مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی
۶:۲۰ (۱۳۹۵) ۱-۱۰
Journal of Quantum Chemistry and Spectroscopy (JQCS)

کاربرد نظریه تابعی اطلاعات برای توصیف انرژی یونیزاسیون و قطبش پذیری

مجتبی علی پور*
دانشگاه شیراز، دانشکده علوم، بخش شیمی، شیراز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۵/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۶/۲۸ ، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۸/۱۳

چکیده

در سال های اخیر تلاش های زیادی در زمینه کاربرد کمیت های نظریه اطلاعات در ارتباط با نظریه تابعی چگالی، که از آن بعنوان نظریه تابعی اطلاعات یاد می شود، برای بررسی ساختار الکترونی و خواص اتم ها و مولکول ها صورت گرفته است. به عنوان یکی از تلاش ها در این راستا، در تحقیق حاضر برخی از کمیت های نظریه اطلاعات مانند اطلاعات فیشر، انرژی اطلاعات اونیسسکو و آنتروپی قوش- برکویتز- پار به عنوان توابعی از چگالی احتمال الکترونی و متغیرهای مشتق شده از آن برای توصیف خواص الکترونی و خواص پاسخ الکتریکی به کارگرفته شده است. بطور خاص، با درنظر گرفتن مجموعه هایی از اتمها و مولکولها به عنوان سیستم های مورد مطالعه، ما دریافتیم که همبستگی های رضایت بخشی بین کمیت های نظریه اطلاعات برپایه هردو متغیر چگالی احتمال و تابع شکل و مقادیر تجربی انرژی یونیزاسیون و قطبش پذیری وجود دارد. بررسی دقیق نتایج نشان می دهد که نه تنها استفاده از یک کمیت می تواند برای توصیف خواص مورد استفاده قرار گیرد بلکه در نظر گرفتن چند کمیت بطور همزمان به شکل ترکیب خطی منجر به نتایجی بهبود یافته تر می شود. بطور کلی یافته های ما و همچنین نتایج مطالعات اخیر در این زمینه بیانگر این مطلب هستند که کمیت های نظریه تابعی اطلاعات میتوانند به عنوان توصیف کننده های جدیدی از خواص فیزیکی و شیمیایی در جهت کمک به شیمیدانان نظری و تجربی برای تفسیر پدیده های مختلف مورد استفاده قرار گیرند.

واژه های کلیدی: نظریه تابعی اطلاعات، نظریه تابعی چگالی، انرژی یونیزاسیون، قطبش پذیری، اطلاعات فیشر، انرژی اطلاعات اونیسسکو، آنتروپی قوش- برکویتز- پار.

۱. مقدمه

در طی سالهای گذشته تلاش های وسیعی در جهت به کار بردن نظریه اطلاعات برای توصیف انواع پدیده ها در علوم مختلف انجام گرفته است [۱-۱۰]. نظریه اطلاعات شاخه ای از ریاضیات کاربردی، مهندسی برق و علوم کامپیوتر است که بطور کمی به میزان اطلاعات و یا عدم

***عهده دار مکاتبات:** مجتبی علی پور
نشانی: ایران، شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده علوم، بخش شیمی
تلفن: ۰۷۱-۳۶۱۳۷۱۶۰ **پست الکترونیک:** E-mail: malipour@shirazu.ac.ir

