



**SU(2)-değişmez Hund Etkileşimi İçeren Çok-orbitalli  
Anderson Modeli ile  
Kuantum Monte Carlo Çalışması**

**Program Kodu: 1002**

**Proje No: 118F083**

Proje Yürütücüsü:  
**Prof. Dr. Nejat BULUT**

NİSAN 2019  
İZMİR



## ÖNSÖZ

İçerisinde geçiş-metal atomu bulunduran enzim ve proteinlere sırasıyla metaloenzimler ve metaloproteinler adı verilir. Metaloenzimlerin ve metaloproteinlerin elektronik ve manyetik özellikleri çok-orbitalli Haldane-Anderson modeli çerçevesinde incelenebilmektedir. Anderson modeli, geçiş elementinin 3d orbitalleri arasındaki Coulomb etkileşiminin doğru bir şekilde modellenmesini sağlar. Bu amaçla kullanılan Anderson modeli Hirsch ve Fye tarafından geliştirilmiş olan kuantum Monte Carlo (quantum Monte Carlo, QMC) algoritmasıyla çözülebilmektedir. Bugüne kadar bu konuda gerçekleştirilen QMC simülasyonlarında, 3d orbitalleri arasındaki Coulomb etkileşiminden kaynaklanan Hund teriminin sadece boyuna bileşeni (longitudinal component) hesaba katılmıştır. Fakat spin-çevirme (spin-flip) ve çift-atlama (pair-hopping) Hund terimleri hesaba katılmamıştır. Spin-çevirme ve çift-atlama terimleri Anderson Hamiltoniyeni'nin SU(2)-değişmez olması için gereklidir. Anderson Hamiltoniyeni'ni SU(2)-değişmez yapabilmek için spin-çevirme ve çift-atlama Hund etkileşimlerinin de Hamiltoniyene eklenmesi gerekmektedir.

Bu projede, Anderson Hamiltoniyeni'ne Hund spin-çevirme ve çift-atlama terimlerini eklemek ve böylece modeli SU(2)-değişmez yapmak için çalıştık. Bu amaçla Hirsch-Fye QMC algoritması ile Sakai tarafından geliştirilen seri-açılımı tekniklerini birleştirdik. Bilgisayar programının çalışmasında kullanmak için gerekli olan bütün denklemleri türettik. Bu şekilde oluşturulan algoritma daha sonra bilgisayar programı olarak yazıldı.

Bilgisayar programının doğruluğunu kontrol etmek için çeşitli testler yapıldı. Bu testler bilgisayar programının henüz tam olarak doğru sonuçları vermediğini gösterdi. Programın yazım aşamasında hatalar yapıldığını düşünüyoruz.

Bu çalışmalar 118F083 numaralı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.



## İÇİNDEKİLER

<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>1.1 SU(2)-değişmez Çok-orbitalli Anderson Modeli .....</b>	<b>1</b>
<b>2. QMC VE SERİ AÇILIMI YÖNTEMLERİ</b>	<b>2</b>
<b>2.1 Bilgisayar Programının Yazılımı .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2 Bilgisayar Programının Doğruluğunun Test Edilmesi .....</b>	<b>3</b>
<b>3. SONUÇLAR</b>	<b>3</b>
<b>4. KAYNAKLAR</b>	<b>5</b>



## ÖZET

Metaloproteinler geçiş-metal elementleri içeren organik moleküllerdir. Metaloproteinlerin elektronik özellikleri çok-orbitalli Anderson safsızlık modelini kullanarak çalışılabilir. Çok-orbitalli Anderson modeli 3d orbitallerindeki ve 3d orbitallerinin arasındaki Coulomb etkileşmelerini de içerir. Anderson modeli Hirsch-Fye QMC algoritmasını kullanarak çözülebilmektedir. Bugüne kadar gerçekleştirilen QMC simülasyonlarında Hund etkileşmesinin sadece doğrusal bileşeni hesaba katılmıştır. Fakat spin-çevirme ve çift-atlama terimleri hesaba katılmamıştır. Bu terimler çok-orbitalli Anderson modelini SU(2)-değişmez yapmak için gereklidir. Bu projede, spin-çevirme ve çift-atlama terimleri Anderson modeline eklenmiştir ve bu model QMC metodunu bir seri açılım tekniği ile birleştirerek çalışılmıştır. Birleştirilmiş QMC ve seri açılımı algoritması için bütün simülasyon denklemleri türetilmiş ve bilgisayar programı yazılmıştır. Fakat yapılan testlerde bilgisayar programının henüz tam olarak çalışmadığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Metaloproteinler, Anderson modeli, Kuantum Monte Carlo simülasyonları, Seri-açılım tekniği.



