

## O WIĄZANIU CHEMICZNYM INACZEJ ON THE CHEMICAL BOND DIFFERENTLY

**Roman F. Nalewajski<sup>†</sup>**

*Zakład Chemii Teoretycznej im. K. Gumińskiego, Wydział Chemii,  
Uniwersytet Jagielloński  
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków  
e-mail: nalewajs@chemia.uj.edu.pl*

---

Abstract

Streszczenie

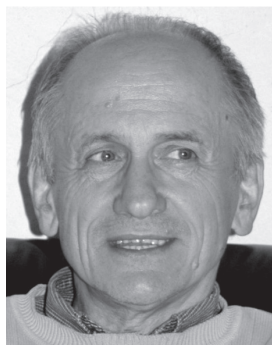
Wprowadzenie

1. Wybrane pojęcia teorii informacji
2. Gęstość elektronowa nośnikiem informacji o strukturze wiązań chemicznych
3. Zastosowania gęstości nieaddytywnej informacji Fishera w lokalizacji elektronów i wiązań chemicznych
4. Orbitalna teoria komunikacyjna wiązania chemicznego
5. Informacyjne krotności wiązań oraz ich składowych
6. Bezpośrednie i pośrednie oddziaływania chemiczne

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---



**Roman Franciszek Nalewajski** urodził się w Gdyni (1947 r.). W roku 1970 z wyróżnieniem zakończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, gdzie pod opieką prof. dra hab. Włodzimierza Libusia wykonywał pracę magisterską. W roku 1974 doktoryzował się na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, wykonując pracę pod kierownictwem prof. dra hab. Alojzego Gołębiewskiego, a następnie w 1979 r. uzyskał stopień doktora habilitowanego w zakresie chemii teoretycznej. Zasadnicze, z jego ponad dwustu prac naukowych, dotyczą ważnych zagadnień pojęciowych

i metodologicznych chemii kwantowej, teorii funkcjonałów gęstości i teorii informacji, wraz z zastosowaniami do problemów struktury elektronowej i reaktywności układów molekularnych oraz katalizy. Był redaktorem czterech tomów (180–183) periodyku *Topics in Current Chemistry* poświęconych teorii funkcjonałów gęstości, *Density Functional Theory I–IV* (Springer, Berlin, 1996). Jest autorem czterech monografii naukowych w języku angielskim: *Charge Sensitivity Approach to Electronic Structure and Chemical Reactivity* (Singapore, 1997), *Information Theory of Molecular Systems* (Elsevier, Amsterdam, 2006), *Information Origins of the Chemical Bond* (NOVA, New York, 2010); *Perspectives in Electronic Structure Theory* (Springer-Verlag, Heidelberg, 2011), oraz akademickiego podręcznika chemii kwantowej w języku polskim: *Podstawy i metody chemii kwantowej – wykłady* (PWN, Warszawa, 2001).

Jego działalność dydaktyczna na UJ została uhonorowana w 1998 r. Medalem Komisji Edukacji Narodowej a osiągnięcia naukowe wyróżniono kilkunastoma nagrodami resortowymi oraz Laurem Jagiellońskim. Staże i ważniejsze wizyty naukowe jakie odbywał w wielu ośrodkach zagranicznych obejmują: Uniwersytet Północnej Karoliny w Chapel Hill, Uniwersytet Waterloo, Uniwersytet Teksaski w Austin, Uniwersytet Oksfordzki, Uniwersytety w Hanowerze, Heidelbergu i Bochum, Uniwersytet Coimbry, Katolicki Uniwersytet Leuven, Wolny Uniwersytet w Brukseli, Uniwersytety w Genewie i Fryburgu oraz CINVESTAV w Meksyku.

## ABSTRACT

Alternative probes of the molecular electronic and bond structure recently derived in the Information-Theory (IT) are surveyed. The electron redistribution accompanying the bond formation, from the (molecularly placed) free atoms of the *promolecule* to the bonded *Atoms-in-Molecules* (AIM), generates the associated displacements in alternative measures of the information content of electronic probabilities. It is shown that these information densities represent sensitive probes into the entropic origins and the structure/multiplicity of chemical bonds. Local displacements in the molecular Shannon entropy and the missing information (entropy deficiency) relative to the promolecular reference provide efficient tools for detecting/localizing the chemical bonds and monitoring the promotion/hybridization changes the bonded atoms undergo in the molecular environment. The distribution of the negative *non-additive* Fisher information in the *Atomic Orbital* (AO) resolution similarly generates the “*Contra-Gradient*” (CG) probe for localizing the bonding regions in molecules. Illustrative applications of these novel IT tools in exploring the electronic structure and patterns of chemical bonds in typical molecules are reported.

The *Orbital Communication Theory* (OCT) of the chemical bond is introduced. It can be used to explore both the overall/localized bond-orders and their covalent/ionic composition. In this description the molecule is treated as the information system which propagates the probabilities (“signals”) of the underlying AO “events” of the electron allocations to basis functions. This molecular communication network generates the entropic measures of the chemical bond multiplicity and its covalent (communication noise) and ionic (information flow) components for both the molecule as a whole and its diatomic fragments. The conditional probabilities of this information scattering throughout the molecule or the subsystems of interest are generated from the superposition principle of quantum mechanics, applied in the *bonding subspace* of the molecule determined by the system occupied *Molecular Orbitals* (MO). They are proportional to the squares of the corresponding elements of the *first-order* density matrix, also known in the standard SCF LCAOMO MO theory as the *Charge-and-Bond-Order* (CBO) matrix, which are related to the quadratic (Wiberg) index of the chemical bond multiplicity. OCT uses the standard IT descriptors of the molecular information channel to characterize the scattering of electron probabilities throughout the communication network via to the system chemical bonds: the average *conditional-entropy* of the molecular “output” distribution given the molecular “input” signal measures the channel communication-noise due to electron delocalization and reflects the overall IT-*covalency* in the molecule, while the complementary descriptor of the network *mutual-information* (information-capacity) in the promolecular “input” and molecular “output” determines the system IT-*ionicity*.

---

---

The diatomic bond multiplicities from OCT reproduce the Wiberg bond-order in diatomic molecules and generate efficient tools for indexing the connectivities between AIM, at the same time providing an adequate representation of the bond differentiation known from intuitive chemical considerations.

It is argued that the chemical bond concept embodies all dependencies between AO used to construct the bonding subspace of the molecule. The interaction between the specified pair of AO in the molecule thus exhibits both of the *direct* and *indirect* sources: the former results from the constructive interference between the two basis functions, while the latter have their roots in the *implicit* dependencies between the given basis functions through their dependence upon remaining AO in the molecular bonding subspace, due to their joint participation in the chemical bond system. Therefore, the indirect (through-*bridge*) contributions complement the familiar direct (through-*space*) bonds in the resultant pattern of the bond multiplicities in molecules. These implicit bond components, realized *via* AO intermediates, can be probed using both the “quadratic” bond orders of Wiberg and the associated IT descriptors of the cascade communications between AO. The explicit and implicit dependencies between basis functions in the bonding subspace can be both expressed in terms of the relevant elements of the molecular CBO matrix. The conditional probabilities of the direct and bridge (cascade) propagations of electronic probabilities between AO then determine in OCT the associated IT descriptors of these interactions. Representative results from the Hückel theory for illustrative  $\pi$ -electron systems (benzene, butadiene and linear polyenes) and from the standard Hartree-Fock (RHF) and Kohn-Sham (KS) calculations on butadiene, benzene and selected linear polymers are discussed. The resultant bond indices, combining the direct and indirect multiplicity contributions, are shown to generate a more balanced bonding perspective, compared to that resulting from the direct (Wiberg) bond-order approach. As illustrated for linear polymers, the direct bonding can be realized at relatively short distances, while the indirect mechanism effectively extends this range to more distant neighbors in the polymer chain.

**Key words:** chemical bond, entropic bond multiplicities, localization criteria for electrons and chemical bonds, molecular communication channel, non-additive Fisher information, orbital communication theory, quadratic bond orders, indirect bonding mechanism, information theory

**Słowa kluczowe:** entropowe krotności wiązań, kryteria lokalizacji elektronów i wiązań chemicznych, kwadratowe rzędy wiązań, molekularny układ komunikacyjny, nieaddytywna informacja Fishera, orbitalna teoria komunikacyjna, pośredni mechanizm wiązań, teoria informacji, wiązanie chemiczne

## STRESZCZENIE

Artykuł podsumowuje alternatywne detektory struktury elektronowej i wiązań chemicznych cząsteczek niedawno sformułowane w ramach *teorii informacji* (IT). Redystrybucja elektronów towarzysząca tworzeniu wiązań, od wolnych atomów *promolekuły* (w pozycjach molekularnych) do związanych *atomów cząsteczki* (AIM), generuje stowarzyszone zmiany w rozkładach alternatywnych miar zawartości informacji w prawdopodobieństwach elektronowych. Te gęstości informacji stanowią czułe próbniki entropowej genezy oraz struktury/krotności wiązań chemicznych. Pokazano, że lokalne zmiany w molekularnej entropii Shannona i utraconej informacji (brakującej entropii) względem odniesienia promolekularnego dostarczają efektywnych narzędzi do wykrywania/lokalizowania wiązań chemicznych i monitorowania zmian w promocii/hybrydyzacji atomów związanych w otoczeniu molekularnym. Gęstość ujemnej *nieaddytywnej* informacji Fishera w rozdzielczości *orbitali atomowych* (AO) podobnie generuje kryterium *kontragradiencji* (CG) efektywnej lokalizacji obszarów wiążących w układach molekularnych. Przedstawione będą ilustracyjne zastosowania tych nowych narzędzi w eksploracji struktury elektronowej i sieci wiązań chemicznych w wybranych cząsteczkach.

Wprowadzona zostanie *orbitalna teoria komunikacyjna* (OCT) wiązania chemicznego, która może być zastosowana zarówno do rozpoznania sumarycznych/zlokalizowanych rzędów wiązań jak też ich charakteru kowalencyjno-jonowego. W tym opisie cząsteczka jest traktowana jako układ informacyjny, w którym propagowane są prawdopodobieństwa („sygnały”) odpowiednich zdarzeń przynależności elektronów do funkcji bazowych. Ta molekularna sieć komunikacyjna generuje entropowe miary krotności wiązania chemicznego oraz jego komponent, kowalencyjnej (szumu komunikacyjnego) i jonowej (przepływu informacji), zarówno dla cząsteczki jako całości oraz jej fragmentów dwuatomowych. Prawdopodobieństwa warunkowe wyznaczające to rozpraszanie informacji w cząsteczce lub jej wybranych fragmentach określa zasada superpozycji stanów mechaniki kwantowej zastosowana do *podprzestrzeni wiązań chemicznych* cząsteczki wyznaczonej przez jej zajęte *orbitale molekularne* (MO). Te prawdopodobieństwa są proporcjonalne do kwadratów odpowiednich elementów macierzy gęstości, w standardowej teorii SCF LCAO MO znanej także pod nazwą macierzy *ładunków i rzędów wiązań* (CBO), związanych z indeksem Wiberga mierzącym krotność wiązania chemicznego. OCT stosuje typowe dla IT deskryptory rozpraszania prawdopodobieństw elektronowych w sieci komunikacyjnej generowanej przez wiązania chemiczne cząsteczki: *średnia entropia warunkowa* (molekularnego) „wyjścia” przy zadanym (molekularnym) „wejściu” mierzy szum komunikacyjny kanału na skutek delokalizacji elektronów, tym samym odzwierciedlając (w bitach) kowalencję wiązań chemicznych cząsteczki, podczas gdy komplementarny indeks *wzajemnej informacji* (promolekularnego) „wejścia” i molekularnego „wyjścia” (informacyjnej przepustowości) kanału wyznacza ich łączną jonowość.

Przedstawiona zostanie argumentacja poglądu, że pojęcie wiązania chemicznego obejmuje *wszystkie* typy wzajemnych zależności między AO użytymi do reprezentacji podprzestrzeni wiązań chemicznych cząsteczki. W takiej uogólnionej perspektywie oddziaływanie między zadaną parą AO w układzie molekularnym obejmuje zarówno *źródła bezpośrednie*, od konstruktywnej interferencji zadanej pary AO w MO, oraz *pośrednie*, od uwikłanych zależności między tą parą AO w molekularnej podprzestrzeni wiązań chemicznych poprzez pozostałe funkcje bazy na skutek ich jednoczesnego uczestnictwa we wszystkich wiązaniach chemicznych układu. Tak więc przyczynki pośrednie (poprzez „mostek” orbitalny) uzupełniają znane wkłady bezpośrednie (poprzez „przestrzeń”) w wypadkowych miarach krotności wiązań chemicznych molekuł. Miary tych *uwikłanych* składowych wiązania chemicznego, realizowanych przez orbitalnych pośredników, można wyznaczyć zarówno w teorii SCF MO, stosując zmodyfikowane indeksy Wiberga, oraz w IT – poprzez entropowe deskryptory pośrednich (kaskadowych) systemów komunikacji. Jawne (bezpośrednie) i uwikłane (pośrednie) zależności między funkcjami bazy w podprzestrzeni wiązań chemicznych cząsteczki można wyrazić przez odpowiednie elementy macierzy CBO. Związane z nimi prawdopodobieństwa warunkowe, definiujące bezpośrednią i mostkową (kaskadową) propagację prawdopodobieństw elektronowych między AO, wyznaczają w ramach OCT odpowiednie deskryptory IT tych oddziaływań. Przedyskutowane zostaną ilustracyjne rezultaty otrzymane z teorii Hückela i obliczeń metodą Hartree-Focka (RHF) dla wybranych układów  $\pi$ -elektronowych oraz ze standardowych obliczeń SCF MO i Kohna-Shama (KS) dla butadienu, benzenu i reprezentacyjnych polimerów. Wypadkowe indeksy wiązań, łączące bezpośrednie i pośrednie przyczynki ich krotności, dają bardziej zrównoważoną perspektywę rozkładu wiązań w porównaniu do bardziej dychotomicznego obrazu wynikającego z oryginalnego ujęcia Wiberga, opartego wyłącznie na składowej bezpośredniej. Przykład liniowych polimerów demonstruje, że w przeciwieństwie do wiązań bezpośrednich, które mogą powstawać jedynie między wzajemnie nakładającymi się orbitalami na stosunkowo niewielkich odległościach, mechanizm pośredni efektywnie wydłuża ten zasięg na dalszych sąsiadów łańcucha polimeru.

## WPROWADZENIE

W chemii zrozumienie/interpretacja struktury elektronowej cząsteczek oraz ich preferencji w reakcjach chemicznych wymaga przetworzenia znanych molekularnych rozkładów elektronowych, wyznaczonych teoretycznie lub na drodze eksperymentalnej, w hipotezy sformułowane w języku takich intuicyjnych pojęć jak atomy związane, grupy funkcyjne, reagenty oraz wiązania chemiczne wyznaczające sieć połączeń *atomów-w-cząsteczce* (AIM). Chemia jest rzeczywiście nauką o otwartych podukładach, które w dużym stopniu zachowują swoją tożsamość w różnych otoczeniach molekularnych. Dla zadanego stanu cząsteczki jako całości definicja takich niezmienników w mechanice kwantowej nie jest precyzyjna, ponieważ takie pojęcia

chemiczne jak atomy związane i wiązania chemiczne nie są jednoznacznie określone przez odpowiadające im operatory (observable). Tak więc różne kryteria podziału molekularnej gęstości elektronowej prowadzą do różnych definicji atomów związanych a różne detektory wiązań chemicznych oraz miary ich krotkości dają niekiedy sprzeczne diagnozy *chemicznej* struktury elektronowej. Te ważne dla chemii pojęcia ostatecznie należą do kategorii *noumenonów* Kanta. Kluczowym dla teorii chemii jest więc taki sposób ich wyznaczania, który zapewniłby maksymalną obiektywność tych pojęć oraz spełnienie przez nie podstawowych zależności, np. zrównania elektroujemności wzajemnie otwartych, równowagowych części składowych cząsteczki itp. Poza tym atomowe fragmenty w „promowanych” stanach walencyjnych w cząsteczce powinny być jak najmniej zdeformowane, głównie w ich sferze walencyjnej, w porównaniu do atomów izolowanych.

Reprezentacja entropii informacji, komplementarna do reprezentacji energii mechaniki kwantowej, zapewnia w pełni nieuprzedzony charakter definicji szeregu semantycznie „nieostrych”, intuicyjnych pojęć chemii, np. fragmentów molekularnych dla określonego zespołu więzów i odniesień zadanych przez właściwą rozdzielczość rozkładów elektronowych i charakter opisywanego procesu fizycznego. Rzeczywiście, pojęcia i techniki *teorii informacji* (IT) [1–15] w ujęciu Fishera [1–3] i Shannona [4, 5] stanowią solidną podstawę bardziej obiektywnej interpretacji *chemicznej* molekularnych gęstości elektronowych, która daje głębsze zrozumienie stanów atomów związanych oraz krotkości i charakteru łączących je wiązań chemicznych, np. [13–15]. Celowo zawężony zakres niniejszego przeglądu do prac własnych Autora z tej dziedziny nie obejmuje wielu innych ciekawych zastosowań IT w chemii, fizyce i biologii, np. [12–33], które wymagałyby oddzielnych opracowań monograficznych.

Kluczową rolę w tym ujęciu odgrywają entropowe zasady wariacyjne IT, które w zastosowaniach do interpretacji struktury elektronowej [13–15] zawierają często odniesienia do atomów izolowanych oraz właściwe więzy nałożone na proces optymalizacji elektronowych gęstości podukładów, których optymalne rozkłady muszą dokładnie odtwarzać znaną dystrubucję elektronów w cząsteczce i spełniać wymagane warunki fizyczne. IT pozwala sformułować atrakcyjną, *entropowo/informacyjną* interpretację struktury elektronowej cząsteczek oraz ich fragmentów, np. [12–15], dostarczając niezbędnych narzędzi do interpretacji struktur i procesów na poziomie molekularnym. Wykorzystanie teorii informacji w interpretacji struktury elektronowej układów molekularnych, główny cel niniejszego przeglądu, jest w duchu znanej obserwacji Wignera, często cytowanej przez Kohna, że naukowe wyjaśnienie zjawiska wymaga jednoczesnego zrozumienia z kilku *różnych* punktów widzenia. Teoria informacji dostarcza takiego alternatywnego podejścia do wielu klasycznych zagadnień chemii. Komplementarne perspektywy IT, *teorii funkcjonalów gęstości* (DFT) i tradycyjnej chemii kwantowej dają razem głębszy wgląd w genezę wiązania chemicznego, które – parafrazując sławny cytat z Becketta – jest jednym ze starych, dobrych problemów, które nigdy nie odchodzą.

Głównym przedmiotem tego przeglądu są własne badania Autora po roku 2000 nad wykorzystaniem IT w rozpoznaniu własności atomów związanych oraz struktury/lokalizacji wiązań chemicznych [13–15, 34–92]. Ich motywem przewodnim są molekularne prawdopodobieństwa lub gęstości elektronowe jako nośniki i źródła informacji o strukturze elektronowej cząsteczek oraz ich podukładów, w tym o sieci wiązań chemicznych. Podstawowe twierdzenia teorii funkcjonalów gęstości (DFT) [93, 94] (nagroda Nobla w dziedzinie chemii w 1989 r. dla Kohna) głoszą, że gęstość elektronowa niezdegenerowanego stanu podstawowego zawiera pełną informację o stanie kwantowo-mechanicznym cząsteczki. Istotnie, podstawowe równania mechaniki kwantowej można wyprowadzić z fizycznych zasad wariacyjnych IT stosując lokalną (gradientową) miarę informacji (Fishera), np. [12, 14, 15, 70]. Pojawia się więc zasadnicze pytanie: jak stosując zasady i techniki IT wyekstrahować ze znanych molekularnych rozkładów elektronowych i macierzy CBO takie pojęcia chemiczne jak atomy związane, krotności wiązań chemicznych w cząsteczce jako całości i jej podukładach, ich składniki kowalencyjne i jonowe, oraz kryteria reaktywności chemicznej? Odpowiedź na nie miały cytowane badania Autora i współpracowników z ostatniego dziesięciolecia.



Prof. Walter Kohn w dworku Uniwersytetu Jagiellońskiego w Modlnicy,  
po symposium „Thirty Years of Density Functional Theory”, Kraków 1994 r.  
Prof. Walter Kohn at the Modlnica estate of the Jagiellonian University,  
after the Symposium „Thirty Years of Density Functional Theory”, Cracow 1994

Okazało się, że takie pojęcia jak *odległość informacyjna*, *entropia warunkowa* i *wzajemna informacja*, które stosowane są w statystyce matematycznej do porównywania zależnych rozkładów prawdopodobieństw, mogą stanowić obiektywne miary pojęć, które chemicy stosują w swoich hipotezach struktury elektronowej i mechanizmów reakcji. Odnosi się to do szerokiego zakresu zagadnień, np. samej definicji



równowagowych podukładów [12–15, 34, 37–39, 43, 44, 47, 53, 58, 65, 77] oraz łączącej je sieci wiązań chemicznych [12–15, 35, 40, 49–52, 54–56, 60, 63, 66–68, 73–75, 78–92], podobieństwa molekularnego [76] oraz ogólnych zasad i reguł chemii [45, 46, 48, 64]. Szczególną rolę w tym nowym ujęciu odgrywa *komunikacyjna teoria wiązania chemicznego* [12–15, 35, 73–75, 79–92], w której atomy związane przekazują między sobą informację zawartą w rozkładzie elektronowym poprzez system (zdelokalizowanych) wiązań chemicznych cząsteczki. Na przykład, pojęcie *odległości informacyjnej* (entropii „krzyżowej”, brakującej entropii) Kullbacka-Leiblera [6, 8] wyznacza naturalną miarę podobieństwa molekularnego, co z powodzeniem można wykorzystać do uzasadnienia [12] intuicyjnej zasady Hirshfelda [95] rozkładu molekularnej gęstości elektronowej na tzw. atomy „giełdowe” szeroko stosowane w kryształochemii, w ilościowym sformułowaniu [48] jakościowego postulatu Hammonda [96] teorii reaktywności chemicznej, oraz w monitorowaniu „promocji” i relaksacji atomów związanych w otoczeniu molekularnym [12–15].

Ogólna zasada wariacyjna teorii informacji, w której wyznacza się ekstremum wybranej miary informacji uzupełnionej o zadane odniesienia i więzy warunków fizycznych, tzw. *zasada ekstremalnej informacji fizycznej* [12, 45] może być celowo adaptowana do konkretnych potrzeb interpretacyjnych, dając szerokie pole zastosowań w teorii struktury elektronowej. Optymalizowane w nich rozkłady prawdopodobieństw absorbują w sposób maksymalnie obiektywnie informację fizyczną zawartą w nałożonych więzach, wykazując jednocześnie maksymalne podobieństwo „informacyjne” do zadanych rozkładów referencyjnych, np. gęstości atomów izolowanych. Teoria informacji wprowadza entropowy poziom związków przyczynowych w fizycznej interpretacji przemian atomów w cząsteczce, dając głębsze zrozumienie informacyjnej genezy wiązania chemicznego, interpretację przemian atomów związanych, oraz dostarczając nowych miar krotności wiązania w ramach teorii, w której układ molekularny jest traktowany jako kanał „komunikacyjny”. Połączone teorie DFT-IT generują nowe kryteria (indeksy) reaktywności chemicznej, które łączą czynniki entropowe i energetyczne [12]. Mogą być one wykorzystane jako wielkości monitorujące „promocję” i relaksację atomów lub reagentów w odpowiedzi na zmiany w ich otoczeniu molekularnym na skutek obecności pozostałych atomów cząsteczki, lub reszty układu reakcyjnego, np. drugiego reagenta lub katalizatora. Ta dwupoziomowa charakterystyka fragmentów molekularnych wyznacza nowy rodzaj związków przyczynowych między zmianami niezależnych *parametrów*-stanu podukładów molekularnych i „odpowiedziami” na takie zaburzenia sprzężonych z nimi *zmiennych*-stanu.

Analiza molekularnych rozkładów elektronowych wskazuje także na duże podobieństwo różnicowych diagramów gęstości elektronowej, między rozkładem molekularnym i „promolekularnym” (atomów izolowanych w pozycjach jakie zajmują w cząsteczce), do map lokalnych miar odległości informacyjnej [12, 41, 47]. Wykorzystanie tych entropowych detektorów zmian w strukturze elektronowej cząsteczki na skutek tworzenia wiązań chemicznych nadaje więc nową, informa-

cyjno-teoretyczną interpretację samej różnicowej gęstości elektronowej. Badania informacyjnej genezy wiązań chemicznych wykazały także, że nieaddytywna część lokalnej informacji Fishera, związana z gęstością energii kinetycznej elektronów, ma istotne znaczenie w lokalizacji elektronów i wiązań chemicznych w cząsteczce [13, 14, 69, 77, 78, 87, 97]. Pierwszy cel realizuje nieaddytywna informacja Fishera w rozdzielczości MO, która bezpośrednio nawiązuje do tzw. *Electron Localization Function* (ELF) Beckego i Edgecomba [98], podczas gdy cel drugi można osiągnąć poprzez lokalizację obszarów ujemnej wartości nieaddytywnej informacji Fishera w rozdzielczości AO, które wyznaczają kryterium tzw. *kontra-gradiencji* [69], które okazało się bardzo efektywnym detektorem wiązań chemicznych w złożonych układach molekularnych [77, 78, 87].

Podstawowe dla chemii pojęcie krotności wiązania ma także genezę informacyjną [12–15, 35, 68, 73–77, 79–92]. W teorii komunikacyjnej cząsteczka wyznacza kanał informacyjny, w którym propagowany jest sygnał przynależności elektronów cząsteczki do zadanych fragmentów cząsteczki (AIM lub orbitali atomowych), od „wejścia” AIM lub izolowanych atomów promolekuły, do „wyjścia” atomów związanych w cząsteczce [12–15]. Promolekularny sygnał wejściowy jest w nim przetworzony w sygnał molekularny na skutek delokalizacji elektronów przez wiązania chemiczne. Te ostatnie generują więc „szum komunikacyjny” w przekazie informacji niesionej przez gęstość elektronową. Właściwą entropową miarą składowej kowalencyjnej wiązania chemicznego jest molekularna entropia warunkowa, miara średniego szumu komunikacyjnego wynikającego z delokalizacji elektronów. Komplementarny, jonowy aspekt wiązania chemicznego określa wtedy informacyjna przepustowość cząsteczki, czyli maksymalna ilość informacji przepływająca przez molekularną sieć komunikacyjną.

W realizacji *orbitalnej* teoria komunikacyjna wprowadza kluczowe pojęcie orbitalnego systemu informacyjnego oraz wyznaczających go prawdopodobieństw warunkowych wynikających z kwantowo-mechanicznej zasady superpozycji stanów, oraz entropowych (globalnych i zlokalizowanych) miar *kowalencji* i *jonowości* wiązań chemicznych w cząsteczce. Tak zdefiniowane informacyjne krotności wiązań chemicznych udało się z powodzeniem powiązać z ich odpowiednikami sformułowanymi w teorii orbitali molekularnych (MO), np. z rzędami wiązań Wiberga [90]. Szczególną zaletą teorii komunikacyjnej jest jej przydatność w indeksowaniu zarówno wiązań zlokalizowanych [90] jak też subtelnych efektów sprzężeń między wiązaniami we fragmentach molekularnych [13, 14, 75, 79, 83]. Ten postęp metodologiczny daje także podstawę do analizy wzajemnej konkurencji różnych składników wiązań chemicznych.

Orbitalna teoria komunikacyjna (OCT) wskazuje także na nowe, dotąd zaniebawiane źródła wiązania chemicznego między zadaną parą orbitali/atomów, wynikające z pośrednictwa innych orbitali/atomów w cząsteczce [84–86, 89, 91, 92]. Te nowe wkłady do krotności wiązań można ocenić zarówno w teorii MO, poprzez mostkowe uogólnienie „rzędów” Wiberga [84, 91, 92], oraz w teorii komunikacyj-

nej – poprzez kaskadowe rozpraszanie prawdopodobieństw w „mostkowym” kanale informacyjnym [85, 91]. Ten nowy mechanizm „*through-bridge*” daje istotny wkład do krotności wiązania chemicznego także między odległymi atomami w cząsteczce, dzięki ich efektywnemu sprzężeniu do łączących je (chemicznie powiązanych) atomów mostka, nawet wtedy, gdy nie istnieje między nimi wiązanie bezpośrednie („*through-space*”), uzależnione od bezpośredniego nakładania i sprzężenia orbitali atomowych na obu centrach. Przykładem takich pośrednich oddziaływań chemicznych mogą być wiązania między „przyczółkowymi” atomami węgla w małych propellanach oraz wiązania  $\pi$  między atomami węgla we wzajemnych pozycjach *meta* i *para* w benzenie. Oddziaływania pośrednie stanowią alternatywę fluktuacyjnego mechanizmu „Charge Shift” [99], który miał wyjaśnić wiązania chemiczne realizowane bez akumulacji ładunku między związanymi atomami.

Jeżeli w teorii komunikacyjnej zwyczajowy mechanizm oddziaływań bezpośrednich między orbitalami atomowymi przyrównamy do ich bezpośredniego „dialogu”, to nowy mechanizm ich pośredniego oddziaływania można przyrównać do „plotki” rozchodzącej się poprzez orbitalnych pośredników w przekazie informacji. Ta nowa składowa wiązania, wynikająca z uwikłanych związków pomiędzy orbitalami atomowymi [89] na skutek ich jednoczesnego uczestnictwa w podprzestrzeni wszystkich zajętych przez elektrony MO, które łącznie wyznaczają system wiązań chemicznych w cząsteczce, pozwala wyjaśnić szereg dotąd kontrowersyjnych oddziaływań w układach *pi*-elektronowych, w tym wiązań między dalszymi sąsiadami w pierścieniu benzenowym oraz między przyczółkowymi atomami węgla w małych propellanach [84, 85, 91, 92, 100]. Ten nowy stopień swobody struktury wiązań chemicznych ma także ważne implikacje dla *supra*-molekularnych układów chemicznych, w katalizie i biologii molekularnej, ponieważ może być realizowany między stosunkowo odległymi atomami, przez ich sprzężenie do pozostałych atomów w cząsteczce.

