J. Energy Conversion
Volume: 11, Issue: 3, 2024: 15-24

نشریه علمی-تخصصی تبدیل انرژی (JEED)

دوره ۱۱، شماره ۳، پاییز۱۴۰۳، ص: ۲۴-۱۵

بررسی ساختار الکترونی خاک‌های کمیاب با درنظرگرفتن اثر هامیلتونی بریت

هدی قوامی‌نیا[1]

*۱-استادیار، گروه فیزیک، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران

دریافت: ۱۴۰۳/۵/۲۵، بازنگری: ۱۴۰۳/۷/۱۲، پذیرش: ۱۴۰۳/۷/۳۰

چکیده

برای محاسبه خواص طیف‌سنجی هسته و حل ساختار اکسیدهای عناصر f و سایر پودرهای همبسته قوی، استفاده از روش‌های شیمیایی کوانتومی دقیق‌تر ضروری است. جهت مدل‌سازی واقعی طیف‌سنجی‌های هسته - الکترون، لازم است برهم‌کنش بریت درنظر گرفته شود، بنابراین ضرورت دارد تا عبارت گانت که چرخش اسپین یک الکترون را بر محور آن نشان می‌دهد وعامل ایجاد یک پتانسیل برداری است که با پتانسیل‌های برداری تولید شده توسط تمام الکترون‌های دیگر موجود درسیستم در تعامل خواهد بود و عبارت گیج که اثرات عقب ماندگی ناشی از برهم‌کنش متقابل بین میدان‌های برداری چرخشی دو الکترون را توصیف می‌کند، به هامیلتونی اضافه شوند. در این مقاله، اجرای کامل چهار مؤلفه‌ای هامیلتونین دیراک-کولن-بریت مطابق با تحلیل چند رزولیشن با پایه چند موجی صورت گرفته است. دقت اجرای کار با مقایسه انرژی‌های حالت پایه یون‌های هلیوم مانند باردار در افزایش $Z,X^{(Z-2)+}$ که با کد پایتون (VAMPyR) و تداخل شعاعی عددی در GRASP و محاسبات مجموعه پایه گاوسی در برنامه DIRAC انجام شده، بررسی گردیده است. مشاهده شد که نتایج به دست آمده از مدل بار هسته‌ای انتخاب شده مستقل است و به تلورانس و ترتیب چند جمله‌ای لژاندر انتخابی چند موجی بستگی دارد. علاوه بر این، نتایج تأیید کرد که در گونه‌های دو الکترونی، سهم مغناطیسی و گیج مربوط به اوربیتال‌های s از نظر مقدار یکسان است.

* **عهده‌دار مکاتبات:** ghavaminia61@gmail.com

کلمات کلیدی: هامیلتونی بریت، طیف سنجی هسته- الکترون، خاک‌های کمیاب

نحوه استناد به این مقاله هدی قوامی نیا. بررسی ساختار الکترونی خاک‌های کمیاب با در نظرگرفتن اثر هامیلتونی بریت. **مهندسی مکانیک تبدیل انرژی. ۱۴۰۳; ۱۱ (۳) : ۲۴-۱۵.**

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2025-08-29]

۱- مقدمه

امروزه وسایل ذخیره انرژی ایمن و قدرتمند اهمیت بسیار زیادی پیدا کرده‌اند. خازن‌های الکتروشیمیایی مانند باتری‌های لیتیوم یونی [۱]، خازن‌های لیتیوم یونی[۲]، شبه‌خازن‌های آبی[۳] و فیلم‌های رسانای شفاف [۴] دارای زمان شارژ کم‌تر و چگالی توان بالاتر نسبت به باتری‌ها هستند. موادی مانند نیترید بور شش ضلعی، اکسیدهای فلزات واسطه، هیدروکسیدها و هم‌چنین خاک‌رس، به صورت ورق‌های دوبعدی لایه‌برداری شده‌اند. شناخته‌شده‌ترین ماده‌ی دوبعدی گرافن است که در سال ۲۰۰۴ با لایه‌برداری مکانیکی به صورت تک‌لایه تولید شد. شیمی ساده و پیوند ضعیف واندروالسی بین لایه‌ها در ساختارهای چندلایه گرافن، استفاده از آن را محدود کرده است به همین دلیل ایده استفاده از ساختارهای پیچیده و لایه‌ای که حاوی بیش از یک عنصر هستند جهت دست‌یابی به ویژگی‌های جدیدی ارائه گردید تا بتوانند تعداد متغیرهای ترکیبی بیش‌تری ارائه دهند و برای دست‌یابی به ویژگی‌های خاص تنظیم شوند. در حال حاضر، تعداد مواد غیراکسیدی لایه‌برداری شده به دو گروه نسبتاً کوچک ساختارهای باند شش ضلعی واندروالسی (مانند گرافن و نیترید بور) و کالکوژنیدهای فلزی لایه‌ای مانند سولفید تنگستن (WS_2) و مولیبدن دی سولفید (MoS_2), کاربیدها و کربونیتریدهای فلزات واسطه چند لایه به‌صورت $M_{n+1}AX_n$، (M یک فلز واسطه اولیه ، A یک عنصر از گروه A (بیش‌تر گروه‌های ۱۳ و ۱۴)، X کربن یا نیتروژن و n از ۱ تا ۳۱ است)، محدود شده است[۱]. لایه‌های M نزدیک به هم با لایه‌های عنصر گروه A خالص درهم آمیخته شده‌اند و اتم‌های X مکان‌های هشت‌وجهی بین لایه‌های شکل‌دهنده را پر می‌کنند. علاوه بر این، خاک‌های کمیاب، اکسیدهای رسانای شفافی می‌سازند که مرز جدید در حوزه اپتوالکترونیک ساخته‌اند. این مواد دارای رفتار منحصر به‌فردی هستند که از نظر نوری شفاف و رسانای الکتریکی هستند که آنها را به اجزای کلیدی در بسیاری از دستگاه‌های الکترونیک نوری مانند سلول‌های خورشیدی، نمایشگرهای صفحه تخت، ترانزیستورهای لایه نازک، دیودهای ساطع نور [۵] تبدیل می‌کند.

