

کاربرد اطلاعات فیشر در برآورد پیکربندی هسته‌ای مولکول‌ها

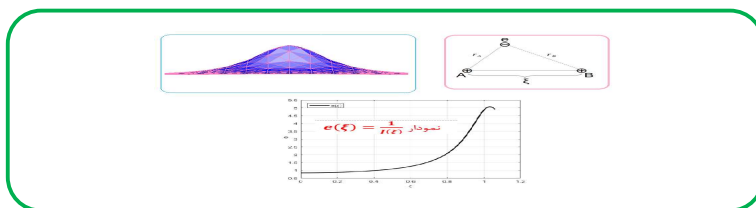
مهدی رحیمی^۱، رضا صفری^{۲*}، مختار عباسی^۱، مرتضی میرزایی ازندریانی^۱ و حمید هادی^۲

^۱گروه ریاضی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم
^۲گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

تاریخ دریافت: ۳۰ آذر، ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۲۵ فروردین، ۱۴۰۲

چکیده: در این مقاله، ابتدا ارتباط میان تابع چگالی حالت پایه الکترونی یک مولکول شیمیایی با یک فضای سنجیمی ساز از طریق حل معادله شرودینگر در نظر گرفته شد. سپس با استفاده از تابع‌های چگالی الکترونی متناظر با هر مولکول، ساختارهای مولکولی از درجه نظریه اطلاعات بررسی شد. به این منظور به هر مولکول، خانواده‌ای سنجیمی شده از تابع‌های چگالی الکترونی نظیر شده و کمیتی به نام اطلاعات فیشر برای آن‌ها در نظر گرفته شد. در پایان، به کمک الگوی ارائه شده، یک کران پایین برای خطای برآورد پیکربندی‌های هسته‌ای یک مولکول به دست می‌آید. سپس الگوی ارائه شده در مقاله برای یون مولکول هیدروژن به کار گرفته شد و به کمک تابع چگالی الکترونی یون مولکول هیدروژن (H_2^+)، اطلاعات فیشر متناظر با این مولکول محاسبه گردید. آنگاه، به کمک نامساوی کران-رائو، یک کران پایین برای خطای برآورد پیکربندی هسته‌ای یون مولکول هیدروژن به دست آمد و نتایج حاصل به کمک آن توصیف شد. پیش‌بینی می‌شود نتایج این پژوهش بتواند افق‌های جدیدی را در بررسی و تحلیل کوانتومی پیکربندی زیرسامانه‌های مولکولی بگشاید.

کلید واژه: تابع چگالی الکترونی، اطلاعات فیشر، ساختار مولکولی، نامساوی کران-رائو



۱- مقدمه

تابع اطلاعات مناسب برای بررسی ساختارهای مولکولی بسیار منطقی می‌باشد. به عنوان نمونه، در مقاله [۱۶] به برخی از جنبه‌های کاربردی نظریه فیشر و ارتباط آن با نظریه تابعی چگالی برای مطالعه ساختار الکترونی سامانه‌های باز کوانتومی پرداخته شده است. به علاوه، از نظریه اطلاعات فیشر در مطالعه اثرهای کوانتومی-نوری [۱۷ و ۱۸] استفاده شده است. همچنین نظریه کوانتومی اطلاعات فیشر در توصیف الگوهای مختلف الکترونی-هسته‌ای استفاده شده است [۱۹ و ۲۰].

در این مقاله، با ایده گرفتن از روش‌های هندسه اطلاعات [۲۱]، کمیتی به نام اطلاعات فیشر برای مولکول‌ها در نظر می‌گیریم. هدف اصلی از به کارگیری کمیت اطلاعات فیشر یافتن یک کران پایین برای برآورد ناریب پیکربندی هسته‌ای یک مولکول است. به عبارت دیگر، این کران پایین با اطلاعات فیشر نسبت عکس دارد. در پایان به کمک الگوی ارائه شده، یک کران پایین برای خطای برآورد پیکربندی‌های هسته‌ای یون مولکول

امروزه بسیاری از ریاضی‌دانان، دانش نظری خود را برای الگوسازی و فرمول‌بندی مفاهیم مرتبط با شیمی نظری و به ویژه ساختارهای مولکولی به کار می‌گیرند. اصول وردش [۵-۱]، نظریه نمایش [۶]، نظریه اطلاعات شانون [۷ و ۸]، نظریه اطلاعات فیشر [۹ و ۱۰]، نظریه دستگاه-های دینامیکی [۱۱] و نظریه فاجعه [۱۲-۱۴] از جمله نمونه‌هایی از شاخه‌های ریاضیات هستند که در الگوسازی شیمی نظری به کار گرفته می‌شوند. نخستین بار کولارد و هال [۱۴] تابع‌های اسکالر و سامانه‌های گرادیانی متناظر با آن‌ها را برای معرفی ساختار مولکولی استفاده کردند. آن‌ها تابع چگالی حالت الکترونی را به عنوان تابع اسکالر مورد نظر خود به کار گرفتند. پس از آن، بایدر و همکارانش نشان دادند که فرمول‌بندی کولارد و هال از ساختار مولکولی، به طور طبیعی در نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها به کار گرفته می‌شود [۱۱ و ۱۵]. با توجه به ماهیت کوانتومی موجود در نظریه کوانتومی اتم در مولکول، استفاده از یک

ویژگی‌های جایی‌شناسی چگالی الکترونی، می‌توان یک تعریف برای پیوند (چگالی الکترون بیشینه/کمینه) شیمیایی ارائه داد. این تعریف از ساختار مولکولی منجر به تقسیم‌بندی فضای کلی هسته‌ای به تعداد معینی نواحی ساختاری می‌شود که هر ناحیه یک ساختار پایدار ممکن از سامانه‌ی شیمیایی را نشان می‌دهد. مرزهای یک ساختار، شکل زیرساختارهای ناپایدار یا حالت‌های گذاری که ساختارهای پایدار را از محیط اطرافشان جدا می‌کند، معین می‌نمایند. این اطلاعات یک نمودار ساختاری از سامانه ایجاد می‌کند که می‌تواند همه ساختارهای ممکن را ایجاد و همه ساز و کارهای تغییر یک ساختار به ساختار دیگر را بررسی کند. این بخش مهمی از نظریه‌اتم در مولکول است. به‌عنوان مثال، در شکل (۱)، برخی از نتایج شیمیایی-کوانتومی به دست آمده برای یون مولکول H_2^+ (محاسبه شده در سطح نظری $B3LYP/6-311G^*$) نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل (۱) بر می‌آید، جایی‌شناسی کوانتومی سامانه‌های مولکولی و محاسبه ویژگی الکترونی (مانند انرژی‌های جنبشی و ویریال محلی) بر پایه تابع توزیع چگالی الکترون $(\rho(r))$ استوار است. از این‌رو، در این مقاله نیز سعی بر آن است تا با توصیفی کوانتومی-ریاضی از تابع توزیع چگالی الکترونی، بتوان به هر سامانه مولکولی در فضا یک کمیت اطلاعات نسبت داده و به پیش‌بینی ویژگی‌های سامانه مولکولی پرداخت. از برتری‌های روش (الگو) پیشنهادی آن است که می‌توان روش ارائه‌شده در این مقاله را به سایر سامانه‌های مولکولی چند الکترونی تعمیم داد. زیرا، توصیف کوانتومی تنهایی (دیدگاه شرودینگر) این سامانه‌های چند الکترونی، نیازمند استفاده از تقریب‌های گوناگون کوانتومی است. از این‌رو، انتظار می‌رود بر اساس بخش بندی ساختارهای مولکولی بتوان دیدگاه واقع بینانه‌تری نسبت به توصیف این سامانه مولکولی در فضاها مولکولی ایجاد نمود.

