mesura d'inversió d'un polígon amb 7 vèrtexs, fa que el mètode de plegament i desplegament doni com a figura de referència un hexàgon centrat. Aquesta és l'estructura de referència amb simetria d'inversió més propera, però evidentment no es troba al camí de mínima distorsió entre el polígon inicial i l'estructura transformada per inversió. Així, el *problema* està en el fet de preguntar-se pel contingut d'inversió d'una determinada estructura que, pel fet de ser un polígon amb un nombre senar de vèrtexs, no pot tenir simetria d'inversió. En aquest cas, les diferències conceptuals entre els dos mètodes fan que no s'obtingui el mateix resultat per a les dues mesures. Cal aclarir que per als polígons amb 3 i 5 vèrtexs (**2** i **4**, respectivament), tot i que es tracta de figures amb un nombre senar de vèrtexs, no apareix aquest problema. Concretament, la distribució de punts de **4** s'acosta més a un polígon amb 4 vèrtexs i una posició central que no pas a un polígon regular de 5 vèrtexs.

S'ha vist com per a la simetria d'inversió, quan la distribució de punts a l'espai de l'estructura Q es troba associada a un polígon (o per extensió a un poliedre) amb un nombre senar de vèrtexs, l'estructura de referència que es genera amb la metodologia de plegament i desplegament de les CSM pot portar a una distribució de punts que pot ser qualitativament diferent de la de Q i que es troba associada a un polígon (o per extensió a un poliedre) amb un nombre parell de vèrtexs. Això fa que aquesta estructura no es trobi al camí de mínima distorsió i que per tant les dues mesures no siguin iguals, essent sempre el valor de CSM més gran que el de SI (equació 6.9). La relació exacte entre els valors de CSM i de SI per a aquests casos depèn de cada estructura en concret i no és previsible.

Aquest fet no passa per les mesures de reflexió, ja que, sigui quin sigui el nombre de vèrtexs, sempre és possible tenir una estructura de referència amb simetria de reflexió per a la

qual no es perdi la forma de la distribució del conjunt de punts a l'espai i per tant pot estar en el camí de mínima distorsió entre Q i Q' . Per al cas d'altres simetries es poden fer raonaments del mateix tipus. De tota manera, no s'entrarà a fer un estudi detallat de la comparació de les dues mesures per a totes les operacions de simetria i per diferents distribucions de punts.

5.2 Propietats de simetria per a compostos experimentals de metalls de transició

En aquest apartat es realitza l'estudi de les propietats de simetria comparant les CSM i els SI per a diferents unitats ML_n provinents de compostos de metalls de transició obtinguts de la base de dades CSD.^[3] D'aquesta manera s'han estudiat 138 compostos tetracoordinats, 543 pentacoordinats, 35 hexacoordinats i 34 heptacoordinats. L'únic criteri en l'elecció de les estructures per a cadascun dels entorns de coordinació ML_4 , ML_5 , ML_6 , i ML_7 , és que representin un ventall ampli de geometries diferents.

Com a exemple de l'ús de l'estudi de les propietats de simetria es realitza el càlcul de l'índex de simetria C_3 per a compostos tetracoordinats. En general, per a aquells compostos amb una geometria propera al tetraedre cal esperar un valor de l'SI respecte el C_3 petit. A la figura 6.9 es representa el mapa tetraedre/quadrat (esquerra) que es compara amb la representació dels valors de l'índex en funció de la mesura de forma tetraèdrica.

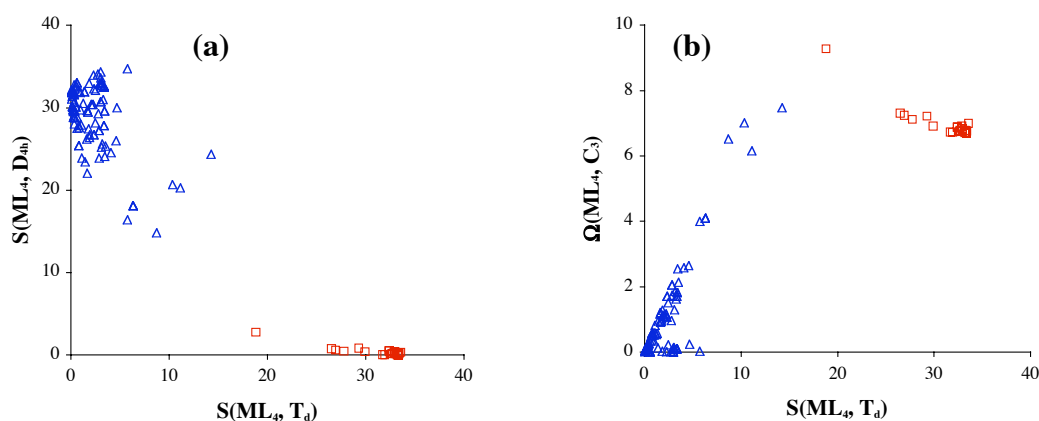
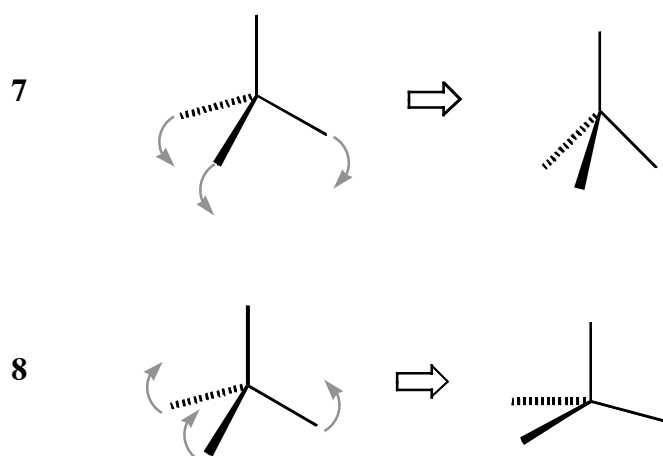


Figura 6.9. (a) Mapa de forma tetraedre/quadrat per al conjunt d'estructures ML_4 analitzades. (b) Relació entre la mesura de forma tetraèdrica i el valor de l'índex de simetria C_3 per als compostos tetracoordinats de metalls de transició amb una configuració electrònica d^6 . Els triangles es corresponen als compostos amb una CShM respecte el tetraedre més petita que respecte el quadrat, mentre que els quadrats són els compostos amb una CShM respecte el quadrat inferior.

A la figura 6.9 es pot veure com els compostos amb valors pràcticament 0 per la CShM de T_d també presenten un contingut de simetria C_3 màxim. Per altra banda, per a una part dels compostos, a mesura que augmenta la distorsió respecte el tetraedre es produeix una pèrdua de simetria C_3 (diagonal de la figura 6.9b). També s'observa un conjunt d'estructures amb un valor de CShM diferent a 0, però amb un contingut de simetria C_3 pràcticament perfecte (estructures amb $\Omega(C_3) \sim 0$). Aquests compostos tenen estructures que segueixen distorsions dels tipus paraigües (7) o paraigües invertit (8), cosa que fa que la seva forma s'aparti de tetraedre, mentre es conserva la simetria C_3 . Això suggereix que aquest tipus de mapa de forma/simetria pot ser molt útil per discriminar diferents distorsions d'una geometria ideal.



