

## Εργασία 1<sup>η</sup>

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ 15/07/2025

Ταμπαρέσκου Ιωάννα, 4453

### Εισαγωγή

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της πληροφοριακής εντροπίας και γενικότερα της πληροφοριακής δομής ενός κβαντικού συστήματος — συγκεκριμένα, ατόμων με διαφορετικό ατομικό αριθμό  $Z$ . Η βασική ιδέα είναι να διερευνηθεί πώς εξελίσσεται το πληροφοριακό περιεχόμενο ενός ατόμου όσο αυξάνεται το μέγεθός του, δηλαδή όσο προστίθενται ηλεκτρόνια και διαφοροποιείται η ηλεκτρονική του δομή.

Πρώτο βήμα είναι ο υπολογισμός των κυματοσυναρτήσεων της βασικής κατάστασης για τα άτομα από He ( $Z=2$ ) έως και Ne ( $Z=10$ ), που περιλαμβάνουν τη δεύτερη περίοδο του περιοδικού πίνακα. Από αυτές τις κυματοσυναρτήσεις προκύπτουν οι πυκνότητες πιθανότητας στον χώρο των θέσεων  $\rho(r)$  και στον χώρο των ορμών  $\eta(k)$ , πάνω στις οποίες εφαρμόζονται διάφορα μέτρα πληροφορίας για να ποσοτικοποιηθεί η κατανομή και η "οργάνωση" των ηλεκτρονίων.

Κύριο μέτρο πληροφορίας που εξετάζεται είναι η πληροφοριακή εντροπία Shannon, η οποία έχει τη μορφή  $S = S_r + S_k$ , όπου  $S_r$  είναι η εντροπία στον χώρο των θέσεων και  $S_k$  στον χώρο των ορμών. Το άθροισμα αυτό εκφράζει την ολική πληροφοριακή αβεβαιότητα του ηλεκτρονικού νέφους. Όπως έχει προταθεί στη βιβλιογραφία, η συνολική πληροφοριακή εντροπία ακολουθεί μια καθολική λογαριθμική εξάρτηση από τον ατομικό αριθμό:  $S = a + \ln Z$ , και αποτελεί βασικό σημείο μελέτης και επαλήθευσης σε αυτή την εργασία [1].

Πέρα από την εντροπία Shannon, σημαντικά είναι και άλλα μέτρα πληροφορίας:

- Η ενέργεια πληροφορίας Onicescu ( $E$ ) είναι ένα εναλλακτικό μέτρο της "συγκέντρωσης" μιας κατανομής. Όσο πιο συγκεντρωμένη είναι η πυκνότητα, τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του  $E$ . Αντίστροφα, ένα πιο "εξαπλωμένο" νέφος έχει χαμηλότερη Onicescu ενέργεια. Μπορεί να συσχετιστεί με άλλες φυσικές ποσότητες, όπως το δυναμικό ιονισμού [1].
- Η πληροφορία Fisher ( $I$ ) μετράει τοπικές διακυμάνσεις μιας κατανομής και θεωρείται ευαίσθητο μέτρο εντοπισμού της κβαντικής "δομής" ενός συστήματος. Ερμηνεύεται ως μέτρο "ευκρίνειας" ή "λεπτομέρειας" της κατανομής. Αντίθετα με την εντροπία Shannon, που αποτιμά τη συνολική διασπορά, η Fisher πληροφορία είναι εντοπισμένη και δίνει έμφαση στις περιοχές όπου αλλάζει γρήγορα η πυκνότητα. Στην παρούσα εργασία δεν γίνεται υπολογισμός της Fisher πληροφορίας, αλλά η αναφορά της είναι σημαντική, καθώς αποτελεί βασικό εργαλείο της θεωρίας πληροφορίας σε κβαντικά συστήματα [1].