اطلاعات راجع به سیستم تحت مطالعه می پردازد[۱۵-۱۱]. کمیتهای بسیاری در نظریه اطلاعات وجود دارند که همگی توابعی از چگالی احتمال الکترونی و متغیرهای مشتق شده از آن هستند و از جمله این کمیتها که در این تحقیق نیز مورد توجه هستند می توان به اطلاعات فیشر [۱۳]، انرژی اطلاعات اونیسسکو [۱۴] و آنتروپی قوش- برکویتز- پار [۱۵] اشاره کرد. از دیدگاه نظریه اطلاعات، این کمیت ها تفسیرهای فیزیکی- شیمیایی متفاوتی از سیستم های مورد بررسی فراهم می کنند. به طور ویژه، کاربرد اینگونه کمیت های موجود در نظریه اطلاعات در ارتباط با نظریه تابعی چگالی (DFT) [۱۸-۱۶] برای پیش بینی ساختار و خواص سیستم های مختلف به عنوان یکی از زمینه های تحقیقاتی مهم در سال های اخیر مطرح شده است. این حیطه از تحقیق خود میتواند به عنوان رویکردی تحت عنوان نظریه تابعی اطلاعات مطرح شود. چنین روشی نه تنها سبب توسعه نظریه تابعی چگالی از نظر تحلیلی می شود و کاربردپذیری چگالی احتمال به عنوان متغیر اصلی نظریه تابعی چگالی را گسترش می‌دهد بلکه امکان بررسی ساختار الکترونی و خواص را از منظر نظریه اطلاعات نیز فراهم می کند. در حقیقت ازآنجاییکه براساس نظریه تابعی چگالی، چگالی احتمال الکترونی به عنوان یک متغییر اصلی برای تعیین تمام خواص حالت پایه سیستمها به کار میرود، کمیت های نظریه اطلاعات که خود نیز توابعی از چگالی احتمال الکترونی بوده و در ارتباط با یکدیگر هستند باید چنین ویژگی هایی را از خود نشان دهند. نمونه هایی ازکارهای بنیادی بر روی روابط و فرمولبندی حاکم بر نظریه اطلاعات و همچنین مطالعات کاربردی کمیت های موجود دراین نظریه برای تفسیر پدیده های مختلفی مانند تخمین سرعت واکنش و اثرات فضایی توسط نویسنده حاضر ارائه شده است [۱۰و۵ و۳ و۲]. همچنین در یک مطالعه اخیر نشان داده شده است که نظریه تابعی اطلاعات می توانند روند موجود در خواصی مانند انرژی الکترونی و برخی مولفه های آن را برای اتم ها و مولکول ها پیش بینی کند [۹]. در جهت توسعه و ادامه تحقیقات کاربردی ما در این راستا، در کار حاضرکاربردپذیری و سودمندی کمیت های نظریه اطلاعات از منظری وسیع تر برای خواص دیگری بررسی می شود. بطور خاص، قابلیت و قدرت پاسخگویی برخی از کمیت های موجود در نظریه اطلاعات به عنوان توصیف کننده های انرژی یونیزاسیون و قطبش پذیری (بعنوان نمونه هایی از خواص الکترونی و خواص پاسخ الکتریکی) مطالعه خواهد شد. به عبارت دیگر، مهمترین سوالی که بدنبال پاسخ آن در این کار هستیم این است که آیا کمیت های نظریه تابعی اطلاعات می توانند به عنوان توصیف کننده های نویدبخشی برای خواص الکترونی و خواص پاسخ الکتریکی مطرح شوند؟ در طول این تحقیق سعی براین است که از طریق محاسبات عددی پاسخی به این سوال داده شود.

۲. چارچوب نظری

توابع چگالی احتمال نظریه اطلاعات که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته اند عبارتند از: اطلاعات فیشر $I_{\mathrm{F}}[\rho]$، انرژی اطلاعات اونیسسکو $E_{\mathrm{O}}[\rho]$ و آنتروپی قوش- برکویتز- پار $S_{\mathrm{GBP}}[\rho]$ که بصورت زیر تعریف میشوند [۱۵-۱۳]

$$I_{\mathrm{F}}[\rho]=\int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}\,d\mathbf{r} \qquad (۱)$$

$$E_{\mathrm{O}}[\rho]=\int [\rho(\mathbf{r})]^2\,d\mathbf{r} \qquad (۲)$$

$$S_{\mathrm{GBP}}[\rho]=\int \frac{3}{2}k\rho(\mathbf{r})\left[c+\ln\frac{t(\mathbf{r};\rho)}{t_{\mathrm{TF}}(\mathbf{r};\rho)}\right]d\mathbf{r} \qquad (۳)$$

در اینجا $\rho(\mathbf{r})$ چگالی الکترونی یک سیستم N الکترونی است که شرط $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ را نیز برقرار میکند، k ثابت بولتسمان و مقدار c بصورت $c = \frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi c_k}{3}$ است ($c_k = \frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}$). $t(\mathbf{r};\rho)$ چگالی انرژی جنبشی است که از طریق رابطه $\int t(\mathbf{r};\rho)d\mathbf{r} = T_S$ به انرژی جنبشی کل T_S مربوط می شود و $t_{TF}(\mathbf{r};\rho)$ چگالی انرژی جنبشی توماس- فرمی است که بصورت $t_{TF}(\mathbf{r};\rho) = c_k[\rho(\mathbf{r})]^{5/3}$ بیان می شود. از دیدگاه نظریه اطلاعات، اطلاعات فیشر که علاوه بر چگالی الکترونی گرادیان آن را نیز شامل می شود یک مفهوم پرکاربرد بوده و معیاری از میزان تمرکز توزیع چگالی الکترونی است. از طرف دیگر، انرژی اطلاعات اونیسسکو به عنوان یک معیار ملایمی از توزیع الکترونی در نظریه اطلاعات مطرح است. به هرحال از نظر فیزیکی انرژی اطلاعات اونیسسکو واحد انرژی را ندارد و بنابراین از اساس یک مفهوم آماری محض محسوب می شود. در نهایت، آنتروپی قوش- برکویتز- پار از فرمولبندی جدید حالت پایه نظریه تابعی چگالی به سمت نسخه موضعی ماکروسکوپی ترمودینامیک برای تفسیر رفتار الکترون ها از طریق معرفی مفهوم دمای موضعی نتیجه می شود.