۲-۲- توابع چگالی الکترونی

برای درک ارتباط تابع چگالی حالت پایه الکترونی با یک فضای سنجی‌ساز، کافی است تا به فرآیند حل معادله شرودینگر برای یک سامانه مولکولی رجوع کنیم. هر حالت یک سامانه مولکولی، به‌عنوان یک سامانه کوانتومی، توسط تابع حالت Ψ متعلق به یک فضای هیلبرت مشخص می‌گردد. این تابع حالت در واقع یک ویژه حالت عملگر هامیلتونی سامانه می‌باشد، یعنی $\{H - E\}\Psi = 0$ که در آن

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\right) \sum_{\alpha=1}^L \nabla_{\alpha}^2 + \hat{V}_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (1)$$

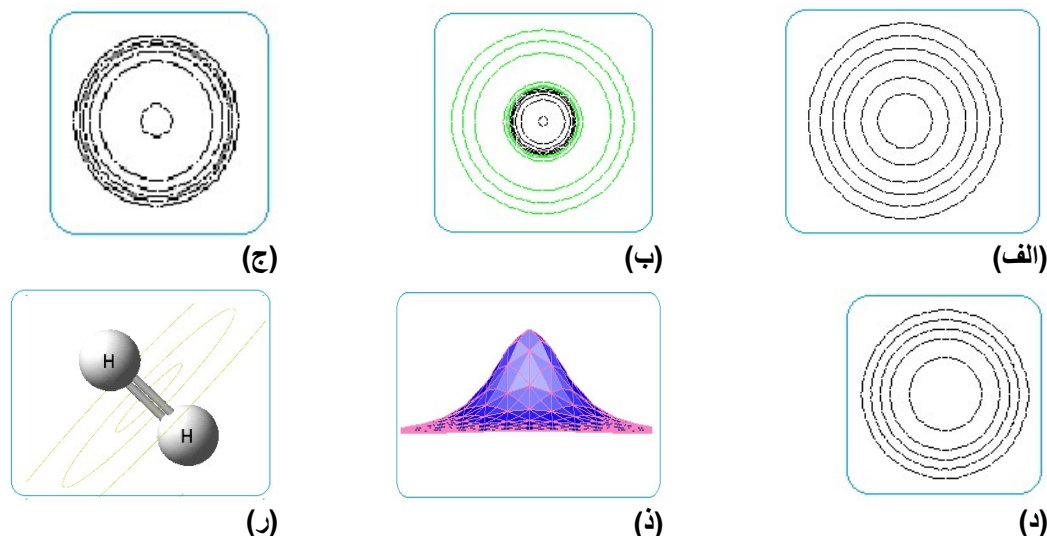
و عملگر پتانسیل کل، m و N به $V = \hat{V}_{en} + V_{ee} + V_{nn}$

هیدروژن را به‌دست می‌آوریم. در بخش ۲، یک ارزیابی کوانتومی ریاضی از سامانه‌های مولکولی را ارائه می‌نماییم. در بخش ۳، ارتباط تابع چگالی حالت پایه الکترونی با یک فضای سنجی‌ساز را از طریق فرآیند حل معادله شرودینگر برای یک سامانه مولکولی از نظر می‌گذرانیم. در بخش ۴، تعریف ریاضی ساختار مولکولی را مرور می‌نماییم. در بخش ۵، با استفاده از الگوی ارائه شده، یک کران پایین برای خطای برآورد پیکربندی‌های هسته‌ای مولکول‌ها به‌دست می‌آوریم. در نهایت، الگوی ارائه شده را برای یافتن یک کران پایین برای وردایی خطای میانگین مربعات یک برآورد نارایب پیکربندی هسته‌ای یون مولکول هیدروژن به‌کار می‌گیریم.

۲- بحث

۲-۱- ارزیابی کوانتومی-ریاضی سامانه‌های مولکولی

استفاده از روش‌ها و الگوهای ریاضی گوناگون در دانش شیمی-فیزیک محاسباتی (کوانتوم) به‌عنوان ابزاری توانمند جهت توصیف سامانه‌های (مجموعه‌های) اتمی-مولکولی مورد توجه قرار گرفته‌است. به‌عنوان نمونه، به دلیل عدم وجود راه حلی دقیق برای حل معادله شرودینگر سامانه‌های چند الکترونی، از تقریب‌هایی ریاضی-کوانتومی استفاده می‌شود. برای تامین این هدف، در بیشتر روش‌های کوانتومی تابع موج کل سامانه مولکولی بر پایه یک مجموعه از تابع‌های ریاضی نوشته می‌شود تا بررسی ویژگی‌های سامانه امکان‌پذیر شود. بر اساس نظریه ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی، اوربیتال‌های مولکولی ترکیبی خطی از اوربیتال‌های اتمی هستند که هر یک از اوربیتال‌های اتمی، تابع پایه و مجموعه آن‌ها مجموعه پایه نامیده می‌شود. به‌عبارت دیگر در شیمی کوانتومی، مجموعه پایه، مجموعه‌ای از اوربیتال‌های اتمی است که برای تعیین ویژگی‌های مناسب سامانه‌های شیمیایی استفاده می‌شود. مجموعه‌های پایه بر اساس تعداد و نوع معادله‌های به‌کار رفته در آن‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. دو شکل عمومی از تابع‌های پایه وجود دارند، اوربیتال‌های نوع اسلیر و اوربیتال‌های نوع گوسین. معمولاً، استفاده از اوربیتال‌های نوع گوسین نتایج بهتری را در محاسبات کوانتومی در بر دارد. در این مقاله، براساس الگوی توصیفی نظریه تابعی چگالی و نظریه کوانتومی اتم در مولکول، مطالعه سامانه‌های مولکولی براساس جایی‌شناسی (توپولوژی) چگالی الکترونی آن‌ها انجام می‌شود. به‌عنوان نمونه، در نظریه کوانتومی اتم در مولکول، اتم به صورت یک ناحیه‌ی ویژه از فضای حقیقی که از طریق ویژگی‌های جایی‌شناسی توزیع بار (چگالی الکترونی) مولکولی مشخص می‌شود، تعریف می‌گردد. در واقع، در نظریه کوانتومی اتم در مولکول، یک مولکول به‌صورت مجموعه‌ای از اتم‌ها که به وسیله‌ی پیوند مرتبط شده‌اند، در نظر گرفته می‌شود. به کمک این



