

Informationsgehalt chemischer Elemente

Von

Danail Bonehev, Virginia Kamenska und Dimitar Kamenski

Abteilung für Physikalische Chemie, Hochschule für Chemische Technologie,
Burgas, Bulgaria

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Februar 1976)

Information Content of Chemical Elements

The information approach for describing electronic structures of atoms was developed and different information characteristics of chemical elements were determined on this basis. The information functions display interesting features and correlate with the properties of chemical elements. The spin information of the elements having a closed electron shell, expressed in bits, was found to be equal to the atomic number of the element.

Einleitung

Während der letzten fünfundzwanzig Jahre wurde die Informationstheorie^{1, 2} erfolgreich auf verschiedenen wissenschaftlichen Gebieten, einschließlich der Molekularchemie³⁻⁸, angewendet. Es wurde ein Informationsformalismus entwickelt, der die ins einzelne gehende Beschreibung der untersuchten Systeme ermöglicht und interessante Ergebnisse bringt.

In der vorliegenden Mitteilung wird die Anwendung der Informationstheorie auf die Erforschung chemischer Elemente versucht. Entsprechend der Informationsdefinition von *Ashby*⁹ und *Glushkov*¹⁰ betrachten wir als guten Grund hierfür das Vorliegen einer bestimmten Mannigfaltigkeit oder einer Nichthomogenität der Elektronenverteilung im Atom. Auf dieser Basis wird der Informationsgehalt chemischer Elemente bestimmt und werden einige Anwendungen dieser Quantität diskutiert.

Die Methode

Angenommen, ein Atom enthalte N Elektronen, die auf Grund eines bestimmten Kriteriums derart verteilt sind, daß $N_1, N_2 \dots N_r$ Elek-

tronen sich in der ersten bzw. zweiten ... r -ten Elektronengruppe befinden. Nach der Informationstheorie^{1,2} kann der Informationsgehalt eines Atoms (definiert auf der Basis des gegebenen Kriteriums) in bits durch nachstehende Gleichung bestimmt werden:

$$I = N \log_2 N - \sum_{i=1}^r N_i \log_2 N_i \quad (1)$$

Die durchschnittliche Information je Elektron ist:

$$\bar{I} = I/N = - \sum_{i=1}^r p_i \log_2 p_i, \quad (2)$$

worin $p_i = N_i/N$ die Wahrscheinlichkeit ist, daß ein aufs Geratewohl gewähltes Elektron in dem Atom sich in der i -ten Gruppe der Elektronen befindet.

Betrachtet man nun die Gruppierung von Elektronen in verschiedenen atomaren Energieniveaus, definiert durch die Quantenzahlen n , l , m , m_s und j (Haupt-, Azimuth-, magnetische, magnetische Spin- und innere Quantenzahl), so kann der atomare Informationsgehalt auf mehreren unterschiedlichen Wegen eingeführt werden, nämlich als Information, betreffend die Elektronenverteilung über: Schalen, I_n ; Unterschalen, I_{nl} ; nlj -Unterschalen, I_{nlj} ; Atomorbitale, I_{nlm} und Spinorbitale, I_{nlmm_s} .

Der atomare Informationsgehalt kann auch auf anderem Wege eingeführt werden, nämlich entsprechend der Elektronenverteilung über verschiedene Werte einer gegebenen Quantenzahl. Die neuen Quantitäten können als Information betreffend die Elektronenverteilung über die Werte der Haupt- bzw. Azimuth-, magnetischen, magnetischen Spin-, inneren und gesamten magnetischen Quantenzahlen (I_n , I_l , I_m , I_{m_s} , I_j und I_{m_j}) bezeichnet werden.