## 1. WYBRANE POJĘCIA TEORII INFORMACJI

Entropia Shannona [4] znormalizowanego wektora prawdopodobieństwa  $\mathbf{p} = \{p_i\}$  lub ciąglej gęstości prawdopodobieństwa  $p(\mathbf{r})$ ,

$$S(\mathbf{p}) = -\sum_i p_i \log p_i \quad \text{albo} \quad S[p] = -\int p(\mathbf{r}) \log p(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \sum_i p_i = \int p(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1, \quad (1)$$

mierzy średnią *nieoznaczoność* (niepewność) wyniku pomiaru zmiennej losowej określającej zdarzenia danego rozkładu, czyli rozproszenie zmiennej losowej, np. w lokalizacji  $\mathbf{r}$  w przestrzeni fizycznej. Jednocześnie jest ona miarą informacji uzyskanej wtedy, gdy ta nieokreśloność zostaje usunięta przez odpowiedni wynik pomiaru, który jednoznacznie rozstrzygnie z jakim zdarzeniem mamy do czynienia po jego przeprowadzeniu. Podstawa logarytmu jest dowolna ale zadana; zgodnie

z przyjętą konwencją  $\log = \log_2$  mierzy informację w „bitach” (ang. *binary digits*), podczas gdy  $\log = \ln$  wyraża ją w „natach” (ang. *natural units*): 1 nat = 1,44 bitów.

Informacja Fishera [1–3] dla zdarzeń lokalnych  $\mathbf{r}$  w gęstości prawdopodobieństwa  $p(\mathbf{r})$ ,

$$I[p] = \int [\nabla p(\mathbf{r})]^2 / p(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (2)$$

zwana *wewnętrzną dokładnością*, charakteryzuje komplementarny aspekt tego rozkładu, czyli „skupienie” zmiennej losowej wokół jej wartości średniej. Na przykład, dla rozkładu normalnego informacja Fishera mierzy odwrotność jego wariancji, podczas gdy entropia Shannona jest proporcjonalna do logarytmu wariancji, tym samym monotonicznie rosnąc ze wzrostem stopnia rozmycia rozkładu gaussowskiego. Zauważmy, że funkcjonal  $I[p]$  ulega znacznemu uproszczeniu, gdy wyrazimy wyrażenie podcałkowe poprzez amplitudę rozkładu  $A(\mathbf{r}) = \sqrt{p(\mathbf{r})}$ :

$$I[p] = 4 \int [\nabla A(\mathbf{r})]^2 \, d\mathbf{r} \equiv I[A]. \quad (3)$$

To klasyczne wyrażenie uogólnia się na przypadek zespolonych amplitud prawdopodobieństwa mechaniki kwantowej (funkcji falowych), np. dla najprostszego przypadku pojedynczej cząstki bezspinowej gdy  $p(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ :

$$I[\psi] = 4 \int |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r} = 4 \int \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \equiv \int f(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (4)$$

Ważnym uogólnieniem entropii Shannona jest „krzyżowa” entropia Kullbacka-Leiblera [6, 8], nazywana także „utraconą informacją” lub „ubytkiem entropii”. Mierzy ona „odległość” informacyjną między dwoma znormalizowanymi rozkładami prawdopodobieństwa dla ustalonego zbioru zdarzeń elementarnych. Na przykład, dla dyskretnego zbioru  $\mathbf{a} = \{a_i\}$  entropia krzyżowa  $\mathbf{P}(\mathbf{a}) \equiv \mathbf{p} = \{p_i\}$  względem odniesienia  $\mathbf{P}^0(\mathbf{a}) \equiv \mathbf{p}^0 = \{p_i^0\}$  wynosi

$$\Delta S(\mathbf{p}|\mathbf{p}^0) = \sum_i p_i \log(p_i/p_i^0) \geq 0. \quad (5)$$

Ubytek entropii odzwierciedla więc podobieństwo informacyjne porównywanych rozkładów: im bardziej się one różnią tym większa ich odległość informacyjna, która tożsamościowo znika, gdy oba rozkłady są identyczne. Dla rozkładów ciągłych czynnik  $I(\mathbf{r}) = \log[p(\mathbf{r})/p^0(\mathbf{r})]$  w funkcjonale

$$I[\mathbf{p}|\mathbf{p}^0] = \int p(\mathbf{r}) \log[p(\mathbf{r})/p^0(\mathbf{r})] \, d\mathbf{r} = \int p(\mathbf{r}) I(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (6)$$

wyznacza tzw. *funkcję zaskoczenia* dla lokalnego zdarzenia  $\mathbf{r}$ .

Dla dwóch zależnych (dyskretnych) rozkładów prawdopodobieństwa,

$$\mathbf{P}(\mathbf{a}) = \{P(a_i) = p_i\} \equiv \mathbf{p} \quad \text{i} \quad \mathbf{P}(\mathbf{b}) = \{P(b_j) = q_j\} \equiv \mathbf{q}, \quad (7)$$

prawdopodobieństwa jednoczesnych zdarzeń  $\mathbf{a} \wedge \mathbf{b} = \{a_i \wedge b_j\}$ ,

$$\mathbf{P}(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) = \{P(a_i \wedge b_j) = \pi_{ij}\} \equiv \boldsymbol{\pi}, \quad \sum_j \pi_{ij} = p_i, \quad \sum_i \pi_{ij} = q_j, \quad \sum_i \sum_j \pi_{ij} = 1, \quad (8)$$

można wtedy przedstawić jako iloczyn prawdopodobieństwa (marginalnego) zdarzenia w jednym zbiorze, np.  $a_i$ , oraz prawdopodobieństwa warunkowego zdarzenia  $b_j$  drugiego zbioru, po zajściu zdarzenia  $a_i$ :

$$\begin{aligned} \pi_{ij} &= P(a_i \wedge b_j) = p_i [P(a_i \wedge b_j) / p_i] \equiv p_i P(j|i) = p_j [P(a_i \wedge b_j) / p_j] \equiv p_j P(i|j), \\ \sum_j P(j|i) &= \sum_i P(i|j) = 1. \end{aligned} \quad (9)$$

Entropia Shannona w takich zdarzeniach jednoczesnych jest wyrażona wzorem kombinacyjnym:

$$\begin{aligned} S(\boldsymbol{\pi}) &= -\sum_i \sum_j \pi_{ij} \log \pi_{ij} = -\sum_i \sum_j p_i P(j|i) [\log p_i + \log P(j|i)] \\ &= -[\sum_j P(j|i)] \sum_i p_i \log p_i - \sum_i p_i [\sum_j P(j|i) \log P(j|i)] \\ &\equiv S(\mathbf{p}) + \sum_i p_i S(\mathbf{q}|i) \equiv S(\mathbf{p}) + S(\mathbf{q}|\mathbf{p}), \end{aligned} \quad (10)$$

jako suma entropii Shannona  $S(\mathbf{p})$  rozkładu referencyjnego oraz średniej entropii warunkowej w  $\mathbf{q}$  pod warunkiem zaobserwowania  $\mathbf{p}$ :

$$S(\mathbf{q}|\mathbf{p}) = -\sum_i \sum_j \pi_{ij} \log (\pi_{ij} / p_i) = -\sum_i p_i [\sum_j P(j|i) \log P(j|i)]. \quad (11)$$

Ta ostatnia reprezentuje tę część nieoznaczoności w zdarzeniach  $\mathbf{b}$ , która nadal pozostała po zajściu zdarzeń  $\mathbf{a}$ . Innymi słowy, ilość informacji dostarczona w wyniku jednoczesnej obserwacji zdarzeń  $\mathbf{a}$  i  $\mathbf{b}$  równa jest informacji zawartej w zdarzeniach zbioru  $\mathbf{a}$  uzupełnionej o tę część informacji w zdarzeniach  $\mathbf{b}$ , która pozostała po zajściu zdarzeń referencyjnych  $\mathbf{a}$ . Ten bilans informacji zawartej w rozkładach prawdopodobieństw zdarzeń zależnych ilustruje Rysunek 1.

Wspólna ilość informacji  $I(i;j)$  w zdarzeniach  $a_i$  and  $b_j$ ,

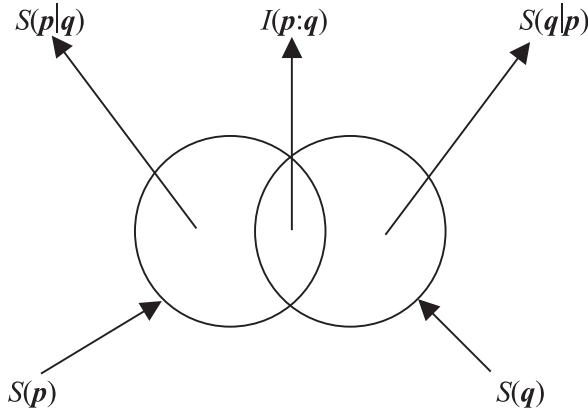
$$\begin{aligned} I(i;j) &\equiv \log [P(a_i \wedge b_j) / P(a_i)P(b_j)] \equiv \log (\pi_{ij} / \pi_{ij}^0) = \log [P(i|j) / p_i] \\ &= \log [P(j|i) / q_j] = I(j;i), \end{aligned} \quad (12)$$

która mierzy informację o  $a_i$  dostarczoną po obserwacji  $b_j$ , nosi nazwę wzajemnej informacji w obu zdarzeniach. Może ona przyjmować wartości dodatnie lub ujemne i tożsamościowo znika, gdy oba zdarzenia są niezależne, tzn. gdy zajście jednego zdarzenia pozostaje bez wpływu na zdarzenie drugie. Wartość ujemna oznacza, że jedno zdarzenie czyni inne zdarzenie mniej prawdopodobnym. Z poprzedniej definicji także wynika, że

$$I(i;j) = I(i) - I(i|j) = I(j) - I(j|i) = I(i) + I(j) - I(i \wedge j) \text{ albo}$$

$$I(i \wedge j) = I(i) + I(j) - I(i;j), \quad (13)$$

gdzie  $I(i \wedge j) = -\log \pi_{i,j}$  mierzy informację własną w zdarzeniu jednoczesnym. Podsumowując, informacja w jednoczesnym zajściu zdarzeń  $a_i$  and  $b_j$  jest sumą informacji od zdarzeń oddzielnych minus informacja wzajemna.



Rysunek 1. Jakościowy diagram ilustrujący pojęcia średniej entropii warunkowej i wzajemnej informacji dla dwóch zależnych wektorów prawdopodobieństw  $\mathbf{p}$  i  $\mathbf{q}$ . Pola dwóch okręgów reprezentują na nim entropie  $S(\mathbf{p})$  i  $S(\mathbf{q})$  prawdopodobieństw oddzielnych, a ich część wspólna (przenikanie) oznacza wzajemną informację  $I(\mathbf{p};\mathbf{q})$  w obu rozkładach. Pozostałe pola obu okręgów symbolizują entropie warunkowe  $S(\mathbf{p}|\mathbf{q})$  lub  $S(\mathbf{q}|\mathbf{p})$ , które mierzą resztę niepewności w rozkładzie monitorowanym (zależnym), gdy mamy pełną wiedzę o zdarzeniach wyznaczających rozkład referencyjny. Zgodnie z wzorem (10) pole objęte obwiednią obu nakładających się okręgów wyznacza entropię prawdopodobieństw zdarzeń jednoczesnych:  $S(\pi) = S(\mathbf{P}(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})) = S(\mathbf{p}) + S(\mathbf{q}) - I(\mathbf{p};\mathbf{q}) = S(\mathbf{p}) + S(\mathbf{q}|\mathbf{p}) = S(\mathbf{q}) + S(\mathbf{p}|\mathbf{q})$

Figure 1. A qualitative diagram illustrating concepts of the conditional entropy and mutual information of two dependent probability vectors  $\mathbf{p}$  and  $\mathbf{q}$ . Two circles enclose the areas representing the entropies  $S(\mathbf{p})$  and  $S(\mathbf{q})$  of the separate probabilities, while their common (overlap) area denotes the mutual information  $I(\mathbf{p};\mathbf{q})$  in two distributions. The remaining parts of two circles represent the corresponding conditional entropies  $S(\mathbf{p}|\mathbf{q})$  and  $S(\mathbf{q}|\mathbf{p})$  measuring the residual uncertainty about events in the monitored (dependent) distribution, when one has the full knowledge of the occurrence of events in the reference set of outcomes. In accordance to Eq. (10) the area enclosed by the envelope of the two overlapping circles then determines the entropy of the joint distribution:  $S(\pi) = S(\mathbf{P}(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})) = S(\mathbf{p}) + S(\mathbf{q}) - I(\mathbf{p};\mathbf{q}) = S(\mathbf{p}) + S(\mathbf{q}|\mathbf{p}) = S(\mathbf{q}) + S(\mathbf{p}|\mathbf{q})$

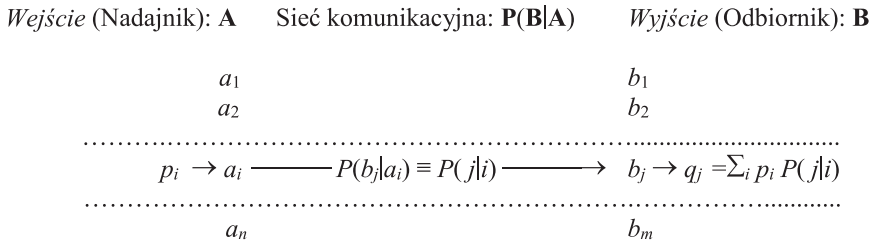
Informacja wzajemna zdarzenia względem siebie definiuje jego *informację własną*  $I(i:i) \equiv I(i) = \log[P(i|i)/p_i] = -\log p_i$ , ponieważ  $P(i|i) = 1$ . Znika ona tożsamościowo dla  $p_i = 1$ , gdy mamy pewność zajścia  $a_i$ , gdy to zdarzenie nie usuwa żadnej niepewności a tym samym nie dostarcza żadnej informacji. Ta wielkość jest miarą nieoznaczoności związanej z zajściem tego zdarzenia czyli informacją otrzymaną, gdy ono rzeczywiście się zdarza. Entropia Shannona może być więc interpretowana jako wartość średnia informacji własnych zdarzeń elementarnych:  $S(\mathbf{p}) = \sum_i p_i I(i)$ . Podobnie definiujemy *średnią informację wzajemną*  $I(\mathbf{p};\mathbf{q})$  zależnych rozkładów

prawdopodobieństw, jako średnią ważoną wzajemnych informacji w jednoczesnych zdarzeniach obu zbiorów zdarzeń elementarnych:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{p}; \mathbf{q}) &= \sum_i \sum_j \pi_{ij} I(i;j) = \sum_i \sum_j \pi_{ij} \log(\pi_{ij}/\pi_{ij}^0) = \\ &= S(\mathbf{p}) + S(\mathbf{q}) - S(\boldsymbol{\pi}) = S(\mathbf{p}) - S(\mathbf{p}|\mathbf{q}) = S(\mathbf{q}) - S(\mathbf{q}|\mathbf{p}) \geq 0, \end{aligned} \quad (15)$$

która tożsamościowo znika dla rozkładów niezależnych, gdy  $\pi_{ij} = \pi_{ij}^0 \equiv p_i q_j$ , dla braku przenikania obu okręgów entropowych na Rysunku 1. Zauważmy także, że miara niepewności w  $\mathbf{q}$  może ulec tylko obniżeniu, gdy znany jest drugi zależny rozkład  $\mathbf{p}$ ,  $S(\mathbf{q}) \geq S(\mathbf{q}|\mathbf{p}) = S(\mathbf{q}) - I(\mathbf{p}; \mathbf{q})$ , jak to rzeczywiście pokazuje Rysunek 1.

Średnia informacja wzajemna jest także przykładem odległości informacyjnej,  $I(\mathbf{p}; \mathbf{q}) = \Delta S(\boldsymbol{\pi}|\boldsymbol{\pi}^0)$ , między rozkładem  $\boldsymbol{\pi}$  zależnych zdarzeń jednoczesnych oraz referencyjnym rozkładem  $\boldsymbol{\pi}^0 = \{\pi_{ij}^0\}$  odpowiadającym niezależnym zdarzeniom  $\mathbf{a}$  i  $\mathbf{b}$ , które zchodzą z tymi samymi prawdopodobieństwami, co oddzielne zdarzenia zależne. Podobną interpretację ma średnia entropia warunkowa:  $S(\mathbf{p}|\mathbf{q}) = S(\mathbf{p}) - \Delta S(\boldsymbol{\pi}|\boldsymbol{\pi}^0)$ .



Rysunek 2. Schemat urządzenia informacyjnego określonego przez  $n$  zdarzeń  $\mathbf{a} = (a_1, \dots, a_n)$  na jego wejściu **A** (nadajniku) i  $m$  zdarzeń  $\mathbf{b} = (b_1, \dots, b_m)$  na jego wyjściu **B** (odbiorniku). Charakteryzują go wektory prawdopodobieństw sygnału wejściowego,  $\mathbf{P}(\mathbf{a}) = \{P(a_i)\} = \mathbf{p} = (p_1, \dots, p_n) \equiv \mathbf{P}(\mathbf{A})$ , oraz sygnału wyjściowego  $\mathbf{P}(\mathbf{b}) = \{P(b_j)\} = \mathbf{q} = (q_1, \dots, q_m) \equiv \mathbf{P}(\mathbf{B}) = \mathbf{pP}(\mathbf{b}|\mathbf{a})$ , gdzie prostokątna macierz  $(n \times m)$  prawdopodobieństw warunkowych „wyjść dla zadanych wejść”  $\mathbf{P}(\mathbf{B}|\mathbf{A}) = \{P(b_j|a_i) \equiv P(j|i)\} \equiv \mathbf{P}(\mathbf{b}|\mathbf{a})$ , zaobserwowania różnych zdarzeń wyjściowych (kolumn  $j = 1, 2, \dots, m$ ) dla określonych zdarzeń wejściowych (wierszy  $i = 1, 2, \dots, n$ ), wyznacza sieć połączeń takiego kanału komunikacyjnego; dla przejrzystości diagramu na rysunku pokazano tylko reprezentatywne rozproszenie  $a_i \rightarrow b_j$  z prawdopodobieństwem  $P(b_j|a_i) \equiv P(j|i)$

Figure 2. A schematic diagram of the communication device exhibiting  $n$  events  $\mathbf{a} = (a_1, \dots, a_n)$  in the system *input* **A** (source) and  $m$  events  $\mathbf{b} = (b_1, \dots, b_m)$  in its *output* **B** (receiver). It is characterized by the probability vectors of the input signal,  $\mathbf{P}(\mathbf{a}) = \{P(a_i)\} = \mathbf{p} = (p_1, \dots, p_n) \equiv \mathbf{P}(\mathbf{A})$ , and of the output signal,  $\mathbf{P}(\mathbf{b}) = \{P(b_j)\} = \mathbf{q} = (q_1, \dots, q_m) \equiv \mathbf{P}(\mathbf{B}) = \mathbf{pP}(\mathbf{b}|\mathbf{a})$ , where the rectangular  $(n \times m)$ -matrix of the conditional probabilities of “outputs-given-inputs”  $\mathbf{P}(\mathbf{B}|\mathbf{A}) = \{P(b_j|a_i) \equiv P(j|i)\} \equiv \mathbf{P}(\mathbf{b}|\mathbf{a})$ , of observing different “outputs” (*columns*,  $j = 1, 2, \dots, m$ ), given the specified “inputs” (*rows*,  $i = 1, 2, \dots, n$ ), determines the network of such communication channel; for clarity only the single probability scattering  $a_i \rightarrow b_j$  with probability  $P(b_j|a_i) \equiv P(j|i)$  is shown in the diagram

Te wielkości entropowe można także zastosować do opisu transmisji sygnałów w klasycznych układach komunikacyjnych (Rys. 2), gdzie dwa rozkłady  $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_n) = \mathbf{P}(\mathbf{a}) \equiv \mathbf{P}(\mathbf{A})$  i  $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_m) = \mathbf{P}(\mathbf{b}) \equiv \mathbf{P}(\mathbf{B})$  reprezentują odpowiednio prawdopodobieństwa zdarzeń  $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_n)$  na „wejściu” **A** [nadajniku (źródle)

sygnału] kanału komunikacyjnego oraz zdarzeń  $\mathbf{b} = (b_1, b_2, \dots, b_m)$  na jego „wyjściu”  $\mathbf{B}$  (odbiorniku sygnału). W sensie matematycznym takie urządzenie jest jednoznacznie opisane (patrz Rys. 2) przez warunkowe prawdopodobieństwa zdarzeń wyjściowych pod warunkiem zajścia odpowiednich zdarzeń wejściowych:  $\mathbf{P}(\mathbf{b}|\mathbf{a}) = \{P(b_j|a_i) = P(a_i \wedge b_j)/P(a_i) = P(j|i)\} \equiv \mathbf{P}(\mathbf{B}|\mathbf{A})$ , które jednoznacznie opisują sieć połączeń komunikacyjnych takiego urządzenia. W typowym kanale informacyjnym transmisja sygnałów jest losowo zaburzona, wykazując szum w przekazie informacji, ponieważ sygnał wysłany na danym „wejściu” układu może być odebrany ze skończonym prawdopodobieństwem na kilku jego „wyjściach”. Tylko kanał w pełni deterministyczny jest bezszumowy, np. gdy  $\mathbf{P}(\mathbf{b}|\mathbf{a}) = \{\delta_{ij}\} = \mathbf{I}$ . Miarą średniego szumu w kanale informacyjnym jest entropia warunkowa  $S(\mathbf{q}|\mathbf{p}) \equiv S(\mathbf{B}|\mathbf{A})$ , podczas gdy wzajemna informacja  $I(\mathbf{p};\mathbf{q}) \equiv I(\mathbf{A};\mathbf{B})$  mierzy jego średni przepływ informacji. Zauważmy, że z równania (15) i z Rysunku 1 wynika, że obie te komponenty zachowują entropię Shannona sygnału wyjściowego:

$$S(\mathbf{q}|\mathbf{p}) + I(\mathbf{p};\mathbf{q}) = S(\mathbf{q}). \quad (16)$$

Ponieważ można różnie „eksploatować” takie urządzenie komunikacyjne, poprzez odpowiednie kształtowanie sygnału na jego wejściu, poziom przepływu informacji będzie w nim zależny od prawdopodobieństw wejściowych  $\mathbf{p} = \mathbf{p}^0$ :  $I(\mathbf{p};\mathbf{q}) = I(\mathbf{p}^0;\mathbf{q})$ . Najbardziej efektywne wykorzystanie kanału informacyjnego wyznacza rozkład  $\mathbf{p}^*$ , dla którego przekaz informacji  $I(\mathbf{p}^0;\mathbf{q})$  osiąga wartość maksymalną („przepustowość” informacyjną):

$$I(\mathbf{p}^*;\mathbf{q}) = \max_{\mathbf{p}^0} \{I(\mathbf{p}^0;\mathbf{q})\}. \quad (17)$$

## 2. GĘSTOŚĆ ELEKTRONOWA NOŚNIKIEM INFORMACJI O STRUKTURZE WIĄZAŃ CHEMICZNYCH

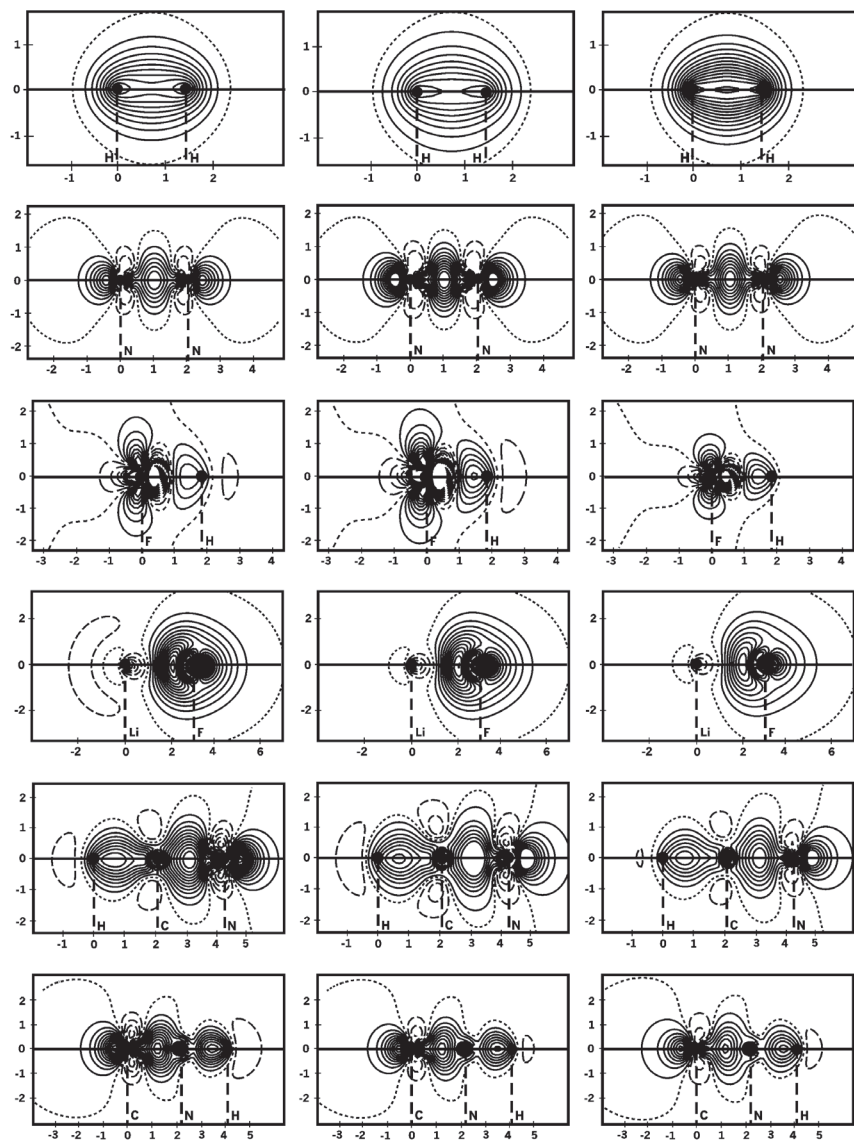
Gęstości informacyjne zostały z powodzeniem wykorzystane jako czułe detektory wiązań chemicznych i stanu walencyjnego atomów związanych w  $N$  elektronowym układzie molekularnym, np. [12–14, 37, 41, 47]. Wyznaczają one także zmiany w strukturze elektronowej cząsteczki w porównaniu z odniesieniem promolekularnym określonym przez gęstości elektronowe  $\{\rho_i^0(\mathbf{r})\}$  atomów izolowanych w ich molekularnych położeniach, które definiują gęstość *promolekuły*:  $\rho^0(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i^0(\mathbf{r}) = N\rho^0(\mathbf{r})$ . Stacjonarna gęstość elektronów w cząsteczce jest podobnie wyznaczona przez gęstości  $\{\rho_i(\mathbf{r})\}$  atomów związanych,  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) = N\rho(\mathbf{r})$ . Odpowiednie „funkcje kształtu”  $p^0(\mathbf{r})$  i  $p(\mathbf{r})$  określają wtedy stowarzyszone (unormowane) rozkłady prawdopodobieństw elektronowych. Gęstość elektronów w cząsteczce definiuje zmiany w rozkładzie na skutek tworzenia wiązań chemicznych, tzw. *gęstość różnicową* (deformacyjną)  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho^0(\mathbf{r})$ , szeroko stosowaną w analizie chemicznej struktury elektronowej cząsteczek (patrz Rys. 3).