شکل ۱. (الف) الگوی چگالی الکترونی $\rho(r)$ ، (ب) لاپلاسی چگالی الکترونی $\nabla^2\rho(r)$ ، (ج) انرژی جنبشی محلی $Kelec(r)$ ، (د) انرژی ویریال-پتانسیل محلی $Velec(r)$ ، (ه) توزیع فضایی چگالی الکترونی در راستای طول پیوند و (و) طرح‌واره برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی در فضای مولکولی برای مولکول H_2^+ ، محاسبه‌شده در سطح نظری B3LYP/6-311G* با استفاده از نرم افزار گوسین G09.

شرودینگر، حالت‌های سامانه را سنجای کرده است. در واقع مسئله مقدار ویژه مربوط به عملگر (۲) را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$\{\hat{H}_e - E_e\}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n, \xi) = 0 \quad (3)$$

بنابراین تابع چگالی الکترونی نیز وابسته به سنج ξ خواهد بود، که در آن ξ معرف موقعیت (هندسه) هسته‌ها در تقریب بورن-اوپنهایمر است. تابع چگالی الکترونی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\rho_\xi(r) = N \sum_{\text{spin}} \int_{\text{spaces}} \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n, \xi) \delta(r - r_1) \Psi(x_1, \dots, x_n, \xi) dr_1 \dots dr_N \quad (4)$$

که در آن δ تابع دیراک و فضایی-اسپینی می‌باشند. به این ترتیب، هر مولکول، متناظر با خانواده‌ای از تابع‌های چگالی الکترونی $\{\rho_\xi\}$ است که می‌توان بر اساس آن مفهوم ساختار مولکولی را معرفی نمود [۱۱ و ۱۲].

۳-۲- تعریف ریاضی ساختار مولکولی

سامانه دینامیکی (شار) ϕ_ξ تعریف شده در زیر را در نظر می‌گیریم:

ترتیب جرم و تعداد الکترون‌ها، L و M به ترتیب تعداد هسته‌ها و جرم آن‌ها و E انرژی سامانه هستند. بنابراین در فرآیند مطالعه ساختارهای کوانتومی، در عمل با حل یک مسأله مقدار ویژه اشتورم-لیوویل مواجه هستیم که ویژه حالت‌های آن ترازهای انرژی سامانه مورد بررسی را می‌دهند. از آن جا که معادله شرودینگر در حالت کلی قابل حل نمی‌باشد، این معادله توسط روش‌های تقریبی مورد بررسی و حل قرار می‌گیرد. مهم‌ترین این تقریب‌ها، تقریب بورن-اوپنهایمر می‌باشد، که در آن با فرض این‌که هسته‌ها به مراتب از الکترون‌ها سنگین‌تر هستند، هسته‌ها را به‌عنوان بارهای ساکن فرض می‌کنند. در این حالت هسته‌ها در یک دیدگاه کلاسیک به‌عنوان میدان خارجی وارد فرآیند حل معادله می‌گردند. این امر موجب می‌شود تا جمله انرژی جنبشی هسته‌ها از هامیلتونی سامانه مولکولی حذف‌شده و بخش پتانسیل مربوط به هسته‌ها به یک جمله ثابت تبدیل گردد. در این حالت، معادله (۱) به‌صورت زیر تقلیل می‌یابد [۲۲]:

$$\hat{H}_e = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{en} + V_{ee} \quad (2)$$

معادله (۲) را معادله شرودینگر الکترونی می‌نامند. ویژه حالت‌های این عملگر، تابع‌های حالت الکترونی نامیده می‌شوند. اکنون می‌توان ادعا کرد که این فرآیند در حل معادله

ترتیب، پایداری یک ساختار مولکولی با تغییر مکان هسته‌های آن را می‌توان با رابطه تزویج روی سامانه‌های دینامیکی گرادیانی مربوط به آن‌ها الگوسازی نمود.

بر این اساس، مفاهیمی همچون ساختارهای ایستا و نا ایستا، پیکربندی‌های هسته‌ای شاخه‌ای و همچنین نظریه فاجعه [۲۳-۲۵] قابل بیان می‌باشند. با استفاده از تعریف ریاضی ساختارهای مولکولی، مفاهیم محتوای اطلاعات و فاصله دینامیکی [۲۶ و ۲۷] متناظر با یک مولکول نیز تعریف می‌شوند. با توجه به این‌که در این مقاله از اطلاعات فیشر برای برآورد پیکربندی هسته‌ای یک ساختار مولکولی استفاده خواهیم کرد، ابتدا به معرفی اجمالی نظریه فیشر می‌پردازیم.

۴-۲- معرفی اجمالی نظریه فیشر

در مسائل برآورد سنج، اطلاعاتی در مورد سنجی از یک داده نمونه که دارای یک توزیع احتمال مشخص است، به دست می‌آوریم. به‌طور طبیعی این سؤال مطرح می‌شود که یک نمونه از داده‌ها تا چه اندازه می‌تواند در مورد سنج نامعلوم به ما اطلاعات دهد؟ این اندازه‌گیری اطلاعات می‌تواند منجر به ارائه کران‌هایی برای برداری برآوردکننده شود. فرض کنید X یک متغیر تصادفی باشد که تابع توزیع احتمال آن $f_{\xi}(x)$ ، وابسته به یک سنج نامعلوم ξ است که $\xi \in \Theta$. در این‌جا، Θ را فضای سنج می‌نامیم. به‌طور شهودی، اگر احتمال وقوع یک پیشامد کم باشد، آنگاه وقوع آن پیشامد منجر به کسب اطلاعات بیشتر برای ما می‌شود. برای یک متغیر تصادفی X با تابع توزیع احتمال $f_{\xi}(x)$ ، اگر ξ مقدار صحیح سنج باشد، تابع درست‌نمایی باید مقدار بزرگی را اتخاذ نماید و یا به‌طور معادل، مشتق تابع درست‌نمایی باید نزدیک به صفر باشد. تابع لگاریتم درست‌نمایی به‌صورت $l_{\xi}(x) = \log f_{\xi}(x)$ تعریف می‌شود. به علاوه

$$\frac{\partial l_{\xi}(x)}{\partial \xi} = \frac{\frac{\partial f_{\xi}(x)}{\partial \xi}}{f_{\xi}(x)} \quad (7)$$