Així, el gràfic de la figura 6.9b permet detectar compostos que segueixen distorsions de tipus paraigües. Aquest és el cas del complex tris(N-isopropilcarbamoïlmetil)amina)ferro(II), amb $\Omega(C_3) = 0$ i $S(T_d) = 5.74$ (figura 6.10), el qual presenta la distorsió 8 de paraigües invertit.

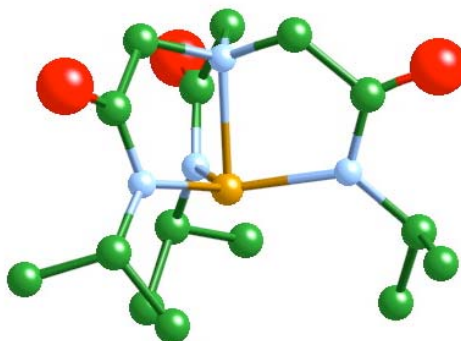


Figura 6.10. Estructura molecular del complex $[FeL]$, on $L = \text{tris}(\text{N-isopropilcarbamoïlmetil)amina}$.^[6]

Les estructures amb valors petits de CShM respecte el quadrat (quadrats de la figura 6.9) mostren un grau de simetria C_3 baix i no apareix correlació amb les mesures respecte el tetraedre (a la dreta de la figura 6.9b).

Totes les estructures dels grups de compostos ML_n presenten els mateixos valors de simetria de reflexió de CSM i de SI. Per altra banda, quan es realitzen les mesures del contingut d'inversió (figura 6.11) es troben, igual com passava per al conjunt de polígons anterior, part de les estructures per a les quals les dues mesures són iguals i part de les estructures per a les quals el valor de CSM és més gran que el valor obtingut amb l'SI (desigualtat 6.9).

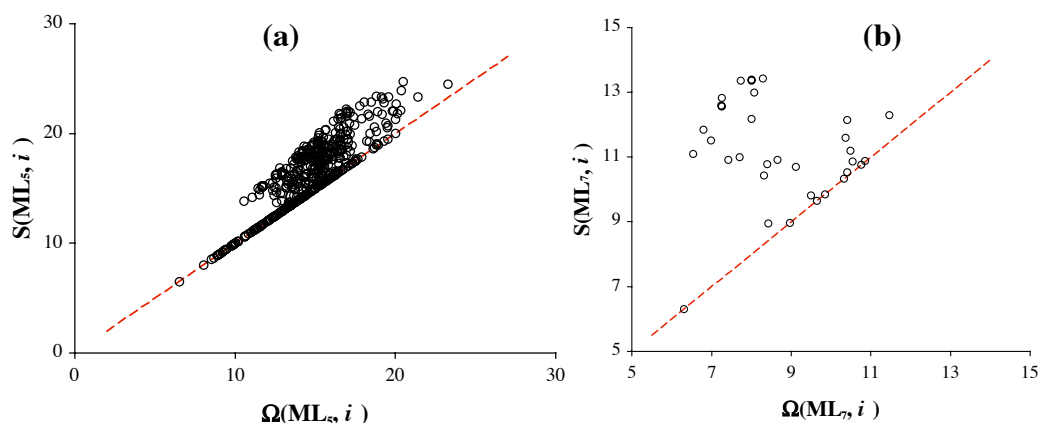


Figura 6.11. Comparació entre els valors de CSM i de SI del contingut de simetria d'inversió de compostos de metalls de transició penta (a) i heptacoordinats (b) obtinguts de la base de dades CSD.^[3] Al gràfic s'indica la bisectriu (línia discontinua) corresponent a valors iguals de CSM i de SI.

Per a les estructures que es troben sobre la bisectriu del gràfic entre les dues mesures, i per tant amb el mateix valor de CSM que de SI, es compleix que l'estructura intermèdia entre Q i Q' conté la simetria d'inversió, mentre que per a la resta d'estructures no. Els gràfics de la figura 6.11 mostren clarament que el valor de les mesures contínues de simetria sempre és igual o més gran que el valor de l'índex de simetria.

5.3 Mesures de simetria en camins d'interconversió

En aquest apartat s'estudia com varien les propietats de simetria al llarg de certs camins d'interconversió polièdrics. S'analitzen algunes de les distorsions típiques utilitzades en la química de coordinació com a models moleculars en la interconversió de les geometries que descriuen la disposició dels lligands a l'entorn del metall, i que en molts casos es corresponen a camins de mínima distorsió entre els dos poliedres.

En la majoria dels casos s'emprarà la coordenada generalitzada d'interconversió^[7] com a variable monodimensional per tal de descriure el grau de canvi de les estructures al llarg del camí, cosa que, com s'ha vist abans, es pot fer d'una forma general siguin quins siguin els poliedres situats als extrems del camí.

Els exemples anteriors ja han mostrat amb prou claredat les semblances i divergències que poden presentar les dues mesures i per tant l'elecció d'una de les dues és convenient per facilitar el seguiment de l'estudi fet per a diferents camins. A partir d'aquí s'emprarà l'SI (i no les CSM) en l'estudi de les propietats de simetria. Per una banda, l'eficiència del programa de càlcul *SHAPE*^[8] en l'obtenció de les mesures corresponents a l'índex de simetria és considerablement superior a l'eficiència que mostra el programa *SYMM* en el càlcul de les CSM, i per tant és possible realitzar mesures per a conjunts relativament grans d'estructures i amb un nombre de vèrtexs superior al que és accessible en el càlcul de les CSM amb el programa *SYMM*.

A part d'aquest factor purament tècnic, una bona comprensió de la metodologia SI així com la familiarització amb els valors que se n'obtenen, servirà per encarar el treball que es realitza al següent capítol sobre les propietats de simetria de la densitat electrònica molecular. Com es veurà, les mesures que s'empren per quantificar el contingut de simetria de la densitat electrònica són directament comparables amb els SI i, per tant, quan es vulguin comparar les mesures obtingudes per a la densitat amb les mesures de les posicions atòmiques serà convenient utilitzar els SI.

5.3.1 Camí de planarització per a compostos del tipus ML_4

Com ja s'ha vist al capítol 2, el camí de planarització (figura 6.12) és aquell que porta d'una estructura ML_4 tetraèdrica a una altra de planoquadrada. A més, estudis precedents^[9] han mostrat com gran part dels entorns de coordinació de complexos de metalls de transició tetracoordinats es poden descriure mitjançant aquesta distorsió.

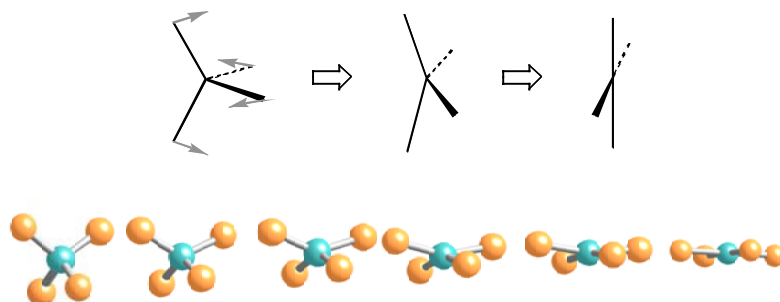


Figura 6.12. Model molecular (a) i conjunt d'estructures (b) corresponents al camí de planarització del tetraedre.

En aquest cas, s'analitza com varia el contingut de diferents operacions de simetria per a estructures formades per una posició central envoltada de quatre vèrtexs, amb geometries corresponents al camí de mínima distorsió entre el tetraedre i el quadrat.

