

CARACTERIZACION DE LAS BE-MATRICES
DE FEM(A) Y BE-ISOMETRIA

OSWALDO ARAUJO

ERRATA

NOTAS DE MATEMATICAS N° 65

BIBLIOGRAFIA.

La referencia correcta es:

- [1] Araujo O. Algebras asociadas a un p-grafo y sus aplicaciones a un modelo matemático de la química estructural. Notas de Matemáticas N° 62 (1984).

NOTAS DE MATEMATICA

Nº 65

CARACTERIZACION DE LAS BE-MATRICES DE FEMI(A) Y
BE-ISOMETRIA

POR

OSWALDO ARAUJO

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE MATEMATICAS
MERIDA-VENEZUELA

1984

CARACTERIZACION DE LAS BE-MATRICES DE FEMI(A) Y BE-ISOMETRIA

OSWALDO ARAUJO G.

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE MATEMATICA
MERIDA-VENEZUELA

RESUMEN

En este artículo damos una caracterización de las be-matrices de un conjunto molecular isómero. Por otro lado, introducimos las nociones de be-isometría y de conjuntos químicamente disjuntos que permiten determinar las relaciones existentes entre dos familias de conjuntos moleculares isómeros.

CHARACTERIZATION OF BE-MATRICES OF FEMI(A) AND BE-ISOMETRY

ABSTRACT

In this paper we give a characterization of be-matrices of an isomeric ensemble of molecules. On the other hand, we introduce the concepts of be-isometry and chemical disjoint sets in order to establish relations between two families of isomeric ensembles of molecules.

CARACTERIZACION DE LAS BE-MATRICES DE FEMI(A) Y BE-ISOMETRIA

INTRODUCCION.

En otro artículo ([1]) nos hemos referido a un modelo que permite esencialmente matematizar los aspectos esteoquiométricos de una familia de conjuntos moleculares isómeros, FEMI(A).

Dados dos conjuntos de átomos cualesquiera A y A' es natural preguntarse: ¿Qué relación existe entre FEMI(A) y FEMI(A')?

Para responder a esta pregunta introducimos las nociones de *conjuntos químicamente disjuntos* y de *be-isometría* y estudiamos la relación entre be-matrices y p-grafos señalada por Dugundgi y otros ([4], p. 113); con la ayuda de la proposición 2.1 y de la biyección entre el conjunto de p-grafos simétricos y las matrices cuadradas simétricas, damos una caracterización de los p-grafos que representan conjuntos moleculares de FEMI(A) (ver corolarios 2.1.1, 2.1.2 y 2.1.3).

1. DEFINICIONES.

En lo que sigue $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ es un conjunto fijo de n átomos.

Un *conjunto molecular* de A (EM(A)) corresponde a un compuesto químico cualquiera o a una colección de especies químicas formadas a partir de A usando cada átomo de A una sola vez.

Una familia de conjuntos moleculares isómeros de A (FEMI(A)) es el conjunto de todos los EM(A).

Todo EM(A) puede ser representado por una matriz cuadrada $n \times n$ con coeficientes enteros no negativos, $B = (b_{ij})$, donde b_{ij} indica el orden de enlace entre los átomos a_i y a_j si $i \neq j$, o el número de electrones de valencia, no enlazantes, del átomo a_i si $i=j$.

La matriz B es denominada una *be-matriz*.

La química de los sistemas moleculares con enlaces covalentes la denominaremos *química entera*. Todos los coeficientes de la química entera son enteros no negativos.

La química de los sistemas moleculares con enlaces covalentes y que tienen un número par o cero de electrones no enlazantes la llamaremos *química saturada*.

Usaremos el término de *química reducida* para las moléculas de la química saturada que tienen las siguientes propiedades:

- (i) Ningún átomo tiene carga eléctrica neta, esto es, el número de electrones del átomo a_k es igual al número de protones de a_k .
- (ii) Las moléculas obedecen la *regla del octeto de Lewis-Langmuir*.

2. GRAFOS Y FAMILIA DE CONJUNTOS MOLECULARES ISOMEROS.

Un *p-grafo* es un par $G = (S, \Delta)$ donde S es un conjunto y $\Delta: S \times S \rightarrow \{0, 1, \dots, p\}$ es una aplicación de conjuntos, siendo p un entero no

negativo. Los elementos de S son llamados los *vértices* de G y las *aristas* de G son los pares ordenados $(r,s) \in S \times S$ tales que $\Delta(r,s) = q$ ($0 \leq q \leq p$). Un p -grafo es denominado *con lazos* cuando $\Delta(r,r) \neq 0$ para todo $r \in S$. Se llama *semi-grado exterior* de un vértice r al número de aristas que tienen r por extremidad inicial, o sea,

$$d_G(r) = \sum_{s \in S} \Delta(r,s).$$

Cuando $\Delta(r,s) = \Delta(s,r)$ para todo $r,s \in S$, el p -grafo es *simétrico*.

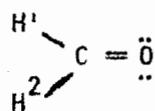
Sabemos que existe una biyección entre el conjunto de los p -grafos simétricos y el conjunto de las matrices cuadradas simétricas (c.f. [1]).