علاوه بر معادلات ۱-۳ که در آنها چگالی الکترونی به عنوان متغیر اصلی معیارهای نظریه اطلاعات شامل شده است، مطالعات قبل نشان می دهند که شکل های دیگری از این معادلات را نیز می توان تعریف کرد که در آنها متغیری به نام تابع شکل $\sigma(\mathbf{r})$ وارد شده باشد [۱۹]:

$$I_F[\sigma] = \int \frac{|\nabla\sigma(\mathbf{r})|^2}{\sigma(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \qquad (۴)$$

$$E_O[\sigma] = \int [\sigma(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} \qquad (۵)$$

$$S_{GBP}[\sigma] = \int \frac{3}{2} k\sigma(\mathbf{r}) \left[c + \ln \frac{t(\mathbf{r};\sigma)}{t_{TF}(\mathbf{r};\sigma)} \right] d\mathbf{r} \qquad (۶)$$

برای جزییات بیشتر در مورد خواص تابع شکل و کاربرد های آن مراجع [۲۲ - ۲۰] پیشنهاد میگردد. از آنجاییکه $\rho(\mathbf{r})$ و $\sigma(\mathbf{r})$ از طریق رابطه $\rho(\mathbf{r}) = N\sigma(\mathbf{r})$ به هم مرتبط می شوند، میتوان به سادگی نشان داد که ارتباط بین کمیت های نظریه اطلاعات برپایه $\rho(\mathbf{r})$ و $\sigma(\mathbf{r})$ بصورت زیر است:

$$I_F[\sigma] = \frac{I_F[\rho]}{N} \qquad (۷)$$

$$E_O[\sigma] = \frac{E_O[\rho]}{N^2} \qquad (۸)$$

در مورد آنتروپی قوش- برکویتز- پار باید ذکر شود که هرچند ارتباط بین $S_{GBP}[\rho]$ و $S_{GBP}[\sigma]$ بطور واضح مشخص نیست اما در مطالعات اخیر به هردو صورت تحلیلی و عددی نشان داده شده است که می توان رابطه زیر را بین دو کمیت درنظر گرفت [۲۴و۲۳]

$$S_{GBP}[\sigma] = \frac{S_{GBP}[\rho]}{N} \qquad (۹)$$

هدف این تحقیق استفاده از کمیت های نظریه اطلاعات براساس هردو متغیر $\rho(\mathbf{r})$ و $\sigma(\mathbf{r})$ برای تخمین انرژی یونیزاسیون و قطبش پذیری سیستم های اتمی و مولکولی است. از آنجاییکه ارتباط بین کمیت های مختلف نظریه اطلاعات بصورت تحلیلی اثبات شده است [۲۶و۲۵]

اگر یکی از این کمیت ها بتوانند برای هدف مورد نظر مورد استفاده قرار گیرند کمیت های دیگر نیز باید این کاربردپـذیری را نشـان دهنـد. از طرف دیگر همانطور که پیش از این نشان داده شده است اگر تعداد کمیت های نظریه اطلاعات مورد استفاده بیش از یک مورد باشد توصـیف دقیقتری از خواص مورد مطالعه امکان پذیر است[۹]. اما به هرحال تعداد راه های ترکیب کمیت های موجود زیاد هستند و می توان شکل های مختلفی از توابع ریاضی را برای این منظور در نظر گرفت. در کار حاضر ترکیب خطی کمیت های نظریه اطلاعات در نظـر گرفتـه شـده کـه در مطالعات قبلی نیز کاربردپذیری آن بررسی شده است [۱۰-۹]. بر ایـن اسـاس یـک خاصـیت تحـت بررسـی P را میتـوان بصـورت معادلـه زیـر برحسب چندین مورد از کمیت های نظریه اطلاعات (Q) بسط داد:

