Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
C. R. Chimie 9 (2006) 1249–1251
COMPTES RENDUS CHIMIE
http://france.elsevier.com/direct/CRAS2C/

Communication / Preliminary communication

À propos de la référence achirale

Michel Petitjean

ITODYS (CNRS–université Paris-7, UMR 7086), 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris, France

Reçu le 31 octobre 2005 ; accepté après révision le 16 mars 2006
Disponible sur internet le 24 avril 2006

Résumé

La référence achirale Y d'un ensemble chiral d-dimensionnel X de n points est définie par $Y = (X + \tilde{X})/2$, $\tilde{X}$ étant l'image miroir de X optimalement superposée par la méthode des moindres carrés. Nous prouvons que la référence achirale existe dans diverses situations pour $d \leq 2$, et des conditions suffisantes d'existence sont données pour toute dimension d. Une mesure continue de chiralité de première espèce est définie à partir de la référence achirale. ***Pour citer cet article : M. Petitjean, C. R. Chimie 9 (2006).***

Abstract

About the achiral reference. The achiral reference Y of a chiral d-dimensional set X of n points is defined as $Y = (X + \tilde{X})/2$, $\tilde{X}$ being the optimally superposed mirrored image of X via the least-square method. The achiral reference is shown to exist in various situations when $d \leq 2$, and sufficient conditions of existence are given for any d value. A first-kind continuous chirality measure is defined from the achiral reference. ***To cite this article: M. Petitjean, C. R. Chimie 9 (2006).***

Mots clés : Mesures quantitatives de chiralité de première espèce

Keywords: First-kind quantitative chirality measures

1. Introduction

Considérer qu'un ensemble peut être plus ou moins chiral, et non plus strictement chiral ou achiral, a donné lieu à différents travaux [1–11] (voir aussi références citées dans [4]). Cependant, il semble que seuls les travaux de D. Avnir [6] mentionnent une procédure d'obtention d'une géométrie achirale idéalisée à partir d'un ensemble chiral. La procédure que nous proposons ici diffère de la précédente sur plusieurs points : il n'y a pas besoin du procédé de pliage–dépliage décrit [6], et la référence achirale est définie dans un espace de dimension quelconque.

2. Méthode

Soit X la matrice à n lignes et d colonnes contenant les coordonnées des n points. La transposition matricielle est notée par une apostrophe. La superposition optimale d'un ensemble et de son image inverse a été définie précédemment [7–9], et conduit au calcul de l'indice chiral χ des moindres carrés. Celui-ci constitue une mesure continue de chiralité de deuxième espèce, et s'étend aux ensembles pondérés [10], et plus générale-

Adresse e-mail : petitjean@itodys.jussieu.fr (M. Petitjean).

1631-0748/$ - see front matter © 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.
doi:10.1016/j.crci.2006.03.003

ment aux mélanges de distributions colorées [11,12], ce qui permet au chimiste de considérer simultanément, si besoin est, la distribution des charges positives, celle des charges négatives et celle des masses. Le cas d'un nombre fini de points colorés équipesants, traité ici, est très important, car il est obtenu par échantillonnage ou discrétisation des mélanges de distributions colorées.

On suppose le centre de gravité à l'origine. Soient Q_0 l'inversion appliquée à X, R_0 la rotation optimale, et P_0 la permutation optimale, telles que l'image inverse optimalement superposée à X soit $\tilde{X} = P_0 \cdot X \cdot Q'_0 \cdot R'_0$. Rappelons au passage que l'indice chiral $\chi(X)$ est égal à $d \cdot \Delta^2_{(X,\tilde{X})}/4T$, T étant l'inertie de X (c'est-à-dire la trace de la matrice de variance de X), et Δ étant la distance induite par la norme dérivant du produit scalaire $\langle\langle X|\tilde{X}\rangle\rangle = Tr[X' \cdot \tilde{X}]$.

Nous proposons comme référence achirale potentielle Y, la moyenne de X et $\tilde{X}$:

$$Y = (X + \tilde{X})/2 \tag{1}$$

Lorsque X est lui-même achiral, on a évidemment $X = \tilde{X} = Y$. Calculons l'indice chiral de Y, Q étant une inversion arbitraire, R et P désignant respectivement une rotation et une permutation autorisée par les couleurs :

$$\begin{aligned}\chi_{(Y)} = {} & [d/4Tr(Y' \cdot Y)] \\ & \cdot Min_{\{R,P\}} Tr[(Y - P \cdot Y \cdot Q' \cdot R')' \\ & \cdot (Y - P \cdot Y \cdot Q' \cdot R')]\end{aligned}$$