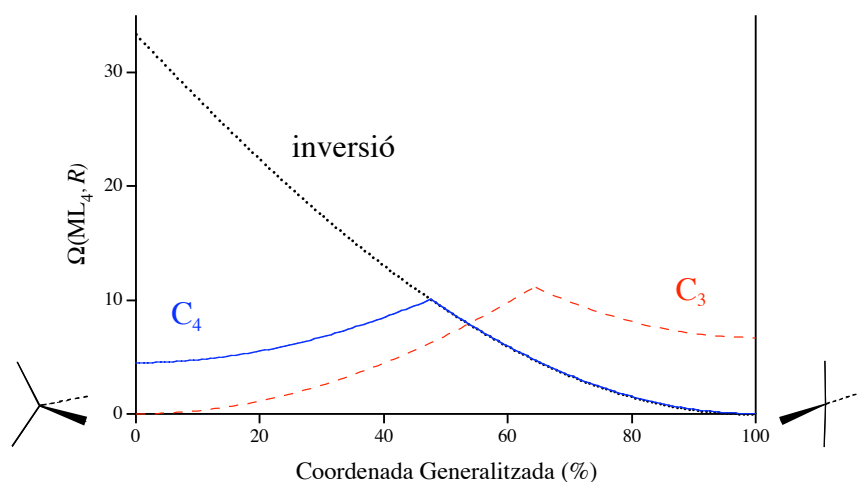


Figura 6.13. Índexs de simetria corresponents a les mesures del contingut d'inversió (línia de punts), de rotació C_3 (línia discontinua) i de rotació C_4 (línia contínua) al llarg del camí de planarització entre el tetraedre i la geometria planoquadrada. El grau d'interconversió es representa mitjançant la coordenada generalitzada, on el 0% es correspon al tetraedre i el 100% al quadrat.

A la figura 6.13 es mostra com varien diversos índexs de simetria al llarg del camí de planarització. Es pot veure que el tetraedre té poca simetria d'inversió, ja que el valor de l'índex $\Omega(T_d, i) \approx 33$ està allunyat del contingut màxim corresponent a $\Omega = 0$, i a mesura que avança la interconversió cap al quadrat, l'índex $\Omega(ML_4, i)$ va disminuint indicant que el contingut d'inversió va augmentant fins a arribar a la simetria perfecta per al quadrat, amb $\Omega(D_{4h}, i) = 0$. Per altra banda, el tetraedre té un contingut de simetria C_3 perfecte, i a mesura que es distorsiona l'estructura es produeix una pèrdua d'aquesta simetria (valors de l'índex més grans). El valor de l'índex de simetria C_3 arriba a un màxim (aproximadament al 60% d'interconversió) a partir del qual disminueix lleugerament fins arribar al quadrat. En aquest segon tram el contingut de C_3 augmenta. Aquest fet es deu a un canvi en l'orientació de l'eix que optimitza l'índex (figura 6.14). Al valor màxim de l'índex, l'eix de rotació que optimitza el contingut de C_3 passa d'estar orientat segons una de les direccions M-L a l'orientació perpendicular a l'estructura plana final. Aquest resultat es deu al fet que en la definició de l'índex es pren l'orientació de l'eix que minimitza el valor de l'índex.

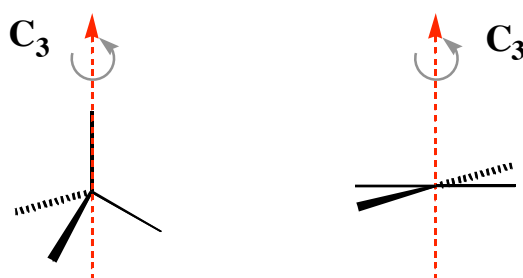


Figura 6.14. Orientació òptima de l'eix C_3 per al tetraedre (esquerra) i per al quadrat (dreta).

Per a les mesures del contingut de simetria de rotació C_4 s'observa un comportament invers al del contingut de C_3 . Partint de la figura planoquadrada (amb simetria C_4 perfecta), l'índex de simetria va augmentant, i per tant el contingut de C_4 disminueix fins arribar a un valor de l'índex màxim ($\sim 45\%$ d'interconversió) a partir del qual aquest disminueix lleugerament. Al gràfic també s'observa com a partir del punt amb un valor màxim de l'índex de simetria C_4 , les mesures de C_4 i d'inversió coincideixen. Això es deu al fet que, en aquesta part del camí, l'estructura resultant de l'aplicació de la rotació C_4 que minimitza el valor de l'índex i la corresponent a la inversió són equivalents. En realitat, s'obté la mateixa estructura

però amb una indexació dels vèrtexs diferent (figura 6.15), però en realitzar-se un minimització sobre la indexació dels vèrtexs, el valor dels dos índexs coincideix.

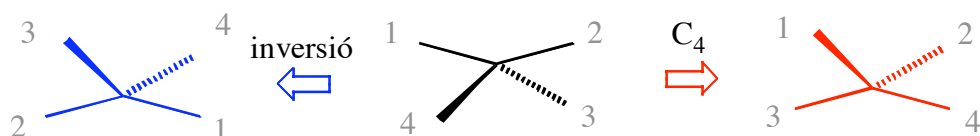


Figura 6.15. Estructures resultants de l'aplicació de l'inversió (esquerra) i d'una rotació C_4 (dreta) per a una estructura del camí de planarització entre el tetraedre i el quadrat. També s'indiquen les indexacions de vèrtexs per cada estructura.

5.3.2 Pseudorotació de Berry

El camí de pseudorotació de Berry descriu la interconversió entre la bipiràmide triangular i la piràmide de base quadrada amb un angle $L_{ap}-M-L_{eq}$ de 105° , on L_{ap} i L_{eq} representen el lligand apical i un dels lligands de la base de la piràmide, respectivament, i M és el punt central de l'estructura (figura 6.16).

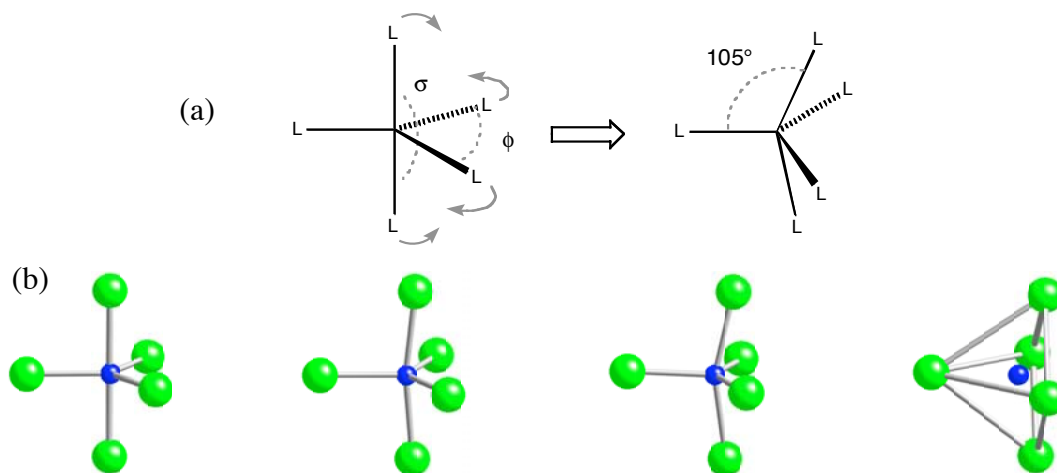


Figura 6.16. (a) Model molecular per a la pseudorotació de Berry. (b) Representació d'algunes de les estructures al llarg de la pseudorotació de Berry per a la interconversió entre la bipiràmide triangular (esquerra) i la piràmide de base quadrada (dreta).