Beispielsweise wird das Element Chlor durch die Elektronenformel $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ beschrieben. Die 17 Elektronen sind über Schalen (2, 8, 7), Unterschalen (2, 2, 6, 2, 5), nlj -Unter-Niveaus (2, 2, 2, 4, 2, 2, 3), Atomorbitale ($8 \times 2,1$) und Spinorbitale (17×1) verteilt. Sie sind auch über die Werte der anderen fünf Quantenzahlen wie folgt verteilt: (6, 11) für $l = 0,1$; (10, 4, 3) für $m = 0, \pm 1$; (9, 8) für $m_s = \pm 1/2$; (10, 7) für $j = 1/2, 3/2$ und (2, 7, 7, 1) für $m_j = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$. Nach Gleichung (1) entsprechen diesen Elektronenverteilungen verschiedene Informationsquantitäten.

Einige Ergebnisse; Diskussion

Die oben eingeführten Informationscharakteristica chemischer Elemente wurden unter Verwendung der Elektronenkonfigurationen chemischer Elemente¹¹ berechnet.

Vergleicht man die ersten fünf Arten atomarer Information, so erhält man die Ungleichungen:

$$I_n < I_{nl} < I_{nlj} < I_{nlm} < I_{nlmm_s} \quad (3)$$

Dieser Ausdruck kann auch direkt durch Analyse von Gl. (1) erhalten werden. Der zweite Ausdruck in dieser Gleichung wird bei gegebenem N kleiner, wenn eine zusätzliche Differenzierung der Energie zwischen den Elektronen eines gegebenen Energieniveaus mit Hilfe einer neuen Quantenzahl eingeführt wird. Zusätzlich hierzu ist $I_{nlj} < I_{nlm}$, da die magnetische Quantenzahl eine größere Differenzierung der Elektronenenergie verursacht als die innere Quantenzahl j . Eine maximale Informationsmenge kann erhalten werden, wenn jede Unsicherheit der Definition von Elektronenenergie beseitigt ist und die Elektronen über Spinorbitale verteilt sind:

$$I_{nlmm_s} = N \log_2 N = I_{max} \quad (4)$$

Die logarithmische Funktion (4) kann für jede Periode des Periodischen Systems zu einer linearen approximiert werden. Dann ist die Neigung der verschiedenen Linien ein Maß für die durch jedes neue Elektron in den Elementen der Periode gebrachte durchschnittliche Information. Diese Quantität, welche als quantitative Charakteristik der Perioden Anwendung finden kann, weist für die Perioden II—VII nachstehende Werte auf: 4,07, 5,28, 6,20, 6,94, 7,62 und 8,05 bits je Elektron.

Der Beitrag der verschiedenen Quantenzahlen zur Zunahme des atomaren Informationsgehaltes von I_n zu I_{nlmm_s} kann individuell durch Einführung nachstehender Größen ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} I'_l &= I_{nl} - I_n; & I'_m &= I_{nlm} - I_{nl}; \\ I'_j &= I_{nlj} - I_{nl}; & I'_{m_s} &= I_{nlmm_s} - I_{nlm} \end{aligned} \quad (5)$$

Von besonderem Interesse ist der Beitrag der Quantenzahl des magnetischen Spins:

$$I'_{m_s} = \sum_{AO} N_i \log_2 N_i = k \cdot 2 \log_2 2 + (N-2k) 1 \log_2 1 = 2k \quad (6)$$

Daher ist I'_{m_s} , ausgedrückt in bits je Atom, genau gleich der Anzahl gepaarter Elektronen im Atom. Gl. (6) steht im Zusammenhang mit der Wirkung der ersten *Hundschen* Regel. Wenn die Atomorbitale in einer gegebenen Unterschale von einzelnen Elektronen besetzt sind, bleibt I'_{m_s} konstant; besetzt jedoch ein zweites Elektron dasselbe Orbital, so nimmt I'_{m_s} um zwei bits je Elektron zu. Diese Regel wird durch Abb. 1 erläutert, wo zwei Linien für jede Unterschale erhalten werden, eine horizontale und eine geneigte. Letztere sind von gleicher Größe und

umfassen 1, 3, 5 oder 7 chemische Elemente, die der Anzahl der Atomorbitale in jeder s -, p -, d - und f -Unterschale entsprechen. Die kleinen Minima (Cr, $z = 24$) oder Maxima (Pd, $z = 46$) in Abb. 1 sind auf anormale $ns \rightarrow (n-1)d$ - oder $(n-2)f \rightarrow (n-1)d$ -Elektronenübergänge, durch welche sich die Anzahl der Elektronenpaare in den Atomen ändert, zurückzuführen.