بررسی ساختار الکترونیکی مواد فلزات واسطه و خاک‌های کمیاب با طیف‌سنجی‌های هسته-الکترون با استفاده از ابزارهای قدرتمند مانند طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس، طیف‌سنجی جذب پرتو ایکس و طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون بسیار مهم است. اما متأسفانه، طیف این مواد به دلیل اثرات نسبیتی به طور مستقیم قابل تفسیر نیستند. همه اثرات نسبیتی مانند برهم‌کنش‌های اسپین - مدار، برهم‌کنش الکترون - الکترون در پوسته ظرفیت و بین هسته و الکترون‌های ظرفیتی، در طیف‌های الکترون هسته‌ای نقش خواهند داشت. بنابراین، یک رویکرد محاسباتی مبتنی بر محاسبات اصول اولیه که هم نسبیت و هم هم‌بستگی الکترونی را درنظر می‌گیرد، می‌تواند به تفسیر چنین طیف‌هایی کمک کند. یکی از بهترین رویکردها در شیمی کوانتومی مبتنی بر آنالیز چند رزولوشن (MRA) با پایه چند موجی است که اخیراً به نظریه تابعی هارتری – فوک و موجودیت وابسته به زمان برای موارد کم و بیش کلی محاسبات پاسخ خطی[۶] گسترش یافته است. در واقع، یک روش متغیر از اثرات نسبیتی در آنالیز چند رزولیشن امکان مدل‌سازی طیف فلزات واسطه و مواد خاک‌های کمیاب را فراهم می‌کند. پیش‌تر برای مقابله با مشکل مدل دیراک - کولن اتمی و مولکولی میدان متوسط در یک پایه چند موجی تطبیقی و چهارمؤلفه ای ارائه شده بود [۸ و۷].

در چنین مدلی، الکترون‌ها بارهای ساکن در نظر گرفته می‌شوند که در آن برهم‌کنش متوسط بین الکترون‌ها تنها با عبارت کولن مانند مدل‌سازی می‌شود. این تقریب نسبیتی پایین‌ترین مرتبه برای برهم‌کنش دو الکترون است که اثرات تأخیر به دلیل سرعت محدود نور را نادیده می‌گیرد. این اثرات مهم هستند و باید برای مدل‌سازی واقعی طیف‌سنجی‌های هسته-الکترون در نظر گرفته شوند. بنابراین شرایط برهم‌کنش بریت باید درنظرگرفته شود [۱۰و۹]. بریت همیلتونین به ترتیب دو عبارت منفی به نام‌های گانت[1] وگیج[2] اضافه می‌کند:

$$\hat{H}^{Col}+\hat{H}^{Ber}=\hat{H}^{Col}+\hat{H}^{Gaunt}+\hat{H}^{Gauge}=\frac{I_1\cdot I_2}{r_{12}}-\frac{\vec{\alpha}_1\cdot\vec{\alpha}_2}{r_{12}}-\frac{(\vec{\alpha}_1\cdot\nabla_1)(\vec{\alpha}_2\cdot\nabla_2)r_{12}}{2}$$

[1] Gaunt
[2] Gauge

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2025-08-29]

عبارت گانت را می‌توان در حد غیرنسبیتی به عنوان حاصل‌ضرب اسکالر بین کرل دو اوربیتال اسپین $\alpha_i \sim \nabla \times \varphi_i$ مشاهده کرد [۱۱]. این بدان معناست که چرخش اسپینی یک الکترون روی محور خود، یک پتانسیل برداری ایجاد می‌کند که با پتانسیل‌های برداری تولید شده توسط تمام الکترون‌های دیگر موجود در سیستم برهم‌کنش خواهد داشت. برهم‌کنش بین این پتانسیل‌های برداری، یک پتانسیل اسکالر به‌دست می‌دهد. اصطلاح گیج اثرات عقب‌ماندگی ناشی از برهم‌کنش متقابل بین میدان‌های برداری چرخشی $(\alpha_i \cdot \nabla_i)$ و الکترون را توصیف می‌کند.

این سهم را نمی‌توان در سیستم‌هایی که حاوی عناصر سنگین یا فوق سنگین هستند، به ویژه در محاسبه خواص طیف‌سنجی هسته‌ای نادیده گرفت. این مقاله قصد دارد اجرای کامل هامیلتونین چهار مؤلفه‌ای دیراک-کولن-بریت[3] را در چارچوب آنالیز چند رزولوشن تطبیقی ارائه کند. در این‌جا دقت اجرا با مقایسه انرژی‌های حالت پایه یون‌های هلیوم مانند بسیار باردار در افزایش $X^{(Z-2)}Z$ نشان داده خواهد شد که با کد پایتون (VAMPyR) [۱۲] و تداخل شعاعی عددی در GRASP [۱۳] و محاسبات مجموعه پایه گاوسی در برنامه DIRAC [۱۴] انجام می‌شود.