En aquest cas es representen els índexs corresponents a les mesures del contingut de reflexió, de simetria de rotació C_3 i de rotació C_4 en funció de la coordenada generalitzada d'interconversió (figura 6.17), on el 0% d'interconversió es correspon a la bipiràmide triangular i el 100% a la piràmide de base quadrada.

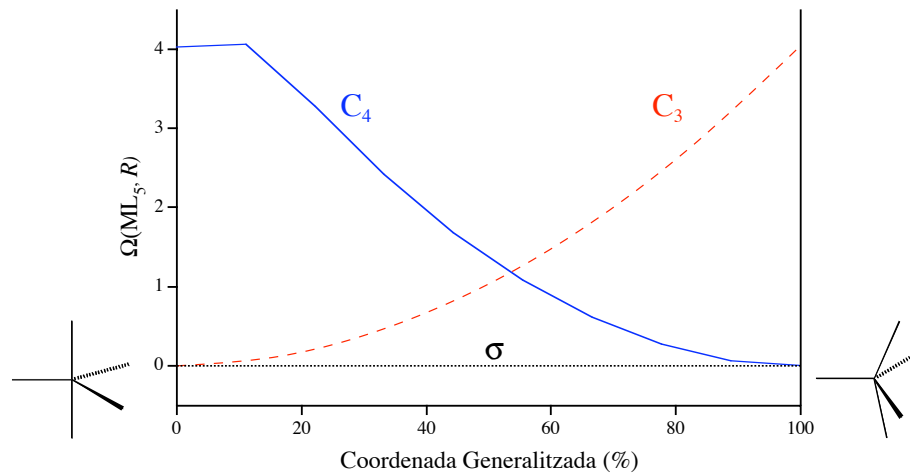


Figura 6.17. Índex de simetria de reflexió (línia de punts), de rotació C_3 (línia discontinua) i rotació C_4 (línia contínua) al llarg del camí de Berry.

A la figura 6.17 es pot veure com seguint la distorsió de Berry a partir de la bipiràmide triangular es produeix una pèrdua de simetria C_3 , mentre que hi ha un augment de la simetria C_4 fins a arribar a un contingut perfecte d'aquesta per a la geometria de piràmide de base quadrada. De la mateixa manera que passava en el camí de planarització, en la interconversió de Berry s'observa que es produeix un canvi en l'orientació de l'eix de rotació que minimitza l'índex de rotació C_4 (prop del 10% d'interconversió). A la figura 6.18 es mostren aquestes dues orientacions òptimes de l'eix C_4 . A més s'han afegit les mesures de l'índex de reflexió, que mostren com es conserva aquesta simetria al llarg de tot el camí.

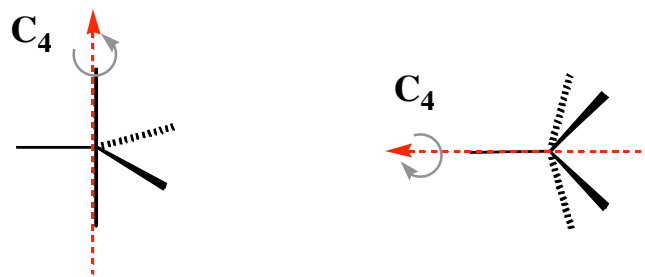


Figura 6.18. Orientació òptima de l'eix C_4 per a les estructures fins a un 10% d'interconversió del camí de Berry (esquerra) i per a les estructures d'un 10 a un 100% d'interconversió (dreta).

5.3.3 Camí de Bailar

El camí de Bailar és la distorsió que passa del prisma triangular a l'octaedre (figura 6.19). El model molecular d'aquesta distorsió es correspon a la rotació relativa de les dues cares triangulars del prisma triangular fins a la forma alternada de l'octaedre. A més es produeix un reajustament de la distància entre les bases triangulars per tal de que la figura final tingui totes les distàncies entre vèrtexs iguals.

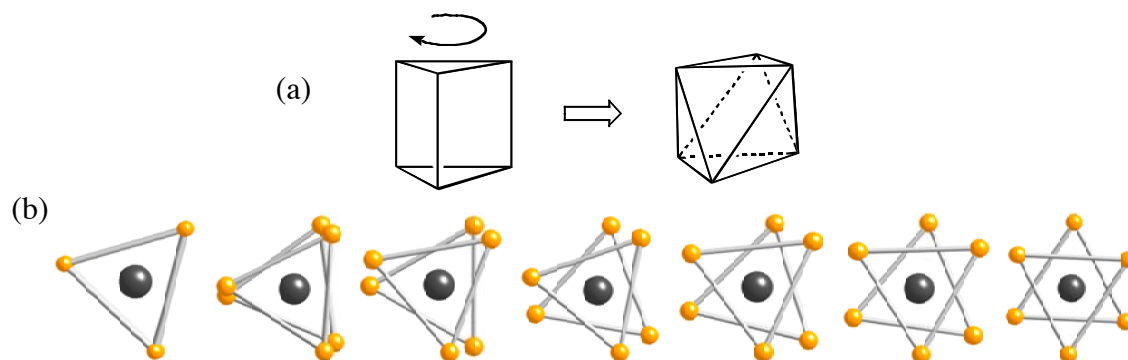


Figura 6.19. (a) Model molecular del camí de Bailar. (b) Camí de Bailar entre el prisma triangular i l'octaedre vist perpendicularment a una de les cares triangulars.

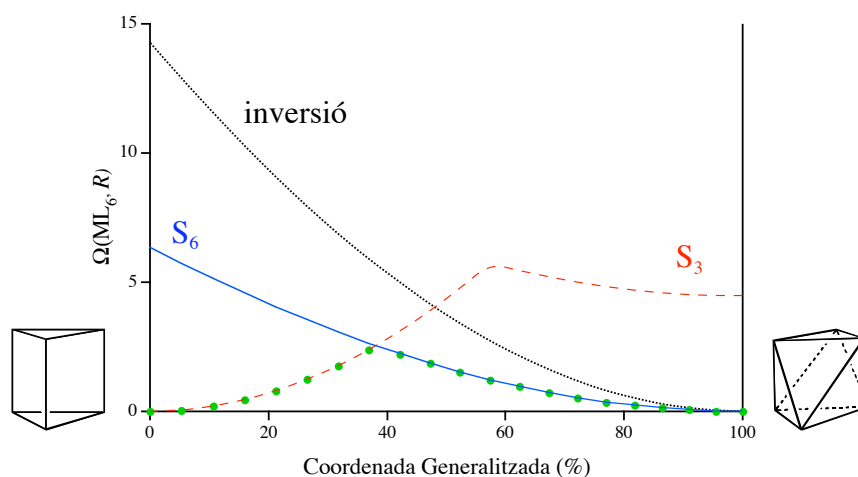


Figura 6.20. Índexs de simetria d'inversió (línia de punts), de reflexió (cercles), de rotació-reflexió S_3 (línia discontinua) i de rotació impròpia S_6 (línia contínua) al llarg del camí de Bailar.