Można w tym celu wykorzystać lokalną odległość informacyjną  $\Delta s(\mathbf{r})$  między tymi dwoma rozkładami, mierzącą gęstość funkcjonału Kullbacka-Leiblera,

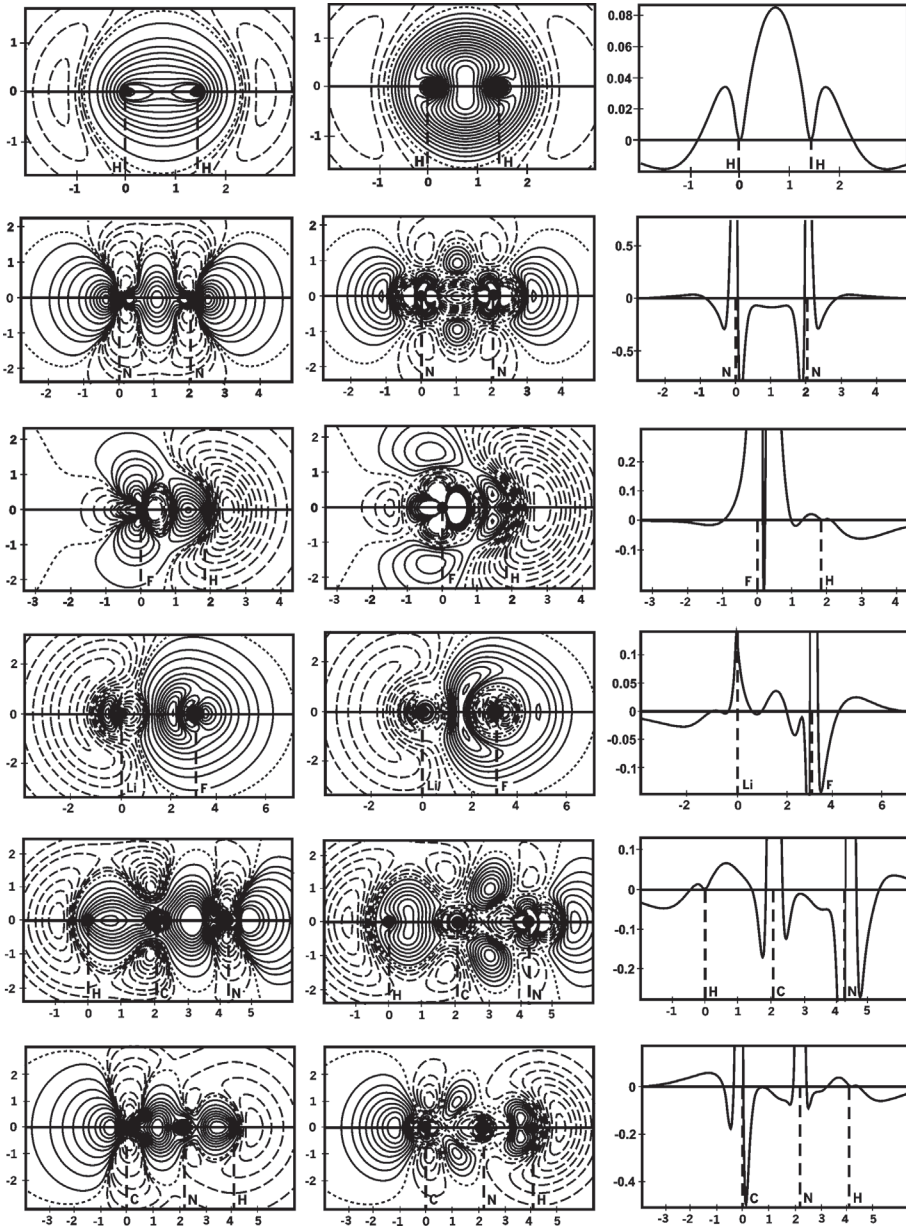
$$\Delta S[\rho|p^0] = \int \rho(\mathbf{r}) \ln[\rho(\mathbf{r})/p^0(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) I[w(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \equiv \int \Delta s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N\Delta S[p|p^0], \quad (18)$$

gdzie  $w(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/p^0(\mathbf{r}) = p(\mathbf{r})/p^0(\mathbf{r})$  wyznacza tzw. czynnik „wzmocnienia” a  $I[w(\mathbf{r})] = \Delta s(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$  jest lokalną funkcją zaskoczenia. Przez rozwinięcie w szereg logarytmu można wtedy uzasadnić teoretycznie obserwowane na Rysunku 3 podobieństwo funkcji utraconej informacji i gęstości różnicowej:  $\Delta s(\mathbf{r}) \equiv \Delta\rho(\mathbf{r})$ . Mapy konturowe Rysunku 3, bardzo do siebie podobne w każdym jego wierszu, reprezentują typowe zmiany w rekonstrukcji gęstości elektronowej towarzyszącej tworzeniu wiązań chemicznych. Pojedyncze wiązanie kowalencyjne w  $H_2$  akumuluje elektrony wokół jąder i pomiędzy nimi, w obszarze wiążącym, kosztem obszarów zewnętrznych. Potrójne wiązanie w  $N_2$  daje bardziej złożony obraz tych zmian, z akumulacją gęstości zarówno pomiędzy jądrami, od kowalencyjnych wiązań  $\sigma$  i  $\pi$ , oraz w obszarach niewiązących, od hybrydów  $sp$  wolnych par elektronowych. Można także wyraźnie zaobserwować obniżenie gęstości w atomowych obszarach  $2p_\pi$  AO, ze względu na przepływ elektronów do cylindrycznego obszaru wiążącego dwóch wiązań  $\pi$ . Obie drobin heteronuklearne, HF and LiF, reprezentują pojedyncze wiązanie spolaryzowane ma skutki różnic w elektroujemności/twardości obu atomów. Rysunek 3 pokazuje, że dla pierwszej z nich jest to wiązanie słabo spolaryzowe w kierunku  $H \rightarrow F$  (stosunkowo silnie kowalencyjne), ponieważ obserwujemy praktycznie „wspólne posiadanie” ładunku wiązania między obu jądrami. Tymczasem w LiF oba atomy łączy praktycznie wiązanie jonowe, z silnie zaznaczonym przesunięciem ładunku  $Li \rightarrow F$ . Ta różnica w charakterze wiązania chemicznego wynika z różnic w twardościach partnerów chlorowca w obu cząsteczkach: twardego atomu wodoru i miękkiego atomu litu. Także w cząsteczkach trójatomowych, izomerach HCN i CNH, można obserwować zmiany w rozkładzie elektronowym typowe dla (silnie kowalencyjnych) wiązań pojedynczych N–H and C–H i wielokrotnych CN. Wzrost gęstości występuje także w obszarze wolnej pary elektronowej na terminalnym atomie ciężkim, na skutek liniowej hydrydyzacji orbitali atomowych w jego sferze walencyjnej.



Rysunek 3. Mapy konturowe gęstości różnicowej  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho^0(\mathbf{r})$  (pierwsza kolumna), odległości informacyjnej,  $\Delta s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})I[w(\mathbf{r})]$  (druga kolumna) i jej rozwinięcia Taylora 1-go rzędu wokół  $w(\mathbf{r}) = 1$ ,  $\Delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \Delta\rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r})$  (trzecia kolumna), dla wybranych cząsteczek dwuatomowych i liniowych układów trójatomowych:  $\text{H}_2$ , HF, LiF, HCN i HNC. Linie ciągłe (przerwane) opowiadają odpowiednio równo-odległym dodatnim (ujemnym) wartościom konturów. Granicę między obu obszarami określa linia punktu konturu zerowego

Figure 3. The contour diagrams of the molecular density difference function,  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho^0(\mathbf{r})$  (first column), the information-distance density,  $\Delta s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})I[w(\mathbf{r})]$  (second column) and its approximate, first-order expansion around  $w(\mathbf{r}) = 1$ ,  $\Delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \Delta\rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r})$  (third column), for selected diatomic and linear triatomic molecules:  $\text{H}_2$ , HF, LiF, HCN and HNC. The solid, pointed and broken lines denote the positive, zero and negative values, respectively



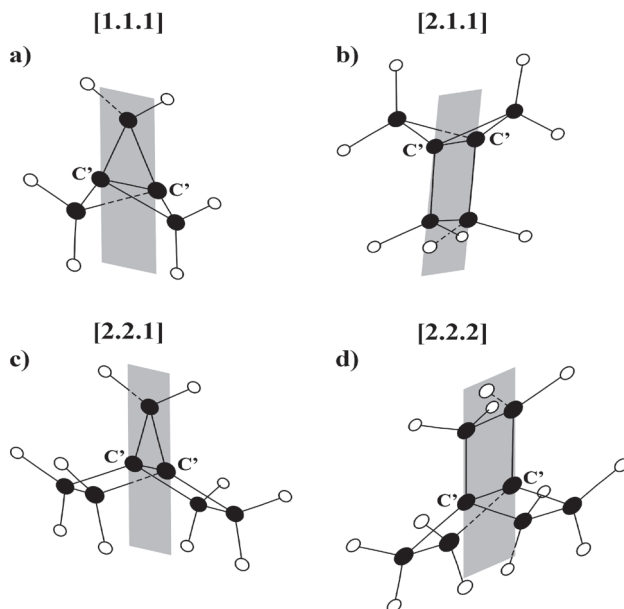
Rysunek 4. Porównanie map konturowych gęstości różnicowych  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  (pierwsza kolumna) i zmiany entropii Shannona  $h_p(\mathbf{r})$  (druga kolumna) dla liniowych cząsteczek Rysunku 2. Ponieważ wartości sąsiednich konturów nie są równoodległe, w kolumnie trzeciej pokazano profile  $h_p(\mathbf{r})$  dla przekroju wzdłuż osi cząsteczki

Figure 4. A comparison between contour diagrams of the density-difference  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  (first column) and entropy-difference  $h_p(\mathbf{r})$  (second column) functions for the linear molecules of Figure 2. Since the neighboring contour values are not equidistant in the third column of the figure the profiles of  $h_p(\mathbf{r})$  for the cuts along the bond axis are shown

W lokalnej analizie wiązań chemicznych można także zastosować gęstość  $h_\rho(\mathbf{r})$  „odchylenia” molekularnej entropii Shannona,

$$\mathcal{H}[\rho] \equiv S[\rho] - S[\rho^0] = - \int \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho^0(\mathbf{r}) \ln \rho^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv \int h_\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (19)$$

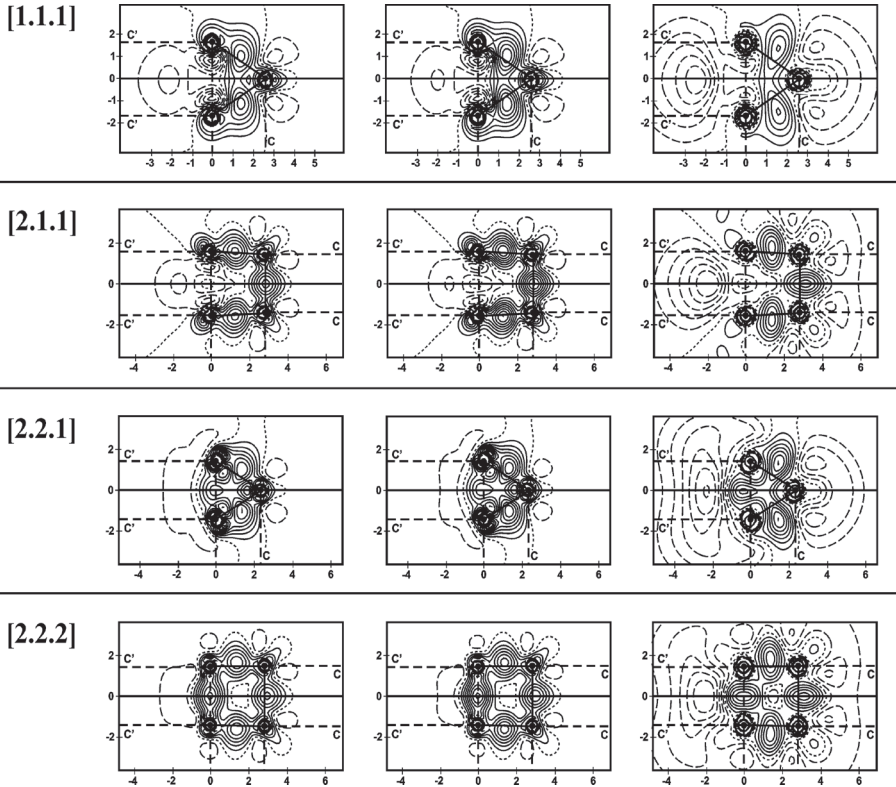
Rysunek 4 porównuje mapy konturowe  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  i  $h_\rho(\mathbf{r})$  dla liniowych drobin Rysunku 3. Ich podobieństwo wzajemne i do diagramów  $\Delta s(\mathbf{r})$  pokazuje, że  $h_\rho(\mathbf{r})$  rzeczywiście stanowi efektywny i czuły detektor zmian spowodowanych tworzeniem wiązań chemicznych. Na tych diagramach ujemna (dodatnia) wartość  $h_\rho(\mathbf{r})$  oznacza obniżenie (podwyższenie) lokalnej niepewności znalezienia elektronów w porównaniu z odniesieniem promolekularnym. Ich dominujący motyw, względny wzrost nieoznaczoności elektronów w obszarach wiążących na skutek dopływu elektronów z obszarów niewiążących, gdzie obserwujemy spadek tej nieoznaczoności, manifestuje kowalencję wiązania utożsamianą w chemii ze wspólnym „posiadaniem” elektronów walencyjnych przez atomy związane. Tak więc mapy gęstości różnicy entropii wykazują wszystkie typowe cechy rekonstrukcji struktury elektronicznej względem atomów niezwiązanych, tym samym dostarczając alternatywnego narzędzia do rozpoznania efektów wiązań chemicznych w cząsteczce.



Rysunek 5. Struktura geometryczna propellanów [1.1.1], [2.1.1], [2.2.1] i [2.2.2], oraz przekroje map Rysunku 6, zawierające dwa „przyczółkowe” (C') atomy węgla i wybrane mostki węglowe

Figure 5. Geometric structures of the [1.1.1], [2.1.1], [2.2.1] and [2.2.2] propellanes, and the planes of sections of the maps shown in Figure 6, containing the two “bridgehead” (C') carbon atoms and the selected carbon bridges

W charakterze dodatkowego przykładu molekularnych zastosowań informacyjnych detektorów zmian w rozkładach elektronowych i ich zawartości informacyjnej spowodowanych tworzeniem wiązań chemicznych porównamy te same gęstości dla serii małych propellanów ze stopniowo rosnącą liczbą mostków dwuwęglowych (Rys. 5). Głównym celem tych badań była analiza centralnego wiązania C'-C' między przyczółkowymi atomami węgla dla rosnących mostków węglowych w serii układów [1.1.1], [2.1.1], [2.2.1] i [2.2.2]. Na Rysunku 6 porównano odpowiednie mapy konturowe  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ ,  $\Delta s(\mathbf{r})$  i  $h_{\rho}(\mathbf{r})$ . Wszystkie te detektory zgodnie przewidują, że w małych układach [1.1.1] i [2.1.1] ma mniejsze obniżenie gęstości elektronicznej i gęstości informacji między centralnymi atomami węgla, podczas gdy większe układy [2.2.1] and [2.2.2] generują podwyższenie tych funkcji w obszarze wiązania między tymi atomami przyczółkowymi. Świadczyłoby to o braku, lub niskim poziomie bezpośredniego wiązania centralnego w mniejszych propellanach i jego pełnej obecności w układach większych, co niezależnie potwierdzają inne badania tego problemu.



Rysunek 6. Porównanie map (równoodległych) konturów  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  (pierwsza kolumna),  $\Delta s(\mathbf{r})$  (druga kolumna), i  $h_{\rho}(\mathbf{r})$  (trzecia kolumna) dla czterech propellanów Rysunku 5

Figure 6. A comparison between the (equidistant) contour maps of the  $\Delta\rho(r)$  (first column),  $\Delta s(r)$  (second column) and  $h_p(r)$  (third column) for the four propellanes of Figure 5

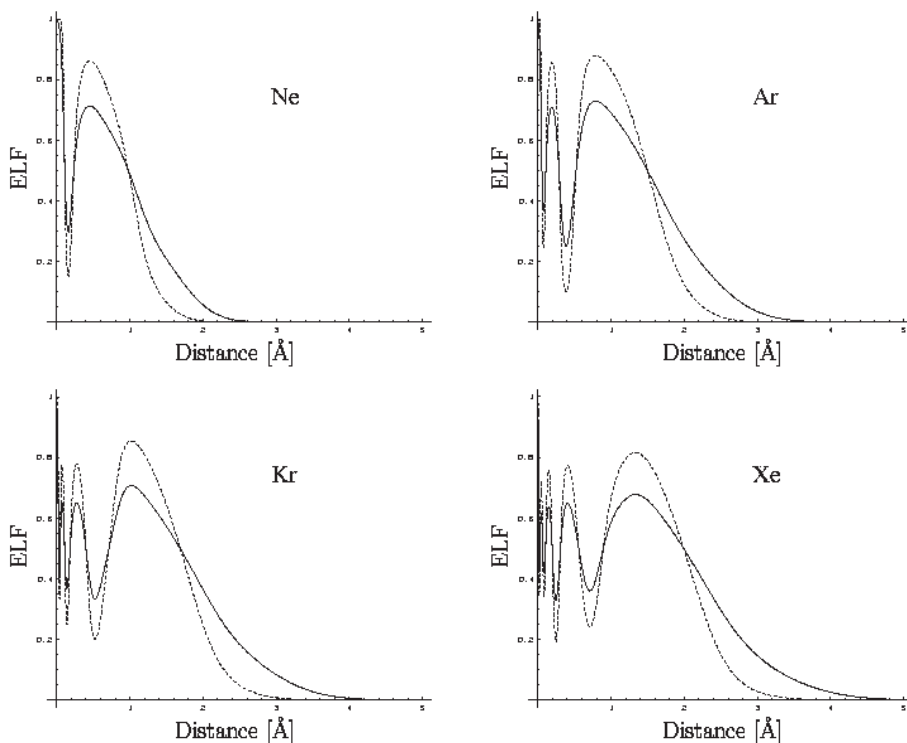
### 3. ZASTOSOWANIA GĘSTOŚCI NIEADDYTYWNEJ INFORMACJI FISHERA W LOKALIZACJI ELEKTRONÓW I WIĄZAŃ CHEMICZNYCH

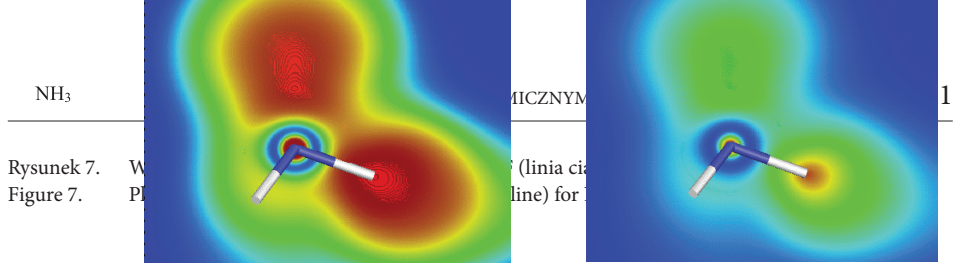
Przy podziale molekularnej gęstości elektronowej  $\rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}$ , na fragmenty  $\rho = \{\rho_{\alpha}\}$ , odpowiadające AO, MO, AIM, itp., każdy funkcjonal gęstości wypadkowej  $A[\rho]$  staje się odpowiednim funkcjonałem wielokomponentowym  $A[\rho] = A^{total}[\rho]$ , w którym można wyróżnić właściwą dla zadanej rozdzielczości składową *addytywną*  $A^{add.}[\rho] = \sum_{\alpha} A[\rho_{\alpha}]$ , a tym samym stowarzyszoną z nią składową *nieaddytywną*:

$$A^{nadd.}[\rho] = A^{total}[\rho] - A^{add.}[\rho]. \quad (20)$$

Każdy poziom rozdzielczości rozkładów elektronowych ma więc odpowiadający mu poziom nieaddytywności wielkości fizycznych i funkcjonałów informacyjnych [13–15, 77, 101].

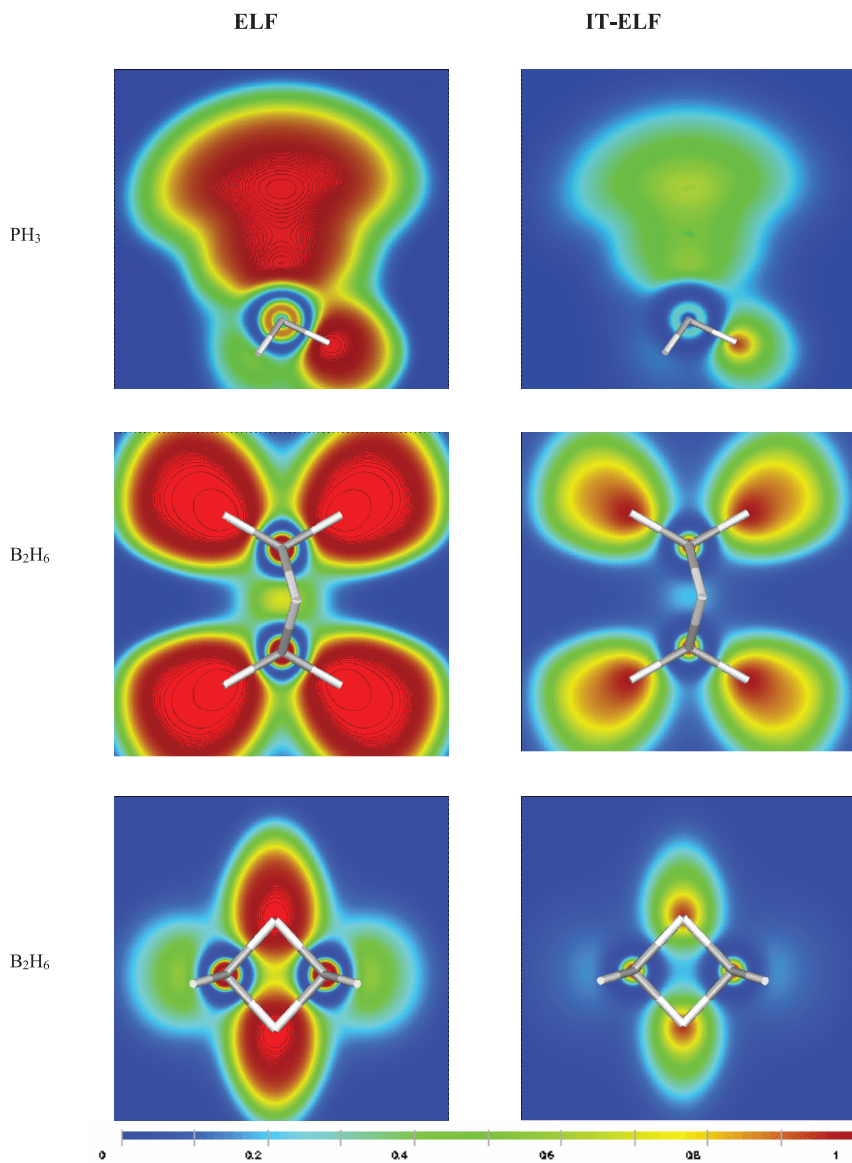
Na przykład, niedawno pokazano, że kwadrat odwrotności gęstości nieaddytywnej informacji Fishera w rozdzielczości MO generuje funkcję lokalizacji elektronów (ELF) Beckego i Edgecombe'a [98], a pierwsza potęga tej odwrotności jest podstawą zmodyfikowanego wariantu IT-ELF [97].





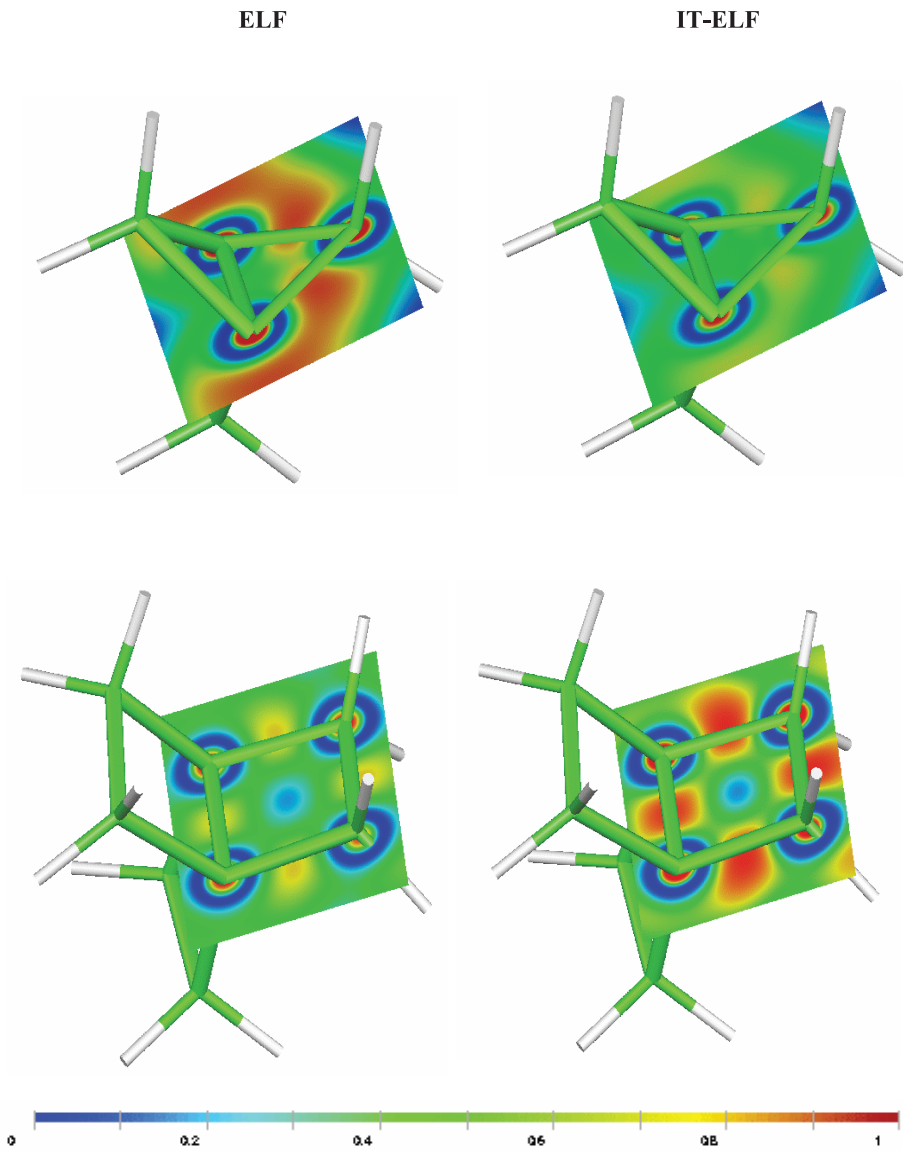
Rysunek 8. Mapy ELF (lewa kolumna) oraz IT-ELF (prawa kolumna) do lokalizacji elektronów w wybranych przekrojach typowych układów molekularnych: N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, oraz propellanów [1.1.1] i [2.2.2] (Rys. 5)

Figure 8. Plots of ELF (left column) and IT-ELF (right column) for localization of electrons on selected planes of sections in N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, as well as for the [1.1.1] and [2.2.2] propellanes (Fig. 5)

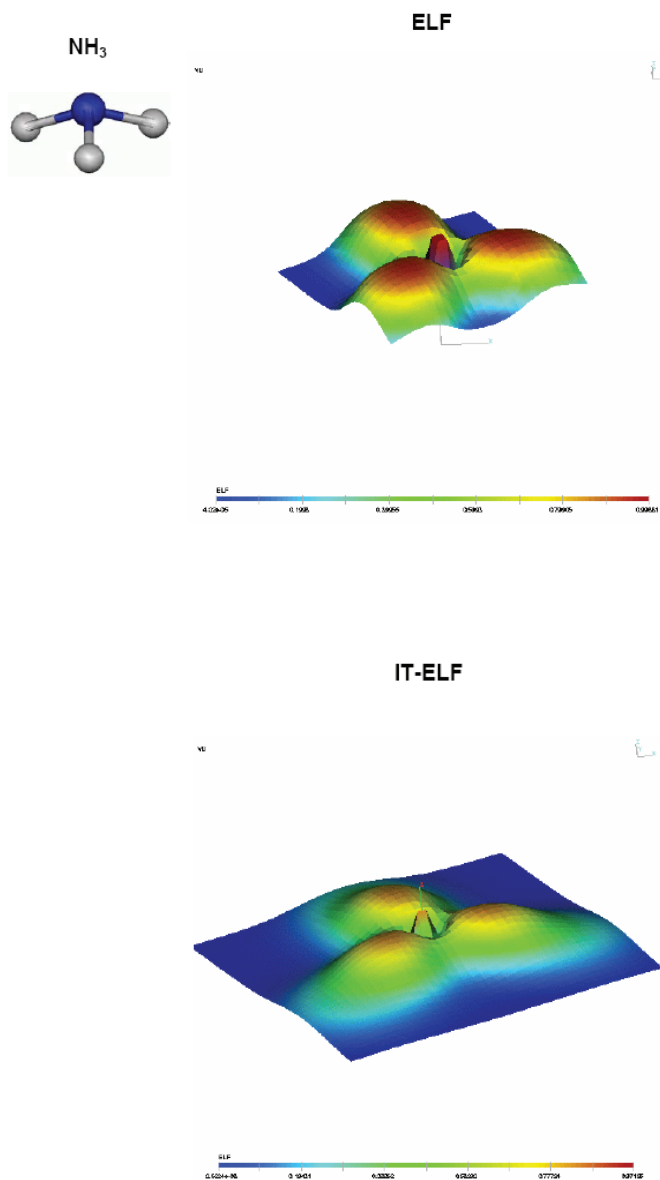


Rysunek 8. Ciąg dalszy  
Figure 8. Continuation



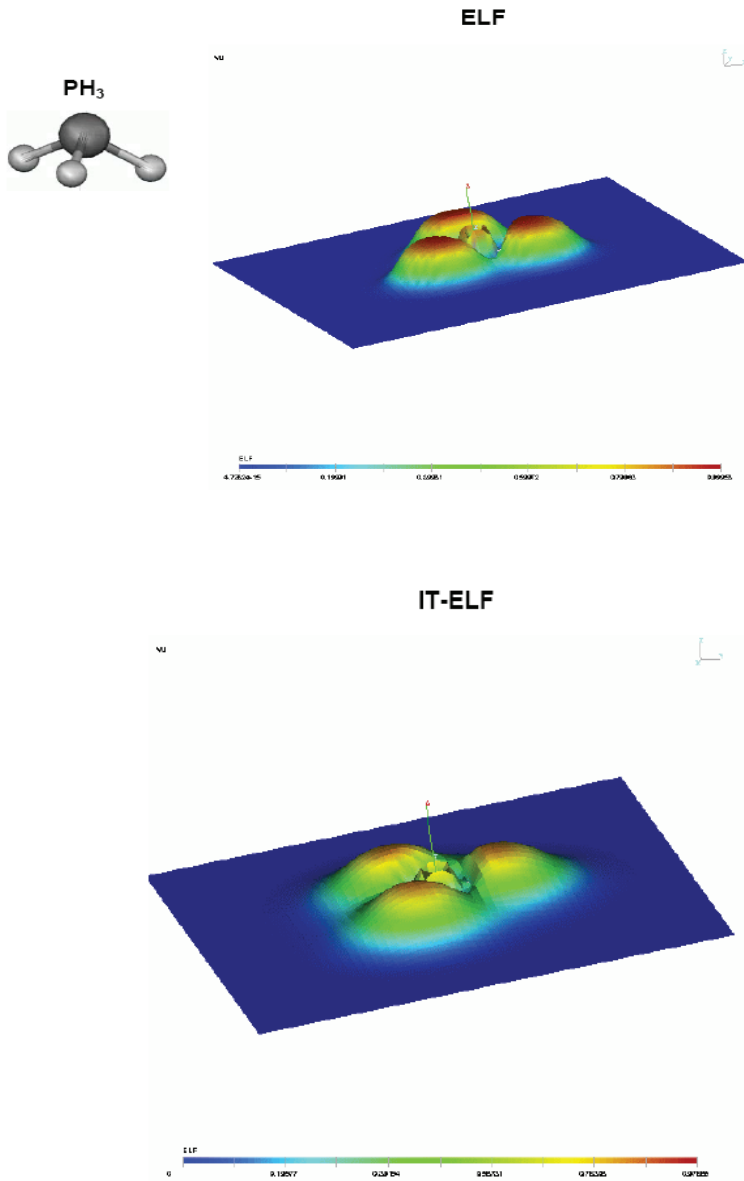


Rysunek 8. Ciąg dalszy  
Figure 8. Continuation

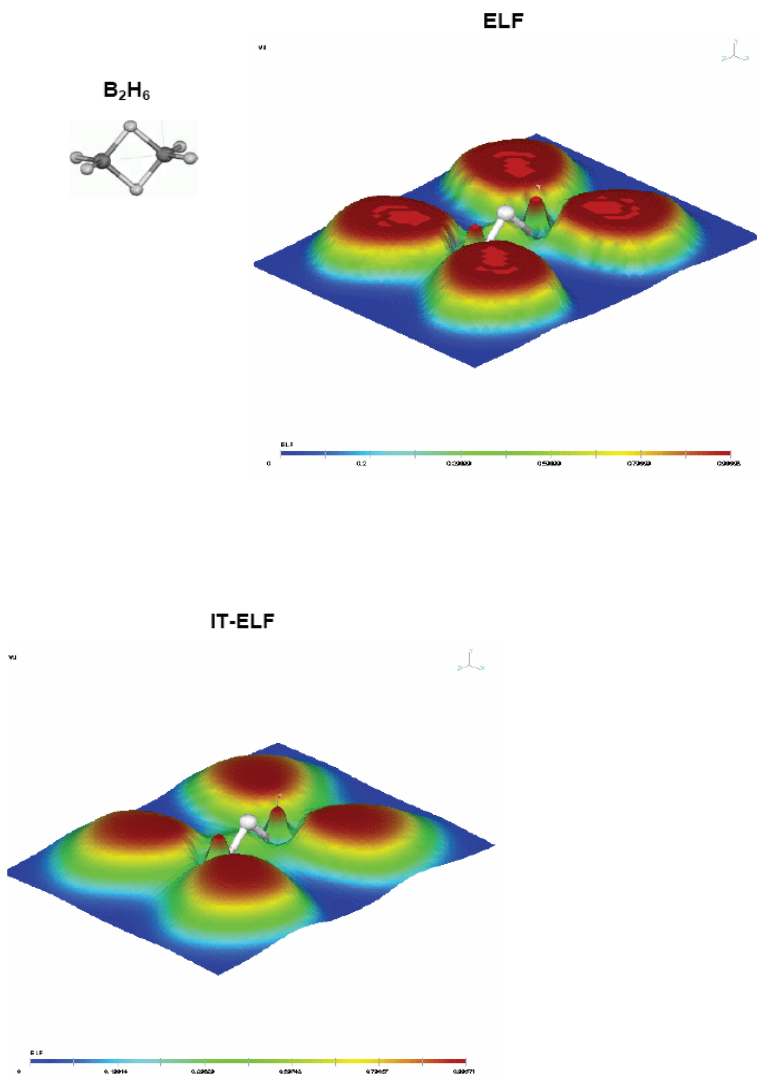


Rysunek 9. Porównanie perspektywicznych reprezentacji powierzchni ELF (górne diagramy) oraz IT-ELF (dolne diagramy) dla  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  i  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Wybrano odpowiednio przekroje wyznaczone przez trzy atomy wodoru w  $\text{NH}_3$  i  $\text{PH}_3$ , oraz przez terminalne grupy  $\text{BH}_2$  w  $\text{B}_2\text{H}_6$ .