## ABSTRACT

Metalloproteins are organic molecules which contain transition-metal elements. The electronic properties of metalloproteins can be studied by using the multi-orbital Anderson impurity model, which includes the intra-orbital and inter-orbital Coulomb interactions among the 3d orbitals. Anderson model can be solved with the quantum Monte Carlo (QMC) algorithm developed by Hirsch and Fye. In the QMC simulations so far, only the longitudinal component of Hund's term which arises from the Coulomb interactions between 3d orbitals is taken into account. However, the spin-flip and pair-hopping Hund's terms are not considered. Spin-flip and pair hopping terms are required in order to make the Hamiltonian  $SU(2)$  invariant. In this project, the spin-flip and pair-hopping terms are added to the Anderson Hamiltonian, which is then studied by combining the QMC method with a series-expansion technique. For the combined QMC and series-expansion algorithm, we have derived all the necessary equations, and wrote the simulation program. However, tests of the program showed that it is not working properly yet.

**Keywords:** Metalloproteins, Anderson model, Quantum Monte Carlo simulations, Series-expansion technique.



## 1. GİRİŞ

Metaloproteinler geçiş elementi içeren organik moleküllerdir. Organizmalarda kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde önemli rol oynarlar. Metaloproteinlerin elektronik özellikleri, çok-orbitalli Anderson safsızlık modeli kullanılarak araştırma grubumda çalışılmaktadır.

Metaloproteinler hakkında kuvvetli-elektron etkileşmelerinin önemli olduğunu gösteren birçok deneysel veri bulunmaktadır. Bunların en önemlilerinden bir tanesi de insan hemoglobini (HbA) molekülünde gözlemlenen molekülün manyetik özelliklerinin yüksek-spinde düşük-spine geçişidir. Hemoglobine oksijen bağlı değilken (deoxy-HbA), demir iyonu spin-2 durumunda bulunur. Oksijen bağlandığı zaman (oxy-HbA), demir spin-0 durumuna geçer. Bu spin geçişi Pauling ve Coryell tarafından 1936 yılında (Pauling ve Coryell, 1936) keşfedilmiş fakat bugüne kadar yeterli bir açıklaması bulunamamıştır.

Çok-orbitalli Anderson modeli gibi kuvvetli-Coulomb etkileşmesi içeren modeller yüksek-spinde düşük-spine geçişin mekanizmasını açıklayacak potansiyele sahiptirler. Bu geçişin bugüne kadar açıklanmamış olması biyokimya sahasında bu tür modellerin daha önce yaygın olarak kullanılmamasından kaynaklanmaktadır. Metaloproteinler üzerine Anderson modelini kullanarak yaptığımız çalışmalar öncü niteliğindedir. Dolayısıyla, bu hesapların başarısı biyokimya dalı için önem taşımaktadır.

### 1.1 SU(2)-değişmez Çok-orbitalli Anderson Modeli

Çok-orbitalli Anderson modeli kuvvetli-elektron etkileşmelerinin HbA için hesaba katılmasını sağlar. Bugüne kadar bu model bizim grubumuzda QMC simülasyonları kullanılarak çalışılmıştır. Fakat QMC simülasyonlarında iki terim hesaba katılmamıştır. Bu terimler Anderson modelinin SU(2) değişmezliğini bozmaktadır. Dolayısıyla, şu anda QMC sonuçlarının, SU(2)-değişmezliğe ne kadar hassas olarak bağlı olduğunu anlamak gereklidir.

Anderson modeli (Haldane ve Anderson, 1976), geçiş elementinin 3d orbitalleri arasındaki Coulomb etkileşiminin doğru bir şekilde hesaba katılmasını sağlar. Bu amaçla kullanılan



Anderson modeli, Hirsch ve Fye tarafından (Hirsch ve Fye, 1986) geliştirilmiş olan kuantum Monte Carlo (QMC) algoritmasıyla çözülebilmektedir. Bugüne kadar bu konuda gerçekleştirilen QMC simülasyonlarında, 3d orbitalleri arasındaki Coulomb etkileşmesinden kaynaklanan Hund teriminin sadece boyuna bileşeni (longitudinal component) hesaba katılmıştır. Fakat spin-çevirme (spin-flip) ve çift-atlama (pair-hopping) Hund terimleri hesaba katılmamıştır. Spin-çevirme ve çift-atlama terimleri Anderson Hamiltoniyeni'nin SU(2)-değişmez olması için gereklidir. Bu projede kullanılan Anderson Hamiltoniyeni'ni SU(2)-değişmez yapabilmek için spin-çevirme ve çift-atlama Hund etkileşimlerinin de Hamiltoniyene eklenmesi gerekmektedir.