بر اساس تحلیل فوق، اگر $\frac{\partial l_{\xi}(x)}{\partial \xi}$ نزدیک به صفر باشد، آنگاه متغیر تصادفی، اطلاعات زیادی در مورد ξ به ما نمی‌دهد. از سوی دیگر، اگر $\left| \frac{\partial l_{\xi}(x)}{\partial \xi} \right|$ و یا به‌طور معادل $\left(\frac{\partial l_{\xi}(x)}{\partial \xi} \right)^2$ بزرگ باشد، متغیر تصادفی، اطلاعات زیادی در مورد ξ به ما می‌دهد. بنابراین می‌توان از کمیت $\left(\frac{\partial l_{\xi}(x)}{\partial \xi} \right)^2$ برای اندازه‌گیری میزان اطلاعات ارائه شده توسط X استفاده نمود. حال چون X یک متغیر تصادفی

$$\begin{cases} \Phi_{\xi}(r, 0) = 0, \\ \Phi_{\xi}(\Phi_{\xi}(r, t), \tau) = \Phi_{\xi}(r, t + \tau), \\ \frac{\partial}{\partial t} \Phi_{\xi}(r, t) = \nabla_r \rho_{\xi}(\Phi_{\xi}(r, t)) \end{cases} \quad (5)$$

که در آن تابع اسکالر ρ_{ξ} در (۴) تعریف شده است. Φ_{ξ} در عمل یک سامانه گرادیانی است که تابع پتانسیل آن همان چگالی الکترونی است. به این ترتیب، رابطه (۵) نوعی شارش الکترونی در سامانه مولکولی مورد نظر را به نمایش می‌گذارد. روشن است که تعریف این سامانه گرادیانی از طریق تقریب بورن-اوپنهایمر و جواب‌های معادله (۳) با سامانه مولکولی مورد نظر مرتبط شده و سنج‌های می‌گردد. مرحله‌های بالا به‌صورت زیر خلاصه می‌شوند:

$$\xi \xrightarrow{B.O} \Psi(x, \xi) \xrightarrow{(4)} \rho_{\xi}(r) \xrightarrow{(5)} \Phi_{\xi} \quad (6)$$

که در آن B.O. به تقریب بورن-اوپنهایمر اشاره دارد. در نتیجه، بین پیکربندی هسته‌ای و سامانه‌های دینامیکی گرادیانی یک تناظر وجود دارد. این سامانه دینامیکی که در فضای ۳-بعدی اقلیدسی نشانده شده است، برای هر انتخاب سنج ξ طرحی از اتم با پیکربندی هسته‌ای نظیر آن را به نمایش می‌گذارد. این نکته که سامانه دینامیکی معرفی شده در (۵) یک سامانه گرادیانی است، باعث می‌گردد که تمام ویژگی‌های دینامیکی آن، از بررسی ماتریس هسین میدان اسکالر چگالی الکترونی در نقاط بحرانی‌اش به دست آیند. از آنجایی‌که ماتریس هسین در هر نقطه، یک ماتریس متقارن است، با چرخش دستگاه مختصات (تبدیل یکانی) می‌توان آن را قطری نمود. نقاط بحرانی که در آن عناصر روی قطر همگی منفی باشند، متناظر با محل هسته‌های سامانه مولکولی می‌باشند. این امر به روشنی بدین علت است که هسته‌ها جذب‌کننده الکترون‌ها هستند و بنابراین برای سامانه گرادیانی با تابع پتانسیل چگالی الکترونی، به عنوان جاذب عمل می‌کنند. این امر که می‌توان متناظر با هر هندسه مولکولی ξ یک سامانه دینامیکی Φ_{ξ} داشت که ویژگی و اطلاعات ساختاری سامانه مولکولی را در خود ذخیره دارد، منجر به تعریف ریاضی مفهوم ساختار مولکولی می‌شود. فرض کنید Θ مجموعه‌ای متشکل از کلیه پیکربندی‌های هسته‌ای یک سامانه مولکولی باشد. رابطه هم ارزی زیر را بر Θ در نظر می‌گیریم: دو پیکربندی هسته‌ای $\xi, \eta \in \Theta$ را هم‌ارز نامیم، هرگاه سامانه‌های دینامیکی متناظر به آن‌ها Φ_{ξ} و Φ_{η} مزدوج باشند، یعنی هم‌سان‌ریختی $\Gamma: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ موجود باشد به طوری که $\Phi_{\xi} \circ \Gamma = \Gamma \circ \Phi_{\eta}$. این رابطه هم ارزی فضای پیکربندی هسته‌ای Θ را افزایش می‌کند. هر کلاس هم‌ارزی رابطه فوق، بیانگر یک ساختار مولکولی است. به این

مشخص است که اگر فضای سنج $\theta \subseteq \mathbb{R}^n$ چند بعدی باشد و یا به عبارت دیگر تابع توزیع $f_{\xi}(x)$ وابسته به چند سنج باشد، یعنی $\xi = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$ ، آنگاه با ایده از حالت یک بعدی، کمیت‌های اطلاعات فیشر به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$I_{ij}(\xi) = \int f_{\xi} \frac{\partial l_{\xi}}{\partial \xi_i} \frac{\partial l_{\xi}}{\partial \xi_j} dx. \quad (15)$$

در نهایت ماتریس $G(\xi) = (I_{ij}(\xi))_{n \times n}$ را ماتریس اطلاعات فیشر می‌نامند. به عنوان نمونه، فرض کنید X متغیر تصادفی نرمال با میانگین μ و واریانس σ^2 باشد. فرض کنید سنج μ نامعلوم ولی سنج σ^2 داده شده باشد. اطلاعات فیشر $I(\mu)$ در X را محاسبه می‌نماییم. برای $x \in (-\infty, +\infty)$ داریم

$$l_{\mu}(\xi) = \log f_{\mu}(x) = -\frac{1}{2} \log(2x\sigma^2) - \frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \quad (16)$$

پس

$$\frac{\partial l_{\mu}}{\partial \mu}(x) = \frac{x-\mu}{\sigma^2}, \quad \frac{\partial^2 l_{\mu}}{\partial \mu^2}(x) = -\frac{1}{\sigma^2} \quad (17)$$

در نتیجه

$$I(\mu) = -E_{\mu} \left(\frac{\partial^2 l_{\mu}}{\partial \mu^2}(x) \right) = \frac{1}{\sigma^2}. \quad (18)$$

همان‌طور که انتظار می‌رود، اطلاعات فیشر برای توزیع نرمال با واریانس نسبت عکس دارد. به کمک اطلاعات فیشر، رویکردی نوین به علوم از دریچه نظریه اطلاعات ارائه شده است. در این رویکرد، با استفاده از اطلاعات فیشر و اصل اطلاعات فیزیکی بیشینه و به کمک روش‌های حساب تغییرات، قوانین کلاسیک فیزیک از طریق نظریه اطلاعات به دست می‌آیند (۲۸).