Figure 9. Comparison between perspective views of ELF (upper diagrams) and IT-ELF (lower diagrams) for  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ , and  $\text{B}_2\text{H}_6$ . The selected planes of sections have been determined by three hydrogen atoms of  $\text{NH}_3$  and  $\text{PH}_3$ , and by the terminal  $\text{BH}_2$  groups of  $\text{B}_2\text{H}_6$ , respectively



Rysunek 9. Ciąg dalszy  
Figure 9. Continuation



Rysunek 9. Ciąg dalszy  
 Figure 9. Continuation

Na Rysunku 7 porównano wykresy obu tych funkcji lokalizacyjnych dla atomów czterech gazów szlachetnych [97]. Obie porównane krzywe mają jakościowo popodobny przebieg, akcentując strukturę powłokową atomów. Przykłady molekularnych zastosowań tej nieaddytywnej gęstości informacji podano na Rysunkach 8 i 9 [97]. Zarówno mapy Rysunku 8 i perspektywiczne reprezentacje Rysunku 9 przekonywująco demonstrują przydatność tych funkcji skalarnych w rozpoznaniu lokalizacji elektronów walencyjnych w wiążących i niewiążących (wolnych) parach elektronowych, zgodnie z klasyczną intuicją chemiczną. Na przykład, mapy kontu-

rowe dla dwóch propellanów potwierdzają praktyczny brak bezpośredniego wiązania centralnego między przyczółkowymi atomami węgla w mniejszej z tych struktur i jego obecność dla większego układu. Na obu tych rysunkach wyraźnie widać omawiane wcześniej zmiany w rozkładzie elektronów towarzyszące tworzeniu wiązań chemicznych: akumulację ładunku wiązania, hydrydyzację AO, itp.

Inny, bardziej pierwotny poziom nieaddytywności gęstości informacji Fishera wyznacza rozdzielczość zastosowanych funkcji bazy użytych do reprezentacji MO: prymitywnych funkcji gaussowskich lub ich kombinacji reprezentujących AO [14, 15, 69, 77, 78, 82, 87, 88]. Przeanalizujemy bliżej te wkłady nieaddytywne dla najprostszego przypadku chemicznego oddziaływania dwóch orbitali 1s atomów wodoru w  $H_2$ . Jest to podręcznikowy problem interferencji dwóch funkcji bazy  $\chi(\mathbf{r}) = \{A(\mathbf{r}), B(\mathbf{r})\}$  (ortogonalizowanych orbitali 1s), scentrowanych odpowiednio na atomach A and B, które wnoszą po jednym elektronie do wiązania chemicznego A–B. Te dwie funkcje tworzą dwa MO,  $\varphi = (\varphi_b, \varphi_a) \equiv \chi \mathbf{C}$ , reprezentowane przez ich kombinacje wiążącą ( $\varphi_b$ ) i antywiązącą ( $\varphi_a$ ), które można wyrazić przez komplementarne prawdopodobieństwa  $P$  i  $Q = 1 - P$ ,

$$\varphi_b = \sqrt{P}A + \sqrt{Q}B, \quad \varphi_a = -\sqrt{Q}A + \sqrt{P}B, \quad P + Q = 1, \quad (21)$$

które wyznaczają odpowiednie kolumny współczynników LCAO MO:  $\mathbf{C} = \langle \chi | \varphi \rangle \equiv (\mathbf{C}_b, \mathbf{C}_a)$ . Stan związany obu atomów wyznacza konfiguracja podstawowa  $\Psi_0 = [\varphi_b^2]$ , stan niezwiązany – konfiguracja pojedynczo wzbudzona  $\Psi_1 = [\varphi_b^1 \varphi_a^1]$ , a stan antywiązący – konfiguracja podwójnie wzbudzona  $\Psi_2 = [\varphi_a^2]$ . Generują one odpowiednie macierze CBO,

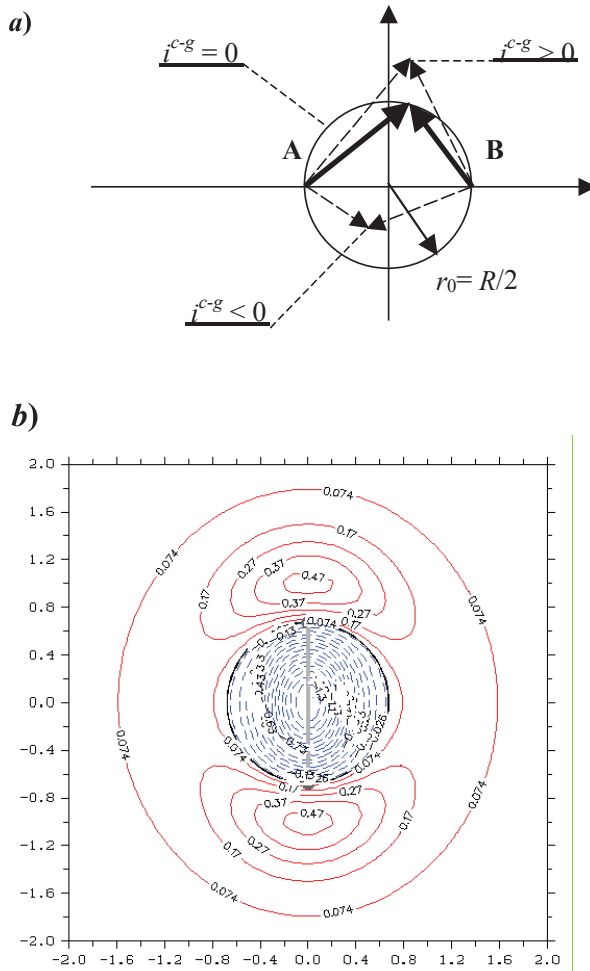
$$\gamma_i = \mathbf{C} \mathbf{n}(\Psi_i) \mathbf{C}^T = \langle \chi | \varphi \rangle \mathbf{n}(\Psi_i) \langle \varphi | \chi \rangle, \quad i = 0, 1, 2, \quad (22)$$

$$\gamma_0 = 2 \begin{bmatrix} P & \sqrt{PQ} \\ \sqrt{PQ} & Q \end{bmatrix}, \quad \gamma_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \gamma_2 = 2 \begin{bmatrix} Q & -\sqrt{PQ} \\ -\sqrt{PQ} & P \end{bmatrix}, \quad (23)$$

gdzie  $\mathbf{n}(\Psi_i)$  oznacza diagonalną macierz obsadzeń MO w konfiguracji  $\Psi_i$ . Poprzez elementy pozadiagonalne te macierze gęstości odzwierciedlają status wiążący każdej z tych trzech konfiguracji:  $\gamma_{A,B} = 2(PQ)^{1/2} > 0$  w stanie wiążącym  $\Psi_0$ ,  $\gamma_{A,B} = 0$  w stanie niewiązącym  $\Psi_1$  oraz  $\gamma_{A,B} = -2(PQ)^{1/2} < 0$  w antywiązącym stanie  $\Psi_2$ .

Ta rozdzielczość AO daje następujący rozkład łącznej gęstości informacji Fishera  $f(\mathbf{r})$  dla każdego MO (patrz równanie 4) na składowe addytywne i nieaddytywne:

$$\begin{aligned} f_b &= 4(\nabla \varphi_b)^2 \equiv f_{\chi}^{\text{total}}[\varphi_b] = 4[P(\nabla A)^2 + Q(\nabla B)^2] + 8\sqrt{PQ} \nabla A \cdot \nabla B \\ &\equiv f_{\chi}^{\text{add}}[\varphi_b] + f_{\chi}^{\text{nadd}}[\varphi_b], \\ f_a &= 4(\nabla \varphi_a)^2 \equiv f_{\chi}^{\text{total}}[\varphi_a] = 4[Q(\nabla A)^2 + P(\nabla B)^2] - 8\sqrt{PQ} \nabla A \cdot \nabla B \\ &\equiv f_{\chi}^{\text{add}}[\varphi_a] + f_{\chi}^{\text{nadd}}[\varphi_a]. \end{aligned} \quad (24)$$



Rysunek 10. Okrąg konturu zerowej funkcji kontrgradientacji (Panel a),  $i^{c-g}(\mathbf{r}) = 0$  dla dwóch chemicznie oddziałujących orbitali 1s atomów A i B w  $H_2$ , przechodzący przez jądra obu atomów i oddzielający tzw. obszar wiązania  $i^{c-g}(\mathbf{r}) < 0$  (wewnątrz okręgu) od obszaru antywiążącego  $i^{c-g}(\mathbf{r}) > 0$  (na zewnątrz okręgu), co jawnie przedstawia mapa konturowa nieaddytywnej gęstości informacji Fishera w rozdzielczości atomowej,  $f^{add}(\mathbf{r})$  (Panel b). W każdym punkcie  $\mathbf{r}$  znak  $i^{c-g}(\mathbf{r})$  wyznacza iloczyn skalarny wektorów położenia elektronu względem obu jąder,  $\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha$ ,  $\alpha = A, B$ , które są wzajemnie prostopadłe na powierzchni kuli zerowej kontrgradientacji. W obszarze wiążącym wektor gradientu jednego AO ma więc ujemny rzut na kierunek wyznaczony przez gradient drugiego AO, co tłumaczy nazwę tego kryterium lokalizacji wiązań

Figure 10. The circular contour of the vanishing contra-gradient function (Panel a),  $i^{c-g}(\mathbf{r}) = 0$ , for two 1s orbitals on atoms A and B, passing through the nuclei of both atoms and separating the bonding region  $i^{c-g}(\mathbf{r}) < 0$  (inside the circle) from the antibonding region  $i^{c-g}(\mathbf{r}) > 0$  (outside the circle), which is explicitly shown in the contour map of the density  $f^{add}(\mathbf{r})$  of the non-additive Fisher information in atomic resolution for  $H_2$  (Panel b). At each point  $\mathbf{r}$  the sign of  $i^{c-g}(\mathbf{r})$  is determined by the scalar product of the electron resolution for vectors relative to both nuclei,  $\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha$ ,  $\alpha = A, B$ , mutually perpendicular on the sphere of the vanishing contra-gradient. In the bonding region the vector of the gradient of one AO exhibits the negative projection on the direction of the gradient of the other AO, which justifies the name of this criterion for localization of the chemical bonds

Jak to jawnie pokazano na Rysunku 10a, decydującym dla wiązania chemicznego jest obszar pomiędzy obu atomami. Status wiążący MO poprawnie reprezentuje nieaddytywna część tych orbitalnych gęstości informacyjnych, proporcjonalna do tzw. gęstości „kontragradiencji” (CG) wyznaczonej przez iloczyn gradientów obu funkcji bazy:  $i^{c-g} = \nabla A \cdot \nabla B$ . Dla wspomnianej lokalizacji pomiędzy jądrami, gdzie  $i^{c-g} < 0$ , otrzymamy wtedy następujące znaki nieaddytywnej gęstości informacji Fishera w rozdzielczości AO dla obu MO w tym kluczowym obszarze:

$$f_x^{nadd} \cdot [\varphi_b] = 8\sqrt{PQ} i^{c-g} < 0 \quad \text{oraz} \quad f_x^{nadd} \cdot [\varphi_a] = -8\sqrt{PQ} i^{c-g} > 0. \quad (25)$$

Tak więc wykrycie pomiędzy obu jądrami atomowymi walencyjnego obszaru o ujemnej gęstości CG (lub  $f_x^{nadd}$ ) (Rys. 10) oznacza istnienie bezpośredniego wiązania chemicznego (konstruktywnej interferencji AO) między obu atomami.

Innymi słowy, konstruktywna superpozycja obu AO w  $\varphi_b$  powoduje, że w tym stanie molekularnym w obszarze pomiędzy jądrami gradient jednego AO wykazuje ujemny rzut na kierunek gradientu drugiej funkcji,  $i^{c-g} < 0$ , co uzasadnia nazwę samego kryterium CG lokalizacji wiązań chemicznych. W kombinacji destruktywnej  $\varphi_a$  gradient jednego AO generuje więc tym regionie dodatni rzut na ujemny gradient drugiego AO, a tym samym dodatnią wartość gęstości nieaddytywnej informacji Fishera. Podobny wniosek jest słuszny dla wiążącego/antylwiążącego oddziaływania dowolnej pary AO [69].

Zauważmy na koniec, że całka gęstości CG, która wyznacza nieaddytywną komponentę energii kinetycznej elektronów, jest proporcjonalna do pozadiagonalnej całki  $T_{A,B}$  operatora energii kinetycznej elektronu  $\hat{T} = -(\hbar^2 / 2m)\Delta$ , który sprzęga obie funkcje bazy:

$$\begin{aligned} I^{c-g} &= \int i^{c-g}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \nabla A(\mathbf{r}) \cdot \nabla B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= -\int A(\mathbf{r}) \Delta B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{2m}{\hbar^2} \langle A | \hat{T} | B \rangle \equiv \frac{2m}{\hbar^2} T_{A,B}. \end{aligned} \quad (26)$$

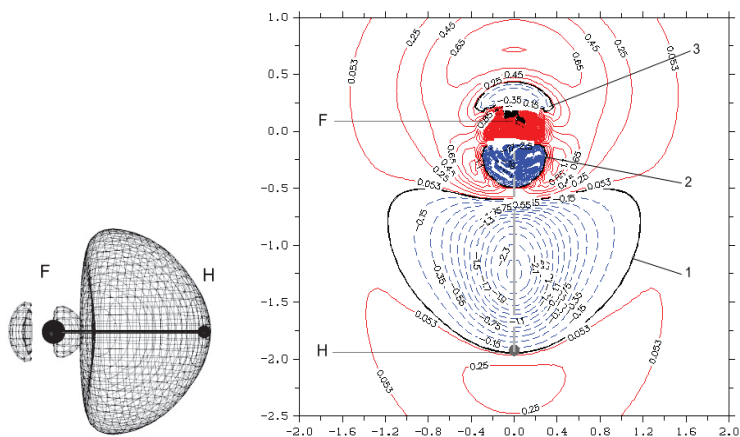
Podkreśla to kluczowe znaczenie nieaddytywnej energii kinetycznej w lokalizacji wiązań chemicznych i w rozpoznaniu ich genezy informacyjnej.

Przykłady zastosowań kryterium CG w rozpoznaniu struktury wiązań w reprezentatywnych cząsteczkach podano na Rysunkach 10–16. W numerycznym sprawdzeniu efektywności tej procedury informacyjnej zastosowano standardowe obliczenia SCF MO (system GAMESS) dla optymalnych geometrii cząsteczek w minimalnej bazie (STO-3G) AO, wykorzystując oprogramowanie Matpack i DISLIN w graficznym opracowaniu uzyskanych wyników. Wartości konturów w tych diagramach są wyrażone w jednostkach atomowych; linie przerywane odpowiadają ich wartościom ujemnym, a ciągłe – dodatnim.

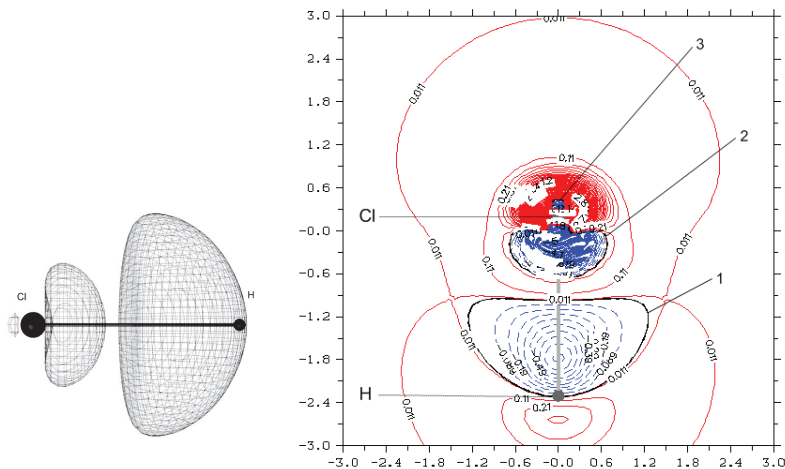
Mapa konturowa Rysunku 10b dla  $H_2$  potwierdza jakościowe przewidywania Rysunku 10a: w rezultacie utworzenia wiązania chemicznego nieaddytywna infor-

macja Fishera jest ujemna w sferycznym obszarze wiążącym między jądrami, oraz dodatnia w obszarze niewiążącym. Pierwsza cecha jest oznaką napływu elektronów do obszaru wiążącego oraz ich zwiększonej delokalizacji (kowalencji wiązania), podczas gdy cecha druga manifestuje zwiększoną lokalizację elektronów w obszarach niewiążących obu atomów na skutek ich cylindrycznej polaryzacji w cząsteczce. Na Rysunku 11 widoczne są trzy obszary ujemnej  $f_x^{nadd}$  w HF i HCl: dwa mniejsze odpowiadają polaryzacji rdzeni atomowych a największy „basen” walencyjny odpowiada za spolaryzowane wiązanie chemiczne. Bardziej miękki atom chloru wykazuje silniejszą rekonstrukcję wewnętrznych powłok elektronowych.

a)



b)

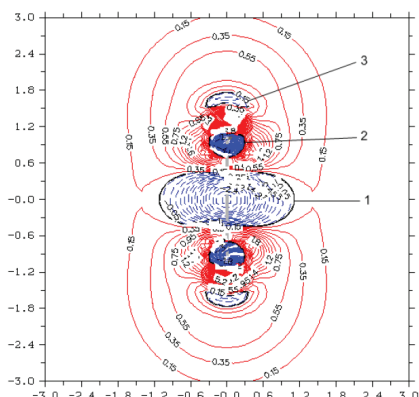
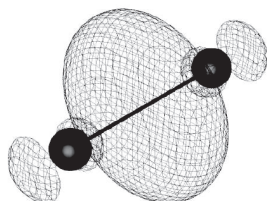


Rysunek 11. Perspektywny widok basenów ujemnej gęstości CG oraz mapy konturowe  $f_x^{nadd}$  dla HF (Panel a) i HCl (Panel b)

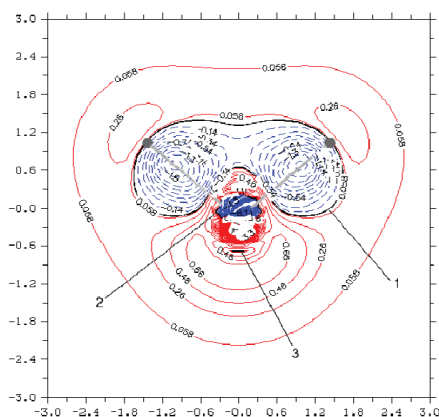
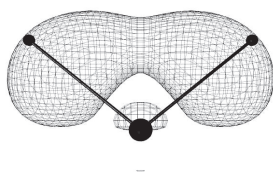
Figure 11. The perspective view of the negative basins of the CG density and the contour map of  $f_x^{nadd}$  for HF (Panel a) and HCl (Panel b)



a)



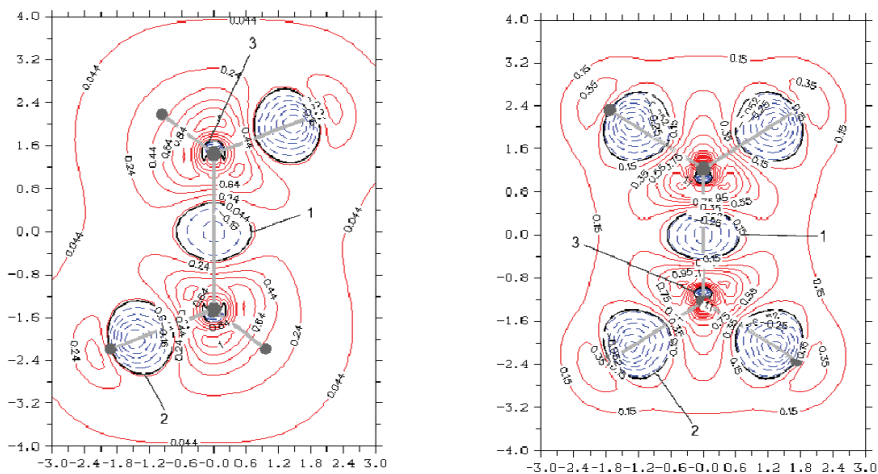
b)

Rysunek 12. To samo co na poprzednim Rysunku dla  $N_2$  (Panel a) i  $H_2O$  (Panel b)Figure 12. The same as in the preceding Figure for  $N_2$  (Panel a) and  $H_2O$  (Panel b)

„Wciśnięty” między rdzenie atomowe walencyjne baseny ujemnych wartości wiązania potrójnego w  $N_2$  (Rys. 12a) jest wyraźnie rozciągnięty w kierunku prostopadłym do wiązania  $\sigma$ , co wskazuje na obecność składowej  $\pi$ -elektronowej. Ta ostatnia jest także manifestowana przez podwyższenie nieaddytywnej informacji w atomowych obszarach  $2p_\pi$ , skąd elektrony przepłynęły do obszaru wiązania (patrz także Rysunek 3). Widoczna jest także hybrydyzacyjna promocja  $sp$  w obszarach niewiążących obu atomów. W cząsteczce wody (Rys. 12b) obserwujemy nieznaczne przenikanie basenów  $f_\chi^{nadd} < 0$  obu wiązań O—H, jak rzeczywiście można oczekiwać biorąc pod uwagę zdelokalizowany charakter zajętych (kanonicznych) MO.

Na Rysunku 13–15 zbadano lokalizację wiązań chemicznych w wybranych węglowodorach. Wszystkie te zastosowania poprawnie lokalizują obszary wiązań C—C i C—H w etanie i etylenie (Rys. 13), acetylenie i butadienie (Rys. 14) oraz w benzenie (Rys. 15), co dodatkowo potwierdza adekwatność i użyteczność kryte-

rium CG w tych zastosowaniach. Warto podkreślić, że przyczynki do  $f_{\chi}^{nadd}$  od wiązania  $\pi$  w etylenie nie wykazują płaszczyzny węzłowej, która charakteryzuje sam wiązający MO tej składowej wiązania. Tak więc mapa konturowa obszaru wiążącego w płaszczyźnie tej cząsteczki na Rysunku 13 wykazuje także wkład  $\pi$ -elektronowy. W obszarach wiązań C–C w etanie, etylenie i acetylenie obserwujemy wzrost głębokości basenu wiążącego  $f_{\chi}^{nadd}$  na skutek wzrostu krotności wiązania, z silnie zaznaczonym rozciąganiem zasięgu jego obszaru w kierunku prostopadłym do osi wiązania na mapie konturowej acetylenu. Obszar wiązania C–C w acetylenie silnie przypomina jego odpowiednik dla potrójnego wiązania N–N (Rys. 12a).



Rysunek 13. Mapy konturowe  $f_{\chi}^{nadd}$  dla etanu (lewy diagram) i etyleny (prawy diagram)  
Figure 13. The contour maps of  $f_{\chi}^{nadd}$  for ethane (left panel) and ethylene (right panel)

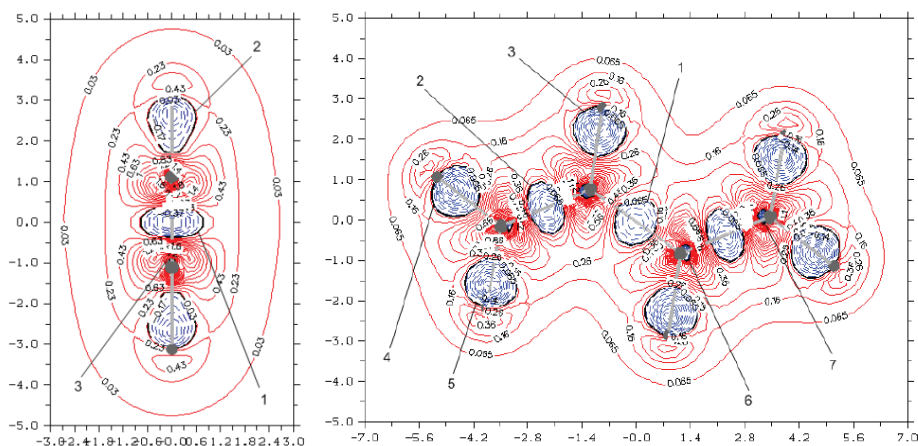
Zgodnie z intuicją chemiczną Rysunek 14b potwierdza, że peryferyjne wiązania  $\pi$  w butadienie są silniejsze od wiązania centralnego. Ponadto, porównanie map dla obu przekrojów Rysunku 15 wykazuje dodatkowy wkład do ujemnych wartości basenu wiążącego wiązań C–C od „połówkowego” wiązania  $\pi$  między sąsiednimi atomami węgla w benzenie.

Rysunek 16 prezentuje zastosowanie kryterium CG do eksploracji wiązań bezpośrednich C–C i C–H w propellanach serii [1.1.1], [2.1.1], [2.2.1] i [2.2.2] (Rys. 5), gdzie każdy wiersz poświęcony jest innemu układowi. Lewy diagram w wierszu odpowiada przekrojowi prostopadłemu do wiązania centralnego, między przyczołkowymi atomami węgla, w jego środku, podczas gdy prawy diagram obrazuje przekrój wzdłuż tego wiązania i jeden z mostków wglowych. Te niezależne badania na ogół potwierdzają masze wcześniejsze obserwacje o słabości bezpośredniego wiązania centralnego w dwóch mniejszych układach molekularnych i jego pełną obecność w pozostałych, większych cząsteczkach. To przejście jest teraz mniej „ostre”, ponieważ nawet w najmniejszym propellanie wykrywamy obecność małego basenu wiążącego, który stopniowo zwiększa swój rozmiar przy kolejnej zamianie mostka

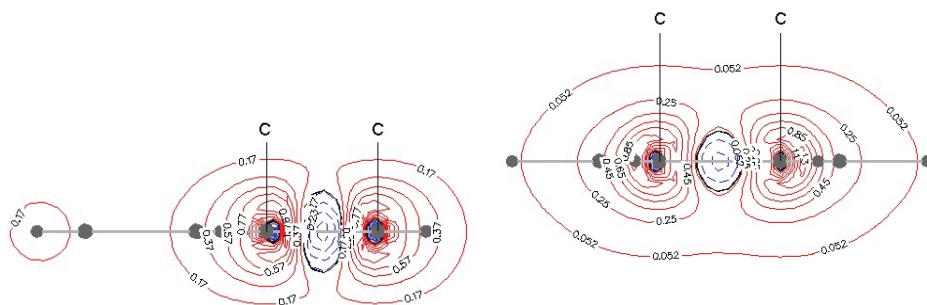
jedno-węglowego mostkiem dwu-węglowym. Z rysunku wynika, że ta nowa procedura lokalizacji wiązań także nie zawodzi w identyfikacji obszarów pozostałych wiązań C–C i C–H.