A la figura 6.20 es mostren les evolucions de les mesures de l'índex de simetria de diferents operacions al llarg del camí de Bailar entre el prisma triangular i l'octaedre expressades a partir de la coordenada generalitzada d'interconversió. Per a la inversió i la rotació impròpia S_6 s'obté el comportament esperat, amb un valor de l'índex que pren el seu

valor mínim per l'octaedre ($\Omega(ML_6, i) = \Omega(ML_6, S_6) = 0$) i va augmentant fins al prisma triangular, indicant una pèrdua progressiva de les simetries d'inversió i de S_6 . Tant l'octaedre com el prisma contenen la simetria de reflexió de forma perfecta, i a mesura que es distorsionen es produeix una pèrdua de simetria fins arribar a un valor màxim de l'índex (a un 38% d'interconversió aproximadament). El prisma triangular té un contingut perfecte de simetria S_3 , que es va perdent a mesura que la geometria s'aproxima a l'octaedre. Inicialment l'eix S_3 està orientat perpendicularment a les cares triangulars del prisma, i aproximadament al 57% d'interconversió es produeix un canvi d'orientació (figura 6.21), i l'eix passa a tenir la orientació perpendicular a les cares triangulars dels octaedres. A partir d'aquest punt es produeix una lleugera disminució del valor de l'índex.

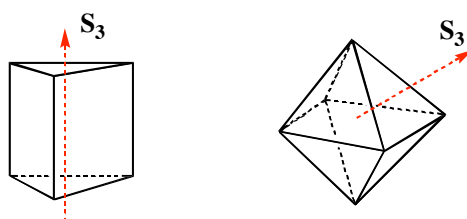


Figura 6.21. Orientació òptima de l'eix S_3 per a les estructures fins a un 57% d'interconversió del camí de Bailar (esquerra) i per a les estructures d'un 57 a un 100% d'interconversió (dreta).

També s'ha realitzat l'estudi de la simetria de reflexió d'un conjunt d'estructures experimentals de tipus trisquelat $[M(\text{quelat})_3]$, les quals s'ha vist^[10] que són estructures properes al camí de Bailar (figura 6.22).

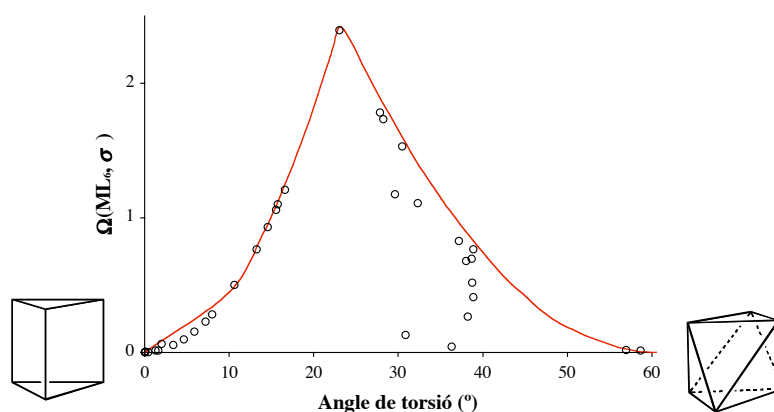


Figura 6.22. Índex de simetria de reflexió en funció de l'angle de torsió entre cares triangulars corresponents al camí de mínima distorsió entre l'octaedre i el prisma triangular (línia contínua) i a algunes estructures experimentals del tipus $[M(\text{quelat})_3]$ (cercles), on M és un metall de transició i *quelat* un lligand bidentat, obtingudes de la CSD.

En aquest cas es representa l'índex de simetria de reflexió en funció de l'angle de torsió entre les dues cares triangulars del poliedre de coordinació. La geometria del conjunt de compostos estudiat es troba molt ben descrita (excepte per un parell d'estructures) pel camí de Bailar. Aquest fet es fa evident a la figura 6.22, on es pot veure com la pèrdua de simetria de les estructures experimentals coincideix molt bé amb la pèrdua de simetria del camí de Bailar. A més, aquest estudi permet detectar una estructura que es troba sobre el camí de Bailar (amb un angle de torsió entre cares d'uns 23°) i per a la qual apareix una pèrdua de simetria de reflexió màxima. Aquesta es correspon a l'entorn de coordinació (quiral) del wolframi al compost $[\text{W}(\text{bdt})_3]^{2-}$ (figura 6.23), on *bdt* és el lligand bidentat 1,2-benzoditiolat.

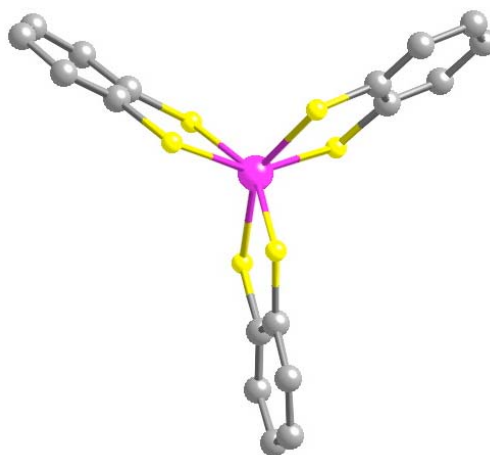


Figura 6.18: Estructura experimental de l'anió $[\text{W}(\text{bdt})_3]^{2-}$.^[111]

6. Conclusions

En aquest capítol s'han presentat dues de les eines en l'anàlisi de les propietats de simetria d'objectes descrits per un conjunt de punts. Els punts principals assolits són:

- (i) S'han definit les equacions i la metodologia corresponent a les CSM introduïdes per Avnir et al., les quals es troben en relació directa a les CShM.
- (ii) S'ha introduït per primera vegada l'índex de simetria que quantifica el contingut respecte una certa operació d'estructures formades per un conjunt de punts.
- (iii) S'han establert les relacions existents entre les CSM i l'SI, mostrant les seves semblances i diferències en mesures per diferents transformacions de l'estructura problema. Val a dir que aquest no és un estudi tancat, ja que la relació entre les dues mesures estudiades (CSM i SI) només s'ha fet per les operacions d'inversió i reflexió. Actualment s'està treballant per obtenir una descripció general que relacioni les dues mesures i que estableixi quines són les semblances i diferències per qualsevol operació, element o grup de simetria.
- (iv) Els exemples que s'han presentat pretenen entendre de manera clara la relació entre aquestes dues mesures de les propietats de simetria, així com la informació que aporta cadascuna d'elles.
- (v) Finalment s'ha analitzat com varien les propietats de simetria amb l'ús de l'SI al llarg de diferents camins d'interconversió polièdrica.

7. Annexes

Annex A. Algorisme del càlcul de l'SI

En aquest apartat es descriu el procediment per a l'obtenció dels índexs de simetria corresponents a diferents operacions. A més, també s'exposa de forma detallada com es realitzen les optimitzacions de l'orientació de l'element de simetria que defineix cadascuna de les transformacions estudiades.

Com ja s'ha dit, a l'hora de realitzar el càlcul de l'SI, es fa coincidir el centre de l'estructura Q amb l'origen de coordenades per tal de que no es produeixi translació de l'estructura en l'aplicació de la transformació unitària.

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

A més, es realitza una normalització prèvia de les estructures segons el nombre de vèrtexs N (equació A.2). Malgrat que el valor de la mesura és independent d'aquesta normalització, aquest pas previ es fa perquè la comparació de les expressions obtingudes amb les corresponents a les CShM i les CSM sigui més senzill.