Η εργασία περιλαμβάνει επίσης μελέτη της συσχέτισης αυτών των μέτρων με φυσικά μεγέθη όπως το δυναμικό ιονισμού, και εστιάζει στην παρατήρηση ότι τα άτομα με πλήρεις στιβάδες (όπως το He και το Ne) παρουσιάζουν τοπικά ελάχιστα στην πληροφοριακή εντροπία και την πολυπλοκότητα, κάτι που συμφωνεί με τη φυσική διαίσθηση — είναι δηλαδή πιο "απλά" και "συμμετρικά" συστήματα.

### Μεθοδολογία

Η μελέτη βασίστηκε σε υπολογιστικό κώδικα σε Python, με στόχο να υπολογιστούν μέτρα πληροφορίας (Shannon, Onicescu, Fisher) για τα άτομα από  $Z=2$  (He) μέχρι  $Z=10$  (Ne). Για κάθε στοιχείο, κατασκευάστηκε η αντίστοιχη ηλεκτρονική διαμόρφωση και αντιστοιχίστηκαν τροχιακά τύπου STO (Slater - Type Orbitals) με συντελεστές και παραμέτρους ζήτα που βασίζονται σε τιμές από υπολογισμούς RHF. Οι συναρτήσεις πυκνότητας κατασκευάστηκαν τόσο στον χώρο των θέσεων όσο και στον χώρο των ορμών.

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν με αριθμητική ολοκλήρωση (μέθοδος τραπεζοειδούς) τα εξής μεγέθη: η πληροφοριακή εντροπία Shannon σε θέση ( $S_r$ ) και ορμή ( $S_k$ ), η συνολική εντροπία  $S = S_r + S_k$ , η ενέργεια Onicescu ( $O_r$ ,  $O_k$ ), καθώς και η πληροφορία Fisher ( $F_r$ ,  $F_k$ ). Οι ενσωματώσεις έγιναν σε κατάλληλο πλέγμα τιμών για  $r$  και  $k$  στην περιοχή  $[0, 20]$ , με 1000 σημεία ανά χώρο, και ελέγχθηκε η κανονικοποίηση των πυκνοτήτων ώστε να είναι έγκυρα τα αποτελέσματα.

Αφού βγήκαν οι αριθμητικές τιμές, έγιναν γραφικές παραστάσεις για όλα τα μέτρα πληροφορίας συναρτήσει του  $Z$ . Επιπλέον, έγινε προσαρμογή της συνολικής εντροπίας  $S(Z)$  σε λογαριθμική σχέση της μορφής  $S = a + b \ln Z$ , όπως προτείνει και το σχετικό άρθρο [1]. Τέλος, συγκρίθηκαν τα δικά μας αποτελέσματα με τα δεδομένα του άρθρου τόσο ποσοτικά (μέσω ποσοστιαίας απόκλισης), όσο και οπτικά (με κοινά plots), και δοκιμάστηκαν επιπλέον προσεγγιστικές συναρτήσεις όπως εκθετικές και power-law σχέσεις.