Podsumowując te przykłady zastosowań gęstości nieaddytywnej informacji Fishera w rozdzielczości AO, proporcjonalnej do gęstości energii kinetycznej elektronów, możemy stwierdzić, że kryterium CG lokalizacji obszarów wiążących jest w pełni skutecznym narzędziem rozpoznania struktury wiązań zarówno w typowych jak i nadal kontrowersyjnych układach molekularnych.

a)

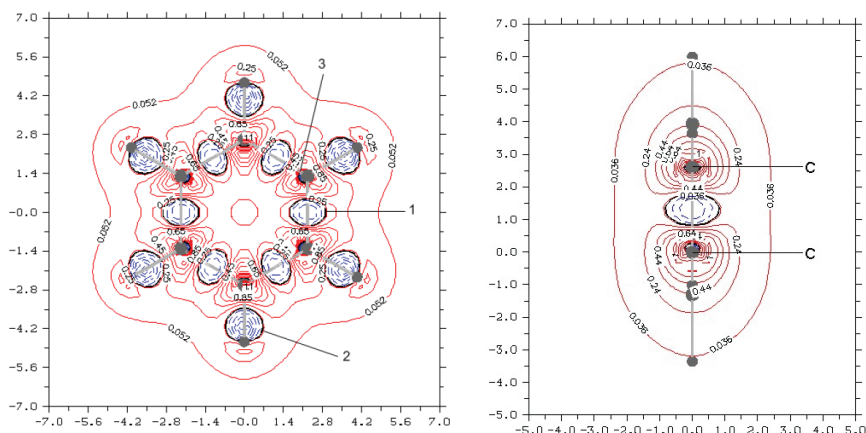


b)



Rysunek 14. Panel *a*: to samo co na poprzednim rysunku dla acetyleny w przekroju osiowym (lewy diagram) i butadienu w płaszczyźnie cząsteczki (prawy diagram). Panel *b* pokazuje dodatkowe mapy konturowe w butadieniu, w przekrojach prostokątnych przechodzących odpowiednio przez terminalne (lewy diagram) i centralne (prawy diagram) wiązania C–C

Figure 14. Panel *a*: the same as in the preceding figure for acetylene in the axial cross section (left diagram) and butadiene in the molecular plane (right diagram). Additional diagrams in Panel *b* correspond to the perpendicular cross sections passing through the terminal (left diagram) and central (right diagram) C–C bond



Rysunek 15. Mapy konturowe  $f_x^{nadd}$  dla benzenu: w płaszczyźnie cząsteczki (lewy diagram) i w płaszczyźnie prostopadłej przechodzącej przez wiązanie C-C

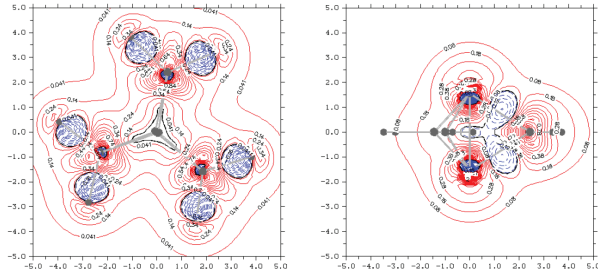
Figure 15. The contour maps of  $f_x^{nadd}$  for benzene: in the molecular plane (left diagram) and in the perpendicular plane passing through the C-C bond (right diagram)

Jak wiadomo z analizy wiralnej dwuatomowych potencjałów Borna-Oppenheima, wiązaniu chemicznemu towarzyszą zmiany w energii potencjalnej i kinetycznej elektronów, z sumaryczną komponentą kinetyczną stanowiącą aktywny czynnik wiążący tylko na początkowym etapie zbliżania obu atomów. Przyczynek potencjalny jest odpowiedzialny za efekt wiążący dla równowagowej długości wiązania, gdzie sumaryczna zmiana energii kinetycznej jest czynnikiem destabilizującym.

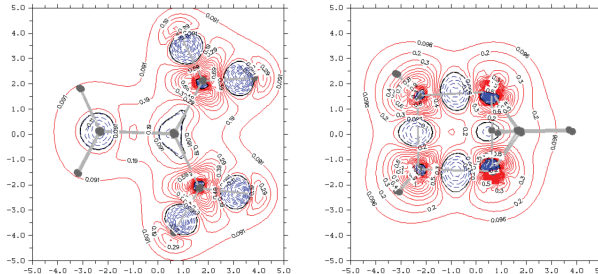
Większość interpretacji fizycznej genezy wiązania chemicznego akcentuje aspekt potencjalny tego złożonego mechanizmu: stabilizację na skutek przyciągania rdzeni atomowych do wspólnego „ładunku wiązania” oraz kontrakcji atomowych rozkładów elektronowych pod obecność (nie w pełni ekranowanego) jądra partnera wiązania. Ten ostatni efekt podkreśla także perspektywa twierdzenia wiralnego w sumarycznym aspekcie kinetycznym, w którym ta *addytywna* komponenta od kontrakcji atomów przesłania subtelne *nieaddytywne* efekty bezpośredniego wiązania między atomami.

Separacja nieaddytywnej składowej informacji Fishera (energii kinetycznej) w kryteriach ELF i CG ekstrahuje więc wszystko to, co jest istotne dla mechanizmu wiążącego, eliminując aspekty „promocji” atomów związanych do ich stanu walencyjnego w cząsteczce, które tylko przesłaniają rzeczywistą rolę „sprawczą” nieaddytywnej komponenty kinetycznej, także na odległościach równowagowych w cząsteczce. Jak to wielokrotnie podkreślaliśmy ma ona także kluczowe znaczenie dla zrozumienia informacyjnej genezy wiązania chemicznego i jest podstawą odpowiednich indeksów ilościowych otrzymanych przez całkowanie  $f_x^{nadd}$  po objętości basenów wiążących [78].

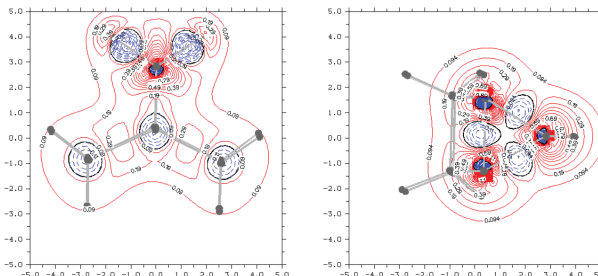
[1.1.1]:



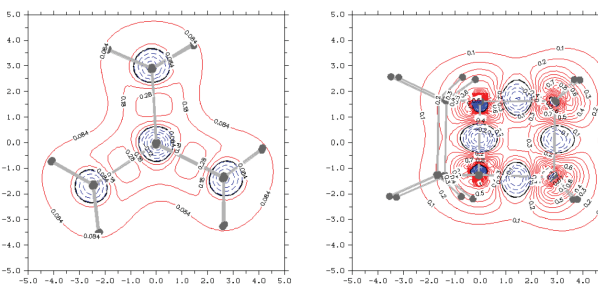
[2.1.1]:



[2.2.1]:



[2.2.2]:



Rysunek 16. To samo co na poprzednim Rysunku dla czterech propellantów Rysunku 5. Lewa kolumna odpowiada przekrojom prostokątnym do centralnego wiązania C-C' (w jego środku), a przekroje kolumny prawej przechodzą przez przyczółkowe atomy węgla i jeden z mostków (Rys. 5)

Figure 16. The same as in the preceding figure for the the four propellanes of Figure 5. Left column corresponds to the cross section perpendicular to the central C-C' bond (in its midpoint) while the cross sections of the right column pass through the bridgehead carbons and one of the carbon bridges (Fig. 5)

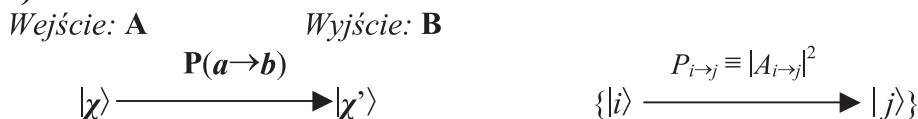
#### 4. ORBITALNA TEORIA KOMUNIKACYJNA WIĄZANIA CHEMICZNEGO

W tym ujęciu cząsteczka jest traktowana jako układ komunikacyjny (Rys. 2) z pełną listą zdarzeń lokalizacji elektronów na AO (lub innych funkcjach bazy)  $\chi$  na wejściu (**A**) i wyjściu (**B**) z takiego kanału informacyjnego (Rys. 17I). Definiują go kwantowo-mechaniczne prawdopodobieństwa warunkowe  $\mathbf{P}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}) = \{P(j|i) \equiv P_{i \rightarrow j}\}$  [73] alternatywnych „wyjść”  $\mathbf{b} = \{\chi_j\}$ , pod warunkiem możliwych „wejść” AO,  $\mathbf{a} = \chi = \{\chi_i\}$ ,

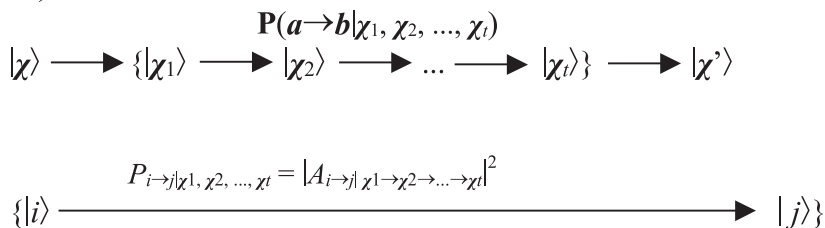
$$\mathbf{P}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}) = \mathbf{P}(\chi'|\chi) = \{P(\chi_j|\chi_i) \equiv P_{i \rightarrow j} \equiv |A_{i \rightarrow j}|^2\}, \quad (27)$$

wynikające z zasady superpozycji stanów mechaniki kwantowej [102] uzupełnionej o rzutowanie na podprzestrzeń wiązań cząsteczki [14, 15, 73, 77], jako kwadraty modułów odpowiednich amplitud  $\mathbf{A}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}) = \{A_{i \rightarrow j}\}$  tego rozpraszania prawdopodobieństw elektronowych pomiędzy AO bazy funkcyjnej.

I)



II)



Rysunek 17. Bezpośrednia (Panel I) propagacja prawdopodobieństw od zdarzeń orbitalnych  $\mathbf{a} = |\chi\rangle$  na „wejściu” molekularnego kanału informacyjnego do zdarzeń  $\mathbf{b} = |\chi'\rangle$  na jego wyjściu, określona przez prawdopodobieństwa warunkowe  $\mathbf{P}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b})$ , oraz komunikacja pośrednia (Panel II) w szeregowej kaskadzie  $t$ -kanałów rozproszonych przejściowych, obejmujących bądź to wszystkie lub wybrane funkcje bazy  $\{|\chi_k\rangle, k = 1, 2, \dots, t\}$  na każdym z tych etapów, która generuje wypadkowe prawdopodobieństwa mostkowe  $\mathbf{P}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}|\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_t)$

Figure 17. Direct (Panel I) probability propagation from the orbital events  $\mathbf{a} = |\chi\rangle$  in the input of the molecular information channel to events  $\mathbf{b} = |\chi'\rangle$  in its output, determined by the conditional probabilities  $\mathbf{P}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b})$ , and the indirect communication (Panel II) in the sequential cascade of  $t$  intermediate scattering channels, at each stage consisting of either the complete list of the AO basis functions or its selected subset  $\{|\chi_k\rangle, k = 1, 2, \dots, t\}$ , which generates the resultant bridge probabilities  $\mathbf{P}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}|\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_t)$

Deskryptory informacyjne takiej *bezpośredniej* sieci komunikacyjnej w cząsteczce, entropia warunkowa  $S(\mathbf{B}|\mathbf{A})$ , mierząca średni szum komunikacyjny (nieoznaczoność) systemu, oraz jego wzajemna informacja dla wejścia promolekular-

nego  $A^0$ , wskaźnik średniej przepustowości informacyjnej kanału, są odpowiednio informacyjnymi indeksami (w bitach) ogólnej kowalencji i jonowości cząsteczki jako całości. Przez odpowiednią eksploatację takiego „kanonicznego” systemu komunikacyjnego można także zgenerować odpowiednie indeksy wiązań zlokalizowanych, we fragmentach dwuatomowych, oraz wiązań wewnętrznych i zewnętrznych dowolnych fragmentów molekularnych. Teoria komunikacyjna pozwala również badać sprzężenia między wewnętrznymi komunikacjami (wiązaniami) w różnych podukładach cząsteczki poprzez prawdopodobieństwa warunkujące rozproszenia w różnych fragmentach układu molekularnego [79, 81, 83]. Dostarcza ona także techniki redukcji kanałów informacyjnych [13, 54, 74] pozwalające elastycznie eliminować wewnętrzne krotności wiązań podukładów.

Ponieważ każdy AO może stanowić zarówno zdarzenie wejściowe (*emitera* sygnału) i wyjściowe (*odbiornika* sygnału) w takiej komunikacji poprzez wiązania chemiczne układu, możliwe są więc także rozproszenia wielokrotne (*pośrednie*) (Rys. 17II), w szeregowej kaskadzie informacyjnej takich kanałów molekularnych, w której wyjście z poprzedniego systemu informacyjnego stanowi wejście do następnego. Stosując kwantowo-mechaniczną zasadę superpozycji stanów można pokazać, że pełne listy zdarzeń  $\chi$  na każdym z pośrednich etapów takiego sekwencyjnego rozpraszania zachowują stacjonarne prawdopodobieństwa  $\mathbf{P}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b})$  molekularnych rozprośnień bezpośrednich [86, 91].

Dla definicji prawdopodobieństw warunkowych (komunikacji molekularnych) podstawową wielkością jest macierz CBO (22) [14, 15, 73, 79, 83, 91]. W przybliżeniu jedno-wyznacznikowym teorii SCF MO i KS sieć wiązań chemicznych wyznaczają wszystkie zajęte MO. Dla uproszczenia założmy zamknięto-powłokowy stan podstawowy cząsteczki zawierającej  $N = 2n$  elektronów, opisany przez  $n$  podwójnie obsadzonych MO o rosnącej energii orbitalnej, generowanych jako liniowe kombinacje  $m$  (ortogonalizowanych) funkcji bazy AO,  $\chi = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m)$ ;  $\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m) = \chi \mathbf{C}$ ,  $\mathbf{S} = \langle \chi | \chi \rangle = \{S_{ij} = \delta_{ij}\} \equiv \mathbf{I}$ . Kwadratowa macierz  $\mathbf{C} = \{C_{is}\} = \langle \chi | \varphi \rangle = (\mathbf{C}^o | \mathbf{C}^v)$  grupuje współczynniki rozwinięcia  $\mathbf{C}^o = \langle \chi | \varphi^o \rangle$  dla  $n$  zajętych MO,  $\varphi^o = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n) = \chi \mathbf{C}^o$ , oraz  $\mathbf{C}^v = \langle \chi | \varphi^v \rangle$ , dla  $m-n$  wirtualnych MO:  $\varphi^v = (\varphi_{n+1}, \varphi_{n+2}, \dots, \varphi_m) = \chi \mathbf{C}^v$ .

Gęstość elektronowa cząsteczki,

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\varphi(\mathbf{r})\varphi^\dagger(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r}) [2\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger] \chi^\dagger(\mathbf{r}) \equiv \chi(\mathbf{r}) \boldsymbol{\gamma} \chi^\dagger(\mathbf{r}) = Np(\mathbf{r}), \quad (28)$$

a więc także rozkład prawdopodobieństwa  $p(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/N$  (tzw. funkcji kształtu gęstości elektronowej) są więc wyznaczone przez macierz CBO,

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\gamma} &= 2\langle \chi | \varphi^o \rangle \langle \varphi^o | \chi \rangle = 2\mathbf{C}^o \mathbf{C}^{o\dagger} \equiv 2\mathbf{d} \\ &\equiv 2\langle \chi | \hat{\mathbf{P}}_\varphi^o | \chi \rangle = 2\langle \chi | \hat{\mathbf{P}}_\varphi^o \hat{\mathbf{P}}_\varphi^o | \chi \rangle \equiv 2\langle \chi^b | \chi^b \rangle \\ &= \{\gamma_{i,j} = 2\langle \chi_i^b | \chi_j^b \rangle \equiv 2\langle i^b | j^b \rangle = 2d_{i,j}\}. \end{aligned} \quad (29)$$

Stanowi ona reprezentację AO operatora rzutowego na podprzestrzeń  $\varphi^o$  wszystkich podwójnie zajętych MO, zwaną *podprzestrzenią wiązań* cząsteczki:

$$\hat{P}_\varphi^o = |\varphi^o\rangle\langle\varphi^o| = \sum_s^{occ} |s\rangle\langle s| \equiv \sum_s \hat{P}_s^o. \quad (30)$$

Powyżej wprowadziliśmy także rzuty AO na tę podprzestrzeń,

$$|\chi^b\rangle = |\varphi^o\rangle\langle\varphi^o|\chi\rangle = |\varphi^o\rangle\mathbf{C}^{o\dagger} = \{|i^b\rangle\}. \quad (31)$$

Dla stanów zamknięto-powłokowych  $\gamma$  spełnia relację idempotentności,

$$(\gamma)^2 = 4\langle\chi|\hat{P}_\varphi^o|\chi\rangle\langle\chi|\hat{P}_\varphi^o|\chi\rangle = 4\langle\chi|(\hat{P}_\varphi^o)^2|\chi\rangle = 4\langle\chi|\hat{P}_\varphi^o|\chi\rangle = 2\gamma \quad \text{albo} \\ \mathbf{d}^2 = \mathbf{d}^n = \mathbf{d}, \quad (32)$$

ponieważ w podprzestrzeni Hilberta napiętej przez funkcje bazy operacja rzutowania  $\hat{P}_\chi = |\chi\rangle\langle\chi|$  jest operacją tożsamościową:  $\hat{P}_\chi = 1$ .

Z równania (31) wynika, że  $|\chi^b\rangle$  można także wyrazić przez funkcje bazy,

$$|\chi^b\rangle = |\chi\rangle(\mathbf{C}^o\mathbf{C}^{o\dagger}) = |\chi\rangle\mathbf{d}, \quad (33)$$

co pozwala interpretować macierz gęstości  $\mathbf{d}$  jako tensor „geometrycznych” pochodnych w podprzestrzeni wiązań chemicznych cząsteczki:

$$\mathbf{d} = \frac{\partial\chi^b}{\partial\chi} = \{d_{i,j} = \langle i^b|j^b\rangle = \left(\frac{\partial\chi_j^b}{\partial\chi_i}\right)\}. \quad (34)$$

Ponadto, korzystając z relacji idempotencji macierzy gęstości  $\mathbf{d}$ , możemy traktować równanie (33) jako liniową transformację między samymi rzutami AO:

$$|\chi^b\rangle = (|\chi\rangle\mathbf{d})\mathbf{d} = |\chi^b\rangle\mathbf{d}, \quad \mathbf{d} = \frac{\partial\chi^b}{\partial\chi^b} = \{d_{i,j} = \left(\frac{\partial\chi_j^b}{\partial\chi_i^b}\right)\}. \quad (35)$$

To z kolei daje interpretację samej relacji idempotentności (32) jako reguły łańcucha dla pochodnych wrażliwych uwikłane związki między ich rzutami w molekularnej podprzestrzeni wiązań chemicznych:

$$(\mathbf{d}^2)_{i,j} = \sum_k \left(\frac{\partial\chi_k^b}{\partial\chi_i^b}\right)\left(\frac{\partial\chi_j^b}{\partial\chi_k^b}\right) = \left(\frac{\partial\chi_j^b}{\partial\chi_i^b}\right) = (\mathbf{d})_{i,j} \quad \text{itd.} \quad (36)$$

Macierz CBO reprezentuje „promowany” stan walencyjny AO w molekule, z jej diagonalnymi elementami („ładunkami”) mierzącymi efektywne zajęcia funkcji bazowych,  $\{N_i = \gamma_{ii} = Np_i\}$ , gdzie znormalizowane prawdopodobieństwa zajęcia AO w cząsteczce  $\mathbf{p} = \{p_i = \gamma_{ii}/N\}$ ,  $\sum_i p_i = 1$ . Elementy pozadiagonalne („rzędy” wiązań)  $\gamma_{ij}$  sprzęgające orbitale  $\chi_i$  i  $\chi_j$  na różnych atomach podobnie odzwierciedlają status wiążący sumarycznego oddziaływania tej pary AO w cząsteczce: dla standardowego



(dodatniego) nakładania ich odpowiedników nieortogonalnych, dodatnie (ujemne) wartości  $\gamma_{ij}$  manifestują wtedy wypadkowe wiążące (antywiązące) sprzężenie między tymi dwoma funkcjami bazowymi. Podobnie,  $\gamma_{ij} = 0$ , gdy  $|i^b\rangle = 0$  lub  $|j^b\rangle = 0$ , identyfikuje wzajemnie niewiążący wypadkowy stan obu funkcji. Tak więc, ogólna „konstruktywna” (wiążąca) interferencja tych AO oznacza dodatnią wartość ich „cosinusa” kierunkowego w podprzestrzeni wiązań molekuly,  $d_{ij} > 0$ , podczas gdy jego ujemna wartość,  $d_{ij} < 0$ , symbolizuje ich wypadkową interferencję destruktywną (atywiążącą) w tej podprzestrzeni.

W mechanice kwantowej prawdopodobieństwo warunkowe  $P(\phi|\psi)$  zaobserwowania (losowego) stanu  $\phi$ , gdy układ jest w innym stanie (odniesienia)  $\psi$ , pojawia się w kontekście zasady superpozycji stanów jako kwadrat modułu rzutu jednego stanu na drugi,

$$\begin{aligned} P(\phi|\psi) &= |\langle\psi|\phi\rangle|^2 = \langle\phi|\psi\rangle\langle\psi|\phi\rangle \equiv \langle\phi|\hat{P}_\psi|\phi\rangle \\ &= \langle\psi|\phi\rangle\langle\phi|\psi\rangle \equiv \langle\psi|\hat{P}_\phi|\psi\rangle = P(\psi|\phi), \end{aligned} \quad (37)$$

czyli jako wartość spodziewana w stanie losowym operatora rzutowania na stan odniesienia.

Zauważmy jednak, że w OCT interesują nas wyłącznie zdarzenia AO zachodzące w podprzestrzeni wiązań cząsteczki, więc oba stany AO między którymi badamy prawdopodobieństwa warunkowe (komunikację) w cząsteczce, np.  $\phi = \chi_j$  oraz  $\psi = \chi_i$ , muszą zostać wyrzutowane na podprzestrzeń zjętych MO układu: iloczyn skalarny wyznaczający molekularną komunikację  $i \rightarrow j$  między tymi AO jest więc określony przez kwadrat modułu projekcji  $\chi_i^b = \hat{P}_\phi^o \chi_i$  na  $\chi_j^b = \hat{P}_\phi^o \chi_j$ :

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow j} &= \mathcal{N}_i \left| \langle i | \hat{P}_\phi^o \rangle \langle \hat{P}_\phi^o | j \rangle \right|^2 = \mathcal{N}_i \left| \langle i | \hat{P}_\phi^o | j \rangle \right|^2 = \mathcal{N}_i \langle j | \hat{P}_\phi^o | i \rangle \langle i | \hat{P}_\phi^o | j \rangle = \mathcal{N}_i \langle j | \hat{P}_\phi^o \hat{P}_i \hat{P}_\phi^o | j \rangle \\ &\equiv \mathcal{N}_i \langle j | \hat{S}_i | j \rangle = (2\gamma_{ii})^{-1} \gamma_{ij} \gamma_{j,i} = (d_{i,i})^{-1} d_{i,j} d_{j,i} = P(j|i), \end{aligned} \quad (38)$$

gdzie współczynnik  $\mathcal{N}_i = (2\gamma_{ii})^{-1}$  spełnia wymaganą normalizację (9):

$$\sum_j P_{i \rightarrow j} = \mathcal{N}_i \sum_j \gamma_{ij} \gamma_{j,i} = 2\mathcal{N}_i \hat{\gamma}_{ii} = 1. \quad (39)$$

Prawdopodobieństwo warunkowe  $P_{i \rightarrow j}$  wyraża więc wartość spodziewaną w stanie końcowym  $\chi_j$  (na wyjściu z kanału komunikacyjnego) operatora molekularnego rozpraszania ze stanu początkowego  $\chi_i$  (na wejściu do układu informacyjnego),

$$\hat{S}_i = \hat{P}_\phi^o \hat{P}_i \hat{P}_\phi^o = |i^b\rangle\langle i^b| \equiv \hat{P}_i^b. \quad (40)$$

Te prawdopodobieństwa wyrażają „geometryczne” zależności między AO w przestrzeni wiązań cząsteczki, wynikające z ich wypadkowych udziałów we wszystkich wiązaniach chemicznych (zjętych MO) układu molekularnego.

Molekularny kanał informacyjny może być „rozpoznany” przez odpowiednio dobrany sygnał wejściowy, albo w całości, gdy wyznaczamy jego informacyjne deskryptory globalne (układu jako całości), lub w jego fragmentach, gdy badamy oddziaływania między fragmentami cząsteczki. Może być on użyty w pełnej rozdzielczości orbitalnej na wejściu i wyjściu układu komunikacyjnego, której dotyczą prawdopodobieństwa  $\mathbf{P}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b})$ , albo w alternatywnych wariantach „zredukowanych” [9, 13, 54, 74], gdy pewne zdarzenia orbitalne łączymy w grupy wyznaczające nowy zbiór zdarzeń „łączonych”.

W badaniu indeksów globalnych kanał AO może być diagnozowany stosując molekularny sygnał wejściowy  $\mathbf{p} = \{p_i\}$ , np. gdy interesuje nas deskryptor średniego szumu komunikacyjnego cząsteczki, czyli entropowej kowalencji wszystkich wiązań w układzie. Gdy chcemy zgenerować informacyjny indeks jonowości wiązań, porównujący stan końcowy (atomów związanych) ze stanem początkowym (atomów wolnych) procesu tworzenia wiązań chemicznych, stosujemy promolekularny sygnał wejściowy  $\mathbf{p}^0 = \{p_i^0\}$ . W ekspoloracji struktury wiązań chemicznych sygnał na wejściu może być więc celowo modyfikowany, w zależności od tego jaki aspekt wiązań w cząsteczce lub jej wybranych fragmentach nas interesuje. Na przykład, dla eliminacji maskujących wkładów do indeksu jonowości od wolnych par elektronowych stosujemy „elastyczny” sygnał wejścia układów opisujących komunikację w dwuatomowych fragmentach cząsteczki, oparty na prawdopodobieństwach  $\pi = \{P(i \wedge j) = p_i P_{i \rightarrow j}\}$  zdarzeń jednoczesnych [14, 15, 90].

Z równania (38) wynika, że bezpośrednie rozpraszanie informacji między orbitalami  $\chi_i \in A$  i  $\chi_j \in B$  pochodzącymi z różnych atomów A i B jest proporcjonalne do kwadratu sprzęgającego elementu  $\gamma_{j,i} = \gamma_{i,j}$  macierzy CBO, a tym samym jest ono także proporcjonalne do wkładu  $\mathcal{M}_{i,j} = \gamma_{i,j}^2$  tej pary AO do wypadkowego indeksu Wiberga [103] bezpośredniej krotkości wiązania A–B,

$$\mathcal{M}_{A,B} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \mathcal{M}_{i,j}, \quad (41)$$

jego wersji uogólnionych [104–106] oraz kwadratowych “różnicowych” rzędów wiązań [107–112].

## 5. INFORMACYJNE INDEKSY KROTNOŚCI WIĄZAŃ ORAZ ICH SKŁADOWYCH

Gdy funkcje bazy nie oddziałują chemicznie, reprezentując stany „wolnych” par elektronowych  $\chi^0$  ich macierz prawdopodobieństw warunkowych jest macierzą jednostkową,  $\mathbf{P}^{nb}(\mathbf{b}|\mathbf{a}) = \{\delta_{i,j}\} = \mathbf{I}$ , ponieważ są wtedy dozwolone wyłącznie (deterministyczne) komunikacje diagonalne, między zdarzeniami niewiążących AO wyznaczających *oddzielne* (zamknięte) kanały informacyjne. Zdarzenia orbitalne wolnych atomów,  $\mathbf{a}^0 = \chi^0$  (na wejściu) and  $\mathbf{b}^0 = \chi^0$  (na wyjściu), są połączone wyłącznie siecią połączeń wewnętrznych każdego atomu. Gdy uporządkujemy funkcje bazy  $\chi$  w pod-

zbiory grupujące AO atomów  $\{X\}$  cząsteczki,  $\chi = \{\chi_x\}$ , komunikacje pomiędzy AO promolekuły jak i sama macierz CBO przyjmują wtedy *diagonalną* postać blokową:  $\mathbf{P}^0(\mathbf{b}|\mathbf{a}) = \{P_{i \rightarrow j}^0\} = \{\mathbf{P}^0(\mathbf{b}_x|\mathbf{a}_x)\delta_{x,y}\}$  i  $\boldsymbol{\gamma}^0 = \{\gamma_{x,x}^0\delta_{x,y}\}$ . Warto podkreślić, że stany podstawowe atomów separowanych często odpowiadają otwartopowłokowym konfiguracjom elektronowym, dla których trzeba stosować odpowiednio uogólnione wyrażenie na prawdopodobieństwa komunikacyjne [90]. Wreszcie sama cząsteczka wykazuje nie znikające bloki *pozadiagonalne* tych macierzy,  $\mathbf{P}(\mathbf{b}|\mathbf{a}) = \{\mathbf{P}(\mathbf{b}_y|\mathbf{a}_x)\}$  i  $\boldsymbol{\gamma} = \{\gamma_{x,y}\}$ , odzwierciedlające obecność wszystkich wiązań chemicznych między atomami związanymi.

W OCT ogólną kowalencję układu molekularnego, tzn. wspólne „posiadanie” elektronów walencyjnych cząsteczki przez wszystkie atomy związane, mierzy średni szum komunikacyjny kanału informacyjnego (średnia wartość entropii warunkowej):

$$S(\mathbf{b}|\mathbf{a}) = -\sum_{i \in \chi} p_i \sum_{j \in \chi'} P_{i \rightarrow j} \log_2 P_{i \rightarrow j} = -\sum_{i \in \chi} \sum_{j \in \chi'} P(i \wedge j) \log_2 \frac{P(i \wedge j)}{p_i} \equiv \mathcal{S} \quad (42)$$

Analogiczny index prawdopodobieństw promolekularnych  $\mathbf{P}^0(\mathbf{a}|\mathbf{b})$ ,

$$S^0(\mathbf{b}|\mathbf{a}) = -\sum_{i \in \chi} p_i^0 \sum_{j \in \chi'} P_{i \rightarrow j}^0 \log_2 P_{i \rightarrow j}^0 = -\sum_X \sum_{i \in \chi_X} p_i^0 \sum_{j \in \chi_X} P_{i \rightarrow j}^0 \log_2 P_{i \rightarrow j}^0 \equiv \mathcal{S}^0, \quad (43)$$

można podobnie traktować jako entropowy deskryptor wewnętrznej kowalencji atomów separowanych.