۲- محاسبات

تجزیه و تحلیل چند رزولیشن با در نظر گرفتن مجموعه‌ای از توابع متعامد بهنجار به نام توابع مقیاس بندی $\Psi_i(x)$ در بازه [۰و۱] ایجاد می‌شوند. متداول‌ترین روش برای بسط این توابع تقسیم دوتایی است، به‌طوری که در مقیاس n 2^n بازه تعریف شده توسط یک شاخص $L=0, 2^n-1$ وجود دارد، به‌طوری که توابع مقیاس بندی در بازه l ام $[l/2^n,(l+1)/2^n]$ به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$\psi_{il}^{n}=2^{(n/2)}\psi_i(2^n x-l) \quad (۱)$$

علاوه‌براین، توابع در مقیاس‌های بعدی توسط روابط دو مقیاسی به‌هم متصل می‌شوند که اجازه می‌دهد تابع مقیاس‌بندی در مقیاس n را به‌عنوان ترکیبی خطی از توابع مقیاس‌گذاری در مقیاس n-1 به دست آورد. این ساختار منجر به نردبانی از فضاهای مقیاس‌بندی در یک دنباله تلسکوپی می‌شود که در L^2 متراکم است:

$$S_0^k \subset S_1^k \subset \ldots \subset S_n^k \subset \ldots \subset L^2 \quad (۲)$$

سپس توابع چند موجی به عنوان مکمل متعامد توابع مقیاس‌بندی در مقیاس n+1 نسبت به توابع متناظر در مقیاس n هستند.

$$S_n^k \oplus W_n^k = S_{n+1}^k, \quad \ldots W_n^k \perp S_n^k \quad (۳)$$

در یک چارچوب نسبیتی، اوربیتال‌های مولکولی بردارهایی با چهار جزء پیچیده هستند.

انرژی دو الکترون برای یک تابع موج تک‌تعیین‌کننده الکترون N مجموع اجزای مستقیم و مبادله‌ای است:

$$E_{ee}=\langle\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N} g\left(\vec{r}_i,\vec{r}_j\right)\rangle_{SD}=\sum_{pg}\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_1 \Psi_p^{+}(\vec{r}_1)\Psi_g^{+}(\vec{r}_2)g(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\Psi_p(\vec{r}_1)\Psi_g(\vec{r}_2)- \sum_{pg}\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_1 \Psi_p^{+}(\vec{r}_1)\Psi_g^{+}(\vec{r}_2)g(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\Psi_g(\vec{r}_1)\Psi_p(\vec{r}_2) \quad (۴)$$

و عملگرهای میدان میانگین مستقیم و مبادله‌ای با تمایز عملکردی با توجه به یک تابع آزمایشی $\Psi_k^E(\vec{r}')$ به دست می‌آیند.

برای عملگر کولن $g(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{I_1 \cdot I_2}{r_{12}}$ انرژی کولنی برابر است با:

[3] Dirac-Coulomb-Breit

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2025-08-29]

$$E^{Coulomb}=\frac{1}{2}\sum_{AB}\sum_{pg}\int d\vec{r}_1\int d\vec{r}_2\Psi_p^A(\vec{r}_1)\Psi_p^A(\vec{r}_1)\frac{1}{\vec{r}_{12}}\Psi_g^B(\vec{r}_2)\Psi_g^B(\vec{r}_2)-\frac{1}{2}\sum_{AB}\sum_{pg}\int d\vec{r}_1\int d\vec{r}_2\Psi_p^A(\vec{r}_1)\Psi_g^A(\vec{r}_1)\frac{1}{\vec{r}_{12}}\psi_g^B(\vec{r}_2)\Psi_p^B(\vec{r}_2), \quad (۵)$$

از دستورات زیر برای استفاده از اپراتورهای مستقیم و تبادلی مرتبط با میانگین میدان استفاده می‌شود:

$$J^{Coulomb}\psi_k=\left[\int d\vec{r}_2\frac{\sum_g\Psi_g^+(\vec{r}_2)\psi_g(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right]\psi_g(\vec{r}_1)=\left[\int d\vec{r}_2\frac{\varrho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right][\psi_k] \quad (۶)$$

$$K^{Coulomb}\psi_k=\sum_g\psi_g(\vec{r}_1)\left[\int d\vec{r}_2\frac{\Psi_g^+(\vec{r}_2)\psi_g(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right]=\sum_g[\psi_g]\vec{V}_{gk}^{Coulomb} \quad (۷)$$

عملگرهای میدان میانگین، تک الکترونی، مستقیم و مبادله‌ای متناظر را می‌توان به‌شکل فشرده به‌صورت زیر نوشت:

$$E^{Guant}=-\frac{1}{2}\sum_{pg}\int d\vec{r}_1\int d\vec{r}_2\frac{\left(\vec{j}_{pp}(\vec{r}_1)\cdot\vec{j}_{gg}(\vec{r}_2)\right)}{r_{12}}+\frac{1}{2}\sum_{pg}\int d\vec{r}_1\int d\vec{r}_2\frac{\left(\vec{j}_{pg}(\vec{r}_1)\right)\left(\vec{j}_{gp}(\vec{r}_2)\right)}{r_{12}} \quad (۸)$$

$$J^{Gaunt}\psi_k=\sum_v\left[\int d\vec{r}_2\frac{\sum_g\Psi_g^+(\vec{r}_2)\alpha_v\psi_g(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right]\alpha_v\psi_g(\vec{r}_1)=\left[\int d\vec{r}_2\frac{j(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right]\cdot[\alpha\psi_k] \quad (۹)$$

$$K^{Gaunt}\psi_k=\sum_g\sum_v\alpha_v\psi_g(\vec{r}_1)\left[\int d\vec{r}_2\frac{j_{gkv}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right]=\sum_g[\alpha\psi_g]\cdot\vec{V}_{gk}^{Gaunt} \quad (۱۰)$$

که در آن از بردار دکارتی چگالی جریان برای بازنویسی عبارت فشرده‌تر استفاده شد. هر اربیتال اشغال شده ψ_i یک بردار با چهار مؤلفه تابع ψ_i^A با $A\in\{1,2,3,4\}$ است و $j_{pg,v}=\sum_{AB}\overline{\Psi}_p^A\alpha_v^{AB}\Psi_g^B$ یک مؤلفه دکارتی از چگالی جریان مداری برای جفت اربیتال pg است. بنابراین $\vec{j}$ ماتریسی است که عناصر آن چگالی جریان مجزا $j_{pg;v}$ است.