Cette quantité s'annule si et seulement si : $Y = P \cdot Y \cdot Q' \cdot R'$; autrement dit, l'ensemble Y est achiral si et seulement si :

$$\begin{aligned} X + P_0 \cdot X \cdot Q'_0 \cdot R'_0 = {} & P \cdot X \cdot Q' \cdot R' \\ & + P \cdot P_0 \cdot X \cdot Q'_0 \cdot R'_0 \cdot Q' \cdot R' \end{aligned} \tag{2}$$

En remarquant que l'opérateur unitaire $[R_0 \cdot Q_0]$ est égal à son inverse lorsqu'il est symétrique, on en déduit que l'équation (2) sera satisfaite chaque fois que les conditions (3) et (4) seront remplies, car il suffira de choisir $P = P_0$ et $R = R_0 \cdot Q_0 \cdot Q'$:

$$P_0 = P'_0 \tag{3}$$

$$[R_0 \cdot Q_0] = [R_0 \cdot Q_0]' \tag{4}$$

Autrement dit, il suffit que les matrices P_0 et $[R_0 \cdot Q_0]$ soient symétriques pour que Y soit une référence achirale de X. L'indice chiral étant insensible aux isométries, on pourra situer X dans n'importe quel repère pour vérifier si la référence achirale existe.

Lorsque $d = 1$, la condition (4) est satisfaite. La condition (3) est vérifiée [7] dans le cadre du modèle de mélange des distributions colorées [11,12]. Lorsque $d = 2$, la condition (4) est satisfaite, car le produit d'une rotation plane par une inversion est toujours symétrique. La condition (3) est vérifiée [13] dans le cadre du modèle de mélange des distributions colorées.

Il convient de noter que ce modèle ne comprend pas tous les cas rencontrés en chimie. Ainsi, pour quatre points de la même couleur constituant les sommets d'un graphe, le modèle des distributions colorées suppose que le graphe, soit est constitué par six arêtes reliant tous les points deux à deux, soit n'a aucune arête. Le cas d'un cycle à quatre arêtes échappe au modèle, bien que les quatre points soient équivalents.

Lorsque $d = 3$, la permutation optimale P_0 n'est pas symétrique, en général. Supposons l'opérateur d'inversion égal à $-I$, I étant la matrice identité. Dans le cas où P_0 est symétrique, on sait que (voir section III, in [9]), le quaternion q associé à la rotation optimale maximise la forme quadratique :

$$q' \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0' \\ 0 & Tr(X' \cdot P_0 \cdot X) \cdot 2\,I - 2\,(X' \cdot P_0 \cdot X) \end{pmatrix} \cdot q$$

Donc le quaternion optimal est, soit associé à la rotation identité, soit possède sa première composante nulle, ce qui correspond à une rotation de 180 degrés, donc à une matrice de rotation symétrique. Dans les deux cas, la symétrie de la permutation optimale P_0 implique la symétrie du produit $R_0 \cdot Q_0$, et la satisfaction de la condition (3) entraîne celle de la condition (4).

Supposons la dimension d quelconque. Lorsqu'il n'y a jamais trois points ayant la même couleur, la permutation optimale est forcément symétrique.

Lorsque la permutation identité est optimale ($P_0 = I$), les conditions (3) et (4) sont toutes deux satisfaites (voir section V, in [9]). La référence achirale Y est alors sous-dimensionnelle, car la permutation optimale associée à Y est aussi $P = I$, et l'indice chiral de Y, qui est nul, est proportionnel à la plus petite valeur propre de la matrice de variance de Y (voir équation (8), in [9]).

La situation $P_0 = I$ survient notamment lorsque les points sont tous de couleurs différentes.

Finalement, lorsque X est achiral, les conditions (3) et (4) sont toujours satisfaites (Annexe A). Nous émettons la conjecture que la condition (3) reste vraie au voisinage de l'achiralité. Cette conjecture implique

que pour $d \leq 3$, tout ensemble suffisamment proche d'un ensemble achiral possède une référence achirale.

Définissons maintenant une mesure de chiralité de première espèce. Supposons l'existence de la référence achirale Y pour un ensemble d-dimensionnel X, et calculons la distance entre X et Y à l'aide de l'équation (1) : $\Delta^2_{(X,Y)} = \left(Tr[(X - \tilde{X})' \cdot (X - \tilde{X})]\right)/4$. La distance entre X et Y est donc deux fois plus petite que celle entre X et $\tilde{X}$. Autrement dit, lorsque la référence achirale existe, on peut définir un indice chiral de première espèce $\chi^1_{(X)}$, en normalisant la distance entre X et sa référence achirale. En choisissant le coefficient de normalisation égal à l'inertie de X, on a alors $\chi^1_{(X)} = \chi_{(X)}$.