Como toda be-matriz $B = (b_{ij})$ es una matriz cuadrada simétrica, le podemos asociar un p -grafo simétrico $G(B)$. En este caso los vértices son los átomos del conjunto molecular representado por B y las aristas $\Delta(a_i, a_j) = b_{ij}$ representan los enlaces entre los átomos a_i y a_j . En particular, un lazo $\Delta(a_i, a_i) = b_{ii}$ representa un electrón de valencia no enlazante del átomo a_i . Por ejemplo, a la be-matriz

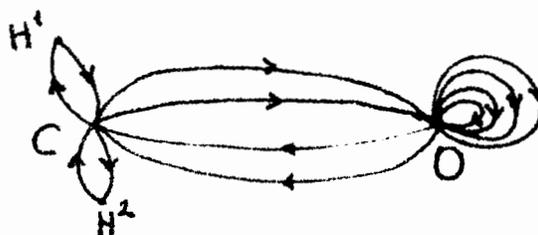
$$B = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 4 \end{pmatrix} \begin{matrix} C \\ H^1 \\ H^2 \\ O \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C & H^1 & H^2 & O \end{matrix}$$

que representa el conjunto molecular:



le asociamos el 4-grafo simétrico $G(B)$:



Nuestro objetivo es dar una caracterización de p-grafos que puedan representar los conjuntos moleculares de $FEMI(A)$.

Si $FEMI(A)$ esta constituida únicamente de conjuntos moleculares de la química reducida eso quiere decir que no existe ningún átomo de A que sea un elemento de transición "d" o de transición interna "f". Por tanto, si $FEMI(A)$ esta constituida por conjuntos moleculares de la química entera, los átomos que pertenecen a A pueden ser elementos de transición "d" o de transición "f".

PROPOSICION 2.1. Sea $B = (b_{ij})$ una matriz cuadrada $n \times n$ con coeficientes enteros no negativos; una condición necesaria y suficiente para que B represente un conjunto molecular de $FEMI(A)$ es que B sea simétrica y $0 \leq b_i \leq 26$, donde $b_i = \sum_{j=1}^n b_{ij}$ ($i=1, \dots, n$).

En efecto, si B es una matriz que representa un $EM(A)$ de $FEMI(A)$, entonces B es una be-matriz, esto es, B es simétrica con $b_i = \sum_{j=1}^n b_{ij}$

($i=1, \dots, n$) electrones de valencia que pertenecen al átomo a_i en $EM(A)$. Como todo átomo a_k en A tiene, al máximo, 26 electrones de valencia se tiene, $0 \leq b_i \leq 26$.

Recíprocamente, a la matriz simétrica B con $0 \leq b_i \leq 26$, se le puede asociar un conjunto de átomos $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ tal que a_i tenga b_i electrones de valencia. Por tanto, B será una be-matriz que representa un $EM(A)$ de $FEMI(A)$.

COROLARIO 2.1.1. Sea $G = (A, \Delta)$ un p -grafo; una condición necesaria y suficiente para que G represente un conjunto molecular* de $FEMI(A)$ es que G sea simétrico, $p \leq 13$ y $0 \leq d_G(a_i) \leq 26$ cualquiera que sea $a_i \in A$.

En efecto, si G representa un $EM(A)$ de $FEMI(A)$ sea $B = (\Delta(a_i, a_j))_{(a_i, a_j) \in A \times A}$ la be-matriz asociada a G . Por la proposición anterior tenemos $0 \leq \sum_{a_j \in A} \Delta(a_i, a_j) \leq 26$. Pero $d_G(a_i) = \sum_{a_j \in A} \Delta(a_i, a_j)$, para todo $a_i \in A$, por tanto, $0 \leq d_G(a_i) \leq 26$.

Por otro lado, entre dos átomos cualesquiera a_i y a_j de A existirán, al máximo, 13 enlaces covalentes, i.e., $\Delta(a_i, a_j) \leq 13$. En consecuencia, $p \leq 13$.

Recíprocamente, si G es simétrico, $p \leq 13$ y $0 \leq d_G(a_i) \leq 26$ para todo $a_i \in A$, la matriz $B = (\Delta(a_i, a_j))_{(a_i, a_j) \in A \times A}$ es simétrica con $0 \leq \sum_{a_j \in A} \Delta(a_i, a_j) \leq 26$. Por tanto, G representa un $EM(A)$ de $FEMI(A)$.

COROLARIO 2.1.2. Sea $G = (A, \Delta)$ un p -grafo. Si A es un conjunto de

átomos con elementos de transición (d), una condición necesaria y suficiente para que G represente un conjunto molecular de FEMI(A) es que G sea simétrica, $p \leq 9$ y $0 \leq d_G(a_i) \leq 18$ para todo $a_i \in A$.

Basta con recordar que si A es un conjunto de átomos con elementos de transición (d) y sin ningún elemento de transición interna (f) entonces, el número maximal de enlaces que puede existir entre dos átomos cualesquiera a_i y a_j de A es ≤ 9 y el número de electrones de valencia de un átomo cualquiera $a_i \in A$ es ≤ 18 .

COROLARIO 2.1.3. Sea $G = (A, \Delta)$ un p -grafo. Si A es un conjunto de átomos de la química reducida, una condición necesaria y suficiente para que G represente un conjunto molecular de FEMI(A) es que G sea simétrico, $p \leq 4$ y $0 \leq d_G(a_i) \leq 18$ cualquiera que sea $a_i \in A$.

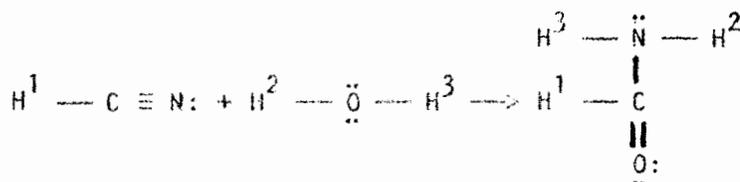
Esto es inmediato, ya que en este caso FEMI(A) esta constituida solamente de conjuntos moleculares que cumplen la regla del octeto. Obsérvese que si no hacemos intervenir los diez electrones de la sub-capa "d" necesarios para alcanzar la saturación, tendremos en el corolario 2.1.1 $p \leq 8$ y $0 \leq d_G(a_i) \leq 16$. Análogamente si no hacemos intervenir los seis electrones de la sub-capa "p", en el corolario 2.1.2, $p \leq 6$ y $0 \leq d_G(a_i) \leq 12$.

