

Seminarium Magisterskie

# **Rzędy wiązań chemicznych** w ujęciu Teorii Komunikacji

Opracowanie

Dariusz Szczepanik

Promotor

Dr hab. Janusz Mrozek

---

# ***Rzędy wiązań chemicznych w ujęciu Teorii Komunikacji***

---

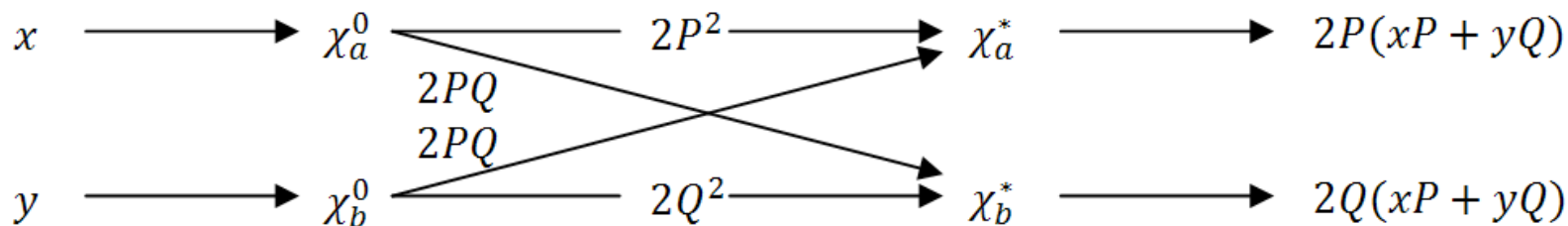
## **Plan prezentacji**

1. Fizyczny kanał informacyjny modelu 2-AO
- ϒ. Stopień jonowości informacyjnej wiązania
- ϣ. Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł
- ε. Wnioski i plany

1

Fizyczny kanał informacyjny modelu 2-A0

## Fizyczny kanał promocyjny 2-AO



MO wiążący :  $\psi^b = P^{\frac{1}{2}}\chi_a + Q^{\frac{1}{2}}\chi_b$

MO antywiązący :  $\psi^a = -Q^{\frac{1}{2}}\chi_a + P^{\frac{1}{2}}\chi_b$

$$P + Q = 1$$

Macierz prawdopodobieństw warunkowych w stanie podstawowym przyjmuje postać:

$$P^0(\chi^*|\chi) = P(\psi|\chi)n^0P(\chi|\psi) = 2 \begin{bmatrix} P^2 & PQ \\ PQ & Q^2 \end{bmatrix}$$

## Entropia warunkowa

$$S(\chi^*|\chi) = - \sum_k P_k \sum_l P(l^*|k) \log_2 P(l^*|k)$$

**$S(\mathbf{B}|\mathbf{A}^0)$**  określa średnią ilość informacji rozproszonej w kanale komunikacyjnym. Informacja przesyłana w kanale komunikacyjnym dotyczy przypisania elektronów do OAO budujących daną molekułę .

**$S(\mathbf{B}|\mathbf{A}^0)$**

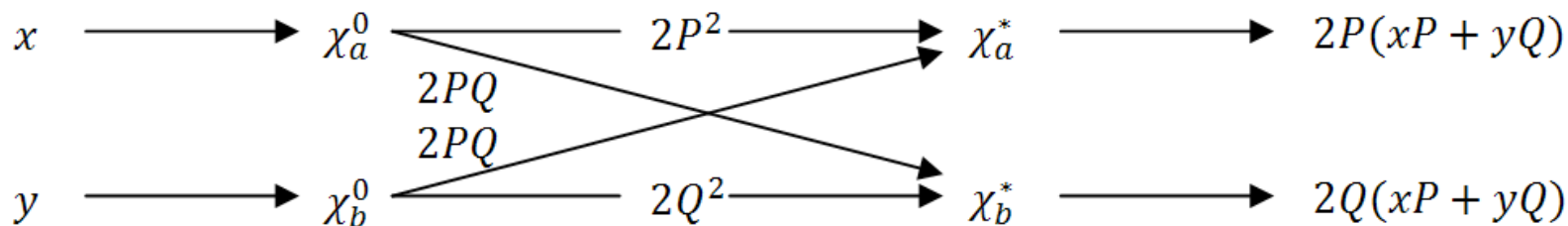
mierzy stopień delokalizacji elektronów, czyli tzw. „**kowalencyjność**” układu.

## Wzajemna informacja

$$I(\chi^*|\chi) = \sum_k P_k \sum_l P(l^*|k) \log_2 \frac{P(l^*|k)}{P_l^*} = S(\chi^*) - S(\chi^*|\chi)$$

**$I(\mathbf{A}:\mathbf{B})$**  określa średnią ilość informacji przepływającej przez kanał komunikacyjny. Informacja przesyłana w kanale komunikacyjnym dotyczy przypisania elektronów do OAO budujących daną molekułę . Mierzy stopień „podobieństwa” rozkładów  $P(\mathbf{A}^0)$  i  $P(\mathbf{B})$ , tzw. „**jonowość**” układu.

## Fizyczny kanał promocyjny 2-AO



Przypadek  $x = y = \frac{1}{2}$

$$P = Q = \frac{1}{2}$$

$$S(\chi^* | \chi) = 1$$

$$N(\chi^*, \chi) = 1$$

Brak polaryzacji

$$I(\chi : \chi^*) = 0$$

Czysto kowalencyjne wiązanie  
(w sensie informacyjnym)

$$P = 1$$

$$S(\chi^* | \chi) = -1$$

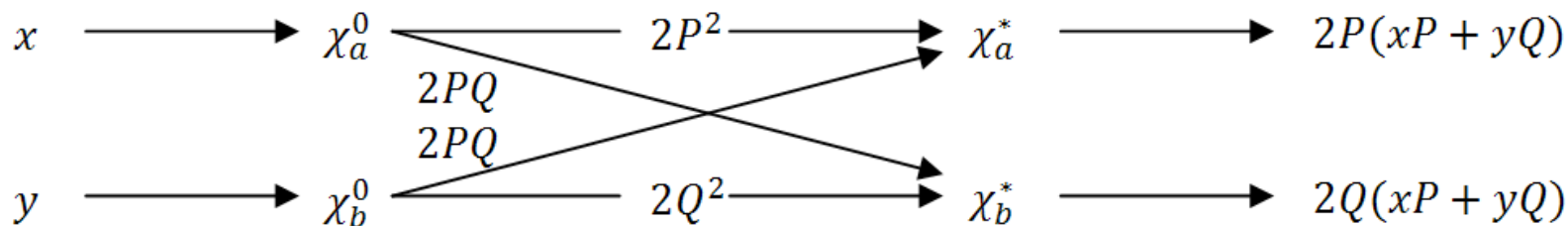
$$N(\chi^*, \chi) = 0$$

Pełna polaryzacja

$$I(\chi : \chi^*) = 1$$

Brak wiązania  
(w sensie informacyjnym)