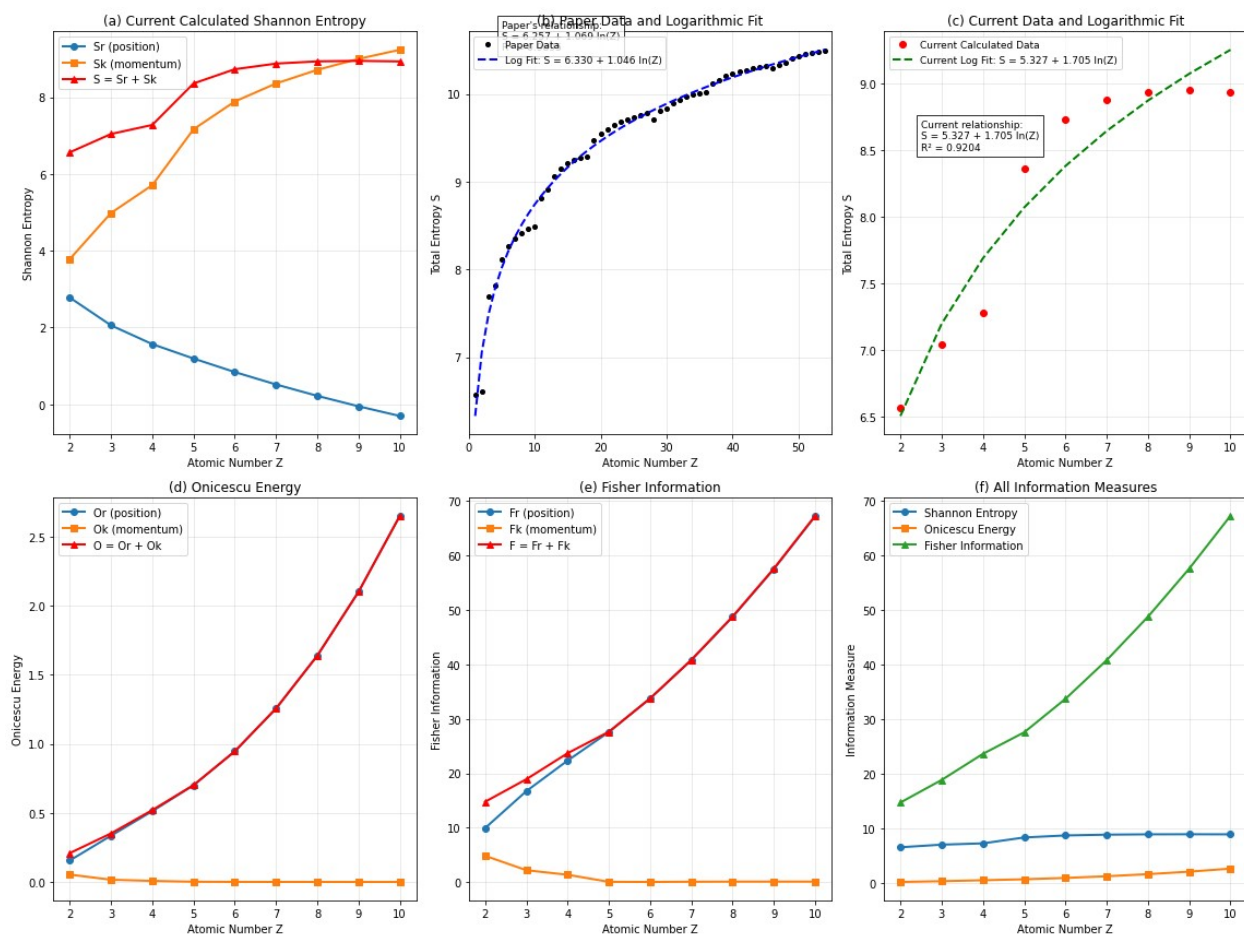
Για να εξεταστεί αν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των πληροφοριακών μεγεθών και του πειραματικού δυναμικού ιονισμού (IP), κατασκευάστηκε μια λίστα με τις αντίστοιχες τιμές IP για κάθε στοιχείο που περιλαμβάνεται στους υπολογισμούς. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκαν αυτές οι τιμές για να γίνουν διαγράμματα με την πληροφοριακή εντροπία, την Onicescu ενέργεια και την Fisher πληροφορία συναρτήσει του IP, και να υπολογιστούν οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης Pearson ( $R$ ). Παράλληλα, έγιναν ξεχωριστά plots για τα σκέλη  $S_r$  και  $S_k$  της εντροπίας Shannon, ώστε να φανεί ποιο από τα δύο σχετίζεται ισχυρότερα με το IP.

