

**Sayısal Çok-Tanecik Fiziği Yöntemlerini
Kullanarak Yüksek-Sıcaklık
Süperiletkenleri ile Manyetik
Yarıiletkenlerin Elektronik Özelliklerinin
İncelenmesi**

Proje No: 110T387

Prof. Dr. Nejat BULUT
Selma MAYDA
Zafer KANDEMİR

HAZİRAN 2013
İZMİR

ÖNSÖZ

Bu proje iki bağımsız kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda Hubbard modelinde $d(x^2 - y^2)$ simetrlili süperiletkenliğin gücü, Cooper eşleşme potansiyeli ve bunların simülasyonlarda karşılaşılan işaret problemi ile ilgisi incelenmiştir. Diğer kısımda ise bir çeşit manyetik yarıiletken olan metaloproteinlerin elektronik yapısı çalışılmıştır. Metaloproteinlere örnek olarak vitamin B₁₂ molekülü için, önce yoğunluk fonksiyoneli kuramı sayesinde bir etkin Anderson modeli oluşturulmuş, ve sonra bu model kuantum Monte Carlo simülasyonları ile çözülmüştür.

Bu çalışmalar 110T387 numaralı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

İçindekiler

1 Genel Giriş	3
1.1 $d(x^2 - y^2)$ simetrikli süperiletkenliğin merdiven-örgülü Hubbard modeli çerçevesinde kuantum Monte Carlo simülasyonlarıyla incelenmesi	3
1.2 Metaloproteinlerin elektronik özelliklerinin birleştirilmiş DFT+QMC yöntemiyle incelenmesi	4
2 Hubbard modelinde $d(x^2 - y^2)$ süperiletkenlik korelasyonları	6
2.1 $d(x^2 - y^2)$ simetrikli süperiletkenliğin merdiven-örgülü Hubbard modeli çerçevesinde kuantum Monte Carlo simülasyonlarıyla incelenmesi	6
2.2 Hubbard merdiveni ve elektronlar arasındaki eşleşme potansiyeli	7
2.3 QMC işaret problemi	8
3 Metaloproteinlerin elektronik yapısının DFT metodunu kullanarak çok-orbitalli Anderson modeline eşlenmesi	9
3.1 Giriş	9
3.2 Ev sahibi için H_0 'ın hesaplaması	11
3.3 Hibridizasyon H_{hyb} teriminin hesaplaması	11
3.4 Hamiltonyenin ikinci kuantumlanması	12
3.5 NAO doğal atomik orbitaller	14
3.5.1 Neden NAO'ları kullandık?	14
3.6 DFT - B3LYP sonuçları: Vitamin B ₁₂ için 6-31G(3d) baz seti ile hesaplanan	18
3.6.1 Metot	18
3.6.2 Sonuçlar	18
3.7 DFT - LSDA sonuçları: Vitamin B ₁₂ için 6-31G(3d) baz seti ile hesaplanan	35

3.7.1	Metot	35
3.7.2	Sonuçlar	36
3.8	Çok-orbitalli Anderson modeli için Hatree-Fock ortalama alan yaklaşıklığı	47
3.8.1	Anderson modeli	47
3.8.2	Öz-uyumlu çözüm	48
3.9	DFT sonuçlarının analizi:	52
4	Metaloproteinlerin elektronik yapısının çok-orbitalli Anderson modeli çerçevesinde QMC simülasyonlarıyla incelenmesi	54
4.1	Giriş	54
4.2	Tek-orbital Anderson modeli için Hirsch-Fye kuantum Monte Carlo algoritması	55
4.2.1	Hamiltoniyen formu	55
4.2.2	Hubbard-Stratonovich dönüşümü, Trotter yaklaşımı ve dağılma fonksiyonu	56
4.2.3	Green fonksiyonları için Dyson denklemi	58
4.2.4	Yeni Hubbard-Stratonovich alanı konfigürasyonu için safsızlık atomu Green fonksiyonları	60
4.2.5	Fermion determinantlar oranı	62
4.2.6	Hubbard-Stratonovich alanının sıfır olduğu durumda safsızlık Green fonksiyonları	63
4.2.7	Hubbard-Stratonovich alanının sıfır olduğu durumlar için safsızlık Green fonksiyonlarının hesaplanması	64
4.3	Çok-orbital Anderson modeli için Hirsch-Fye kuantum Monte Carlo algoritması	65
4.3.1	Hamiltoniyen formu	66
4.3.2	Hubbard-Stratonovich dönüşümü, Trotter yaklaşımı ve dağılma fonksiyonu	67
4.3.3	Green fonksiyonları için Dyson denklemi	70
4.3.4	Yeni Hubbard-Stratonovich alanı konfigürasyonu için safsızlık atomu Green fonksiyonları	71
4.3.5	Fermion determinantlar oranı	72
4.3.6	Hubbard-Stratonovich alanının sıfır olduğu durumda safsızlık Green fonksiyonları	73
4.4	Statik QMC ölçümleri için sonuçlar	76
4.4.1	Kobalt $3d$ orbitallerinin elektron sayıları ve manyetik momentlerinin karesi için QMC sonuçları	76

4.4.2	Kobalt $3d$ orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesi ve orbitaller arası manyetik korelasyonları için QMC sonuçları	84
4.5	Kobalt $3d$ orbitallerinin dinamik manyetik alınganlığı için QMC sonuçları	93
4.6	Ev sahibi-safsızlık ve ev-sahibi Green fonksiyonlarının hesaplanması	101
4.6.1	Ev sahibi-safsızlık $\mathbf{G}_{m\nu}$ Green fonksiyonunun hesaplanması	101
4.6.2	Yeni ev sahibi-safsızlık Green fonksiyonunun $\mathbf{G}'_{m\nu}$ hesaplanması	102
4.6.3	Safsızlık-ev sahibi $\mathbf{G}_{\nu m}$ Green fonksiyonunun hesaplanması	104
4.6.4	Yeni safsızlık-ev sahibi Green fonksiyonunun $\mathbf{G}'_{\nu m}$ hesaplanması	104
4.6.5	Ev-sahibi Green fonksiyonu $\mathbf{G}_{mm'}$ 'nin hesaplanması . .	105
4.6.6	Safsızlık-ev sahibi dinamik manyetik alınganlığın $\chi_{\nu m}$ hesaplanması	106
4.7	QMC sonuçları analizi	107
4.7.1	Kobalt $3d$ orbitallerinin elektron sayılarının ve manyetik momentlerinin karelerinin sonuçlarının analizi	107
4.7.2	Statik QMC sonuçları ile DFT sonuçlarının karşılaştırılması	108
4.7.3	Kobalt $3d$ orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin kareleri ve orbitaller arası manyetik bağımlılık sonuçlarının analizi	110
4.7.4	QMC dinamik manyetik alınganlık sonuçlarının analizi	111
5	Sonuçlar ve Öneriler	112
5.1	Merdiven-örgülü Hubbard modeli için QMC simülasyonları . .	112
5.2	Metaloproteinlerin elektronik özelliklerinin birleştirilmiş DFT+QMC yöntemiyle incelenmesi	113

Şekil Listesi

- 3.1 $3d$ orbitallerinin enerji değerleri olan $\varepsilon_{d\nu}$ 'lerin gösterimi. 16
- 3.2 $3d$ orbitallerin bulunduğu enerji değerlerinin gösterimi. 17
- 3.3 Vitamin B₁₂'nin moleküler yapısı (CNCbl= cyanocobalamin), A-D halkası ile de bilinen korrin halkasının etrafında karbon atomları bulunur. Eksenel olarak, kobalt atomuna alt kısımdan nitrojen atomu ile birlikte nükleotit grubu olan 5,6- dimethylbenzimidazole (DBI) ve üst yüzeyinde cyano grubu (CN) bağlıdır. 21
- 3.4 Cyanocobalaminin atomik yerleri (kimyasal formülü C₆₃H₈₈CoN₁₄O₁₄P 'dir). Nitrojen atomları koyu mavi, karbon gri, kobalt yeşil, hidrojen sarı, oksijen kırmızı ve fosfor turuncu ile gösterilir. . . 22
- 3.5 Kobalt atomunun etrafındaki atomların yakın gösterimi. Burada, cyanocobalamin içinde, kobalt atomu korrin halkasında 4 nitrojen atomu ile çevrenmiştir, ve korrin düzleminin dışında kobalt atomuna CN grubu ile nükleotit grup bağlanmıştır. . . 22
- 3.6 NAO bazında Fock matris Hamiltonyeni. Fock matrisini 3 kısma ayırdık. H_d olan kısım köşegen terimleri $\varepsilon_{d\nu}$ ($3d$ orbitallerinin etkili enerjileri olan) ve köşegen olmayan terimleri ise $t_{\nu\nu'}$ ($3d$ orbitallerinin atlama enerjilerini) içerir. H₀ matrisi ev-sahibi Hamiltonyendir. M _{νi} ve M _{$i\nu$} kısımları ise ev-sahibi ile kobalt atomunun $3d$ orbitalleri olan safsızlık atomu arasındaki etkileşim terimlerini içerir. 23
- 3.7 Vitamin B₁₂ için enerji özdeğerleri E_n ile n indeksinin gösterimi, HOMO ve LUMO bantları arasındaki fark olan, yasak enerji aralığı (Δ) yaklaşık olarak 2.71 eV'tur. Burada, n sayısı baz fonksiyonlarının indeksidir, $n = 1, 2, \dots, N$ 24

- 3.8 Denklem (3.30) kullanılarak tüm orbitaller için durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$ hesaplanmıştır. (a) Vitamin B₁₂'nin hesaplanan durum yoğunluğu $\gamma = 0.2$ için çizilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesinin yakınına daha ayrıntılı görebilmek için genişletilerek $\gamma = 0.1$ için çizilmiştir. Bu şekiller 6-31G(3d) baz seti içindir. Burada, kırmızı düz çizgi Fermi enerjisidir, aynı zamanda bu çizgi HOMO değeridir, ve ayrıca kırmızı kesikli çizgi ise LUMO değerini gösterir. Ek olarak, bu kırmızı çizgiler diğer şekillerde de HOMO ve LUMO değerlerine karşılık gelmektedir. 25
- 3.9 $3d$ orbitalleri yokken köşegenleştirmeden sonra ev-sahibi Hamiltonyenin özdeğerlerini ε_m kendi indeksi m ile ilişkisini çizdirdik. HOMO ve LUMO bantları arasındaki yasak enerji aralığı (Δ) is 2.59 eV olarak bulunmuştur. Burada, m değeri, ev-sahibi kısmına bağlı olan $3d$ orbitalleri yokkenki baz fonksiyon sayısıdır; $m = 1, 2, \dots, N - 5$ 26
- 3.10 Denklem (3.31) kullanılarak $3d$ orbitalleri yokkenki durum yoğunluğu $D_0(\varepsilon)$ hesaplanmıştır. (a) $3d$ orbitalleri yokken durum yoğunluğu hesaplaması $\gamma = 0.2$ için çizilmiştir. Renkli düşey çizgiler $3d$ orbitallerinin pozisyonlarını gösterir. Burada, $3d$ orbitallerinin sırası $3z^2 - r^2$, xy , yz , $x^2 - y^2$, ve xz böyledir. Bu sıralama onların en yüksek doluluk oranından başlayarak sıralanmıştır. (b) HOMO-LUMO bölgesinin yakınına daha ayrıntılı görebilmek için genişletilerek $\gamma = 0.1$ için çizilmiştir. Bu şekiller 6-31G(3d) baz seti içindir. 27
- 3.11 Denklem (3.32) kullanılarak ev sahibi-safsızlık hibridizasyon matris elemanları $V_{\nu m}$ hesaplanmıştır. (a) Kobalt atomunun $3z^2 - r^2$ orbitali ile ev-sahibi arasındaki hibridizasyon matris elemanları gösterilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesini daha ayrıntılı görebilmek için x eksenini -10 'dan 0 'a kadar indirgenmiştir. 28
- 3.12 Denklem (3.32) kullanılarak ev sahibi-safsızlık hibridizasyon matris elemanları $V_{\nu m}$ hesaplanmıştır. (a) Kobalt atomunun xy orbitali ile ev-sahibi arasındaki hibridizasyon matris elemanları gösterilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesini daha ayrıntılı görebilmek için x eksenini -10 'dan 0 'a kadar indirgenmiştir. 29

3.13	Denklem (3.32) kullanılarak ev sahibi-safsızlık hibridizasyon matris elemanları $V_{\nu m}$ hesaplanmıştır. (a) Kobalt atomunun yz orbitali ile ev-sahibi arasındaki hibridizasyon matris elemanları gösterilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesini daha ayrıntılı görebilmek için x eksenini -10 'dan 0 'a kadar indirgenmiştir.	30
3.14	Denklem (3.32) kullanılarak ev sahibi-safsızlık hibridizasyon matris elemanları $V_{\nu m}$ hesaplanmıştır. (a) Kobalt atomunun $x^2 - y^2$ orbitali ile ev-sahibi arasındaki hibridizasyon matris elemanları gösterilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesini daha ayrıntılı görebilmek için x eksenini -10 'dan 0 'a kadar indirgenmiştir.	31
3.15	Denklem (3.32) kullanılarak ev sahibi-safsızlık hibridizasyon matris elemanları $V_{\nu m}$ hesaplanmıştır. (a) Kobalt atomunun xz orbitali ile ev-sahibi arasındaki hibridizasyon matris elemanları gösterilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesini daha ayrıntılı görebilmek için x eksenini -10 'dan 0 'a kadar indirgenmiştir.	32
3.16	Yeni Hamiltonyen H' yapımı. İlk kısım köşegen terimleri $\varepsilon_{d\nu}$ ($3d$ orbitallerinin etkili enerjileridir.) ve köşegen olmayan terimler ise $t_{\nu\nu'}$ ($3d$ orbitallerinin atlama enerjileridir.). Ev-sahibi kısmı köşegenleştirmeden sonra ev-sahibi Hamiltonyenin özdeğerlerini ε_m içerir. $V_{\nu m}$ ve $V_{m\nu}$ kısımları Denklem (3.33) kullanılarak elde edilen hibridizasyon matris elemanlarını içerir.	33
3.17	Vitamin B ₁₂ için enerji özdeğerleri E_n ile n indeksi, HOMO-LUMO bantları arasındaki yasak enerji aralığı (Δ) yaklaşık olarak 2.713 eV'tur. (a) Gaussian programından elde edilen özdeğerleri (siyah renkli) ile H' 'in yeni özdeğerlerini (mavi renkli) karşılaştırdık. (b) Bu grafikte ise diğer grafik gibi özdeğerlerin birbirleri ile aynı olduğu görünmektedir.	34
3.18	Vitamin B ₁₂ için enerji özdeğerleri E_n ile n indeksinin gösterimi, alfa spin orbitali için HOMO ve LUMO bantları arasındaki fark olan, yasak enerji aralığı (Δ) yaklaşık olarak 1.93 eV'tur. Burada, n sayısı baz fonksiyonlarının indeksidir, $n = 1, 2, \dots, N$	39

- 3.19 Denklem (3.39) kullanılarak alfa spin orbitali için durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$ hesaplanmıştır. (a) Vitamin B₁₂'nin hesaplanan durum yoğunluğu $\gamma = 0.2$ için çizilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesinin yakınına daha ayrıntılı görebilmek için genişletilerek $\gamma = 0.1$ için çizilmiştir. Bu şekiller 6-31G(3d) baz seti içindir. Burada, kırmızı düz çizgi Fermi enerjisidir, aynı zamanda bu çizgi HOMO değeridir, ve ayrıca kırmızı kesikli çizgi ise LUMO değerini gösterir. Ek olarak, bu kırmızı çizgiler diğer şekillerde de HOMO ve LUMO değerlerine karşılık gelmektedir. 40
- 3.20 Alfa spin orbitali için $3d$ orbitalleri yokken köşegenleştirmeden sonra ev-sahibi Hamiltonyenin özdeğerlerini ε_m kendi indeksi m ile ilişkisini çizdirdik. HOMO ve LUMO bantları arasındaki yasak enerji aralığı (Δ) is 1.78 eV olarak bulunmuştur. Burada, m değeri, ev-sahibi kısmına bağlı olan $3d$ orbitalleri yokkenki baz fonksiyon sayısıdır; $m = 1, 2, \dots, N - 5$ 41
- 3.21 Denklem (3.40) kullanılarak alfa spin için $3d$ orbitalleri yokkenki durum yoğunluğu $D_0(\varepsilon)$ hesaplanmıştır. (a) $3d$ orbitalleri yokken durum yoğunluğu hesaplaması $\gamma = 0.2$ için çizilmiştir. Renkli düşey çizgiler $3d$ orbitallerinin pozisyonlarını gösterir. Burada, $3d$ orbitallerinin sırası $3z^2 - r^2$, xy , yz , $x^2 - y^2$, ve xz böyledir. Bu sıralama onların en yüksek doluluk oranından başlayarak sıralanmıştır. (b) HOMO-LUMO bölgesinin yakınına daha ayrıntılı görebilmek için genişletilerek $\gamma = 0.1$ için çizilmiştir. Bu şekiller 6-31G(3d) baz seti içindir. 42
- 3.22 Vitamin B₁₂ için enerji özdeğerleri E_n ile n indeksinin gösterimi, beta spin orbitali için HOMO ve LUMO bantları arasındaki fark olan, yasak enerji aralığı (Δ) yaklaşık olarak 2.09 eV'tur. Burada, n sayısı baz fonksiyonlarının indeksidir, $n = 1, 2, \dots, N$ 43
- 3.23 Denklem (3.39) kullanılarak beta spin orbitali için durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$ hesaplanmıştır. (a) Vitamin B₁₂'nin hesaplanan durum yoğunluğu $\gamma = 0.2$ için çizilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesinin yakınına daha ayrıntılı görebilmek için genişletilerek $\gamma = 0.1$ için çizilmiştir. Bu şekiller 6-31G(3d) baz seti içindir. Burada, kırmızı düz çizgi Fermi enerjisidir, aynı zamanda bu çizgi HOMO değeridir, ve ayrıca kırmızı kesikli çizgi ise LUMO değerini gösterir. Ek olarak, bu kırmızı çizgiler diğer şekillerde de HOMO ve LUMO değerlerine karşılık gelmektedir. 44

- 3.24 Beta spin orbitali için $3d$ orbitalleri yokken köşegenleştirmeden sonra ev-sahibi Hamiltonyenin özdeğerlerini ε_m kendi indeksi m ile ilişkisini çizdirdik. HOMO ve LUMO bantları arasındaki yasak enerji aralığı (Δ) is 1.83 eV olarak bulunmuştur. Burada, m değeri, ev-sahibi kısmına bağlı olan $3d$ orbitalleri yokkenki baz fonksiyon sayısıdır; $m = 1, 2, \dots, N - 5$ 45
- 3.25 Denklem (3.40) kullanılarak beta spin için $3d$ orbitalleri yokkenki durum yoğunluğu $D_0(\varepsilon)$ hesaplanmıştır. (a) $3d$ orbitalleri yokken durum yoğunluğu hesaplaması $\gamma = 0.2$ için çizilmiştir. Renkli düşey çizgiler $3d$ orbitallerinin pozisyonlarını gösterir. Burada, $3d$ orbitallerinin sırası $3z^2 - r^2$, xy , yz , $x^2 - y^2$, ve xz böyledir. Bu sıralama onların en yüksek doluluk oranından başlayarak sıralanmıştır. (b) HOMO-LUMO bölgesinin yakınına daha ayrıntılı görebilmek için genişletilerek $\gamma = 0.1$ için çizilmiştir. Bu şekiller 6-31G(3d) baz seti içindir. 46
- 3.26 Feynman diagramı ev-sahibi Green fonksiyonunu $G_{mm'}^\sigma$, $\sigma = \uparrow, \downarrow$ için göstermektedir. $U = 0$ için, tek çizgiler, ev-sahibi Green fonksiyonları G_m^0 ve $G_{m'}^0$ olarak tanımlanırken, çift çizgiler ise ev-sahibi $G_{mm'}^\sigma$ ve safsızlık atomu $G_{\nu\nu'}^\sigma$ Green fonksiyonları ile tanımlanır. Burada, çapraz terimler ev-sahibi ve safsızlık atomu arasındaki hibridizasyon matris elemanları olarak tanımlanır. 49
- 3.27 Feynman diagramı safsızlık atomu Green fonksiyonunu $G_{\nu\nu'}^\sigma$, $\sigma = \uparrow, \downarrow$ için göstermektedir. $U = 0$ için, tek çizgiler, safsızlık atomu G_ν^0 ve ev-sahibi G_m^0 Green fonksiyonları olarak tanımlanırken, çift çizgiler ise safsızlık atomu Green fonksiyonları $G_{\nu\nu'}^\sigma$ ve $G_{\nu''\nu'}^\sigma$ olarak tanımlanır. Burada, çapraz terimler ev-sahibi ve safsızlık atomu arasındaki hibridizasyon matris elemanları olarak tanımlanır. 50
- 4.1 Feynman diagramı, $U = 0$ için Green fonksiyonunu $G_{dd}^0(i\omega_n)$ göstermektedir. Çift çizgiler G_{dd}^0 'yi, tek çizgiler c ve d indeksleri ile sırasıyla $G_c^0(i\omega_n)$, ve $G_{dd}^{00}(i\omega_n)$ 'yi göstermektedir. $G_c^0(i\omega_n)$, ev-sahibi elektronlar için Green fonksiyonlarıdır . . . 65
- 4.2 Feynman diagramı, $G_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n)$ safsızlık atomu Green fonksiyonunu $U = 0$ için göstermektedir. Çift çizgiler $G_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n)$ temsil ederken tek çizgiler sırasıyla $G_c^{00}(i\omega_n)$ ve $G_\alpha^{00}(i\omega_n)$ Green fonksiyonlarını göstermektedirler. 74

- 4.3 $3d$ orbitalleri Coulomb etkileşmesi $U = 4$ eV için. a) $3d$ orbitalleri için elektron sayılarının sıcaklığa göre değişimi. b) $3d$ orbitallerinin manyetik moment karelerinin sıcaklığa göre değişimi. 79
- 4.4 $3d$ orbitalleri Coulomb etkileşmesi $U = 4$ eV ve sıcaklık $T = 600$ K için. Kırmızı düz çizgi HOMO bandını, kırmızı kesikli çizgi LUMO bandını belirtmektedir. a) $3d$ orbitallerinin kimyasal potansiyel μ 'ye göre değişimi. b) $3d$ orbitallerinin manyetik moment karelerinin kimyasal potansiyel μ 'e göre değişimi. 80
- 4.5 $3d$ orbitalleri Coulomb etkileşmesi $U = 8$ eV ve sıcaklık $T = 600$ K için. Kırmızı düz çizgi HOMO bandını, kırmızı kesikli çizgi LUMO bandını belirtmektedir. a) $3d$ orbitallerinin kimyasal potansiyel μ 'ye göre değişimi. b) $3d$ orbitallerinin manyetik moment karelerinin kimyasal potansiyel μ 'e göre değişimi. 81
- 4.6 $3d$ orbitalleri Coulomb etkileşmesi $U = 4$ eV ve sıcaklık $T = 300$ K için. Kırmızı düz çizgi HOMO bandını, kırmızı kesikli çizgi LUMO bandını belirtmektedir. a) $3d$ orbitallerinin kimyasal potansiyel μ 'ye göre değişimi. b) $3d$ orbitallerinin manyetik moment karelerinin kimyasal potansiyel μ 'e göre değişimi. 82
- 4.7 $3d$ orbitalleri Coulomb etkileşmesi $U = 8$ eV ve sıcaklık $T = 300$ K için. Kırmızı düz çizgi HOMO bandını, kırmızı kesikli çizgi LUMO bandını belirtmektedir. a) $3d$ orbitallerinin kimyasal potansiyel μ 'ye göre değişimi. b) $3d$ orbitallerinin manyetik moment karelerinin kimyasal potansiyel μ 'e göre değişimi. 83
- 4.8 Simülasyonların ısınma sayısı ve ölçüm sayısı, $N \times (\text{ısınma sayısı} + \text{ölçüm sayısı})$ şeklinde gösterilmiştir. Burada N , aynı sıcaklıktaki simülasyonlardan kaç tane yapıldığını göstermektedir. $T = 200$ K için $14 \times (1k + 1k)$, $T = 300$ K için $9 \times (5k + 10k)$, $T = 464$ K için $10 \times (1k + 16k)$, $T = 580$ K için $32 \times (10k + 50k)$, $T = 774$ K için $10 \times (10k + 480k)$, $T = 1160$ K için $40 \times (1k + 80k)$. a) $\langle (M^z)^2 \rangle$ 'nin sıcaklık T 'ye göre grafiği. b) $\langle M_\nu^z M_\nu^z \rangle$ 'nin sıcaklık T 'ye göre grafiği. 86