عملگرهای مستقیم و تبادلی گانت از همان عملگرهای کولنی برای پیچش با هسته با فاصله معکوس استفاده می‌کنند. مقدار کار محاسباتی با ضریب سه افزایش می‌یابد زیرا به جای اسکالرها (دانسیته) با کمیت‌های برداری دکارتی (چگالی جریان) سروکار دارد.

لازم به ذکر است اگرچه عبارات عملگرهای میدان میانگین گانت پیچیده‌تر از عبارات ناشی ازبرهم‌کنش کولن به نظر می‌رسند، بار محاسباتی آنها فقط سه برابر بیش‌تر است زیرا هر مؤلفه از بردار $\vec{\alpha}$ فقط دارای چهار عنصر غیرصفر است و برای هر مؤلفه دکارتی، می‌توان یک «پتانسیل گانت» را محاسبه کرد که سپس در اوربیتال $\vec{\alpha}$ تبدیل شده دقیقاً مانند اندرکنش کولن ضرب می‌شود.

پیاده سازی چند موجی کولن-دیراک هارتری فوک از دو پارامتر ε، و مرتبه چند جمله ای، k، برای تنظیم دقت محاسبات استفاده می‌کند. همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می شود خطاهای نسبی در دقت پایین با آستانه برش برای عناصر سنگین سازگار نیست. به‌طور خاص، همگرایی SCF را نمی‌توان برای $k = 6$ ، $\varepsilon = 10^{-4}$ برای Kr^{34+} و عناصر سنگین‌تر به‌دست آورد. انتخاب مدل هسته‌ای غیرفیزیکی در این مورد با یک بار نقطه‌مانند نیازمند تحمل محدود $\varepsilon = 10^{-8}$ برای بازتولید رویکرد سنتی‌تر مبتنی بر شبکه است. این نشان می‌دهد که چند موجی (MWs) قادر به توصیف عناصر فوق سنگین بدون توجه به انتخاب مدل هسته‌ای هستند. علاوه براین، MWs، برخلاف مجموعه پایه های مداری اتمی (AO) برای حل معادله کامل ۴ جزء دیراک تحت تأثیر شرایط مرزی قرار نمی‌گیرند. در واقع، این امکان‌سنجی آینده رویکرد کاملاً تطبیقی را برای طیف‌سنجی‌های هسته الکترونی گونه‌های حاوی لانتانید و اکتینید نشان می‌دهد.

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2025-08-29]

لگاریتم خطای نسبی بدون علامت بین محاسبات انرژی حالت پایه دیراک-کولن-هارتری-فوک ازروش های VAMPyR و GRASP برای گازهای نجیب و برخی اکتینیدها در پیکربندی الکترونیکی $1s^2$ در شکل (۱) نشان داده شده است. محاسبات VAMPyR با مرتبه چند جمله‌ای لژاندر ، $k = ۱۰، \varepsilon = ۱۰^{-8}$ انجام شده است.

تصحیح اختلال گانت برای محاسبه انرژی گازهای نجیب و اکتینیدها در پیکربندی الکترونیکی $1s^۲$ در VAMPyR و اصول اولیه موجود در کد DIRAC در نظر گرفته شده است. محاسبات VAMPyR با مرتبه چند جمله‌ای لژاندر $\varepsilon = 10^{-8}$ و $k = 10$ انجام شد. نتایج به دست امده در شکل (۲) با یکدیگر مقایسه شده است. در این شکل محور y لگاریتم اختلاف نسبی بدون علامت بین نتایج VAMPyR و DIRAC را نشان می دهد. نتایج به دست امده در تطابق خوبی با داده های جنسن و همکاران [۱۵] با بالاترین دقت چند موجی نسبت به اوربیتال‌های اتمی گاوسی که اینجا به معادله (۴) مؤلفه‌ای کامل دیراک بسط داده شده است هستند. لازم به‌ذکر است که گنجاندن عبارت گانت در روش میدان خودپایدار متغیر بر حالت زمینه تأثیر قابل توجهی ندارد. برای اجرای تصحیح اختلال‌گر برای عبارت گیج، هامیلتونی بریت به صورت زیر بازنویسی شد:

$$\hat{H}^{Ber}=-\frac{\vec{\alpha}_1\cdot\vec{\alpha}_2}{r_{12}}-\frac{(\vec{\alpha}_1\cdot\nabla_1)(\vec{\alpha}_2\cdot\nabla_2)r_{12}}{2}=\frac{-(\vec{\alpha}_1\cdot\vec{\alpha}_2)}{2r_{12}}-\frac{(\vec{\alpha}_1\cdot\vec{r}_{12})(\vec{\alpha}_2\cdot\vec{r}_{12})}{r_{12}^3} \quad (۱۱)$$