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

Per tal de considerar de manera explícita el conjunt de permutacions dels vèrtexs de Q en l'optimització de l'orientació de l'operació R per al càlcul de la mesura, s'introdueix un operador \hat{P} de permutació de vèrtexs. L'aplicació d'aquest operador a un dels dos conjunts (inicial o transformat) farà que en la mesura s'estigui considerant el conjunt de tots els possibles aparellaments de vèrtexs de les dues estructures. Es defineix l'ordenació dels vèrtexs de Q que fa mínim el valor de l'índex com una nova estructura P (equació A.3).

$$\mathbf{P} = \hat{P}_{\min} \mathbf{Q} \quad (\text{A.3})$$

Si s'introdueix explícitament aquesta permutació a l'expressió general de l'SI (equació 6.2), només caldrà considerar la minimització respecte l'orientació de R . Llavors, l'expressió de l'SI es pot escriure com:

$$\Omega(Q, R) = \min \frac{\sum_{k=1}^N |\mathbf{q}_k - \hat{\mathbb{R}} \mathbf{p}_k|^2}{4 \sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k \mathbf{q}_k} 100 \quad (\text{A.4})$$

on s'ha aplicat la matriu de la permutació que fa mínim l'índex sobre el conjunt de punts als quals s'aplica l'operació de simetria.

Si es desenvolupa l'expressió A.4 operant el mòdul al quadrat del numerador es pot veure que minitzar el valor de l'índex de simetria respecte l'orientació de l'element de simetria és equivalent a maximitzar la suma de productes escalars entre els vèrtexs de les estructures inicial i transformada (equació A.5).

$$\Omega(Q, R) = \frac{\sum_{k=1}^N (\mathbf{q}_k^t \mathbf{q}_k + \mathbf{p}_k^t \mathbf{p}_k - 2 \mathbf{q}_k^t \hat{\mathbb{R}} \mathbf{p}_k)}{4 \sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k^t \mathbf{q}_k} 100 = 50 \left(1 - \frac{\sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k^t \hat{\mathbb{R}} \mathbf{p}_k}{\sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k^t \mathbf{q}_k} \right) \quad (\text{A.5})$$

A partir d'aquí es tindran en compte les possibles eleccions de l'operador $\hat{\mathbb{R}}$, corresponents a les operacions d'inversió, de reflexió, de rotació i de rotació impròpia, per a les quals es tractarà d'obtenir les expressions que maximitzin el valor del segon terme de l'equació A.5.

$$\min \{ \Omega(Q, R) \} \Leftrightarrow \max \left\{ \frac{\sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k^t \hat{\mathbb{R}} \mathbf{p}_k}{\sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k^t \mathbf{q}_k} \right\} \quad (\text{A.6})$$

A.1 Simetria d'inversió

La primera de les operacions que es considera és la inversió. En aquest cas no s'haurà de realitzar l'optimització respecte l'orientació de cap eix, ja que el centre d'inversió és únic. Així només cal introduir la matriu corresponent a la inversió (matriu identitat canviada de signe) a l'expressió A.4.

$$\hat{\mathbb{R}} \xrightarrow{R=i} \mathbf{M}_{inv} = -\mathbf{I} \quad (\text{A.7})$$

$$\Omega(Q, i) = 50 \left(1 - \frac{-1}{N} \sum_{k=1}^N \mathbf{q}'_k \mathbf{p}_k \right) = 50 \left(1 + \frac{1}{N} \text{Tr}[\mathbf{Q}\mathbf{P}^T] \right) \quad (\text{A.8})$$

Per tant, només caldrà tenir en compte quina és la permutació (aparellament entre vèrtexs) que minimitza aquesta expressió.

A.2 Simetria de reflexió

La següent operació que es considera és la reflexió. La matriu 3×3 que representa aquesta transformació es pot expressar en funció del vector unitari normal al pla de reflexió (equació A.9).

$$\hat{\mathbb{R}} \xrightarrow{R=\sigma} \mathbf{M}_\sigma = \mathbf{I} - 2\mathbf{n}\mathbf{n}'; \quad \mathbf{n}'\mathbf{n} = 1 \quad (\text{A.9})$$

Així, minimitzar el valor de l'índex per a les possibles orientacions del pla de reflexió, equivaldrà a optimitzar-lo segons l'orientació del vector \mathbf{n} . La funció F que caldrà maximitzar resulta del desenvolupament de \mathbf{M}_σ al numerador de l'expressió A.6 (equació A.10),

$$F(\mathbf{n}) = \sum_{k=1}^N \left[\mathbf{q}'_k \mathbf{p}_k - 2\mathbf{q}'_k \mathbf{n}\mathbf{n}' \mathbf{p}_k \right] + \lambda(\mathbf{n}'\mathbf{n} - 1) \quad (\text{A.10})$$

on s'ha introduït la condició de vector unitari per \mathbf{n} a través d'un multiplicador de Lagrange (λ). Per tal que la funció F sigui màxima (i per tant que l'índex de reflexió sigui mínim) caldrà que:

$$\nabla_{\mathbf{n}} F(\mathbf{n}) = 0 \Rightarrow -2 \sum_{k=1}^N \left[\mathbf{q}'_k \mathbf{n}\mathbf{p}_k + \mathbf{p}'_k \mathbf{n}\mathbf{q}_k \right] + 2\lambda \mathbf{n} = 0 \quad (\text{A.11})$$

A partir de l'equació A.11 s'obté de forma directa l'equació A.12,

$$\sum_{k=1}^N \left[\mathbf{p}_k \mathbf{q}'_k + \mathbf{q}_k \mathbf{p}'_k \right] \mathbf{n} - \lambda \mathbf{I}\mathbf{n} = 0 \quad (\text{A.12})$$

que es correspon a l'equació de valors i vectors propis de la matriu 3×3 simètrica \mathbf{Y} (equació A.13) obtinguda a partir de les matrius dels vèrtexs de les dues estructures, \mathbf{Q} i \mathbf{P} .

$$\mathbf{Y} = \sum_{k=1}^N (\mathbf{p}_k \mathbf{q}_k^t + \mathbf{q}_k \mathbf{p}_k^t) \quad (\text{A.13})$$

Si es multiplica l'equació A.12 per \mathbf{n}^t s'obté una expressió pels valors propis.

$$\lambda = 2 \sum_{k=1}^N \mathbf{n}^t \mathbf{q}_k \mathbf{p}_k^t \mathbf{n} = \mathbf{n}^t \mathbf{Y} \mathbf{n} \quad (\text{A.14})$$

Es pot escriure l'expressió de la mesura de reflexió com:

$$\Omega(Q, \sigma) = 50 \left\{ 1 - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N [\mathbf{q}_k^t \mathbf{p}_k - 2 \mathbf{q}_k^t \mathbf{n} \mathbf{n}^t \mathbf{p}_k] \right\} = 50 \left\{ 1 + \frac{1}{N} [\mathbf{n}^t \mathbf{Y} \mathbf{n} - \text{Tr}(\mathbf{Q} \mathbf{P}^t)] \right\} \quad (\text{A.15})$$

Finalment, combinant les equacions A.14 i A.15 per al valor propi de \mathbf{Y} més petit, s'obté una expressió per a l'índex de simetria de reflexió (equació A.16).

$$\Omega(Q, \sigma) = 50 \left\{ 1 + \frac{1}{N} [\lambda_{\min} - \text{Tr}(\mathbf{Q} \mathbf{P}^t)] \right\} \quad (\text{A.16})$$

El vector propi associat al valor propi λ_{\min} correspondrà al vector normal al pla de reflexió que fa mínim l'índex de simetria.