- 4.9 Simülasyonların ısınma sayısı ve ölçüm sayısı, $N \times (\text{ısınma sayısı} + \text{ölçüm sayısı})$ şeklinde gösterilmiştir. Burada N , aynı sıcaklıktaki simülasyonlardan kaç tane yapıldığını göstermektedir. $T = 200$ K için $10 \times (1k + 1k)$, $T = 300$ K için $10 \times (5k + 10k)$, $T = 464$ K için $6 \times (5k + 80k)$, $T = 580$ K için $10 \times (10k + 50k)$, $T = 774$ K için $10 \times (10k + 480k)$, $T = 1160$ K için $10 \times (1k + 80k)$. a) $\langle (M^z)^2 \rangle$ 'nin T 'ye göre grafiği. b) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin T 'ye göre grafiği. 87
- 4.10 $T = 300$ K, $\Delta\tau = 0.3125$, ısınma sayısı = 1 k and $L = 124$. Kırmızı çizgi kimyasal potansiyel $\mu = -5.57$ eV belirtmektedir. a) Toplam manyetik momentin karesi $\langle (M^z)^2 \rangle$ 'nin μ ye göre grafiği, ölçüm sayısı = 14 k and $U = 4$ eV için. b) Toplam manyetik momentin karesi $\langle (M^z)^2 \rangle$ 'nin μ 'ye göre grafiği, ölçüm sayısı = 14 k and $U = 8$ eV için. 88
- 4.11 $3d$ orbitalleri için Coulomb etkileşimi $U = 4$ eV, $\Delta\tau = 0.3125$. Simülasyonların ısınma sayısı ve ölçüm sayısı, $N \times (\text{ısınma sayısı} + \text{ölçüm sayısı})$ şeklinde gösterilmiştir. Burada N , aynı sıcaklıktaki simülasyonlardan kaç tane yapıldığını göstermektedir a) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 200$ K için $14 \times (1k + 1k)$. b) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 300$ K için $9 \times (5k + 10k)$ 89
- 4.12 $3d$ orbitalleri için Coulomb etkileşimi $U = 4$ eV, $\Delta\tau = 0.3125$. Simülasyonların ısınma sayısı ve ölçüm sayısı, $N \times (\text{ısınma sayısı} + \text{ölçüm sayısı})$ şeklinde gösterilmiştir. Burada N , aynı sıcaklıktaki simülasyonlardan kaç tane yapıldığını göstermektedir a) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 1160$ K için $40 \times (1k + 80k)$. b) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 1550$ K için $(1k + 60k)$ 90
- 4.13 $3d$ orbitalleri için Coulomb etkileşimi $U = 8$ eV, $\Delta\tau = 0.3125$. Simülasyonların ısınma sayısı ve ölçüm sayısı, $N \times (\text{ısınma sayısı} + \text{ölçüm sayısı})$ şeklinde gösterilmiştir. Burada N , aynı sıcaklıktaki simülasyonlardan kaç tane yapıldığını göstermektedir a) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 200$ K için $14 \times (1k + 1k)$. b) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 300$ K için $10 \times (5k + 10k)$ 91

- 4.14 $3d$ orbitalleri için Coulomb etkileşimi $U = 8$ eV, $\Delta\tau = 0.3125$.
 Simülasyonların ısınma sayısı ve ölçüm sayısı, N_x (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) şeklinde gösterilmiştir. Burada N , aynı sıcaklıktaki simülasyonlardan kaç tane yapıldığını göstermektedir a) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 1160$ K için $40 \times (1k + 80k)$. b) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 1550$ K için $(1k + 40k)$. . . 92
- 4.15 Toplam manyetik alınganlık $\chi(i\omega_m = 0)$ 'ın sıcaklık T 'ye göre grafiği. Bu simülasyonlarda, $U = 4$ eV ve kimyasal potansiyel $\mu = -5.57$ eV. Simülasyonların sıcaklıklarına göre (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) sırayla: 200 K için $(1k + 1k)$, 300 K için $(5k + 10k)$, 450 K için $(5k + 10k)$, 600 K için $(5k + 80k)$, 800 K için $(10k + 100k)$, 1000 K için $(5k + 80k)$, 1200 K için $(5k + 80k)$ ve 1500 K için $(5k + 80k)$ 95
- 4.16 Co $3d$ orbitali $3z^2 - r^2$ 'nin diğer $3d$ orbitalleriyle arasındaki manyetik alınganlık $\chi_{1\nu'}(i\omega_m = 0)$ 'ın sıcaklık T 'ye göre grafiği. Burada, $U = 4$ eV ve kimyasal potansiyel $\mu = -5.57$ eV'tur. Simülasyonların sıcaklıklara göre (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) sırayla: 200 K için $(1k + 1k)$, 300 K için $(5k + 10k)$, 450 K için $(5k + 10k)$, 600 K için $(5k + 10k)$, 800 K için $(10k + 100k)$, 1000 K için $(5k + 80k)$, 1200 K için $(5k + 80k)$ ve 1500 K için $(5k + 80k)$ 96
- 4.17 Co $3d$ orbitali xy 'nin diğer $3d$ orbitalleriyle arasındaki manyetik alınganlık $\chi_{2\nu'}(i\omega_m = 0)$ 'ın sıcaklık T 'ye göre grafiği. Burada, $U = 4$ eV ve kimyasal potansiyel $\mu = -5.57$ eV'tur. Simülasyonların sıcaklıklara göre (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) sırayla: 200 K için $(1k + 1k)$, 300 K için $(5k + 10k)$, 450 K için $(5k + 10k)$, 600 K için $(5k + 10k)$, 800 K için $(10k + 100k)$, 1000 K için $(5k + 80k)$, 1200 K için $(5k + 80k)$ ve 1500 K için $(5k + 80k)$. 97
- 4.18 Co $3d$ orbitali yz 'nin diğer $3d$ orbitalleriyle arasındaki manyetik alınganlık $\chi_{3\nu'}(i\omega_m = 0)$ 'ın sıcaklık T 'ye göre grafiği. Burada, $U = 4$ eV ve kimyasal potansiyel $\mu = -5.57$ eV'tur. Simülasyonların sıcaklıklara göre (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) sırayla: 200 K için $(1k + 1k)$, 300 K için $(5k + 10k)$, 450 K için $(5k + 10k)$, 600 K için $(5k + 10k)$, 800 K için $(10k + 100k)$, 1000 K için $(5k + 80k)$, 1200 K için $(5k + 80k)$ ve 1500 K için $(5k + 80k)$. 98

- 4.19 Co $3d$ orbitali $x^2 - y^2$ 'nin diğer $3d$ orbitalleriyle arasındaki manyetik alınganlık $\chi_{4\nu'}(i\omega_m = 0)$ 'ın sıcaklık T 'ye göre grafiği. Burada, $U = 4$ eV ve kimyasal potansiyel $\mu = -5.57$ eV'tur. Simülasyonların sıcaklıklara göre (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) sırayla: 200 K için $(1k + 1k)$, 300 K için $(5k + 10k)$, 450 K için $(5k + 10k)$, 600 K için $(5k + 10k)$, 800 K için $(10k + 100k)$, 1000 K için $(5k + 80k)$, 1200 K için $(5k + 80k)$ ve 1500 K için $(5k + 80k)$ 99
- 4.20 Co $3d$ orbitali xz 'nin diğer $3d$ orbitalleriyle arasındaki manyetik alınganlık $\chi_{5\nu'}(i\omega_m = 0)$ 'ın sıcaklık T 'ye göre grafiği. Burada, $U = 4$ eV ve kimyasal potansiyel $\mu = -5.57$ eV'tur. Simülasyonların sıcaklıklara göre (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) sırayla: 200 K için $(1k+1k)$, 300 K için $(5k+10k)$, 450 K için $(5k+10k)$, 600 K için $(5k + 10k)$, 800 K için $(10k + 100k)$, 1000 K için $(5k + 80k)$, 1200 K için $(5k + 80k)$ ve 1500 K için $(5k + 80k)$. 100
- 4.21 Feynman diagramı Green fonksiyonu $G_{m\nu}^0(i\omega_n)$, $S_{l\nu} = 0$ için göstermektedir. Çift çizgiler sırasıyla, ev-sahibi Green fonksiyonu $G_{m\nu}^0(i\omega_n)$ ve safsızlık Green fonksiyonu $G_{\nu\nu}^0(i\omega_n)$ göstermektedir. Tek çizgiler hibridizasyonun ve HS alanının sıfıra eşit olduğu durum için $G_m^{00}(i\omega_n)$ Green fonksiyonunu belirtmektedir. Burada, m ev-sahibi mevkilerini ve ν safsızlık orbitallerini temsil etmektedir. 101
- 4.22 Feynman diagramı, Green fonksiyonu $G_{\nu m}^0(i\omega_n)$, $S_{l\nu} = 0$ için göstermektedir. Çift çizgiler sırasıyla, ev sahibi-safsızlık atomu Green fonksiyonunu $G_{\nu m}^0(i\omega_n)$ ve safsızlık Green fonksiyonunu $G_{\nu\nu}^0(i\omega_n)$ göstermektedir. Tek çizgiler, ev-sahibi Green fonksiyonunu $G_m^{00}(i\omega_n)$ hibridizasyonun ve HS alanının sıfıra eşit olduğu durum için temsil etmektedir. 104
- 4.23 Feynman diagramı ev-sahibi Green fonksiyonunu $G_{mm'}^0(i\omega_n)$, $S_{l\nu} = 0$ için göstermektedir. Çift çizgiler sırasıyla, ev-sahibi Green fonksiyonu $G_{mm'}^0(i\omega_n)$ ve safsızlık-ev sahibi Green fonksiyonu $G_{\nu m'}^0(i\omega_n)$ göstermektedir. Tek çizgi, hibridizasyonun ve HS alanının sıfıra eşit oldu durum için ev-sahibi Green fonksiyonunu $G_m^{00}(i\omega_n)$ temsil etmektedir. 105

Tablo Listesi

3.1	$3d$ orbitallerinin eV cinsinden $t_{\nu\nu'}$ (köşegen olmayan terimleri) ve $\varepsilon_{d\nu}$ (köşegen olan terimleri) değerleri	19
3.2	$3d$ orbitallerinin elektron sayıları ve enerji değerleri.	19
3.3	Alfa spin orbitali için $3d$ orbitallerinin eV cinsinden $t_{\nu\nu'}$ (köşegen olmayan terimleri) ve $\varepsilon_{d\nu}$ (köşegen olan terimleri) değerleri	36
3.4	Beta spin orbitali için $3d$ orbitallerinin eV cinsinden $t_{\nu\nu'}$ (köşegen olmayan terimleri) ve $\varepsilon_{d\nu}$ (köşegen olan terimleri) değerleri	37
3.5	Alfa spin orbitali için $3d$ orbitallerinin elektron sayıları ve enerji değerleri.	37
3.6	Beta spin orbitali için $3d$ orbitallerinin elektron sayıları ve enerji değerleri.	37
3.7	Alfa ve beta spin için $3d$ orbitallerinin elektron sayıları arasındaki fark manyetizasyon değerini verir.	38
4.1	Kobalt $3d$ orbitallerinin elektron sayıları için QMC, DFT ve LSDA sonuçları.	109
4.2	Kobalt $3d$ orbitallerinin etkin manyetik moment değerleri için QMC, DFT ve LSDA sonuçları	109
4.3	Yarıiletken yasak enerji aralığı Δ değeri için QMC, DFT ve LSDA sonuçları	109

Özet

Kuantum çok-tanecik fiziğinin sayısal yöntemlerinin uygulandığı bu proje iki bağımsız kısımdan oluşmaktadır.

Birinci kısımda $d(x^2 - y^2)$ -simetrikli yüksek-sıcaklık süperiletkenliği Hubbard modeli çerçevesinde kuantum Monte Carlo simülasyonları kullanarak incelenmiştir. Burada bir merdiven örgü üzerine yerleştirilmiş olan Hubbard modeli için $d(x^2 - y^2)$ -simetrikli süperiletkenliğin gücü incelenmiştir. Özellikle de Cooper eşleşmesini sağlayan potansiyelin sıcaklık, elektron yoğunluğu, fermiyonların momentum ve enerjisinin fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmalar Cooper eşleşmesini sağlayan potansiyelin çok kuvvetli olabileceğini, ve ayrıca bu potansiyelin kuvvetinin de model parametrelerine ve Cooper çiftinin göreceli momentum ve enerjisine hassas bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Kuantum Monte Carlo simülasyonlarında karşılaşılan "işaret problemi" de burada incelenmiş ve $d(x^2 - y^2)$ -simetrikli Cooper çiftini oluşturan potansiyelin en kuvvetli olduğu zaman "işaret probleminin" de en kötü olduğu bulunmuştur. Bunlar determinantal kuantum Monte Carlo simülasyonlarında karşılaşılan "işaret probleminin" fermiyonlar arasındaki etkileşmenin çok kuvvetlenmesinden kaynaklanabileceğini önermektedir.

Projenin ikinci kısmında manyetik yarıiletkenlerin elektronik özellikleri incelenmiştir. Burada (Ga,Mn)As veya (Zn,Mn)O gibi alışılmış manyetik yarıiletkenler yerine yine manyetik yarıiletken özellik taşıyan metaloproteinleri çalışmayı seçtik. Bunun sebebi metaloproteinler üzerine bu tür çalışmaların daha önce yapılmamış olması ve bu sahadaki çalışmaların gelecekte daha geniş etkisinin olabileceğindedir. Metaloproteinler $3d$ geçiş-elementi atomu içeren, ve yarıiletkenlerde olduğu gibi yasak enerji aralığına sahip organik moleküllerdir. Kuantum mekaniği açısından düşünüldüğünde, metaloproteinlerin yapısı (Ga,Mn)As gibi inorganik malzemelerin yapısına çok benzerdir, ve bu iki grup malzemedeki elektronların özellikleri Anderson modeli çerçevesinde incelenebilir.

Biz metaloproteinlere örnek olarak çalışmalarımızda 181 atom içeren vitamin B₁₂ (cyanocobalamine C₆₃H₈₈CoN₁₄O₁₄P) molekülünü inceledik. Buradaki Co atomu Anderson modelindeki manyetik safsızlık atomuna denk gelmektedir, molekülün diğer kısımları ise Anderson modelindeki ev-sahibi kısmın rolünü alır. Anderson modelini oluşturmak için yoğunluk fonksiyoneli kuramını kullanarak çok-orbitalli Anderson modelinin safsızlık atomu

ve ev-sahibi enerji seviyeleri ile bunlar arasındaki hibridizasyon parametrelerini hesapladık. Böylece oluşturulmuş etkin çok-orbitalli Anderson modelinin çözümüne ise kuantum Monte Carlo simülasyonları yaparak ulaştık. Bu sayede Co($3d$) orbitallerindeki elektron sayılarını ve orbitaller arasındaki manyetik korelasyonları hesapladık.

Bu hesaplar bize kobaltın $3d$ orbitallerinde aynı anda iki elektron bulunamayacağını ve elektron konfigürasyonunun $3d^7$ yerine $3d^5$ olacağını önermekte. Her $3d$ orbitalinin elektron sayısının bir civarında olmasına rağmen düşük sıcaklıklarda toplam manyetik momentin tam polarize olmuş değerinden daha düşük olduğunu ve bunun da $3d$ orbitallerinin arasındaki antiferromanyetik korelasyonlardan kaynaklandığını bulduk. Bu projede sırasında yürütülen kuantum Monte Carlo simülasyonları, kobalt atomunun $3d$ orbitallerinde elektron sayısının, yasak enerji aralığının ve manyetik durumun lokal Coulomb etkileşmesi U 'ya bağlı olduğunu göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELEER: Yüksek-sıcaklık süperiletkenleri, $d(x^2 - y^2)$ simetrikli süperiletkenlik, Hubbard modeli, manyetik yarıiletkenler, metaloproteinler, Anderson modeli, kuantum Monte Carlo

Abstract

This project which utilizes the numerical techniques of quantum many-body physics consists of two independent parts.

In the first part, high-temperature $d(x^2 - y^2)$ -wave superconductivity has been investigated within the framework of the Hubbard model by using quantum Monte Carlo simulations. Here, the strength of $d(x^2 - y^2)$ -wave superconductivity has been investigated for the Hubbard model a ladder type of lattice structure. In particular, the temperature, the electron density, the fermion momentum and energy dependence of the particle-particle interaction in the Cooper channel have been studied. These calculations have shown that the pairing interaction can be very strong and that the magnitude of this interaction depends sensitively on the model parameters and the momentum and energy of the individual fermions. The "sign problem" which is encountered in the QMC simulations of the Hubbard model has been also studied here, and it has been found that when the pairing interaction is strongest, the "sign problem" is the worst. These suggest that the "sign problem" in the determinantal QMC simulations might originate from the interaction between the fermions becoming very strong.

In the second part of the project, the electronic properties of the magnetic semiconductors have been investigated. Here, instead of working on ordinary magnetic semiconductors such as (Ga,Mn)As or (Zn,Mn)O, we have chosen to work on metalloproteins which also exhibit magnetic semiconducting properties. The reason for this is that there have been no previous studies of this kind of metalloproteins and, in addition, works in this new field may have wide impact in the future. Metalloproteins are organic molecules which contain $3d$ transition metal atoms and have semiconducting energy gap. Quantum mechanically, the electronic structure of metalloproteins is similar to the structure of inorganic materials such as (Ga,Mn)As. The electronic properties of these two kinds of materials can be investigated within the framework of the Anderson model. As an example for metalloproteins we have studied the vitamin B₁₂ (cyanocobalamine C₆₃H₈₈CoN₁₄O₁₄P) molecule which contains 181 atoms. The cobalt atom here corresponds to the magnetic impurity atom in the Anderson model, while the rest of the molecule can be considered as the host part of the Anderson model. In order to construct the Anderson model, we have used the density functional theory and calculated the impurity and the host energy levels as well as the hybridization matrix

elements among these. The effective multi-orbital Anderson model which has been constructed this way has been solved by using quantum Monte Carlo simulations. In particular, we have calculated the occupation numbers of the Co($3d$) orbitals and the interorbital magnetic correlations.

The QMC calculations suggest that the Co($3d$) orbitals will not be doubly occupied and the electronic configuration will be $3d^5$ instead of $3d^7$. We have also found out that, even though each Co($3d$) orbital is nearly singly occupied, the total Co magnetic moment is less than the fully polarized value. This arises from the inter-orbital antiferromagnetic correlations which develop at low temperatures.

The quantum Monte Carlo simulations which have been performed in this project have shown that the occupation number of Co($3d$) orbitals, the value of the semiconducting energy gap, and the nature of the correlations depend on the local Coulomb interaction U of the Co($3d$) orbitals.

KEYWORDS: High-temperature superconductors, $d(x^2 - y^2)$ -wave superconductivity, Hubbard model, dilute magnetic semiconductors (DMS), metalloproteins, Anderson model, quantum Monte Carlo

Bölüm 1

Genel Giriş

Kuantum çok-tanecik fiziğinin sayısal yöntemlerinin uygulandığı bu proje iki bağımsız kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda $d(x^2-y^2)$ -simetrikli yüksek-sıcaklık süperiletkenliği Hubbard modeli çerçevesinde kuantum Monte Carlo simülasyonları kullanılarak incelenmiştir. Projenin ikinci kısmında ise manyetik yarıiletken özellikler gösteren metaloproteinler, yoğunluk fonksiyoneli kuramı (Density Functional Theory, DFT) ve kuantum Monte Carlo (Quantum Monte Carlo, QMC) yöntemini kullanarak incelenmiştir.

1.1 $d(x^2-y^2)$ simetrikli süperiletkenliğin merdiven-örgülü Hubbard modeli çerçevesinde kuantum Monte Carlo simülasyonlarıyla incelenmesi

Burada bir merdiven örgü üzerine yerleştirilmiş olan Hubbard modeli için $d(x^2-y^2)$ -simetrikli süperiletkenliğin gücü incelenmiştir. Özellikle de Cooper eşleşmesini sağlayan potansiyelin sıcaklık, elektron yoğunluğu, fermiyonların momentum ve enerjisinin fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Bu hesapların sonuçları makale olarak yayınlanmıştır (BULUT, 2012) ve aşağıda Bölüm 2'de özetlenmektedir. Bu hesapların sonuçları Cooper eşleşmesini sağlayan potansiyelin çok kuvvetli olabileceğini, ve ayrıca bu potansiyelin kuvvetinin de model parametrelerine ve Cooper çiftinin göreceli momentum ve enerjisine hassas bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Kuantum Monte Carlo simülasyonlarında karşılaşılan "işaret problemi" de burada incelenmiş ve $d(x^2-y^2)$ -simetrikli Cooper çiftini oluşturan potansiyelin en kuvvetli olduğu zaman "işaret probleminin" de en kötü olduğu bulunmuştur. Bunlar determinantal kuantum Monte Carlo simülasyonlarında karşılaşılan "işaret probleminin" fermiyonlar arasındaki etkileşmenin çok kuvvetlenmesinden kaynaklanabileceğini önermektedir. Hubbard modelinin simülasyonları için Blankenbelder, Scalapino ve Sugar tarafından geliştirilmiş olan determinantal kuantum

Monte Carlo algoritması kullanılmıştır.

1.2 Metaloproteinlerin elektronik özelliklerinin birleştirilmiş DFT+QMC yöntemiyle incelenmesi

Projenin ikinci kısmında manyetik yarıiletkenlerin elektronik özellikleri incelenmiştir. Burada (Ga,Mn)As veya (Zn,Mn)O gibi alışılmış manyetik yarıiletkenler yerine yine manyetik yarıiletken özellik taşıyan metaloproteinleri çalışmayı seçtik. Bunun sebebi metaloproteinler üzerine bu tür çalışmaların daha önce yapılmamış olması ve bu sahadaki çalışmaların gelecekte daha geniş etkisinin olabileceğindedir. Metaloproteinler $3d$ geçiş-elementi atomu içeren, ve yarıiletkenlerde olduğu gibi yasak enerji aralığına sahip organik moleküllerdir. Kuantum mekaniği açısından düşünüldüğünde, metaloproteinlerin yapısı (Ga,Mn)As gibi inorganik malzemelerin yapısına çok benzerdir, ve bu iki grup malzemedeki elektronların özellikleri Anderson modeli çerçevesinde incelenebilir.

Biz metaloproteinlere örnek olarak çalışmalarımızda 181 atom içeren vitamin B₁₂ (cyanocobalamine C₆₃H₈₈CoN₁₄O₁₄P) molekülünü inceledik. Buradaki Co atomu Anderson modelindeki manyetik safsızlık atomuna denk gelmektedir, molekülün diğer kısımları ise Anderson modelindeki ev-sahibi kısmın rolünü alır. Anderson modelini oluşturmak için yoğunluk fonksiyoneli kuramını kullanarak çok-orbitalli Anderson modelinin safsızlık atomu ve ev-sahibi enerji seviyeleri ile bunlar arasındaki hibridizasyon parametrelerini hesapladık. Böylece vitamin B₁₂'nin elektronik yapısı etkin çok-orbitalli Anderson modeline eşlendi. Bu amaçla yapılmış olan DFT hesaplarının sonuçları makale olarak yazım aşamasındadır (KANDEMİR) ve bu çalışmalar aşağıda Bölüm 3.1-3.6'da özetlenmektedir. Bölüm 3.7'de ayrıca lokal spin yoğunluk yakınlaştırması (local spin density approximation, LSDA) sonuçları da verilmektedir.

Böylece oluşturulmuş etkin çok-orbitalli Anderson modelinin çözümüne ise kuantum Monte Carlo simülasyonları yaparak ulaştık. Burada kuantum Monte Carlo simülasyonları gerçekleştirmek için, Hirsch ve Fye tarafından (HIRSCH 1986) tek-orbitalli Anderson modeli için geliştirilmiş olan algoritmayı çok-orbitalli duruma uyarladık. Bu çalışmaların sonuçları makale olarak yazım aşamasındadır (MAYDA) ve aşağıda Bölüm 4 ve 5'de özetlenmektedir.

Bu şekilde QMC simülasyonlarını kullanarak Co($3d$) orbitallerindeki elektron sayılarını ve orbitaller arasındaki manyetik korelasyonları hesapladık. Bu hesaplar bize kobaltın $3d$ orbitallerinde aynı anda iki elektron bulunamayacağını ve elektron konfigürasyonunun $3d^7$ yerine $3d^5$ olacağını önermekte. Her $3d$ orbitalinin elektron sayısının bir civarında olmasına rağmen düşük sıcaklıklarda toplam manyetik momentin tam polarize olmuş değerinden daha

düşük olduğunu ve bunun da $3d$ orbitallerinin arasındaki antiferromanyetik korelasyonlardan kaynaklandığını bulduk. Bu projede sırasında yürütülen kuantum Monte Carlo simülasyonları, kobalt atomunun $3d$ orbitallerinde elektron sayısının, yasak enerji aralığının ve manyetik durumun lokal Coulomb etkileşmesi U 'ya bağlı olduğunu göstermektedir.

Bölüm 2

Hubbard modelinde $d(x^2 - y^2)$ süperiletkenlik korelasyonları

2.1 $d(x^2 - y^2)$ simetrlili süperiletkenliğin merdiven-örgülü Hubbard modeli çerçevesinde kuantum Monte Carlo simülasyonlarıyla incelenmesi

Bu bölümde bir merdiven örgü üzerine yerleştirilmiş olan Hubbard modeli için $d(x^2 - y^2)$ -simetrlili süperiletkenliğin gücü QMC simülasyonları ile incelenmiştir. Bu hesaplar için merdiven türü örgünün seçilmesinin sebebi, merdiven örgünün QMC hesapları için uygun olmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle de Cooper eşleşmesini sağlayan potansiyelin sıcaklık, elektron yoğunluğu, fermiyonların momentum ve enerjisinin fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Hubbard modelinin simülasyonları için Blankenbecler, Scalapino ve Sugar tarafından geliştirilmiş olan determinantal kuantum Monte Carlo algoritması kullanılmıştır. Bu hesaplar aşağıda Bölüm 2.2'de özetlenmektedir. Bu hesapların sonuçları Hubbard merdiveninde Cooper eşleşmesini sağlayan potansiyelin çok kuvvetli olabileceğini göstermiştir.

Kuantum Monte Carlo simülasyonlarında karşılaşılan "işaret problemi" de burada incelenmiş ve $d(x^2 - y^2)$ -simetrlili Cooper çiftini oluşturan potansiyelin en kuvvetli olduğu zaman "işaret probleminin" de en kötü olduğu bulunmuştur. Bu çalışmalar Bölüm 2.3'de özetlenmektedir. Burada ulaşılan sonuçlar, determinantal kuantum Monte Carlo simülasyonlarında karşılaşılan "işaret probleminin" fermiyonlar arasındaki etkileşmenin çok kuvvetlenmesinden kaynaklanabileceğini önermektedir.