3. BE-ISOMETRIA.

Sean B y E dos be-matrices que pertenecen a FEMI(A) tales que, B

representa el reactante y E el producto. La reacción química $B \rightarrow E$ puede ser representada por la matriz $R = E - B$ que denominaremos *matriz de reacción*.

EJEMPLO. En la reacción química



se tiene

$$B = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{array}{l} \text{H}^1 \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \text{H}^2 \\ \text{O} \\ \text{H}^3 \end{array}$$

$\text{H}^1 \quad \text{C} \quad \text{N} \quad \text{H}^2 \quad \text{O} \quad \text{H}^3$

$$E = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{array}{l} \text{H}^1 \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \text{H}^2 \\ \text{O} \\ \text{H}^3 \end{array}$$

$\text{H}^1 \quad \text{C} \quad \text{N} \quad \text{H}^2 \quad \text{O} \quad \text{H}^3$

$$R = E - B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{array}{l} \text{H}^1 \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \text{H}^2 \\ \text{O} \\ \text{H}^3 \end{array}$$

$\text{H}^1 \quad \text{C} \quad \text{N} \quad \text{H}^2 \quad \text{O} \quad \text{H}^3$

Una matriz de reacción es esencialmente un indicador del proceso de ruptura y de formación de enlaces entre dos átomos cualesquiera. Los coeficientes r_{ij} ($i \neq j$) indican cuántos enlaces se han formados ($r_{ij} > 0$) o rotos ($r_{ij} < 0$) entre los átomos a_i y a_j . Por otro lado, los coeficientes r_{ii} indican si los electrones no enlazantes del átomo a_i han disminuido ($r_{ii} < 0$) o aumentado ($r_{ii} > 0$).

Sea $M_n(\mathbb{R})$ el conjunto de las matrices cuadradas $n \times n$ sobre el cuerpo \mathbb{R} y sean $D = (d_{ij})$ y $F = (f_{ij})$ dos elementos de $M_n(\mathbb{R})$. La aplicación $d: M_n(\mathbb{R}) \times M_n(\mathbb{R}) \rightarrow \mathbb{R}^+$ definida por $d(D, F) = \sum_{i,j} |f_{ij} - d_{ij}|$ es una distancia sobre $M_n(\mathbb{R})$.

Sea $M = (m_{ij}) \in M_n(\mathbb{R})$ y denotemos $x_{i+(j-1)n} = m_{ij}$. Recordemos que la aplicación $h: M_n(\mathbb{R}) \rightarrow \mathbb{R}^{n^2}$ definida por $h(m_{ij}) = (x_1, \dots, x_{n^2})$ es inyectiva. Por otro lado, como \mathbb{R}^{n^2} es un espacio topológico entonces $M_n(\mathbb{R})$ también lo será con la topología inducida.

En realidad, $M_n(\mathbb{R})$ y \mathbb{R}^{n^2} son isomorfos (como espacios topológicos). Siendo dos normas cualesquiera sobre un espacio vectorial de dimensión finita equivalentes, se concluye que la *distancia* d y la *distancia euclídeana* son equivalentes. En el caso particular donde D y F son dos be-matrices que pertenecen a una familia de conjuntos moleculares isómeros de n átomos, se dice que d es una *distancia química*. Este término se justifica porque del punto de vista experimental tal si $R = (r_{ij})$ es tal que $R = F - D$ se tiene,

$$d(D, F) = \sum_{i,j} |f_{ij} - d_{ij}| = \sum_{i,j} |r_{ij}|.$$

En consecuencia, la distancia química representa el doble del número de electrones de valencia que son redistribuidos durante el curso de la reacción (puesto que consideramos tanto los elementos positivos como los negativos) y ella mide, también, la similitud estructural (química) entre D y F.

EJEMPLOS. 3.1.

(i) Sea la reacción química $H - C \equiv N: \longrightarrow H - N^{\oplus} \equiv C^{\ominus}$. Entonces, $d(D, F) = 8$ donde

$$D = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 3 \\ 0 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{matrix} H \\ C \\ N \end{matrix} \quad \text{y} \quad F = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} H \\ C^{\ominus} \\ N^{\oplus} \end{matrix}$$

(ii) Sea $H - C \equiv N: \longrightarrow H^{\oplus} + C^{\ominus} \equiv N:$. Entonces, $d(D, F) = 4$ donde

$$D = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 3 \\ 0 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{matrix} H \\ C \\ N \end{matrix} \quad \text{y} \quad F = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 3 \\ 0 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{matrix} H \\ C \\ N \end{matrix}$$

De estos ejemplos, vemos que la similitud estructural entre D y F es mayor (distancia menor) en (ii) que en (i).

En lo que sigue vamos a suponer que todo conjunto de átomos $A = \{a_{11}, \dots, a_{1n}, \dots, a_{m1}, \dots, a_{mp}\}$ ha sido ordenado de la siguiente manera: cada átomo $a_{ij} \in A$ es doblemente indiciado donde i designa el

número máximo de electrones de valencia del átomo considerado y que el átomo a_{ij} es el j -ésimo del conjunto A que pertenece al grupo i . Por otra parte, si nos limitamos a la química reducida $i=1, \dots, 7$; caso contrario $i=1, \dots, 22$.