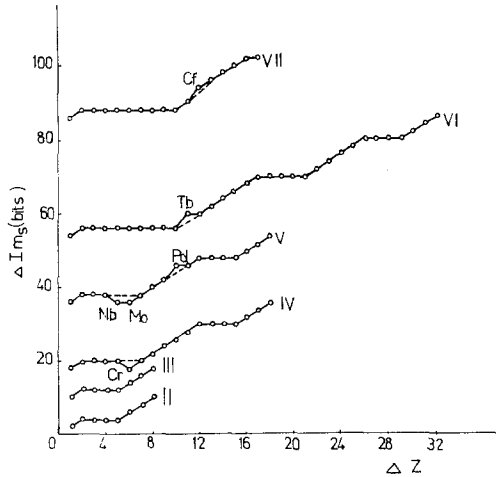


Abb. 1. Informationsbeitrag der magnetischen Spinquantenzahl m_s in chemischen Elementen verschiedener Perioden

Da der gesamte atomare Informationsgehalt im allgemeinen gleichförmig mit der Atomnummer z des chemischen Elementes zunimmt, erscheint es zweckmäßig, eine verwandte, aber flexiblere Informationsfunktion einzuführen. Letztere drückt die Zunahme der Information in einem Element einer gegebenen Periode im Vergleich mit dem letzten Element der vorhergehenden Periode aus. In Abb. 2 wird die Änderung der Informationsfunktion $\Delta I_n'$ für alle Perioden gezeigt. Das Auftreten einiger Anomalien der Elektronenstruktur des chemischen Elementes kann man aus der Abb. 2 durch Minima für Elemente der Perioden IV und V (Cr, Cu, Nb, Pd u. a.) oder an geneigten Teilen der Kurve für die Perioden VI und VII (Gd, Pt u. a.) erkennen.

Der Abb. 2 kann man ferner entnehmen, daß die Kurven der Perioden II und III eine analoge Tendenz aufweisen, und dies trifft auch auf die Perioden IV und V sowie die Perioden VI und VII zu. Daher spiegelt die Information, betreffend die Elektronenverteilung über die Schalen, klar die bekannte Tatsache der Ähnlichkeit der Periodenpaare im Periodischen System wider.

Es ist auch wichtig, daß der Informationsgehalt der Unterschalen des *s*-, *p*-, *d*- oder *f*-Typus in unterschiedlichem Maße zunimmt. Wenn Elektronenschalen gefüllt werden, ist die Änderung des Informations-