## Fizyczny kanał promocyjny 2-AO



Przypadek  $x = 1$

$$P = Q = \frac{1}{2}$$

Brak polaryzacji

$$S(\chi^* | \chi) = 1$$

$$I(\chi : \chi^*) = 0$$

$$N(\chi^*, \chi) = 1$$

Czysto koordynacyjne wiązanie  
(w sensie informacyjnym)

$$P = 1$$

Pełna polaryzacja

$$S(\chi^* | \chi) = -2$$

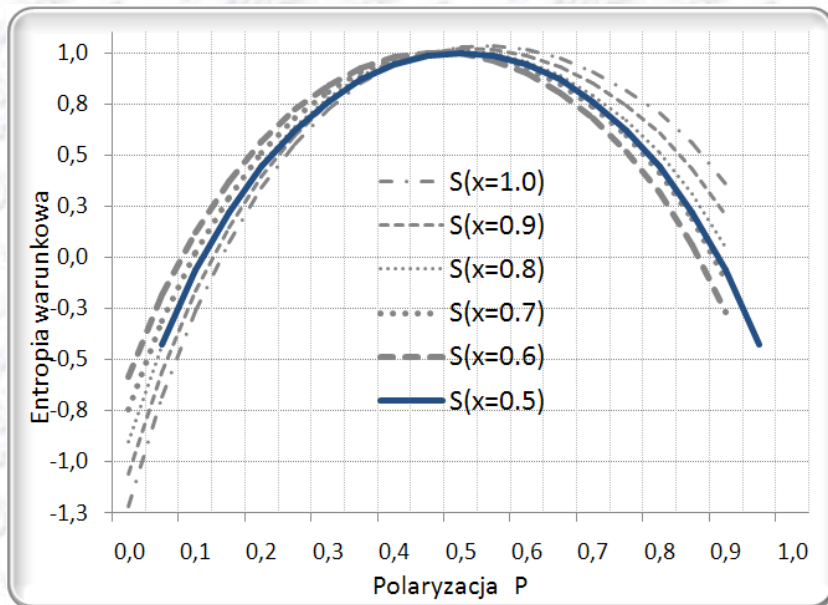
$$I(\chi : \chi^*) = 0$$

$$N(\chi^*, \chi) = -2$$

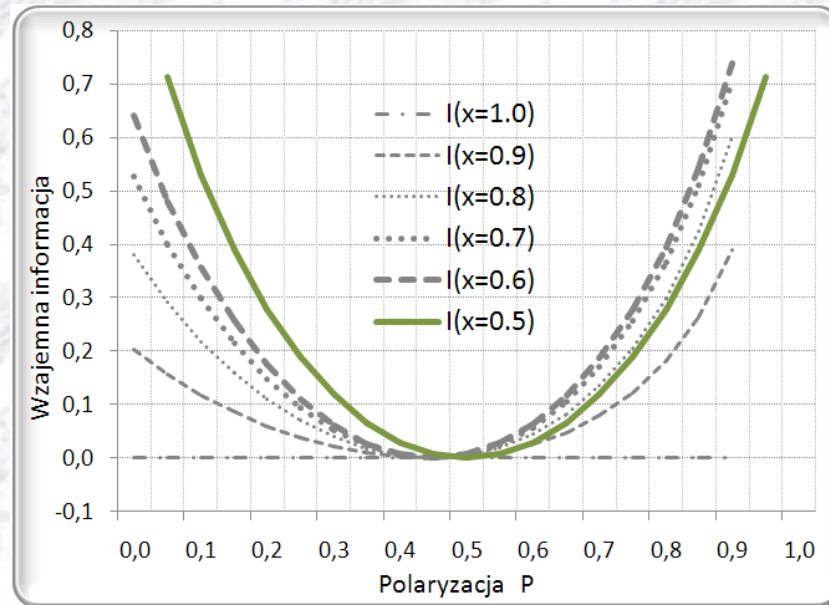
Wolna para na atomie A  
(w sensie informacyjnym)

## Fizyczny kanał promocyjny 2-AO

Entropia warunkowa  $S$  i wzajemna informacja  $I$  w funkcji polaryzacji  $P$  dla różnych prawdopodobieństw na wejściu kanału komunikacyjnego



W obszarze niewielkiej polaryzacji wiązania wszystkie funkcje  $S(x)$  przyjmują wartości bliskie  $S(x=0.5)$ . Ujemne wartości  $S(x)$  mogą okazać się niewygodne w przypadku bardziej skomplikowanych układów molekularnych

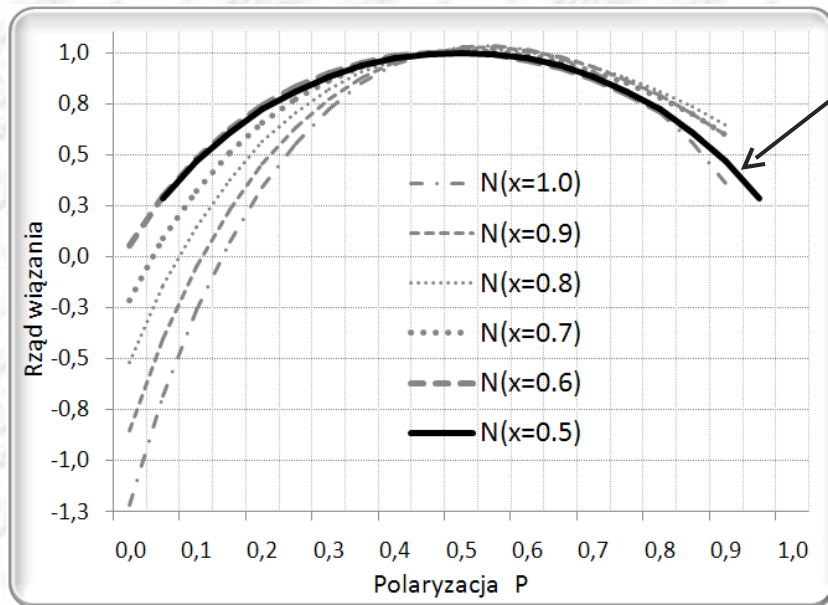


Wzajemna informacja  $I(x=0.5)$  odzwierciedla maksymalną „przepustowość” kanału promocyjnego. Funkcja  $I(x=1.0)$  przyjmuje wartość 0 niezależnie od polaryzacji  $P$ . (Brak niepewności w rozkładzie prawdopodobieństw na wejściu sprawia, że żadna informacja nie przepływa przez układ. BRAK MOŻLIWOŚCI SEPARACJI JONOWOŚCI I KOWALENCYJNOŚCI POCHODZĄCYCH OD EFEKTU TRANSFERU ŁADUNKU POMIĘDZY ATOMAMI.



## Fizyczny kanał promocyjny 2-AO

Całkowity rząd wiązania  $N$  w funkcji polaryzacji  $P$  dla różnych wartości  $x$ .



W obszarze „niewiążącym” (lewa strona) funkcje  $N(x)$  wykazują znaczne odstępstwa od  $N(x=0.5)$ . W obszarze „wiążącym” (prawa strona) w przypadku niewielkiej polaryzacji  $P$  funkcje  $N(x)$  przyjmują wartości bliskie  $N(x=0.5)$

Funkcja entropii binarnej :

$$H(P) = -P \log P - Q \log Q$$

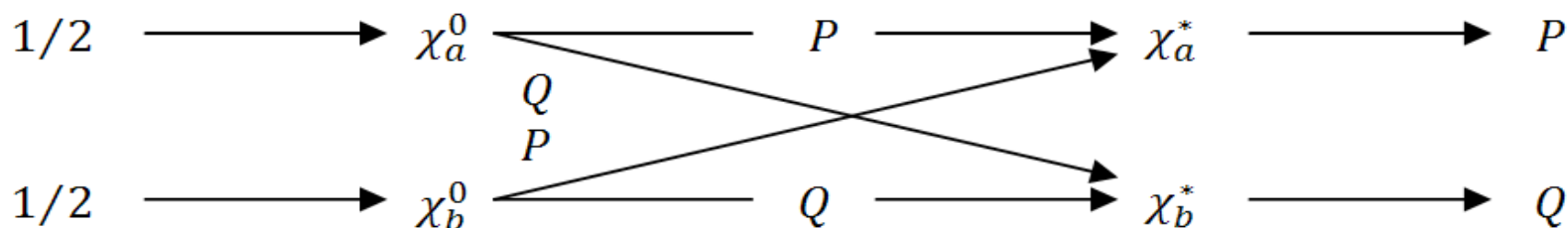
$$S\left(\frac{1}{2}\right) = 2H(P) - 1$$

$$I\left(\frac{1}{2}\right) = 1 - H(P)$$

$$N\left(\frac{1}{2}\right) = H(P)$$

Indeksy informacyjne modelu 2-AO z jednorodnym rozkładem prawdopodobieństw na wejściu ( $x=y$ ) są prostymi funkcjami binarnej entropii.