EJEMPLO. Si $A = \{H^1, H^2, H^3, H^4, N, i\}$ entonces, lo escribimos $A = \{a_{11}, a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{51}, a_{71}\}$.

Sean A y A' dos conjuntos fijos de átomos. Se dice que una $FEMI(A)$ es *be-isométrica* a $FEMI(A')$ si $FEMI(A)$ y $FEMI(A')$ son espacios métricos isométricos. Desde el punto de vista químico, esto quiere decir que cualquiera que sean las be-matrices D y F que pertenecen a $FEMI(A)$ el número de electrones concernientes a la transformación de D a F es el mismo que el correspondiente a la transformación de $\Phi(D)$ a $\Phi(F)$ donde Φ es la isometría de $FEMI(A)$ sobre $FEMI(A')$.

En consecuencia, si $FEMI(A)$ y $FEMI(A')$ son be-isométricos ellas tienen la misma potencialidad de transformación química.

Sean A y A' dos conjuntos de átomos. Se dice que A y A' son *químicamente disjuntos*, y lo denotamos $A \bar{\cap} A' = \emptyset$, si $i \neq k$ para todo $a_{ij} \in A$ y $a'_{kl} \in A'$.

EJEMPLOS 3.2.

- (i) Si $A = \{H, C\}$ y $A' = \{K, Si\}$ entonces $A \bar{\cap} A' \neq \emptyset$.
- (ii) Si $A = \{Be, H\}$ y $A' = \{N, O\}$ entonces, $A \bar{\cap} A' = \emptyset$.
- (iii) Si $A = \{B, N\}$ y $A' = \{Si, P\}$ entonces, $A \bar{\cap} A' \neq \emptyset$.

LEMA 3.3. Sean A y A' dos conjuntos de átomos. Si $A \bar{\cap} A' = \emptyset$ entonces, $A \cap A' = \emptyset$.

Supongamos, por absurdo, que $A \cap A' \neq \emptyset$; existe entonces un elemento a_{ij} que verifica $a_{ij} \in A$ y $a_{ij} \in A'$ y en consecuencia $A \bar{\cap} A' \neq \emptyset$ contra la hipótesis.

La recíproca no es verdadera ya que, si $A = \{H, C\}$ y $A' = \{K, Si\}$ se tiene $A \cap A' = \emptyset$ pero $A \bar{\cap} A' \neq \emptyset$.

Sean A y A' dos conjuntos de átomos y supongamos que $\text{card}(A) = \text{card}(A') = n$. Se sabe (c.f. [2]) que en $\text{FEMI}(A)$ la be-matriz D_0 que representa el conjunto molecular $\text{EM}_0(A)$ únicamente de electrones de valencias no enlazantes es tal que $\text{traza } D_0 = t$, donde t es el número total de electrones de valencia de $\text{FEMI}(A)$.

Análogamente, la be-matriz D'_0 , que representa el conjunto molecular $\text{EM}_0(A')$, es tal que $\text{traza } D'_0 = t'$ donde t' es el número total de electrones de valencia de $\text{FEMI}(A')$. Por otro lado, $T = D'_0 - D_0$ es una matriz simétrica $n \times n$ y $\text{traza } T = t' - t$. En esas condiciones tenemos la siguiente proposición:

PROPOSICION 3.4. La aplicación $\phi: \text{FEMI}(A) \rightarrow \text{FEMI}(A')$ definida por $\phi(D) = D + T$ para toda be-matriz D en $\text{FEMI}(A)$ es una isometría de $\text{FEMI}(A)$ sobre $\phi(\text{FEMI}(A))$.

Inicialmente, mostraremos que cualquiera que sea la be-matriz $D = (d_{ij}) \in \text{FEMI}(A)$, $D + T \in \text{FEMI}(A')$, esto es, $t' = \sum_{i=1}^n d_i + \text{traza } T$

donde $d_i = \sum_{k=1}^n d_{ik} \quad (i=1, \dots, n)$.

En efecto, sea $D' = (d'_{ij}) = D+T$. Entonces, $\sum_{i=1}^n d'_i = \sum_{i=1}^n d_i + \text{traza } T = t + t' - t = t'$, porque $t = \sum_{i=1}^n d_i$ para toda be-matriz $D \in \text{FEMI}(A)$.

Por otro lado, $d(D, F) = d(D+T, \Gamma+T) = d(\phi(D), \phi(F))$. Por tanto, $\text{FEMI}(A)$ y $\phi(\text{FEMI}(A))$ son isométricos, i.e., $\text{FEMI}(A)$ y $\phi(\text{FEMI}(A))$ son be-isométricos.

COROLARIO 3.4.1. Supongamos $T = (t_{ij})$. Entonces, $t_{ij} \neq 0$ para todo $i=1, \dots, n$ si, y solo si, $A \bar{\cap} A' = \emptyset$.

COROLARIO 3.4.2. Supongamos $T = (t_{ij})$. Entonces, $t_{ij} = 0$ para un cierto $i, 1 \leq i \leq n$, si, y solo si, $A \bar{\cap} A' \neq \emptyset$.

En particular, si cada átomo $a_{ij} \in A$ pertenece al mismo grupo de átomos que cada átomo $a'_{kl} \in A'$ se tiene $t_{ij} = 0$ para todo $i=1, \dots, n$.