Wzajemna informacja między promolekularnym sygnałem wejściowym i molekularnym sygnałem wyjściowym, która w OCT reprezentuje ogólną składową jonową cząsteczki, daje:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{a}^0:\mathbf{b}) &= \sum_{i \in \chi} \sum_{j \in \chi'} P(i \wedge j) \log_2 \frac{P(i \wedge j)}{p_i p_j} = \sum_{i \in \chi} \sum_{j \in \chi'} P(i \wedge j) \log_2 \left[ \frac{P(i \wedge j)}{p_i p_j} \left( \frac{p_i}{p_i^0} \right) \right] \\ &= \sum_{i \in \chi} p_i \sum_{j \in \chi'} P_{i \rightarrow j} \left[ \log_2 \left( \frac{p_i}{p_i^0} \right) - \log_2 p_j + \log_2 P_{i \rightarrow j} \right] \\ &= \sum_{i \in \chi} p_i \log_2 \left( \frac{p_i}{p_i^0} \right) \left( \sum_{j \in \chi'} P_{i \rightarrow j} \right) - \sum_{j \in \chi'} \left( \sum_{i \in \chi} P(i \wedge j) \right) \log_2 p_j - S(\mathbf{b}|\mathbf{a}) \\ &= \Delta S(\mathbf{p}|\mathbf{p}^0) + S(\mathbf{p}) - S(\mathbf{b}|\mathbf{a}) \equiv \mathcal{S}, \end{aligned} \quad (44)$$

gdzie wykorzystaliśmy odpowiednie normalizacje molekularnych prawdopodobieństw elektronowych. W tym wyrażeniu

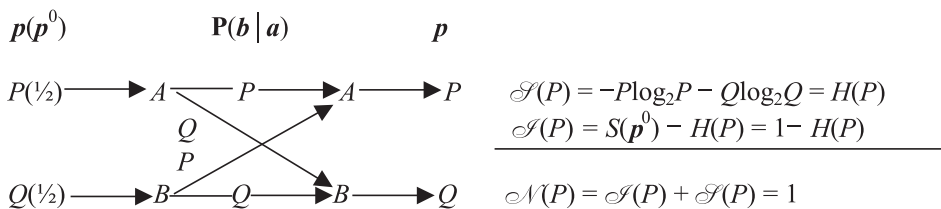
$$\Delta S(\mathbf{p}|\mathbf{p}^0) = \sum_{i \in \mathcal{X}} p_i \log_2 \left( \frac{p_i}{p_i^0} \right) \quad (45)$$

reprezentuje entropię krzyżową Kullbacka-Leiblera (patrz Sekcja 1) (odległość informacyjną, ubytek entropii), określającą podobieństwo rozkładu molekularnego do promolekularnego, a  $S(\mathbf{p})$  jest entropią Shannona prawdopodobieństw AO w cząsteczce. Stąd łączny informacyjny indeks krotności wiązań w OCT:

$$N(\mathbf{a}^0; \mathbf{b}) = S(\mathbf{b}|\mathbf{a}) + I(\mathbf{a}^0; \mathbf{b}) = S(\mathbf{p}) + \Delta S(\mathbf{p}|\mathbf{p}^0) \equiv \mathcal{N}. \quad (46)$$

Powyższe równanie określa ogólną „normalizację” sumarycznych indeksów entropowych. Jego pierwszy, czysto molekularny składnik określa ogólną niepewność w rozkładzie elektronów w cząsteczce, podczas gdy drugi przyczynek charakteryzuje zmianę w zawartości informacji tej ostatniej stosunku do promolekuły. Tak więc  $\mathcal{N}$  łączy molekularny przyczynek delokalizacji („kowalencji”)  $S(\mathbf{p})$  z entropowym „przesunięciem”  $\Delta S(\mathbf{p}|\mathbf{p}^0)$  względem odniesienia promolekularnego. Można także traktować tę odległość informacyjną jako entropowy deskryptor „przesunięcia ładunku” w cząsteczce, ponieważ  $\Delta s(\mathbf{r}) \cong \Delta \rho(\mathbf{r})$  (patrz Sekcja 2).

Aby bliżej zilustrować te nowe pojęcia wróćmy do najprostszego modelu wiązania chemicznego wprowadzonego w Sekcji 3, który wynika ze sprzęgania dwóch AO. Macierz CBO  $\mathbf{y}^0$  równania 23, dla stanu podstawowego określonego przez (podwójnie zajęty) wiążący MO  $\varphi_b$  równania 21, generuje wtedy układ komunikacyjny między AO pokazany na Rysunku 18.



Rysunek 18. Kanał komunikacyjny modelu 2-AO wiązania chemicznego i jego deskryptory informacyjne (w bitach)

Figure 18. Communication channel of the 2-AO model of the chemical bond and its information descriptors (in bits)

Jest on zdefiniowany przez następującą macierz prawdopodobieństw warunkowych:

$$\mathbf{P}(\mathcal{X}'|\mathcal{X}) = \mathbf{P}(\mathcal{X} \rightarrow \mathcal{X}') = \begin{bmatrix} P & Q \\ P & Q \end{bmatrix}. \quad (47)$$

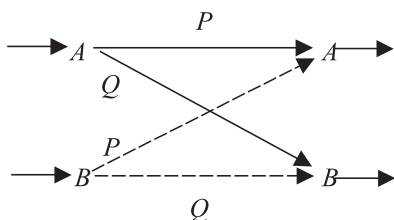
W tym niesymetrycznym kanale binarnym komplementarne prawdopodobieństwa molekularne  $\mathbf{p} = (P, Q = 1 - P)$  na jego wejściu wyznaczają entropową kowalen-

cję wiązania a sygnał promolekularny  $\mathbf{p}^0 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  określa informacyjną jonowość wiązania.

Informacyjną kowalencję  $\mathcal{S}(P)$  modelu określa wtedy tzw. entropia binarna  $H(P) = -P \log_2 P - Q \log_2 Q = S(\mathbf{p})$  (przedstawiona na Rysunku 20). Osiąga ona wartość maksymalną  $H(P = \frac{1}{2}) = 1$  dla wiązania symetrycznego, gdy  $P = Q = \frac{1}{2}$ , np. w  $H_2$  lub dla wiązania  $\pi$  w etylenie, i znika dla konfiguracji wolnych par elektronowych, gdy  $P = (0, 1)$ ,  $H(P = 0) = H(P = 1) = 0$ , wyznaczających odpowiednio struktury par jonowych  $A^+B^-$  i  $A^-B^+$  w stosunku do założonego rozkładu elektronów w promolekule,  $\mathbf{N}^0 = (1, 1)$ , w której każdy atom dostarcza po jednym elektronie do wiązania chemicznego. Komplementary deskryptor jonowości wiązania, który jednocześnie wyznacza wzajemną informację (przepustowość informacyjną) tego najprostszego kanału,  $\mathcal{S}(P) = S(\mathbf{p}^0) - H(P) = 1 - H(P) = \Delta S(\mathbf{p}|\mathbf{p}^0)$ , osiąga najwyższą wartość dla par jonowych, dla których  $\mathcal{S}(P = 0) = \mathcal{S}(P = 1) = H(\frac{1}{2}) = 1$  bit. Zauważmy, że zgodnie z intuicją chemiczną miara jonowości poprawnie znika dla wiązania symetrycznego:  $\mathcal{S}(P = \frac{1}{2}) = 0$ . Obie komponenty rywalizują ze sobą o elektrony walencyjne, dając w sumie zachowany łączny indeks wiązania  $\mathcal{N}(P) = \mathcal{S}(P) + \mathcal{S}(P) = 1$  bit, informacyjną miarę wiązania pojedynczego. Rzeczywiście, dla tego modelu  $\mathbf{p} = (P, Q)$ ,  $S(\mathbf{p}) = H(P)$ ,  $\mathbf{p}^0 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $= 1 - H(P)$  a więc, zgodnie z równaniem 46,  $\mathcal{N}(P) = S(\mathbf{p}) + \Delta S(\mathbf{p}|\mathbf{p}^0) = 1$  bit.

Wolne pary powłoki walencyjnej i powłok wewnętrznych, które są wyłączone z sieci wiązań chemicznych, zaburzają ogólne indeksy informacyjne wiązań chemicznych poprzez ich silny wpływ na informacyjną składową jonową („deterministyczną”). Eliminacja tych wewnątrzatomowych przyczynków do entropowych deskryptorów kanałów komunikacyjnych wymaga perspektywy zespołu statystycznego, w której prawdopodobieństwa wejścia wynikają ze skończonych prawdopodobieństw jednoczesnych par AO pochodzących z różnych atomów A i B, które odzwierciedlają rzeczywiste zaangażowanie obu orbitali atomowych w ogólnym wiązaniu A–B.

W wariacie tzw. „elastycznego wejścia” [90], który reprodukuje indeks Wiberga w układach dwuatomowych dostarczając jednocześnie jego informacyjnych indeksów kowalencji i jonowości, dzielimy kanał molekularny na cząstkowe kanały dla każdego wejścia orbitalnego (Rys. 19), a ich właściwe indeksy entropowe (na elektron) „ważymy” w zespole statystycznym. Stosując jako „wagi” prawdopodobieństwa jednoczesne  $\{P(A \wedge B)\}$  orbitali na różnych atomach,  $\chi_A \equiv A \in A$  oraz  $\chi_B \equiv B \in B$ , które odzwierciedlają ich rzeczywiste zaangażowanie w wiązaniu A–B, automatycznie eliminujemy przyczynki od konfiguracji wolnych par elektronowych  $[A^2]$  lub  $[B^2]$ , dla których  $P(A \wedge B) = 0$ . Zlokalizowane (dwuatomowe) krotności wiązań w cząsteczce są zdominowane przez wewnętrzne komunikacje w zadanym fragmencie, np. między orbitalami  $\chi_{AB} = (\chi_A, \chi_B)$ , wyznaczonymi przez odpowiednie bloki macierzy CBO,  $\mathbf{y}_{AB} = \{\mathbf{y}_{X,Y}; X, Y \in (A, B)\}$ , oraz orbitalnych prawdopodobieństw warunkowych  $\mathbf{P}_{AB}(\chi_{AB}|\chi_{AB}) = \{\mathbf{P}(\chi_Y|\chi_X); X, Y \in (A, B)\}$ .



$$S_{AB}(\chi_{AB}|A) = S_{AB}(\chi_{AB}|B) = H(P)$$

$$I_{AB}(A^0:\chi_{AB}) = I_{AB}(B^0:\chi_{AB}) = 1 - H(P)$$

Rysunek 19. Elementarne „podkanały” dla wejścia A (linie ciągłe) i B (linie przerywane) modelu 2-AO wiązania chemicznego A–B oraz ich cząstkowe deskryptory informacyjne. Każdy kanał cząstkowy dla wejść  $i \in (A, B)$  stosuje oddzielnie sygnał  $p_i = 1$  w wyznaczaniu jego właściwej entropii warunkowej (na elektron). Definicja jonowości informacyjnej, indeksu różnicowego w stosunku do promolekuły, wymaga promolekularnego sygnału wejściowego  $\mathbf{p}^0 = \{p_i^0 = 1/2\}$ , który jednocześnie angażuje oba podkanały

Figure 19. Elementary „subchannels” for the inputs A (solid lines) and B (broken lines) in the 2-AO model of the chemical bond A–B. Each partial channel for the inputs  $i \in (A, B)$  separately adopts the input signal  $p_i = 1$  in determining its proper conditional entropy (per electron). The definition of the information ionicity, a difference index relative to the promolecule, call for the promolecular input signal  $\mathbf{p}^0 = \{p_i^0 = 1/2\}$ , which simultaneously involves both subchannels

Zilustrujmy procedurę wyznaczania tych „ważonych” indeksów entropowych zespołów statystycznych „wejścia” na przykładzie modelu 2-AO. Dzielimy najpierw sumaryczny układ komunikacyjny na sieci cząstkowe (Rys. 19), dla zadanego wejścia kanału informacyjnego Rysunku 19, i wyznaczamy ich indeksy entropowe. Entropię warunkową każdego „podkanału” liczymy dla jednostkowego prawdopodobieństwa jego wejścia, a licząc indeksy wzajemnej informacji wejścia do podkanałów wyznacza znowu sygnał promolekularny:  $\mathbf{p}^0 = (1/2, 1/2)$ . Na koniec sumy tych właściwych indeksów (na elektron) obu podkanałów wejścia, które również podano na diagramie kanałów cząstkowych, mnożymy przez liczbę elektronów  $N_{AB} = 2$  i „ważymy” stosując prawdopodobieństwa jednoczesne obu orbitali w cząsteczce,

$$P(A \wedge B) = P(B \wedge A) = PQ = \gamma_{A,B} \gamma_{B,A} / 4 = \mathcal{M}_{A,B} / 4, \quad (48)$$

aby wyeliminować przyczynki od wolnych par elektronowych w cząsteczce. Otrzymamy w ten sposób następujące ważne indeksy modelowego wiązania A–B:

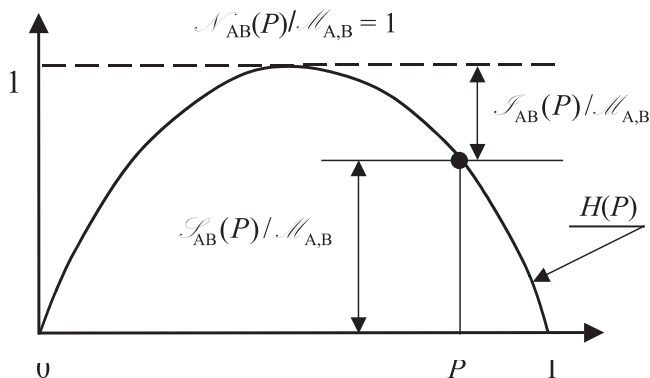
$$\mathcal{S}_{AB} = N_{AB} [P(A \wedge B) S_{AB}(\chi_{AB}|A) + P(B \wedge A) S_{AB}(\chi_{AB}|B)] = 4PQ H(P) = \mathcal{M}_{A,B} H(P),$$

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{AB} &= N_{AB} [P(A \wedge B) I_{AB}^0(A:\chi_{AB}) + P(B \wedge A) I_{AB}^0(B:\chi_{AB})] = \\ &= 4PQ [1 - H(P)] = \mathcal{M}_{A,B} [1 - H(P)], \end{aligned}$$

$$\mathcal{N}_{AB} = \mathcal{S}_{AB} + \mathcal{I}_{AB} = 4PQ = (\gamma_{A,B})^2 = \mathcal{M}_{A,B}. \quad (49)$$

Odtwarzają one w bitach index Wiberga  $\mathcal{N}_{AB} = \mathcal{M}_{AB}$  jednocześnie dzieląc ten wypadkowy deskryptor na składowe: kowalencyjną,  $\mathcal{S}_{AB} = \mathcal{M}_{A,B} H(P)$ , i jonową,

$\mathcal{S}_{AB} = \mathcal{M}_{A,B}[1 - H(P)]$ , które przedstawiono na Rysunku 20. W tym ujęciu czynniki entropowe są więc tylko narzędziem podziału tej znanej krotności wiązania z teorii MO.



Rysunek 20. Zmiany „ważonych” wartości entropowej kowalencji [ $\mathcal{S}_{AB}(P)$ ] i jonowości informacyjnej [ $\mathcal{I}_{AB}(P)$ ] (w jednostkach  $\mathcal{M}_{A,B}$ ) z postępującą polaryzacją  $P$  wiążącego MO dla modelu 2-AO wiązania chemicznego. Każda konfiguracja elektronowa, łącznie z parami jonowymi dla  $P = (0, 1)$  oraz z symetrycznym wiązaniem kowalencyjnym dla  $P = 1/2$ , zachowuje względny rząd wiązania  $\mathcal{N}_{AB}(P)/\mathcal{M}_{A,B} = [\mathcal{S}_{AB}(P) + \mathcal{I}_{AB}(P)]/\mathcal{M}_{A,B} = 1$

Figure 20. Variations of the „weighted” entropy covalency [ $\mathcal{S}_{AB}(P)$ ] and information ionicity [ $\mathcal{I}_{AB}(P)$ ] (in units  $\mathcal{M}_{A,B}$ ) with increasing polarization  $P$  of the bonding MO in the 2-AO model of the chemical bond. Each electronic configuration, including the ionic pairs for  $P = (0, 1)$  and the symmetric covalent bond for  $P = 1/2$ , conserves the relative bond order  $\mathcal{N}_{AB}(P)/\mathcal{M}_{A,B} = [\mathcal{S}_{AB}(P) + \mathcal{I}_{AB}(P)]/\mathcal{M}_{A,B} = 1$

Tę procedurę można uogólnić na przypadek obliczeń RHF w dowolnej bazie funkcyjnej, zarówno dla cząsteczek dwuatomowych jak też dwuatomowych fragmentów większych układów molekularnych [14, 15, 90]. W Tabeli 1 zebrano przykładowe wyniki obliczeń takich „ważonych” krotności wiązań z OCT dla reprezentatywnych cząsteczek w dwóch bazach funkcyjnych: minimalnej (STO-3G) i poszerzonej (6-31G\*), które porównano z odpowiednimi indeksami Wiberga. Tabela 2 zawiera dodatkowe wyniki w bazie poszerzonej dla innych drobin. Z tych danych numerycznych wynika, że dla cząsteczek dwaatomowych, dla których  $\chi_{AB} = \chi$  krotność Wiberga jest dokładnie odtworzona przez indeksy informacyjne, co także można wykazać analitycznie. Z uzyskanych rezultatów wynika ponadto, że dla układów wieloatomowych to porównanie wypada również zadowalająco.

Krotności informacyjne dostarczają więc podziału krotności Wiberga  $\mathcal{M}_{A,B}$ , które zwyczajowo były uważane jako reprezentujące wyłącznie wiązania kowalencyjne, na stowarzyszone informacyjne komponenty jonowe i kowalencyjne. Warto podkreślić, że współczynniki LCAO obsadzonych przez elektrony MO, które generują macierz CBO, zawierają informację o obu składowych wiązania chemicznego: ich współdzieleniu przez atomy związane (kowalencji) i przepływie ładunku między nimi (jonowości), czyniąc tym samym  $\mathcal{M}_{A,B}$  w istocie *wypadkowym* deskryptorem łączącym obie te komponenty.

Znaczącą informacyjną jonowość wiązania chemicznego obserwujemy w  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ , w serii halogenków metali i we fluorkach siarki. W tych ostatnich została poprawnie oddana subtelna różnica między „ekwatorialnymi” i „aksjalnymi” wiązaniami S–F w nieregularnym tetraedrze  $\text{SF}_4$ , oraz wzrost krotności bezpośredniego wiązania centralnego w propellanach ze wzrostem rozmiaru mostków między przyczołkowymi atomami węgla. Zgodnie z intuicją chemiczną w serii (acetylen, etylen, etan), w której rośnie liczba wiązań C–H, to ostatnie nieznacznie podwyższa swoją jonowość. W  $\text{B}_2\text{H}_6$  poprawnie przewidziany został połówkowy rząd mostkowych wiązań B–H oraz pojedynczy rząd pozostałych wiązań chemicznych.

Tabela 1. Porównanie indeksów Wiberga ( $\mathcal{M}_{A,B}$ ) z entropowymi krotnościami ( $\mathcal{N}_{AB}$ ) zlokalizowanych wiązań A–B oraz ich składowymi, kowalencyjną ( $\mathcal{S}_{AB}^{\text{coval}}$ ) i jonową ( $\mathcal{S}_{AB}^{\text{ionic}}$ ), dla wybranych fragmentów dwuatomowych AB w reprezentacyjnych cząsteczkach M. Zostały one zgenerowane z obliczeń RHF dla równowagowej geometrii cząsteczki w minimalnej (Min./STO-3G) i poszerzonej (Ext./6-31G\*) bazie orbitali gaussowskich drogą „ważenia” deskryptorów informacyjnych podkanałów „wejścia” prawdopodobieństwami jednoczesnymi par orbitali na atomach A i B

Table 1. Comparison between the Wiberg indices ( $\mathcal{M}_{A,B}$ ) and the overall entropic multiplicities ( $\mathcal{N}_{AB}$ ) of the localized bonds A–B, as well as their covalent ( $\mathcal{S}_{AB}^{\text{coval}}$ ) and ionic ( $\mathcal{S}_{AB}^{\text{ionic}}$ ) components, for selected diatomic fragments AB in representative molecules M. These results have been generated from the standard RHF calculations for the equilibrium molecular geometry using the minimum (Min./STO-3G) and extended (Ext./6-31G\*) basis of Gaussian orbitals, via the “weighting” of the proper descriptors of the input subchannels in accordance with the simultaneous probabilities of the orbital pair from atoms A and B

M	AB	$\mathcal{M}_{A,B}$		$\mathcal{N}_{AB}$		$\mathcal{S}_{AB}^{\text{coval}}$		$\mathcal{S}_{AB}^{\text{ionic}}$	
		Min.	Ext.	Min.	Ext.	Min.	Ext.	Min.	Ext.
$\text{F}_2$	F–F	1,00	1,23	1,00	1,23	0,95	1,01	0,05	0,27
HF	H–F	0,98	0,82	0,98	0,82	0,89	0,60	0,09	0,22
LiH	Li–H	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00
LiF	Li–F	1,59	1,12	1,59	1,12	0,97	0,49	0,62	0,63
CO	C–O	2,60	2,90	2,60	2,90	2,09	2,37	0,51	0,53
$\text{H}_2\text{O}$	O–H	0,99	0,88	1,01	0,90	0,86	0,66	0,15	0,23
$\text{AlF}_3$	Al–F	1,07	1,15	1,09	1,15	0,78	0,75	0,31	0,41
$\text{CH}_4$	C–H	1,00	0,98	1,02	1,00	0,93	0,92	0,09	0,08
$\text{C}_2\text{H}_6$	C–C	1,02	1,13	1,07	1,18	1,00	1,08	0,07	0,11
	C–H	0,99	0,95	1,02	0,98	0,94	0,88	0,08	0,11
$\text{C}_2\text{H}_4$	C–C	2,03	2,16	2,09	2,23	2,00	2,12	0,09	0,11
	C–H	0,98	0,93	1,01	0,97	0,95	0,88	0,07	0,09
$\text{C}_2\text{H}_2$	C–C	3,00	3,13	3,06	3,19	2,98	3,09	0,06	0,10
$\text{C}_6\text{H}_6^*$	$\text{C}_1\text{--C}_2$	1,44	1,51	1,53	1,59	1,41	1,47	0,14	0,12
	$\text{C}_1\text{--C}_3$	0,00	0,06	0,00	0,06	0,00	0,03	0,00	0,02
	$\text{C}_1\text{--C}_3$	0,12	0,11	0,12	0,12	0,08	0,08	0,03	0,03
	C–H	0,99	0,91	1,02	0,94	0,98	0,88	0,04	0,06

\* Dla sekwencyjnej numeracji atomów węgla w pierścieniu.



## 6. BEZPOŚREDNIE I POŚREDNIE ODDZIAŁYWANIA CHEMICZNE

W teorii MO bezpośrednie sprzężenie chemiczne między dwoma walencyjnymi AO zlokalizowanymi na różnych atomach jest silnie uzależnione od ich wzajemnego nakrywania i oddziaływania, które łącznie wyznaczają energię orbitalną elektronów zajmujących ich kombinację wiążącą w cząsteczce, w stosunku do wyjściowych poziomów AO. Ten znany mechanizm bezpośredni, np. między najbliższymi sąsiadami (*orto*) w pierścieniu benzenowym, który dla celów klasyfikacyjnych będziemy określać jako realizowany bez żadnych pośredników („przez przestrzeń”), implikuje zwykle typową akumulację elektronów (tzw. ładunek wiązania) w obszarze między jądrami wiązanych atomów kosztem obszarów niewiążących w rezultacie konstruktywnej interferencji obu AO, która może wykazywać różny stopień polaryzacji oddającej różnice w elektrojemności atomów izolowanych, aż do przeniesienia ładunku włącznie (patrz Sekcja 2).

Tabela 2. Informacyjne krotności wiązań z obliczeń RHF w bazie poszerzonej 6-31G\* dla wybranych drobin dwu- i wieloatomowych

Table 2. Information bond multiplicities from RHF calculations in the extended 6-31G\* basis set for the selected diatomic and polyatomic molecules

M	AB	$\mathcal{M}_{A,B}$	$\mathcal{N}_{AB}$	$\mathcal{F}_{AB}$	$\mathcal{F}'_{AB}$
LiCl	Li–Cl	1.39	1.39	0.73	0.66
LiBr	Li–Br	1.39	1.39	0.73	0.66
NaF	Na–F	0.91	0.91	0.43	0.48
KF	K–F	0.83	0.83	0.37	0.46
SF <sub>2</sub>	S–F	1.06	1.08	0.68	0.40
SF <sub>4</sub> **	S–F <sub>e</sub>	1.05	1.06	0.67	0.39
	S–F <sub>a</sub>	0.91	0.93	0.60	0.32
SF <sub>6</sub>	S–F	0.98	0.98	0.73	0.25
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> †	B–B	0.82	0.85	0.79	0.06
	B–H <sub>t</sub>	0.97	0.99	0.94	0.06
	B–H <sub>b</sub>	0.48	0.49	0.46	0.03
Propellany‡:					
[1.1.1]	C'–C'	0.80	0.83	0.76	0.07
[2.1.1]	C'–C'	0.83	0.86	0.79	0.07
[2.2.1]	C'–C'	0.95	0.99	0.87	0.11
[2.2.2]	C'–C'	1.01	1.05	0.99	0.06

\*\* F<sub>e</sub> i F<sub>a</sub> oznaczają ekwatorialne i aksjalne atomy fluoru.

‡ Centralne wiązanie między przyczółkowymi atomami węgla C' (Rys. 5).

† H<sub>t</sub> i H<sub>b</sub> odpowiednio oznaczają terminalne i mostkowe atomy wodoru.

Dla bardziej odległych atomów, np. w oddziaływaniach  $\pi$  typu *meta* i *para* w benzenie, te warunki skutecznej interferencji konstruktywnej nie są spełnione. Pojawia się pytanie: czy dla takich „dalszych sąsiadów” istnieją inne źródła wiązania chemicznego, które tłumaczyłyby często kontrowersyjne zagadnienie strukturalne? Jest nim na przykład problem wiązania między przyczółkowymi atomami węgla w propellanach [1.1.1] i [2.1.1.], dla których diagramy różnicowej gęstości elektronowej oraz gęstości informacji nie wykazują bezpośredniego wiązania (Rys. 6) chociaż indeksy w Tabeli 2 wskazują na istnienie jego krotności ułamkowej.

Przypomnijmy, że dla uzasadnienia „istnienia” wiązania bezpośredniego bez udziału ładunku wiązania zaproponowano niedawno nowy mechanizm realizowany przez tzw. „Charge-shift” [99], czyli fluktuacje w rozkładzie elektronów między atomami związanymi wynikające z silnego rezonansu struktur kowalencyjnych i jonowych metody *Valence Bond* (VB). Nasuwa się więc kolejne pytanie: czy to dodatkowe, wybitnie korelacyjne źródło wiązań bezpośrednich wyczerpuje wszystkie możliwości wiązań między bardziej odległymi atomami w cząsteczce? Zauważmy, że każdy mechanizm powinien w zasadzie dać się realizować w dowolnej z alternatywnych, w zasadzie równoważnych, perspektyw na strukturę elektronową cząsteczek: VB, MO lub OCT. Przypomnijmy także, że jednokonfiguracyjna metoda Hartree-Focka (HF) lub Kohna-Shama (KS) na ogół bardzo dobrze opisuje strukturę wiązań, więc poszukiwania tych potencjalnych, dodatkowych źródeł wiązania chemicznego powinniśmy zacząć już na tym najprostszym poziomie zajętych MO opisu jednowyznacznikowego, zanim sięgniemy po bardziej „wyrafinowane” wyjaśnienia korelacyjne. Rzeczywiście, jeśli takie najprostsze przybliżenie poprawnie opisuje wiązania w większych propellanach, to powinno być ono również adekwatne w opisie wiązań mniejszych układów tego typu.