## Fizyczny kanał promocyjny 2-AO<sup>x=y</sup>



Prawdopodobieństwa warunkowe są jednoznacznie określone przez prawdopodobieństwa na wyjściu fizycznego kanału informacyjnego !

$$\tilde{S}^b(\chi^* | \chi) = N^b(\chi; \chi^*) = H(P)$$

$$\tilde{I}^b(\chi: \chi^*) = I^b(\chi: \chi^*) = 1 - H(P)$$

$$\tilde{N}^b(\chi; \chi^*) = \tilde{S}^b(\chi^* | \chi) + \tilde{I}^b(\chi: \chi^*) = 1$$

Zależą jedynie od prawdopodobieństw na wyjściu !

Wprowadzone nowe indeksy nawiązują do klasycznej interpretacji entropowego rzędu wiązania, pozwalając na wyznaczenie wkładu kowalencyjnego i jonowego. Nowe indeksy nie pozwalają na diagnostykę wiązania koordynacyjnego.

2

Stopień jonowości informacyjnej wiązania

# Stopień jonowości informacyjnej wiązania

---

Dysponując macierzą ładunków i rzędów wiązań, CBO, z typowych obliczeń HF :

$$\gamma = 2\langle\chi|\varphi\rangle\langle\varphi|\chi\rangle \equiv 2\langle\chi|\hat{P}_\varphi|\chi\rangle = \{\gamma_{a,b} = 2\langle\chi_a|\hat{P}_\varphi|\chi_b\rangle\}$$

dla każdej pary *ab*-AO orbitali w zadanej bazie funkcyjnej oblicza się odpowiednie prawdopodobieństwa znalezienia elektronu :

$$P_{ab} = \frac{N_a}{N_a + N_b} = \frac{\gamma_{a,a}}{\gamma_{a,a} + \gamma_{b,b}} \quad Q_{ab} = 1 - P_{ab}$$

Indeks kowalencyjności i jonowości informacyjnej dla każdej pary *ab*-AO orbitali atomowych ma postać :

$$\tilde{S}_{ab}(\chi^*|\chi) = -P_{ab}\log P_{ab} - Q_{ab}\log Q_{ab}$$

$$\tilde{I}_{ab}(\chi:\chi^*) = 1 - \tilde{S}_{ab}(\chi^*|\chi)$$

# Stopień jonowości informacyjnej wiązania

---

Całkowite indeksy kowalencyjności i jonowości informacyjnej wiązania A-B otrzymuje się przez zsumowanie po wszystkich orbitalach AO należących do atomów A i B z wagami określonymi przez kwadraty odpowiednich elementów macierzy gęstości :

$$\mathcal{N}_{AB}^{cov} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \gamma_{a,b}^2 \tilde{S}_{ab}^b(\chi^* | \chi)$$

$$\mathcal{N}_{AB}^{ion} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \gamma_{a,b}^2 \tilde{I}_{ab}^b(\chi : \chi^*)$$

Przy takiej definicji wkładów jonowych i kowalencyjnych całkowity rząd wiązania odtwarza rzędy wiązań Wiberga :

$$\tilde{\mathcal{N}}_{AB}^{IT} = \tilde{\mathcal{N}}_{AB}^{cov} + \tilde{\mathcal{N}}_{AB}^{ion} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \gamma_{a,b}^2 = \mathcal{W}_{AB}$$

# Stopień jonowości informacyjnej wiązania

---

Postępowanie się indeksami jonowości i kowalencyjności ma sens jedynie w przypadku wiązań w dużym stopniu kowalencyjnych. Dzieje się tak dlatego, że tak zdefiniowane indeksy entropowe dziedziczą w pewnym stopniu wady indeksów Wiberga, które w przypadku wysokiej polaryzacji wiązania przyjmują ułamkowe, małe wartości.

W przypadku wiązań o dużym udziale składowej jonowej wygodniej posługiwać się stopniem kowalencyjności wiązania :

$$\mathfrak{C}_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{\gamma_{a,b}^2}{\mathcal{W}_{AB}} \tilde{S}_{ab}^b(\chi^* | \chi) (\cdot 100\%)$$

lub alternatywnie stopniem jonowości wiązania

$$\mathfrak{J}_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{\gamma_{a,b}^2}{\mathcal{W}_{AB}} \tilde{I}_{ab}^b(\chi : \chi^*) (\cdot 100\%)$$

# 3

Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych  
molekuł

# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

---

Wszystkie obliczenia wykonane zostały przy użyciu oprogramowania GAMESS do obliczeń kwantowo-chemicznych metodą RHF w bazach : STO-3G, 3-21G oraz 6-31G\*.

Dla porównania użyte zostały indeksy różnicowe Nalewajskiego-Mrozka :

$$N_{AB} = V_{AB}^{cov} + \frac{V_{AB}^{cov}}{\sum_{C \neq A} V_{AC}^{cov}} (v_A^{ion} + V_A^{cov})$$

$$v_A^{ion} = -\frac{1}{4} \sum_{a \in A} (\Delta q_a)^2$$

$$V_A^{cov} = -\frac{1}{2} \sum_a \sum_{a' < a} (\Delta P_{aa'})^2$$

$$V_{AB}^{cov} = -\frac{1}{2} \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} (\Delta P_{ab})^2$$



# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

---

Wstępne obliczenia dla wybranych molekuł w bazie minimalnej STO-3G

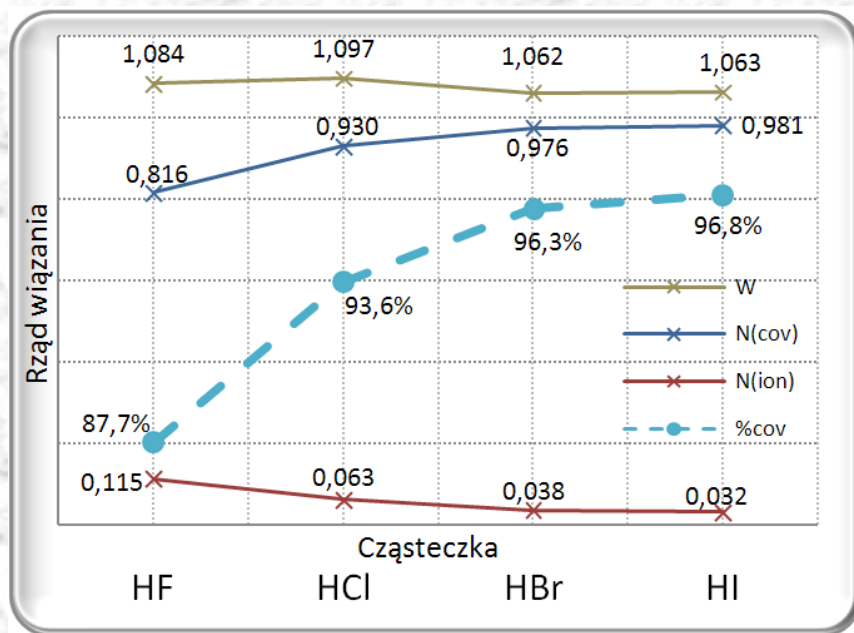
Wiązanie	$\tilde{N}_{AB}^{IT}$	$\tilde{N}_{AB}^{cov}$	$\tilde{N}_{AB}^{ion}$	$\mathcal{C}_{AB}$	$\mathcal{S}_{AB}$
<u>H-H</u>	1.000	1.000	0.000	1.000	0.000
<u>F-F</u>	1.000	0.994	0.006	0,994	0,006
O-O	2.000	1.990	0.010	0,995	0,005
<u>H-F</u>	0.980	0.944	0.036	0.964	0.036
<u>Li-H</u>	1.000	0.928	0.072	0,929	0,071
C-O	2.605	2.374	0.231	0.911	0.089
<u>Li-F</u>	1.592	0.900	0.692	0.565	0.435

# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

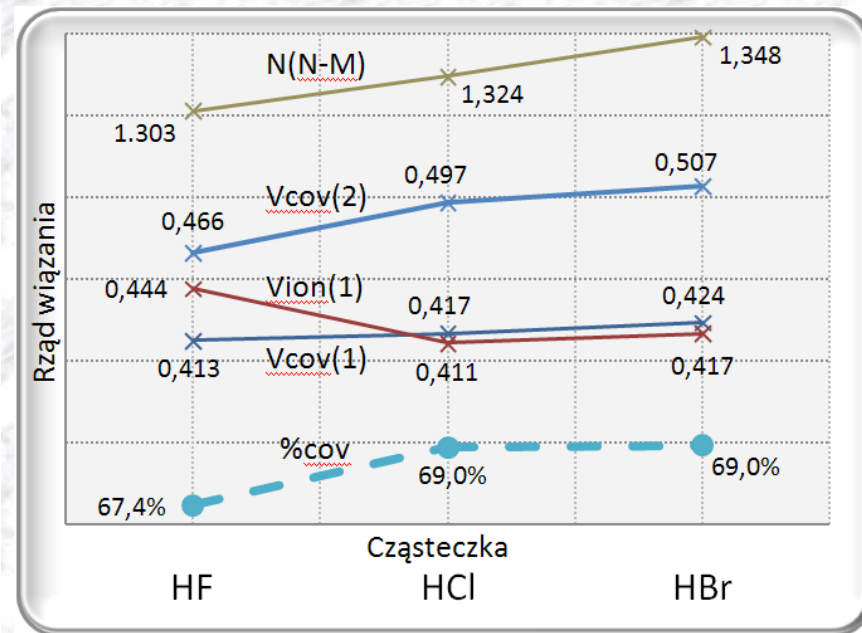
## Charakter wiązania H-X dla X = F, Cl, Br, I

Obliczenia w bazie 3-21G

### Entropowe indeksy rzędów wiązań



### Różnicowe indeksy rzędów wiązań

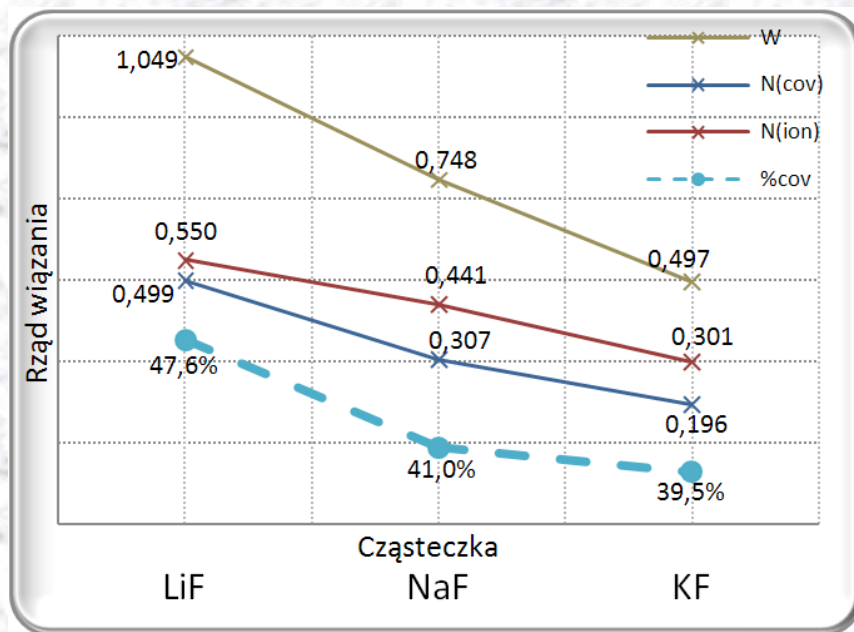


# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

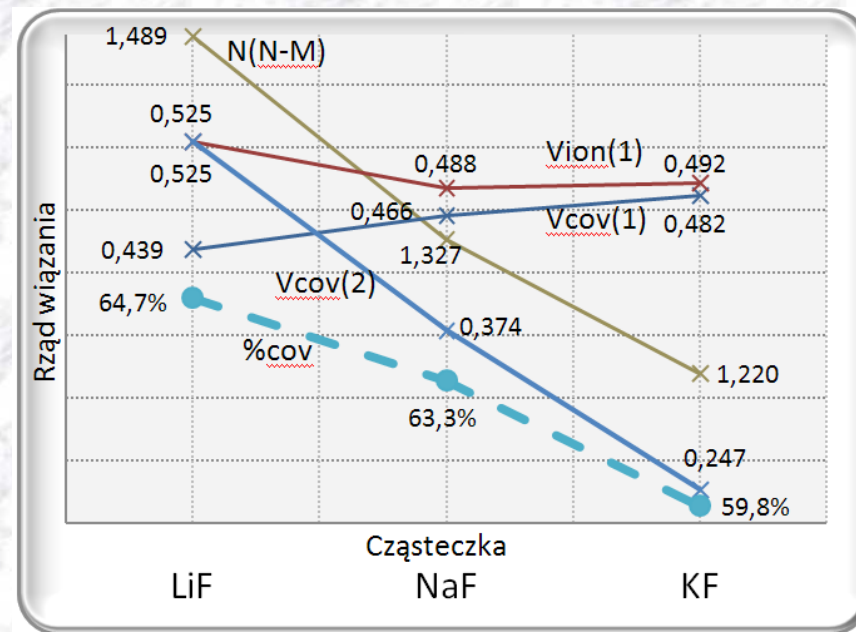
## Charakter wiązania Me-F dla Me = Li, Na, K

Obliczenia w bazie 3-21G

Entropowe indeksy rzędów wiązań



Różnicowe indeksy rzędów wiązań

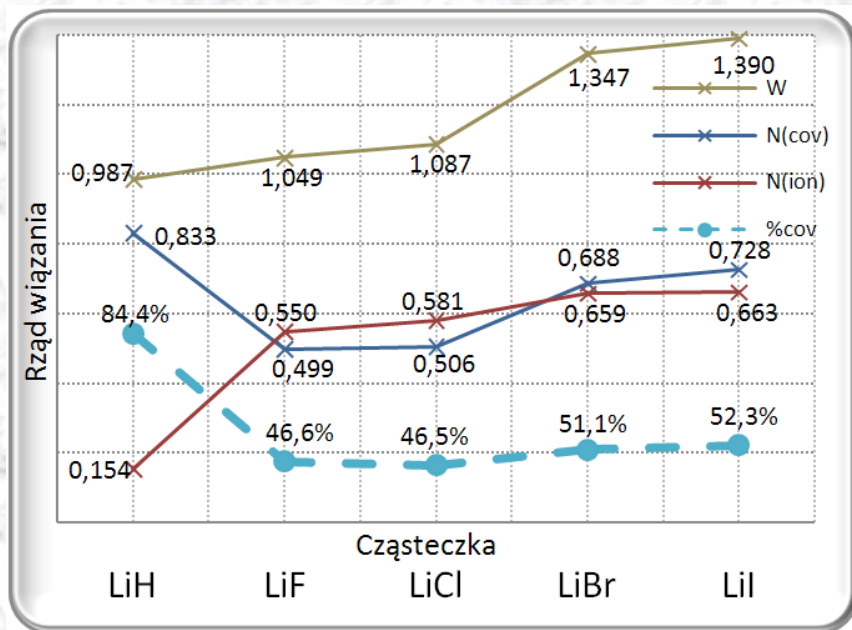


# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

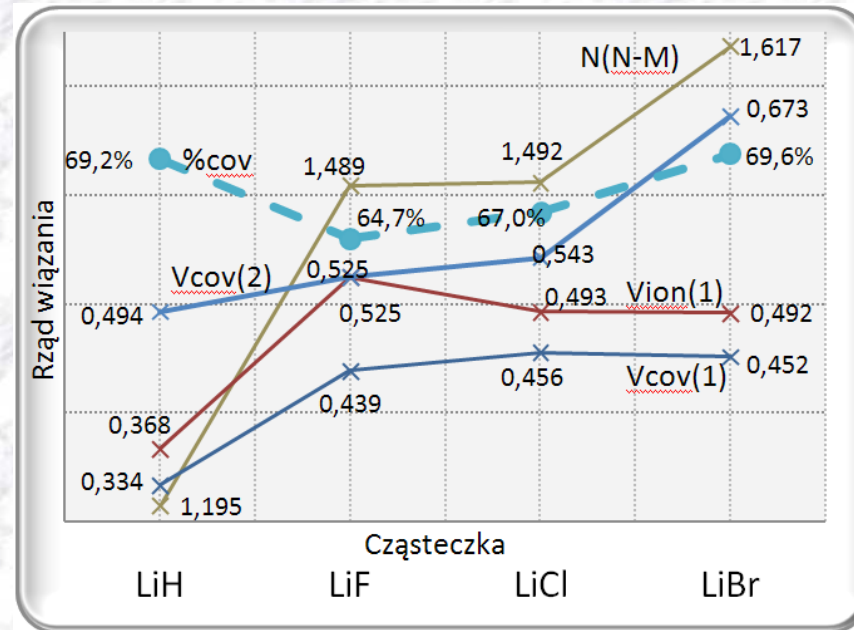
## Charakter wiązania Li-X dla X = F, Cl, Br, I