این فرمول‌بندی مجدد نشان می‌دهد که برهم‌کنش مغناطیسی با نیمی از اختلال گانت در معادله هامیلتونی مطابقت دارد. یک فرمول متفاوت مسیر عددی راحت‌تری را فراهم می‌کند [۱۶]:

$$-\frac{(\vec{\alpha}_1\cdot\vec{r}_{12})(\vec{\alpha}_2\cdot\vec{r}_{12})}{2r_{12}^3}=-\frac{1}{2}(\vec{\alpha}_1\cdot\vec{r}_1)[(\vec{\alpha}_2)\cdot(\nabla_2\frac{1}{r_{12}})+\frac{1}{2}(\vec{\alpha}_1\cdot\vec{r}_2)[(\vec{\alpha}_2)\cdot(\nabla_2\frac{1}{r_{12}})] \quad (۱۲)$$

تصحیح اختلال گیج اکنون فقط فاصله بین الکترونیکی معکوس را شامل می‌شود:

$$\begin{aligned}E^{Gauge}=&\frac{1}{2}\sum_{pg}\int d\vec{r}_1\int d\vec{r}_2\frac{(\vec{j}_{pp}(\vec{r}_1)\cdot\vec{r}_2)(\nabla_2\cdot\vec{j}_{gg}(\vec{r}_2))}{r_{12}}-\frac{1}{2}\sum_{pg}\int d\vec{r}_1\int d\vec{r}_2\frac{(\vec{j}_{pp}(\vec{r}_1)\cdot\vec{r}_2)(\nabla_2\cdot\cdot\vec{j}_{gg}(\vec{r}_2))}{r_{12}}\\&-\frac{1}{2}\sum_{pg}\int d\vec{r}_1\int d\vec{r}_2\frac{(\vec{j}_{pp}(\vec{r}_1)\cdot\vec{j}_{gg}(\vec{r}_2))}{r_{12}}-\frac{1}{2}\sum_{pg}\int d\vec{r}_1\int d\vec{r}_2\frac{\left(\vec{j}_{pg}(\vec{r}_1)\cdot\vec{r}_1\right)\left(\nabla_2\cdot\vec{j}_{gp}(\vec{r}_2)\right)}{r_{12}}\\&-\frac{1}{2}\sum_{pg}\int d\vec{r}_1\int d\vec{r}_2\frac{\left(\vec{j}_{pp}(\vec{r}_1)\cdot\vec{r}_2\right)\left(\nabla_2\vec{j}_{gp}(\vec{r}_2)\right)}{r_{12}}+\frac{1}{2}\sum_{pg}\int d\vec{r}_1\int d\vec{r}_2\frac{\left(\vec{j}_{pq}(\vec{r}_1)\cdot\vec{j}_{gp}(\vec{r}_2)\right)}{r_{12}}\end{aligned} \quad (۱۳)$$

که از نظر عددی پایدارتر و کارآمدتر است. در این عبارت سه جمله اول سهم‌های مستقیم و سه جمله دوم سهم‌های مبادله‌ای هستند. استفاده از هسته با فاصله معکوس مهم‌ترین مزیت این فرمول‌بندی است، زیرا در حال حاضر یک محاسبات اولیه کارآمد و قوی در پایه چند موجی است. علاوه بر این، اکنون آشکار است که چگونه عبارت انرژی مغناطیسی به عنوان نیمی از عبارت گانت به وجود می‌آید، زیرا هر دو سهم گیج مستقیم و مبادله (جمله سوم و ششم) حاوی نیمی از عبارت گانت هستند .در نهایت عباراتی برای عملگرهای میدان میانگین گیج مستقیم و تبادلی ارائه می‌شود:

$$J^{Gauge}\psi_k=\left[\frac{1}{2}\int d\vec{r}_2\frac{\nabla_2\cdot j(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right][\alpha\psi_k\cdot\vec{r}_1]-\left[\frac{1}{2}\int d\vec{r}_2\frac{j(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right]\cdot[\alpha\psi_k]-\left[\frac{1}{2}\int d\vec{r}_2\frac{\vec{r}_2(\nabla_2\cdot j(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right]\cdot[\alpha\psi_k] \quad (۱۴)$$

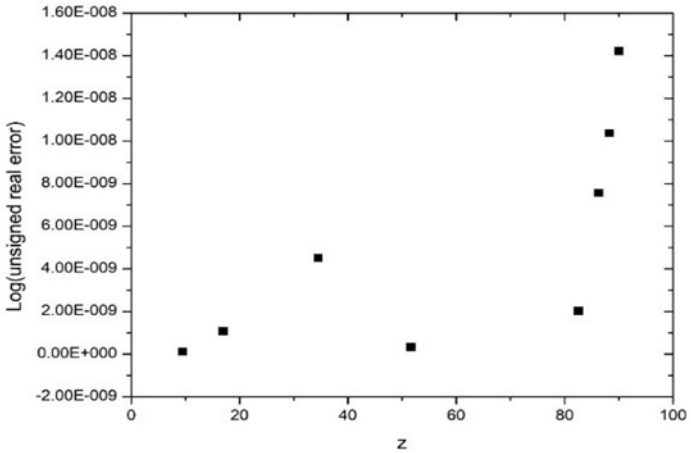
$$K^{Gauge}\psi_k=\left[\frac{1}{2}\sum_{g}\int d\vec{r}_2\frac{\nabla_2\cdot j_{gk}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right][\alpha\psi_k\cdot\vec{r}_1]-\frac{1}{2}\left[\alpha\psi_g\right]\cdot\vec{V}_{gk}^{Gaunt}\Big]-\left[\frac{1}{2}\int d\vec{r}_2\frac{\vec{r}_2(\nabla_2\cdot\vec{j}_{gk}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right]\cdot[\alpha\psi_k] \quad (۱۵)$$

در مورد اتم‌های با پیکربندی الکترونیکی $1s^2$، انتظار می‌رود عبارت اول و سوم در معادله انرژی گیج تا دقت عددی انتخابی ε صفر باشد. بنابراین، نسبت بین انرژی گیج (E^{Gauge}) و انرژی برهم‌کنش مغناطیسی که مربوط به نیمی از عبارت گانت است ($E^{Mag} = \frac{1}{2}E^{Gaunt}$) باید یک باشد (یعنی اصلاحات مغناطیسی و گیج یکسان).