Bu bölümde kısaca özetlenen hesapların sonuçları makale olarak yayınlanmıştır (BULUT, 2012).

2.2 Hubbard merdiveni ve elektronlar arasındaki eşleşme potansiyeli

Merdiven örgü üzerine yerleştirilmiş olan Hubbard modeli aşağıdaki denklem ile tanımlanır.

$$H = -t \sum_{i,\lambda,\sigma} (c_{i,\lambda,\sigma}^\dagger c_{i+1,\lambda,\sigma} + \text{h.c.}) - t_\perp \sum_{i,\sigma} (c_{i,1,\sigma}^\dagger c_{i,2,\sigma} + \text{h.c.}) \quad (2.1)$$

$$+ U \sum_{i,\lambda} n_{i,\lambda,\uparrow} n_{i,\lambda,\downarrow} - \mu \sum_{i,\lambda,\sigma} n_{i,\lambda,\sigma}.$$

Burada t ve t_\perp merdiven boyunca ve dikine atlama matris elemanlarıdır, U local Coulomb potansiyelidir, ve μ ise kimyasal potansiyeldir. Ayrıca, c^\dagger elektron yaratma operatörüdür ve $n = c^\dagger c$.

Fermiyonlar arasındaki Cooper eşleşme potansiyelinin gücünü hesaplayabilmek için ilk önce iki fermiyon için Matsubara zamanı τ ve koordinata bağlı korelasyon fonksiyonu Λ 'yı QMC ile hesapladık,

$$\Lambda(x_4, x_3 | x_1, x_2) = -\langle T_\tau c_\uparrow(x_4) c_\downarrow(x_3) c_\downarrow^\dagger(x_2) c_\uparrow^\dagger(x_1) \rangle. \quad (2.2)$$

Burada $x_i = (\mathbf{x}_i, \tau_i)$. Bu korelasyon fonksiyonunun zaman ve koordinata göre Fourier transformasyonunu alarak Cooper kanalındaki eşleşme potansiyeli Γ 'yi elde ettik,

$$\Lambda(p', k' | p, k) = -\delta_{pp'} \delta_{kk'} G_\uparrow(p) G_\downarrow(k) \quad (2.3)$$

$$+ \frac{T}{N} \delta_{k', p+k-p'} G_\uparrow(p') G_\downarrow(k') \Gamma(p', k' | p, k) G_\uparrow(p) G_\downarrow(k). \quad (2.4)$$

Burada G , tek-fermion Green fonksiyonudur,

$$G(\mathbf{p}, \tau) = -\langle T_\tau c_{\mathbf{p}\sigma}(\tau) c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger(0) \rangle. \quad (2.5)$$

Bir sonraki aşamada, $d(x^2 - y^2)$ simetrlili süperiletkenlik korelasyonlarının gücünü belirlemek için Bethe-Salpeter denklemini Cooper kanalında çözdük,

$$\frac{\lambda_\alpha}{1 - \lambda_\alpha} \phi_\alpha(p) = -\frac{T}{N} \sum_{p'} \Gamma(p|p') |G(p')|^2 \phi_\alpha(p'). \quad (2.6)$$

Sıcaklık azaltılırken, en büyük eşdeğer λ_{max} , 1'e ulaştığında, sistem normal fazdan süperiletken faza geçiş yapar. Dolayısıyla λ_{max} , sistemdeki süperiletkenlik korelasyonlarının gücünü hassas bir şekilde belirler.

Bu çalışmada ek olarak tek-elektron spektrumu

$$A(\mathbf{p}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{p}, i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta), \quad (2.7)$$

ve manyetik alınganlık $\chi(\mathbf{q}, i\omega_m)$,

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_m) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m \tau} \langle m_{\mathbf{q}}^-(\tau) m_{\mathbf{q}}^+(0) \rangle, \quad (2.8)$$

da QMC yöntemiyle hesaplanmış ve analiz edilmiştir. Burada $m_{\mathbf{q}}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{p}\downarrow}$, ve $m_{\mathbf{q}}^- = (m_{\mathbf{q}}^+)^\dagger$. Burada anlatılan korelasyon fonksiyonları için elde edilen QMC sonuçları bir makale olarak yayınlanmıştır (BULUT, 2012).

2.3 QMC işaret problemi

QMC simülasyonlarında ölçümler Hubbard-Stratonovich spin konfigürasyonları üzerinden ortalama alınarak yapılmaktadır. Örneğin, dağılım fonksiyonu $Z = \text{Tr } e^{-\beta H}$,

$$Z = \sum_{\{S_{i\ell}\}} \det M^\uparrow(\{S_{i\ell}\}) \det M^\downarrow(\{S_{i\ell}\}), \quad (2.9)$$

tarafından verilir. Burada $M^\sigma(\{S_{i\ell}\})$ 'lar spinlere bağımlı fermiyon determinantlarıdır.

Hubbard-Stratonovich spin konfigürasyonlarının değerine bağlı olarak, fermiyon determinantlarının işareti $\text{sign}(\{S_{i\ell}\})$ negatif olabilir. Burada, ortalama işaret değeri,

$$\langle \text{sign} \rangle = \frac{\sum_{\{S_{i\ell}\}} \text{sign}(\{S_{i\ell}\}) |\det M^\uparrow(\{S_{i\ell}\}) \det M^\downarrow(\{S_{i\ell}\})|}{\sum_{\{S_{i\ell}\}} |\det M^\uparrow(\{S_{i\ell}\}) \det M^\downarrow(\{S_{i\ell}\})|}, \quad (2.10)$$

QMC simülasyonları ile ulaşılabilecek en düşük sıcaklığı belirler. Aslında, QMC simülasyonlarını sınırlayan tek şey işaret problemidir.

Süperiletkenlik korelasyonları hesaplanırken, $\langle \text{sign} \rangle$ da beraberinde hesaplanmış, ve bunların arasında kuvvetli bir bağlantı olduğu bulunmuştur. Öyle ki, λ_{max} ve Γ en yüksek değerleri aldığı anda, $\langle \text{sign} \rangle$ en düşük değerini alır. Bu sonuçlar "QMC işaret probleminin", kuvvetli elektron korelasyonlarından kaynaklanabileceğini göstermektedir. Belki bu ipucunu takip ederek "işaret problemi" etkisiz hale getirilebilir.

Bölüm 3

Metaloproteinlerin elektronik yapısının DFT metodunu kullanarak çok-orbitalli Anderson modeline eşlenmesi

3.1 Giriş

Vitamin B₁₂, cyanocobalamin (kimyasal formülü: C₆₃H₈₈CoN₁₄O₁₄P) olarak da bilinen ((JENSEN, 2001), (KURMAEV, 2003)), moleküler dalga fonksiyonlarını ve enerjisini belirlemek için vitamin B₁₂'nin yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) çalışması gerçekleştirilmiştir. DFT hesaplamasından elde edilen dalga fonksiyonları Anderson safsızlık atomu Hamiltonyenini (HALDANE ve ANDERSON, 1976) oluşturmak için kullanılacaktır.

((OUYANG, 2004), (KOZLOWSKI, 2011), (OUYANG, 2003), (GRUBER, 2001), (TIELEMAN, 2006), (KOZLOWSKI ve ANDRUNIOW, 2001), ve (BRUNOLD, 2003)) bu makalelerde vitamin B₁₂'nin cobalamine başka *R* grupları bağlanmış yapıları incelemişler. *R* grubu CN olursa cyanocobalamin (CNCbl: vitamin B₁₂), methyl olursa methylcobalamin (MeCbl) ya da adenosyl olursa adenosylcobalamin (AdoCbl: koenzim B₁₂) olur ((KOZLOWSKI ve ROVIRA, 2007), (KOZLOWSKI ve ZGIERSKI, 2004), (KOZLOWSKI ve ANDRUNIOW, 2000)). MeCbl ve AdoCbl yapıları biyolojik olarak aktifken CNCbl biyolojik olarak aktif değildir (OUYANG, 2004). Makalelerin her birinde bu yapılar için DFT'ye dayanan Gaussian programını kullanarak çeşitli baz setleri ve metotlar genellikle B3LYP ile hesaplar yapmışlardır.

Cyanocobalaminin içinde bulunan, korrin halkasında kobalt atomu 4 tane nitrojen atomları ile çevrelenmiştir, ve ayrıca korrin düzleminin dışında bulunan CN ve nükleotid grupları kobalt atomuna bağlıdır. Kobalt atomu, atom numarası 27 olan, kısmi olarak dolu 3*d* orbitallarını içerdiği için Anderson modelinde safsızlık atomu olarak davranacaktır. DFT hesaplamaları dahilinde Gaussian 09 (FRISCH, 2009) lisanslı programını kullanarak moleküler

dalga fonksiyonlarını Gaussian cinsi atomik orbitallerinin lineer kombinasyonu olarak ve buna uyumlu olan enerji özdeğerleri elde edilmiştir. Anderson modeli eşleşmesinde, Hamiltonyeni bir kısmı sadece kobalt atomunun $3d$ orbitallerini içeren, diğer bir kısmı kobalt atomunun $3d$ orbitallerinin dışında kalan tüm orbitalleri içeren ve son kısım ise kobalt atomunun $3d$ orbitalleri ile geriye kalan atomik orbitallerin eşleşmesini tanımlayan bölümler olarak 3 bölüme ayıracağız. Bu yüzden, her bir moleküler orbital

$$|\psi_n\rangle = \sum_{\nu=1}^5 \beta_{n\nu} |d_\nu\rangle + \sum_{i=1}^{N-5} \beta_{ni} |\phi_i\rangle \quad (3.1)$$

bu şekilde yazılır. Denklemden β_{ni} moleküler orbital katsayıları, $|d_\nu\rangle$ safsızlık atomunun dik atomik orbitali, ve $|\phi_i\rangle$ ev-sahibinin dik atomik orbitalidir. Burada, n moleküler dalga fonksiyonlarının indeksi, ν kobalt atomunun $3d$ orbitallerinin indeksi, i ise ev-sahibinin atomik orbitallerinin indeksi olarak ifade edilir. Tek-parçacıklı Hamiltonyeni

$$H = \sum_{n=1}^N E_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|. \quad (3.2)$$

şekilde yazabiliriz. Bu Hamiltonyeni Denklem (3.1) kullanılarak ifade edilmiştir.

$$\begin{aligned} H &= \sum_{n=1}^N E_n \left(\sum_{i=1}^{N-5} \sum_{j=1}^{N-5} \beta_{ni} \beta_{nj}^* \right) |\phi_i\rangle \langle \phi_j| + \\ &+ \sum_{n=1}^N E_n \left(\sum_{\nu=1}^5 \sum_{i=1}^{N-5} \beta_{n\nu} \beta_{ni}^* |d_\nu\rangle \langle \phi_i| + h.c. \right) + \\ &+ \sum_{\nu, \nu'=1}^5 \left(\sum_{n=1}^N E_n \beta_{n\nu} \beta_{n\nu'}^* \right) |d_\nu\rangle \langle d_{\nu'}|. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Böylece, bu Hamiltonyeni aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H = H_0 + H_{hyb} + H_{d0}. \quad (3.4)$$

Buradaki terimler

$$H_0 = \sum_{i,j=1}^{N-5} M_{ij} |\phi_i\rangle \langle \phi_j| \quad (3.5)$$

$$H_{hyb} = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{i=1}^{N-5} M_{\nu i} |d_\nu\rangle \langle \phi_i| + h.c. \quad (3.6)$$

$$H_{d0} = \sum_{\nu, \nu'=1}^5 M_{\nu \nu'} |d_\nu\rangle \langle d_{\nu'}|. \quad (3.7)$$

Ayrıca,

$$M_{\ell\ell'} = \sum_{n=1}^N E_n \beta_{n\ell} \beta_{n\ell'}^* \quad \text{için } 1 \leq \ell, \ell' \leq N. \quad (3.8)$$

Burada, H_0 ev-sahibinin Hamiltonyenidir, H_{hyb} ev-sahibi ile $3d$ orbitalleri arasındaki hibridizasyon terimi olarak tanımlanan kısımdır, ve H_{do} ise $3d$ orbitalleri için Hamiltonyenidir. Ayrıca doğal bağ orbitalleri (NBO) hesaplamaları Gaussian 09 (FRISCH, 2009) programına ekli olan NBO 3.1 versiyonlu programını (GLENDENING, 1998) kullanılarak gerçekleştirilir. NBO programı (GLENDENING, 1998) sayesinde moleküler orbital katsayılarını hem atomik orbital (AOMO) bazında hem de dik olan atomik orbital (NAOMO) bazında hesaplanmıştır. NAO ile ilgili ayrıntılar Kısım 3.5'te açıklanmıştır. Moleküler orbitallerinin dikliği NAO bazında aşağıdaki denklem

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (3.9)$$

ile gösterilir. Sonuç olarak, $|\phi_i\rangle$ 'ler NAOMO için ortonormal baz seti olarak verilmiştir.

3.2 Ev sahibi için H_0 'ın hesaplaması

Bu dönüşüm sonrası, H_0 aşağıdaki gibi olur.

$$H_0 = \sum_{i,j=1}^{N-5} M_{ij} |\phi_i\rangle \langle \phi_j| \quad (3.10)$$

Ayrıca, H_0 şu şekilde de yazılabilir.

$$H_0 = \sum_{i,j=1}^{N-5} h_{ij} |\phi_i\rangle \langle \phi_j|. \quad (3.11)$$

Aşağıdaki adımda, \underline{h} matrisini köşegenleştirebiliriz ve

$$H_0 = \sum_{m=1}^{N-5} \varepsilon_m |u_m\rangle \langle u_m| \quad (3.12)$$

buradan ε_m ve u_m sırasıyla \underline{h} matrisinin özdeğerlerini ve öz durumlarını elde ederiz.

3.3 Hibridizasyon H_{hyb} teriminin hesaplaması

Denklem (3.12)'de verilen \underline{u} matrisinin herhangi bir i 'nci sütunu ev-sahibi Hamiltonyenin i 'nci öz durumuna karşılık gelir, burada $i = 1, 2, \dots, N - 5$.

\underline{u} matris elementleri ev-sahibi atomik orbitallerinin köşegenleşmiş öz durumlarının katsayılarıdır.

$$\underline{u} = \begin{bmatrix} u_{11} & \dots & u_{N-5,1} \\ u_{12} & \dots & u_{N-5,1} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ u_{1,N-5} & \dots & u_{N-5,N-5} \end{bmatrix}$$

Kısım 3.2 H_0 için, \underline{u} matrisini elde etmiştik. Bundan dolayı, $\left[\underline{f} \right]_{(N-5) \times (N-5)}$ matrisi $\underline{f} = \underline{u}$ matrisine karşılık gelir. Böylece, H_{hyb} terimi

$$H_{hyb} = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{m=1}^{N-5} \left[\left(\sum_{i=1}^{N-5} M_{\nu i} f_{im} \right) |d_{\nu}\rangle \langle u_m| + h.c. \right] \quad (3.13)$$

hale gelir. \underline{V} matrisi

$$V_{\nu m} \equiv \sum_{i=1}^{N-5} M_{\nu i} f_{im} \quad (3.14)$$

bu şekilde ifade edilir ve denklemdaki $M_{\nu i}$ Fock matrisinin hibridizasyon kısmıdır. Bu matrisleri aşağıdaki gibi ifade edebiliriz

$$\left[\underline{V} \right]_{5 \times (N-5)} = \left[\underline{M} \right]_{5 \times (N-5)} \cdot \left[\underline{f} \right]_{(N-5) \times (N-5)}$$

ve burada safsızlık atomu NAO'ları ve ev-sahibi Hamiltonyenin öz durumları arasındaki matris çarpımı şeklinde hibridizasyon matris elemanı elde edildiğini gösterdik. Sonuç olarak, aşağıdaki denklemi elde ettik.

$$H_{hyb} = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{m=1}^{N-5} \left(V_{\nu m} |d_{\nu}\rangle \langle u_m| + h.c. \right). \quad (3.15)$$

3.4 Hamiltonyenin ikinci kuantumlanması

H 'nin ilk formu Denk.(3.4) tarafından verilir.

$$H = H_0 + H_{hyb} + H_{d0}$$

Buradaki terimler

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{i,j=1}^{N-5} M_{ij} |\phi_i\rangle \langle \phi_j| \\ H_{hyb} &= \sum_{\nu=1}^5 \sum_{i=1}^{N-5} M_{\nu i} |d_{\nu}\rangle \langle \phi_i| + h.c. \\ H_{d0} &= \sum_{\nu,\nu'=1}^5 M_{\nu\nu'} |d_{\nu}\rangle \langle d_{\nu'}|. \end{aligned}$$

şeklinde yazılır.

Kısım 3.2, gördüğümüz üzere H_0 'yu

$$H_0 = \sum_{m=1}^{N-5} \varepsilon_m |u_m\rangle \langle u_m| . \quad (3.16)$$

şeklinde yazabiliriz. Ayrıca Kısım 3.3'ten, aşağıdaki forma sahip oluruz.

$$H_{hyb} = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{m=1}^{N-5} (V_{\nu m} |d_\nu\rangle \langle u_m| + h.c.) . \quad (3.17)$$

Ek olarak, H_{d0}

$$H_{d0} = \sum_{\nu, \nu'=1}^5 M_{\nu\nu'} |d_\nu\rangle \langle d_{\nu'}|$$

olur. Denklemi bu şekilde

$$H_{d0} = \sum_{\nu=1}^5 \varepsilon_{d\nu} |d_\nu\rangle \langle d_\nu| + \sum_{\nu \neq \nu'}^5 (t_{\nu\nu'} |d_\nu\rangle \langle d_{\nu'}| + h.c.) \quad (3.18)$$

yazabiliriz ve denklemdeki $\varepsilon_{d\nu}$ ve $t_{\nu\nu'}$ terimler

$$\varepsilon_{d\nu} = M_{\nu\nu} , \text{ ve } t_{\nu\nu'} = M_{\nu\nu'}$$

böyle tanımlanır.

Bu sonuçlardan sonra, Hamiltonyenin ikinci kuantumlanma formunu aşağıdaki gibi elde edebiliriz.

$$H = H_0 + H_{hyb} + H_{d0}$$

burada denklem ayrıntılı yazılırsa

$$H_0 = \sum_{\sigma} \sum_{m=1}^{N-5} \varepsilon_m c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \quad (3.19)$$

$$H_{hyb} = \sum_{\sigma} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{m=1}^{N-5} (V_{\nu m} d_{\nu\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + h.c.) \quad (3.20)$$

$$H_{d0} = \sum_{\sigma} \sum_{\nu=1}^5 \varepsilon_{d\nu} d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + \sum_{\sigma} \sum_{\nu \neq \nu'}^5 (t_{\nu\nu'} d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu'\sigma} + h.c.) \quad (3.21)$$

haline gelir.

3d-orbitalleri için Hubbard terimi içerdikten sonra, son Anderson modeli Hamiltonyeni \mathcal{H} elde edilir.

$$\mathcal{H} = H + H_U \quad (3.22)$$

buradaki H_U terimi

$$H_U = \sum_{\nu} U_{\nu} n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} \quad (3.23)$$

şekindedir.

Hamiltonyenin bu formunda, H_0 'ı kobalt atomunun $3d$ orbitallerini içermeyen elektronik durumlar olarak tanımlanabilir.

Ayrıca H_{d0} Hamiltonyeni, $3d$ orbitalleri arasındaki etkili atlama terimlerine sahiptir. Böylece, bu Hamiltonyen parçası sadece $3d$ orbitallerini içerir. $H_{d0} + H_U$ Hamiltonyenleri ise, etkin 5-konumlu bir Hubbard modeli olarak düşünülebilir. Bu bakış açısıyla, toplam Hamiltonyen \mathcal{H} , H_0 Hamiltonyeni tarafından tanımlanan etkin bir ev-sahibi içine gömülü 5-konumlu Hubbard modeli olarak düşünülebilir.

3.5 NAO doğal atomik orbitaller

Molekül içindeki atomik orbitallerin şekillerini tanımlamak ve atomlar arasındaki elektron yoğunluğundan moleküler bağları türetmek için Weinhold ve çalışma arkadaşları (WEINHOLD, 1988) tarafından doğal atomik orbitalleri (NAO) ve doğal bağ orbitalleri (NBO) analizlerini geliştirdiler. Makalede, NAO prosedürüne göre dik olmayan atomik orbitalleri $\{\phi_i\}$ aşağıdaki doluluk-ağırlık simetrik ortogonalleştirme (OWSO) prosedürünü kullanarak

$$T_{OWSO}\{\phi_i\} = \{\tilde{\phi}_i\} \quad , \quad \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.24)$$

dik atomik orbitalleri $\{\tilde{\phi}_i\}$ elde etmişler. Burada, dönüşüm matrisi T_{OWSO} doluluk-ağırlığını en aza indirmenin matematiksel özelliğine ve aşağıda tanımlanan denklemde dik olmayan ϕ_i ile dik olan $\tilde{\phi}_i$ arasındaki ortalama-kare sapmasına sahiptir.

$$\min\left\{\sum_i w_i \int |\tilde{\phi}_i - \phi_i|^2 d\tau\right\}. \quad (3.25)$$

Burada, ağırlık faktörü olan w_i

$$w_i = \langle \phi_i | \hat{\Gamma} | \phi_i \rangle. \quad (3.26)$$

şeklinde tanımlanır. Bu denklem dik olmayan atomik orbitallerin ϕ_i doluluğu olarak alınır ve $\hat{\Gamma}$ ise yoğunluk operatörünün köşegen olan beklenti değeri olarak tanımlanır.

3.5.1 Neden NAO'ları kullandık?

İlk hesaplarımızda, Gaussian programının varsayılan olarak verdiği moleküler orbital katsayılarını kullanmıştık. Bu moleküler orbital katsayıları atomik orbitaller cinsindedir. Diklik bağıntısının doğruluğunu üst üste binme matrisini kullanarak ispatlamıştık. Sonra, bu sonuçların $3d$ orbital katsayılarını

kullanarak, $3d$ orbitallerinin enerji değerlerini aşağıdaki denklem ile elde etmeye çalışmıştık.

$$\varepsilon_{d\nu}(N) = \sum_{n=1}^N E_n |\beta_{n\nu}|^2 \quad (3.27)$$

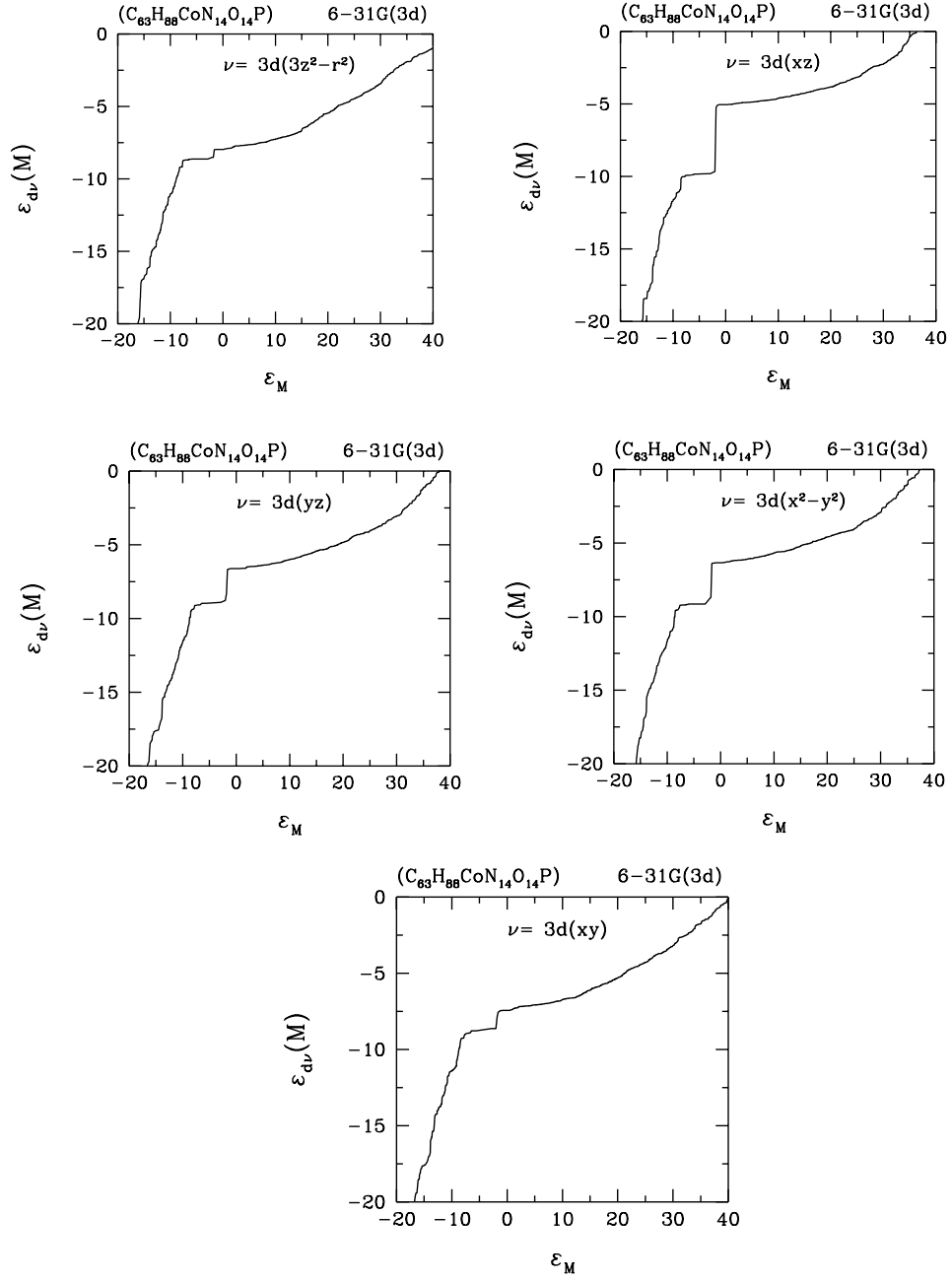
Buradaki N değeri baz fonksiyonlarının sayısıdır. Fermi seviyesinden sonraki katsayıların büyük olmasından dolayı bu denklem ile enerji değerleri büyük çıkmıştı. Ayrıca, $3d$ orbital katsayılarının mutlak karesini $|\beta_{n\nu}|^2$ ile moleküler orbitallerin enerji özdeğerlerini E_n Şekil 3.2’de çizmiştik. Şekil 3.2’deki her bir şekil de $3d$ orbitallerin bulunduğu enerji değerini gösterir. Bizi çelişkiye düşüren şekillerde bulunan son kısımların katkılarıdır. Bize bu sonuçlar mantıklı gelmemişti. Sonra, aşağıdaki denklemi kullanmaya başladık.