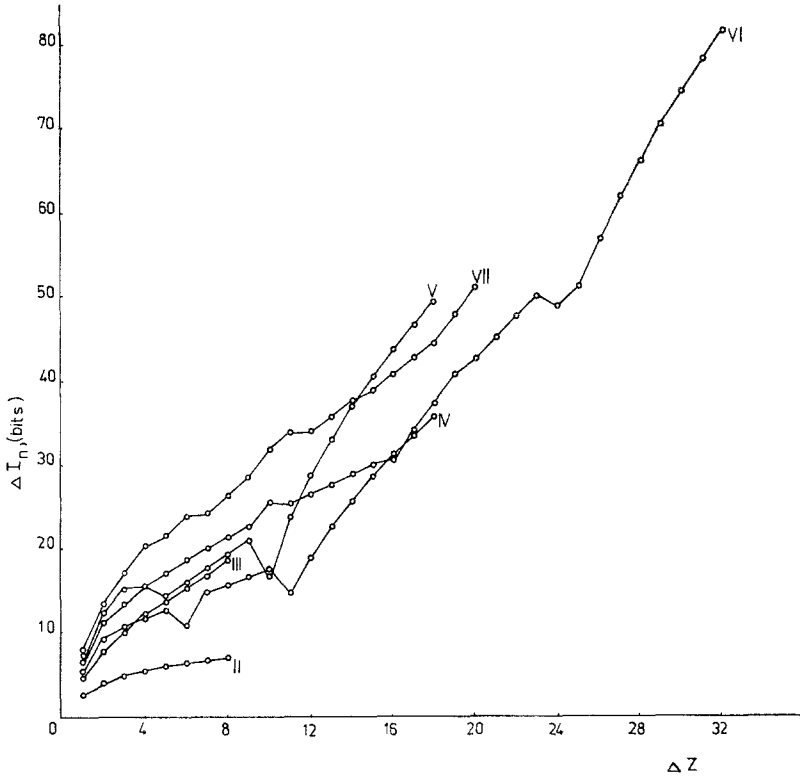


Abb. 2. Änderungen der Information, betreffend die Elektronenverteilung über die Schalen, ΔI_n , in chemischen Elementen verschiedener Perioden

gehaltes der beiden inneren *f*- oder *d*-Unterschalen geringer als die der äußersten *s*- oder *p*-Schalen:

$$\Delta I_n^{ns} > \Delta I_n^{np} > \Delta I_n^{(n-1)d} > \Delta I_n^{(n-2)f} \quad (7)$$

Die Fähigkeit der, nur von der Hauptquantenzahl abhängigen Informationsfunktion I_n , zwischen *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Elektronen zu unterscheiden, ist ein ziemlich überraschendes Ergebnis. Dieses folgt aus den Eigenschaften der Grundgleichung der Information (1), worin der Ausdruck $N_i \log_2 N_i$ bei dem Auffüllen der *f*- und *d*-Elektronen-Unter-

schalen zunimmt und so I_n langsamer ansteigt, da die inneren Schalen immer mehr Elektronen enthalten als die äußerste Schale.

Die Art der Änderungen von I_n ist in Übereinstimmung mit den Eigenschaften chemischer Elemente, die einander sehr nahe sind in den f -Elementen, verhältnismäßig nahe in den d -Elementen und ganz verschieden in den s - und p -Elementen. Man kann erwarten, daß auf dieser Basis Beziehungen zwischen dem Informationsgehalt und den Eigenschaften der chemischen Elemente gefunden werden können. Dies kann man beispielsweise aus der Ähnlichkeit der Form von Abb. 2 und 3

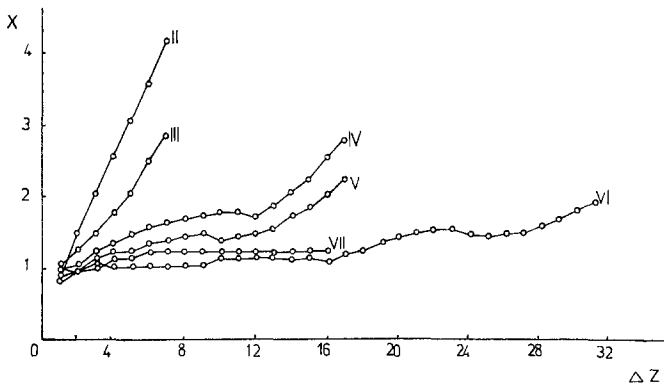


Abb. 3. Elektronegativität nach *Pauling* von chemischen Elementen in den Perioden

beurteilen; in der letzteren wird die Elektronegativität der chemischen Elemente angegeben. Hier zeigen die Periodenpaare wieder eine große Ähnlichkeit der Form der Kurven, und die Neigung der Kurven ist verschieden für s -, p -, d - und f -Elemente.