$$P = \sum_i a_i Q_i \qquad (۱۰)$$

در این کار Q کمیت های نظریه اطلاعات مورد مطالعه و P به عنوان خواص تحت بررسی یعنی انرژی یونیزاسیون و قطبش پـذیری هسـتند. a_i ضرایب بسط هستند که از طریق بهینه سازی تعیین می شوند. در واقع استفاده از چندین کمیت بـه جـای یـک کمیـت بـه تنهـایی ریشـه در ایـن موضوع دارد که هرکدام از کمیت های نظریه اطلاعات با توجه به نوع تعریـف (انتگرالـده و انتگـرال مربوطـه) تفسـیرهای فیزیکـی- شـیمیایی متفاوتی از سیستم مورد مطالعه را از منظر نظریه اطلاعات فراهم می کنند. در ادامه اعتبار و صحت کاربردپذیری هردو رویکرد، یعنی استفاده از هرکدام از کمیت ها بصورت تک و همچنین ترکیب خطی آنها، ازطریق محاسبات عددی نشان داده خواهد شد.

۳. روش های محاسباتی

به عنوان سیستم های مورد مطالعه اتم های دو ردیف از جدول تناوبی (Li-Ne و Na-Ar) در نظر گرفته شده است. همچنین مجموعه ای از مولکول های متشکل از گستره نسبتا وسیعی از اتمها نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. مقادیر تجربی انرژی یونیزاسیون و قطبش پذیری این گونه ها از مراجع [۲۸-۲۷] گرفته شده است. با توجه به اینکه مطالعات پیش از این نشان داده اند که روند کمیت های نظریه اطلاعات وابستگی چندانی به روش و مجموعه پایه مورد استفاده نشان نمی دهد [۳۰ -۲۹] در کار حاضر از سطح نظری پرکاربرد B3LYP/6-311++G(d,p) برای تمام محاسبات استفاده شده است. برای تمام گونه های تحت بررسی توابع موجود مربوطه از برنامه Gaussian09 [۳۱] بدست آمده است. مقادیر عددی انتگرال های مربوط به کمیت های نظریه اطلاعات (I_F،E_o و S_{GBP}) با استفاده از برنامه MULTIWFN محاسبه شد[۳۲]. در نهایت بررسی نتایج حاصل از کمیت های نظریه اطلاعات بصورت تکی و همچنین ترکیب خطی آنها با استفاده از برنامه SPSS انجام شد.

٤. نتایج و تجزیه و تحلیل داده ها

اتم های تحت بررسی در این کار به همراه مقادیر تجربی انرژی یونیزاسیون و قطبش پذیری آنها در جدول ۱ جمع آوری شده است. مقادیر عددی محاسبه شده اطلاعات فیشر I_F ، انرژی اطلاعات اونیسسکو E_o و آنتروپی قوش- برکویتز- پار S_{GBP} با استفاده از هردو متغییر $\rho(r)$ و $\sigma(r)$ برای تمام اتم ها در جدول ۲ گزارش شده است. همچنین مقادیر ضریب رگرسیون R^2 برای همبستگی بین مقادیرتجربی انرژی یونیزاسیون یا قطبش پذیری با انواع معیارهای نظریه اطلاعات در جدول۲ نشان داده شده است.

جدول ۱. مقادیر مرجع انرژی یونیزاسیون (برحسب الکترون – ولت) و قطبش پذیری (برحسب واحد اتمی) سیستمهای اتمی مورد مطالعه در این تحقیق.

اتم	انرژی یونیزاسیون	قطبش پذیری
Li	5.39	164.0
Be	9.32	37.8
B	8.30	20.5
C	11.26	11.0
N	14.53	7.6
O	13.62	6.0
F	17.42	3.8
Ne	21.57	2.7
Na	5.14	162.7
Mg	7.65	59.0
Al	5.99	46.0
Si	8.15	36.7
P	10.49	24.7
S	10.36	19.6
Cl	12.97	14.7
Ar	15.76	11.1

جدول ۲. مقادیر عددی کمیت های نظریه اطلاعات مورد مطالعه برپایه چگالی الکترونی و تابع شکل (برحسب واحد اتمی) برای اتم های لیتیم-آرگون. مقادیر ضریب رگرسیون R^2 مربوط به همبستگی بین هرکمیت با انرژی یونیزاسیون و قطبش پذیری نیزگزارش شده است.