Idąc tym tropem zauważmy dalej, że zgodnie z równaniem (35) rzut danego AO na podprzestrzeń wiązań cząsteczki wyraża się przez kombinację rzutów wszystkich AO na zbiór zajętych MO,

$$|\chi_j^b\rangle = \sum_k |\chi_k^b\rangle d_{k,j} \quad \text{albo} \quad |\chi_j^b\rangle = |\chi_i^b\rangle d_{i,j} + \sum_{k \neq i} |\chi_k^b\rangle d_{k,j}. \quad (50)$$

Jeśli więc rozumieć elementarne wiązanie chemiczne jako emanację wzajemnych zależności (nieaddytywności) między zadaną parą AO,  $\chi_i \in A$  oraz  $\chi_j \in B$ , także uwikłanych, to ta relacja wskazuje, że oprócz zależności bezpośredniej między nimi w podprzestrzeni wiązań cząsteczki, reprezentowanej przez pochodną cząstkową

$$d_{i,j} = \left( \frac{\partial \chi_j^b}{\partial \chi_i^b} \right)_{\{\chi_{k \neq (i,j)}^b\}} = \frac{Y_{i,j}}{2}, \quad (51)$$

istnieje między nimi także zależność uwikłana, np. poprzez pojedyncze funkcje ze zbioru  $\chi_k \neq (\chi_i, \chi_j)$ ,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \chi_j^b}{\partial \chi_i^b} \right) &= \left( \frac{\partial \chi_j^b}{\partial \chi_i^b} \right)_{\{\chi_{k \neq (i,j)}^b\}} + \sum_{k \neq (i,j)} \left( \frac{\partial \chi_k^b}{\partial \chi_i^b} \right) \left( \frac{\partial \chi_j^b}{\partial \chi_k^b} \right) = d_{i,j} + \sum_{k \neq (i,j)} d_{i,k} d_{k,j} \\ &= \frac{1}{2} \left( \gamma_{i,j} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq (i,j)} \gamma_{i,k} \gamma_{k,j} \right). \end{aligned} \quad (52)$$

Źródłem tych uwikłanych nieaddytywności mogą być także pary AO ze zbioru pozostałych funkcji bazy,  $(\chi_k, \chi_l) \neq (\chi_i, \chi_j)$ , itd.:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \chi_j^b}{\partial \chi_i^b} \right) &= d_{i,j} + \sum_{k \neq (i,j)} d_{i,k} d_{k,j} + \sum_{(k,l) \neq (i,j)} \left( \frac{\partial \chi_l^b}{\partial \chi_i^b} \right) \left( \frac{\partial \chi_k^b}{\partial \chi_l^b} \right) \left( \frac{\partial \chi_j^b}{\partial \chi_k^b} \right) + \dots \\ &= d_{i,j} + \sum_{k \neq (i,j)} d_{i,k} d_{k,j} + \sum_{(k,l) \neq (i,j)} d_{i,l} d_{l,k} d_{k,j} + \dots \end{aligned} \quad (53)$$

W teorii komunikacyjnej kolejne przyczynki do tej pochodnej wyznaczają odpowiednio amplitudę rozpraszania bezpośredniego,

$$A_{i \rightarrow j} = \gamma_{i,j} / \sqrt{2\gamma_{i,i}} = d_{i,j} (d_{i,i})^{-1/2}, \quad (54)$$

oraz kolejnych rzędów  $t$ -krotnego rozpraszania pośredniego (Rys. 17II), poprzez sekwencyjną kaskadę zawierającą jeden zbiór  $\chi_1$  pozostałych funkcji bazy ( $t = 1$ ), dwa zbiory takich funkcji pośrednich  $(\chi_1, \chi_2)$  ( $t = 2$ ), itd., każdy z nich nie obejmujący  $(\chi_i, \chi_j)$ :

$$\begin{aligned} \{A_{i \rightarrow j|k} = A_{i \rightarrow k} A_{k \rightarrow j} = d_{i,k} d_{k,j} (d_{i,i} d_{k,k})^{-1/2}, k \neq (i, j)\}, \\ \{A_{i \rightarrow j|k,l} = A_{i \rightarrow k} A_{k \rightarrow l} A_{l \rightarrow j} = d_{i,k} d_{k,l} d_{l,j} (d_{i,i} d_{k,k} d_{l,l})^{-1/2}, (k, l) \neq (i, j)\}, \text{ itd.} \end{aligned} \quad (55)$$

Generują one odpowiednie prawdopodobieństwa rozpraszania bezpośredniego (38),  $P_{i \rightarrow j} = |A_{i \rightarrow j}|^2$ , przez „przestrzeń”, i pośredniego przekazywania informacji poprzez pośredników AO w układzie molekularnym (patrz równanie 40):

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow j} &= |A_{i \rightarrow j}|^2 = \mathcal{A}_i \langle j | \hat{\mathbf{P}}_\varphi^o \hat{\mathbf{P}}_i \hat{\mathbf{P}}_\varphi^o | j \rangle \equiv \mathcal{A}_i \langle j | \hat{\mathbf{S}}_i | j \rangle = (d_{i,i})^{-1} (d_{i,j})^2, \\ P_{i \rightarrow j|k} &= |A_{i \rightarrow j|k}|^2 = P_{i \rightarrow k} P_{k \rightarrow j} = (d_{i,i} d_{k,k})^{-1} \langle j | \hat{\mathbf{S}}_k \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_k | j \rangle \equiv \mathcal{A}_{i,k} \langle j | \hat{\mathbf{S}}_{i \rightarrow k} | j \rangle = \\ &= (d_{i,i} d_{k,k})^{-1} (d_{i,k})^2 (d_{k,j})^2, \\ P_{i \rightarrow j|k,l} &= |A_{i \rightarrow j|k,l}|^2 = P_{i \rightarrow k} P_{k \rightarrow l} P_{l \rightarrow j} = (d_{i,i} d_{k,k} d_{l,l})^{-1} \langle j | \hat{\mathbf{S}}_l \hat{\mathbf{S}}_{i \rightarrow l} \hat{\mathbf{S}}_l | j \rangle \equiv \\ &\equiv \mathcal{A}_{i,k,l} \langle j | \hat{\mathbf{S}}_{i \rightarrow k \rightarrow l} | j \rangle = (d_{i,i} d_{k,k} d_{l,l})^{-1} (d_{i,k})^2 (d_{k,l})^2 (d_{l,j})^2, \text{ itd.} \end{aligned} \quad (56)$$

oraz odpowiadające im kwadratowe indeksy typu Wiberga, które charakteryzują krotności wiązań takiej hierarchii oddziaływań bezpośrednich i pośrednich [84–86, 91, 92]:

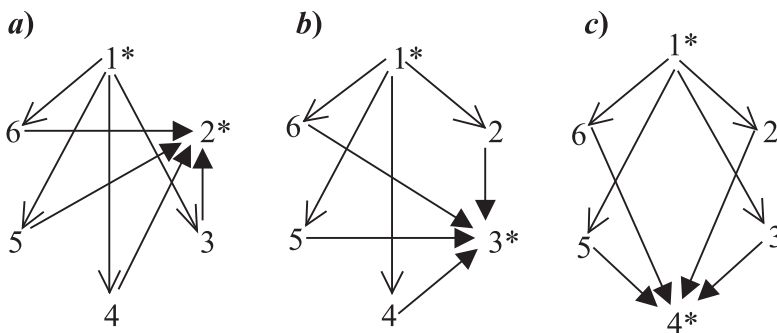
$$\mathcal{M}_{i \rightarrow j} = \mathcal{M}_{i,j} \quad \mathcal{M}_{i \rightarrow j|k} = \mathcal{M}_{i,k} \mathcal{M}_{k,j}, \quad \mathcal{M}_{i \rightarrow j|k,l} = \mathcal{M}_{i,k} \mathcal{M}_{k,l} \mathcal{M}_{l,j}, \text{ itd.} \quad (57)$$

Z tych iloczynów wynika, że tylko pary AO związanych bezpośrednio generują istotne wkłady do oddziaływań pośrednich w cząsteczce. Ponadto, ułamkowy charakter większości elementarnych krotności  $\{\mathcal{M}_{i,j}\}$  powoduje, że dla większej liczby pośrednich par AO wiązanie chemiczne poprzez taki „mostek” szybko zanika [91, 92].

Deskryptory informacyjne formułowane w OCT, średniego szumu komunikacyjnego, wzajemnej informacji wejścia i wyjścia, oraz łącznej krotności wiązań chemicznych w kaskadowych kanałach propagacji prawdopodobieństw elektro-nowych wyznaczonych przez  $\{P_{i \rightarrow j|k}, P_{i \rightarrow j|k,l}, \dots\}$  podobnie dostarczają entropowego opisu pośrednich oddziaływań chemicznych w cząsteczce. Rozpoznawcze badania numeryczne potwierdzają zbieżność ocen struktury oddziaływań pośrednich opartych na uogólnionych krotnościach Wiberga (57) teorii MO oraz na entropowych indeksach OCT [84–86, 91, 92].

Zilustrujmy to nowe pojęcie wiązań pośrednich na przykładzie oddziaływań  $\pi$ -elektronowych w wybranych węglowodorach, w allilu, butadienie, benzenie i polienach liniowych. Przestrzenie wiązań chemicznych tych modelowych układów wyznaczają znane analityczne rozwiązania dla zajętych MO otrzymane z metody Hückela. Głównym celem tej analizy jest rozpoznanie wiązań między dalszymi sąsiadami w trzech pierwszych układach oraz zasięgu oddziaływań pośrednich w modelowych polimerach. Zakładamy ciągłą numerację atomów w łańcuchu polimeru lub pierścieniu  $\pi$ -elektronowym. Przypomnijmy, że dla wszystkich węglowodorów naprzemiennych metoda Hückela przewiduje  $\gamma_{i,i} = 1$ .

W tym przybliżeniu macierz CBO dla wiązań  $\pi$  w benzenie jest w pełni określona przez elementy pozadiagonalne  $\gamma_{i,i+1} = 2/3$ ,  $\gamma_{i,i+2} = 0$  oraz  $\gamma_{i,i+3} = -1/3$ . Wyznaczają one odpowiednie (bezpośrednie) krotności Wiberga (przez przestrzeń):  $\mathcal{M}_{i,i+1} = 0,44$  (*orto*),  $\mathcal{M}_{i,i+2} = 0$  (*meta*) i  $\mathcal{M}_{i,i+3} = 0,11$  (*para*), oraz właściwy zestaw elementarnych prawdopodobieństw warunkowych komunikacji bezpośredniej:  $P_{i \rightarrow i} = 1/2$ ,  $P_{i \rightarrow i+1} = 2/9$ ,  $P_{i \rightarrow i+2} = 0$ ,  $P_{i \rightarrow i+3} = 1/18$ . Bezpośrednie oddziaływania elektronów  $\pi$  w butadienie podobnie opisują następujące elementy macierzy CBO:  $\gamma_{1,2} = \gamma_{3,4} = 2/\sqrt{5}$ ,  $\gamma_{1,3} = \gamma_{2,4} = 0$ , oraz  $\gamma_{2,3} = -\gamma_{1,4} = 1/\sqrt{5}$ . Wyznaczają one odpowiednie krotności,  $\mathcal{M}_{1,2} = \mathcal{M}_{3,4} = 0,80$ ,  $\mathcal{M}_{1,3} = \mathcal{M}_{2,4} = 0$ ,  $\mathcal{M}_{1,4} = \mathcal{M}_{2,3} = 0,20$ , oraz połączenia komunikacyjne:  $P_{i \rightarrow i} = 1/2$ ,  $P_{1 \rightarrow 2} = P_{3 \rightarrow 4} = 0,40$ ,  $P_{1 \rightarrow 3} = P_{2 \rightarrow 4} = 0$  i  $P_{1 \rightarrow 4} = P_{2 \rightarrow 3} = 0,10$ . Analogiczne dane dla allilu obejmują rzędy wiązań,  $\gamma_{1,2} = \gamma_{2,3} = \sqrt{2}/2$ ,  $\gamma_{1,3} = 0$ , ich krotności,  $\mathcal{M}_{1,2} = \mathcal{M}_{2,3} = 1/2$ ,  $\mathcal{M}_{1,3} = 0$ , oraz komunikacje bezpośrednie:  $P_{i \rightarrow i} = 1/2$ ,  $P_{1 \rightarrow 2} = P_{2 \rightarrow 3} = 1/4$  i  $P_{1 \rightarrow 3} = 0$ . Z tych danych wynika, że we wszystkich układach wiązania bezpośrednie między *drugimi* sąsiadami, np. węglami we wzajemnym położeniu *meta* w benzenie, znikają tożsamościowo, chociaż dla dalszych sąsiadów w pozycji *para* są one skończone.



Rysunek 21. Pośrednie komunikacje między terminalnymi atomami węgla (oznaczonymi gwiazdką) we wzajemnych pozycjach *ortho* (Panel a), *meta* (Panel b) i *para* (Panel c) w benzenie realizowane przez pojedynczy orbital „mostka”

Figure 21. Indirect communications between terminal carbon atoms (denoted by asterisks) in the mutual positions *ortho* (Panel a), *meta* (Panel b) and *para* (Panel c) in benzene effected via the single “bridge” orbital

Przykładowe komunikacje pośrednie dla różnych par (terminalnych)  $\pi$ -AO, poprzez pojedynczych pośredników AO w pierścieniu przedstawia Rysunek 21. Ich prawdopodobieństwa warunkowe wynoszą:

$$P_{i \rightarrow i+1\{k\}} = P_{i \rightarrow i+3\{k\}} = 0 \quad \text{i} \quad P_{i \rightarrow i+2\{k\}} = P_{i \rightarrow i+2|i+1} + P_{i \rightarrow i+2|i+3} + P_{i \rightarrow i+2|i+5} = 2/27,$$

ponieważ wszystkie pozostałe komunikacje pośrednie przez pojedynczy AO w pierścieniu benzenowym zawierają przynajmniej jeden etap propagacji *meta*, dla której komunikacja bezpośrednia znika. Tak więc tylko atomy *meta* w pierścieniu, np. (1, 3), generują skończone przyczynki do kwadratowej krotności pośredniego wiązania poprzez pojedynczy AO:

$$\mathcal{M}_{1 \rightarrow 3|2} = (\mathcal{M}_{i,i+1})^2 = 0,20, \quad \mathcal{M}_{1 \rightarrow 3|6} = \mathcal{M}_{1 \rightarrow 3|4} = \mathcal{M}_{i,i+1} \mathcal{M}_{i,i+3} = 0,05,$$

dając w sumie pośredni rząd wiązania od wszystkich takich pojedynczych mostków:  $\mathcal{M}_{1 \rightarrow 3\{k\}} = 0,30$ . Atomy *meta* wykazują więc *pośredni* rząd około 0,3 wiązania  $\pi$  od „mostków” *jedno*-orbitalnych, chociaż bezpośrednio się nie wiążą. Układ  $\pi$ -elektronowy w benzenie charakteryzuje także kilka *wielo*-orbitalnych mostków wnoszących niezerowe wkłady do pośrednich krotności wiązań między węglami *meta*, np.

$$\mathcal{M}_{1 \rightarrow 3|6,5,4} = (\mathcal{M}_{i,i+1})^4 = 0,04, \quad \mathcal{M}_{1 \rightarrow 3|2,5,4} = (\mathcal{M}_{i,i+1})^3 \mathcal{M}_{i,i+3} = 0,01,$$

$$\mathcal{M}_{1 \rightarrow 3|2,5,6} = \mathcal{M}_{1 \rightarrow 3|4,5,6} = (\mathcal{M}_{i,i+1})^2 (\mathcal{M}_{i,i+3})^2 = 0,002.$$

Stąd wiązanie  $\pi$  między drugimi sąsiadami w pierścieniu, które w przybliżeniu Hückela wykazuje zerową składową bezpośrednią, daje łączny „kwadratowy” rząd wiązania pośredniego:  $\mathcal{M}(meta) \equiv \mathcal{M}_{1 \rightarrow 3|bridges} \cong 0,35$ .

Sąsiednie atomy *orto*, które wykazują najwyższy bezpośredni rząd wiązań  $\pi$ , generują względnie małą składową pośrednią od *podwójnych* i czterokrotnych mostków AO,

$$\mathcal{M}_{1 \rightarrow 2|6,5} = \mathcal{M}_{1 \rightarrow 2|4,3} = (\mathcal{M}_{i,i+1})^2 \mathcal{M}_{i,i+3} = 0,02 \quad \text{i} \quad \mathcal{M}_{1 \rightarrow 2|6,5,4,3} = (\mathcal{M}_{i,i+1})^5 = 0,02,$$

które dają łącznie:

$$\mathcal{M}_{1 \rightarrow 2|bridges} \cong 0,06 \quad \text{oraz} \quad \mathcal{M}(orto) \equiv \mathcal{M}_{1,2} + \mathcal{M}_{1 \rightarrow 2|bridges} \cong 0,50.$$

W tej ocenie pominięto bardzo małe wkłady od mostków zawierających etapy *para*, np.

$$\mathcal{M}_{1 \rightarrow 2|6,3,4,5} = (\mathcal{M}_{i,i+1})^3 (\mathcal{M}_{i,i+3})^2 = 0,001, \quad \mathcal{M}_{1 \rightarrow 2|4,3,6,5} = (\mathcal{M}_{i,i+1})^2 (\mathcal{M}_{i,i+3})^3 = 0,0003.$$

Najbardziej znaczące pośrednie przyczynki krotności wiązania  $\pi$  między atomami *para* w pierścieniu benzenowym, które wykazują także małą składową bezpośrednią, wynikają z podwójnych mostków orbitalnych poprzez najbliższych sąsiadów:

$$\mathcal{M}_{1 \rightarrow 4|2,3} = \mathcal{M}_{1 \rightarrow 4|6,5} = (\mathcal{M}_{i,i+1})^3 = 0,09.$$

Poza tym dwa mostki czterokrotne, zawierające dwie komunikacje *para*, generują jedynie nieznaczne wkłady do krotności pośrednich między dwoma węglami *para* w benzene:

$$\mathcal{M}_{1 \rightarrow 4|2,5,6,3} = \mathcal{M}_{1 \rightarrow 4|6,3,2,5} = (\mathcal{M}_{i,i+1})^2 (\mathcal{M}_{i,i+3})^2 = 0,002.$$

Dają one łącznie  $\mathcal{M}_{1 \rightarrow 4|bridges} \cong 0,18$ , a więc wypadkową kwadratową krotność wiązania  $\pi$   $\mathcal{M}(para) \equiv \mathcal{M}_{1,4} + \mathcal{M}_{1 \rightarrow 4|bridges} \cong 0,29$ , jedynie nieznacznie słabszą niż odpowiedni rząd wiązania między atomami *meta*.

W tej uogólnionej perspektywie uzupełnionej o wiązania pośrednie znika więc sztuczne wyróżnienie oddziaływań *meta* w opisie Wiberga jako kompletnie niewiążących:

$$\mathcal{M}(para) = 0,29 < \mathcal{M}(meta) = 0,35 < \mathcal{M}(orto) = 0,50.$$

Warto jeszcze raz podkreślić różnice w pochodzeniu tych wypadkowych indeksów kwadratowych: oddziaływania *para* wykazują porównywalne przyczynki bezpośrednie i pośrednie, krotności *meta* są realizowane wyłącznie przez mostki orbitalne, podczas gdy najsilniejsze wiązania *orto* mają dominujący wkład od oddziaływania przez przestrzeń.

Podobny obraz otrzymamy dla butadienu: sztuczna dystynkcja oddziaływań  $1\leftrightarrow 3$  i  $2\leftrightarrow 4$  między drugimi sąsiadami w łańcuchu węglowym, jako niewiążących w opisie Wiberga, znika po uwzględnieniu wiązań pośrednich:

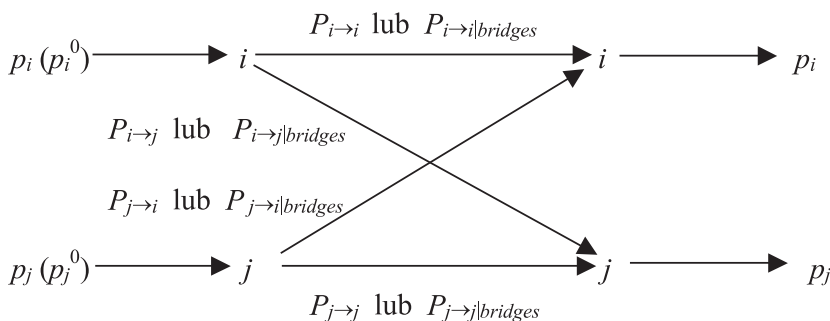
$$\mathcal{M}(1-2) = \mathcal{M}_{1,2} + \mathcal{M}_{1\rightarrow 2|bridges} = 0,83$$

$$> \mathcal{M}(1-4) = \mathcal{M}_{1,4} + \mathcal{M}_{1\rightarrow 4|bridges} = \mathcal{M}(2-3) = 0,33 \cong \mathcal{M}(1-3) = \mathcal{M}_{1\rightarrow 3|bridges} = 0,32.$$

Najsilniejsze, terminalne wiązania  $\pi$  1-2 i 3-4, między najbliższymi sąsiadami, są znowu zdominowane przez oddziaływania przez-przestrzeń, wiązania 1-3 i 2-4, między drugimi sąsiadami znowu wykazują czyste pochodzenie pośrednie, podczas gdy wypadkowo równe tym ostatnim wiązania 1-4 i 2-3 zawierają porównywalne składowe pośrednie i bezpośrednie.

W allilu jedynie oddziaływanie  $\pi$  między terminalnymi atomami węgla generuje korektę mostkową:  $\mathcal{M}_{1\rightarrow 3|bridge} = \mathcal{M}_{1\rightarrow 3|2} = 1/4$ . Tak więc wypadkowe krotności kwadratowe wiązań  $\pi$  w łańcuchu węglowym tego rodnika wynoszą:

$$\mathcal{M}(1-2) = \mathcal{M}_{1,2} = \mathcal{M}(2-3) = 1/2 > \mathcal{M}(1-3) = \mathcal{M}_{1\rightarrow 3|bridge} = 1/4.$$



Rysunek 22. Układy komunikacyjne dla bezpośrednich (poprzez-przestrzeń) i wypadkowych pośrednich (poprzez-mostki) oddziaływań  $\pi$  między dwoma (terminalnymi) AO:  $\chi_i = i$  oraz  $\chi_j = j$ . W przybliżeniu Hückela prawdopodobieństwa AO wynoszą:  $\{p_k^0 = p_k \equiv p^0 = [1/6 \text{ (benzen)}, 1/4 \text{ (butadien)}]\}$ . Warunkowe prawdopodobieństwa mostków węglowych  $\pi$   $\{P_{k\rightarrow l|bridges}\}$ , które wyznaczają sumaryczny kanał pośredni, zawierają przyczynki od rozprożeń poprzez najważniejszych pośredników orbitalnych

Figure 22. The communication systems for the direct (through-space) and the resultant indirect (through-bridges) interactions  $\pi$  between the two (terminal) AO:  $\chi_i = i$  and  $\chi_j = j$ . In the Hückel approximation the AO input probabilities read:  $\{p_k^0 = p_k \equiv p^0 = [1/6 \text{ (benzene)}, 1/4 \text{ (butadiene)}]\}$ . The conditional probabilities of the  $\pi$  carbon bridges  $\{P_{k\rightarrow l|bridges}\}$ , which determine the resultant indirect channel, include contributions due to scatterings via the most important orbital intermediates.

Do podobnych wniosków prowadzi analiza krotności entropowych dla benzeny i butadienu (Tab. 3 i 4) wypadkowych połączeń komunikacyjnych elektronów  $\pi$  w tych węglowodorach (Rys. 22), które łączą wkłady bezpośrednie i łączne przyczynki pośrednie od najważniejszych mostków  $\{\alpha\}$  łączących zadane terminalne

AO,  $\chi_i = i$  oraz  $\chi_j = j$ ,  $P_{i \rightarrow j|bridges} = \sum_{\alpha} P_{i \rightarrow j|\alpha}$ . W rozpoznaniu tych oddziaływań można stosować zarówno pełny kanał wypadkowy Rysunku 22, który *symetrycznie* traktuje oba orbitale terminalne w indeksach kowalencji/jonowości wiązania  $i-j$  Tabeli 3, jak też jego wskazaną komunikację *kierunkową*  $i \rightarrow j$ , od  $i$  na wejściu do  $j$  na wyjściu. Te ostatnie reprezentują cząstkowe indeksy kowalencyjne Tabeli 4, które silniej różnicują badane wiązania pośrednie.

Tabela 3 zawiera indeksy entropii warunkowej ( $S_{i,j}$ ), wzajemnej informacji ( $I_{i,j}$ ) oraz łącznej krotności informacyjnej ( $N_{i,j} = S_{i,j} + I_{i,j}$ ), gdzie

$$S_{i,j} = -p^0 \sum_{(k,l) \in (i,j)} P(l|k) \log_2 P(l|k), \quad I_{i,j} = p^0 \sum_{(k,l) \in (i,j)} P(l|k) \log_2 [P(l|k)/p_l], \quad (58)$$

oraz  $P(l|k) = (P_{k \rightarrow l}$  lub  $P_{k \rightarrow l|bridges})$ . Indeks  $S_{i,j}$  mierzy więc entropową kowalencję (szum komunikacyjny) takiego wypadkowego kanału informacyjnego,  $I_{i,j}$  jego informacyjną jonowość (przepływ informacji) a suma obu tych przyczynków odzwierciedla łączną krotność oddziaływania  $i-j$ . Trzy ostatnie kolumny tabeli zawierają indeksy łączne, otrzymane przez sumowanie odpowiednich przyczynków pośrednich i bezpośrednich. Cząstkowe (skierowane) kowalencje entropowe dla wybranych komunikacji bezpośrednich i (wypadkowych) komunikacji pośrednich w benzenie i butadienie,

$$S_{i \rightarrow j} = -P_{i \rightarrow j} \log_2 P_{i \rightarrow j}, \quad S_{i \rightarrow j|bridges} = -P_{i \rightarrow j|bridges} \log_2 P_{i \rightarrow j|bridges}, \quad S(i \rightarrow j) = S_{i \rightarrow j} + S_{i \rightarrow j|bridges}, \quad (59)$$

porównano w Tabeli 4.

Tabela 3. Informacyjne deskryptory (w bitach) krotności wiązań oraz ich składowych w OCT dla benzenu i butadienu

Table 3. Information descriptors (in bits) of the bond multiplicities and their OCT components for benzene and butadiene

Układ	Terminalne AO ( $i \rightarrow j$ )	Komunikacje						Wypadkowe indeksy informacyjne		
		bezpośrednie			pośrednie			$S_{i,j}$	$I_{i,j}$	$N_{i,j}$
		$S_{i,j}$	$I_{i,j}$	$N_{i,j}$	$S_{i,j}$	$I_{i,j}$	$N_{i,j}$			
Benzen	<i>orto</i>	0,33	0,41	0,74	0,12	0,08	0,21	0,45	0,49	0,94
	<i>meta</i>	0,17	0,43	0,60	0,21	0,11	0,32	0,37	0,54	0,92
	<i>para</i>	0,24	0,39	0,64	0,15	0,08	0,23	0,40	0,47	0,87
Butadien	(1 $\rightarrow$ 2), (3 $\rightarrow$ 4)	0,51	0,50	1,01	0,22	0,08	0,31	0,74	0,58	1,32
	(1 $\rightarrow$ 3), (2 $\rightarrow$ 4)	0,25	0,50	0,75	0,36	0,14	0,50	0,61	0,64	1,25
	(2 $\rightarrow$ 3), (1 $\rightarrow$ 4)	0,42	0,40	0,82	0,26	0,15	0,41	0,68	0,55	1,23



Tabela 4. Częstkowe entropie  $S_{i \rightarrow j}$ ,  $S_{i \rightarrow j|bridges}$  i  $S(i \rightarrow j)$  (w bitach) dla benzenu i butadienu  
 Table 4. Partial entropies  $S_{i \rightarrow j}$ ,  $S_{i \rightarrow j|bridges}$  and  $S(i \rightarrow j)$  (in bits) for benzene and butadiene

Układ	Terminalne AO ( $i \rightarrow j$ )	Komunikacje		Indeks łączny $S(i \rightarrow j)$
		bezpośrednie	pośrednie	
		$S_{i \rightarrow j}$	$S_{i \rightarrow j bridges}$	
Benzen	<i>orto</i>	0,48	0,03	0,51
	<i>meta</i>	0,00	0,29	0,29
	<i>para</i>	0,23	0,12	0,35
Butadien	(1→2), (3→4)	0,53	0,01	0,54
	(1→3), (2→4)	0,00	0,29	0,29
	(2→3), (1→4)	0,33	0,02	0,36

Z Tabeli 3 wynika, że informacyjne krotności dla bezpośrednich oddziaływań  $\pi$  implikują w miarę adekwatne zróżnicowanie wiązań w benzenie, poprawnie przewidując maksymalną kowalencję wiązań między sąsiednimi atomami węgla, oraz obniżoną ale nieznikającą jej wartość dla oddziaływań poprzez-pierścień między dalszymi sąsiadami. Bezpośrednie oddziaływanie *meta*, które nie istnieje w opisie Wiberga, wykazuje najniższą entropową kowalencję i najwyższą informacyjną jonowość. Jest ono jednak najsilniej korygowane przez komunikacje pośrednie, dając w rezultacie indeksy wypadkowe porównywalne do tych które charakteryzują pozostałe oddziaływania. Podobny wniosek wynika z indeksów informacyjnych dla butadienu. Zauważmy jednak, że symetryzowany kanał Rysunku 22 słabo różnicuje informacyjne krotności wiązań silnych (między najbliższymi sąsiadami) i wiązań słabych (między dalszymi sąsiadami).

„Skierowane” kowalencje Tabeli 4 dają natomiast obraz krotności wiązań zgodny z poprzednią analizą indeksów „kwadratowych” dla wszystkich wiązań w tych układach modelowych: oba typy oddziaływań są silnie zróżnicowane, oddziaływania silne są praktycznie pochodzenia bezpośredniego, oddziaływania między drugimi sąsiadami, nie wykazujące składowej bezpośredniej, są silnie korygowane pośrednio, dając w rezultacie indeks łączny porównywalny z pozostałymi wiązaniami słabymi.

Podsumowując, w porównaniu z opisem opartym wyłącznie na oddziaływaniach bezpośrednich perspektywa łącząca oddziaływania przez-przestrzeń z oddziaływaniami przez orbitalnych pośredników (mostek) daje bardziej zrównoważony obraz struktury wiązań w cząsteczce, w którym zacierają się różnice między wiązaniami słabszymi, np., oddziaływaniami poprzez pierścień w benzenie czy też nieterminalnymi wiązaniami w butadienie. Innymi słowy, oddziaływania typu „przez-mostek” wygładzają nadmierne zróżnicowanie wynikające z oddziaływań typu „przez-przestrzeń”.

Ta kompensująca rola wiązań pośrednich jest szczególnie widoczna w „skierowanych” indeksach entropowej kowalencji Tabeli 4. Podobnie do opisu bezpośredniego sumaryczne indeksy  $S(i \rightarrow j)$  wyróżniają silne i słabe wiązania  $\pi$  z małym zróżnicowaniem tych ostatnich, które wyróżniają jedynie proporcje jego przyczynków

pośrednich  $S_{i \rightarrow j | \text{bridges}}$  i bezpośrednich  $S_{i \rightarrow j}$ . Na przykład, w benzenie bezpośrednia kowalencja typu *para* jest umiarkowanie korygowana przez pośredników orbitalnych, podczas gdy pośrednia korekta dla słabych wiązań (2→3)/(1→4) w butadienie jest tylko marginalna.