Eine andere Informationsfunktion, die eine größere Verschiedenheit der Eigenschaften zeigt als der gesamte atomare Informationsgehalt, ist die durchschnittliche Information je Elektron im Atom, wie sie durch die Gl. (2) von *Shannon* definiert wird. In Abb. 4 zeigt die durchschnittliche Information, betreffend die Elektronenverteilung über die Schalen, \bar{I}_n , eine deutlich ausgeprägte Periodizität. In der zweiten und dritten Periode weist \bar{I}_n ein Minimum am Ende jeder Periode auf (Ne, Ar). In der vierten und fünften Periode hat die Funktion für d -Elemente eine abnehmende, fast lineare Tendenz (diese Regel wird teilweise verletzt in Elementen mit anormaler Elektronenstruktur), während sie im Falle von s - und p -Elementen in ähnlicher Weise zunimmt. Diese Tendenz der Informationsfunktion entspricht den modernen Anschauungen über

die Periodizität chemischer Elemente¹², die am Beginn des Periodischen Systems deutlich ausgeprägt ist und an dessen oberem Ende allmählich abklingt.

Für die Atomtheorie ist die Kenntnis von Bedeutung, in welchem Element *das erste Elektron mit einem gegebenen Wert der Azimuth-Quantenzahl* auftritt. Es ist bekannt, daß *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Elektronen zuerst in H, Nr. 1, bzw. B, Nr. 5, Sc, Nr. 21 und Ce, Nr. 58, auftreten. Die Information, betreffend die Elektronenverteilung über die Werte der Azimuth-Quantenzahl, spiegelt deutlich diese spezifischen Punkte im Periodischen

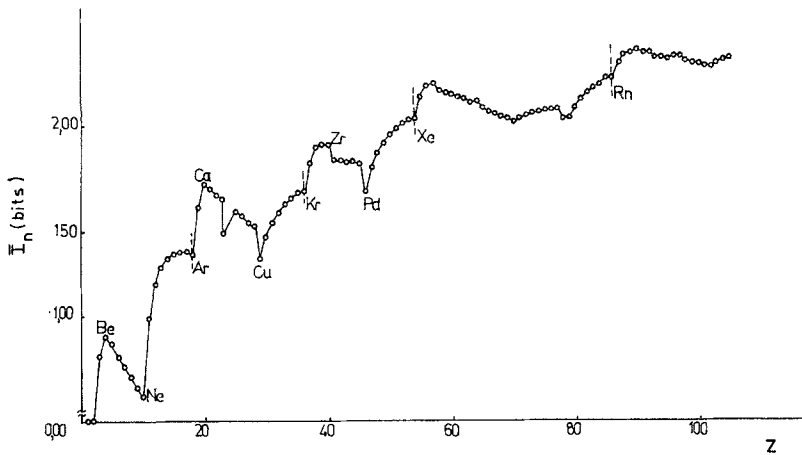


Abb. 4. Durchschnittliche Information, betreffend die Elektronenverteilung über die Schalen, \bar{I}_n , in chemischen Elementen

System wider. Abb. 5 zeigt die Änderung dieser Größe innerhalb der Perioden. Durch das Auftreten der ersten *p*-, *d*- und *f*-Elektronen wird die verhältnismäßige Gleichmäßigkeit der Richtung der Kurven verletzt und die Information I_l nimmt in diesen Fällen scharf zu. In der Literatur besteht keine gemeinsame Meinung über die Frage, in welchem Element das *g*-Elektron zuerst auftritt. Verschiedene Bestimmungen bewegen sich im Bereiche von $z = 121$ — 126 ¹³⁻¹⁵. Durch Extrapolation der oben erwähnten spezifischen Punkte in Abb. 5 kann man für dieses Element den Wert $z = 122$ oder, mit geringerer Wahrscheinlichkeit $z = 123$, annehmen.

Mit Hilfe der durchschnittlichen Information, betreffend die Gruppierung von Elektronen über die Werte der Azimuth-Quantenzahl \bar{I}_l , können einige interessante Schlüsse gezogen werden. In Abb. 6, in welcher diese Größe als Funktion der Atomnummer z aufgetragen ist, befinden sich die chemischen Elemente in vier Wellen, deren Breite mit z zunimmt.