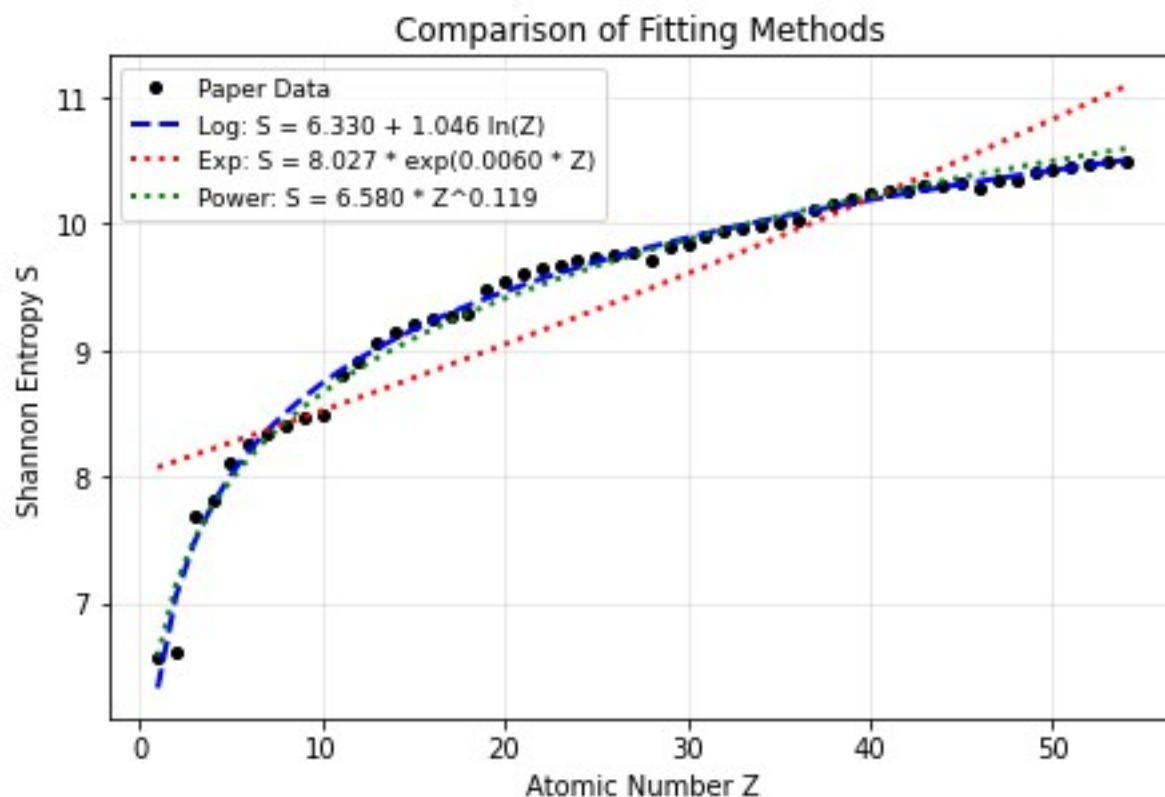
Τέλος, δοκιμάστηκε και αριθμητική προσαρμογή της Shannon εντροπίας σε συνάρτηση του IP με χρήση γραμμικού και τετραγωνικού μοντέλου. Υπολογίστηκε ο δείκτης  $R^2$  για κάθε περίπτωση, ώστε να εκτιμηθεί η ποιότητα της προσαρμογής. Αυτή η διαδικασία βοηθά στο να διαπιστώσουμε κατά πόσο τα

πληροφοριακά μέτρα αντικατοπτρίζουν φυσικά χαρακτηριστικά των ατόμων, όπως το πόση ενέργεια απαιτείται για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη θεμελιώδη κατάσταση.

## Αποτελέσματα

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τον κώδικα.





Z	Sr	Sk	S	Or	Ok	Fr	Fk	O_total	F_total
2	2.7820	3.7845	6.5665	0.1555	0.0535	9.9225	4.8375	0.2089	14.7600
3	2.0579	4.9865	7.0445	0.3352	0.0163	16.7147	2.1885	0.3515	18.9032
4	1.5690	5.7112	7.2803	0.5125	0.0079	22.3325	1.3501	0.5204	23.6826
5	1.1933	7.1686	8.3618	0.6999	0.0018	27.5736	0.0520	0.7017	27.6256
6	0.8412	7.8912	8.7323	0.9454	0.0007	33.7355	0.0281	0.9461	33.7636
7	0.5175	8.3612	8.8788	1.2557	0.0004	40.7879	0.0711	1.2562	40.8590
8	0.2208	8.7160	8.9368	1.6383	0.0003	48.7210	0.0921	1.6385	48.8131
9	-0.0520	9.0019	8.9500	2.1006	0.0002	57.5327	0.0971	2.1008	57.6298
10	-0.3037	9.2389	8.9352	2.6503	0.0002	67.2242	0.0943	2.6505	67.3185