۵-۲- اطلاعات فیشر و برآورد پیکربندی هسته‌ای مولکول‌ها

در مسائل برآورد یک سنج، اطلاعات مربوط به سنج را می‌توان از طریق تابع توزیع احتمال متناظر با آن به دست آورد. یک سؤال طبیعی آن است که چه مقدار از اطلاعات یک نمونه از داده‌ها درباره سنج نامعلوم را می‌توان به دست آورد. کمیت اطلاعات فیشر مقیاسی برای این میزان اطلاعات را به دست می‌دهد. به علاوه می‌توان مشاهده کرد که این کمیت برای پیدا کردن کران‌های برآوردگر واریانس مورد استفاده قرار می‌گیرد و می‌توان از آن برای تخمین توزیع نمونه‌ای یک برآوردگر که از

است، می‌توان می‌توان مقدار متوسط این کمیت را در نظر گرفت. این امر منجر به تعریف زیر می‌شود.

۲-۴-۱- تعریف اطلاعات فیشر

اطلاعات فیشر برای سنج ξ ، موجود در متغیر تصادفی X به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$I(\xi) = E_{\xi} \left(\left(\frac{\partial l_{\xi}}{\partial \xi}(x) \right)^2 \right) = \int \left(\frac{\partial l_{\xi}}{\partial \xi}(x) \right)^2 f_{\xi}(x) dx \quad (8)$$

با فرض این که تابع توزیع احتمال $f_{\xi}(x)$ دارای مشتق‌های پیوسته نسبت به ξ است، می‌توان جای مشتق‌گیری و انتگرال‌گیری را عوض کرد، در نتیجه

$$\int \frac{\partial f_{\xi}}{\partial \xi}(x) dx = \frac{\partial}{\partial \xi} \int f_{\xi}(x) dx = 0. \quad (9)$$

به طور مشابه

$$\int \frac{\partial^2 f_{\xi}}{\partial \xi^2}(x) dx = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \int f_{\xi}(x) dx = 0. \quad (10)$$

اکنون داریم

$$E_{\xi} \left(\frac{\partial l_{\xi}}{\partial \xi}(x) \right) = \int \frac{\partial l_{\xi}}{\partial \xi}(x) f_{\xi}(x) dx = \int \frac{\partial f_{\xi}}{\partial \xi}(x) dx = 0 \quad (11)$$

از طرف دیگر

$$\frac{\partial^2 l_{\xi}}{\partial \xi^2} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\frac{\partial f_{\xi}}{\partial \xi}}{f_{\xi}} \right) = \frac{\frac{\partial^2 f_{\xi}}{\partial \xi^2} f_{\xi} - \left(\frac{\partial f_{\xi}}{\partial \xi} \right)^2}{f_{\xi}^2} = \frac{\frac{\partial^2 f_{\xi}}{\partial \xi^2}}{f_{\xi}} - \left(\frac{\partial l_{\xi}}{\partial \xi} \right)^2 \quad (12)$$

بنابراین

$$E_{\xi} \left(\frac{\partial^2 l_{\xi}}{\partial \xi^2} \right) = \int \left(\frac{\partial^2 f_{\xi}}{\partial \xi^2} f_{\xi} - \left(\frac{\partial f_{\xi}}{\partial \xi} \right)^2 \right) f_{\xi} dx = \int \frac{\partial^2 f_{\xi}}{\partial \xi^2} dx - E_{\xi} \left(\left(\frac{\partial f_{\xi}}{\partial \xi} \right)^2 \right) = -I(\xi) \quad (13)$$

در نتیجه

$$I(\xi) = -E_{\xi} \left(\frac{\partial^2 l_{\xi}}{\partial \xi^2} \right) = \int \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \log f_{\xi} \right) f_{\xi} dx. \quad (14)$$

برآورد کننده ξ را نا اریب می‌نامیم هرگاه داشته باشیم:

$$E_{\xi}(\hat{\xi}) = \xi \quad \forall \xi \in \Theta \quad (21)$$

که در آن

$$E_{\xi}(\hat{\xi}) = \int_{\Omega} \hat{\xi}(r) \rho_{\xi}(r) dr \quad (22)$$

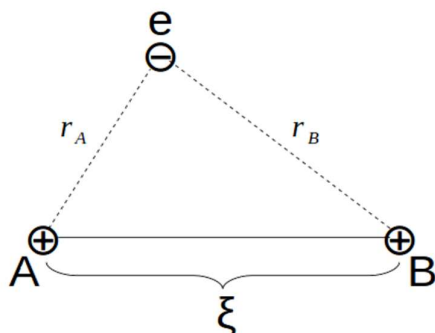
برای یک پیکربندی هسته‌ای $\xi = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \in \Theta$ ، ماتریس خطای میانگین مربعات متناظر با برآورد کننده ξ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$V(\xi) = (v_{ij}(\xi))_{n \times n} \quad (23)$$

که در آن

$$v_{ij}(\xi) = E_{\xi}[(\xi_i - \xi_i)(\xi_j - \xi_j)] \quad (24)$$

بدیهی است که هرچه درایه‌های $v_{ij}(\xi)$ کوچکتر باشند، یک برآورد بهتر برای پیکربندی هسته‌ای ξ خواهیم داشت. ابتدا فرض کنید که $n=1$ ، یعنی توابع چگالی الکترونی متناظر با مولکول M وابسته به یک سنج باشند. این حالت در مولکول‌های ساده‌ای مانند H_2^+ رخ می‌دهد و فاصله بین اتم‌ها را می‌توان به عنوان تنها سنج ξ در نظر گرفت (شکل ۲):



شکل ۲. مولکول H_2^+ با توابع چگالی الکترونی تک سنج‌ای.