اتم	N	$I_F[\rho]$	$E_O[\rho]$	$S_{GBP}[\rho]$	$I_F[\sigma]$	$E_O[\sigma]$	$S_{GBP}[\sigma]$
Li	3	57.39	3.13	22.21	19.13	0.35	7.40
Be	4	109.10	8.39	28.83	27.28	0.52	7.21
B	5	175.48	17.53	36.07	35.10	0.70	7.21
C	6	255.96	31.83	43.08	42.66	0.88	7.18
N	7	349.61	52.63	49.95	49.94	1.07	7.14
O	8	460.35	81.54	56.37	57.54	1.27	7.05
F	9	585.14	120.13	62.72	65.02	1.48	6.97
Ne	10	723.32	170.21	69.02	72.33	1.70	6.90
R^2 (انرژی یونیزاسیون)		0.942	0.917	0.924	0.928	0.939	0.918
R^2 (قطبش پذیری)		0.986	0.984	0.981	0.989	0.987	0.911
Na	11	881.74	233.76	76.88	80.16	1.93	6.99
Mg	12	1058.09	312.78	83.65	88.17	2.17	6.97
Al	13	1251.47	408.80	90.57	96.27	2.42	6.97
Si	14	1460.74	523.26	97.34	104.34	2.67	6.95
P	15	1686.22	658.18	104.01	112.41	2.93	6.93
S	16	1928.83	815.46	110.22	120.55	3.19	6.89
Cl	17	2187.77	996.24	116.41	128.69	3.45	6.85
Ar	18	2463.43	1203.46	122.47	136.86	3.71	6.80
R^2 (انرژی یونیزاسیون)		0.924	0.940	0.891	0.902	0.907	0.932
R^2 (قطبش پذیری)		0.962	0.963	0.964	0.963	0.963	0.797

نتایج حاصل نشان می دهند که همبستگی های خطی قابل قبولی بین مقادیر عددی کمیت های نظریه اطلاعات و انرژی یونیزاسیون یا قطبش پذیری وجود دارد. در کل، نتایج همبستگی بیشتری را برای اتم های سدیم- آرگون نشان میدهند. همچنین اطلاعات فیشر و انرژی اطلاعات اونیسسکو روند تغییرات خواص را بهتر پیش بینی می کنند. به هرحال تفاوتهایی بین مقادیر تجربی و داده های حاصل از کمیت های نظریه اطلاعات وجود دارد که میتوان آنرا علاوه بر توانایی نظریه تابعی اطلاعات به عوامل دیگری از جمله شرایط متفاوت اندازه گیری های تجربی و محاسباتی نسبت داد. از طرف دیگر، بررسی های مشابهی با استفاده از کمیت های نظریه اطلاعات با استفاده از متغیر تابع شکل $\sigma(r)$ انجام گرفته است. مقایسه داده های حاصل از به کاربردن تابع شکل $\sigma(r)$ و چگالی احتمال $\rho(r)$ نشان می دهد که بکاربردن معیارهای نظریه اطلاعات مبتنی بر متغیر $\sigma(r)$ سبب بهبود چندانی دراین نتایج نشده است و بنابراین در ادامه محاسبات از انتگرال های شامل متغیر چگالی احتمال استفاده شده است. به هرحال هنوز هم می توان گفت که در مقایسه با آنتروپی قوش – برکویتز - پار، اطلاعات فیشر و انرژی اطلاعات اونیسسکو کارایی بهتری نشان می دهند.

از آنجاییکه هرکدام از کمیت های نظریه اطلاعات به هر حال نوعی همبستگی با خواص را نشان میدهند، ارتباط بین هر کدام از این کمیت ها نیز بر اساس ماتریس همبستگی پیرسون (Pearson's correlation matrix) بررسی شده است. ماتریس مربوطه در جدول ۳ نشان داده شده است. در توافق با آنچه بصورت تحلیلی در مورد ارتباط بین کمیت های نظریه اطلاعات اثبات شده است [۲۶-۲۵] داده های عددی ماتریس همبستگی در جدول ۳ نیز ارتباط بین کمیت ها را بوضوح نشان می دهند. همچنین سازگاری نتایج حاصل از کمیت های نظریه اطلاعات نیز نتیجه گیری می شود.

جدول ۳. ماتریس همبستگی بین کمیت های نظریه اطلاعات برای سیستم های اتمی مورد مطالعه.