COROLARIO 3.4.3. Si $\text{card}(A) < \text{card}(A')$ y si existen dos conjuntos $A_1 \subset A$ y $A'_1 \subset A'$ tales que $\text{card}(A_1) = \text{card}(A'_1)$ entonces, $\text{FEMI}(A_1)$ y $\phi_1(\text{FEMI}(A_1))$ son be-isométricos, donde $\phi_1 = \phi|_{\text{FEMI}(A_1)}$.

EJEMPLO. Consideramos $A = \{a_{41}, a_{61}, a_{71}\}$ y $A' = \{a'_{41}, a'_{81}, a'_{91}\}$. Tenemos:

$$D_0 = \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 7 \end{pmatrix} \begin{matrix} a_{41} \\ a_{61} \\ a_{71} \end{matrix} \quad \text{y} \quad D'_0 = \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 8 & 0 \\ 0 & 0 & 9 \end{pmatrix} \begin{matrix} a'_{41} \\ a'_{81} \\ a'_{91} \end{matrix}$$

$a_{41} \quad a_{61} \quad a_{71} \qquad \qquad \qquad a'_{41} \quad a'_{81} \quad a'_{91}$

Por tanto

$$T = D'_0 - D_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad \text{y, FEMI(A) y } \phi(\text{FEMI(A)}) \text{ son be-}$$

isométricas.

Dada FEMI(A) podemos siempre considerar el conjunto de números enteros positivos {traza D_0 , traza D_1, \dots , traza D_v } donde $D_i \in \text{FEMI(A)}$, $i=0, 1, \dots, v$. Es evidente que $t = \max_{0 \leq i < v} \{\text{traza } D_i\}$ corresponde a la traza de la be-matriz D_0 que representa un EM(A) en FEMI(A) sin ningún enlace, esto es, t es el número total de electrones de valencia que el conjunto molecular, representado por D_0 , contiene. Por otra parte, la relación R definida por $D_i R D_j \Leftrightarrow \text{traza } D_i = \text{traza } D_j$, cualesquiera que sean las be-matrices D_i, D_j que pertenece a FEMI(A), es una *relación de equivalencia* sobre FEMI(A). El conjunto cociente $\overline{\text{FEMI(A)}} = \text{FEMI(A)}/R$ es un espacio métrico, con respecto a la distancia \bar{d} definida por $\bar{d}(\bar{B}, \bar{E}) = \inf_{\substack{D \in \bar{B} \\ F \in \bar{E}}} d(D, F)$. Más aún, $\overline{\text{FEMI(A)}}$ es ordenado por la relación \leq definida por $\bar{B}_i \geq \bar{B}_j$ si, y solamente si, traza $D_i \geq \text{traza } D_j$ cualesquiera que sean $D_i \in \bar{B}_i$ y $D_j \in \bar{B}_j$.

Cada clase de equivalencia es caracterizada por su número de electrones de valencia no enlazantes. En consecuencia, en el interior de una misma clase, todos los conjuntos moleculares tienen los mismos enlaces y no difieren sino en el grado de oxidación de los átomos. Pasar de una clase \bar{B} a otra clase \bar{E} (reacción entre clases) significa, si $\bar{B} \leq \bar{E}$, que el número de electrones de valencia no enlazantes ha

disminuido y simultáneamente que el número de enlaces ha aumentado.

LEMA 3.5. *El siguiente diagrama es conmutativo*

$$\begin{array}{ccc}
 \text{FEMI}(A) & \xrightarrow{\phi} & \text{FEMI}(A') \\
 q \downarrow & & \downarrow q' \\
 \overline{\text{FEMI}(A)} & \xrightarrow{\bar{\phi}} & \overline{\text{FEMI}(A')}
 \end{array}$$

donde $\bar{\phi}$ es la aplicación definida por $\bar{\phi}(\bar{B}) = \overline{\phi(B)}$ y q, q' son las aplicaciones canónicas.

En efecto, $\bar{\phi}$ está bien definida y $(q'\phi)(B) = q'(\phi(B)) = q'(B+T) = \overline{B+T}$. Igualmente, $(\bar{\phi}q)(B) = \bar{\phi}(q(B)) = \bar{\phi}(\bar{B}) = \overline{\phi(B)} = \overline{B+T}$, de donde, la conmutatividad del diagrama.

Obsérvese que los sub-conjuntos $L \subset \text{FEMI}(A)$ y $L' \subset \text{FEMI}(A')$ pueden ser escogidos como los conjuntos moleculares más probables. Esto quiere decir que a_{ij} y a_{kl} han permanecido en el mismo grado de oxidación, esto es, hemos hecho simplemente enlaces covalentes.

LEMA 3.6. *Consideremos el diagrama anteriormente señalado. Si $D \in \bar{B}$ entonces, $\phi(D) \in \overline{\phi(B)}$ cualquiera que sea la be-matriz $D \in \bar{B}$.*

En efecto, $D \in \bar{B}$ implica $\text{traza } D = \text{traza } B$. Por otro lado, $\text{traza } (\phi(D)) = \text{traza } (D+T) = \text{traza } D + \text{traza } T = \text{traza } B + \text{traza } T = \text{traza } (B+T) = \text{traza}(\phi(B))$, de donde, $\phi(D) \in \overline{\phi(B)}$.

PROPOSICION 3.7. *Los espacios $\overline{\text{FEMI}(A)}$ y $\bar{\phi}(\overline{\text{FEMI}(A)})$ son be-isométricos.*

Es suficiente con verificar $\overline{d}(\overline{B}, \overline{E}) = d(\overline{\phi}(B), \overline{\phi}(E))$ pero esto es una consecuencia del lema 3.6.

