

Elektronenübergänge und die Veränderung des Informationsgehaltes chemischer Elemente

Danail Bonchev* und Verginia Kamenska

Department of Physical Chemistry, Higher School of Chemical Technology,
BG-8010 Burgas, Bulgaria

(Eingegangen 20. Mai 1978. Angenommen 12. September 1978)

Electron Transitions and the Change in the Information Content of Chemical Elements

The excited valence states of the atom have a decreased spininformation content and an increased quantity of information on electron distribution over atomic orbitals. As a rule, light emission is accompanied by a decrease, light absorption by an increase in the atomic information content. The pairs of atomic (as well as molecular) states with an equal, positive and negative, absolute temperature are characterized by equal information content.

(*Keywords: Absolute Temperature, positive and negative; Atomic States; Electron transitions; Information Content*)

Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten¹⁻⁵ wurde unlängst die Auffassung über den Atominformationsgehalt der chemischen Elemente dargelegt. Die eingeführten Atominformationscharakteristiken erwiesen sich als ein geeignetes Mittel zur Beschreibung der Elektronenstruktur des Atoms und der Periodizität der Eigenschaften der chemischen Elemente. In vorliegender Arbeit wird diese Methode auf die Analyse der Elektronenübergänge in den Atomen einiger Elemente mit anomaler Elektronenhülle bei Valenzanregung und bei Absorption und Emission von Licht sowie auf die Analyse der besonderen Elektronenzustände mit Besetzungsinversion, die in Lasern realisiert werden, angewandt.

Die Berechnung des Gesamtinformationsgehaltes der Elektronenhülle erfolgt nach der Gleichung¹:

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

worin N die Gesamtanzahl der nach einem gegebenen Kriterium k in n -Untergruppierungen zu je N_i -Elektronen verteilten Elektronen in dem Atom ist. Als Untergruppierungen in den Elektronenhüllen der Atome können Elektronenschalen, Unterschalen, Atomorbitale, Spinorbitale, nlj -Unterschalen, $(n+l)$ - und $(n+j)$ -Elektronengruppen sowie die Gruppen von Elektronen mit gleichen Werten einer gegebenen Quantenzahl: Bahndrehimpuls- (l) , magnetische (m) , magnetische Spin- (m_s) , innere (j) und gesamte magnetische (m_j) Quantenzahlen betrachtet werden. Auf dieser Grundlage wurden 12 Informationscharakteristiken des Atoms eingeführt, die die entsprechenden Bezeichnungen $I_n, I_{nl}, I_{nlm}, I_{nlmm_s}, I_{nlj}, I_{n+l}, I_{n+j}, I_l, I_m, I_{m_s}, I_j$ erhielten.

Die Veränderung des Atominformationsgehaltes beim Übergang eines Elektrons aus der m -ten in die n -Untergruppierung soll einer allgemeinen Analyse unterzogen werden. Die Elektronenverteilungen vor und nach dem Übergang seien mit ρ_1 und ρ_2 , der diesen Verteilungen entsprechende Informationsgehalt mit I_1 und I_2 bezeichnet:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= N \{N_1, N_2, N_3, \dots, N_m, N_n\}; \\ \rho_2 &= N \{N_1, N_2, N_3, \dots, N_{m-1}, N_n + 1\} \end{aligned} \quad (2)$$

Für die Veränderung des Atominformationsgehaltes beim Elektronenübergang erhalten wir aus (1) und (2)

$$\begin{aligned} \Delta I &= I_2 - I_1 = N_m \log_2 N_m + N_n \log_2 N_n - \\ &- (N_m - 1) \log_2 (N_m - 1) - (N_n + 1) \log_2 (N_n + 1) \end{aligned} \quad (3)$$

Die Analyse von Gleichung (3) zeigt, daß

$$\text{bei } N_m = N_n + 1, \quad \Delta I = 0 \quad (4a)$$

$$\text{bei } N_m < N_n + 1, \quad \Delta I < 0 \quad (4b)$$

$$\text{bei } N_m > N_n + 1, \quad \Delta I > 0 \quad (4c)$$

d. h. wenn Anzahl der Elektronen in der m -ten Untergruppierung um 1 größer ist als die in der n -ten, so verläuft der Elektronenübergang ohne Veränderung des Atominformationsgehaltes. Wenn diese Zahl größer bzw. kleiner ist, nimmt der Informationsgehalt zu bzw. ab.