در این حالت، اگر ξ یک برآورد کننده نا اریب باشد، ماتریس خطای میانگین مربعات تنها دارای یک درایه بوده و عبارتست از:

$$v(\xi) = v_{11}(\xi) = E_{\xi}[(\xi - \xi)^2] = \int_{\Omega} (\xi(r) - \xi)^2 \rho_{\xi}(r) dr \quad (25)$$

نمونه‌های بزرگ به دست آمده، استفاده کرد. در این بخش با به کارگیری مفهوم اطلاعات فیشر و نامساوی کرامر-رائو یک کران پایین برای وردایی خطا در یک برآورد نا اریب برای پیکربندی هسته‌ای یک مولکول به دست می‌آوریم.

۵-۱-۵-۲- ماتریس اطلاعات فیشر

فرض کنید $\{\rho_{\xi}\}_{\xi \in \Theta}$ خانواده توابع چگالی الکترونی متناظر با مولکول M باشد. ماتریس اطلاعات فیشر مولکول M در ξ (یا به طور معادل ρ_{ξ}) عبارت است از $G(\xi) = (I_{ij}(\xi))_{n \times n}$ که در آن

$$I_{ij}(\xi) = \int_{\Omega} \rho_{\xi}(r) \frac{\partial \ell}{\partial \xi_i}(r) \frac{\partial \ell}{\partial \xi_j}(r) dr \quad (19)$$

که در این جا $\ell = \ell_{\xi}(r) = \log \rho_{\xi}(r)$. روشن است که $I_{ij}: \Theta \rightarrow \mathbb{R}$ تابع‌هایی حقیقی و C^{∞} هستند. توجه کنید که ماتریس $G(\xi)$ متقارن است چرا که $I_{ij}(\xi) = I_{ji}(\xi)$ به علاوه $G(\xi)$ نیم-مثبت معین است، چرا که برای هر بردار دلخواه داریم $V = (V^1, \dots, V^n)^t$:

$$V^t G(\xi) V = \sum_{i,j} V^i V^j g_{ij}(\xi) = \int_{\Omega} \left(\sum_{i=1}^n V^i \frac{\partial \ell}{\partial \xi_i}(r) \right)^2 \rho_{\xi}(r) dr \geq 0 \quad (20)$$

$G(\xi)$ را ماتریس اطلاعات فیشر مولکول M می‌نامیم.

۶-۲- خطای برآورد پیکربندی‌های هسته‌ای

در این بخش یکی از کاربردهای ماتریس اطلاعات فیشر متناظر با یک مولکول را بیان می‌نماییم. در این قسمت در نظر داریم به کمک چارچوب معرفی شده در بخش قبل، نشان دهیم که نوعی عدم قطعیت در برآورد پیکربندی هسته‌ای یک مولکول وجود دارد. به بیان دیگر نمی‌توان خطای برآورد پیکربندی هسته‌ای یک مولکول را به دلخواه کوچک کرد. برای این کار، برای هر پیکربندی هسته‌ای $\xi \in \Theta$ ، یک کران پایین برای خطای برآورد ξ معرفی می‌کنیم. فرض کنید $\{\rho_{\xi}\}_{\xi \in \Theta}$ خانواده توابع چگالی احتمال متناظر با مولکول M باشد که وابسته به سنج ξ در یک فضای n بعدی باشد. به عبارت دیگر، هر پیکربندی هسته‌ای مولکول M به n سنج وابسته باشد. فرض کنید داده‌ای تصادفی متناظر با تابع چگالی الکترونی ρ_{ξ} در دست باشد. مساله برآورد سنج نامعلوم ξ را در نظر بگیرید. چنین برآوردی توسط تابعی مانند $\hat{\xi}: \Omega \rightarrow \mathbb{R}^n$ صورت می‌پذیرد که این تابع را یک برآورد کننده می‌نامیم.

حال چون ξ یک برآورد کننده‌ی نا اریب است پس $E_{\xi}(\xi - \xi) = 0$ و یا به عبارت دیگر:

حال چون ξ یک برآورد کننده‌ی نا اریب است پس $E_{\xi}(\xi - \xi) = 0$ و یا به عبارت دیگر:

$$\int_{\Omega} (\xi(r) - \xi) \rho_{\xi}(r) d\tau = 0 \quad (26)$$

$$V(\xi) \geq G(\xi)^{-1} \quad (31)$$

بنابراین، به کمک ماتریس اطلاعات فیشر $G(\xi)$ متناظر با هر مولکول M ، یک کران پایین برای خطای میانگین مربعات پیکربندی هسته‌ای ξ به دست می‌آید. در انتهای این بخش الگوی ارائه شده در این مقاله را برای مولکول H_2^+ به کار گرفته و یک کران پایین برای برآورد نا اریب پیکربندی هسته‌ای این مولکول به دست می‌آوریم. با توجه به تقریب بورن-اینهایمر، فرض بر این است که هسته‌های مولکول H_2^+ دارای فاصله ثابت ξ از یکدیگر می‌باشند. فرض کنید r_A و r_B به ترتیب فاصله الکترون تا هسته‌های A و B باشند. با توجه به مشابه بودن دو اتم مولکول H_2^+ ، یک جواب تقریبی برای معادله شرودینگر متناظر با مولکول H_2^+ عبارت است از (۲۲ و ۲۳).

با مشتق‌گیری از طرفین رابطه‌ی (۹) نسبت به ξ و با توجه به اینکه $\int_{\Omega} \rho_{\xi}(r) d\tau = 1$ داریم:

$$\int_{\Omega} (\xi(r) - \xi) \frac{d\rho_{\xi}}{d\xi}(r) d\tau = 1 \quad (27)$$

اکنون با توجه به این که $\frac{d\rho_{\xi}}{d\xi} = \rho_{\xi} \frac{dI_{\xi}}{d\xi}$ و با استفاده از نامساوی کوشی - شوارتز خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{\Omega} (\xi(r) - \xi) \rho_{\xi}(r) \frac{dI_{\xi}}{d\xi}(r) d\tau \\ &\leq \left(\int_{\Omega} (\xi(r) - \xi)^2 \rho_{\xi}(r) d\tau \right)^{\frac{1}{2}} \left(\int_{\Omega} \rho_{\xi}(r) \left(\frac{dI_{\xi}}{d\xi}(r) \right)^2 d\tau \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= E_{\xi} [(\xi - \xi)^2]^{\frac{1}{2}} I(\xi)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (28)$$

$$\rho = \psi^2 = a_0^{-3} \pi^{-1} \eta^2 \left(e^{-\frac{r_A}{a_0}} + e^{-\frac{r_B}{a_0}} \right)^2 \quad (32)$$