Este resultado nos dice que en el interior de $\overline{\text{FEMI}(A)}$ existe un *máximo* de electrones que intervienen en la transformación $\overline{B} \rightarrow \overline{E}$ cualesquiera que sean $\overline{B}, \overline{E}$ en $\overline{\text{FEMI}(A)}$.

Se puede demostrar (c.f. [3]) que la aplicación $\delta: B(n) \rightarrow SB(n)$ definida por $\delta(E_{ij}) = 2 E_{ij}$, $i=1, \dots, n$, y $\delta(E_{ij} + E_{ji}) = E_{ij} + E_{ji} + 2 E_{ij}$, $1 \leq i < j \leq n$, es un monomorfismo de monoides.

Por otro lado, se sabe que, cualquiera que sea la be-matriz $D \in \text{FEMI}(A)$, $\delta(D)$ no pertenece necesariamente a $\text{FEMI}(A)$ (c.f. [2]).

Es natural entonces preguntarse: "¿Si $D \in \text{FEMI}(A)$ a cuál FEMI pertenece $\delta(D)$?".

LEMA 3.8. Si $D \in \text{FEMI}(A)$ entonces, $\delta(D) \in \text{FEMI}(A')$ donde $t' = 2t$ y $\text{card}(A) = \text{card}(A')$.

En efecto, $D = \sum_{i < j} \alpha_{ij} (E_{ij} + E_{ji}) + \sum_{i=1}^n \alpha_{ii} E_{ii}$, cualquiera que sea $D \in \text{FEMI}(A)$. En consecuencia, $t = 2 \sum_{i < j} \alpha_{ij} + \sum_{i=1}^n \alpha_{ii}$. Por otro lado, $\delta(D) = \sum_{i < j} \alpha_{ij} (E_{ij} + E_{ji} + 2 E_{ij}) + 2 \sum_{i=1}^n \alpha_{ii} E_{ii}$, luego, $t' = 4 \sum_{i < j} \alpha_{ij} + 2 \sum_{i=1}^n \alpha_{ii} = 2 (2 \sum_{i < j} \alpha_{ij} + \sum_{i=1}^n \alpha_{ii}) = 2 t$ y como, si $\text{card}(A) = n$, t' puede ser escrito como la suma de n términos, tenemos $\text{card}(A) = \text{card}(A')$ y $\delta(D) \in \text{FEMI}(A')$.

Nótese que $FEMI(A')$ está constituido únicamente de conjuntos moleculares de la química saturada y que t' no es escrito de forma única. Por tanto, se obtienen tantos conjuntos A' (respectivamente, $FEMI(A')$) como descomposición de t' haya.

Las aplicaciones δ y ϕ permiten resolver el siguiente problema: Dada una $FEMI(A)$ encontrar una inmersión isométrica de $FEMI(A)$ en $FEMI(X)$ tal que $FEMI(X)$ sea constituida únicamente de conjuntos moleculares que pertenecen a la química saturada.

En efecto, por δ encontramos $FEMI(X)$ y $\phi: FEMI(A) \rightarrow FEMI(X)$ es una inmersión isométrica, puesto que $\text{card}(A) = \text{card}(X)$. Obsérvese que en este caso $T \in FEMI(A)$.

EJEMPLO: Si $A = \{a_{11}, a_{41}, a_{51}\}$ entonces, $t' = 2t = 20$ y por tanto, $X = \{a_{41}, a_{61}, a_{10,1}\}$. De donde, $\delta(D) \in FEMI(X)$, cualquiera que sea $D \in FEMI(A)$ y $\phi: FEMI(A) \rightarrow FEMI(X)$ es una inmersión isométrica.

En este caso,

$$T = D'_0 - D_0 = \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 10 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 5 \end{pmatrix} \in FEMI(A).$$

NOTACIONES

- Z anillo de los enteros
- R cuerpo de los números reales
- $M_n(R)$ conjunto de matrices cuadradas $n \times n$ con coeficientes en R .
- A conjunto finito de átomos.
- $FEMI(A)$ familia de conjuntos moleculares isómeros.
- $EM(A)$ conjunto molecular en $FEMI(A)$.
- $S(n)$ grupo aditivo de las matrices simétricas $n \times n$ con coeficientes en Z .
- $B(n) = \{B=(b_{ij}) \mid B \in S(n), b_{ij} \geq 0\}$
- $SB(n) = \{B=(b_{ij}) \mid B \in B(n), b_{ii} = 2q, q \geq 0 \text{ y } i=1, \dots, n\}$
- $G(B)$ grafo asociado a una matriz cuadrada $n \times n$ con coeficientes enteros no negativos B .
- E_{ij} matriz cuadrada $n \times n$ con 1 en la posición (i,j) y cero en el resto.
- R^+ conjunto de los números reales no negativos.
- $d_G(r)$ semi-grado exterior del vértice r .
- $card(A)$ cardinal de A .
- $\phi_1 = \phi|_{FEMI(A_1)}$ restricción de ϕ al conjunto A_1 .

BIBLIOGRAFIA

- [1] ARAUJO, O. Algebras asociadas a un p-grafo y sus aplicaciones a un modelo matemático de la química estructural en este volumen de Acta Científica Venezolana.
- [2] ARAUJO, O. Sur un modèle mathématique de la chimie constitutionnelle, these Montpellier, Francia, 1981.
- [3] DUGUNDJI, J. AND UGI, I. An algebraic model of constitutional chemistry as a basis for chemical computer programs, topics in current chemistry (1973), 39.
- [4] DUGUNDJI, J. GILLESPIE, P. MARQUARDING, D, UGI, I, AND RAMIREZ, F. Metric Spaces and Graphs Representing the Logical Structure of Chemistry in Chemical Applications of Graph Theory ed. by A.T. Balaban (1976). Academic Press p.107.