A.3 Simetria de rotació

La matriu corresponent a la rotació es pot expressar en funció de l'angle de rotació i del vector unitari que indica la orientació de l'eix de rotació (equació A.17).

$$\hat{\mathbb{R}} \xrightarrow{R=C_n} \mathbf{M}_{C_n} = t \mathbf{n} \mathbf{n}^t + c \mathbf{I} + s \sum_{i=1}^3 [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\delta}_i] \boldsymbol{\delta}_i^t \quad (\text{A.17})$$

A l'equació A.17 $c = \cos \theta$, $s = \sin \theta$, $t = 1 - \cos \theta$, on θ és l'angle de rotació (en sentit horari respecte l'eix), \mathbf{n} és el vector unitari corresponent a l'orientació de l'eix de rotació i $\boldsymbol{\delta}_i$ és un vector unitari amb la direcció de l'eix de coordenades i -èssim ($x = 1, y = 2, z = 3$). També es pot entendre $\boldsymbol{\delta}_i$ com la columna i -èssima de la matriu identitat 3×3 . Així, la funció que cal maximitzar per a la rotació és:

$$\begin{aligned}
F(\mathbf{n}) &= t \sum_k \mathbf{q}_k^t \mathbf{n} \mathbf{n}^t \mathbf{p}_k + c \sum_k \mathbf{q}_k^t \mathbf{p}_k + s \sum_k \mathbf{q}_k^t \sum_{i=1}^3 [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\delta}_i] \boldsymbol{\delta}_i^t \mathbf{p}_k + \lambda (\mathbf{n}^t \mathbf{n} - 1) = \\
&= t \sum_k \mathbf{q}_k^t \mathbf{n} \mathbf{n}^t \mathbf{p}_k + c \sum_k \mathbf{q}_k^t \mathbf{p}_k + s \sum_{k,i} \mathbf{q}_k^t [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\delta}_i] \boldsymbol{\delta}_i^t \mathbf{p}_k + \lambda (\mathbf{n}^t \mathbf{n} - 1)
\end{aligned} \tag{A.18}$$

on novament s'ha introduït la condició de vector unitari per a \mathbf{n} a través d'un multiplicador de Lagrange λ .

Per tal que la funció F sigui màxima (i per tant el valor de l'índex de rotació mínim) caldrà que:

$$\nabla_{\mathbf{n}} F(\mathbf{n}) = t \sum_k (\mathbf{q}_k^t \mathbf{n} \mathbf{p}_k + \mathbf{p}_k^t \mathbf{n} \mathbf{q}_k) + s \sum_k \nabla_{\mathbf{n}} \beta_k + 2\lambda \mathbf{n} = 0 \tag{A.19}$$

on β_k és un escalar definit com $\beta_k = \sum_{i=1}^3 \mathbf{q}_k^t [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\delta}_i] \boldsymbol{\delta}_i^t \mathbf{p}_k$. Per escriure aquesta expressió de manera més compacta es defineixen els diferents termes com:

$$\sum_k (\mathbf{q}_k^t \mathbf{n} \mathbf{p}_k + \mathbf{p}_k^t \mathbf{n} \mathbf{q}_k) = \sum_k (\mathbf{p}_k \mathbf{q}_k^t + \mathbf{q}_k \mathbf{p}_k^t) \mathbf{n} = \mathbf{Y} \mathbf{n} \tag{A.20}$$

$$\sum_k \nabla_{\mathbf{n}} \beta_k = \mathbf{b} \tag{A.21}$$

D'aquesta manera, l'expressió que s'obté en l'optimització de l'orientació de l'eix de rotació queda de la forma:

$$t \mathbf{Y} \mathbf{n} + 2\lambda \mathbf{n} + s \mathbf{b} = 0 \tag{A.22}$$

Aquesta vegada s'ha de resoldre un sistema de 3 equacions, que per als casos amb $s \mathbf{b} \neq 0$ no serà un problema de valors i vectors propis. Abans de resoldre el sistema d'equacions es realitza el canvi de variables $\mathbf{Y}_0 = -\frac{t}{2} \mathbf{Y}$, $\mathbf{b}_0 = -\frac{s}{2} \mathbf{b}$, que permet escriure l'equació A.22 de manera encara més compacta (equació A.23).

$$\mathbf{Y}_0 \mathbf{n} - \lambda \mathbf{n} + \mathbf{b}_0 = 0 \tag{A.23}$$

Per tal d'assegurar que el valor que s'obté es correpon a un màxim de F i no a un mínim, caldrà que la hessiana de la funció sigui inferior a zero (equació A.24).

$$\nabla_{\mathbf{n}}^t \nabla_{\mathbf{n}} F(\mathbf{n}) < 0 \Rightarrow 3\lambda - \text{Tr}(\mathbf{Y}_0) < 0 \tag{A.24}$$

A l'hora de resoldre l'equació A.23 tenint en compte la condició de màxim (equació

A.24) se segueixen diferents procediments segons quina sigui la situació.

A.3.1 Cas amb $\mathbf{b}_0 = \vec{0}$

Per als casos amb $\mathbf{b}_0 = \vec{0}$ l'expressió que queda és molt semblant a l'equació de valors propis del cas de la reflexió:

$$\mathbf{Y}_0 \mathbf{n} - \lambda \mathbf{n} = 0 \quad (\text{A.25})$$

i el valor de l'índex de simetria de rotació és:

$$\Omega(Q, C_n) = 50 \left\{ 1 + \frac{1}{N} \left[\lambda - c \sum_k \mathbf{q}'_k \mathbf{p}_k \right] \right\} \quad (\text{A.26})$$

que recorda el resultat obtingut per la reflexió. De fet, si s'estudia la simetria C_2 , llavors $\theta = \pi/2$ i $\mathbf{b}_0 = \vec{0}$ i en l'expressió de l'equació A.26 es recupera la mateixa equació que per al cas de la reflexió.

A.3.2 Cas amb $\mathbf{b}_0 \neq \vec{0}$

Quan $\mathbf{b}_0 \neq \vec{0}$ les equacions ja no formen un sistema de valors i vectors propis. En general es té un sistema de tres equacions per a les quals s'ha de trobar els valors de λ i \mathbf{n} . De tota manera, podria ser que la matriu \mathbf{Y}_0 sigui nul·la, $\mathbf{Y}_0(i, j) = 0, \forall i, j$. En aquest cas el sistema d'equacions queda molt senzill, i apareixen dues opcions possibles per a \mathbf{n} i per a λ relacionades amb el vector \mathbf{b}_0 (equacions A.27 i A.28).

$$\lambda \mathbf{n} = \mathbf{b}_0 \quad (\text{A.27})$$

$$\mathbf{n} = \frac{\pm \mathbf{b}_0}{|\mathbf{b}_0|}, \quad \lambda = \pm |\mathbf{b}_0| \quad (\text{A.28})$$

D'aquesta manera el valor de l'índex de simetria de rotació queda de la forma:

$$\Omega(Q, C_n) = 50 \left\{ 1 - \frac{1}{N} \left[c \sum_k \mathbf{q}'_k \mathbf{p}_k - 2 \mathbf{b}'_0 \mathbf{n} \right] \right\} = 50 \left\{ 1 - \frac{1}{N} \left[c \sum_k \mathbf{q}'_k \mathbf{p}_k \mp 2 |\mathbf{b}_0| \right] \right\} \quad (\text{A.29})$$