Obliczenia w bazie 3-21G

Entropowe indeksy rzędów wiązań



Różnicowe indeksy rzędów wiązań

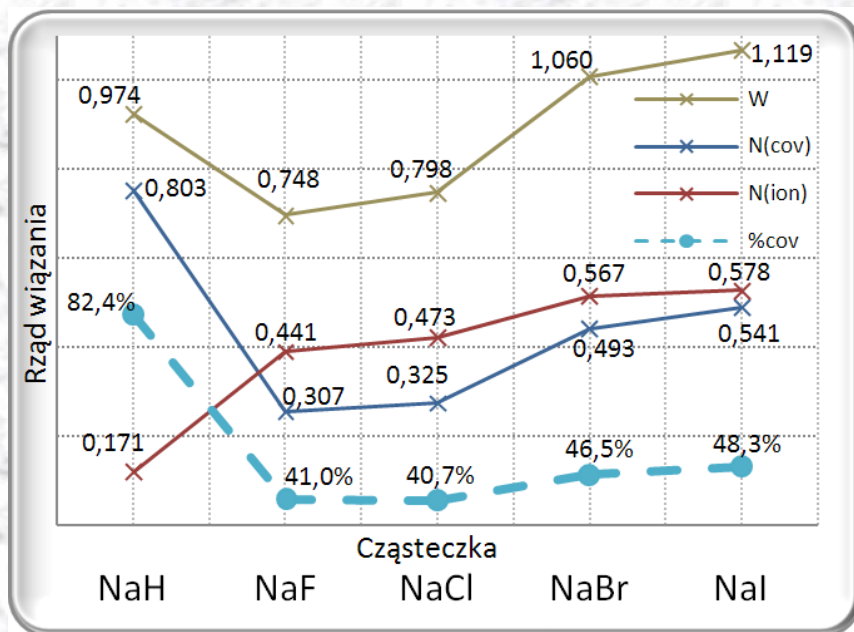


# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

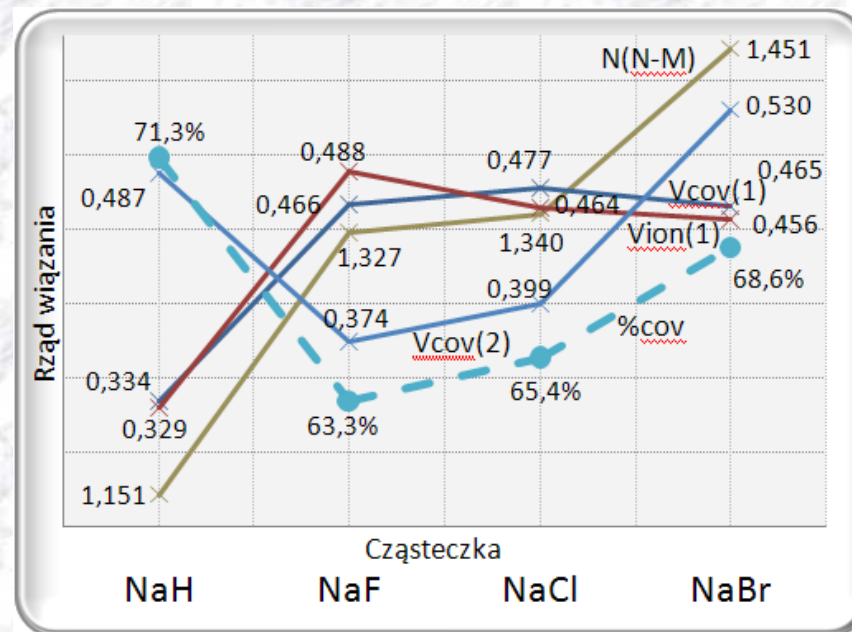
## Charakter wiązania Na-X dla X = F, Cl, Br, I