Jede Welle beginnt mit einer scharfen Zunahme des Informationsgehaltes in jenen Elementen, in welchen ein neuer Wert von l zum ersten Male auftritt (Nr. 1, 5, 21, 58). Ferner ist festzustellen, daß das

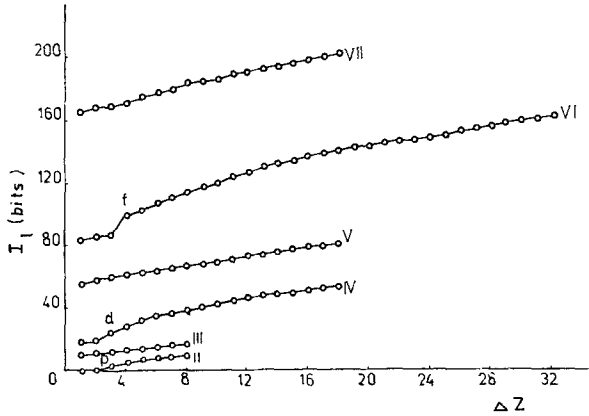


Abb. 5. Information, betreffend die Elektronenverteilung über Werte der Azimut-Quantenzahl, I_l , in den sieben Perioden chemischer Elemente

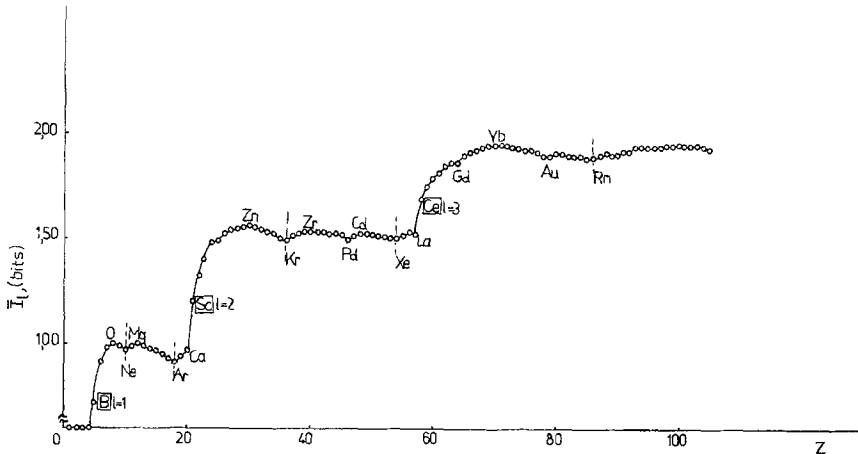


Abb. 6. Durchschnittliche Information, betreffend die Elektronenverteilung über Werte der Azimut-Quantenzahl, \bar{I}_l , gegen die Atomnummer z

Ende einer jeden Periode (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) in Abb. 6 deutlich durch ein Minimum angezeigt wird, und die Elemente jeder Periode werden anschaulich gemacht durch einen Teil der gesamten Kurve, der eine durchaus regelmäßige Richtung aufweist. Diese Eigentümlichkeit der Informationsfunktion \bar{I}_l ist ziemlich überraschend, da die Periodizität

der chemischen Elemente mit Hilfe der Azimuth-, nicht aber der Hauptquantenzahl eingeführt wird.

Ein ähnliches Verhalten wird von der Größe \bar{I}_j gezeigt (Abb. 7). Wieder werden vier Informationswellen gebildet, von welchen jede ihren Anfang in dem Element hat, in welchem die Werte der inneren Quantenzahl zuerst erscheinen: $j = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$. Dies sind die Elemente H, N, Cr und Eu mit den Atomnummern 1, 7, 24 und 63. Die Periodizität der Elemente ist nicht gut ausgeprägt und nur die zweiten