$$\varepsilon_{d\nu}(M) = \frac{\sum_{n=1}^M E_n |\beta_{n\nu}|^2}{\sum_{n=1}^M |\beta_{n\nu}|^2} \quad (3.28)$$

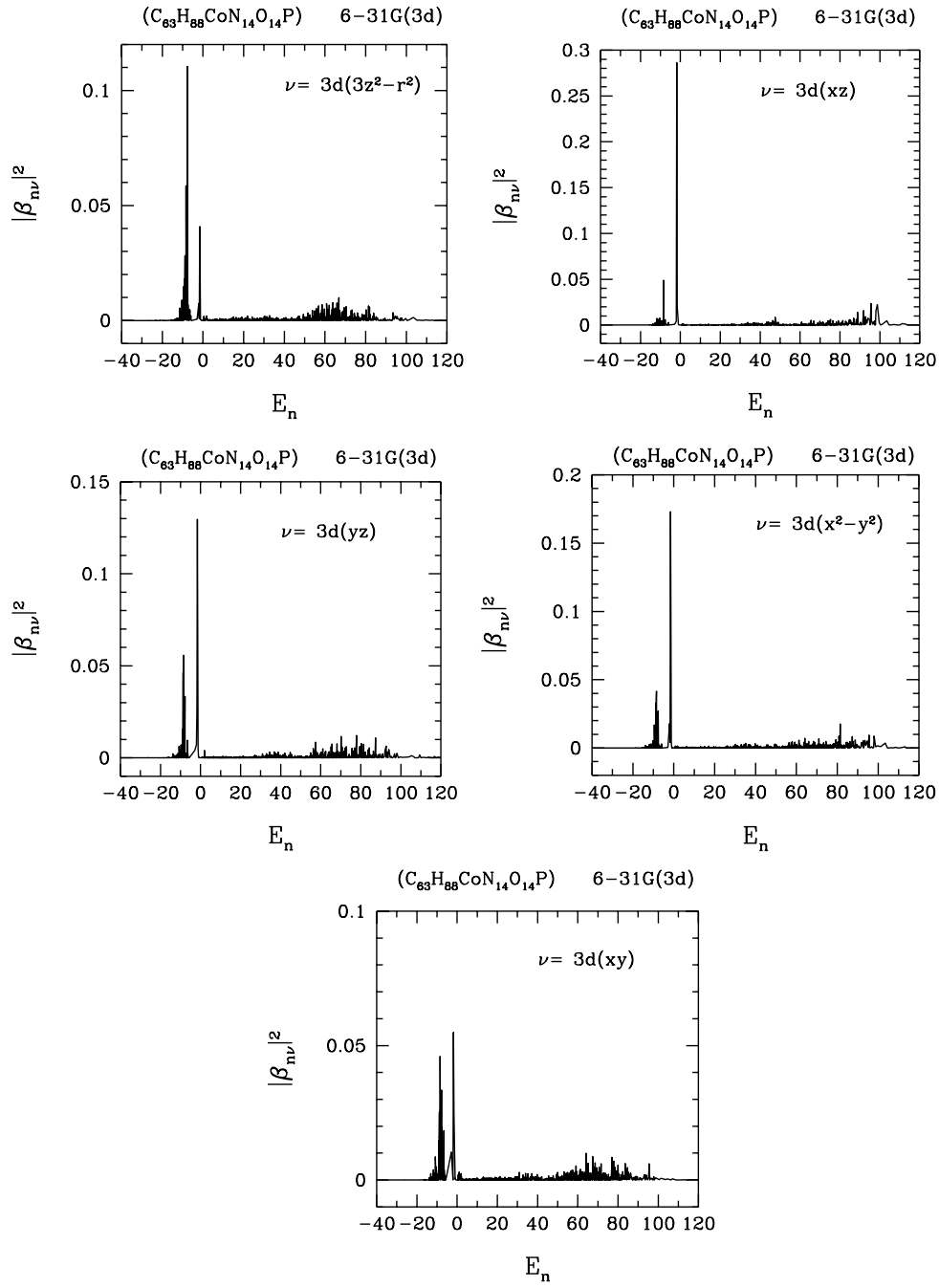
Denklemden M değeri 1’den baz fonksiyon sayısı N ’ye kadar değişiyordu. Yine sonuçlar büyük ve mantıksız çıkmıştı. O yüzden, Şekil 3.1, $\varepsilon_{d\nu}(M)$ ile ε_M ilişkisini çizip M değerini kendimiz tahmin etmiştik. Belirlediğimiz M değeriyle belirli sonuçlara ulaşmıştık, ama emin değildik. Literatür taramasından sonra Gaussian programına ekli olan NBO programı ile dik olan atomik orbitalleri ve aynı zamanda $3d$ orbital enerjilerini doğrudan hesaplayan yöntemi bulduk. NBO programı, bu katsayıları ve enerji değerlerini elde etmek için çeşitli anahtar kelimeler tanımlamış. Bize gerekli olan dik atomik orbital katsayıları ve $3d$ orbital enerji değerlerini doğrudan veren Fock matrisi için sırasıyla NAOMO ve FNAO anahtar kelimelerini kullandık. Dik atomik orbital katsayılarını $\beta_{n\nu}$ ve enerji özdeğerlerini E_n kullanarak aşağıdaki denklem ile $3d$ orbitallerinin enerji değerlerini elde ettik.

$$\varepsilon_{d\nu} = \sum_{n=1}^N E_n |\beta_{n\nu}|^2 \quad (3.29)$$

Ayrıca, Fock matrisini kullanarak doğrudan $3d$ orbitallerinin hem enerji değerlerini $\varepsilon_{d\nu}$ hem de atlama enerjilerini $t_{\nu\nu'}$. $3d$ orbital enerjileri için her iki sonuçta aynı çıktı. Bundan sonra, Fock matrisini kullanarak hesaplamalarımızı gerçekleştirdik.



Şekil 3.1: 3d orbitallerinin enerji değerleri olan $\epsilon_{d\nu}$ 'lerin gösterimi.



Şekil 3.2: $3d$ orbitallerin bulunduğu enerji değerlerinin gösterimi.

3.6 DFT - B3LYP sonuçları: Vitamin B₁₂ için 6-31G(3d) baz seti ile hesaplanan

3.6.1 Metot

Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan Gaussian programını kullanarak cyanocobalamin adıyla da bilinen vitamin B₁₂'nin elektronik yapısını elde ettik. Moleculer geometrisini bilgisayarımızda yüklü olan Gaussian 09 ve GaussView moleküler görüntüleme programını kullanarak elde edildi. Bu hesaplamada, kobalt atomu (Co) için LANL2DZ baz setini ve geriye kalan atomlar (C, H, O, N, P) içinde 6-31G(3d) baz seti ile DFT/B3LYP hibrid fonksiyoneli kullanarak cyanocobalaminini optimize edilmiştir. Geçiş metali kobalt atomu için, etkili çekirdek potansiyel baz seti LANL2DZ valans eletronlar için kullanılmıştır, ve çekirdek elektronları LANL2 etkili çekirdek potansiyeli ile işlenmiştir. Cyanocobalamin, çok karmaşık tetrapyrrolic ko-faktördür ve içerisinde merkezde kobalt atomu etrafında 4 nitrojen ile çevrelenmiştir. Bu 4 nitrojenli alan korrin halkasının pyrroles A-D'si olarak adlandırılır. Cyanocobalaminin moleküler yapısını Şekil 3.3, ve ayrıca GaussView aracıyla da Şekiller (3.4 ve 3.5) gösterdik.

Gaussian giriş dosyasına "pop=NBORead" anahtar kelimeyi eklediğimizde moleküler orbitallerin (MO) katsayılarını atomik orbitaller (AOMO) ve doğal atomik orbitaller yönünden ve ayrıca Fock matris elemanlarını atomik orbital (FAO) bazında ve doğal atomik orbital (FNAO) bazında hesaplayabiliriz. Belirttiğimiz üzere, doğal atomik orbitaller dik atomik orbitaller olduğunu ima eder. Doğal bağ orbitalleri hesaplamaları Gaussian 09 programına ekli olan versiyonu 3.1 olan NBO programını kullanarak yapılmıştır. NBO metodunun yararlı yönlerinden biri hem dolu hem de boş uzayda iç ve dış-moleküler etkileşim analizini ekleyerek bu etkileşimler hakkında bilgi verir. NBO programını kullanarak dik atomik orbitaller yönünden Fock matrisi elde edilmiştir. Araştırmamız için FNAO önemli bir parametredir. Ek olarak, kobalt atomunun 3d orbitallerinin elektron sayıları elde edilmiştir. Bu nicelikler NBO populasyon analizinden türetilmiştir.

3.6.2 Sonuçlar

Fock matrisini NAO bazında elde ettiğimiz zaman, Hamiltonyenimizi alt-matrislere ev-sahibi Hamiltonyeni ve 3d orbital eşlenme kısmı olarak bölebiliriz. Ev-sahibi Hamiltonyen H_0 , ev-sahibi ve 3d orbitalleri arasındaki etkileşim kısmıdır. 3d orbital eşlenme kısmı ise, direkt olarak köşegen kısmı 3d orbitallerinin etkili enerjilerini $\varepsilon_{d\nu}$ ve köşegen olmayan terimler ise, 3d orbitaller arasındaki atlama enerjilerini $t_{\nu\nu'}$ verir.

Şekil 3.7, Gaussian sonuç dosyasını kullanarak enerji özdeğerleri E_n ile öz durum indeksi n arasındaki ilişkisi gösterilir. Burada, gördüğümüz üzere

yasak enerji aralığı (Δ) 2.71 eV'tur. Bu değer en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki farktır. Ayrıca, 6-31G(3d) baz seti için baz fonksiyon sayısı $N = 2436$ 'dır.

Şekil 3.8, yoğunluk durumları (DOS) ile ε arasındaki ilişkisini gösterir ve aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$D(\varepsilon) = \sum_{n=1}^N \delta(\varepsilon - E_n) = \sum_{n=1}^N \frac{\gamma/\pi}{\gamma^2 + (\varepsilon - E_n)^2} \quad (3.30)$$

Fermi seviyesi (ε_F) kırmızı düz çizgi ile belirtilmiştir ve değeri -5.57 eV'tur.

Tablo 3.1, eV cinsinden köşegen olmayan terimler $t_{\nu\nu'}$ ve köşegen olan terimler $\varepsilon_{d\nu}$ gösterilir. Bu tabloyu Fock matrisinin dik atomik orbital (FNAO) sayesinde elde ettik.

eV	$3z^2-r^2$	xy	yz	x^2-y^2	xz
$3z^2-r^2$	-7.92668	0.32382	-0.59049	0.59049	0.12245
xy	0.32382	-7.51035	-0.77552	0.51702	-0.92519
yz	-0.59049	-0.77552	-6.90081	-1.27077	0.40817
x^2-y^2	0.59049	0.51702	-1.27077	-6.68856	0.66124
xz	0.12245	-0.92519	0.40817	0.66124	-5.65181

Tablo 3.1: $3d$ orbitallerinin eV cinsinden $t_{\nu\nu'}$ (köşegen olmayan terimleri) ve $\varepsilon_{d\nu}$ (köşegen olan terimleri) değerleri

Tablo 3.2, $3d$ orbitallerinin doluluk oranlarının değerleri gösterilir. Bu değerleri doğal populasyon analizinden elde edilmiştir.

3d orbitals	ε_d (eV)	$\langle n_\nu \rangle$
$3z^2-r^2$	-7.92668	1.81975
xy	-7.51035	1.65561
yz	-6.90081	1.44569
x^2-y^2	-6.68856	1.36078
xz	-5.65181	0.98964

Tablo 3.2: $3d$ orbitallerinin elektron sayıları ve enerji değerleri.

Ev-sahibi Hamiltonyeni köşegenleştirdikten sonra, $3d$ orbitalleri yokkenki ev-sahibi kısmının enerji özdeğerleri elde edilmiştir. Şekil 3.9'de, öz durum indeksinin fonksiyonu olarak ev-sahibinin yasak enerji aralığı gösterilmiştir. Ayrıca, Şekil 3.10'de, $3d$ orbitalleri yokkenki durum yoğunluğunu çizip içine

3d orbitallerini sonradan ekledik. 3d orbitalleri yokkenki durum yoğunluğu

$$D_0(\varepsilon) = \sum_{m=1}^{N-5} \delta(\varepsilon - \varepsilon_m) = \sum_{m=1}^{N-5} \frac{\gamma/\pi}{\gamma^2 + (\varepsilon - \varepsilon_m)^2} \quad (3.31)$$

şeklinde yazılır. Şekilde, 3d orbitalleri HOMO-LUMO bölgesinin yakınında yer almaktadır. Ev-sahibi ile kobalt atomunun 3d orbitalleri arasındaki hibridizasyon matris elemanları her bir d orbitali için Şekil (3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15)'lerde gösterilmiştir. Hibridizasyon terimleri aşağıdaki denklem ile hesaplanıp

$$V(\varepsilon) = \sum_m^{N-5} V_{\nu m} \delta(\varepsilon - \varepsilon_m) \quad \text{for } \nu = 1, \dots, 5. \quad (3.32)$$

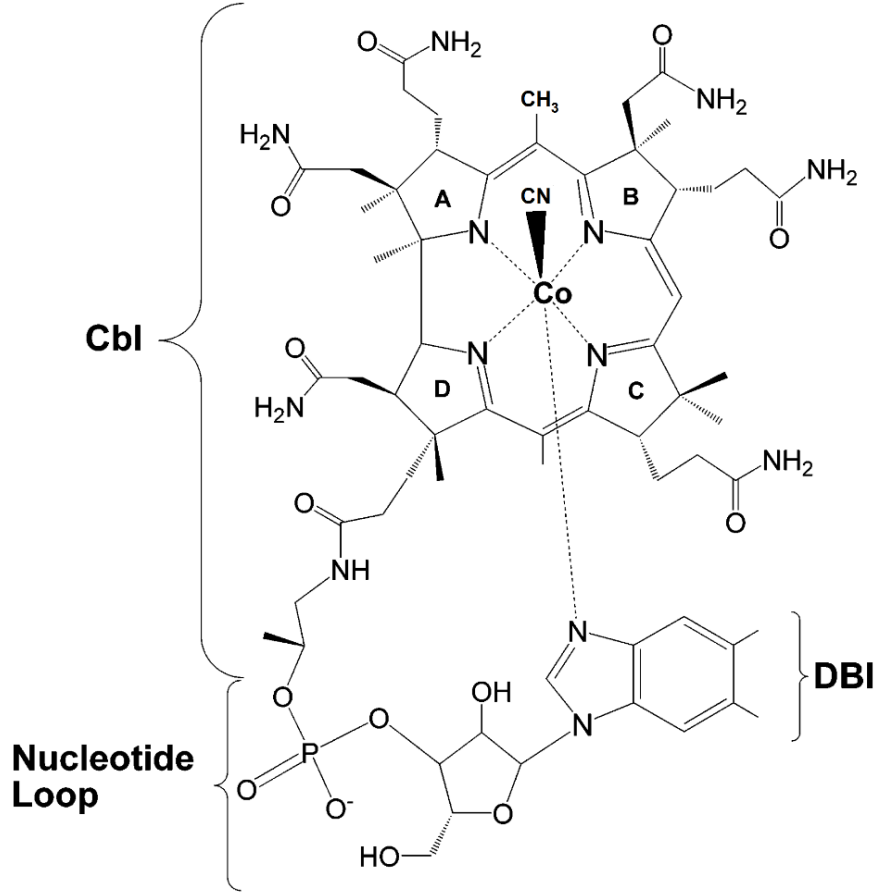
$V(\varepsilon)$ ile ε_m arasındaki ilişkiler gösterilmiştir.

Son olarak, Fock matrisini ayırdığımızda, köşegenleştirmeden sonra ev-sahibinin özdeğerlerini ε_m ve öz durumlarını u_m elde ettik. Böylece, $\left[\underline{f} \right]_{(N-5) \times (N-5)}$ matrisi $\underline{f} = \underline{u}$ matrisine karşılık gelir. Ayrıca, aşağıdaki denklemi kullanarak hibridizasyon matris elemanlarını elde ettik.

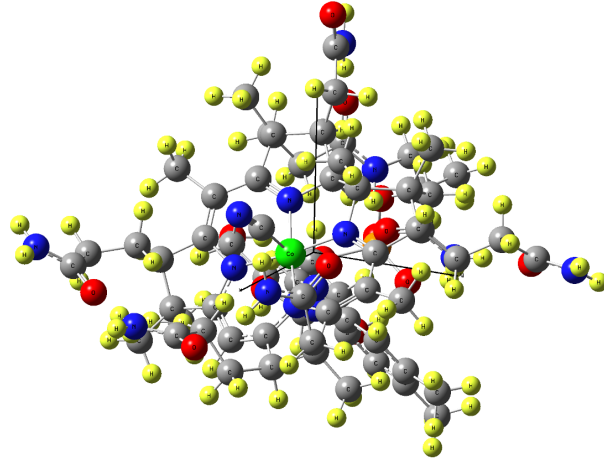
$$V_{\nu m} = \sum_i^{N-5} M_{\nu i} f_{im}. \quad (3.33)$$

Buradan, hesaplamalarımızı kontrol etmek için Şekil 3.16'deki gibi yeni Hamiltonyen H' oluşturduk. Sonra, H' 'in köşegenleştirmeden sonra onun enerji özdeğerlerini ve öz durumlarını elde ettik. Şekil 3.17, Gaussian programından elde edilen özdeğerlerin H' 'in özdeğerleri ile karşılaştırıldı ve birbirlerinin aynı olduğu görülmüştür.

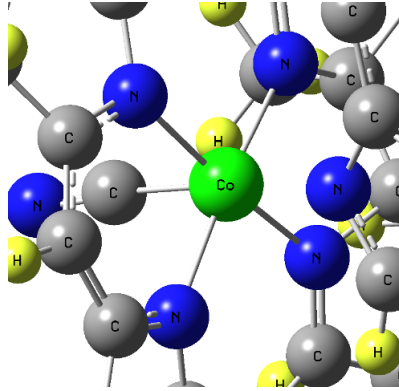
Sonunda, bu sistemin Fermi seviyesi -5.57 eV olarak, ev-sahibi kısmının özdeğerleri ε_m , Fock matrisini kullanarak 3d orbitallerinin etkili enerjileri $\varepsilon_{d\nu}$, ve ayrıca ev-sahibi ile 3d orbitalleri arasındaki hibridizasyon matris elemanları $V_{\nu m}$ olarak elde edilmiştir. Bu değerler, Haldane-Anderson modelini oluşturmak için gerekli parametreleridir.



Şekil 3.3: Vitamin B₁₂'nin moleküler yapısı (CNCbl = cyanocobalamin), A-D halkası ile de bilinen korrin halkasının etrafında karbon atomları bulunur. Eksenel olarak, kobalt atomuna alt kısımdan nitrojen atomu ile birlikte nükleotit grubu olan 5,6- dimethylbenzimidazole (DBI) ve üst yüzeyinde cyano grubu (CN) bağlıdır.



Şekil 3.4: Cyanocobalaminin atomik yerleri (kimyasal formülü $C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P$ 'dir). Nitrojen atomları koyu mavi, karbon gri, kobalt yeşil, hidrojen sarı, oksijen kırmızı ve fosfor turuncu ile gösterilir.

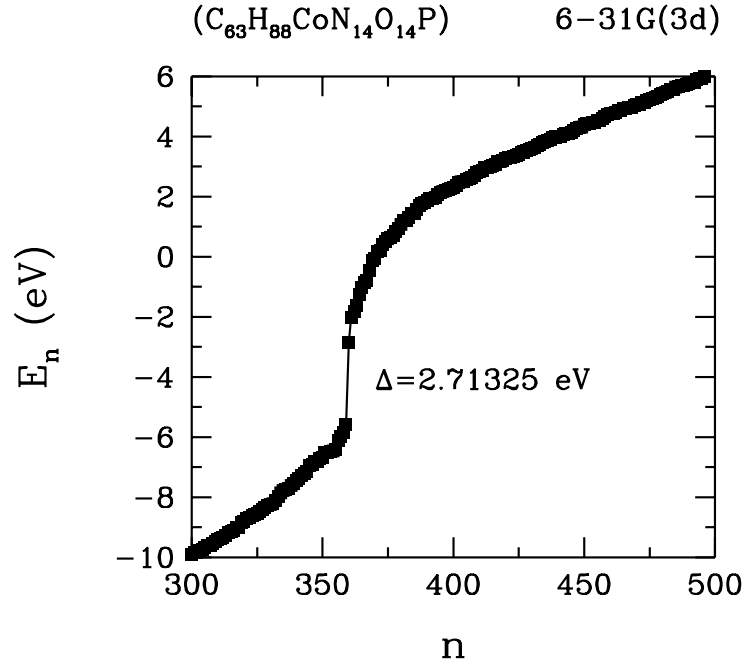


Şekil 3.5: Kobalt atomunun etrafındaki atomların yakın gösterimi. Burada, cyanocobalamin içinde, kobalt atomu korrin halkasında 4 nitrojen atomu ile çevrelenmiştir, ve korrin düzleminin dışında kobalt atomuna CN grubu ile nükleotit grup bağlanmıştır.

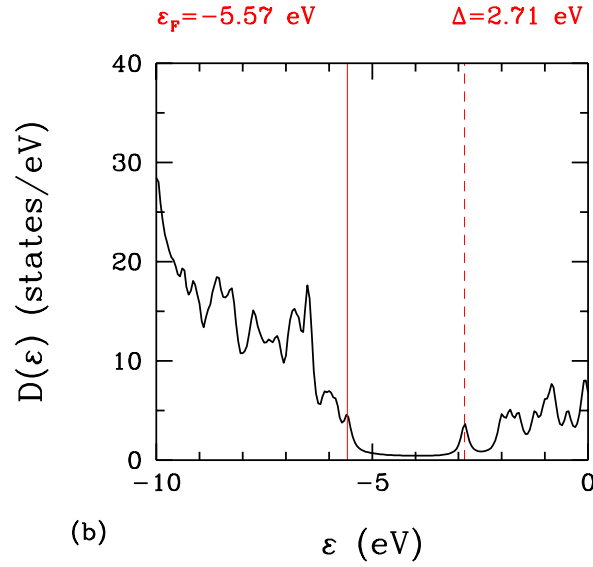
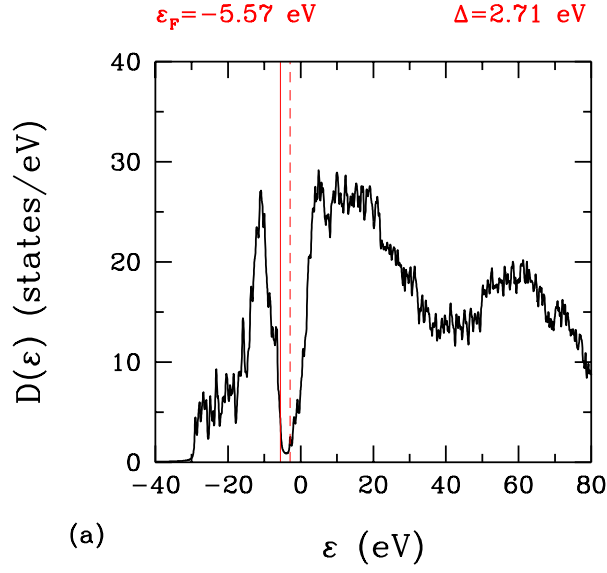
$$\begin{array}{c}
\begin{array}{cc}
\text{3d orbitals} & \text{host part} \\
\left. \begin{array}{|c|c|}
\hline
\boxed{H_d} & \boxed{M_{vi}} \\
\hline
\boxed{M_{iv}} & \boxed{H_0} \\
\hline
\end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{3d} \\ \text{orbitals} \end{array} \\
\left. \begin{array}{|c|c|}
\hline
\boxed{M_{iv}} & \boxed{H_0} \\
\hline
\end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{host} \\ \text{part} \end{array} \\
\left. \begin{array}{|c|c|}
\hline
\boxed{H_d} & \boxed{M_{vi}} \\
\hline
\boxed{M_{iv}} & \boxed{H_0} \\
\hline
\end{array} \right\} N \times N
\end{array}
\end{array}$$

$$\left(\begin{array}{c} H_d \\ \hline \end{array} \right)_{5 \times 5}, \left(\begin{array}{c} H_0 \\ \hline \end{array} \right)_{N-5 \times N-5}, \left(\begin{array}{c} M_{vi} \\ \hline \end{array} \right)_{5 \times N-5}, \left(\begin{array}{c} M_{iv} \\ \hline \end{array} \right)_{N-5 \times 5}$$

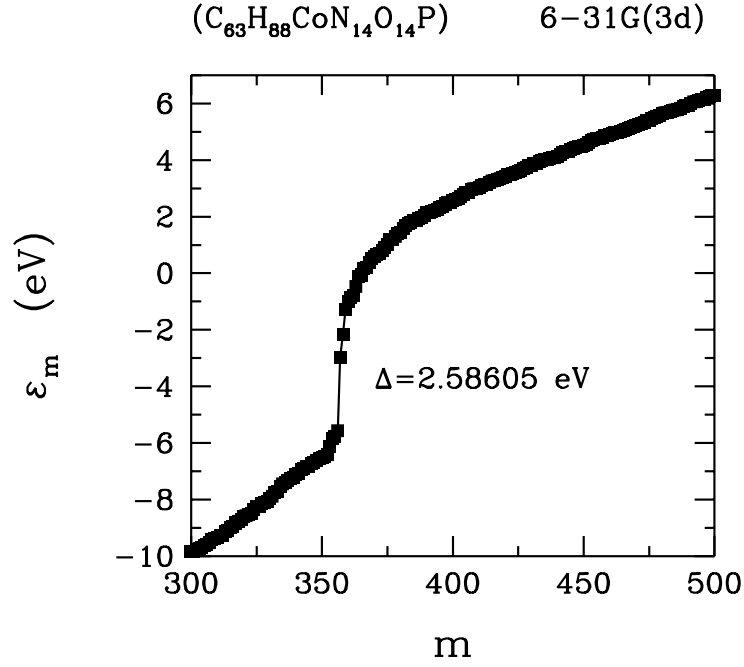
Şekil 3.6: NAO bazında Fock matris Hamiltonyeni. Fock matrisini 3 kısma ayırdık. H_d olan kısım köşegen terimleri $\varepsilon_{d\nu}$ ($3d$ orbitallerinin etkili enerjileri olan) ve köşegen olmayan terimleri ise $t_{\nu\nu'}$ ($3d$ orbitallerinin atlama enerjilerini) içerir. H_0 matrisi ev-sahibi Hamiltonyendir. M_{vi} ve M_{iv} kısımları ise ev-sahibi ile kobalt atomunun $3d$ orbitalleri olan safsızlık atomu arasındaki etkileşim terimlerini içerir.