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2025-08-29]

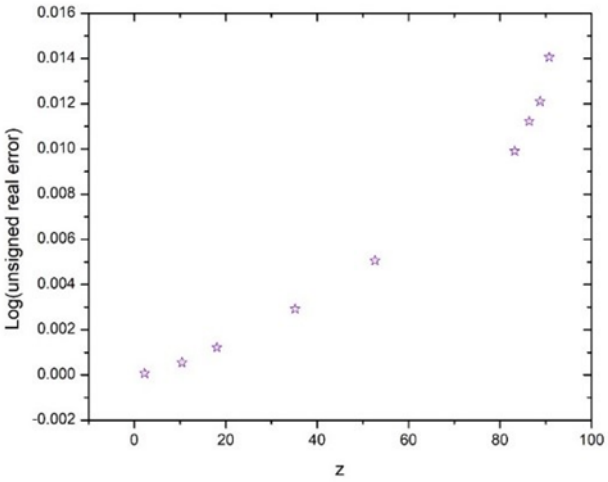
جدول ۱- مقایسه لگاریتم خطای نسبی بین محاسبات انرژی حالت پایه دیراک-کولن-هارتری-فوک با استفاده از روش‌های VAMPYR،GRASP وDIRAC

	Z	GRASP و VAMPYR	DIRAC و VAMPYR	GRASP و VAMPYR
He^{2+}	2		7.290700e-005	6.203062672e-008
Ne^{10+}	10	1.182147e-009	5.450403e-004	1.102237570e-007
Ar^{18+}	18	1.076065e-008	1.21722131e-003	2.85899874e-007
Kr^{34+}	34	4.51517479e-008	2.92393370-003	6.573632767e-008
Xe^{52+}	52	3.22594238e-009	5.06283564e-003	1.878059966e-006
Rn^{84+}	84	2.022490e-008	9.90637288e-003	2.585146727e-008
Th^{88+}	88	7.5665076e-008	1.12252890e-002	1.875383977e-006
U^{90+}	90	1.0373357e-007	1.20979062e-002	7.12488326e-008
Pu^{92+}	92	1.4221429e-007	9.07665412e+00	3.51827687e-007



شکل ۱: لگاریتم خطای نسبی بدون علامت بین محاسبات انرژی حالت پایه دیراک-کولن-هارتری-فوک ازروش‌های VAMPyR و GRASP

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2025-08-29]



شکل ۲. انرژی به دست آمده ازروش های VAMPyR و DIRAC برای گازهای نجیب و اکتینیدها در پیکربندی الکترونیکی $1s^2$

به‌منظور حفظ مفهوم تقارن اسپین اوربیتال‌ها که می‌تواند توسط معادله دیراک شکسته شود، از نظریه تقارن زمان معکوس کرامرز (TRS) استفاده شد. اوربیتال‌های 1s هسته دوبرابر اشغال شده‌اند و کد مدنظر را به صراحت TRS [۱۸و۱۷] کرامرز را اجرا می‌کند، به‌طوری که چهار مؤلفه $1s^{\alpha}$ با یک تبدیل واحد چهارتایی به $1s^{\beta}$ مرتبط می‌شود.