Paper's reported relationship:  $S = 6.257 + 1.069 \ln(Z)$

Current fit to paper data:  $S = 6.330 + 1.046 \ln(Z)$

Paper data  $R^2 = 0.9895$

Current calculated relationship:  $S = 5.327 + 1.705 \ln(Z)$

Current data  $R^2 = 0.9204$

Z	Paper S	Current S	Difference	% Error
---	---------	-----------	------------	---------

2	6.6119	6.5665	-0.0455	-0.69 %
3	7.6983	7.0445	-0.6538	-8.49 %
4	7.8140	7.2803	-0.5338	-6.83 %
5	8.1113	8.3618	0.2505	3.09 %
6	8.2626	8.7323	0.4697	5.69 %
7	8.3510	8.8788	0.5277	6.32 %
8	8.4179	8.9368	0.5189	6.16 %
9	8.4621	8.9500	0.4878	5.76 %
10	8.4922	8.9352	0.4430	5.22 %

Method 1 - Exponential:  $S = a * \exp(b * Z)$

$$S = 8.0274 * \exp(0.0060 * Z)$$

$$R^2 = 0.7871$$

Method 2 - Power law:  $S = a * Z^b$

$$S = 6.5800 * Z^{0.1194}$$

$$R^2 = 0.9862$$

Logarithmic:  $R^2 = 0.9895$

Exponential:  $R^2 = 0.7871$

Power law:  $R^2 = 0.9862$

The best exponential relationship found is:

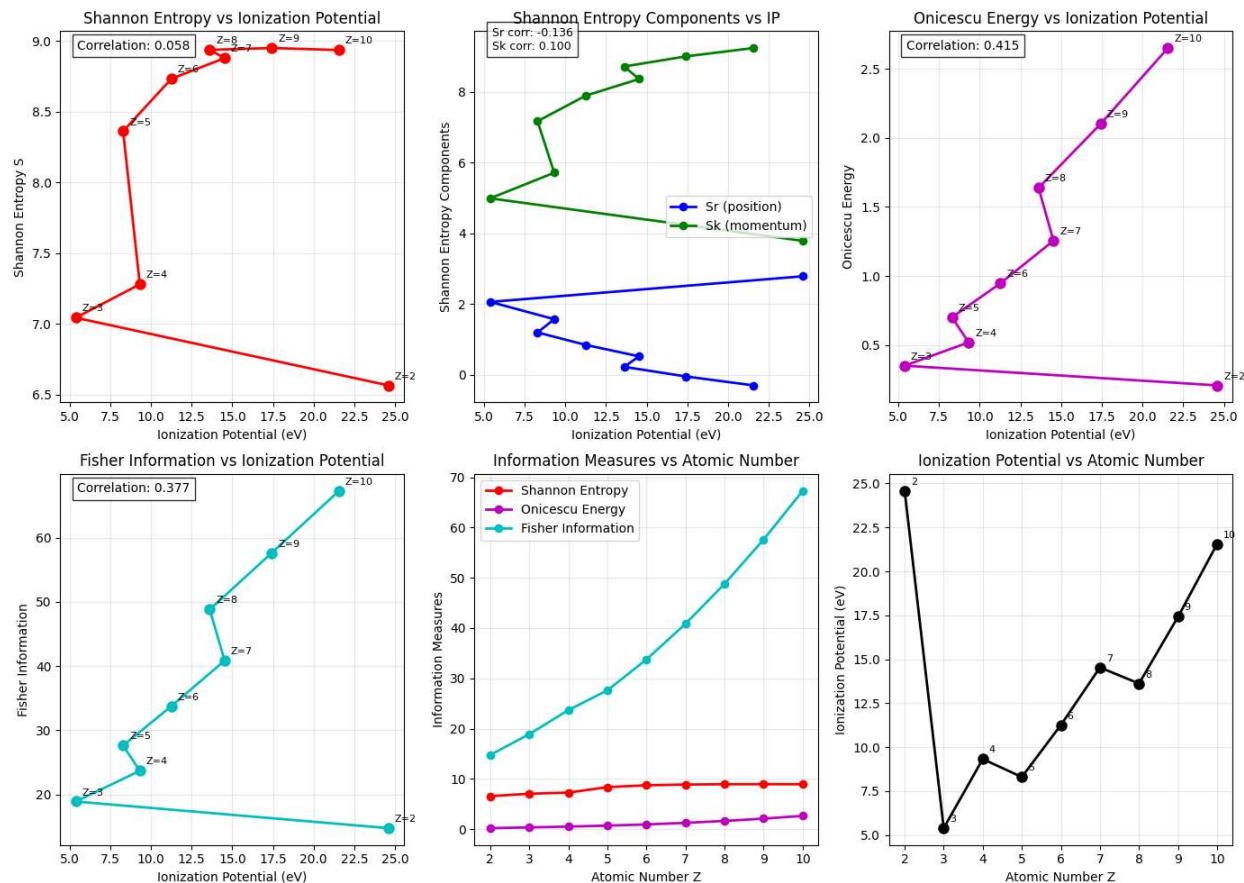
Power law form:  $S = 6.5800 * Z^{0.1194}$