که در آن $a_0 = 0.53$ آنگستروم شعاع بور می‌باشد. با استفاده از شرط $\int_{\mathbb{R}^3} \rho_{\xi} d\tau = 1$ ، این رابطه به دست می‌آید $\eta = \sqrt{\frac{\pi a_0^3}{Q(\xi)}}$ که در آن:

پس

$$E_{\xi} [(\xi - \xi)^2] I(\xi) \geq 1 \quad (29)$$

$$Q(\xi) = \int_{\mathbb{R}^3} \left(e^{-\frac{r_A}{a_0}} + e^{-\frac{r_B}{a_0}} \right)^2 d\tau \approx \int_{D^3} \left(e^{-\frac{r_A}{a_0}} + e^{-\frac{r_B}{a_0}} \right)^2 d\tau \quad (33)$$

$$D = \{(x, y, z) \in \mathbb{R}^3: x^2 + y^2 + z^2 \leq 2a_0\} \quad (34)$$

اکنون اگر مبدأ مختصات را بر اتم A قرار داده، و از مختصات کروی استفاده نماییم، خواهیم داشت

$$\begin{aligned} Q(\xi) &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2a_0} \left(e^{-\frac{\rho}{a_0}} + e^{-\frac{\sqrt{\rho^2 - 2\xi \rho \sin \theta \sin \varphi + \xi^2}}{a_0}} \right)^2 \rho^2 \sin(\varphi) d\rho d\varphi d\theta \end{aligned} \quad (35)$$

بنابراین

$$\rho_{\xi} = Q(\xi)^{-1} \left(e^{-\frac{r_A}{a_0}} + e^{-\frac{r_B}{a_0}} \right)^2 \quad (36)$$

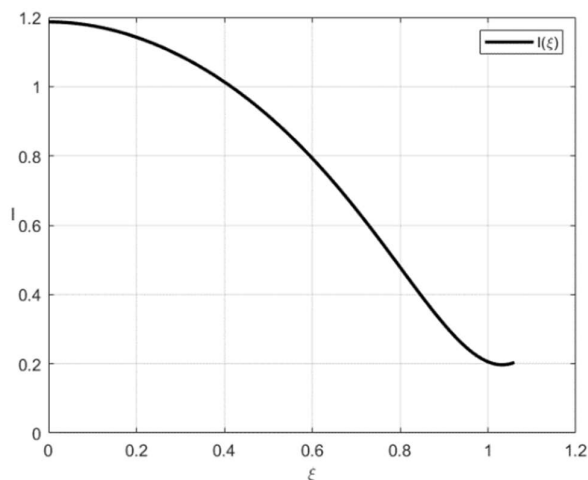
اکنون اطلاعات فیشر مولکول H_2^+ که فاصله دو هسته‌ی اتم هیدروژن آن ξ می‌باشد، عبارت است از

در نتیجه: $v(\xi) \geq I(\xi)^{-1}$ ، بنابراین $I(\xi)^{-1}$ یک کران پایین برای $v(\xi)$ است. توجه کنید که در این جا $I(\xi) = I_{11}(\xi)$ تنها درایه‌ی ماتریس اطلاعات متناظر با مولکول H_2^+ است. رابطه (۱۰) به نامساوی کرامر-رانو معروف است. در حالت کلی، برای $n \geq 2$ ، یعنی مولکول‌هایی که فضای پیکربندی هسته‌ای آن‌ها دارای بعد بیشتر از یک است، ابتدا رابطه زیر را برای مجموعه ماتریس‌های $n \times n$ A و B در نظر بگیرید:

$$B \geq A \Leftrightarrow \text{نیم مثبت معین باشد} \quad (30)$$

اکنون قضیه زیر که نتیجه مستقیمی از نامساوی کرامر-رانو می‌باشد را بیان می‌نماییم:

قضیه: فرض کنید $\{\rho_{\xi}\}_{\xi \in \theta}$ خانواده متشکل از توابع چگالی الکترونی متناظر با مولکول M باشد که فضای پیکربندی هسته‌ای آن n بعدی است. اگر ξ یک برآوردکننده نا اریب برای پیکربندی هسته‌ای



شکل ۳. نمودار $I(\xi)$

جدول ۲. مقدار مینیم و ماکزیمم تابع e

مختصات نقطه کمینه تابع e	مختصات نقطه بیشینه تابع e
$\xi = 0, I = 0.8427$	$\xi = 1.0335, I = 5.0475$

نتیجه گیری

با استفاده از نظریه‌های مختلف کوانتومی (مانند نظریه کوانتومی اتم در مولکول) می‌توان از دیدگاه‌های مختلفی ساختارهای باز کوانتومی را بررسی کرد [۲۶-۳۰]. برای نمونه، نظریه‌ی سامانه‌های دینامیکی و به‌طور خاص مفهوم پایداری ساختاری، منجر به ارائه تعریفی ریاضی برای ساختارهای مولکولی شده است. همچنین با استفاده از تعریف ریاضی ساختار مولکولی، مفهوم محتوای اطلاعات برای یک ساختار مولکولی تعریف می‌شود و این که معادله‌های کلاسیک در فیزیک و علوم دیگر را می‌توان از دریچه نظریه اطلاعات به دست آورد، اهمیت نظریه اطلاعات را در مطالعه شاخه‌های مختلف علوم دوچندان نمود. در مقاله حاضر، به مطالعه پیکربندی هسته‌ای یک مولکول از دریچه نظریه اطلاعات پرداخته و از ابزارهای قدرتمند آماری در بررسی برآورد پیکربندی‌های هسته‌ای مولکول‌ها استفاده نمودیم.

همچنین، با استفاده از توابع چگالی الکترونی متناظر با پیکربندی‌های هسته‌ای یک مولکول مفروض، یک کمیت (چندی) عددی به هر پیکربندی هسته‌ای یک مولکول نظیر شد. این چندی عددی، در واقع اطلاعات فیشر متناظر با تابع چگالی الکترونی می‌باشد. سپس به کمک نامساوی کرامر-رائو، یک کران پایین برای یک برآورد نارایب پیکربندی‌های هسته‌ای یک مولکول ارائه شد. در این راستا، فرمول‌بندی مذکور برای مولکول H_2^+ به‌کاربرده شد. توجه کنید که استفاده از الگوها و توصیف‌کننده‌های ریاضی

$$I(\xi) = \int_D \frac{\left(\frac{\partial \rho_\xi}{\partial \xi}\right)^2}{\rho_\xi} d\tau \quad (37)$$