Obliczenia w bazie 3-21G

Entropowe indeksy rzędów wiązań

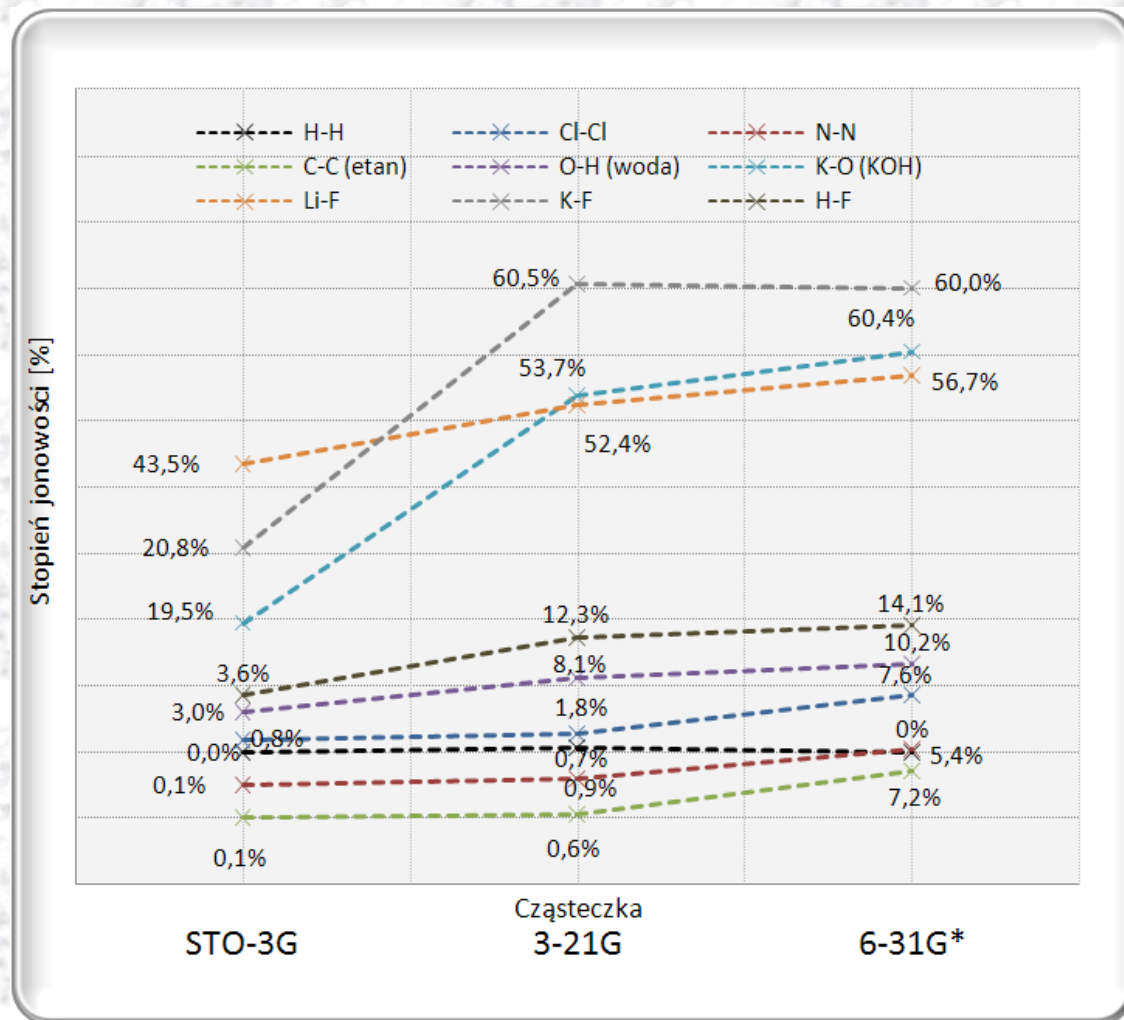


Różnicowe indeksy rzędów wiązań



# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

## Wpływ bazy na stopień jonowości wiązania

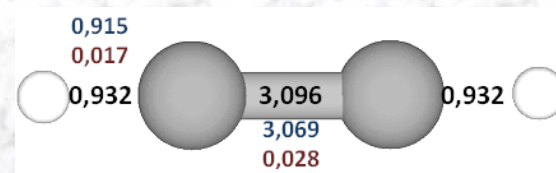
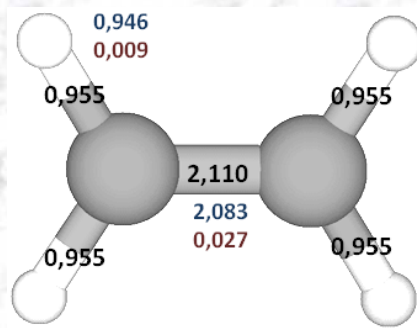
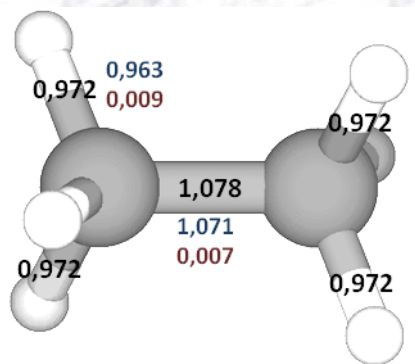


# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

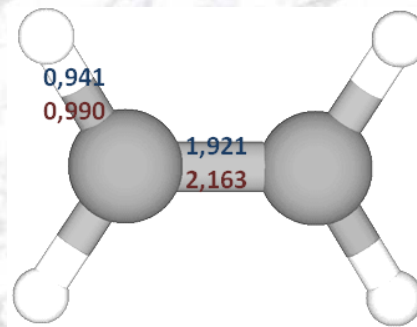
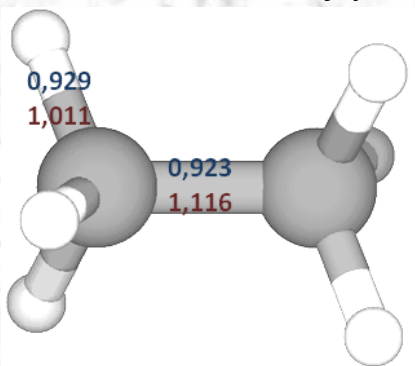
## Rzędy wiązań w etanie, etylenie i acetylenie

Obliczenia w bazie 3-21G

Entropowe indeksy rzędów wiązań (**kowalencyjność**, **jonowość**)



Rzędy wiązań Nalewajskiego - Mrozka (**czzerwony**) i Mayera (**niebieski**)

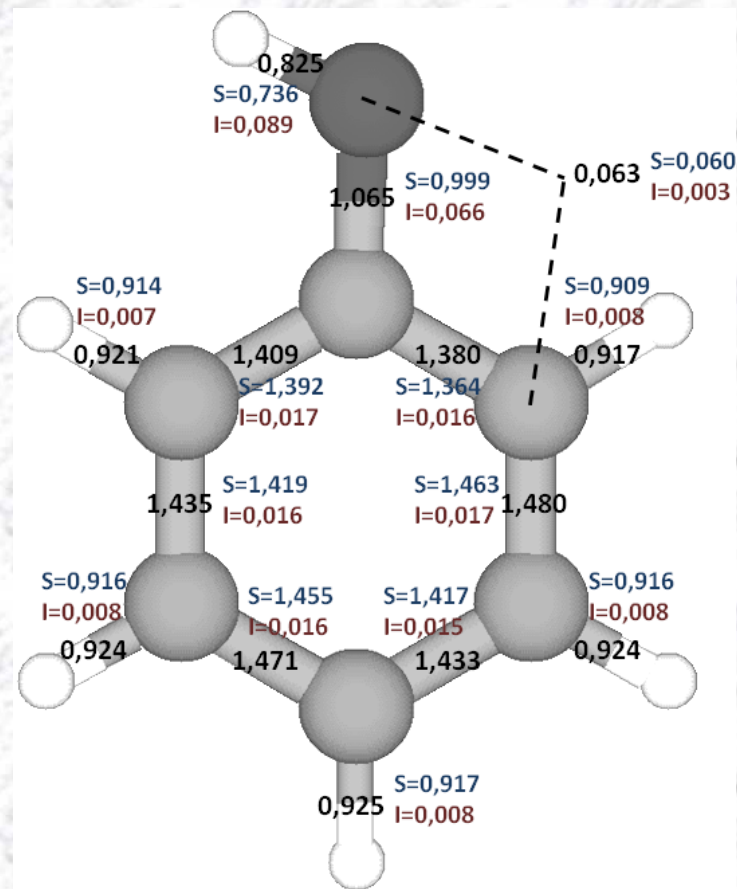
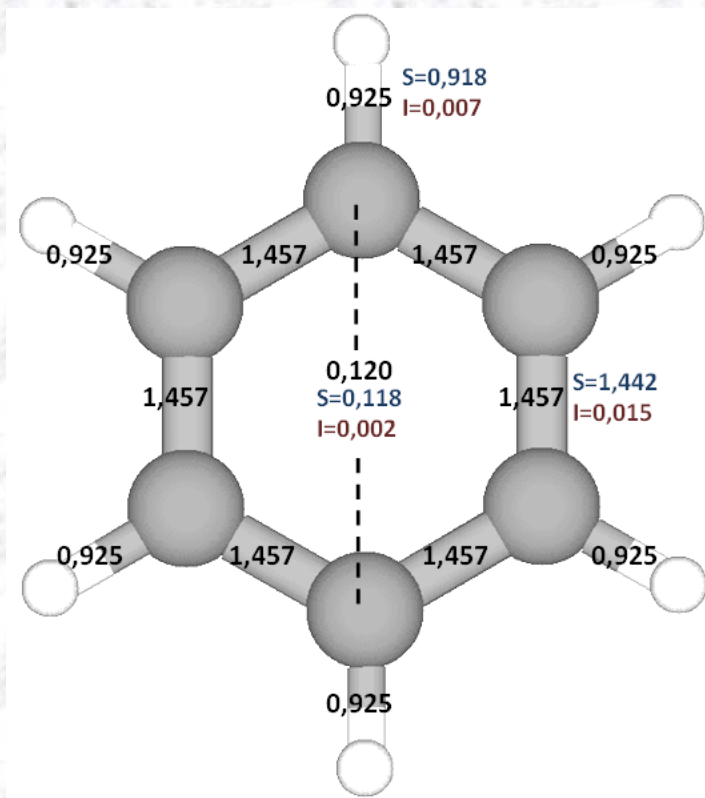


# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

## Rzędy wiązań w benzenie i fenolu

Obliczenia w bazie 3-21G

Entropowe indeksy rzędów wiązań (**kowalencyjność**, **jonowość**)