Informationsgehalt der chemischen Elemente mit anomaler Elektronenkonfiguration

Bekanntlich besetzen die Elektronen in einem Atom dessen Energieniveaus in der Reihenfolge des Energieanstiegs, wobei sie dem *Pauli*-Prinzip und den *Hundschen* Regeln folgen. Bei 19 chemischen Elementen ist jedoch eine Abweichung von diesem Aufbau zu beobachten, bei der ein oder sogar zwei Elektronen aus der s - in die d -

oder aus der f - in die d -Unterschale übergehen ($s \rightarrow d$ und $f \rightarrow d$ Elektronenübergänge)⁶.

In diesem Zusammenhang wurden die oben abgeleiteten Aussagen (4) auf den Vergleich des Informationsgehaltes der idealen und der realen Elektronenkonfigurationen der 19 anomalen Elemente angewandt. Es ist zu erwarten, daß sich einige der 12 Informationscharakteristiken der Elemente, I_k , und besonders diejenigen, die die s -, d - und f -Unterschalen gut unterscheiden lassen, gesetzmäßig beim Übergang aus der idealen in die anomale Konfiguration verändern. Es wurde gefunden, daß die Information über die Elektronenverteilung nach Quantenzahlen des Bahndrehimpulses, I_l , beim Übergang aus der idealen in die anomale Konfiguration abnimmt. (Die einzige Ausnahme von dieser Regel bildet das Element Cr.) Die für die Abnahme von I_l beim Übergang aus der idealen in die reale Elektronenkonfiguration der Elemente erhaltene Gesetzmäßigkeit könnte in Verbindung mit dem Negentropie-Prinzip der Information^{7,8} als Entropiezunahme bei den anomalen chemischen Elementen gewertet werden. Die Analyse zeigt jedoch, daß analoge Veränderungen von I_l auch bei anderen Elementen zu beobachten wären, wenn in deren Elektronenhüllen $s \rightarrow d$ - oder $f \rightarrow d$ -Elektronenübergänge auftreten. Daraus kann gefolgert werden, daß die Abnahme der Informationsfunktion I_l bei den Elementen mit anomaler Elektronenkonfiguration kein ausreichendes Kriterium für die Voraussage solcher Anomalien darstellt. Wahrscheinlich spiegelt dieses Ergebnis die untergeordnete Rolle wider, die der Entropiefaktor im Vergleich zu dem Energiefaktor bei der Anordnung der Elektronen in der Elektronenhülle des Atoms spielt.

Veränderung des Atominformationsgehaltes bei Valenzanregung

Die Aussagen (4) seien auf die Prozesse der Valenzanregung (Promotion) der Atome in den chemischen Elementen angewendet. Hierbei erfolgen Elektronenübergänge aus Unterschalen mit niedrigerer in solche mit höherer Energie unter Einhaltung der Auswahlregeln:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad \Delta j = \pm 1.$$

Nach den Werten der magnetischen Spinquantenzahl $m_s = +1/2$ und $m_s = -1/2$ verteilen sich die Elektronen in einem Atom auf zwei Untergruppierungen, und dieser Verteilung entspricht ein bestimmter Informationsgehalt I_{m_s} (Spininformation). Bei Valenzanregung, die mit einer Zunahme des Gesamtspins verbunden ist, wird für die Werte aus Gleichung (3) die Bedingung $N_m \leq N_n$ beibehalten. Das Gleich-

heitszeichen bezieht sich hier auf den Nullwertigen Grundzustand des Atoms, das Ungleichheitszeichen auf einen Grundzustand mit einer Wertigkeit höher als 1. Folglich ist $N_m < N_n + 1$, d. h. es gilt die Ungleichung (4 b): *Eine Valenzanregung des Atoms, bei der der Atomspin zunimmt, wird stets von einer Abnahme der Spininformation ($\Delta I_{ms} < 0$) begleitet.* Wenn der Elektronenübergang ohne Spinänderung vor sich geht, bleiben die Untergruppierungen dieselben und der Spininformationsgehalt ändert sich nicht.