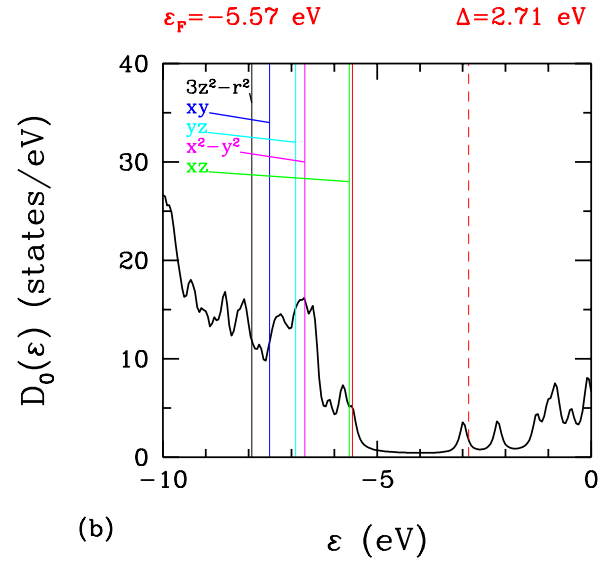
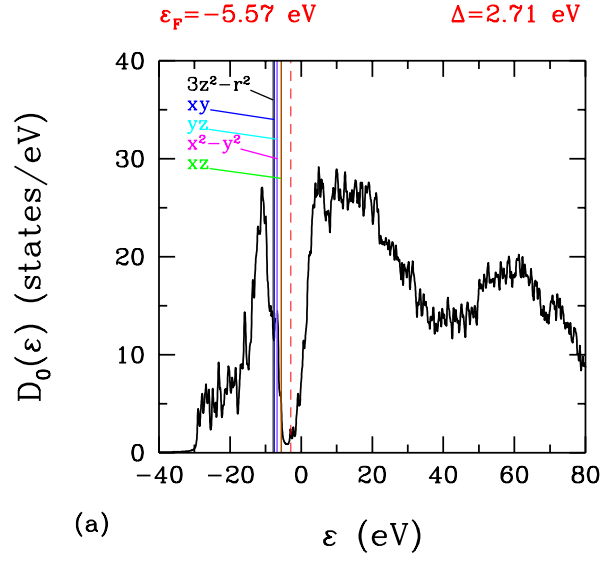
Şekil 3.7: Vitamin B₁₂ için enerji özdeğerleri E_n ile n indeksinin gösterimi, HOMO ve LUMO bantları arasındaki fark olan, yasak enerji aralığı (Δ) yaklaşık olarak 2.71 eV'tur. Burada, n sayısı baz fonksiyonlarının indeksidir, $n = 1, 2, \dots, N$.



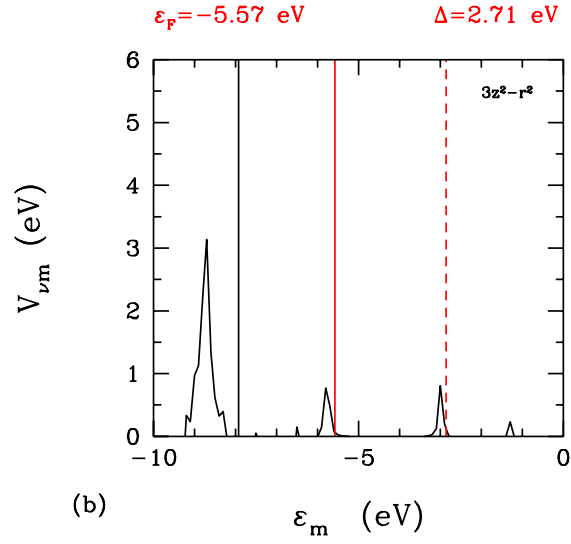
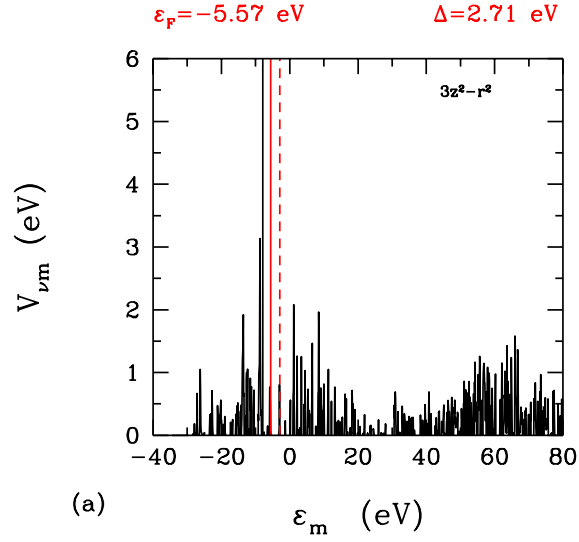
Şekil 3.8: Denklem (3.30) kullanılarak tüm orbitaller için durum yoğunluğu $D(\epsilon)$ hesaplanmıştır. (a) Vitamin B₁₂'nin hesaplanan durum yoğunluğu $\gamma = 0.2$ için çizilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesinin yakınına daha ayrıntılı görebilmek için genişletilerek $\gamma = 0.1$ için çizilmiştir. Bu şekiller 6-31G(3d) baz seti içindir. Burada, kırmızı düz çizgi Fermi enerjisidir, aynı zamanda bu çizgi HOMO değeridir, ve ayrıca kırmızı kesikli çizgi ise LUMO değerini gösterir. Ek olarak, bu kırmızı çizgiler diğer şekillerde de HOMO ve LUMO değerlerine karşılık gelmektedir.



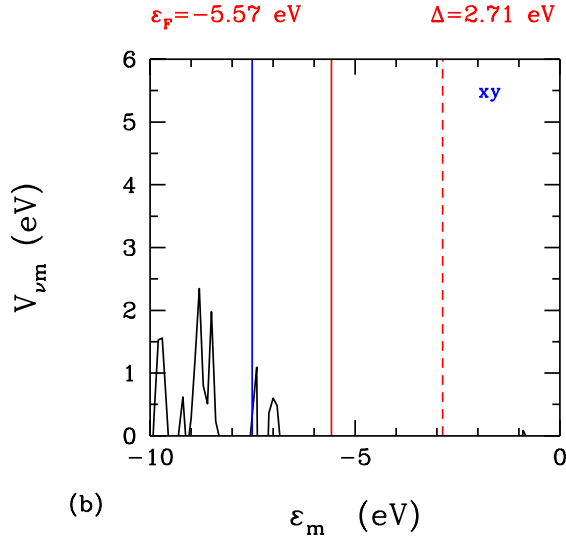
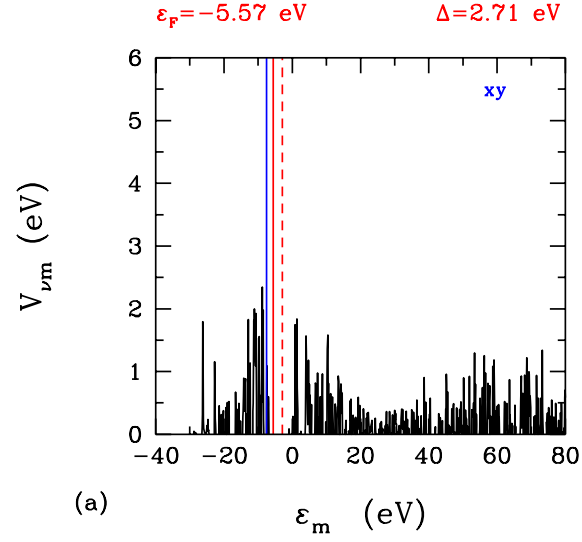
Şekil 3.9: $3d$ orbitalleri yokken köşegenleştirmeden sonra ev-sahibi Hamiltonyenin özdeğerlerini ϵ_m kendi indeksi m ile ilişkisini çizdirdik. HOMO ve LUMO bantları arasındaki yasak enerji aralığı (Δ) is 2.59 eV olarak bulunmuştur. Burada, m değeri, ev-sahibi kısmına bağlı olan $3d$ orbitalleri yokkenki baz fonksiyon sayısıdır; $m = 1, 2, \dots, N - 5$.



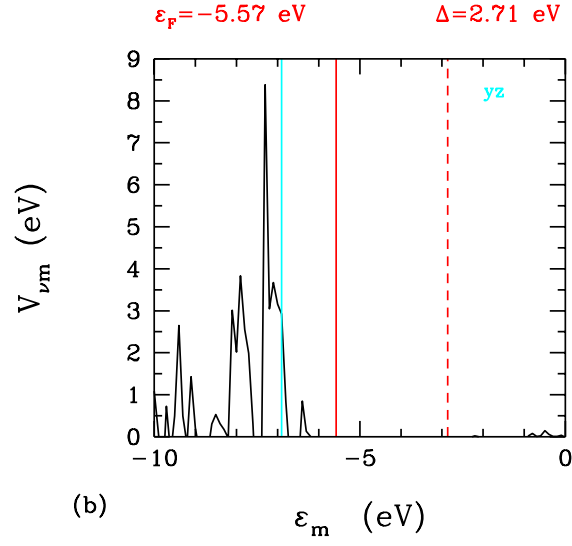
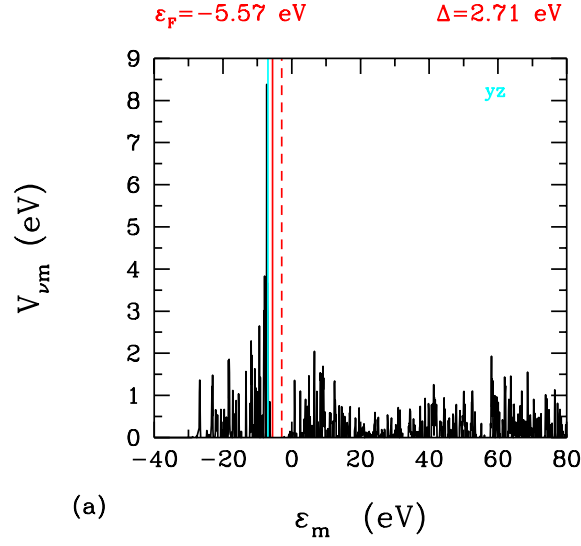
Şekil 3.10: Denklem (3.31) kullanılarak $3d$ orbitalleri yokkenki durum yoğunluğu $D_0(\varepsilon)$ hesaplanmıştır. (a) $3d$ orbitalleri yokken durum yoğunluğu hesaplaması $\gamma = 0.2$ için çizilmiştir. Renkli düşey çizgiler $3d$ orbitallerinin pozisyonlarını gösterir. Burada, $3d$ orbitallerinin sırası $3z^2-r^2$, xy , yz , x^2-y^2 , ve xz böyledir. Bu sıralama onların en yüksek doluluk oranından başlayarak sıralanmıştır. (b) HOMO-LUMO bölgesinin yakınına daha ayrıntılı görebilmek için genişletilerek $\gamma = 0.1$ için çizilmiştir. Bu şekiller 6-31G(3d) baz seti içindir.



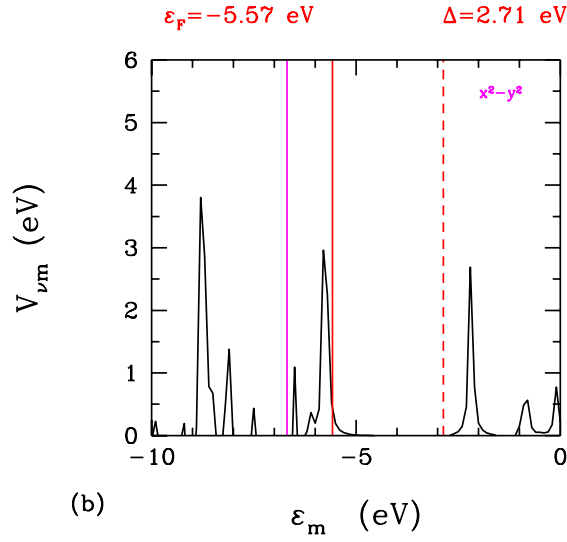
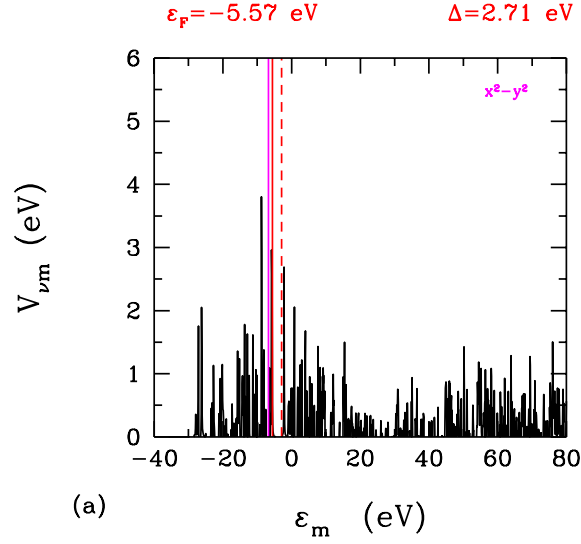
Şekil 3.11: Denklem (3.32) kullanılarak ev sahibi-safsızlık hibridizasyon matris elemanları $V_{\nu m}$ hesaplanmıştır. (a) Kobalt atomunun $3z^2 - r^2$ orbitali ile ev-sahibi arasındaki hibridizasyon matris elemanları gösterilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesini daha ayrıntılı görebilmek için x eksenini -10 'dan 0 'a kadar indirgenmiştir.



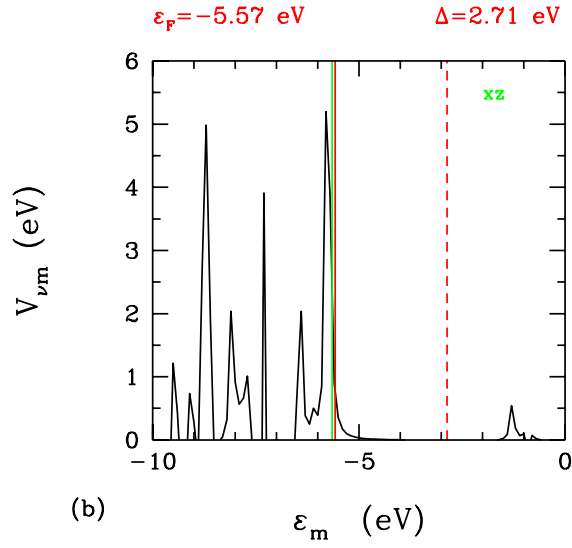
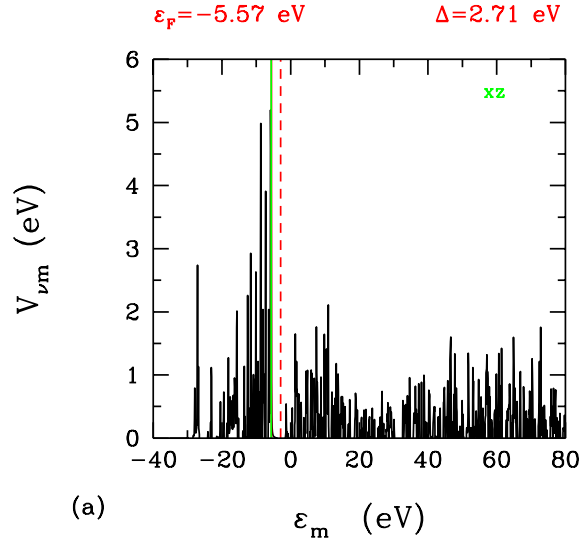
Şekil 3.12: Denklem (3.32) kullanılarak ev sahibi-safsızlık hibridizasyon matris elemanları $V_{\nu m}$ hesaplanmıştır. (a) Kobalt atomunun xy orbitali ile ev-sahibi arasındaki hibridizasyon matris elemanları gösterilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesini daha ayrıntılı görebilmek için x eksenini -10 'dan 0 'a kadar indirgenmiştir.



Şekil 3.13: Denklem (3.32) kullanılarak ev sahibi-safsızlık hibridizasyon matris elemanları $V_{\nu m}$ hesaplanmıştır. (a) Kobalt atomunun yz orbitali ile ev-sahibi arasındaki hibridizasyon matris elemanları gösterilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesini daha ayrıntılı görebilmek için x eksenini -10 'dan 0 'a kadar indirgenmiştir.



Şekil 3.14: Denklem (3.32) kullanılarak ev sahibi-safsızlık hibridizasyon matris elemanları $V_{\nu m}$ hesaplanmıştır. (a) Kobalt atomunun $x^2 - y^2$ orbitali ile ev-sahibi arasındaki hibridizasyon matris elemanları gösterilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesini daha ayrıntılı görebilmek için x eksenini -10 'dan 0 'a kadar indirgenmiştir.

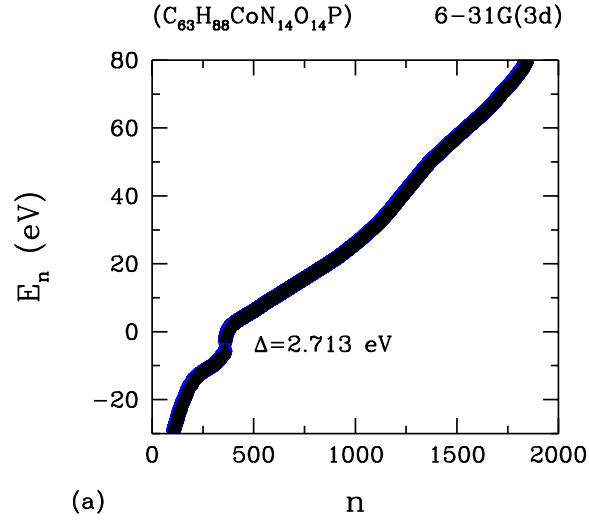


Şekil 3.15: Denklem (3.32) kullanılarak ev sahibi-safsızlık hibridizasyon matris elemanları $V_{\nu m}$ hesaplanmıştır. (a) Kobalt atomunun xz orbitali ile ev-sahibi arasındaki hibridizasyon matris elemanları gösterilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesini daha ayrıntılı görebilmek için x eksenini -10 'dan 0 'a kadar indirgenmiştir.

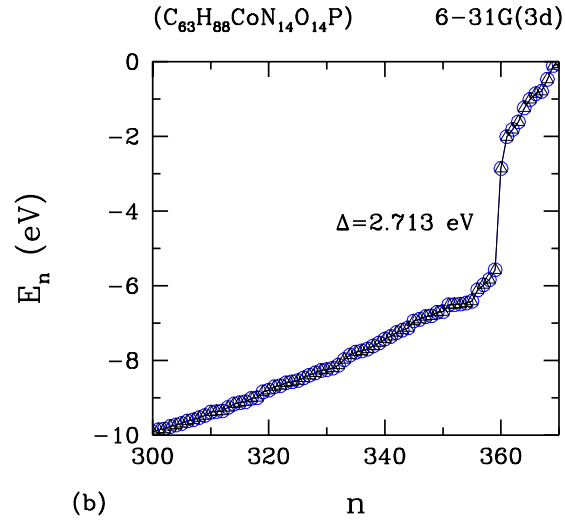
$$H' = \begin{array}{c}
\left. \begin{array}{cc}
\begin{array}{c} \text{3d orbitals} \end{array} & \begin{array}{c} \text{host part} \end{array} \\
\left. \left(\begin{array}{cc}
\left(\begin{array}{cc}
\varepsilon_{d1} & t_{vv'} \\
\vdots & \\
t_{v'v} & \varepsilon_{d5}
\end{array} \right) & \left(\begin{array}{c} V_{vm} \end{array} \right) \\
\left(\begin{array}{c} V_{mv} \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc}
\varepsilon_1 & & 0 \\
\varepsilon_2 & \ddots & \\
0 & \varepsilon_m & \\
0 & & \ddots & \varepsilon_{N-5}
\end{array} \right)
\end{array} \right) \\
\text{3d orbitals} \\
\text{host part} \\
N \times N
\end{array}
\right.
\end{array}$$

$$\left(t_{vv'} \right)_{5 \times 5}, \left(t_{v'v} \right)_{5 \times 5}, \left(V_{vm} \right)_{5 \times N-5}, \left(V_{mv} \right)_{N-5 \times 5}$$

Şekil 3.16: Yeni Hamiltonyen H' yapımı. İlk kısım köşegen terimleri $\varepsilon_{d\nu}$ ($3d$ orbitallerinin etkili enerjileridir.) ve köşegen olmayan terimler ise $t_{\nu\nu'}$ ($3d$ orbitallerinin atlama enerjileridir.). Ev-sahibi kısmı köşegenleştirmeden sonra ev-sahibi Hamiltonyenin özdeğerlerini ε_m içerir. V_{vm} ve V_{mv} kısımları Denklem (3.33) kullanılarak elde edilen hibridizasyon matris elemanlarını içerir.



(a)



(b)

Şekil 3.17: Vitamin B₁₂ için enerji özdeğerleri E_n ile n indeksi, HOMO-LUMO bantları arasındaki yasak enerji aralığı (Δ) yaklaşık olarak 2.713 eV'tur. (a) Gaussian programından elde edilen özdeğerleri (siyah renkli) ile H'ın yeni özdeğerlerini (mavi renkli) karşılaştırdık. (b) Bu grafikte ise diğer grafik gibi özdeğerlerin birbirleri ile aynı olduğu görünmektedir.

3.7 DFT - LSDA sonuçları:

Vitamin B₁₂ için 6-31G(3d) baz seti ile hesaplanan

3.7.1 Metot

Açık-kabuk molekülleri ve ayrışmaya yakın moleküler geometrileri için, yerel spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) yerel yoğunluk yaklaşımından (LDA) daha iyi sonuç verir. LDA'daki elektronlardan farklı olarak, elektronlar aynı atomik orbitallerde birbirleriyle zıt spin durumları ile eşleşebilir. LSDA böyle elektronları farklı uzaysal atomik orbitallere ψ_i^α ve ψ_i^β sahip olmayı izin verir. Böylece, LSDA ayrı ayrı $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ (spin-yukarı elektronlardan dolayı) ve $\rho_\beta(\mathbf{r})$ (spin-aşağı elektronlardan dolayı) elektron yoğunlukları ile uğraşır.

LSDA'da, değişim-korelasyon fonksiyonel enerjisi (spin polarize sistemi için)

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_x^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + E_c^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta]. \quad (3.34)$$

şeklinde tanımlanır. LSDA'nın değişim enerjisi aşağıdaki gibi olur:

$$E_x^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x(\rho, \xi) d\mathbf{r} \quad (3.35)$$

Burada $\epsilon_x(\rho, \xi)$ terimi aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\epsilon_x(\rho, \xi) = \epsilon_x^P(\rho) + [\epsilon_x^F(\rho) - \epsilon_c^P(\rho)] \frac{1}{2} \left(\frac{(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2}{2^{1/3} - 1} \right) \quad (3.36)$$

bu denklemdeki ifadeler spini dengelenmiş paramanyetik için (polarize olmamış) $\epsilon_x^P = \epsilon_x(\rho_\alpha = \rho_\beta = \frac{\rho}{2})$ ve $\epsilon_x^F = \epsilon_x(\rho_\alpha = \rho, \rho_\beta = 0)$ ferromanyetik için (tamamen spin-polarize olmuş) ifade edilir. Ayrıca, göreceli spin polarizasyonu ξ olarak tanımlanır.

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}. \quad (3.37)$$

LSDA'nın korelasyon enerjisi aşağıdaki gibi olur:

$$E_c^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_c(r_s, \xi) d\mathbf{r}. \quad (3.38)$$

$\epsilon_c(r_s, \xi)$ kuantum Monte Carlo simülasyonlarını ve benzer olan spin interpolasyonlarını kullanarak düzgün elektron gazının taban durum enerjisi hesaplamasına uymaktadır. Düzgün elektron gazının bu korelasyon enerjisi için analitik çözüm yoktur.