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE MATEMATICA
SECCION CANJE DE PUBLICACIONES
MERIDA - VENEZUELA

NOTAS DE MATEMATICA

- Nº1.- JESUS RIVERO "SYSTEMES FORTEMENT HYPERBOLIQUES A CARACTERISTIQUES DE MULTIPLICITE VARIABLE", 1975.
- Nº2.- RAMON MIRABAL "G-DERIVATIVES AND GAUSS STRUCTURES ON DIFFERENTIABLE MANIFOLDS" 1975.
- Nº3.- ANTONIO TINEO "SOBRE LA EXISTENCIA DE CAMPOS VECTORIALES INDEPENDIENTES SOBRE UNA VARIABLE COMPACTA" 1975.
- Nº4.- ANTONIO TINEO "E-TEORIA ALGEBRAICA Y GEOMETRICA" 1976.
- Nº5.- BRUNO FORTE "A CHARACTERIZATION OF THE ENTROPY FUNCTIONALS FOR CANONICAL ENSEMBLES: THE DISCRETASE" 1976.
- Nº6.- RAUL MANASEVICH
Y
ANTONIO TINEO "UN TEOREMA DE DISCONJUGACION PARA ECUACIONES CUASIDIFERENCIABLES" 1976.
- Nº7.- RAUL MANASEVICH "ON THE FIRTS CONJUGATE POINT OF QUASIDIFFERENTIAL EQUATION OF ORDER N" 1976.
- Nº8.- EDGARDO FERNANDEZ "ALGEBRAS DE BANACH Y OPERADORES P-ABSOLUTAMENTE SUMABLES" 1977.
- Nº9.- MARIO MILMAN "AN INEQUALITY FOR GENERALIZED MODULI OF CONTINUITY" 1977.
- Nº10.- ANTONIO TINEO "UN TEOREMA DE INVERTIBILIDAD LOCAL" 1977.
- Nº11.- ANTONIO TINEO "INTRODUCCION A LOS SISTEMAS DINAMICOS DIFERENCIABLES" 1977.
- Nº12.- MARIO MILMAN "INEQUALITIES FOR MODULI OF CONTINUITY AND REARRANGEMENTS" 1977.
- Nº13.- MARIO MILMAN "EMBEDDINGS OF $L(p, q)$ SPACES AND ORLICZ SPACES WITH MIXED NORMS" 1977.
- Nº14.- R. J. MAREANDA "FIXED RINGS OF AUTOMORPHISMS OF $K \{x, y\}$ " 1977.
- Nº15.- V. HANNAN "CONSTRUCTIONS AND APLICACIONES OF RIGID SPACES III" 1978.

- Nº16.- M. RAJAGOPALAN "ON PERFECT IMAGES OF ORNIDALS"
T. SOUNDARARAJAN 1978.
D. JAKEL
- Nº17.- M. RAJAGOPALAN "USES OF BS IN INVARIANT MEANS
P. V. RAMAKRISHNAN AND EXTREMELY LEFT AMENABLE SE-
MIGROUPS" 1978.
- Nº18.- V. KANNAN "APPLICATION AND CONSTRUCTION OF
M. RAJAGOPALAN RIGID SPACES II" 1978.
- Nº19.- V. KANNAN "HEREDITARILY LOCALLY COMPACT
M. RAJAGOPALAN SEPARABLE SPACES" 1978.
- Nº20.- MARIO MILMAN "SOME NEW FUNCTION SPACES AND THEIR
TENSOR PRODUCTS" 1978.
- Nº21.- RAUL NAULIN "SOLUCIONES PERIODICAS PARA LA
EQUACION $x + Bx + F(x)x = f(t)xR^D$ "
1978.
- Nº22.- H. HERRLICH "LOGICAL COMPACTNES AND SIMPLE EXTEN
V. KANNAN SIONS OF DISCRETE SPACES" 1978.
M. RAJAGOPALAN
- Nº23.- JORGE SAENZ "REGULAR GENERAL CONTACT MANIFOLDS"
1978.
- Nº24.- T.V. PANCHAPAGESAN "A GENERALIZED SPECTRAL MAPPING
SCHIVAPPA VEERAPPA P. THEOREM" 1978.
- Nº25.- M. RAJAGOPALAN "UN ALGEBRA DE FUNCIONES SOBRE EL
GILBERTO GONZALEZ CONJUNTO DE CANTOR" 1978.
- Nº26.- M. RAJAGOPALAN "UNIPOR ALGEBRAS AND SCATTERED
SPACES" 1978.
- Nº27.- T.V. PANCHAPAGESAN "ON VECTOR LATTICE-VALUED MEASURES-I"
SHIVAPPA VEERAPPA P. 1978.
- Nº28.- H. HERRLICH "ESPACIOS CERCANOS" 1978.
- Nº29.- ANTONIO TINEO "TEOREMA DE INVERSION GLOBAL Y APLI
CACIONES A LA EXISTENCIA DE SOLUCIO
NES 2π -PERIODICAS DE LA ECUACION
 $x^{(m)} + F(x_1, \dots, x^{(m-1)}) = P(t) =$
 $= P(t + 2\pi)$. 1979.
- Nº30.- GLORIA SANCHEZ "UN TEOREMA DE CONJUGACION GLOBAL Y
SUS APLICACIONES LOCALES" 1979.
- Nº31.- M. RAJAGOPALAN "SOBRE LA NO EXISTENCIA DE ESPACIOS
JORGE VIELMA SECUENCIALES COMPACTOS Y HAUSDORFF
QUE POSEAN UNA COPIA DE S_2 " 1979.
- Nº32.- MARKANDA ET VICTOR "ALGORITHME EUCLIDIEN DANS ALGEBRES
ALBIS-GONZALEZ ARITHMETIQUES PRINCIPALES" 1979.