with  $R^2 = 0.9862$

However, the logarithmic relationship from the paper:

$$S = 6.330 + 1.046 \ln(Z) \text{ with } R^2 = 0.9895$$

appears to provide the best fit to the data.



#### CORRELATION ANALYSIS WITH IONIZATION POTENTIAL

Element	Z	IP (eV)	S	Sr	Sk	O	F
He	2	24.587	6.5665	2.7820	3.7845	0.2089	14.7600
Li	3	5.392	7.0445	2.0579	4.9865	0.3515	18.9032
Be	4	9.323	7.2803	1.5690	5.7112	0.5204	23.6826
B	5	8.298	8.3618	1.1933	7.1686	0.7017	27.6256
C	6	11.260	8.7323	0.8412	7.8912	0.9461	33.7636
N	7	14.534	8.8788	0.5175	8.3612	1.2562	40.8590
O	8	13.618	8.9368	0.2208	8.7160	1.6385	48.8131
F	9	17.423	8.9500	-0.0520	9.0019	2.1008	57.6298
Ne	10	21.565	8.9352	-0.3037	9.2389	2.6505	67.3185

Correlation coefficients with ionization potential:

Shannon Entropy (total): 0.0579  
Shannon Entropy (position): -0.1360  
Shannon Entropy (momentum): 0.0997  
Onicescu Energy: 0.4150  
Fisher Information: 0.3772

Interpretation:

The Shannon entropy shows a weak positive correlation with ionization potential.

Fitting Shannon entropy vs ionization potential:

Linear fit:  $S = 8.0646 + 0.0088 * IP$  ( $R^2 = 0.0034$ )

Quadratic fit:  $S = 3.7422 + 0.6890 * IP + -0.0225 * IP^2$  ( $R^2 = 0.7174$ )

### Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Οι υπολογισμοί και οι γραφικές παραστάσεις της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν με χρήση του προγραμματιστικού περιβάλλοντος Python. Για την αριθμητική ολοκλήρωση, την ανάλυση δεδομένων και τη δημιουργία διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι βιβλιοθήκες NumPy και Matplotlib. Ο κώδικας εκτελέστηκε σε προσωπικό υπολογιστή χωρίς χρήση εξειδικευμένων υπολογιστικών πόρων. Η υπολογιστική επιβάρυνση ήταν χαμηλή, καθώς οι ενσωματώσεις περιορίστηκαν σε πλέγματα 1000 σημείων στην περιοχή [0, 20], καθιστώντας το πρόβλημα ελαφρύ από πλευράς επεξεργασίας και μνήμης.