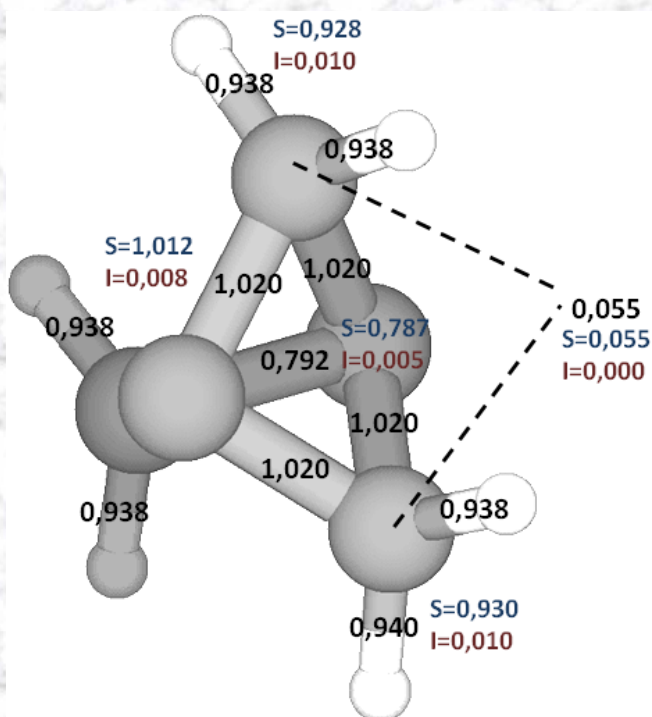


# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

## Rzędy wiązań w propelanach

Obliczenia w bazie 3-21G

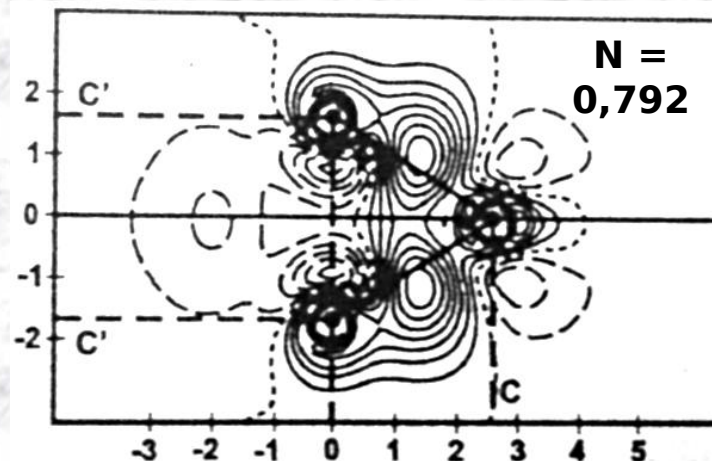
Entropowe indeksy rzędów wiązań  
(**kowalencyjność**, **jonowość**)



Propelan[1.1.1]

Odległość informacyjna Kullbacka-Leiblera

$$\Delta S_{KL}(B|A) = - \int P_B(x) \log \frac{P_B(x)}{P_A(x)} dx$$



Mapa zaczerpnięta z pracy doktorskiej dr E. Broniatowskiej. Obliczenia DFT prowadzone przy użyciu potencjału LDA, geometrie optymalizowane w bazie 3-21G metodą UHF.

Propelan[1.1.1]

# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

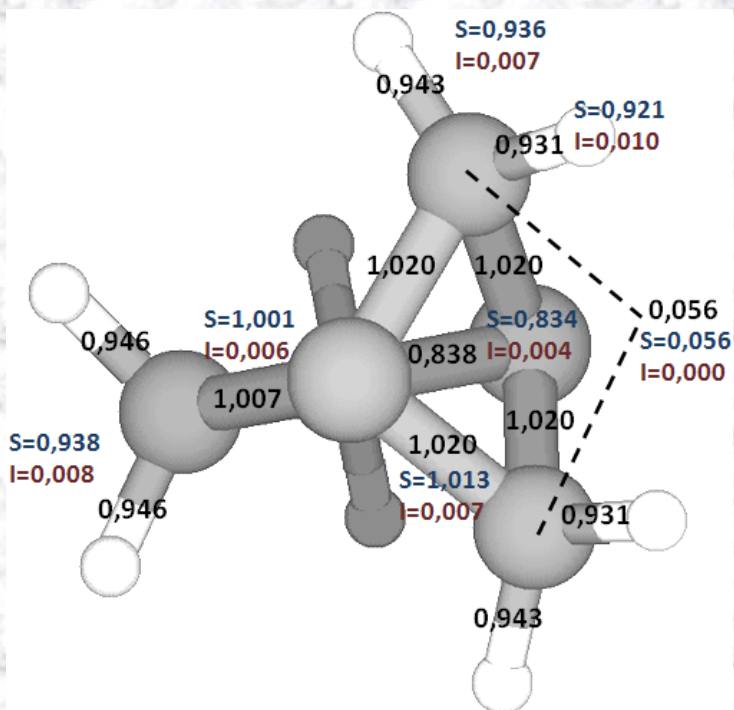
## Rzędy wiązań w propelanach

Obliczenia w bazie 3-21G

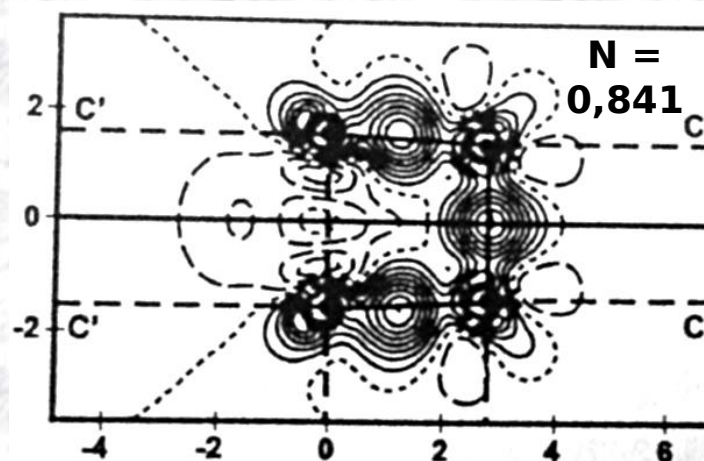
Entropowe indeksy rzędów wiązań  
(**kowalencyjność**, **jonowość**)

Odległość informacyjna Kullbacka-Leiblera

$$\Delta S_{KL}(B|A) = - \int P_B(x) \log \frac{P_B(x)}{P_A(x)} dx$$



Propelan[2.1.1]



Mapa zaczerpnięta z pracy doktorskiej dr E. Broniatowskiej. Obliczenia DFT prowadzone przy użyciu potencjału LDA, geometrie optymalizowane w bazie 3-21G metodą UHF.

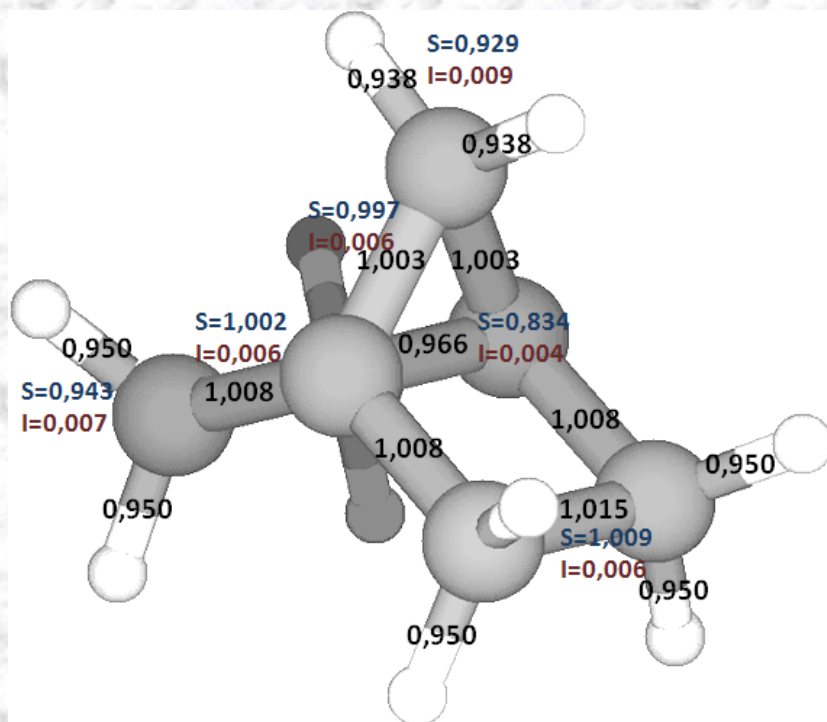
Propelan[2.1.1]

# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

## Rzędy wiązań w propelanach

Obliczenia w bazie 3-21G

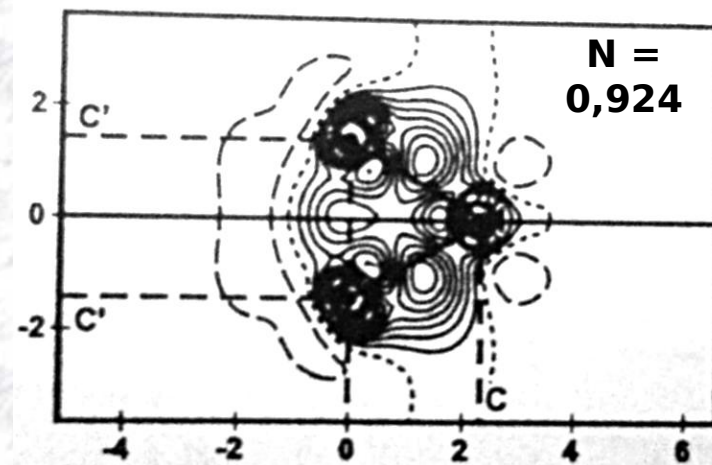
Entropowe indeksy rzędów wiązań  
(kowalencyjność, jonowość)



Propelan[2.2.1]

Odległość informacyjna Kullbacka-Leiblera

$$\Delta s_{KL}(B|A) = - \int P_B(x) \log \frac{P_B(x)}{P_A(x)} dx$$



Mapa zaczerpnięta z pracy doktorskiej dr E. Broniatowskiej. Obliczenia DFT prowadzone przy użyciu potencjału LDA, geometrie optymalizowane w bazie 3-21G metodą UHF.

Propelan[2.2.1]

# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

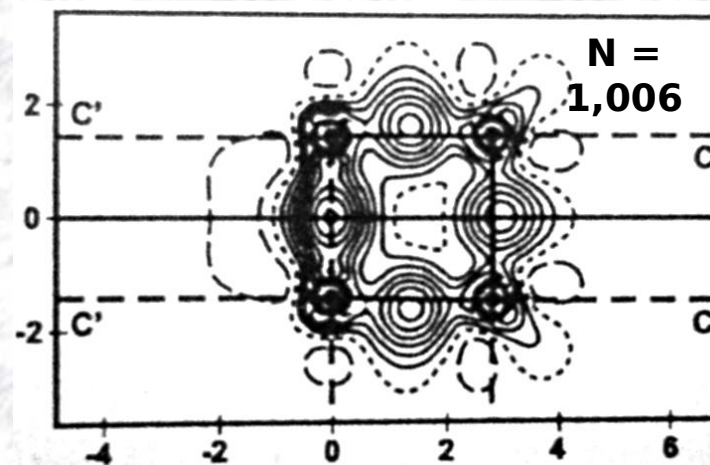
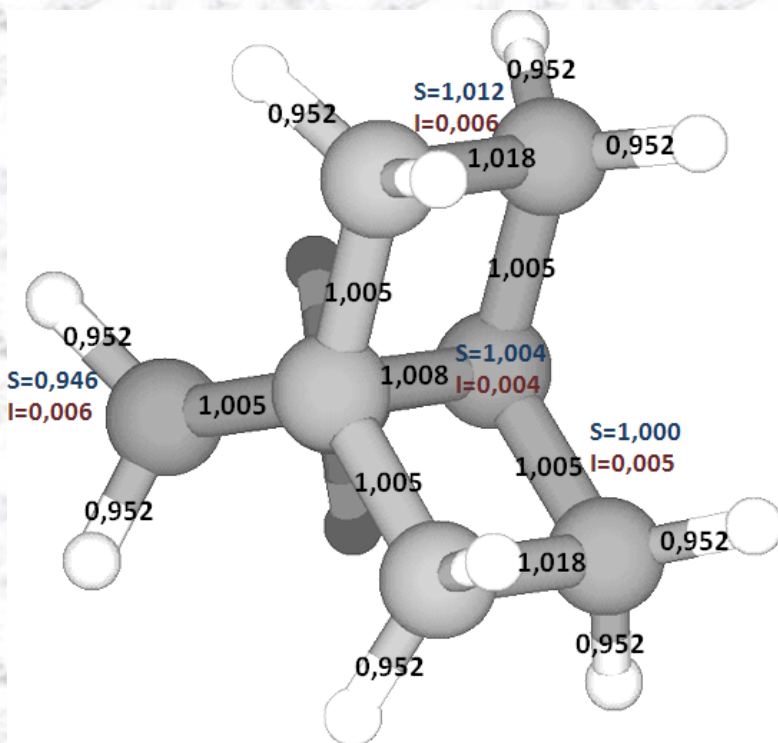
## Rzędy wiązań w propelanach

Obliczenia w bazie 3-21G

Entropowe indeksy rzędów wiązań  
(**kowalencyjność**, **jonowość**)

Odległość informacyjna Kullbacka-Leiblera

$$\Delta S_{KL}(B|A) = - \int P_B(x) \log \frac{P_B(x)}{P_A(x)} dx$$



Propelan[2.2.2]

Propelan[2.2.2]

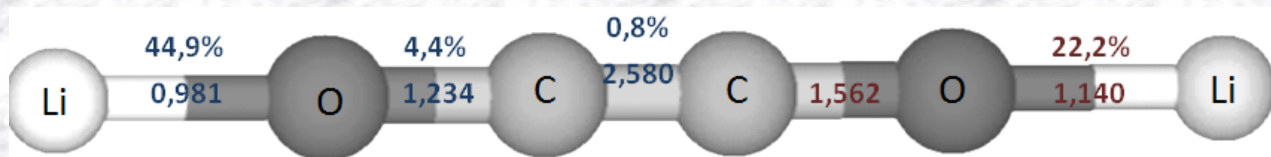
Mapa zaczerpnięta z pracy doktorskiej dr E. Broniatowskiej. Obliczenia DFT prowadzone przy użyciu potencjału LDA, geometrie optymalizowane w bazie 3-21G metodą UHF.

# Wyniki obliczeń metodą RHF dla wybranych molekuł

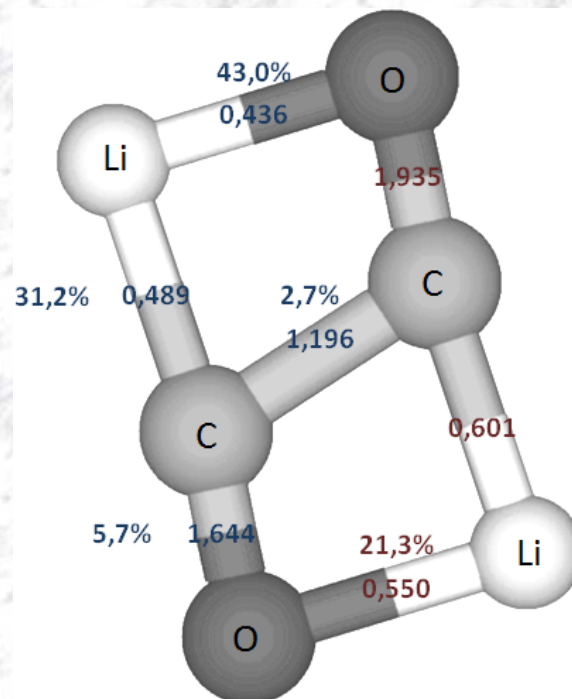
## Stopień jonowości wiązań w $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_2$

Obliczenia w bazie 3-21G

Forma liniowa



Forma cykliczna



4

Wnioski i plany

## Wnioski :

- wyniki zgodne z intuicją chemiczną
- prostota interpretacyjna i implementacyjna metody
- niewielki koszt obliczeniowy
- oparta na 1-elektronowej macierzy gęstości
- brak jawnie zdefiniowanej promolekuły referencyjnej
- zgodność trendów zmian wartości z momentem dipolowym

## Plany :

- przetestowanie większej grupy molekuł
- kompleksowa analiza porównawcza