- Nº33.- OSCAR QUIJADA "HIPERBOLICIDAD EN ESPACIOS LIPS-
CHITZS" 1979.
- Nº34.- ANTONIO TINEO "GRAFICOS Y VARIETADES INVARIANTES
DE UN HOMOMORFISMO" 1979.
- Nº35.- ANTONIO TINEO "ESPECTRO E HIPERBOLICIDAD NO LI-
NEALES" 1979.
- Nº36.- ANTONIO TINEO "PROPIEDADES OSCILATORIAS DE LAS
EQUACIONES CUASIDIFERENCIALES LINEA
LES (A) DE TERCER ORDEN (B) AUTOCAD-
JUNTO DE CUARTO ORDEN" 1980.
- Nº37.- T.V. PANCHAPAGESAN SHIVAPPA VEERAPPA P. "ON VECTOR LATTICE-VALUED MEASURES-
II" 1980.
- Nº38.- RAJ MARKANDA "ON THE NUMBER OF REMAINDERS IN
EUCLIDEAN DOMAINS" 1980.
- Nº39.- CARLOS S. ALVAREZ "ESTUDIO DE UNA ECUACION NO LINEAL
SOBRE ESPACIOS DE HILBERT" 1980.
- Nº40.- N. W. DE FERNANDEZ "NON PARAMETRIC ESTIMATION OF THE
GRADIENT OF THE DENSITY FUNCTION IN
THE MULTIVARIATE CASE" 1980.
- Nº41.- KOSA ANDRAS SZIGETI FERENC "TEORIA DE CONTROL OPTIMO" 1980.
- Nº42.- ANTONIO TINEO "INVERSION GLOBAL" 1980.
- Nº43.- JOAQUIN PASCUAL RAJ MARKANDA JOSE SANTODOMINGO "ON A PROBLEM OF SAMUEL"
"APLICACIONES CASI-CUADRATICAS"
1980.
- Nº44.- JOSE SANTODOMINGO "LA LOI DU PARALLELOGRAMME ET LE
THEOREME DE GLEASON" 1980.
- Nº45.- T.V. PANCHAPAGESAN "A NOTE ON SPECTRAL AND PRESPECTRAL
OPERATORS" 1981.
- Nº46.- T.V. PANCHAPAGESAN "ALGUNAS CARACTERIZACIONES DE MEDI-
DAS ESPECTRALES EXTENDIBLES" 1981.
- Nº47.- HERNANDO GAITAN "SOBREANILLOS DE ANILLOS CON POCOS
DIVISORES DE CEROS" 1981.
- Nº48.- RAJ MARKANDA "TWO GENERALIZATIONS OF UNIQUE
FACTORIZATIONS DOMAINS" 1981.
- Nº49.- FRANCISCO RIVERO "ANILLOS CON ALGORITMO DEBIL" 1982.
- Nº50.- ANTONIO TINEO "ISOMETRIAS Y CARACTERIZACION DE
ESPACIOS DE HILBERT" 1982.
- Nº51.- JESUS RIVERO "EXISTENCE OF SOLUTIONS CONVERGING
TO ZERO FOR THE NON-LINEAR DIFFE-
RENTIAL, $x'' + p(t, x, x') + q(t)x = 0$.
1982.

- Nº52.- GILBERTO GONZALEZ Y
T.V. PANCHAPAGESAN "LA EXTENSION DE CARATHEODORY PA
RA MEDIDAS A VALORES OPERADORES
POSITIVOS "
- Nº53.- JORGE VIELMA "UN CONTRAEJEMPLO EN TOPOLOGIA".
- Nº54.- JOSE SANTODOMINGO "CATEGORIA DE LOS A-MODULOS CUA
DRATICOS".
- Nº55.- D.D. ANDERSON AND
RAJ. K. MARKANDA "UNIQUE FACTORIZATION RINGS WITH
ZERO DIVISORS".
- Nº56.- OSCAR QUIJADA "INVERTIBILIDAD".
- Nº57.- OSWALDO ARAUJO "SUR UN MODELE MATHEMATIQUE DE
LA CHIMIECONSTITUTIONNELLE".
- Nº58.- ANTONIO B. TINEO "UN TEOREMA DE PUNTO FIJO PARA
FUNCIONES QUE CONTRAEN TRIANGU
LOS".
- Nº59.- ALVIS ROSALES "ANILLOS SEMINORMALES".
- Nº60.- IVAN MARDONES "SOBRE APLICACIONES CUADRATICAS
Y APLICACIONES CUBICAS".
- Nº61.- DIOMEDES BARCENAS AND
T.V. PANCHAPAGESAN "A GENERALIZATION OF FUBIN'S
THEOREM FOR BANACH ALGEBRA-- VO
LVED MEASURES".
- Nº62.- OSWALDO ARAUJO "ALGEBRAS ASOCIADAS A UN P-GRFO
Y SUS APLICACIONES A UN MODELO
MATEMATICO DE LA QUIMICA ESTRUC
TURAL".
- Nº63.- CARLOS E. FINOL "LINEAR TRANSFORMATIONSINTERTMI
NUING WITH GROUP REPRESENTATIONS".
- Nº64.- LUIS R. LEON M. AND
T.V. PANCHAPAGESAN "A NOTE ON A PAPER OF McARTHUR".