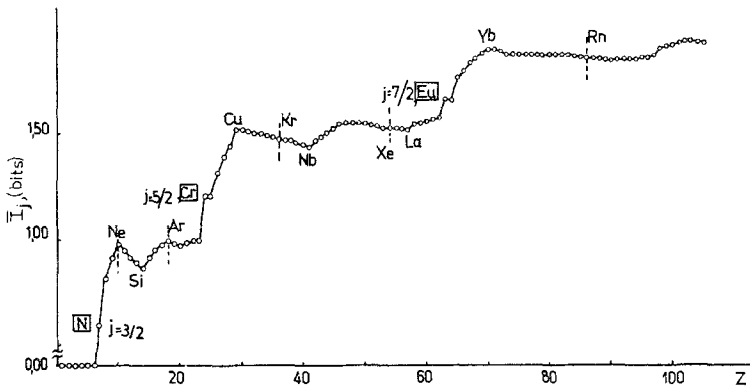


Abb. 7. Durchschnittliche Information, betreffend die Elektronenverteilung über die innere Quantenzahl, \bar{I}_j , gegen die Atomnummer z

und dritten Perioden sind durch ein Minimum und ein Maximum abgegrenzt. Die ansteigenden und absteigenden Teile der Kurve spiegeln die stufenweise Auffüllung einer gegebenen j -Gruppe, die mehr oder weniger von Elektronen besetzt ist, wider.

Die totale magnetische Quantenzahl m_j weist mehr Werte auf als die innere Quantenzahl j . Die Aufteilung der Elektronen auf eine größere Anzahl von Gruppen verursacht eine größere Mannigfaltigkeit der Richtungen der Informationsfunktion \bar{I}_{m_j} (Abb. 8). Das erste Auftreten eines Elektrons mit einem neuen Wert von m_j führt wieder zu einer größeren Zunahme des durchschnittlichen Informationsgehaltes der Elektronen. Diese lokalen Maxima von \bar{I}_{m_j} erscheinen in Abb. 8 in Paaren. Diese entsprechen m_j -Werten und unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen: $m_j = \pm 1/2$ (H, He), $\pm 3/2$ (N, Ne), $\pm 5/2$ (Cr, Cu) und $\pm 7/2$ (Eu, Yb). Tatsächlich folgt das Wasserstoffatom nicht dieser Regel, da sein Informationsgehalt gleich Null ist.

Es ist bekannt, daß der Elektronenspin eine wichtige Rolle für die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Elementen spielt. Man kann logischerweise erwarten, daß dasselbe auch für die Infor-

mationsfunktion gilt, die die Elektronenverteilung in dem Atom über die Werte der magnetischen Quantenzahl I_{m_s} (Spin-Information) beschreibt. Da $m_s = +1/2$ oder $-1/2$ ist, verteilen sich die Elektronen nur in zwei Gruppen. Von besonderem Interesse ist der Fall, daß die beiden Gruppen die gleiche Anzahl von Elektronen $z/2$ aufweisen. Da

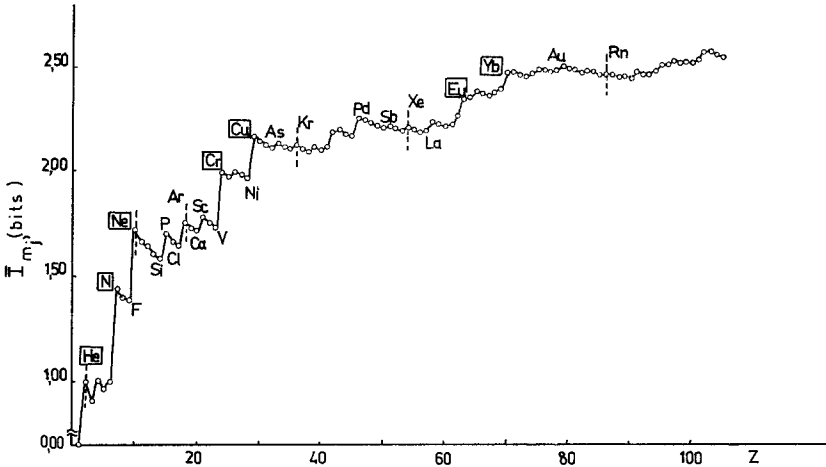


Abb. 8. Durchschnittliche Information, betreffend die Elektronenverteilung über die gesamte magnetische Quantenzahl, \bar{I}_{m_s} , gegen die Atomnummer z