	Li-Ne		
کمیت های نظریه اطلاعات	$I_F[\rho]$	$E_O[\rho]$	$S_{GBP}[\rho]$
$I_F[\rho]$	1.000		
$E_O[\rho]$	0.974	1.000	
$S_{GBP}[\rho]$	0.970	0.892	1.000
	Na-Ar		
کمیت های نظریه اطلاعات	$I_F[\rho]$	$E_O[\rho]$	$S_{GBP}[\rho]$
$I_F[\rho]$	1.000		
$E_O[\rho]$	0.993	1.000	
$S_{GBP}[\rho]$	0.990	0.968	1.000

به هرحال همانطور که پیش از این اشاره شد و در کارهای قبل نیز به آن پرداخته شده است استفاده از هریک از این کمیتها به تنهایی ممکن است منجر به پیش بینی دقیقی از خواص نشود[۱۰-۹] در نتیجه استفاده همزمان از چندین کمیت به عنوان گزینه دیگری جهت توصیف دقیقتر خواص سیستمها پیشنهاد می شود. در ادامه، بررسی خواص مورد مطالعه با استفاده از ترکیب خطی معیارهای نظریه اطلاعات و مقایسه نتایج حاصل با آنچه از همبستگی های خطی بدست آمده است ارائه می شود. با استفاده از $I_F[\rho]$, $E_o[\rho]$ و $S_{GBP}[\rho]$ بجای Q و در نظرگرفتن خاصیت P به عنوان انرژی یونیزاسیون و قطبش پذیری بهینه سازی معادله ۱۰ انجام شده است. مقادیر پیش بینی شده هردو خاصیت با استفاده از

معادله بهینه شده در جدول ۴ گزارش شده است. همچنین مقادیر ضریب رگرسیون R^2 برای همبستگی بین مقادیر محاسبه شده و تجربی در این جدول فراهم شده است.

جدول ٤. مقادیر پیش بینی شده انرژی یونیزاسیون (برحسب الکترون ولت) و قطبش پذیری (برحسب واحد اتمی) اتمها با استفاده از بهینه سازی ترکیب خطی کمیت های نظریه اطلاعات برپایه معادله ۱۰ متن.

اتم	انرژی یونیزاسیون تجربی	انرژی یونیزاسیون محاسبه شده	قطبش پذیری تجربی	قطبش پذیری محاسبه شده
Li	5.39	5.79	164.0	163.61
Be	9.32	7.87	37.8	37.84
B	8.30	9.90	20.5	20.45
C	11.26	11.42	11.0	11.07
N	14.53	13.10	7.6	8.12
O	13.62	14.57	6.0	5.35
F	17.42	17.17	3.8	3.88
Ne	21.57	21.60	2.7	2.72
R^2		0.959		0.998
Na	5.14	5.71	162.7	148.61
Mg	7.65	6.29	59.0	72.23
Al	5.99	7.09	46.0	43.70
Si	8.15	8.15	36.7	32.91
P	10.49	9.48	24.7	26.86
S	10.36	11.16	19.6	19.07
Cl	12.97	13.15	14.7	13.55
Ar	15.76	15.50	11.1	11.98
R^2		0.948		0.984

نتایج نشان می دهند که در تمام موارد همبستگی های بهتری نسبت به استفاده از تنها یک معیار نظریه اطلاعات حاصل می شود. همچنین ما دریافتیم که نه تنها می توان خواص پاسخ الکتریکی را با این روش بررسی کرد بلکه حتی میتوان چنین خواصی را با صحت بیشتری نسبت به خواص الکترونی پیش بینی کرد. این یافته ها نشان می دهند که از دیدگاه نظریه اطلاعات استفاده از بیش از یک کمیت بصورت ترکیب خطی شبیه معادله ۱۰ منجر به نتایجی بهبودیافته میشود. در توافق با یافته های قبلی [۱۰-۹] به نظر میرسد که ترکیب تعداد بیشتریی از کمیت ها باید منجر به نتایجی با صحت بیشتر شود.

امکان تعمیم روش موجود به خواص مولکولی نیز وجود دارد. به عنوان یک مثال برای بررسی های مولکولی تخمین انرژی یونیزاسیون برخی از مولکولهای متشکل از گستره نسبتا وسیعی از اتم ها در نظر گرفته شده است. مقادیر تجربی انرژیهای یونیزاسیون و مقادیر عددی محاسبه شده کمیت های نظریه اطلاعات برای مولکول های تحت مطالعه در جدول ۵ گزارش شده است. همچنین در این جدول مقادیر ضریب رگرسیون R^2 مربوط به همبستگی بین کمیتهای محاسباتی نظریه اطلاعات و مقادیر تجربی انرژی یونیزاسیون نیز فراهم شده است. نتایج نشان می دهند که درکل همبستگی رضایت بخشی بین نتایج محاسبه شده و مقادیر تجربی وجود دارد. به هر حال ، همبستگی بین اطلاعات فیشر و انرژی یونیزاسیون بهتر از همبستگی های بدست آمده از سایر معیارهای نظریه اطلاعات است.