El valor mínim de l'índex es correspondrà a l'equació A.30.

$$\Omega(Q, C_n) = 50 \left\{ 1 - \frac{1}{N} \left[c \sum_k \mathbf{q}_k^t \mathbf{p}_k + 2 |\mathbf{b}_0| \right] \right\} \quad (\text{A.30})$$

D'altra banda, per als casos amb $\mathbf{b}_0 \neq \vec{0}$ i amb els elements de \mathbf{Y}_0 tots diferents de zero, s'obté un sistema que es pot resoldre de forma iterativa:

$$\begin{aligned} \lambda_{i+1} &= \mathbf{n}_i^t \mathbf{Y}_0 \mathbf{n}_i + \mathbf{b}_0^t \mathbf{n}_i \\ \mathbf{n}_{i+1} &= \mathbf{Y}_0 \mathbf{n}_i + \mathbf{b}_0 \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Multiplicant l'equació A.23 per \mathbf{n}^t s'obté l'expressió per a λ . Introduint aquesta expressió a la definició de la mesura de simetria de rotació s'arriba a l'expressió de l'equació A.32.

$$\Omega(Q, C_n) = 50 \left\{ 1 - \frac{1}{N} \left[c \sum_k \mathbf{q}_k^t \mathbf{p}_k - \mathbf{b}_0^t \mathbf{n} - \lambda \right] \right\} \quad (\text{A.32})$$

A.4 Eix Impropi

L'última de les operacions de simetria que s'estudia és la rotació impròpia. La matriu corresponent a aquest tipus d'operació es pot expressar com a producte d'una matriu de rotació C_n i una matriu de reflexió perpendicular a l'eix de la rotació C_n , (equacions A.33 i A.34).

$$\hat{\mathbb{R}}_{S_n} = \hat{\mathbb{R}}_{\sigma_h} \cup \hat{\mathbb{R}}_{C_n} \rightarrow \mathbf{M}_{S_n} = \mathbf{M}_{\sigma_h} \mathbf{M}_{C_n} \quad (\text{A.33})$$

$$\mathbf{M}_{S_n} = (\mathbf{I} - 2\mathbf{nn}^t) \left(t\mathbf{nn}^t + c\mathbf{I} + s \sum_{i=1}^3 [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\delta}_i] \boldsymbol{\delta}_i^t \right) \quad (\text{A.34})$$

El producte de la identitat amb la matriu de rotació és immediat, mentre que el producte del segon terme de la matriu de reflexió amb la matriu de rotació és un mica més laboriós i porta a l'equació A.35.

$$\mathbf{nn}^t \left(t\mathbf{nn}^t + c\mathbf{I} + s \sum_{i=1}^3 [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\delta}_i] \boldsymbol{\delta}_i^t \right) = t\mathbf{nn}^t \mathbf{nn}^t + c\mathbf{nn}^t + s \sum_{i=1}^3 \mathbf{nn}^t [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\delta}_i] \boldsymbol{\delta}_i^t = (t+c)\mathbf{nn}^t \quad (\text{A.35})$$

D'aquesta manera, i tenint en compte la relació entre t i c , l'expressió que resulta és:

$$\mathbf{M}_{Sn} = -(1+c)\mathbf{nn}^t + c\mathbf{I} + s \sum_{i=1}^3 [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\delta}_i] \boldsymbol{\delta}_i^t \quad (\text{A.36})$$

Aquesta matriu recorda molt a la forma que té la matriu de les rotacions, però ara en lloc de tenir el paràmetre t multiplicat a la matriu \mathbf{nn}^t el factor que apareix és $-(1+c)$. La manera de resoldre el càlcul i el resultat que s'obté de l'índex de simetria de rotació impròpia serà equivalent a com s'han resolt les equacions per a l'operació de rotació tenint en compte el canvi de paràmetre indicat.

Annex B. Operacions inverses

En aquest apartat es descriu de forma detallada la relació entre els valors de l'SI per a operacions de simetria inverses. Prenent la definició de l'SI, s'introdueix de forma explícita el conjunt de matrius $\hat{\mathbf{P}}$ de totes les permutacions possibles entre els vèrtex de l'estructura inicial i la transformada per a una operació de simetria R que es representa per la matriu \mathbf{X} (equació B.1).

$$\Omega(Q, R) = \min_l \left\{ 1 - \frac{\sum_i \left(\sum_k \mathbf{q}_k^t \mathbf{X} P_{ik}^l \mathbf{p}_i \right)}{\sum_k \mathbf{q}_k^t \mathbf{q}_k} \right\} 100 = \min_l \left\{ 1 - \frac{\sum_{k,i} P_{ik}^l \mathbf{q}_k^t \mathbf{X} \mathbf{q}_i}{\sum_k \mathbf{q}_k^t \mathbf{q}_k} \right\} 100 \quad (\text{B.1})$$

on P_{ik}^l és el terme de la fila i -èsima i de la columna k -èsima de la matriu de permutacions $\hat{\mathbf{P}}$, on l representa l'índex de totes les possibles permutacions. Per altra banda, les matrius $\hat{\mathbf{P}}$ seran matrius simètriques (equació B.2).

$$P_{ik}^l = P_{ki}^l, \quad \forall l \quad (\text{B.2})$$

Es considera ara *invariança rotacional* de l'índex de simetria sota una operació Y representada per la matriu 3×3 \mathbf{Y} , on aquesta és la inversa de la matriu \mathbf{X} corresponent a l'operació R . Considerar el mínim de l'expressió de l'índex equival a fer màxim el numerador del terme que està restant a l'equació B.1.

$$\max_l \sum_{k,i} P_{ik}^l \mathbf{q}_k' \mathbf{X} \mathbf{q}_i = \max_l \sum_{k,i} P_{ik}^l (\mathbf{Y} \mathbf{q}_k)' \mathbf{X} (\mathbf{Y} \mathbf{q}_i) = \max_l \sum_{k,i} P_{ik}^l (\mathbf{Y} \mathbf{q}_k)' \mathbf{q}_i = \max_l \sum_{k,i} P_{ki}^l \mathbf{q}_i' \mathbf{Y} \mathbf{q}_k \quad (\text{B.3})$$

D'aquesta manera el valor de l'índex de simetria de l'estructura Q és el mateix per a les dues operacions inverses X i Y .

$$\Omega(Q, R) = \Omega(Q, R^{-1}) \Leftrightarrow Y = X^{-1} \quad (\text{B.4})$$

Aquest és el cas de les operacions de rotació C_n^k i C_n^{n-k} , o S_n^k i S_n^{n-k} , per a les quals s'obtenen els mateixos valors de l'índex, respectivament, sigui quina sigui la nostra estructura problema Q .

7. Referències

- [1] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843.
- [2] D. E. Gindelberger, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5813.
- [3] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31.
- [4] W. B. Blanton, S. W. Gordon-Wylie, G. R. Clark, K. D. Jordan, J. T. Wood, U. Geiser, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3551.
- [5] D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1755.
- [6] M. Ray, A. P. Golombek, M. P. Hendrich, V. G. Young Junior, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6084.
- [7] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3162.
- [8] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, Barcelona, **2003**.
- [9] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 190.
- [10] S. Alvarez, M. Pinsky, M. Llunell, D. Avnir, *Cryst. Eng.* **2001**, *4*, 179.
- [11] F. Knoch, D. Sellmann, W. Kern, *Z. Kristallogr.* **1993**, *205*, 300.