Bu hesaplamada, kobalt atomu (Co) için LANL2DZ baz setini ve geriye kalan atomlar (C, H, O, N, P) içinde 6-31G(3d) baz seti ile DFT/LSDA kullanarak cyanocobalaminin spin-polarizesi hesaplanmıştır. Gaussian giriş dosyasına "pop=NBORed" ve "FNAO" anahtar kelimeleri eklediğimizde, NBO programını kullanarak dik atomik orbitaller yönünden Fock matrisi elde edilmiştir.

3.7.2 Sonuçlar

Bu kısımda, B3LYP metodu hesaplamalarına benzer LSDA metodu için elde edilmiştir. Özellikle, LSDA da, alfa ve beta spin orbitalleri olarak ikiye ayırdık. Böylece, ayrı ayrı Fock matrisini alfa ve beta spin orbitalleri için elde edilmiştir.

Fock matrisini NAO bazında alfa ve beta orbitalleri için elde ettiğimiz zaman, Hamiltonyenimizi alt-matrislere ev-sahibi Hamiltonyeni ve $3d$ orbital eşlenme kısmı olarak her bir spin orbitalleri için bölebiliriz. Ev-sahibi Hamiltonyen H_0 , ev-sahibi ve $3d$ orbitalleri arasındaki etkileşim kısmıdır. $3d$ orbital eşlenme kısmı ise, direkt olarak köşegen kısmı $3d$ orbitallerinin etkili enerjilerini $\varepsilon_{d\nu}$ ve köşegen olmayan terimler ise, $3d$ orbitaller arasındaki atlama enerjilerini $t_{\nu\nu'}$ verir.

şekiller (3.18 ve 3.22), her bir spin orbitali için Gaussian sonuç dosyasını kullanarak enerji zdeğerleri E_n ile zdurum indeksi n arasındaki ilişkisi gösterilir. Burada, gördüğümüz üzere yasak enerji aralığı (Δ) 2.71 eV'tur. Bu değer en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki farktır.

şekiller (3.19 ve 3.23), yoğunluk durumları (DOS) ile ε arasındaki ilişkisini gösterir ve her bir spin orbitali için geçerli olan denklem aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$D(\varepsilon) = \sum_{n=1}^N \delta(\varepsilon - E_n) = \sum_{n=1}^N \frac{\gamma/\pi}{\gamma^2 + (\varepsilon - E_n)^2} \quad (3.39)$$

Fermi seviyesi (ε_F) kırmızı düz çizgi ile belirtilmiştir ve değeri alfa spin orbitali için -5.72 eV ve beta spin orbitali için -5.61 eV'tur.

Tablo 3.3, alfa spin orbitali için eV cinsinden köşegen olmayan terimler $t_{\nu\nu'}$ ve köşegen olan terimler $\varepsilon_{d\nu}$ gösterilir. Bu tabloyu Fock matrisinin dik atomik orbital (FNAO) sayesinde elde ettik.

Alpha S.O.	$3z^2-r^2$	xy	yz	x^2-y^2	xz
$3z^2-r^2$	-6.32665	0.01361	-0.00816	0.00544	-0.00816
xy	0.01361	-6.32937	-0.00816	0.02449	0.00544
yz	-0.00816	-0.00816	-6.29672	-0.00544	0.00272
x^2-y^2	0.00544	0.02449	-0.00544	-6.32937	-0.02449
xz	-0.00816	0.00544	0.00272	0.02449	-6.34570

Tablo 3.3: Alfa spin orbitali için $3d$ orbitallerinin eV cinsinden $t_{\nu\nu'}$ (köşegen olmayan terimleri) ve $\varepsilon_{d\nu}$ (köşegen olan terimleri) değerleri

Tablo 3.4, beta spin orbitali için eV cinsinden köşegen olmayan terimler

$t_{\nu\nu'}$ ve köşegen olan terimler $\varepsilon_{d\nu}$ gösterilir. Bu tabloyu Fock matrisinin dik atomik orbital (FNAO) sayesinde elde ettik.

Beta S.O.	$3z^2-r^2$	xy	yz	x^2-y^2	xz
$3z^2-r^2$	-6.24502	-0.00816	-0.00544	0.00544	0.00544
xy	-0.00816	-6.22597	0.01088	0.02449	0.00816
yz	-0.00544	0.01088	-6.22869	0.00816	0.01361
x^2-y^2	0.02449	0.02449	0.00816	-6.25590	-0.01361
xz	0.00544	0.00816	0.01361	-0.01361	-6.28583

Tablo 3.4: Beta spin orbitali için $3d$ orbitallerinin eV cinsinden $t_{\nu\nu'}$ (köşegen olmayan terimleri) ve $\varepsilon_{d\nu}$ (köşegen olan terimleri) değerleri

Tablo 3.5, alfa spin orbitali için $3d$ orbitallerinin elektron sayılarının değerleri gösterilir. Bu değerleri doğal populasyon analizinden elde edilmiştir.

Alpha Spin Orbitals		
3d orbitals	ε_d (eV)	$\langle n_{\nu\uparrow} \rangle$
$3z^2-r^2$	-6.32665	0.88493
xy	-6.32937	0.84360
yz	-6.29672	0.74559
x^2-y^2	-6.32937	0.70275
xz	-6.34570	0.55391

Tablo 3.5: Alfa spin orbitali için $3d$ orbitallerinin elektron sayıları ve enerji değerleri.

Tablo 3.6, beta spin orbitali için $3d$ orbitallerinin elektron sayılarının değerleri gösterilir. Bu değerleri doğal populasyon analizinden elde edilmiştir.

Beta Spin Orbitals		
3d orbitals	ε_d (eV)	$\langle n_{\nu\downarrow} \rangle$
$3z^2-r^2$	-6.24502	0.86403
xy	-6.22597	0.80766
yz	-6.22869	0.73676
x^2-y^2	-6.25590	0.69030
xz	-6.28583	0.55162

Tablo 3.6: Beta spin orbitali için $3d$ orbitallerinin elektron sayıları ve enerji değerleri.

Tablo 3.7, alfa spin and beta spin orbitallerinin elektron sayıları ile arasındaki farkı, her bir orbitalin manyetizasyon değerini verdiğini gösterdik.

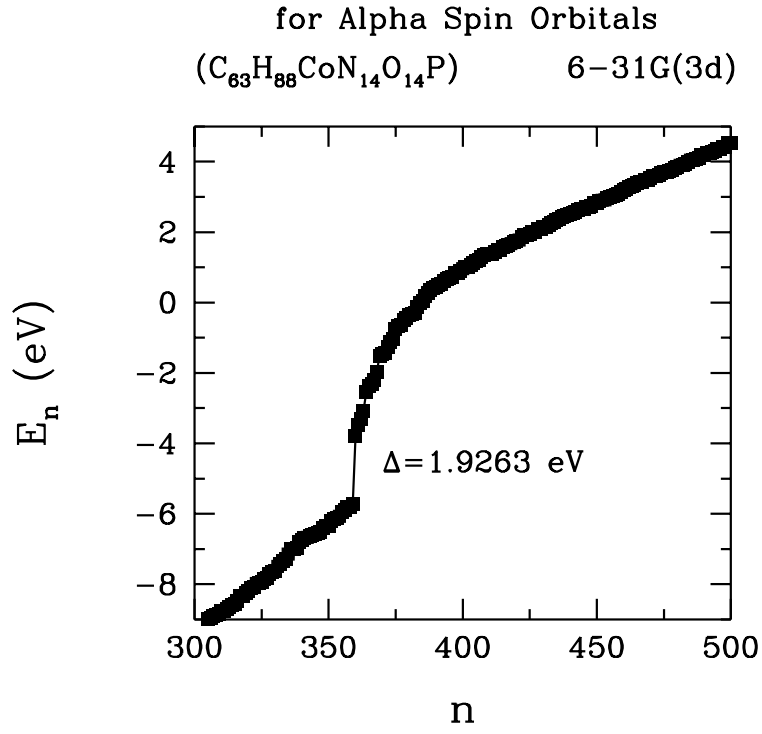
3d orbitals	Alpha Spin Occupancy $\langle \mathbf{n}_{\uparrow} \rangle$	Beta Spin Occupancy $\langle \mathbf{n}_{\downarrow} \rangle$	Magnetization $\langle \mathbf{M}_V^z \rangle = \langle \mathbf{n}_{\uparrow} \rangle - \langle \mathbf{n}_{\downarrow} \rangle$
$3z^2-r^2$	0.88493	0.86403	0.02090
xy	0.84360	0.80766	0.03594
yz	0.74559	0.73676	0.00883
x^2-y^2	0.70275	0.69030	0.01245
xz	0.55391	0.55162	0.00229

Tablo 3.7: Alfa ve beta spin için 3d orbitallerinin elektron sayıları arasındaki fark manyetizasyon değerini verir.

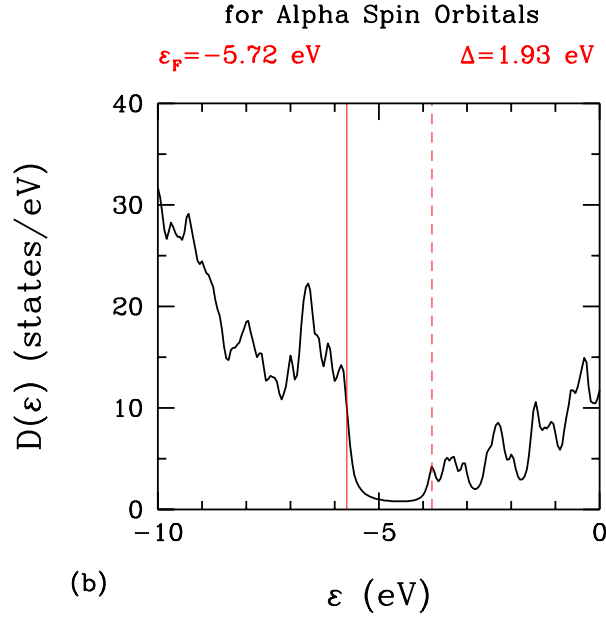
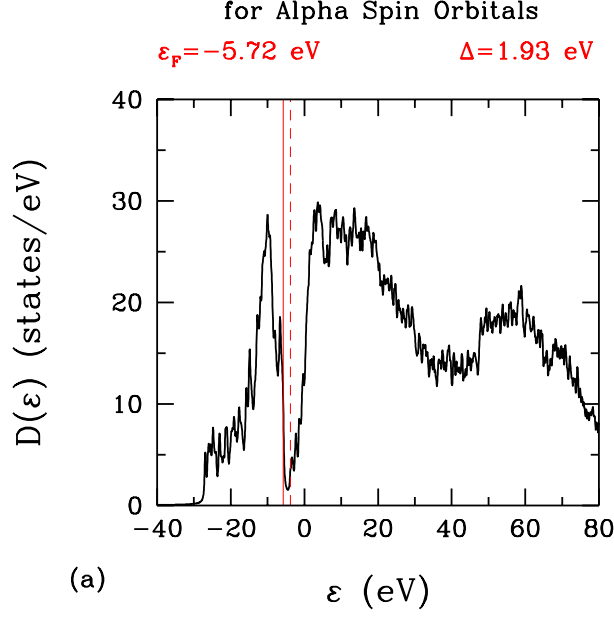
Ev-sahibi Hamiltonyeni köşegenleştirdikten sonra, 3d orbitalleri yokkenki ev-sahibi kısmının enerji özdeğerlerini alfa ve beta için elde edilmiştir. Şekiller (3.20 ve 3.24) öz durum indeksinin fonksiyonu olarak ev-sahibinin yasak enerji aralığı gösterilmiştir. Ayrıca, Şekiller (3.21 ve 3.25), d orbitalleri yokken durum yoğunluğunu çizip içine d orbitallerini sonradan ekledik. d orbitalleri yokkenki durum yoğunluğu

$$\begin{aligned}
 D_0(\varepsilon) &= \sum_{m=1}^{N-5} \delta(\varepsilon - \varepsilon_m) \\
 &= \sum_{m=1}^{N-5} \frac{\gamma/\pi}{\gamma^2 + (\varepsilon - \varepsilon_m)^2}
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

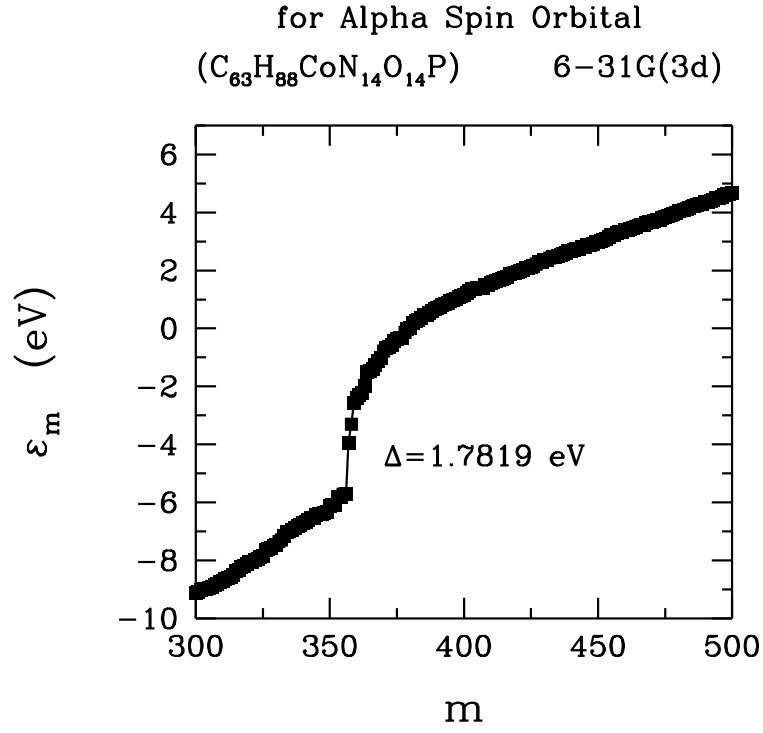
şeklinde yazılır. Şekilde, 3d orbitalleri HOMO-LUMO bantlarının altında yer almaktadır.



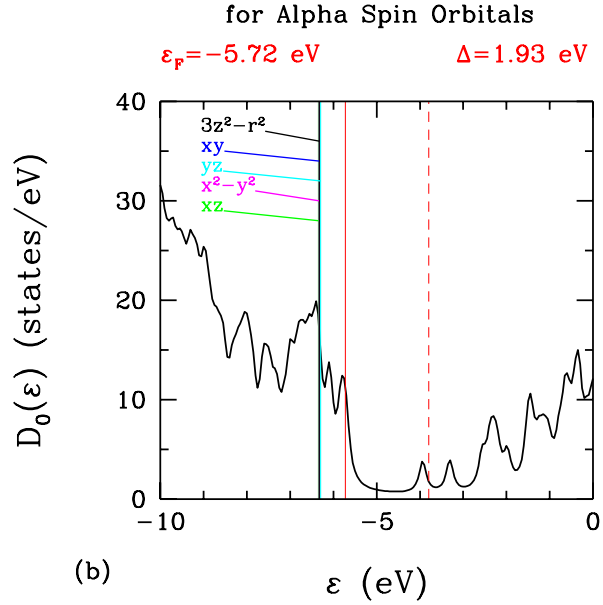
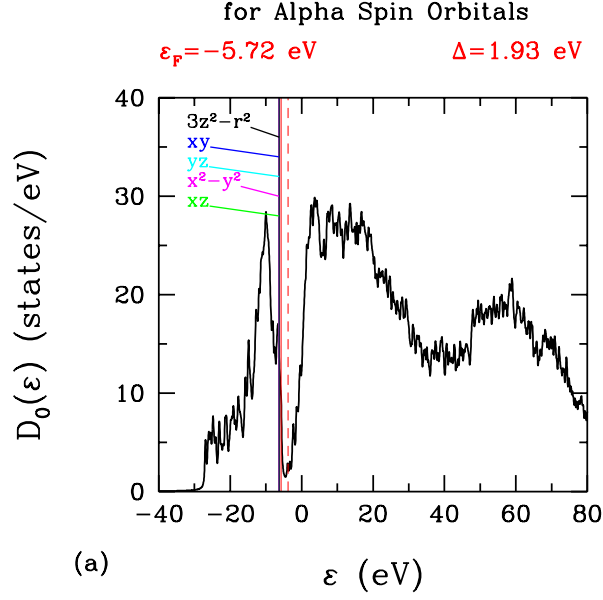
Şekil 3.18: Vitamin B₁₂ için enerji özdeğerleri E_n ile n indeksinin gösterimi, alfa spin orbitali için HOMO ve LUMO bantları arasındaki fark olan, yasak enerji aralığı (Δ) yaklaşık olarak 1.93 eV'tur. Burada, n sayısı baz fonksiyonlarının indeksidir, $n = 1, 2, \dots, N$.



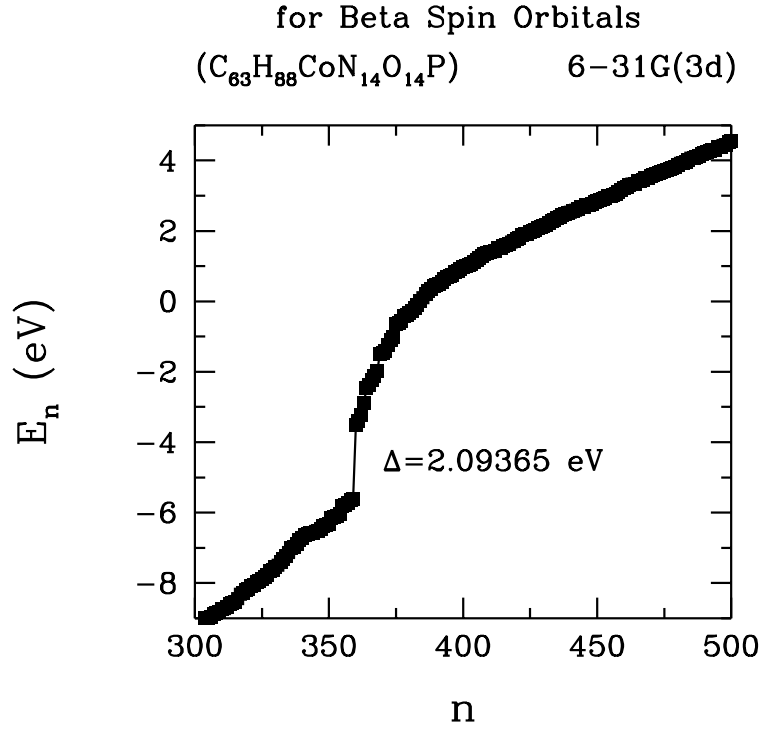
Şekil 3.19: Denklem (3.39) kullanılarak alfa spin orbitali için durum yoğunluğu $D(\epsilon)$ hesaplanmıştır. (a) Vitamin B₁₂'nin hesaplanan durum yoğunluğu $\gamma = 0.2$ için çizilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesinin yakınına daha ayrıntılı görebilmek için genişletilerek $\gamma = 0.1$ için çizilmiştir. Bu şekiller 6-31G(3d) baz seti içindir. Burada, kırmızı düz çizgi Fermi enerjisidir, aynı zamanda bu çizgi HOMO değeridir, ve ayrıca kırmızı kesikli çizgi ise LUMO değerini gösterir. Ek olarak, bu kırmızı çizgiler diğer şekillerde de HOMO ve LUMO değerlerine karşılık gelmektedir.



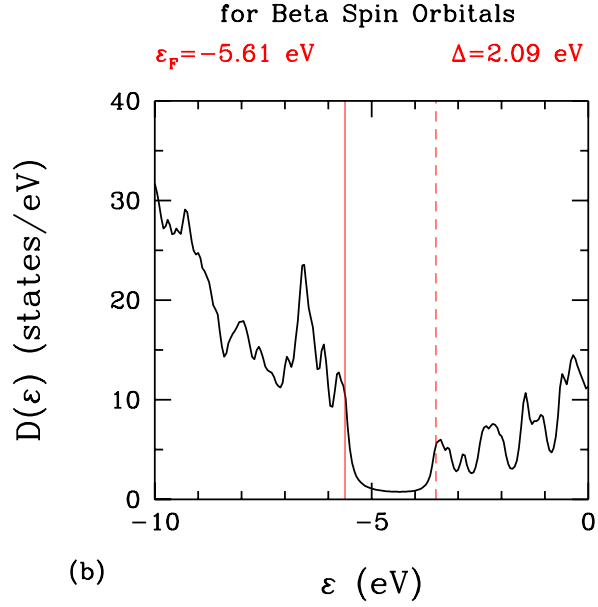
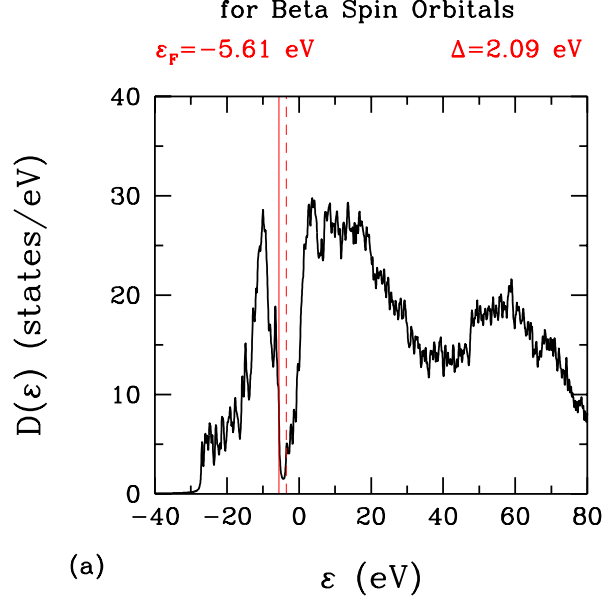
Şekil 3.20: Alfa spin orbitali için $3d$ orbitalleri yokken köşegenleştirmeden sonra ev-sahibi Hamiltonyenin özdeğerlerini ε_m kendi indeksi m ile ilişkisini çizdirdik. HOMO ve LUMO bantları arasındaki yasak enerji aralığı (Δ) is 1.78 eV olarak bulunmuştur. Burada, m değeri, ev-sahibi kısmına bağlı olan $3d$ orbitalleri yokkenki baz fonksiyon sayısıdır; $m = 1, 2, \dots, N - 5$.



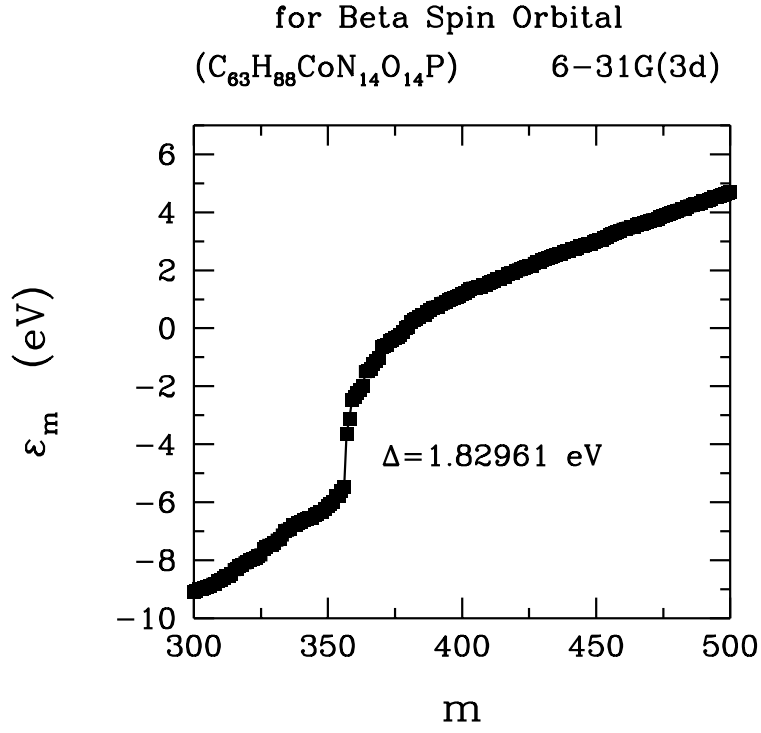
Şekil 3.21: Denklem (3.40) kullanılarak alfa spin için $3d$ orbitalleri yokkenki durum yoğunluğu $D_0(\varepsilon)$ hesaplanmıştır. (a) $3d$ orbitalleri yokken durum yoğunluğu hesaplaması $\gamma = 0.2$ için çizilmiştir. Renkli düşey çizgiler $3d$ orbitallerinin pozisyonlarını gösterir. Burada, $3d$ orbitallerinin sırası $3z^2 - r^2$, xy , yz , $x^2 - y^2$, ve xz böyledir. Bu sıralama onların en yüksek doluluk oranından başlayarak sıralanmıştır. (b) HOMO-LUMO bölgesinin yakınına daha ayrıntılı görebilmek için genişletilerek $\gamma = 0.1$ için çizilmiştir. Bu şekiller 6-31G(3d) baz seti içindir.