Zbadajmy na koniec składowe pośrednie w oddziaływaniach wzdłuż łańcucha węglowego liniowych polienów  $C_n H_{2+n}$ , dla których znane są analityczne wyrażenia określające same MO oraz ich energie orbitalne w przybliżeniu Hückela. Dla parzystych  $n$  w stanie podstawowym tych naprzemiennych węglodorów jedynie najniższe MO  $\{\varphi_s\}$  dla  $s = 1, 2, \dots, n/2$  są (podwójnie) zajęte, dając równe obsadzenia orbitali  $2p_\pi$  bazy funkcyjnej:  $\{\gamma_{ii} = 1\}$ . Dla ciągłej numeracji atomów w łańcuchu element macierzy CBO sprzęgający najbliższych sąsiadów wynosi:

$$\gamma_{i,i+1} = \frac{1}{n+1} \left[ (\sin \vartheta)^{-1} - (-1)^i (\sin[(2i+1)\vartheta])^{-1} \right], \quad \vartheta = \frac{\pi}{2(n+1)}. \quad (60)$$

Wyznacza on komunikacje między sąsiadami w łańcuchu polimeru i ich kwadratowe rzędy wiązań:

$$P_{k \rightarrow k+1} = (\gamma_{k,k+1})^2 / 2 = \mathcal{M}_{k,k+1} / 2, \quad (61)$$

W tym modelowym polimerze dominującym kanałem dla mostkowej propagacji informacji między zadaną parą orbitali/atomów terminalnych rozdzielonych przez  $m$  atomów węgla,  $i \rightarrow j = i+m+1$ , jest ten właśnie, szeregowy mostek chemicznie powiązanych  $m$  atomów węgla, dla którego:

$$P_{i \rightarrow i+m+1 | i+1, i+2, \dots, i+m} \equiv P_i(m) = \prod_{k=i}^m P_{k \rightarrow k+1}, \quad (62)$$

$$\mathcal{M}_{i \rightarrow i+m+1 | i+1, i+2, \dots, i+m} \equiv \mathcal{M}_i(m) = \prod_{k=i}^m \mathcal{M}_{k,k+1}, \quad (63)$$

$$S_{i \rightarrow i+m+1 | i+1, i+2, \dots, i+m} \equiv S_i(m) = -P_i(m) \log_2 P_i(m). \quad (64)$$

Ten model daje więc możliwość zbadania jak rozmiar układu ( $n$ ), długość mostka ( $m$ ) oraz położenie ( $i$ ) tego ostatniego w łańcuchu  $\pi$ -elektronowym wpływają na pośrednią propagację prawdopodobieństw/informacji w tym układzie molekularnym. Wpływ liczby atomów węgla  $n$  wyniknie z porównania butadienu ( $n = 4$ ) z bardzo długim łańcuchem polieniu  $n \rightarrow \infty$ . W tej granicy otrzymamy:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \gamma_{i,i+1} = \frac{2}{\pi(2i+1)} [2i+1 - (-1)^i]. \quad (65)$$

Na przykład, dla części *zewewnętrznej* łańcucha, na jego początku ( $i = 1$ ) lub końcu ( $j = n-m$ ), wzór ten przewiduje silne oscylacje wartości rzędów wiązań między sąsiednimi atomami węgla,

$$\gamma_{1,2} = 8/(3\pi) \approx 0,85, \quad \gamma_{2,3} = 8/(5\pi) \approx 0,51, \quad \gamma_{3,4} = 16/(7\pi) \approx 0,73,$$

$$\gamma_{4,5} = 16/(9\pi) \approx 0,57, \quad \gamma_{5,6} = 24/(11\pi) \approx 0,69, \quad \gamma_{6,7} = 24/(13\pi) \approx 0,59, \quad (66)$$

podczas gdy w jego wnętrzu ( $i = n/2$ ) ten rząd wiązania ulega wyrównaniu na poziomie

$$\gamma_{n/2,(n/2)+1} = 2/\pi \approx 0,64. \quad (67)$$

Teoria Hückela przewiduje więc silną alternację wiązań  $\pi$  na obu końcach łańcucha polieniu, która zanika w jego części środkowej, gdzie

$$P(k \rightarrow k+1) = 2/\pi^2, \quad P_i(m) = (2/\pi^2)^{m+1}, \quad \mathcal{M}_i(m) = (4/\pi^2)^{m+1}. \quad (68)$$

Numeryczne wyniki tej analizy dla różnych długości mostka w takim bardzo długim łańcuchu polienowym podsumowuje Tabela 5. Jej głównym celem było zbadanie efektywnego zasięgu wiązań pośrednich poprzez chemicznie powiązane atomy mostka. Obserwowane zachowania kwadratowych i entropowych indeksów wiązań pośrednich są podobne, z atomami zewnętrznymi wykazującymi nieco silniejsze sprzężenia. Oddziaływania poprzez mostek szybko zanikają ze wzrostem jego długości  $m$ , dając znaczące wkłady do łącznych krotności wiązań  $\pi$  tylko dla  $m \leq 3$ . Dla takiego zasięgu obserwujemy dobrą zgodność między kwadratowymi indeksami teorii MO oraz „skierowanymi” entropiami OCT. Dla mostków dłuższych kowalencyjne deskryptory informacyjne zanikają nieco szybciej niż ich odpowiedniki typu Wiberga.

Tabela 5. Indeksy Wiberga oraz informacyjne deskryptory OCT (w bitach) pośrednich wiązań  $\pi$  poprzez  $m$  atomowy mostek w nieskończenie długim ( $n \rightarrow \infty$ ) łańcuchu węglowym polieniu liniowego  
Table 5. The Wiberg indices and information OCT descriptors (in bits) of the intermediate  $\pi$  bonds via the  $m$ -atom bridge in the infinitely long ( $n \rightarrow \infty$ ) carbon chain of the linear polyene

Długość mostka ( $m$ )	Lokalizacja mostka					
	$i = 1$			$i = n/2$		
	$P_i(m)$	$\mathcal{M}_i(m)$	$S_i(m)$	$P_i(m)$	$\mathcal{M}_i(m)$	$S_i(m)$
1	0,047	0,187	0,206	0,041	0,164	0,189
2	0,012	0,099	0,079	0,008	0,067	0,057
3	0,002	0,032	0,018	0,002	0,027	0,016
4	0,000	0,015	0,005	0,000	0,011	0,004
5	0,000	0,005	0,001	0,000	0,004	0,001

Kwadratowe krotności wiązań pochodzenia bezpośredniego i pośredniego można łatwo wyznaczać w dowolnych bazach funkcyjnych zarówno w analitycznym przybliżeniu SCF MO metody RHF jak też w przybliżeniu Kohna-Shama (KS) metody DFT. Takie obliczenia dla butadienu i benzenu oraz dla wybranych polimerów zawierających 15 atomów w głównym ich łańcuchu podsumowują Tabele 6 i 7

[92]. Wyniki pierwszej z nich potwierdzają dobrą zgodność z modelowymi rozważaniami metody Hückela oraz wykrywają na ogół słabą zależność od wyboru bazy funkcyjnej: bazy poszerzone dają nieznacznie wyższą krotność wiązań chemicznych. Ponownie gradacja krotności wiązań między najbliższymi i dalszymi sąsiadami w pierścieniu jest w opisie łączonym bardziej naturalna. Jak można było oczekiwać intuicyjnie, najsilniejsze są wiązania *orto*, podczas gdy wiązania *meta* i *para* są porównywalne, z nieznacznie wyższymi rzędami wiązań przewidzianymi pomiędzy drugimi sąsiadami w pierścieniu, które są bezpośrednio niewiążące.

Wyniki Tabeli 7 potwierdzają bliski zasięg oddziaływań bezpośrednich oraz jego efektywne wydłużenie w oddziaływaniach pośrednich. Podobnie jak w Tabeli 5 składowa przez-mostek polimeru wykazuje znaczące wkłady do krotności do 3 wiązań pośrednich między atomami, zanikając monotonicznie z dalszym wzrostem długości mostka. Ten wybór ilustracyjnych polimerów generuje różnorodność wiązań  $\pi$  oraz ich wzajemnego sprzężenia w łańcuchu cząsteczki. Dla pojedynczego atomu w mostku polien generuje najwyższą pośrednią krotność wiązania z uwagi na silnie sprzężony układ alternujących wiązań  $\pi$  w łańcuchu.

Tabela 6. Wypadkowe kwadratowe krotności wiązań ( $\sigma + \pi$ ) (liczba górna) między atomami węgla w butadienie\* i benzenie<sup>‡</sup> oraz ich rozkład (liczby dolne) na bezpośrednie (pierwsza liczba) i pośrednie (druga liczba) wkłady do rzędu wiązania

Table 6. Resultant quadratic bond multiplicities ( $\sigma + \pi$ ) (upper number) between carbon atoms in butadiene\* and benzene<sup>‡</sup> and their resolution (lower numbers) into the direct (first number) and indirect (second number) contributions to bond-order

Wiązanie	Hückel <sup>†</sup>	RHF		DFT: BP86		DFT: B3LYP	
		STO- <i>n</i> G	631G	STO- <i>n</i> G	631G	STO- <i>n</i> G	631G
Butadien							
1-2	1,83 <sup>†</sup>	1,97	2,08	1,95	2,05	1,95	2,06
	1,80/0,03	1,94/0,03	2,02/0,06	1,91/0,04	1,99/0,06	1,92/0,03	2,00/0,06
1-3	0,32	0,43	0,31	0,51	0,35	0,48	0,34
	0,00/0,32	0,00/0,43	0,04/0,26	0,00/0,51	0,05/0,30	0,00/0,48	0,05/0,29
1-4	0,33	0,23	0,15	0,31	0,21	0,29	0,20
	0,20/0,13	0,08/0,15	0,09/0,06	0,12/0,18	0,14/0,08	0,11/0,17	0,12/0,08
2-3	1,33 <sup>†</sup>	1,14	1,16	1,21	1,21	1,19	1,20
	1,20/0,13	1,06/0,08	1,10/0,06	1,10/0,11	1,14/0,06	1,09/0,10	1,13/0,07
Benzen							
<i>orto</i>	1,53 <sup>†</sup>	1,97	2,08	1,95	2,05	1,95	2,06
	1,44/0,09	1,94/0,03	2,02/0,06	1,91/0,04	1,99/0,06	1,92/0,03	2,00/0,06

\* Dla wspólnej geometrii równowagowej w bazie 631G.

\* For common equilibrium geometry in the 631G basis set.

<sup>‡</sup> Dla wspólnej geometrii równowagowej w bazie TZV.

<sup>‡</sup> For common equilibrium geometry in the TZV basis set.

<sup>†</sup> Dla przejrzystości porównania dodano pojedynczą krotność pominiętego wiązania  $\sigma$ .

<sup>†</sup> For transparency of this comparison the single multiplicity of the neglected  $\sigma$  bond has been added.

Wiązanie	Hückel <sup>†</sup>	RHF		DFT: BP86		DFT: B3LYP	
		STO- <i>n</i> G	631G	STO- <i>n</i> G	631G	STO- <i>n</i> G	631G
<i>meta</i>	0,36	0,65	0,38	0,66	0,32	0,66	0,39
	0,00/0,36	0,00/0,65	0,04/0,34	0,00/0,66	0,06/0,26	0,00/0,66	0,05/0,34
<i>para</i>	0,34	0,48	0,24	0,49	0,27	0,49	0,26
	0,11/0,23	0,12/0,36	0,12/0,12	0,12/0,37	0,13/0,14	0,12/0,37	0,13/0,13

\* Dla wspólnej geometrii równowagowej w bazie 631G.

\* For common equilibrium geometry in the 631G basis set.

‡ Dla wspólnej geometrii równowagowej w bazie TZV.

‡ For common equilibrium geometry in the TZV basis set.

† Dla przejrzystości porównania dodano pojedynczą krotność pominiętego wiązania  $\sigma$ .

† For transparency of this comparison the single multiplicity of the neglected  $\sigma$  bond has been added.

Tabela 7. Bezpośrednie i pośrednie (poprzez segment łańcucha polimeru oddzielający wskazane atomy) kwadratowe krotności wiązań w przykładowych liniowych polimerach (z obliczeń RHF w bazie minimalnej)

Table 7. Direct and indirect (through the segment of the polymer chain separating the indicated atoms) quadratic bond multiplicities in representative linear polymers (from the RHF calculations in minimum basis set)

Wiązanie*	Polien		Polietylen		Polibutadien		Poliglicyna	
	Bezp.	Pośr.	Bezp.	Pośr.	Bezp.	Pośr.	Bezp.	Pośr.
1-2	1,930		1,014		1,017		1,023	
1-3	0,003	0,465	0,002	0,370	0,004	0,411	0,005	0,339
1-4	0,076	0,214	0,007	0,134	0,012	0,141	0,005	0,111
1-5	0,000	0,061	0,001	0,049	0,001	0,050	0,001	0,041
1-6	0,013	0,026	0,000	0,018	0,000	0,017	0,000	0,014
1-7	0,000	0,008	0,000	0,006	0,000	0,007	0,000	0,004
1-8	0,003	0,003	0,000	0,002	0,000	0,002	0,000	0,004
1-9	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002

\* Między wskazanymi atomami w łańcuchu polimeru, dla ciągłej ich numeracji (w poliglicynie rozpoczyna się ona od atomu azotu).

\* Between the indicated atoms in the polymer chain, for their continuous numbering (in polyglycine it starts from the nitrogen atom).

## PODSUMOWANIE

Niniejszy przegląd podsumowuje ostatnie badania Autora nad genezą i strukturą wiązań chemicznych cząsteczek, które stosują szerokie spektrum pojęć i metod wypracowanych w teorii informacji, wprowadzonych w Sekcji 1. Wykazaliśmy w nim że sama zawartość informacyjna prawdopodobieństw elektronowych stanowi cenne narzędzie w rozpoznaniu zmian „promocyjnych” i „interferencyjnych” jakie atomy związane układów molekularnych wykazują w porównaniu z atomami wolnymi „promolekuły”. Pokazaliśmy, że nieaddytywna składowa jej miary gradientowej (Fishera) wyznacza poprzez gęstości ELF i CG bardzo skuteczne kryteria lokalizacji

elektronów i wiązań chemicznych w układzie molekularnym. W kolejnych sekcjach wprowadziliśmy podstawy OCT, która traktuje cząsteczkę jako system komunikacyjny IT, w którym AO stanowią zarówno „nadajniki” jak i „odbiorniki” sygnałów dotyczących zdarzeń przynależności elektronów do tych typowych funkcji bazy kwantowo-mechanicznych obliczeń SCF MO struktury elektronowej cząsteczek. Zdefiniowaliśmy tam także deskryptory szumu informacyjnego w molekularnych kanałach komunikacyjnych, na skutek delokalizacji elektronów w wiązaniach chemicznych, oraz konkurującego z nim przepływu informacji w tych sieciach komunikacyjnych, które w OCT wyznaczają ogólne miary odpowiednio kowalencji i jonowości wiązań chemicznych, cząsteczki jako całości oraz jej dwuatomowych fragmentów.

Kaskadowe uogólnienie OCT oraz kwadratowych krotności wiązań (Wiberga) pozwoliło nam wprowadzić nową, *pośrednią* kategorię oddziaływań chemicznych (poprzez orbitalnych pośredników), które uzupełniają znane wiązania *bezpośrednie* (poprzez przestrzeń) między atomami na skutek konstruktywnej interferencji ich walencyjnych AO. Te nowe pojęcia zilustrowaliśmy na modelu dwuorbitalnym oraz wybranych układach  $\pi$ -elektronowych w przybliżeniu teorii Hückela. W oparciu o wyniki dla modelowego polieniu liniowego wykazaliśmy, że zasięg tych oddziaływań przez orbitalnych pośredników efektywnie wydłuża się do około 3 wiązań pośrednich w cząsteczce. Podobne przewidywania wynikają z obliczeń *ab initio* SCF MO dla innych polimerów liniowych.

W tym uogólnionym punkcie widzenia krotność wiązania chemicznego jest miarą wszystkich zależności (nieaddytywności) między orbitalami na różnych centrach atomowych. Z jednej strony ta zależność między funkcjami bazy różnych atomów ma źródło bezpośrednie, w konstruktywnej interferencji oddziałujących AO, która zwykle generuje akumulację gęstości elektronowej (informacji) między jądrami atomów związanych. Z drugiej jednak strony może mieć ona również pochodzenie pośrednie, poprzez wzajemną zależność tych orbitali generowaną przez ich wspólne sprzężanie do pozostałych, chemicznie oddziałujących funkcji bazy w ogólnym systemie wiązań chemicznych cząsteczki wyznaczonym przez jej zajęte MO.

Ta nowa kategoria wiązań stanowi alternatywne wyjaśnienie w stosunku do fluktuacyjnego mechanizmu „Charge-shift” dodatkowych źródeł wiązania w układach nie wykazujących ładunku wiązania, np. centralnego wiązania chemicznego w małych propelanach. Oddziaływania pośrednie wynikają z uwikłanych zależności między rzutami orbitali atomowych na podprzestrzeń wiązań chemicznych cząsteczki, tzn. z ich jednoczesnego uczestnictwa we wszystkich zajętych orbitalach molekularnych. To właśnie warunki orto-normalności tych ostatnich są źródłem uwikłanych zależności między funkcjami bazy. W teorii komunikacyjnej generują one prawdopodobieństwa warunkowe kaskadowych rozprożeń informacji w układzie molekularnym, które dostarczają informacyjnych miar krotności wiązań pośrednich i uzupełniają analogiczne wkłady bezpośrednie. Sumaryczne rzędy wiązań, łączące udziały bezpośrednie i pośrednie, dają bardziej zrównoważoną per-

spektrywę na słabsze wiązania chemiczne, których znaczna część była klasyfikowana w samym ujęciu bezpośrednim, np. poprzez krotności Wiberga, jako oddziaływania niewiążące. Tym samym obraz struktury wypadkowych krotności wiązań jest mniej dychotomiczny niż dotychczas sądzono: silne wiązania chemiczne mają zwykle małą korektę pośrednią, podczas gdy wiązania słabe są na ogół uzupełniane znaczącą korektą pośrednią.

Ważnym wnioskiem płynącym z tej analizy jest także stwierdzenie, że dana para AO wnosi wkład do wiązania chemicznego nawet wtedy, gdy odpowiada zerowemu elementowi macierzy gęstości (CBO), pod warunkiem że te funkcje bazy sprzęgają się chemicznie poprzez nieznikające elementy tej macierzy do zbioru chemicznie powiązanych orbitali pośrednich (mostka). Jak pokazaliśmy, wydłuża to efektywny zasięg wiązań chemicznych i wyjaśnia szereg dotąd kontrowersyjnych zagadnień teorii struktury elektronowej cząsteczek.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.A. Fisher, *Phil. Trans. R. Soc. A (London)*, 1922, **222**, 309.
- [2] R.A. Fisher, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1925, **22**, 700.
- [3] R.A. Fisher, *Statistical Methods and Scientific Inference*, 2nd edn, Oliver and Boyd, London 1959.
- [4] C.E. Shannon, *Bell System Technol. J.*, 1948, **27**, 379, 623.
- [5] C.E. Shannon, W. Weaver, *The Mathematical Theory of Communication*, University of Illinois, Urbana 1949.
- [6] S. Kullback, R.A. Leibler, *Ann. Math. Stat.*, 1951, **22**, 79.
- [7] L. Brillouin, *Science and Information Theory*, Academic Press, New York 1956.
- [8] S. Kullback, *Information Theory and Statistics*, Wiley, New York 1959.
- [9] N. Abramson, *Information Theory and Coding*, McGraw-Hill, New York 1963; patrz także: P.E. Pfeiffer, *Concepts of Probability Theory*, Dover, New York 1978.
- [10] R.B. Ash, *Information Theory*, Interscience, New York 1965.
- [11] A.M. Mathai, P.M. Rathie, *Basic Concepts in Information Theory and Statistics: Axiomatic Foundations and Applications*, Wiley, New York 1975.
- [12] B.R. Frieden, *Physics from the Fisher Information – A Unification*, Cambridge University Press, Cambridge 2000.
- [13] R.F. Nalewajski, *Information Theory of Molecular Systems*, Elsevier, Amsterdam 2006.
- [14] R.F. Nalewajski, *Information Origins of the Chemical Bond*. Nova Science Publishers, New York 2010.
- [15] R.F. Nalewajski, *Perspectives in Electronic Structure Theory*, Springer-Verlag, Heidelberg, in press, 2011.
- [16] S.R. Gadre, *Information Theoretical Approaches to Quantum Chemistry*, [w:] *Reviews of Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contributions of Robert G. Parr*, K.D. Sen, Ed., Vol. I. World Scientific, Singapore, str. 108–147.
- [17] S. López-Rosa, *Information-Theoretic Measures of Atomic and Molecular Systems*, PhD Thesis, University of Granada 2010.
- [18] I. Białyński-Birula, J. Mycielski, *Commun. Math. Phys.*, 1975, **44**, 129; *Ann. Phys.*, 1976, **100**, 62.
- [19] J. Mycielski, I. Białyński-Birula, *Commun. Math. Phys.*, 1975, **44**, 129.
- [20] J.C. Angulo, *J. Phys. A*, 1993, **26**, 6493.

- [21] S. López-Rosa, J.C. Angulo, J. Antolín, *Physica A*, 2009, **388**, 2081.
- [20] S.B. Sears, *Applications of Information Theory in Chemical Physics*, Ph.D Thesis, The University of North Carolina at Chapel Hill 1980.
- [21] S.B. Sears, R.G. Parr, U. Dinur, *Israel J. Chem.*, 1980, **19**, 165.
- [22] S.R. Gadre, *Phys. Rev. A*, 1984, **30**, 620.
- [23] S.R. Gadre, R.D. Bendale, *Int. J. Quantum Chem.*, 1985, **28**, 311.
- [24] S.R. Gadre, R.D. Bendale, S.P. Gejii, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **117**, 138.
- [25] S.R. Gadre, S.B. Sears, *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, 4321.
- [26] S.R. Gadre, S.B. Sears, S.J. Chakravorty, R.D. Bendale, *Phys. Rev. A*, 1985, **32**, 2602.
- [27] C. Aslangul, R. Constanciel, R. Daudel, P. Kottis, *Adv. Quantum Chem.*, 1972, **6**, 94.
- [28] R.B. Bernstein, *Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques*, Oxford, Clarendon 1982.
- [29] S. López-Rosa, R.O. Esquivel, J.C. Angulo, J. Antolín, J.S. Dehesa, N. Flores-Gallegos, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 145.
- [30] R.O. Esquivel, N. Flores-Gallegos, C. Iuga, E. Carrera, J.C. Angulo, J. Antolín, *Theor. Chem. Acc.*, 2009, **124**, 445.
- [31] R.O. Esquivel, A.L. Rodriguez, R.P. Sagar, M. Hö, V.H. Smith, Jr. *Phys. Rev. A*, 1996, **54**, 259.
- [32] M. Hö, R.B. Sagar, H. Schmier, D.F. Weaver, V.H. Smith, Jr. *Int. J. Quantum Chem.*, 1995, **53**, 627.
- [33] P. Ziesche, *Int. J. Quantum Chem.*, 1995, **56**, 363.
- [34] R.F. Nalewajski, R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2000, **97**, 8879.
- [35] R.F. Nalewajski, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 11940;  
R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2011, **49**, 2308.
- [36] R.F. Nalewajski, R.G. Parr, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 7391.
- [37] R.F. Nalewajski, R. Loska, *Theoret. Chem. Acc.*, 2001, **105**, 374.
- [38] R.F. Nalewajski, *Int. J. Mol. Sci.*, 2002, **3**, 237.
- [39] R.F. Nalewajski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1710.
- [40] R.F. Nalewajski, K. Jug, *Information Distance Analysis of Bond Multiplicities in Model Systems*, [w:] *Reviews in Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contributions of R. G. Parr*, Vol. I, K.D. Sen, Ed., World Scientific, Singapore 2002, str. 148–203.
- [41] R.F. Nalewajski, E. Switka, A. Michalak, *Int. J. Quantum Chem.*, 2002, **87**, 198.
- [42] R.F. Nalewajski, E. Switka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 4952.
- [43] R.F. Nalewajski, *Adv. Quantum Chem.*, 2003, **43**, 119.
- [44] R.F. Nalewajski, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 3792.
- [45] R.F. Nalewajski, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **372**, 28.
- [46] R.F. Nalewajski, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **375**, 196.
- [47] R.F. Nalewajski, E. Broniatowska, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 6270.
- [48] R.F. Nalewajski, E. Broniatowska, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **376**, 33.
- [49] R.F. Nalewajski, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **386**, 265.
- [50] R.F. Nalewajski, *Mol. Phys.*, 2004, **102**, 531.
- [51] R.F. Nalewajski, *Mol. Phys.*, 2004, **102**, 547.
- [52] R.F. Nalewajski, *Struct. Chem.*, 2004, **15**, 395.
- [53] R.G. Parr, P.W. Ayers, R.F. Nalewajski, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 3957.
- [54] R.F. Nalewajski, *Theoret. Chem. Acc.*, 2005, **114**, 4.
- [55] R.F. Nalewajski, *Mol. Phys.*, 2005, **103**, 451.
- [56] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2005, **38**, 43.
- [57] R.F. Nalewajski, *Mol. Phys.*, 2005, **104**, 255.
- [58] R.F. Nalewajski, E. Broniatowska, *Int. J. Quantum Chem.*, 2005, **101**, 349.
- [59] R.F. Nalewajski, *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 365.



- [60] R.F. Nalewajski, *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 493.
- [61] R.F. Nalewajski, *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 1977.
- [62] R.F. Nalewajski, *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 2533.
- [63] R.F. Nalewajski, *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 3339.
- [64] R.F. Nalewajski, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 4855.
- [65] R.F. Nalewajski, E. Broniatowska, *Theor. Chem. Acc.*, 2007, **117**, 7.
- [66] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2008, **43**, 265.
- [67] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2008, **44**, 414.
- [68] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2008, **43**, 780.
- [69] R.F. Nalewajski, *Int. J. Quantum Chem.*, 2008, **108**, 2230.
- [70] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2009, **45**, 709.
- [71] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2009, **45**, 776.
- [72] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2009, **45**, 1041.
- [73] R.F. Nalewajski, *Int. J. Quantum Chem.*, 2009, **109**, 425.
- [74] R.F. Nalewajski, *Int. J. Quantum Chem.*, 2009, **109**, 2495.
- [75] R.F. Nalewajski, *Adv. Quant. Chem.*, 2009, **56**, 217.
- [76] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2009, **45**, 607.
- [77] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2010, **47**, 667.
- [78] R.F. Nalewajski, P. de Silva, J. Mrozek, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2010, **954**, 57.
- [79] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2010, **47**, 692.
- [80] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2010, **47**, 709.
- [81] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2010, **47**, 808.
- [82] R.F. Nalewajski, *Information Perspective on Molecular Electronic Structure*, [w:] *Mathematical Chemistry*, W.I. Hong, Ed., Nova Science Publishers, New York 2011, str. 247–325.
- [83] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2011, **49**, 592.
- [84] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2011, **49**, 371.
- [85] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2011, **49**, 546.
- [86] R.F. Nalewajski, *J. Math. Chem.*, 2011, **49**, 806.
- [87] R.F. Nalewajski, P. de Silva, J. Mrozek, *Kinetic-Energy/Fisher-Information Indicators of Chemical Bonds*, [w:] *Kinetic Energy Functional*, A. Wang, T.A. Wesolowski, Eds., World Scientific, Singapore 2011, in press.
- [88] R.F. Nalewajski, *Information Tools for Probing Chemical Bonds*, [w:] *Chemical Information and Computation Challenges in 21<sup>st</sup> Century: A Celebration of 2011 International Year of Chemistry*, M. Putz, Ed., Nova Science Publishers, New York 2011, in press.
- [89] R.F. Nalewajski, P. Gurdek, *J. Math. Chem.*, 2011, **49**, 1226.
- [90] R.F. Nalewajski, D. Szczepanik, J. Mrozek, *Adv. Quant. Chem.*, 2011, **61**,1;
- [91] R.F. Nalewajski, *Int. J. Quantum Chem.*, 2011, in press.
- [92] R.F. Nalewajski, P. Gurdek, *Struct. Chem.*, 2011, M. Witko issue, in press.
- [93] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136B**, 864.
- [94] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140A**, 1133.
- [95] F.L. Hirshfeld, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 1977, **44**, 129.
- [96] G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 334.
- [97] R.F. Nalewajski, A.M. Köster, S. Escalante, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 10038.
- [98] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 5397. Patrz także: B. Silvi, A. Savin, *Nature*, 1994, **371**, 683; A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T.F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1808.
- [99] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P.C. Hiberty, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 443.
- [100] J.E. Jackson, L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 591.

- [101] R.G. Gordon, Y.S. Kim, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 3122.
- [102] P.A.M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Clarendon, Oxford 1967.
- [103] K.B. Wiberg, *Tetrahedron*, 1968, **24**, 1083.
- [104] M.S. Gopinathan, K. Jug., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 1983, **63**, 497; *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 1983, **63**, 511.
- [105] K. Jug, M.S. Gopinathan, *Valence in Molecular Orbital Theory*, [w:] *Theoretical Models of Chemical Bonding*, Z.B. Maksić, Ed., Vol. II. Springer-Verlag, Heidelberg 1990, str. 77.
- [106] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **97**, 270; *Ibid.*, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 1985, **67**, 315.
- [107] R.F. Nalewajski, A.M. Köster, K. Jug, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 1993, **85**, 463.
- [108] R.F. Nalewajski, J. Mrozek, *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, **51**, 187.
- [109] R.F. Nalewajski, S.J. Formosinho, A.J.C. Varandas, J. Mrozek, *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, **52**, 1153.
- [110] R.F. Nalewajski, J. Mrozek, *Int. J. Quantum Chem.*, 1996, **57**, 377.
- [111] R.F. Nalewajski, J. Mrozek, G. Mazur, *Can. J. Chem.*, 1996, **100**, 1121.
- [112] R.F. Nalewajski, J. Mrozek, A. Michalak, *Int. J. Quantum Chem.*, 1997, **61**, 589.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 czerwca 2011