Eine andere Informationsgröße, die auf die Veränderungen des Valenzzustandes des Atoms anspricht, ist die Information über die Verteilung der Elektronen nach Atomorbitalen, I_{nlm} . Da der Wertigkeitsanstieg beim Übergang aus einem vollständig besetzten in ein freies Atomorbital erfolgt:



ist $N_m = 2$ und $N_n = 0$. Folglich ist $N_m > N_n + 1$ und es gilt die Ungleichung (4 c): *Eine Valenzanregung des Atoms wird stets von einer Zunahme der Information über die Verteilung der Elektronen nach Atomorbitalen ($\Delta I_{nlm} > 0$) begleitet.* Die Berechnungen nach Gleichung (3) zeigen dabei, daß $\Delta I_{nlm} = 2$ bit für einen Elektronenübergang, bei dem die Atomwertigkeit um zwei Einheiten zunimmt. Daraus folgt, daß jede neue Atomwertigkeit den Wert dieser Informationscharakteristik um genau 1 bit erhöht:

$$\Delta V = \Delta I_{nlm}, \text{ bits} \quad (5)$$

wobei ΔV die Zunahme der Atomwertigkeit ist.

Veränderung des Atominformationsgehaltes bei Emission und Absorption von Licht

Wir wollen den mit einem Elektronenübergang aus einem angeregten in den Grundzustand des Atoms verbundenen Vorgang der Lichtemission betrachten. Die Anzahl der Elektronen im energetischen Ausgangsniveau beträgt $N_m = 1$. Je nachdem, ob der Übergang in ein teilweise besetztes oder gänzlich freies Energieniveau erfolgt, werden in Übereinstimmung mit (4 a)—(4 c) zwei Fälle realisiert:

- a) $N_n \geq 1$, d. h. $N_m < N_n + 1$ und $\Delta I < 0$
- b) $N_n = 0$, d. h. $N_m = N_n + 1$ und $\Delta I = 0$

Daraus läßt sich folgern, daß die Lichtemission eines Atoms von

einer Abnahme des Informationsgehaltes begleitet wird, mit Ausnahme der Fälle, in denen ein Elektronenübergang in ein freies Energieniveau erfolgt, wobei der Informationsgehalt unverändert bleibt.

Bei der Lichtabsorption gelten die umgekehrten Gesetzmäßigkeiten: Der Atominformationsgehalt wächst beim Übergang aus dem Grund- in einen angeregten Zustand, außer im Falle eines mit einem Elektron besetzten energetischen Ausgangsniveaus, wobei der Informationsgehalt unverändert bleibt:

$$\begin{aligned} \text{a) } N_n = 0, N_m > 1, \quad N_m > N_n + 1, \quad I > 0 \\ \text{b) } N_n = 0, N_m = 1, \quad N_m = N_n + 1, \quad I = 0 \end{aligned}$$

Die gewonnenen Resultate lassen sich verallgemeinern:

$$\boxed{\text{Emission: } \Delta I \leq 0} \quad ; \quad \boxed{\text{Absorption: } \Delta I \geq 0} \quad (6)$$

wobei sich beide Gleichungen auf Elektronenübergänge aus einem mit einem Elektron besetzten Energieniveau in ein gänzlich freies Niveau beziehen. Die Gleichungen (6) umfassen die Fälle des nach der Verteilung der Elektronen nach Schalen, Unterschalen und Atomorbitalen definierten Atominformationsgehaltes. Wenn die Elektronen nach Spinorbitalen betrachtet werden, gilt nur das Gleichheitszeichen, d. h. die Lichtemission und -absorption erfolgt ohne Veränderung dieser Art von Atominformation.