## 2. QMC VE SERİ AÇILIMI YÖNTEMLERİ

Tek-orbitalli Anderson safsızlık modeli için bütün operatörlerin Green fonksiyonları Hirsch-Fye QMC algoritmasını kullanarak sonlu sıcaklıkta hesaplanabilir. Bizim araştırma grubumuzda bu algoritma çok-orbitalli Anderson modelini çalışmak için değiştirildi. Böylece daha gerçekçi hesaplar yapmak mümkün oldu. Fakat bu model de spin-çevirme ve çift-atlama terimlerini içermemektedir. Bu terimleri ise seri açılımı tekniği ile simülasyona dahil etmek mümkündür. Böylece, projemizde aynı anda hem QMC simülasyonu yapan hem de seri açılımı yapan bir bilgisayar programının geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Seri açılımı tekniği Anderson modeline Sakai tarafından uyarlanmıştı (Sakai, 2006). Biz onun çalışmalarını QMC tekniği ile birleştirdik. Bu şekilde çalışan bilgisayar programı için bütün algoritmayı en baştan türettik. Bunlar yüksek lisans öğrencisi Gökhan Öztarhan'ın tezinin 4. Bölümünde ve tezin ek bölümlerinde detaylı olarak gösterilmektedir (Öztarhan, 2018). Özellikle de seri açılımı ağırlıklarının hesaplanması büyük önem taşımaktadır. Bunlar tezin Ek B kısmında açıklanmaktadır.

### 2.1 Bilgisayar Programının Yazılımı

QMC ve seri açılımını aynı anda yapan bilgisayar programı (Quantum Monte Carlo + Series Expansion, QMC+SE) bizim grubumuz tarafından yazılmış olan çok-orbitalli QMC programı değiştirilerek elde edilmiştir. Yapılan değişiklikler Gökhan Öztarhan'ın yüksek lisans tezinde



detaylı bir şekilde açıklanmaktadır (Öztařhan, 2018). Bilgisayar programının doğru olarak kodlanması, algoritmanın geliştirilmesi kadar önemlidir. Yazılmış olan bilgisayar programı burada sunulmamaktadır; fakat gerekirse tarafımızdan iletilecektir.

## 2.2 Bilgisayar Programının Doğruluğunun Test Edilmesi

Bu proje için yazdığımız yeni bilgisayar programını farklı yöntemler kullanarak kontrol etmek mümkündür. İlk önce yeni programı spin çevirme ve çift atlama terimlerini kapatarak çalıştırdık, bu durumda eski programla aynı sonuçları elde etmemiz gerekiyordu ve bu durumda doğru sonucu elde ettik. Ayrıca, Anderson modelindeki hibridizasyon terimlerini kapatınca elde edilen Hamiltonyen sayısal olarak doğrudan diyagonalize edilebilir ve böylece çözülebilir. Bu işlemi yapan ayrı bir diyagonalizasyon programı yazdık ve bu programın sonuçlarını yeni QMC+SE programının sonuçlarıyla karşılaştırdık. Bu durumda doğru sonucu elde etmediğimizi gördük. Bu QMC+SE bilgisayar programında hata olduğunu gösteriyor. Projenin yüzde yüz tamamlanması için bu kodlama hatasının bulunması gerekiyor.

## 3. SONUÇLAR

SU(2)-değişmez Hund etkileşimini içeren çok-orbitalli Anderson modeli için QMC+SE algoritması geliştirilmiştir. SU(2)-değişmez Hund etkileşimi teriminin enine bileşeni, yani spin-çevirme ve çift-atlama terimleri, seri açılımı ve Hubbard-Stratonovich benzeri bir dönüşümle daha önce Hubbard modelinde yapıldığı gibi (Sakai, 2006), Anderson Hamiltoniyeni (Anderson, 1961) kullanarak QMC programına eklenmiştir.