3. Discussion et conclusion

Un ensemble achiral peut être superposé à son image inverse, chaque point de l'ensemble étant en correspondance avec un point de l'image qui vient se confondre géométriquement avec lui (certains points peuvent être appariés avec eux-mêmes). L'hypothèse émise implicitement [6], selon laquelle cette correspondance est symétrique (identique à son inverse) lorsque l'ensemble est chiral, est en général fausse. Par exemple, les cinq points suivants : (0,394, 1,261, 0,864), (–0,437, 1,040, –0,328), (–0,834, 0,146, 0,146), (–0,092, –0,795, 0,634), (1,174, –0,133, –0,213) forment un ensemble 3D chiral, qui se superpose optimalement sur son image inverse pour les permutations circulaires (2,3,4,5,1) et (5,1,2,3,4).

Dans cette note, nous avons prouvé que la correspondance optimale est symétrique dans différentes situations. De plus, nous avons établi des conditions suffisantes pour générer de façon simple un ensemble achiral à partir d'un ensemble chiral.

Annexe A. Cas d'un ensemble achiral

Nous montrons ici que la permutation optimale et la rotation optimale associées à un ensemble achiral X satisfont aux conditions (3) et (4).

Lorsque l'ensemble X (supposé centré) est contenu dans un sous-espace de dimension inférieure à d, c'est-à-dire lorsque $det(X' \cdot X) = 0$, il existe une rotation R telle que $X \cdot R'$ soit dans l'hyperplan dont la dernière coordonnée soit nulle, et donc telle que $(X \cdot R') = (X \cdot R') \cdot Q_d$, Q_d étant l'opérateur symétrique d'inversion de la dernière coordonnée. Il s'en suit que $X = I \cdot X \cdot Q'_0 \cdot (Q_0 \cdot R' \cdot Q'_d \cdot R)$. La permutation optimale est symétrique (c'est l'identité I), et la rotation optimale $R_0 = (Q_0 \cdot R' \cdot Q_d \cdot R)'$ est telle que le produit $Q'_0 \cdot R'_0$ est également symétrique.

Si X est de plein rang, comme $X = P_0 \cdot X \cdot Q'_0 \cdot R'_0$, on a pour tout entier $K : X = P_0^K \cdot X \cdot (Q'_0 \cdot R'_0)^K$. Or, il existe au moins un entier K tel que $P_0^K = I$(on considère le plus petit entier possible). En multipliant par $[(X' \cdot X)^{-1} \cdot X']$, on voit que $(Q'_0 \cdot R'_0)^K = I$, ce qui n'est possible que pour K pair. Si $K/2$ est pair, $P_0^{K/2}$, qui est symétrique, est le carré d'une permutation, telle que $(P_0^{K/4})^2 - (P_0^{K/4})'^2 = 0$. La somme de deux matrices de permutation ne pouvant s'annuler, c'est donc que $P_0^{K/4}$ est elle même symétrique, auquel cas son carré devait être l'identité, ce qui est impossible, car K est le plus petit entier tel que $P_0^K = I$. Donc $K/2$ est impair, la permutation symétrique $P_0^{K/2}$ est optimale, la rotation $[Q_0 \cdot (Q'_0 \cdot R'_0)^{K/2}]'$ est optimale, et les conditions (3) et (4) sont satisfaites.

Références

[1] A. Rassat, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II 299 (1984) 53.
[2] J. Maruani, G. Gilat, R. Veysseyre, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II 319 (1994) 1165.
[3] D. Avnir, H. Zabrodsky Hel-Or, P.G. Mezey, Symmetry and chirality: continuous measures, in: P. Von Ragué Schleyer (Ed.), Encyclopedia of Computational Chemistry, vol. 4, Wiley, Chichester, UK, 1998, p. 2890.
[4] M. Petitjean, Entropy 5 (2003) 271 (http://www.mdpi.net/entropy/papers/e5030271.pdf).
[5] A.B. Buda, T. Auf der Heyde, K. Mislow, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31 (1992) 989.
[6] H. Zabrodsky, D. Avnir, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 462.
[7] M. Petitjean, J. Math. Chem. 22 (1997) 185.
[8] M. Petitjean, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIc 2 (1999) 25.
[9] M. Petitjean, J. Math. Phys. 40 (1999) 4587.
[10] M. Petitjean, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIc 4 (2001) 331.
[11] M. Petitjean, J. Math. Phys. 43 (2002) 4147.
[12] M. Petitjean, J. Math. Chem. 35 (2004) 147.
[13] D. Coppersmith, M. Petitjean, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. I 340 (2005) 599.