برای محاسبه $I(\xi)$ نیاز به محاسبه $\frac{\partial \rho_\xi}{\partial \xi}$ داریم از آنجا که $r_B = \sqrt{x^2 + (y - \xi)^2 + z^2}$ و $r_A = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ داریم:

$$\frac{\partial \rho_\xi}{\partial \xi} = \frac{2}{a_0} \left(e^{-\frac{r_A}{a_0}} + e^{-\frac{r_B}{a_0}} \right) e^{-\frac{r_B}{a_0}} \left(\frac{y - \xi}{r_B} \right) Q(\xi) - Q'(\xi) \left(e^{-\frac{r_A}{a_0}} + e^{-\frac{r_B}{a_0}} \right)^2 \quad (38)$$

که در آن

$$Q'(\xi) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2a_0} \frac{d}{d\xi} \left(\left(e^{-\frac{\rho}{a_0}} + e^{-\frac{\sqrt{\rho^2 - 2\xi\rho\sin\theta\sin\phi + \xi^2}}{a_0}} \right)^2 \rho^2 \sin(\phi) \right) d\rho d\phi d\theta \quad (39)$$

از آنجا که محاسبه $I(\xi)$ به صورت تحلیلی غیر ممکن است، بعد از جایگذاری $\frac{\partial \rho_\xi}{\partial \xi}$ در معادله $I(\xi)$ ، مقدار $I(\xi)$ را در بازه $0 \leq \xi \leq 2a_0$ به این صورت حساب می‌کنیم که ۲۰۱ نقطه متساوی الفاصله ξ_i را در بازه $[0, 2a_0]$ به صورت زیر انتخاب می‌کنیم.

$$\xi_i = i \frac{2a_0}{200}, \quad i = 0, 1, \dots, 200 \quad (40)$$

سپس با نوشتن $I(\xi)$ در مختصات کروی و با استفاده از تابع integral3 در نرم‌افزار MATLAB2022، می‌توان انتگرال بالا را در هر یک از این ۲۰۱ نقطه به صورت عددی تقریب نمود. شکل ۳ نمودار I بر حسب ξ را در این ۲۰۱ نقطه نمایش می‌دهد. به علاوه در جدول (۱) مقدارهای بیشینه و کمینه تابع I نشان داده شده است.

اکنون اگر $v(\xi) = E_\xi \left[(\xi - \xi)^2 \right]$ واریانس خطای میانگین مربعات یک برآورد نارایب سنج ξ برای مولکول H_2^+ باشد، آنگاه

$$v(\xi) \geq e(\xi) = \frac{1}{I(\xi)} \geq \frac{1}{I(0)} = 0.8427A \quad (41)$$

جدول ۱. مقدار بیشینه و کمینه تابع I

مختصات نقطه کمینه تابع I	مختصات نقطه بیشینه تابع I
$\xi = 1.0335, I = 0.1971$	$\xi = 0, I = 1.1867$

- [14] K. Collard, G.G. Hall, *Int. J. Quantum. Chem.* 12 (1977) 623.
- [15] R.F.W. Bader, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 34.
- [16] Y. Chen, Zw. Long, Z. He, *et al.*, *Sci. Rep.* 11 (2021) 21138.
- [17] L. Chen, D. Yan, L.J. Song, S. Zhang, *Chin. Phys. Lett.* 36 (2019) 030302.
- [18] Y. Chen, J. Zou, Zw. Long, B. Shao, *Sci. Rep.* 7 (2017) 6160.
- [19] A. Nagy, *Internat. J. Quant. Chem.* DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.26679> (2021).
- [20] I. Marvian, *Phy. Rev. Lett.* 129 (2022) 190502.
- [21] S. Amari, H. Nagaoka, *Methods of Information Geometry, Translations of Mathematical Monographs*, 191, American Mathematical Society, 2000.
- [22] N. Levine Ira, *Quantum Chemistry (6th Edition)*, Prentice Hall, 2008.
- [23] T. Poston, I. Stewart, *Catastrophe theory and its applications*, Dover Publications, Inc., 1978.
- [24] T.A. Keith, R.F. W. Bader, Y. Aray, *Int. J. Quantum. Chem.* 57 (1996) 183.
- [25] Y. Tal, R.F.W. Bader, J. Erkkü, *Phys. Rev. A.* 21 (1980) 1.
- [26] M. Rahimi, P. Nasertayoob, *Dynamical information. MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* 67 (2012) 109.
- [27] M. Rahimi, *Journal of Linear and Topological Algebra.* 5 (2016) 279.
- [28] M. Rahimi, M. Abbasi, *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* 79 (2018) 561.
- [29] B. Roy Frieden, *Science from Fisher information: A Unification*, Cambridge University Press, 2010.
- [30] Joshua T. Berryman, A. Taghavi, F. Mazur and A. Tkatchenko, *Quantum machine learning corrects classical forcefields: Stretching DNA base pairs in explicit solvent*, *J. Chem. Phys.* 157 (2022) 064107.

می‌تواند به توصیف و پیش‌بینی مسائل فیزیکی یا شیمیایی منجر شود. در آخر، ارزیابی روش ارائه‌شده در این پژوهش جهت مطالعه پیکربندی ساختارهای مولکولی بزرگتر از اهداف آتی پژوهش حاضر می‌باشد.

*عده‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، قم، دانشگاه قم، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی فیزیک دانشگاه قم

مراجع

- [1] P.W. Ayers, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 10886.
- [2] S. Srebrenik, R.F.W. Bader, T.T. Nguyen Dang, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 36.
- [3] P.W. Ayers, R.C. Morrison, R. Ro, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 8731.
- [4] P.F. Zou, *In. J. Quantum. Chem.* 43 (1992) 677.
- [5] E.P. Wigner. *Group Theory*, Academic Press, Inc, New York, 1959.
- [6] M. Hoffman-Ostenhof, T. Hoffman-Ostenhof, *Phys. Rev. A* 16 (1977) 1782.
- [7] P. Garbaczewski, *Applied Mathematics & Information Sciences.* 1 (2007) 1.
- [8] M. Ohya, D. Petz, *Quantum Entropy and Its use*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [9] R.F. Nalewajski, *Information Theory of Molecular Systems*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [10] B.R. Frieden, *Physics from the Fisher Information*, 2nd ed., Cambridge University Press, 2004.
- [11] R.F.F. Bader, *Quantum Theory of Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford,
- [12] مهدی رحیمی، مرتضی میرزایی ازندریانی، نظریه‌ی ارگودیک: دستگاه‌های دینامیکی از دیدگاه آنالیز تابعی، فرهنگ و اندیشه‌ی ریاضی، سال ۳۸، شماره ۶۴ (بهار و تابستان ۱۳۹۸)، ص ۵۹ تا ۷۸.
- [13] R. Thom, *Structural Stability and Morphogenesis*, W. A. Benjamin, Inc., 1975.