در روش میدان میانگین، مانند تئوری هارتری فوک و نظریه‌ی تابعی چگالی کوهن شم (DFT) عملگر دو الکترونی باجمله کولن I و عبارت تبادلی K جایگزین می‌شود. اولی دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین توزیع الکترون میدان میانگین دو الکترون در مولکول و دومی به پادتقارن فرمیونی بستگی دارد و در نتیجه یک اثر صرفاً کوانتومی است. گنجاندن بیش‌تر عبارت‌های گانت و گیج در معادله‌ی (۱) منجر به ایجاد اصطلاحات مشابه I و K اضافی جدید می‌شود. برای جلوگیری از سردرگمی آینده بین این اپراتورها و اپراتورهای هامیلتونی دیراک-کولن، به‌ترتیب به I و K به‌عنوان عملگرهای مستقیم و تبادلی اشاره خواهد شد. همان‌طور که قبلاً گفته شد، سیستم‌های پوسته بسته 1s بررسی می‌شود. بنابراین، عبارت تبادل کولنی برابر با صفر خواهد بود، درحالی‌که فقط عبارت‌های گانت و گیج هر دو منجر به چنین شرایطی می‌شوند. در گذشته اندرسون و همکارانش [۱۹] در محاسبات نسبیتی کامل چهارمؤلفه‌ای از مدل‌های بار هسته‌ای آغشته شده به‌ویژه برای اتم‌های جدا شده از مدل هسته‌ای فرمی استفاده کرده‌اند. این کار برای بهبود دقت نتایجی انجام شد که می‌توانست تحت‌تأثیر مسائل عددی اوربیتال‌های هسته با مدل بار نقطه‌ای قرار گیرد. مدل فرمی بار هسته‌ای را به صورت غیر تحلیلی با استفاده از توزیع فرمی- دیراک برای چگالی بار هسته‌ای نشان می‌دهد که دو پارامتر ضخامت پوسته و شعاع نیمه بار را معرفی می‌کند. اولی برای همه هسته‌ها روی (2.30×10^{-5} Å) تنظیم شده است و دومی شعاع کره‌ای است که نیمی از بار کل هسته را در خود جای داده است. این پارامتر از طریق دو معادله‌ی مختلف یکی برای هسته‌های سبک‌تر از ۵ واحد جرم اتمی و دیگری برای هسته‌های سنگین‌تر به دست می‌آید. بار هسته‌ای مدل فرمی از دو عبارت اضافی در بریت همیلتونی به نام عملگرهای پس‌زدگی هسته‌ای و عملگرهای قطبش خلأ صرف‌نظر می‌کند. این دو عملگر هامیلتونی بریت را برای مدل بار هسته‌ای نقطه‌ای در یون‌های هیدروژن مانند با $Z > 137$ a.u. «قاعده‌سازی» می‌کنند [۲۰]. با این‌حال، نتایج اندرسون و همکارانش نشان داد که دقت به دست آمده از روش‌های چند موجی با توجه به رویکرد مبتنی بر شبکه موجود در GRASP با افزایش Z کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در ساختاربندی چند موجی از دو پارامتر: تلرانس، ε، و مرتبه چند جمله ای، k، برای تنظیم دقت محاسبه استفاده شده است. نشان داده شد که مدل‌های چند موجی (MWs) قادر به توصیف عناصر فوق سنگین بدون توجه به انتخاب مدل هسته‌ای هستند. علاوه بر این، برخلاف مجموعه‌های پایه مداری اتمی (AO) [۲۱] مدل‌های چند موجی MWs تحت تأثیر شرایط مرزی برای حل معادله ۴بعدی دیراک کامل قرار نمی‌گیرند. در واقع، این امکان‌سنجی آینده رویکرد کاملاً تطبیقی ما برای طیف‌سنجی هسته‌الکترونی گونه‌های حاوی لانتانید و اکتینید را نشان می‌دهد.

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2025-08-29]

پس از ارزیابی اعتبار روش ما برای معادله DCHF، اصطلاحات دو الکترونی گانت و گیج در هامیلتونی بریت به عنوان یک تصحیح اختلالگر، همان‌طور که در GRASP انجام شد، توسعه یافت. عبارت گانت شامل عملگر بردار$\vec{\alpha}$ است که یک بردار دکارتی از ماتریس‌های ۴×۴ است که بلوک‌های پادقطری آن ماتریس‌های پائولی برای جهت دکارتی مربوطه هستند و می‌توان آن را به‌عنوان حلقه یک اسپین اوربیتال در حد کلاسیک مشاهده کرد. این بدان معنی است که چهار جزء یک اسپین اوربیتال برای تولید پتانسیل برداری که چگالی جریان تولید شده توسط چرخش اسپین حول محور آن را توصیف می‌کند، ترکیب می‌شوند.

نسبت E^{Gauge}/E^{Mag} قبلاً با استفاده از مجموعه‌های پایه مداری اتمی گاوسی[۲۲] برای چندین اتم از Z = ۹ تا Z =۷۹ محاسبه شده است. نشان داده شد که این نسبت از ۰/۹ شروع می‌شود و برای Z =۵۶ به‌طور مجانبی و همگرا به ۰/۸ کاهش می‌یابد. حضور اوربیتال‌های p با تکانه زاویه‌ای بیش‌تر از صفر، میزان کاهش از واحد را نسبت به حضور تنها اوربیتال‌های s با توزیع الکترونیکی کروی تعیین می‌کند که به طور متقارن اثرات کندی را پخش می‌کنند و عبارت گیج را برابر با عبارت مغناطیسی می‌کند. در واقع، بزرگی عبارت گیج از نتایج کار حاضر تأیید می‌کند که در طیف‌سنجی هسته - الکترون، عبارت گیج برای یال های K و L بسیار مهم باقی می‌ماند و باید به‌طور خاص در مورد انتقال ۱s به ۲s در نظر گرفته شود[۲۳]. به‌طور خلاصه، کار حاضر نشان داد که معادله دیراک-کولن را می‌توان با یک مبنای کاملاً تطبیقی از توابع, بدون هیچ‌گونه شرایط مرزی اعمال شده برای مدل بار هسته‌ای انتخابی، به‌صورت خودسازگار حل کرد. حالت پایه DCHF همراه با هامیلتونی بریت به‌عنوان یک تصحیح اختلالگر می‌تواند محاسبات مبتنی بر شبکه انجام شده با GRASP را بازتولید کند. نسبت واحد E^{Gauge}/E^{Mag} برای اوربیتال‌های s توضیح می‌دهد که چگونه نمی‌توان از جمله‌های گانت و گیج برای طیف‌سنجی هسته-الکترون غفلت کرد و با آزمایش‌ها [۲۴ و۲۳] تأیید شد. همه این دستاوردها اعتبار رویکرد MW را برای توسعه آینده طیف‌سنجی هسته-الکترون برای حل ساختار اکسیدهای عناصر f و سایر سیستم‌های همبسته قوی تأیید می‌کنند.

مراجع

[1] M., Naguib, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2. Adv. Mater. 23 (2011) 4248–4253.

[2] J., Come, et al. A non-aqueous asymmetric cell with a Ti_2C-based two-dimensional negative electrode, J. The Electrochem.Soc. 159 (2012) A1368.

[3] M., Ghidiu, M.R., Lukatskaya, M., Zhao, Y., Gogotsi, M.W., Barsoum, Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance, Nature 516 (2014) 78–81.