جدول ۵. مقادیر تجربی انرژی یونیزاسیون (برحسب الکترون-ولت) و کمیت های محاسبه شده نظریه اطلاعات (بر حسب واحد اتمی) برای مولکول های تحت مطالعه.

مولکول	انرژی یونیزاسیون	$I_F[\rho]$	$E_O[\rho]$	$S_{GBP}[\rho]$
$AlCl_3$	12.01	7802.30	3396.70	435.27
BCl_3	11.64	6721.34	3005.89	380.51
C_2H_4S	9.05	2430.73	878.69	217.17
C_4H_4O	8.90	1445.96	207.88	245.17
C_6H_6	9.25	1493.34	189.82	285.22
$CFCl_3$	11.76	7377.53	3140.39	448.69
CH_2CCl_2	10.00	4867.50	2055.69	326.11
CH_3SH	9.44	2185.87	847.06	176.53
CH_3SOCH_3	9.10	2889.75	960.15	285.23
$CHCl_3$	11.50	6803.25	3020.34	393.63
CS_2	10.09	4097.71	1662.32	259.12
H_2CS	9.38	2180.43	847.06	163.65
$N(CH_3)_3$	8.54	1108.26	147.60	230.40
NaCl	9.80	3067.12	1229.75	191.51
S_2	9.55	3852.17	1630.85	218.42
SiH_3	8.74	1469.31	3140.39	116.37
R^2		0.946	0.934	0.734

در نهایت، یافته های تحقیق حاضر و نتایج اخیر در این زمینه بیانگر این نکته مهم هستند که روش هایی که از طریق چگالی احتمال منجر به پیش بینی خواص سیستم های مختلف میشوند نه تنها می توانند از طریق روش های مرسوم نظریه تابعی چگالی باشند بلکه مسیرهای مبتنی بر استفاده از کمیت های مختلف نظریه اطلاعات می توانند به عنوان گزینه نویدبخش دیگری در این زمینه مطرح گردند. به عنوان موضوعاتی جهت مطالعات آینده می توان به تعمیم روش موجود به توابع دیگری از نظریه اطلاعات و همچنین خواص مختلف اشاره کرد. همچنین بررسی دقیق نتایج به نحوی که منجر به تعریف انتگرا لهای جدیدی از چگالی احتمال و متغیرهای مربوطه با کاربردپذیری جامع تری شود به عنوان یک موضوع مهم در این زمینه مطرح بوده و امید است که نتایج مربوطه در این راستا منتشر شود.

۵. نتیجه گیری

بطور خلاصه، در راستای کارهای اخیر در زمینه کاربردکمیت های نظریه اطلاعات در ارتباط با نظریه تابعی چگالی برای پیش بینی خواص مختلف، در این کار برخی از کمیت های نظریه اطلاعات مانند اطلاعات فیشر، انرژی اطلاعات اونیسکو و آنتروپی قوش- برکویتز- پار برای توصیف انرژی یونیزاسیون و قطبش پذیری به عنوان نمونه هایی از خواص الکترونی و خواص پاسخ الکتریکی به کار گرفته شد. بادر نظر گرفتن اتم های لیتیم-آرگون و برخی مولکولها به عنوان مجموعه هایی برای آزمون روش، همبستگی های خطی قابل قبولی بین این کمیت ها برپایه چگالی احتمال و تابع شکل و خواص تحت بررسی مشاهده شد. با درنظرگرفتن چند کمیت بصورت یک ترکیب خطی، همبستگی های بهبودیافته تری نسبت به استفاده از یک کمیت حاصل شدند. همچنین بررسی ها نشان داد که اطلاعات فیشر و انرژی اطلاعات اونیسکو نتایج را با صحت بیشتری نسبت به آنتروپی قوش- برکویتز- پار پیش بینی می کنند.

٦. مراجع

[1] Geerlings, P. and Borgoo, A., Information carriers and (reading them through) information theory in quantum chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *13*(3) (**2011**) 911-922.

[2] Alipour, M. and Mohajeri, A., From density functional steric analysis and molecular electrostatic potential to the estimation of etherification rate constant. *Journal of Physical Organic Chemistry*, *25*(9) (**2012**) 797-802.

[3] Alipour, M., Wave vector, local momentum and local coordinate from the perspective of information theory. *Molecular Physics*, *111(21)* (**2013**) 3246-3248.

[4] Rong, C., Lu, T. and Liu, S., Dissecting molecular descriptors into atomic contributions in density functional reactivity theory. *The Journal of chemical physics*, *140(2)* (**2014**) 024109-024118.