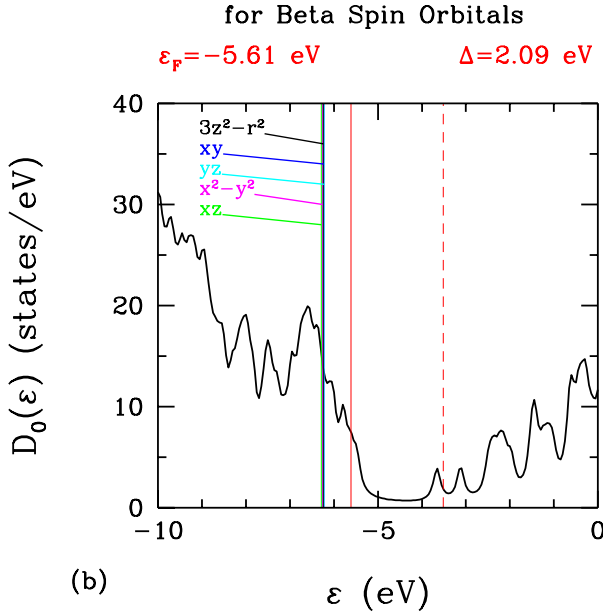
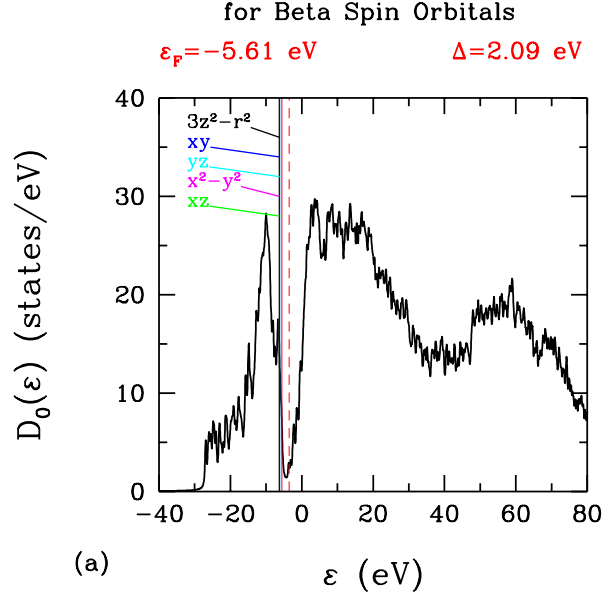
Şekil 3.22: Vitamin B₁₂ için enerji özdeğerleri E_n ile n indeksinin gösterimi, beta spin orbitali için HOMO ve LUMO bantları arasındaki fark olan, yasak enerji aralığı (Δ) yaklaşık olarak 2.09 eV'tur. Burada, n sayısı baz fonksiyonlarının indeksidir, $n = 1, 2, \dots, N$.



Şekil 3.23: Denklem (3.39) kullanılarak beta spin orbitali için durum yoğunluğu $D(\epsilon)$ hesaplanmıştır. (a) Vitamin B₁₂'nin hesaplanan durum yoğunluğu $\gamma = 0.2$ için çizilmiştir. (b) HOMO-LUMO bölgesinin yakınına daha ayrıntılı görebilmek için genişletilerek $\gamma = 0.1$ için çizilmiştir. Bu şekiller 6-31G(3d) baz seti içindir. Burada, kırmızı düz çizgi Fermi enerjisidir, aynı zamanda bu çizgi HOMO değeridir, ve ayrıca kırmızı kesikli çizgi ise LUMO değerini gösterir. Ek olarak, bu kırmızı çizgiler diğer şekillerde de HOMO ve LUMO değerlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 3.24: Beta spin orbitali için $3d$ orbitalleri yokken köşegenleştirmeden sonra ev-sahibi Hamiltonyenin özdeğerlerini ε_m kendi indeksi m ile ilişkisini çizdirdik. HOMO ve LUMO bantları arasındaki yasak enerji aralığı (Δ) is 1.83 eV olarak bulunmuştur. Burada, m değeri, ev-sahibi kısmına bağlı olan $3d$ orbitalleri yokkenki baz fonksiyon sayısıdır; $m = 1, 2, \dots, N - 5$.



Şekil 3.25: Denklem (3.40) kullanılarak beta spin için $3d$ orbitalleri yokkenki durum yoğunluğu $D_0(\varepsilon)$ hesaplanmıştır. (a) $3d$ orbitalleri yokken durum yoğunluğu hesaplaması $\gamma = 0.2$ için çizilmiştir. Renkli düşey çizgiler $3d$ orbitallerinin pozisyonlarını gösterir. Burada, $3d$ orbitallerinin sırası $3z^2 - r^2$, xy , yz , $x^2 - y^2$, ve xz böyledir. Bu sıralama onların en yüksek doluluk oranından başlayarak sıralanmıştır. (b) HOMO-LUMO bölgesinin yakınına daha ayrıntılı görebilmek için genişletilerek $\gamma = 0.1$ için çizilmiştir. Bu şekiller 6-31G(3d) baz seti içindir.

3.8 Çok-orbitalli Anderson modeli için Hartree-Fock ortalama alan yaklaşıklığı

3.8.1 Anderson modeli

Kısım 3.4, Anderson modeli Hamiltonyenini \mathcal{H} olarak tanımlamıştık:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{m\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{\nu\sigma} (\varepsilon_{d\nu} - \mu) d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + \sum_{m\nu\sigma} (V_{\nu m} d_{\nu\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + h.c.) + \\ &\quad + \sum_{\nu} U_{\nu} n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} \\ &= H_0 + \sum_{\nu} U_{\nu} n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow}.\end{aligned}\quad (3.41)$$

Denklem (3.41), U_{ν} o orbitaldeki Coulomb etkileşim değeridir, $n_{\nu\sigma} = d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma}$ spin $\sigma = (\uparrow \text{ or } \downarrow)$ için d orbitallerinin elektron sayılarıdır, ve $d_{\nu\sigma}^\dagger$ and $d_{\nu\sigma}$ ise $3d$ orbitallerinde yaratma ve yok etme fermiyon operatörleridir.

$3d$ orbitallerinde spin-yukarı ve spin-aşağı için yerel elektron yoğunlukları aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\begin{aligned}n_{\nu\uparrow} &= \frac{1}{2}(n_{\nu} + m_{\nu}) \\ n_{\nu\downarrow} &= \frac{1}{2}(n_{\nu} - m_{\nu})\end{aligned}\quad (3.42)$$

dolayısıyla her bir $3d$ orbitali için manyetizasyon aşağıdaki gibi olur,

$$m_{\nu} = n_{\nu\uparrow} - n_{\nu\downarrow}\quad (3.43)$$

ve elektron yoğunluğu

$$n_{\nu} = n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}\quad (3.44)$$

şeklinde yazılır. Ortalama alan yaklaşımında, $3d$ orbitallerinin elektron sayıları

$$n_{\nu\uparrow} = \langle n_{\nu\uparrow} \rangle + (n_{\nu\uparrow} - \langle n_{\nu\uparrow} \rangle),\quad (3.45)$$

$$n_{\nu\downarrow} = \langle n_{\nu\downarrow} \rangle + (n_{\nu\downarrow} - \langle n_{\nu\downarrow} \rangle)\quad (3.46)$$

yeniden yazılır. Burada, kullandığımız yaklaşıma göre, bu değer $n_{\nu\sigma} - \langle n_{\nu\sigma} \rangle$, $n_{\nu\sigma}$ 'dan daha azdır. Bundan dolayı, aşağıdaki ifade kullanılır:

$$\begin{aligned}n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} &= \langle n_{\nu\uparrow} \rangle \langle n_{\nu\downarrow} \rangle + \langle n_{\nu\uparrow} \rangle (n_{\nu\downarrow} - \langle n_{\nu\downarrow} \rangle) + \langle n_{\nu\downarrow} \rangle (n_{\nu\uparrow} - \langle n_{\nu\uparrow} \rangle) + \\ &\quad + (n_{\nu\uparrow} - \langle n_{\nu\uparrow} \rangle) (n_{\nu\downarrow} - \langle n_{\nu\downarrow} \rangle).\end{aligned}\quad (3.47)$$

Burada, son terim çok küçük değere sahip olduğu için ihmal edilir. Böylelikle, Anderson modeli için ortalama alan yaklaşımı kullanılarak

$$n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} \cong n_{\nu\uparrow} \langle n_{\nu\downarrow} \rangle + n_{\nu\downarrow} \langle n_{\nu\uparrow} \rangle - \langle n_{\nu\uparrow} \rangle \langle n_{\nu\downarrow} \rangle\quad (3.48)$$

bu ifade elde edilir. Böylece, ortalama alan Hamiltonyen

$$H_{MF} = H_0 + \sum_{\nu=1}^5 [U_{\nu}\langle n_{\nu\downarrow}\rangle n_{\nu\downarrow} + U_{\nu}\langle n_{\nu\uparrow}\rangle n_{\nu\uparrow} - U_{\nu}\langle n_{\nu\uparrow}\rangle\langle n_{\nu\downarrow}\rangle] \quad (3.49)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, $n_{\nu\uparrow}$ ($n_{\nu\downarrow}$), $d_{\nu\uparrow}^{\dagger}d_{\nu\uparrow}$ ($d_{\nu\downarrow}^{\dagger}d_{\nu\downarrow}$) ile tanımlanır. Sonuç olarak, ortalama alan Hamiltonyenin H_{MF} son formu

$$\begin{aligned} H_{MF} &= \sum_{m\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} + \\ &+ \sum_{\nu} \left[(\varepsilon_{d\nu} - \mu + U_{\nu}\langle n_{\nu\downarrow}\rangle) d_{\nu\uparrow}^{\dagger} d_{\nu\uparrow} + (\varepsilon_{d\nu} - \mu + U_{\nu}\langle n_{\nu\uparrow}\rangle) d_{\nu\downarrow}^{\dagger} d_{\nu\downarrow} \right] + \\ &+ \sum_{m\nu\sigma} (V_{\nu m} d_{\nu\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} + h.c.) - \sum_{\nu} U_{\nu}\langle n_{\nu\uparrow}\rangle\langle n_{\nu\downarrow}\rangle. \end{aligned} \quad (3.50)$$

şeklinde verilir. H_0 Hamiltonyeni için, Green fonksiyonları aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$G_{\nu\nu}^{\sigma}(\tau) = -\langle T d_{\nu\sigma}(\tau) d_{\nu\sigma}^{\dagger}(0) \rangle, \quad (3.51)$$

$$G_{\nu\sigma}^{00}(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_{d\nu} - \mu)} \quad \text{için } U_{\nu} = 0 \text{ ve } V_{\nu m} = 0, \quad (3.52)$$

$$G_{\nu\sigma}^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_{d\nu} - \mu) - F_{\nu 0}(i\omega_n)} \quad \text{için } U_{\nu} = 0 \text{ ve } V_{\nu m} \neq 0, \quad (3.53)$$

burada $F_{\nu 0}(i\omega_n)$ self enerji olarak

$$F_{\nu 0}(i\omega_n) = \sum_m \frac{|V_{\nu m}|^2}{i\omega_n - (\varepsilon_m - \mu)}. \quad (3.54)$$

şeklinde tanımlanır. Denklem (3.54), ω_n , Matsubara frekansı olarak $\omega_n = (2n + 1)\pi T$ tanımlanır.

Ek olarak, H_{MF} Hamiltonyeni için, Green fonksiyonları aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$G_{\nu\uparrow}^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_{d\nu} - \mu + U_{\nu}\langle n_{\nu\downarrow}\rangle)} \quad \text{spin yukarı için,} \quad (3.55)$$

$$G_{\nu\downarrow}^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_{d\nu} - \mu + U_{\nu}\langle n_{\nu\uparrow}\rangle)} \quad \text{spin aşağı için.} \quad (3.56)$$

3.8.2 Öz-uyumlu çözüm

3d orbitalleri için Green fonksiyonlarını

$$G_{\nu\nu}^{\sigma}(\tau) = -\langle T d_{\nu\sigma}(\tau) d_{\nu\sigma}^{\dagger}(0) \rangle, \quad (3.57)$$

$$G_{\nu\nu}^{\sigma}(\tau) = T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n\tau} G_{\nu\nu}^{\sigma}(i\omega_n). \quad (3.58)$$

$$\begin{array}{c} \leftarrow \leftarrow \\ m \quad \sigma \quad m' \end{array} = \begin{array}{c} \delta_{mm'} \\ \leftarrow \\ m \quad \sigma \end{array} + \begin{array}{c} \nu \quad \nu' \\ \leftarrow \leftarrow \leftarrow \\ m \quad \sigma \quad m' \end{array}$$

Şekil 3.26: Feynman diagramı ev-sahibi Green fonksiyonunu $G_{mm'}^\sigma$, $\sigma = \uparrow, \downarrow$ için göstermektedir. $U = 0$ için, tek çizgiler, ev-sahibi Green fonksiyonları G_m^0 ve $G_{m'}^0$ olarak tanımlanırken, çift çizgiler ise ev-sahibi $G_{mm'}^\sigma$ ve safsızlık atomu $G_{\nu\nu'}^\sigma$ Green fonksiyonları ile tanımlanır. Burada, çapraz terimler ev-sahibi ve safsızlık atomu arasındaki hibridizasyon matris elemanları olarak tanımlanır.

olarak tanımlamıştık. Şimdi, Green fonksiyonları için the öz-uyumluluk koşulunu her bir $3d$ orbitalinde aşağıdaki gibi tanımlayalım:

$$G_{\nu\nu}^\sigma(\tau = 0^-) = \langle d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} \rangle = \langle n_{\nu\sigma} \rangle, \quad (3.59)$$

$$G_{\nu\nu}^\sigma(\tau = 0^-) = T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n 0^-} G_{\nu\nu}^\sigma(i\omega_n) = \langle n_{\nu\sigma} \rangle. \quad (3.60)$$

$\langle n_{\nu\sigma} \rangle$ için Denklem (3.60) çözmek gerekir. Böylece, on bilinmeyenle birlikte on denkleme sahibiz ($\nu = 1, \dots, 5$, $3d$ orbitalleri için ve $\sigma = \uparrow, \downarrow$ spin aşağı ve yukarı için), bu denklemler

$$\begin{aligned} f_1^\uparrow(\{x_i\}) &= T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n 0^-} G_{11}^\uparrow(i\omega_n) - \langle n_{1\uparrow} \rangle = 0, \\ &\vdots \\ f_5^\uparrow(\{x_i\}) &= T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n 0^-} G_{55}^\uparrow(i\omega_n) - \langle n_{5\uparrow} \rangle = 0, \end{aligned} \quad (3.61)$$

$$\begin{aligned} f_1^\downarrow(\{x_i\}) &= T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n 0^-} G_{11}^\downarrow(i\omega_n) - \langle n_{1\downarrow} \rangle = 0, \\ &\vdots \\ f_5^\downarrow(\{x_i\}) &= T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n 0^-} G_{55}^\downarrow(i\omega_n) - \langle n_{5\downarrow} \rangle = 0. \end{aligned} \quad (3.62)$$

şeklinde verilir. Burada, $\{x_i\}$, $\{\langle n_{\nu\sigma} \rangle\}$, μ olarak belirtilir.

Ev-sahibi orbitalleri için, Green fonksiyonları aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$G_{mm'}^\sigma(\tau) = \langle T c_{m\sigma}(\tau) c_{m'\sigma}^\dagger(0) \rangle, \quad (3.63)$$

Feynman-diagramından elde edilebilir. Şekil (3.26)'de, Feynman diagramları $T = 0$ 'da Green fonksiyonları yönünden aşağıdaki gibi

$$iG_{mm'}^\sigma = iG_m^0 \delta_{mm'} + iG_m^0 (-iV_{\nu m}) iG_{\nu\nu'}^\sigma (-iV_{\nu' m'}) iG_{m'}^0, \quad (3.64)$$

The diagram shows an equality between two expressions. On the left, there are two parallel lines with arrows pointing left, labeled with indices ν and ν' below them. This is equal to the sum of two terms. The first term is a single line with an arrow pointing left, labeled with $\delta_{\nu\nu'}$ below it. The second term is a diagram with a central horizontal line. On the left, a line with an arrow pointing left is labeled ν . On the right, a line with an arrow pointing left is labeled m . At the far right, there are two parallel lines with arrows pointing left, labeled ν'' and ν' . There are 'X' marks at the junctions where the central line meets the lines labeled ν and m .

Şekil 3.27: Feynman diagramı safsızlık atomu Green fonksiyonunu $G_{\nu\nu'}^\sigma$, $\sigma = \uparrow, \downarrow$ için göstermektedir. $U = 0$ için, tek çizgiler, safsızlık atomu G_ν^0 ve ev-sahibi G_m^0 Green fonksiyonları olarak tanımlanırken, çift çizgiler ise safsızlık atomu Green fonksiyonları $G_{\nu\nu'}^\sigma$ ve $G_{\nu''\nu'}^\sigma$ olarak tanımlanır. Burada, çapraz terimler ev-sahibi ve safsızlık atomu arasındaki hibridizasyon matris elemanları olarak tanımlanır.

ifade edilir. Sonlu sıcaklıkta, denklemler aşağıdaki gibi

$$\begin{aligned} G_{mm}^\sigma(i\omega_n) &= G_m^0(i\omega_n) + G_m^0(i\omega_n)V_{\nu m}V_{\nu' m}G_{\nu\nu'}^\sigma G_m^0(i\omega_n) \\ &= G_m^0(i\omega_n) \left[1 + \left(\sum_{\nu\nu'} V_{\nu m}V_{\nu' m}G_{\nu\nu'}^\sigma \right) G_m^0(i\omega_n) \right] \end{aligned} \quad (3.65)$$

olur. Burada, $G_m^0(i\omega_n)$

$$G_m^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_m - \mu)} \quad (3.66)$$

şeklinde tanımlanır. Safsızlık atomu orbitalleri için, Green fonksiyonları aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$G_{\nu\nu'}^\sigma(\tau) = -\langle T d_{\nu\sigma}(\tau) d_{\nu'\sigma}^\dagger(0) \rangle, \quad (3.67)$$

Feynman-diagramından elde edilebilir. Şekil (3.27)'de, Feynman diagramları $T = 0$ 'da Green fonksiyonları yönünden aşağıdaki gibi

$$iG_{\nu\nu'}^\sigma = \delta_{\nu\nu'}iG_\nu^0 + iG_\nu^0(-iV_{\nu m})(iG_m^0)(-iV_{\nu'' m})iG_{\nu''\nu'}^\sigma, \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} G_{\nu\nu'}^\sigma &= \delta_{\nu\nu'}G_\nu^0 + G_\nu^0 \sum_m V_{\nu m}G_m^0 \sum_{\nu''} V_{\nu'' m}G_{\nu''\nu'}^\sigma \\ &= \delta_{\nu\nu'}G_\nu^0 + \sum_{\nu''} \left(G_\nu^0 \sum_m V_{\nu m}G_m^0 V_{\nu'' m} \right) G_{\nu''\nu'}^\sigma. \end{aligned} \quad (3.69)$$

$$G_{\nu\nu'}^\sigma = \delta_{\nu\nu'}G_\nu^0 + \sum_{\nu''} W_{\nu\nu''}G_{\nu''\nu'}^\sigma \quad (3.70)$$

şekilde tanımlanır. Burada, $W_{\nu\nu''}$

$$W_{\nu\nu''} = G_\nu^0 \sum_m V_{\nu m}G_m^0 V_{\nu'' m} \quad (3.71)$$

şeklinde tanımlanır.

$$G_{\nu\nu'}^\sigma - \sum_{\nu''} W_{\nu\nu''} G_{\nu''\nu'}^\sigma = \delta_{\nu\nu'} G_\nu^0, \quad (3.72)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\nu''} [\delta_{\nu\nu''} - W_{\nu\nu''}] G_{\nu''\nu'}^\sigma &= \delta_{\nu\nu'} G_\nu^0 \\ \sum_{\nu''} Z_{\nu\nu''} G_{\nu''\nu'}^\sigma &= \delta_{\nu\nu'} G_\nu^0 \end{aligned} \quad (3.73)$$

burada $Z_{\nu\nu''}$

$$Z_{\nu\nu''} = \delta_{\nu\nu''} - W_{\nu\nu''} \quad (3.74)$$

şeklinde tanımlanır. Bu denklem $T \neq 0$ için geçerlidir. Böylece, aşağıdaki denkleme

$$\begin{aligned} G_{\nu\nu'}^\sigma(i\omega_n) &= \left(\sum_{\nu''} [(Z(i\omega_n))^{-1}]_{\nu\nu''} \right) \left(\delta_{\nu''\nu'} G_{\nu''}^0(i\omega_n) \right) \\ G_{\nu\nu'}^\sigma(i\omega_n) &= \left[(Z(i\omega_n))^{-1} \right]_{\nu\nu'} G_{\nu'}^0(i\omega_n) \end{aligned} \quad (3.75)$$

ulaşırız.

Son denklemi elektronların toplam sayısını ayarlayarak elde edilir.

$$N_{el} = 718 = \sum_{m\sigma} \langle c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \rangle + \sum_{\nu\sigma} \langle d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} \rangle \quad (3.76)$$

Burada, $N_{el} = 718$ cyanocobalamin için toplam elektron sayısıdır. Bu denklem aşağıdaki gibi

$$f_{11}(\{x_i\}) = \sum_{m\sigma} \langle c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \rangle + \sum_{\nu\sigma} \langle d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} \rangle - 718 = 0. \quad (3.77)$$

yazılabilir. Böylece, onbir bilinmeyenli onbir denkleme vardır: $\langle n_{\nu\sigma} \rangle$ ve μ 'ye bağlı. Bu denklemleri, fortran programı ve LAPACK alt programlarını kullanarak çözebiliriz.

Denklem (3.77)'de, $\langle n_{\nu\sigma} \rangle = \langle d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} \rangle$ bu ifade Denklem (3.60) elde edilir

$$\langle d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} \rangle = T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n 0^-} G_{\nu\nu}^\sigma(i\omega_n) \quad (3.78)$$

ve $\langle n_{m\sigma} \rangle = \langle c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \rangle$ ise aşağıdaki denklemden elde edilir.

$$\langle c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \rangle = T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n 0^-} G_{mm}^\sigma(i\omega_n) \quad (3.79)$$

Denklem (3.75)'den alınan $G_{\nu\nu'}^\sigma(i\omega_n)$ değeri Denklem (3.65)'in içine yazılarak aşağıdaki denklem elde edilir.

$$G_{mm}^\sigma(i\omega_n) = G_m^0(i\omega_n) \left[1 + \left(\sum_{\nu\nu'} V_{\nu m} V_{\nu' m} \left[(Z(i\omega_n))^{-1} \right]_{\nu\nu'} G_{\nu'}^0(i\omega_n) \right) G_m^0(i\omega_n) \right]. \quad (3.80)$$

3.9 DFT sonuçlarının analizi:

Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan Gaussian programını kullanarak vitamin B₁₂'nin elektronik yapısını, moleküler dalga fonksiyonlarını ve enerjisini elde ettik. ((JENSEN, 2001), (KORNOBIS, 2011), (LODOWSKI, 2011)) bu makalelerde vitamin B₁₂ için çeşitli metot ve baz setleri kullanılarak optimizasyon, enerji ve frekans gibi hesaplamalar yapılmış. Bizde bu yapıları doğrultusunda optimizasyon ve enerji hesaplaması yaptık. Daha ayrıntılı bir şekilde anlatılırsa, vitamin B₁₂'nin kobalt atomu için LANL2DZ baz setini ve geriye kalan atomlar için ise 6-31G(3d) baz seti ile DFT/B3LYP hibrid fonksiyoneli kullanarak vitamin B₁₂'yi optimize ettik. Optimizasyondan sonra, Gaussian programı bize vitamin B₁₂'nin doğru elektronik yapısını verir.

Gaussian programından elde edilen sonuç dosyasını GaussView'de açarak yeni hesaplamalar için giriş dosyası olarak kullanabiliriz. GaussView programının önemli bir özelliğidir. Böylece, optimizasyondan çıkan sonuç dosyasını GaussView'de açarak, DFT/B3LYP hibrid fonksiyoneli, baz setlerini, FNAO ve NAOMO anahtar kelimelerini ekleyerek, enerji hesaplamasını çalıştırdık. Burada, ev-sahibi ve safsızlık atomu olan 3d orbitallerini ayırabilmek için dik atomik orbitallerini (NAO) kullandık. Gaussian programı, herhangi bir anahtar kelime kullanmadan varsayılan olarak bir sistemin AOMO datasını ve özdeğerlerini verir.

Gaussian programına ekli olan NBO programı sayesinde Fock matrisini, moleküler orbital datalarını ve sistemin bağ analizini elde edebiliriz. Kullandığımız FNAO anahtar kelimesi Fock matrisini dik atomik orbitaller cinsinden verir. NAOMO ve AOMO anahtar kelimeleri ise sırasıyla moleküler orbitalleri dik atomik orbitaller ve atomik orbitaller cinsinden vermektedir.

Fock matrisinin 3d orbitallerinin olduğu kısım bize doğrudan köşegen kısımları $\varepsilon_{d\nu}$ ve köşegen olmayan kısımlar ise $t_{\nu\nu'}$ değerlerini verir. Fock matrisinin ev-sahibi kısmını köşegenleştirdikten sonra, ev-sahibinin özdeğerlerini ε_m 'yi ve öz durumlarını u_m 'yi elde ederiz. Elde edilen u_m ile Fock matrisinde bulunan ev-sahibi ile safsızlık atomu arasındaki etkileşim terimi arasında matris çarpımı yapılarak hibridizasyon matris elemanlarını $V_{\nu m}$ 'yi buluruz. Burada, yasak enerji aralığını 2.71 eV olarak bulduk.

Etkin çok-orbitalli Anderson modeli için 3d orbitallerinin etkin enerjilerini $\varepsilon_{d\nu}$, Fermi enerjisini μ , ev-sahibinin enerjilerini ε_m , ve safsızlık atomu olan 3d orbitalleri ile ev-sahibi arasındaki hibridizasyon matris elemanlarını $V_{\nu m}$ elde ettik.

Gaussian programına ekli olan NBO programı ile kobalt atomunun 3d orbitallerinin elektron sayılarının 1'e eşit veya büyük olduğunu gördük. Kobalt atomu 3d orbitallerinin neredeyse dolu olması bize fiziksel gelmiyor. O yüzden, LSDA metodunu kullanarak hesap yaptık.