Από τα αποτελέσματα φαίνεται καθαρά ότι η ολική εντροπία Shannon  $S = S_r + S_k$  αυξάνεται με τον ατομικό αριθμό  $Z$ . Ο όρος  $S_r$  (θέσεις) μειώνεται όσο αυξάνεται το  $Z$ , ενώ ο  $S_k$  (ορμές) αυξάνεται, και αυτό βγάζει νόημα γιατί το ηλεκτρονικό νέφος "μαζεύεται" χωρικά λόγω ισχυρότερου πυρηνικού φορτίου, αλλά εξαπλώνεται αντίστοιχα στον χώρο των ορμών. Συνολικά, η τιμή του  $SS$  σταθεροποιείται γύρω από το 9 για  $Z > 6$ .

Όταν συγκρίνουμε τα δικά μας αποτελέσματα με αυτά του άρθρου, υπάρχει γενικά καλή συμφωνία. Για He ( $Z=2$ ) η διαφορά είναι μικρή (~0.7%), ενώ η μεγαλύτερη απόκλιση εμφανίζεται στο Li ( $Z=3$ ), περίπου -8.5%. Από εκεί και πέρα, οι τιμές μας πλησιάζουν όλο και περισσότερο τις τιμές του άρθρου και για  $Z=5-10$  η διαφορά είναι γύρω στο  $\pm 5\%$ . Αυτό είναι αποδεκτό, λαμβάνοντας υπόψη ότι χρησιμοποιήθηκαν απλοποιημένα STO τροχιακά και κάποιες προσεγγίσεις στη ζήτα.

Για τα υπόλοιπα μέτρα: η Onicescu ενέργεια στον χώρο θέσεων αυξάνεται με το  $Z$ , κάτι που δείχνει πιο συμπυκνωμένες κατανομές. Στον χώρο των ορμών οι τιμές είναι σχεδόν μηδενικές (ειδικά για  $Z > 6$ ), και δεν συμβάλλουν ουσιαστικά στο συνολικό μέτρο. Η πληροφορία Fisher αυξάνεται πολύ γρήγορα με το  $Z$ , με πιο απότομη αύξηση από τα άλλα μέτρα. Το ίδιο επιβεβαιώνεται και στα αντίστοιχα plots (εικόνες (e) και (f)), όπου η καμπύλη Fisher ξεχωρίζει με απότομη κλίση.

Όσον αφορά τις συναρτήσεις προσαρμογής, δοκιμάστηκαν τρεις μορφές: λογαριθμική, εκθετική και power-law. Η λογαριθμική προσαρμογή του άρθρου  $S = 6.330 + 1.046 \ln Z$  είχε το καλύτερο  $R^2$  (0.9895), ενώ το power-law μοντέλο ήταν επίσης καλό ( $R^2 = 0.9862$ ). Το καθαρά εκθετικό μοντέλο δεν περιγράφει σωστά την καμπύλη ( $R^2 = 0.7871$ ), οπότε απορρίπτεται. Τα δικά μας δεδομένα προσαρμόστηκαν επίσης με λογαριθμική σχέση, αλλά είχαν μικρότερο  $R^2$  (0.9204), κυρίως λόγω απόκλισης στις πρώτες τιμές.

Όσον αφορά τη συσχέτιση της συνολικής εντροπίας Shannon  $S = S_r + S_k$  με το πειραματικό δυναμικό ιονισμού (IP), παρατηρείται ότι η γραφική παράσταση εμφανίζει σημαντικές διακυμάνσεις, ιδιαίτερα για μικρές τιμές του ατομικού αριθμού  $Z$ . Η συμπεριφορά αυτή μπορεί αρχικά να φαίνεται «ακανόνιστη», αλλά είναι απολύτως φυσιολογική και ερμηνεύσιμη με βάση τη δομή των ατόμων. Η εντροπία επηρεάζεται ισχυρά από την κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους και επομένως παρουσιάζει

ασυνέχειες ή μη ομαλή συμπεριφορά κάθε φορά που αλλάζει η συμπλήρωση των ηλεκτρονικών φλοιών (π.χ. από πλήρες 1s στο He, σε μερικώς κατειλημμένο 2s στο Li). Αυτές οι κβαντικές μεταβάσεις αντικατοπτρίζονται και στις μεταβολές του IP.