Die entgegengesetzten Tendenzen der Veränderung des Atominformationsgehaltes bei den Vorgängen der Emission und Absorption von Licht gestatten eine interessante Interpretation nach dem Negentropie-Prinzip der Information⁹. Da die Information als negative Komponente der Entropie zu betrachten ist, kann der Schluß gezogen werden, daß die Prozesse der Lichtemission und -absorption in der Regel mit einer Zu- bzw. Abnahme der Entropie des Atoms verbunden sind. Die spontanen Lichtemissionen und -absorptionen können folglich als irreversible Prozesse betrachtet werden, die sich der Wirkung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik unterordnen. Dieses Ergebnis stimmt mit den auf Grund der Thermodynamik des isolierten Teilchens von *De Broglie*^{10,11} getroffenen Schlußfolgerung überein.

Die Veränderung des Atominformationsgehaltes bei Laseranregung

Die Veränderung des Atominformationsgehaltes bei Laseranregung folgt im allgemeinen nicht so einfachen Gesetzmäßigkeiten, wie die oben betrachteten. Es existiert jedoch eine recht beachtliche Informationsanalogie zwischen Zuständen mit normaler Besetzung und

Besetzungsinversion¹². Für den Atominformationsgehalt, wie nach Gleichung (1) definiert, ist lediglich von Bedeutung, wieviel Elektronenuntergruppierungen gebildet werden und welche Mächtigkeit jede einzelne aufweist; es ist dabei unwesentlich, welche Energieniveaus diese Untergruppierungen formulieren. Ein Atomzustand mit normaler Besetzung und ein anderer mit einer der normalen genau entgegengesetzten (Besetzungsinversion) werden folglich durch den gleichen Informationsgehalt gekennzeichnet sein. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß der Atominformationsgehalt für Zustände mit ein und derselben positiven und negativen absoluten Temperatur gleich ist. Diese Zustände sind Informationsanaloge. Der Übergang zwischen ihnen verändert den Atominformationsgehalt nicht:

$$I_k(+T/^{\circ}\text{K}) = I_k(-T/^{\circ}\text{K}) \quad (7)$$

$$\Delta I_k(+T/^{\circ}\text{K} \rightarrow -T/^{\circ}\text{K}) = 0 \quad (8)$$

Die für die Informationsäquivalenz zwischen Zuständen mit positiver und negativer absoluter Temperatur angestellte Analyse kann auch auf Stoffe mit entgegengesetztem Magnetmoment, verglichen mit dem für ein gegebenes Magnetfeld normalen, bezogen werden. In diesem Falle gestattet die Menge aller realisierten Werte für die magnetische Spinquantenzahl $m_s = +1/2$ und $m_s = -1/2$ ebenfalls die Definition äquivalenter Verteilungspaare:

$$N\{N'_{+1/2}, N'_{-1/2}\} \text{ und } N\{N''_{+1/2}, N''_{-1/2}\}$$

worin $N'_{+1/2} = N''_{-1/2}$ und $N'_{-1/2} = N''_{+1/2}$, d. h. es werden Zustände mit gleicher positiver und negativer Temperatur und gleichem Spininformationsgehalt definiert.

Literatur

- ¹ D. Bonchev, V. Kamenska und D. Kamenski, Mh. Chem. **108**, 477 (1977).
- ² D. Bonchev und V. Kamenska, Croat. Chim. Acta **51**, 19 (1978).
- ³ D. Bonchev und V. Kamenska, Mh. Chem. **109**, 551 (1978).
- ⁴ D. Bonchev, V. Kamenska und C. Tashkova, MATCH **2**, 117 (1976).
- ⁵ D. Dimov und D. Bonchev, MATCH **2**, 111 (1976).
- ⁶ F. Cotton und G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry. New York: Interscience. 1973.
- ⁷ C. Shannon und W. Weaver, The Mathematical Theory of Communication. Urbana: University of Illinois Press. 1949.
- ⁸ L. Szillard, Z. Phys. **53**, 840 (1929).
- ⁹ L. Brillouin, Science and Information Theory. New York: Academic Press. 1956.
- ¹⁰ J. Andrade e Silva und G. Lochak, C. r. Acad. Sci., Nr. **25**, 4260 (1962).
- ¹¹ L. de Broglie, C. r. Acad. Sci., Nr. **6**, 1052 (1962).
- ¹² Ju. B. Rumer und M. Sh. Rybkin. Thermodynamik, statistische Physik und Kinetik (russ.). Moscow: Nauka. 1972.