Öncelikle bölüşüm fonksiyonuna seri açılımı yapılmıştır. Seri açılımını numerik olarak hızlı hesaplayabilmek için yapılan yaklaşımdan kaynaklanan, bölüşüm fonksiyonunda tüm hallerin yeni ağırlıkları hesaplanmıştır. Bu ağırlıklar QMC geçiş olasılıklarını hesaplarken kullanılmaktadır.

Hund etkileşiminin enine bileşeni olan terimdeki orbital çiftleri Hubbard-Stratonovich dönüşümüne benzer bir dönüşümle birbirinden ayrılmıştır. Çok-tanecikli sistemlerin





hesaplarında kullanılan korelasyon fonksiyonları olan Green fonksiyonlarının hesaplanması için denklemler türetilmiş ve QMC programındaki her tek-spin değişimindeki güncellenmelerin nasıl yapılacağı gösterilmiştir.

Denklemler türetildikten sonra, SU(2)-değişmez Hund etkileşimi algoritması bu denklemlerle beraber halihazırda bulunan QMC programına uygulanmıştır. Yeni, optimize ve net sonuçlar veren rutinler yazılıp, programa eklenmiştir. Çalışma testleri yapılmıştır. Fakat maalesef, bilgisayar programının doğru çalışmadığı bu testler sırasında tespit edilmiştir. Bu durumda bilgisayar programındaki kodlama hatalarının ayıklanması gerekmektedir. Bilgisayar programındaki hatalar temizlendikten sonra metaloproteinlerin çalışma mekanizmaları en gerçekçi şekilde çalışılabilecek. Bu projede geliştirilen algoritma ve bilgisayar programlarının bio-inorganik kimya sahasına önemli katkıları olacağını düşünüyoruz.



#### 4. KAYNAKLAR

Anderson, P. W. 1961. "Localized magnetic states in metals", *Physical Review*, 124(1), 41.

Haldane, F., Anderson P. 1976. "Simple Model of Multiple Charge States of Transition-metal Impurities in Semiconductors", *Physical Review B*, 13, 2553-2559.

Hirsch, J. E., Fye R. M. 1986. "Monte Carlo Method for Magnetic Impurities in Metals", *Physical Review Letters*, 56, 23, 2521-2524.

Öztarhan, G. 2018. "Quantum Monte Carlo Study of the Multi-orbital Anderson Model Including the SU(2) Invariant Hund's Coupling", (Yüksek Lisans Tezi), İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Pauling, L., Coryell C. D. 1936. "The magnetic properties and structure of hemoglobin, oxyhemoglobin and carbonmonoxyhemoglobin", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 22(4), 210-216.

Sakai, S. 2006. "Theoretical study of multi-orbital correlated electron systems with Hund's coupling", (Doctoral dissertation, Ph. D. Thesis), University of Tokyo.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. NEJAT BULUT
Proje No:	118F083
Proje Başlığı:	SU(2)-Değişmez Hund Etkileşimi İçeren Çok-Orbitalli Anderson Modeli ile Kuantum Monte Carlo Çalışması
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	6
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. FEN F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/08/2018 - 01/02/2019
Onaylanan Bütçe:	13200.0
Harcanan Bütçe:	0.0
Öz:	<p>Metaloproteinler geçiş-metali elementi içeren organik moleküllerdir. Metaloproteinlerin elektronik özellikleri çok-orbitalli Anderson safsızlık modelini kullanarak çalışılabilir. Çok-orbitalli Anderson modeli 3d orbitalindeki ve aralarındaki Coulomb etkileşmelerini de içerir. Anderson modeli Hirsch-Fye QMC algoritmasını kullanarak çözülebilir. Bugüne kadar gerçekleştirilen QMC simülasyonlarında Hund etkileşmesinin sadece doğrusal bileşeni hesaba katılmıştır. Fakat spin-çevirme ve çift-atlama terimleri hesaba katılmamıştır. Bu terimler çok-orbitalli Anderson modelini SU(2)-değişmez yapmak için gereklidir. Bu projede, spin-çevirme ve çift-atlama terimleri Anderson modeline eklenmiştir ve bu model QMC metodunu bir seri açılımı tekniği ile birleştirerek çalışılmıştır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Anderson modeli, Hund etkileşmesi, metaloproteinler, hemoglobin, quantum Monte Carlo, seri açılımı
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Evet