[4] J., Halim, et al. Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films, Chem. Mater. 26 (2014) 2374–2381.

[5] R., Chandiramouli, B., Jeyaprakash, Review of cdo thin films, Solid State Sci. 16 (2013) 102–110.

[6] T., Yanai, R.J., Harrison, N.C., Handy, Multiresolution quantum chemistry in multiwavelet bases: time-dependent density functional theory with asymptotically corrected potentials in local density and generalized gradient approximations.Mol. Phys. 103 (2005) 413–424.

[7] P.A.M., Dirac, The quantum theory of the electron, Proc. Royal Soc. London. Ser. A, Containing Pap. a Math. Phys.Character 117 (1928) 610–624.

[8] J., Anderson, B., Sundahl, R., Harrison, G., Beylkin, Dirac-fock calculations on molecules in an adaptive multiwavelet basis, The J. Chem. Phys. 151 (23) (2019) 234112.

[9]. G., Breit, An interpretation of dirac’s theory of the electron, Proc. Natl. Acad. Sci. 14 (1928) 553–559.

[10] T., Helgaker, et al. Recent advances in wave function-based methods of molecular-property calculations. Chem. Rev. 112 (2012) 543–631.

[11] T., Saue, Relativistic hamiltonians for chemistry: A primer. ChemPhysChem 12 (2011) 3077–3094.

[12] E., Battistella, M., Bjorgve, M., Di Remigio, R., Gerez, G., Jensen, S.R., Vampyr, Very accurate multiresolution python routines (2021).

[13] P., Jönsson, G., Gaigalas, J., Biero´n, C.F., Fischer, I.P., Grant, New version: Grasp2K relativistic atomic structure package. Comput. Phys. Commun, 184 (2013) 2197–2203, DOI: 10.1016/j.cpc.2013.02.016

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2025-08-29]

[14] T., Saue, et al. The DIRAC code for relativistic molecular calculations, J. Chem. Phys. 152 (2020) 204104.

[15] S.R., Jensen, et al. The elephant in the room of density functional theory calculations, The J. Phys. Chem. Lett. 8 (2017) 1449–1457.

[16] S., Sun, J., Ehrman, Q., Sun, X., Li, Efficient evaluation of the breit operator in the pauli spinor basis. The J. Chem. Phys.157 (2022) 064112.

[17] H., Kramers, Theotie générale de la rotation paramagnetique dans les cristaux. In Proc. Royal Acad. Amsterdam, vol. 33 (1930) 959.

[18] E.,Wigner, Über die operation der zeitumkehr in der quantenmechanik, gott (1932).

[19] M.R., Lukatskaya, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide.Science 341 (2013) 1502–1505.

[20] I.A., Aleksandrov, G., Plunien, V.M., Shabaev, Nuclear recoil and vacuum-polarization effects on the binding energies of supercritical h-like ions, The Eur. Phys. J. D 70 (2016) 18.

[21] V., Alonso, , S.D., Vincenzo, L, Mondino, On the boundary conditions for the dirac equation, Eur. J. Phys. 18 (1997) 315.

[22] T., Yanai, G.I., Fann, ,G., Beylkin, R.J., Harrison, Multiresolution quantum chemistry in multiwavelet bases: excited states from time-dependent hartree–fock and density functional theory via linear response. Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 31405–31416.

[23] N., Boudjemia, et al. Deep core photoionization of iodine in CH3I and CF3I molecules: how deep down does the chemical shift reach?, Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 5448–5454.

[24] L., Halbert, M.L., Vidal, A., Shee, S., Coriani, A.S.P., Gomes, Relativistic eom-ccsd for core-excited and core-ionized state energies based on the four-component dirac-coulomb(-gaunt) hamiltonian, J. Chem. Theory Comput. 17 (2021) 358.

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2025-08-29]

J. Energy Conversion
Volume: 11, Issue: 3, 2024: 15-24

نشریه علمی-تخصصی تبدیل انرژی (JEED)

دوره ۱۱، شماره ۳، پاییز۱۴۰۳، ص: ۲۴-۱۵

Investigate the electronic structure of rare-earth materials with recognizing Breit Hamiltonian

Hoda Ghavaminia*

Department of Physics, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful, Iran

Received: August 2024- Accepted: October 2024

Abstract

To calculate core spectroscopic properties and to solve the structures of oxides of f-elements and other strongly correlated powder, more accurate quantum chemical methods are necessary. For a realistic modelling of core-electron spectroscopies, the Breit interaction terms must be included so the Gaunt terms that shows the spin rotation of one electron on its axis generates a vector potential that will interact with the vector potentials generated by all other electrons present in the system and Gauge term that describes the retardation effects due to the reciprocal interaction between the rotational vector fields of two electrons must be add to Hamiltonian. In this paper, we present the implementation of the full 4-component Dirac-Coulomb- Breit Hamiltonian in an adaptive to multiresolution analysis with multiwavelet basis. This was seen to be independent of the nuclear charge model chosen and strictly correlated with the tolerance and the order of chosen Legendre polynomial of multiwavelets. Furthermore, our results confirmed that in two-electron species, the magnetic and Gauge contributions from s-orbitals are identical in magnitude.

Key words: Breit Hamiltonian, core-electron spectroscopy, rare-earth materials
*corresponding author: ghavaminia61@gmail.com

Cite this article as: Hoda Ghavaminia. Investigate the electronic structure of rare-earth materials with recognizing Breit Hamiltonian. Journal of Energy Conversion, 2024, 11(3), 15-24.

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2025-08-29]