in diesem Falle alle Elektronen in dem Atom Elektronenpaare bilden, soll die Spin-Information mit $I_{m_s}^{\uparrow\downarrow}$ bezeichnet werden. Aus den Gl. (1) und (2) erhalten wir:

$$I_{m_s}^{\uparrow\downarrow} = z \log_2 z - z/2 \cdot \log_2 z/2 - z/2 \cdot \log_2 z/2,$$

$$I_{m_s}^{\uparrow\downarrow} = z \text{ bits je Atom, } \bar{I}_{m_s} = 1 \text{ bit/Elektron}$$

Die Gleichungen gelten für alle Elemente, die eine Elektronenkonfiguration mit geschlossener Schale aufweisen, nämlich die s -Elemente He, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; die p -Elemente Ne, Ar, Kr, Xe, Rn; die d -Elemente Zn, Pd, Cd, Hg und die f -Elemente Yb und No. In all diesen 18 Elementen ist die die Elektronenverteilung in dem Atom betreffende Information über die Werte von deren Spin nicht nur eine ganze Zahl, sondern sie ist gleich der Gesamtzahl der Elektronen oder der Atomnummer des chemischen Elementes. Oder, kurz gesagt: Die

Spin-Information der chemischen Elemente, die eine Elektronenkonfiguration mit geschlossener Schale aufweisen, ist, in bits ausgedrückt, genau gleich der Atomnummer des Elements. Jedes Elektron in diesen Elementen trägt genau 1 bit Spin-Information. Dieses Ergebnis könnte für die Atomtheorie von Wichtigkeit sein.

Abschließend möchten wir der Hoffnung Ausdruck geben, daß die vorliegende Mitteilung die Aufmerksamkeit auf die interessanten Möglichkeiten lenken wird, welche die Informationstheorie für das Studium der Atome und Moleküle bietet.

Literatur

- ¹ C. Shannon und W. Weaver, *The Mathematical Theory of Communication*. Urbana: University of Illinois Press. 1949.
- ² L. Brillouin, *Science and Information Theory*. New York: Academic Press. 1956.
- ³ H. Morovitz, *Bull. Math. Biophysics* **17**, 81 (1955).
- ⁴ N. Rashevsky, *Bull. Math. Biophysics* **17**, 229 (1955).
- ⁵ G. Karreman, *Bull. Math. Biophysics* **17**, 279 (1955).
- ⁶ M. Valentinuzzi und M. A. Valentinuzzi, *Bull. Math. Biophysics* **25**, 11 (1963).
- ⁷ D. Bonchev, D. Kamenski und V. Kamenska, *Bull. Math. Biology* **38**, 119 (1976).
- ⁸ J. Zdanov, *Russ. Biophysics* **12**, 715 (1967).
- ⁹ W. Ashby, *An Introduction to Cybernetics*. New York: Wiley. 1956.
- ¹⁰ V. Glushkov, *On Cybernetics as a Science*, in *Cybernetics, Thinking, Life*. Moscow: Misl. 1964.
- ¹¹ F. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: Interscience. 1966.
- ¹² D. Trifonov, *On the Quantitative Interpretation of Periodicity*. Moscow: Nauka. 1971.
- ¹³ J. Mann, *J. Chem. Phys.* **51**, 841 (1969).
- ¹⁴ J. Mann und J. Waber, *J. Chem. Phys.* **53**, 2397 (1970).
- ¹⁵ B. Fricke, W. Greiner und J. Waber, *Theor. Chim. Acta* **21**, 235 (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Doz. Dr. D. Bonchev
Department of Physical Chemistry
Higher School of Chemical Technology
BG-8010 Burgas
Bulgaria*