[5] Alipour, M., Making a happy match between orbital-free density functional theory and information energy density. *Chemical Physics Letters, 635* (**2015**) 210-212.

[6] Nagy, Á., Fisher and Shannon information in orbital-free density functional theory. *International Journal of Quantum Chemistry, 115(19)* (**2015**) 1392-1395.

[7] Delle Site, L., Shannon entropy and many-electron correlations: Theoretical concepts, numerical results, and Collins conjecture. *International Journal of Quantum Chemistry, 115(19)* (**2015**) 1396-1404.

[8] Liu, S.B., Information-theoretic approach in density functional reactivity theory. *Acta Phys. Chim. Sin, 32* (**2016**) 98-118.

[9] Zhou, X.Y., Rong, C., Lu, T., Zhou, P. and Liu, S., Information Functional Theory: Electronic Properties as Functionals of Information for Atoms and Molecules. *The Journal of Physical Chemistry A, 120(20)* (**2016**) 3634-3642.

[10] Alipour, M. and Safari, Z., From information theory to quantitative description of steric effects. *Physical Chemistry Chemical Physics, 18(27)* (**2016**) 17917-17929.

[11] Nalewajski, R.F., Information theory of molecular systems. Elsevier, (**2006**).

[12] Shannon, C.E., A mathematical theory of communication. *The Bell System Technical Journal, 27* (**1948**) 623-656.

[13] Fisher, R.A., Theory of statistical estimation Math. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 22* (**1925**) 700-725.

[14] Onicescu, O., Energie informationnelle. *Comptes rendus de l'Académie des sciences Paris A, 263* (**1966**) 841-845.

[15] Ghosh, S.K., Berkowitz, M. and Parr, R.G., Transcription of ground-state density-functional theory into a local thermodynamics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 81* (**1984**) 8028-8031.

[16] Hohenberg, P. and Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review, 136* (**1964**) B864-B871.

[17] Kohn W. and Sham, L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review, 140* (**1965**) A1133-A1138.

[18] Parr, R.G. and Yang, W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford, New York, (**1989**).

[19] Parr R.G. and Bartolotti, L.J., Some remarks on the density functional theory of few-electron systems. *The Journal of Physical Chemistry, 87* (**1983**) 2810-2815.

[20] Ayers, P.W., Density per particle as a descriptor of Coulombic systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,11* (**2000**) 1959-1964.

[21] De Proft, F., Ayers, P.W., Sen, K.D. and Geerlings, P., On the importance of the "density per particle"(shape function) in the density functional theory. *The Journal of chemical physics, 120(21)* (**2004**) 9969-9973.

[22] Ayers, P.W., De Proft, F. and Geerlings, P., Comparison of the utility of the shape function and electron density for predicting periodic properties: atomic ionization potentials. *Physical Review A, 75(1)* (**2007**) 012508.
[23] Rong, C., Lu, T., Ayers, P.W., Chattaraj, P.K. and Liu, S., Scaling properties of information-theoretic quantities in density functional reactivity theory. *Physical Chemistry Chemical Physics, 17(7)* (**2015**) 4977-4988.
[24] Bohórquez, H.J., Comment on "Scaling properties of information-theoretic quantities in density functional reactivity theory" by C. Rong, T. Lu, PW Ayers, PK Chattaraj and S. Liu, *Physical Chemistry Chemical Physics, 17(47)* (**2015**) 32053-32056.
[25] Alipour, M. and Mohajeri, A., Onicescu information energy in terms of Shannon entropy and Fisher information densities. *Molecular Physics, 110(7)* (**2012**) 403-405.
[26] S. Liu, *J. Chem. Phys. Mol. Phys., 126* (**2007**) 191107.
[27] Lin, Y.S., Tsai, C.W. and Chai, J.D., Long-range corrected hybrid meta-generalized-gradient approximations with dispersion corrections. *The Journal of chemical physics, 136(15)* (**2012**) 154109.
[28] http://ctcp.massey.ac.nz/dipole-polarizabilities.
[29] Liu, S. and Govind, N., Toward understanding the nature of internal rotation barriers with a new energy partition scheme: ethane and n-butane. *The Journal of Physical Chemistry A, 112(29)* (**2008**) 6690-6699.
[30] Huang, Y., Zhong, A.G., Yang, Q. and Liu, S., Origin of anomeric effect: a density functional steric analysis. *The Journal of chemical physics, 134(8)* (**2011**) 084103.
[31] M. J. Frisch, et al., Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (**2010**).
[32] Lu, T. and Chen, F., Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry, 33(5)* (**2012**) 580-592.