Αντίθετα με την εντροπία, το δυναμικό ιονισμού αυξάνεται γενικά με το ZZ, αλλά με πιο βαθμιαία και προβλέψιμη μορφή, καθώς εξαρτάται κυρίως από την ενέργεια του εξώτερου ηλεκτρονίου και τη θωράκιση. Το γεγονός ότι η Shannon εντροπία δεν μεταβάλλεται γραμμικά με το IP δείχνει πως πρόκειται για διαφορετικού τύπου μέτρο: η εντροπία συλλαμβάνει την μορφολογική πληροφορία της κατανομής πιθανότητας, ενώ το IP είναι ένα ενεργειακό μέγεθος συνδεδεμένο με το έργο απομάκρυνσης του ηλεκτρονίου. Η αδύναμη στατιστική συσχέτιση (συντελεστής συσχέτισης  $\sim 0.058$ ) επιβεβαιώνει ότι δεν υπάρχει απλή μαθηματική εξάρτηση, αλλά αυτό δεν αναιρεί τη φυσική σημασία του καθενός. Αντίθετα, τα άλλα μέτρα πληροφορίας, όπως η πληροφορία Fisher και η ενέργεια Onicescu, παρουσιάζουν ισχυρότερη συσχέτιση με το IP, υποδηλώνοντας ότι είναι πιο ευαίσθητα στην τοπική συμπίκνωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας και συνεπώς πιο κατάλληλα για συσχέτιση με ενεργειακά μεγέθη.

#### Συμπεράσματα

- Η πληροφοριακή εντροπία S αυξάνεται λογαριθμικά με το Z, και αυτό επιβεβαιώθηκε τόσο από τα δεδομένα του άρθρου όσο και από τους δικούς μας υπολογισμούς.
- Ο υπολογισμός μέσω STO κυματοσυναρτήσεων δίνει τιμές κοντά στις βιβλιογραφικές, με μέσο σφάλμα  $\sim 5\%$  για τα στοιχεία της 2ης περιόδου.
- Από τα τρία μέτρα πληροφορίας (Shannon, Onicescu, Fisher), η Fisher πληροφορία είναι αυτή που αυξάνεται πιο έντονα με το Z.
- Η λογαριθμική σχέση δίνει την καλύτερη προσαρμογή (με βάση το  $R^2$ ), σε σχέση με τις εκθετικές ή power-law συναρτήσεις.
- Τα plots βοηθούν να φανεί ξεκάθαρα η συμπεριφορά κάθε μέτρου και επιβεβαιώνουν ότι η πληροφοριακή πολυπλοκότητα των ατόμων αυξάνεται με την προσθήκη ηλεκτρονίων.
- Η σύγκριση με το πειραματικό δυναμικό ιονισμού δείχνει ότι δεν υπάρχει ισχυρή γραμμική συσχέτιση με την εντροπία Shannon, καθώς πρόκειται για διαφορετικής φύσης μεγέθη.
- Τα μέτρα Onicescu και Fisher εμφανίζουν πιο έντονη θετική συσχέτιση με το IP, κάτι που υποδηλώνει μεγαλύτερη ευαισθησία στην τοπική συγκέντρωση ηλεκτρονικής πυκνότητας και στην ενεργειακή σταθερότητα των εξωτερικών ηλεκτρονίων.

#### Βιβλιογραφία

[1] K. Ch. Chatzisavvas, Ch. C. Moustakidis, and C. P. Panos, *Information entropy, information distances, and complexity in atoms*, The Journal of Chemical Physics (2005). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2121610>