LSDA ile yaptığımız hesaplamada spin polarizasyonunu eklemiş oluyoruz. Burada, 3d orbitallerinin elektron sayılarının 1'den küçük olduğunu bul-

duk. Sonra, bu değerler ile $3d$ orbitallerinin manyetik momentini ve elektron sayılarını elde ettik. Burada, spin polarizasyonu eklediğimizde yasak enerji aralığını 1.93 eV olarak bulduk. İlk hesaplamamızdan daha az yasak enerji aralığı elde ettik. Ama $3d$ orbitallerinin elektron sayılarının doğruluğundan emin olmadığımız için Hartree-Fock ortalama alan yaklaşımını kullanacağız. (YAMAUCHI, 2003) makalesinde de hemoproteinler için Hartree-Fock ortalama alan yaklaşımını kullanmışlar. Ayrıca, genişletilmiş Haldane-Anderson modelini kullanarak Green fonksiyonları ile hesap yapmışlar. Biz ise çok-orbitalli Anderson modeline Hartree-Fock ortalama alan yaklaşımını uyguladık. Bu hesaplamalar zaman aldığı için bir sonraki çalışmamızda sonuçları karşılaştırma imkanımız olacaktır. Buradan çıkacak sonuçlar ile kuantum Monte Carlo'dan elde edilen $3d$ orbitallerinin manyetik momentlerini ve elektron sayılarını karşılaştırabileceğiz.

Bölüm 4

Metaloproteinlerin elektronik yapısının çok-orbitalli Anderson modeli çerçevesinde QMC simülasyonlarıyla incelenmesi

4.1 Giriş

Katı hal fiziğindeki en zor konulardan birisi güçlü bağlı sistemlerin teorisidir. Bu sistemler ilginç elektronik ve manyetik özellikler göstermektedirler. Ancak, kuvvetli elektron-elektron etkileşmelerinden dolayı incelenmeleri zordur. Seyreltilmiş manyetik yarı iletkenler güçlü etkileşen sistemler için bir örnektir. Bu materyaller, kondüksiyon bandında bulunan elektronların içinde manyetik safsızlık atomu olarak adlandırılan bir geçiş metali içerirler ve bu geçiş metalinin sahip olduğu d ya da f orbitallerinden dolayı ilginç elektronik özellikler gösterirler (TOMODA, 2008). Bunların yanı sıra, güçlü bağlı sistemlere, oluşumunda geçiş metali bulunduran metaloproteinler ve metaloenzimler de örnek teşkil ederler. Geçiş metalinden dolayı bağlı elektron fiziği bu yapıların açıklanmasında önemli rol oynamaktadır. Hemoglobin, vitamin B₁₂ metaloprotein sınıfında bulunan önemli maddelerdir ve onların elektronik ve manyetik özelliklerinin açıklanması kimya ve elektronik endüstrisi için büyük bir gelişme olacaktır.

Güçlü bağlı sistemlerin elektronlar arası etkileşmelerinden dolayı incelenmesinin zorluğundan bahsetmiştik. Bu zorluğu ortadan kaldırmak için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bir yarı iletkenin geçiş metali safsızlık atomu içerdiği sistemlerin çözümünü sağlayan en önemli model Haldane-Anderson modelidir (HALDANE, 1976). Anderson (ANDERSON, 1961) tarafından metal bir ev sahibinin safsızlık atomu içerdiği yapıları tanımlayan model geliştirilmiş ve bu model Haldane ve Anderson (HALDANE, 1976) tarafından yarı iletken ev sahibi maddeler için uygulanmıştır.

Bu çalışmamızda, içerisinde kobalt (Co) atomu bulunduran vitamin B₁₂

'nin elektronik ve manyetik özellikleri, yaklaştırma yapmaksızın yoğunluk fonksiyoneli teoremi (DFT) ve Hirsch-Fye kuantum Monte Carlo (HFQMC) yönteminin birleşimi kullanılarak incelenmiştir. DFT'den elde edilen parametreler ile çok-orbital Anderson modeli oluşturulmuş ve Hirsch ve Fye (HIRSCH, 1986) tarafından geliştirilen kuantum Monte Carlo (QMC) algoritması ile simülasyonlar yapılmıştır. Sadece DFT yöntemi kullanılmamıştır çünkü, DFT güçlü elektron etkileşimlerini yaklaşım olarak hesaba katmaktadır ve bu da materyallerin elektronik özelliklerinin doğru incelenmesinde büyük bir engeldir.

İlk öncelikle, algoritmanın anlaşılması için tek-orbital durum için geçerli olan Hirsch-Fye algoritması incelenmiştir. Daha sonra, çeşitli değişiklikler yapılarak çok-orbital Hirsch-Fye algoritması elde edilmiştir. Çok-orbital QMC simülasyonları yapılarak kobalt $3d$ orbitallerinde oluşan lokal manyetik momentler ve elektron sayıları incelenmiştir. Bunların ardından, $3d$ orbitallerindeki manyetik korelasyonlara bakılmıştır. Bu korelasyonları daha iyi açıklayabilmek için dinamik manyetik alınganlık simülasyonları yapılmıştır. Son olarak, vitamin B_{12} 'nin manyetik ve elektronik özelliklerini belirleyebilmek için ev sahibi-safsızlık atomu bağlılıkları incelenmiştir.

4.2 Tek-orbital Anderson modeli için Hirsch-Fye kuantum Monte Carlo algoritması

Bu bölümde, HFQMC algoritması tek-orbital Anderson modeli için açıklanmıştır. Bu algoritma, etkileşen elektron sistemlerini, etkileşmeyen elektron sistemlerine çeviren Hubbard-Stratonovich (HS) dönüşümünü kullanmaktadır. HS dönüşümü ile elektronlar değişen bir manyetik alan içerisinde hareket ederler ve bu manyetik alan rasgele spin konfigürasyonları ile tanımlanır. Bu konfigürasyonlar heat-bath ya da Metropolis gibi Monte Carlo algoritmalarıyla kabul edilir ya da reddedilirler. Bu yolla, sistemin elektronik ve manyetik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılacak olan Green fonksiyonları elde edilir.

4.2.1 Hamiltoniyen formu

Tek-orbital ve tek-safsızlık atomu Anderson modeli için Hamiltoniyen (HALDANE, 1976)

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} V_k (c_{k\sigma}^\dagger d_\sigma + h.c.) + \sum_{\sigma} \varepsilon_d n_{d\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}. \quad (4.1)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemde, ε_k ev sahibi elektronların özdeğerlerini, $c_{k\sigma}^\dagger$ ($c_{k\sigma}$) ev sahibi elektronları yaratma (yoketme) operatörünü, V_k ev sahibi ve safsızlık elektronu arasındaki hibridizasyon terimlerini, ε_d safsızlık elektronları özdeğerlerini, d_σ^\dagger (d_σ) safsızlık atomu yaratma (yoketme) operatörünü,

U safsızlık atomu d orbitalindeki Coulomb etkileşmesini ve $n_{d\sigma}$ d orbitalerinin elektron sayılarını $\sigma = \uparrow$ and $\sigma = \downarrow$ spin yönelimleri ile göstermektedir.

Bu Hamiltoniyen H_0 and H_1 olmak üzere iki terim toplamı şeklinde yazılabilir:

$$H \equiv H_0 + H_1, \quad (4.2)$$

H_0 etkileşmeyen terim olarak adlandırılır ve:

$$\begin{aligned} H_0 = & \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} V_k (c_{k\sigma}^\dagger d_\sigma + h.c.) + \\ & + \sum_{\sigma} \varepsilon_d n_{d\sigma} + \frac{U}{2} (n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}) \end{aligned} \quad (4.3)$$

H_1 etkileşme terimidir ve

$$H_1 = U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}) \quad (4.4)$$

4.2.2 Hubbard-Stratonovich dönüşümü, Trotter yaklaşımı ve dağılma fonksiyonu

Coulomb etkileşimini içeren H_1 terimi düşünüldüğünde çok parçacık sistemlerinin çözümü oldukça zordur. Bu zorluğu yenebilmek için, Trotter yaklaşımı ve Hubbard-Stratonovich dönüşümü kullanılmaktadır. Bunlar sanal zaman ekseninde birbirleriyle etkileşen elektron sistemlerini (H_1) birbirlerinden bağımsız elektron sistemlerine dönüştürmektedirler. İlk olarak Monte Carlo için dağılma fonksiyonunu tanımlayalım:

$$Z = Tr [e^{-\beta H}] = Tr \left[\prod_{l=1}^L e^{-\Delta\tau_l H} \right] \quad (4.5)$$

$$Tr \left[\prod_{l=1}^L e^{-\Delta\tau (H_0 + H_1)} \right] \simeq Tr \left[\prod_{l=1}^L e^{-\Delta\tau H_0} e^{-\Delta\tau H_1} + \vartheta(\Delta\tau^2) \right]. \quad (4.6)$$

Sanal zaman aralıkları $[0, \beta]$, $\beta \equiv \Delta\tau L$ ile L tane zaman dilimi olacak şekilde kesikli hale getirilirler ve Trotter yaklaşımı kullanılarak dağılma fonksiyonu tekrar yazılır. Burada en önemli nokta Trotter yaklaşımının QMC algoritmasında kullanılan tek yaklaşım olmasıdır. Daha sonra, Hubbard-Stratonovich dönüşümü için aşağıdaki eşitlik tanımlanır:

$$n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} = -\frac{1}{2} (n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow})^2 + \frac{1}{2} (n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}), \quad (4.7)$$

ve bu eşitlik H_1 etkileşim teriminin içine koyulduğu zaman

$$H_1 = -\frac{U}{2} (n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow})^2. \quad (4.8)$$

elde edilir. $\cosh(\lambda) = e^{\frac{1}{2}\Delta\tau U}$ kullanıldığında,

$$e^{-\Delta\tau H_1} = e^{-\Delta\tau \frac{U}{2} (n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow})^2} \quad (4.9)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{S=\pm 1} e^{\lambda S (n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow})}. \quad (4.10)$$

Burada S yardımcı Hubbard-Stratonovich alanıdır ve bu kesikli alan üzerinden toplam HFQMC algoritmasının temel noktasıdır.

Trotter yaklaşımı ve Hubbard-Stratonovich dönüşümünü kullanarak dağılım fonksiyonunu yazarsak

$$Z = Tr \left[\prod_{l=1}^L \frac{1}{2} \sum_{S_l=\pm 1} e^{-\Delta\tau H_0} e^{\lambda S_l (n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow})} \right] \quad (4.11)$$

$$= Tr \prod_{l=1}^L \frac{1}{2} \sum_{S_l=\pm 1} \exp \left\{ -\Delta\tau \sum_{ij} c_{i\uparrow}^\dagger K_{ij} c_{j\uparrow} \right\} \exp \{ +\lambda S_l n_{d\uparrow} \} \quad (4.12)$$

$$\times \exp \left\{ -\Delta\tau \sum_{ij} c_{i\downarrow}^\dagger K_{ij} c_{j\downarrow} \right\} \exp \{ -\lambda S_l n_{d\downarrow} \} \quad (4.13)$$

$$(4.14)$$

ve

$$H^\uparrow(l) = \sum_{ij} c_{i\uparrow}^\dagger K_{ij} c_{j\uparrow} - \frac{\lambda S_l n_{d\uparrow}}{\Delta\tau}, \quad (4.15)$$

$$H^\downarrow(l) = \sum_{ij} c_{i\downarrow}^\dagger K_{ij} c_{j\downarrow} + \frac{\lambda S_l n_{d\downarrow}}{\Delta\tau}, \quad (4.16)$$

$$H_0 = \sum_{i,j,\sigma} a_{i\sigma}^\dagger K_{ij} a_{j\sigma}. \quad (4.17)$$

Burada, a hem c hem de d orbitallerini göstermektedir. K , H 'nin lineer kısmıdır ve $(N+1) \times (N+1)$ boyutludur. Ayrıca, N ev-sahibi mevkilerini göstermektedir.

$$V^\sigma = \sigma \lambda S. \quad (4.18)$$

şeklinde tanımlanabilir ve $V^\sigma = \sigma \lambda S |d\rangle \langle d|$ sadece safsızlık mevkilerine etki eder. Bu yüzden safsızlık mevkileri için $e^{\lambda\sigma S}$ ve ev-sahibi mevkileri için 1 elemanlarına sahip aşağıdaki $(N+1) \times (N+1)$ boyutlu bir matris elde edilir.

$$e^{V^\sigma} = \begin{bmatrix} e^{\lambda\sigma S} & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & 1 & & & \\ & & & \ddots & & \\ & 0 & & & & 0 \\ & & & & & & \ddots & & \\ & & & & & & & & 1 \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

Şimdi $B_l(\sigma) = e^{-\Delta\tau K} e^{V_l^\sigma}$ gibi bir matris tanımlayalım. Bu matrisi kullanarak, dağılıma fonksiyonunu tekrar yazarsak:

$$Z = \sum_{S_1, S_2, \dots, S_L} \prod_{\sigma=\pm 1} \det [I + B_L(\sigma) B_{L-1}(\sigma) \dots B_1(\sigma)] \quad (4.20)$$

$$\equiv \sum_{S_1, S_2, \dots, S_L} \det \vartheta_{S_1 S_2 \dots S_L}(\uparrow) \det \vartheta_{S_1 S_2 \dots S_L}(\downarrow). \quad (4.21)$$

$\vartheta(\sigma)$, $(N+1)L \times (N+1)L$ boyutunda bir matrisdir ve ispatı (HIRSCH, 1985) makalesinde verilmiştir.

$$\vartheta_{S_1, S_2, \dots, S_L(\sigma)} = \begin{bmatrix} & l=1 & l=2 & & & l=L \\ \begin{matrix} I & 0 & 0 & \dots & \dots & B_L(\sigma) \\ -B_1(\sigma) & I & 0 & \dots & \dots & \\ 0 & -B_2(\sigma) & I & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \cdot & 0 & 0 & 0 & -B_{L-1}(\sigma) & I \end{matrix} \end{bmatrix} \quad (4.22)$$

4.2.3 Green fonksiyonları için Dyson denklemi

Tek parçacık Green fonksiyonları

$$G^\sigma = + \langle T_\tau d_\sigma(\tau) d_\sigma^\dagger(0) \rangle \quad (4.23)$$

$$= + \frac{1}{Z} \text{Tr} T_\tau d_\sigma(\tau) d_\sigma^\dagger(0) e^{-\beta H}. \quad (4.24)$$

şeklinde tanımlanır. $\vartheta(\sigma)$ ile Green fonksiyonları arasında

$$G^\sigma = (\vartheta(\sigma))^{-1}, \quad (4.25)$$

şeklinde bir ilişki vardır ve ispatı (HAULE, 2006) bulunmaktadır. $\vartheta_{S_1, S_2, \dots, S_L}$ 'nin boyutu $(N+1)L \times (N+1)L$ 'dir ve her bir S_1, S_2, \dots, S_L spin seti için bu kadar büyük boyutlu bir matrisi hesaplamak oldukça zordur.

Hirsch ve Fye (HIRSCH, 1986), belirli bir spin konfigürasyonu S_1, S_2, \dots, S_L için Green fonksiyonu G 'nin bir kere hesaplamasının yeterli olacağını ve daha sonra sadece bir spinin (mesela S_4) değiştirilerekten G 'nin güncelleştirilebileceğini öngörmüşlerdir. Sadece bir spin farkı olan Green fonksiyonları arasındaki ilişki Dyson denklemi ile gösterilmektedir. Bu eşitliği ispatlamak için

$$\tilde{G}^\sigma = e^{V^\sigma} G^\sigma. \quad (4.26)$$

ile başlayalım. Bu ilişki $\vartheta(\sigma)$ kullanılarak hesaplanabilir:

$$(\vartheta(\sigma)) e^{-V_i^\sigma}^{-1} = (\vartheta(\sigma))^{-1} e^{V^\sigma} \quad (4.27)$$

$$= e^{V^\sigma} G^\sigma \equiv \tilde{G}^\sigma, \quad (4.28)$$

o zaman

$$G^\sigma = e^{-V^\sigma} \tilde{G}^\sigma. \quad (4.29)$$

$\vartheta(\sigma) e^{V_i^\sigma}$ 'nin matris gösterimi aşağıdaki gibidir:

$$\vartheta(\sigma) e^{V_i^\sigma} = \begin{bmatrix} e^{-V_1^\sigma} & & & & e^{\Delta\tau K} \\ -e^{-\Delta\tau K} & e^{-V_2^\sigma} & & & 0 \\ & & -e^{\Delta\tau K} & e^{-V_3^\sigma} & \\ & & & & \\ 0 & & & & -e^{\Delta\tau K} & e^{-V_L^\sigma} \end{bmatrix}$$

HS alanı değiştirildiği zaman $\vartheta(\sigma) e^{V^\sigma}$ 'nin sadece diagonal elemanları değişecektir. Bu yüzden,

$$\vartheta(\sigma') e^{-V^{\sigma'}} - \vartheta(\sigma) e^{-V^\sigma} = e^{-V^{\sigma'}} - e^{-V^\sigma} \equiv C. \quad (4.30)$$

şeklinde yazılabilir. O zaman

$$(\tilde{G}^{\sigma'})^{-1} - (\tilde{G}^\sigma)^{-1} = C \quad (4.31)$$

$$\tilde{G}^\sigma - \tilde{G}^{\sigma'} = \tilde{G}^\sigma C \tilde{G}^{\sigma'} \quad (4.32)$$

$$\tilde{G}^{\sigma'} = \tilde{G}^\sigma - \tilde{G}^\sigma C \tilde{G}^{\sigma'}. \quad (4.33)$$

$\tilde{G}^\sigma = e^{V^\sigma} G^\sigma$ eşitliği koyulacak olursa,

$$e^{V^{\sigma'}} G^{\sigma'} = e^{V^\sigma} G^\sigma - e^{V^\sigma} G^\sigma (e^{-V^{\sigma'}} - e^{-V^\sigma}) e^{V^{\sigma'}} G^{\sigma'}. \quad (4.34)$$

Daha sonra iki taraf $e^{V^{\sigma'}}$ ile bölüldüğünde

$$G^{\sigma'} = e^{V^\sigma - V^{\sigma'}} G^\sigma - e^{V^\sigma - V^{\sigma'}} G^\sigma (I - e^{V^{\sigma'} - V^\sigma}) G^{\sigma'}, \quad (4.35)$$

elde edilir ve

$$G^{\sigma'} = e^{V^\sigma - V^{\sigma'}} G^\sigma + e^{V^\sigma - V^{\sigma'}} G^\sigma (e^{V^{\sigma'} - V^\sigma} - I) G^{\sigma'}. \quad (4.36)$$

Aşağıdaki denklemler yeni spin konfigürasyonu Green fonksiyonu G' ve eski spin konfigürasyonu Green fonksiyonu G için kullanılmaktadır (σ' 'yi atarak):

$$G' = G + (G - I) (e^{V' - V} - I) G'. \quad (4.37)$$

$$G' = G + G(e^{V'-V} - I)G' - (e^{V'-V} - I)G', \quad (4.38)$$

ve

$$e^{V'-V}G' = G + G(e^{V'-V} - I)G'. \quad (4.39)$$

O zaman yeni spin konfigürasyonu Green fonksiyonu ve eski spin konfigürasyonu Green fonksiyonu arasındaki ilişki

$$G' = e^{V-V'}G + e^{V-V'}G(e^{V'-V} - I)G'. \quad (4.40)$$

denklemleri ile ifade edilir.

Burada önemli olan, $e^{V'-V} - I$ sadece safsızlık atomu mevkileri için sıfırdan farklıdır ve V' yeni spin konfigürasyonunu gösterirken V eskisini göstermektedir. Bu nedenden dolayı, Green fonksiyonunun sadece d mevkileri birbirleriyle bağlantılıdır. G' 'nin sadece d orbitallerini hesaba katarsak

$$G' = G + (G - I)(e^{V'-V})G', \quad (4.2.41)$$

ve

$$G'_{dd} = G_{dd} + (G_{dd} - I)(e^{V'-V})G'_{dd}, \quad (4.2.42)$$

G_{dd} , $L \times L$ boyutlu bir matris, $(e^{V'-V})$, $L \times L$ boyutlu bir diagonal matris ve I , $L \times L$ boyutlu bir birim matristir. Yeni safsızlık atomu Green fonksiyonunu aşağıdaki eşitliği kullanarak elde edebiliriz:

$$G'_{dd} = [I - (G_{dd} - I)(e^{V'-V})]^{-1}G_{dd}. \quad (4.2.43)$$

4.2.4 Yeni Hubbard-Stratonovich alanı konfigürasyonu için safsızlık atomu Green fonksiyonları

Spin S_l tersine çevrildikten sonra, yeni safsızlık atomu Green fonksiyonunun

$$G'_{dd} = G_{dd} + (G_{dd} - I)(e^{V'-V} - I)G'_{dd}. \quad (4.2.44)$$

kullanılarak hesaplanacağını biliyoruz.

$$G'_{dd} = [I - (G_{dd} - I)(e^{V'-V} - I)]^{-1}G_{dd} \quad (4.2.45)$$

denklemleri yerine koyulacak olursa

$$G'_{dd} = G_{dd} + (G_{dd} - I)(e^{V'-V} - I)[I - (G_{dd} - I)(e^{V'-V} - I)]^{-1}G_{dd} \quad (4.2.46)$$

Eğer

$$A = I + (I - G_{dd})(e^{V'-V} - I). \quad (4.2.47)$$

şeklinde tanımlanırsa

$$AG'_{dd} = G_{dd} \quad (4.2.48)$$

olur. Görüldüğü üzere G' , G ve $L \times L$ boyutlu A matrisinin tersi kullanılarak elde edilir . $e^{V'-V} - I$

$$e^{V'-V} - I = \begin{bmatrix} & & 0 & & \\ & & \vdots & & 0 \\ & & \vdots & & \\ & & e^{V'-V} - I & & \\ & & \vdots & & \\ 0 & & \vdots & & \\ & & 0 & & \end{bmatrix} \quad (4.2.49)$$

formuna sahiptir. Burada, bu matris göstermektedir ki sadece bir spin HS alanı tarafından değiştirilmektedir. Yeni spin konfigürasyonu (S'_1, \dots, S'_L) , eski spin konfigürasyonundan (S_1, \dots, S_L) tek spin değeri S_l ile farklıysa, A

$$A = \begin{bmatrix} 1 & A_{1l} & & & \\ & 1 & A_{2l} & & \\ & & A_{3l} & & 0 \\ & & & 1 & \\ 0 & & & & \cdot \\ & A_{Ll} & & & \cdot \\ & & & & 1 \end{bmatrix} \quad (4.2.50)$$

formuna sahiptir. S_l tersine çevrildikten sonra, yeni safsızlık atomu Green fonksiyonu

$$G'_{dd}(l_1, l_2) = G_{dd}(l_1, l_2) + \sum_{l_3, l_4} (G_{dd} - I)_{l_1, l_3} (e^{V'-V})_{l_3, l_3} (A^{-1})_{l_3, l_4} (G_{dd})_{l_4, l_2}, \quad (4.2.51)$$

ile bulunur ve

$$G'_{dd}(l_1, l_2) = G_{dd}(l_1, l_2) + \sum_{l_4} (G_{dd}(l_1, l) - \delta_{l_1, l}) (e^{V'-V}) (A^{-1})_{l, l_4} G_{dd}(l_4, l_2). \quad (4.2.52)$$

Burada

$$(A^{-1})_{l,l_4} = \delta_{l,l_4} \frac{1}{[I + (I - G_{dd}(l, l)) (e^{V'_i - V_i} - I)]}. \quad (4.2.53)$$

O zaman,

$$G'_{dd}(l_1, l_2) = G_{dd}(l_1, l_2) + (G_{dd}(l_1, l) - \delta_{l_1, l}) (e^{V' - V} - I) \quad (4.2.54)$$

$$\times \frac{1}{[I + (I - G_{dd}(l, l)) (e^{V'_i - V_i} - I)]} (G_{dd})_{l, l_2}. \quad (4.2.55)$$

4.2.5 Fermion determinantlar oranı

Kuantum Monte Carlo simülasyonlarında, yeni spin konfigürasyonları $\vartheta'(\sigma)$ ve $\vartheta(\sigma)$ determinantları ile orantılı olan bir olasılık ile belirlenir. Hubbard-Stratonovich alanının S_l değişimi için

$$S_l \rightarrow S'_l = -S_l,$$

yeni ve eski konfigürasyonların determinantlarının oranı:

$$R_\sigma = \frac{\det \vartheta_{S'_l}(\sigma)}{\det \vartheta_{S_l}(\sigma)} = I + [I - G_{dd}^\sigma(l, l)] \left(e^{V_i^{\sigma'} - V_i^\sigma} - I \right). \quad (4.2.56)$$

Bu eşitliğin ispatı için

$$\tilde{G}' = \tilde{G} - \tilde{G} (e^{-V'} - e^{-V}) \tilde{G}', \quad (4.2.57)$$

ile başlayalım. Burada

$$\tilde{G} = e^V G. \quad (4.2.58)$$

Her tarafı sağdan $(\tilde{G}')^{-1}$ ile çarparsak;

$$I = \tilde{G} (\tilde{G}')^{-1} - \tilde{G} (e^{-V'} - e^{-V}). \quad (4.2.59)$$

elde ederiz. O zaman

$$\tilde{G} (\tilde{G}')^{-1} = I + \tilde{G} (e^{-V'} - e^{-V}). \quad (4.2.60)$$

$$\tilde{G} = e^V G = e^V \vartheta^{-1}, \quad (4.2.61)$$

olduğu için:

$$(e^V \vartheta^{-1}) \left[e^{V'} (\vartheta')^{-1} \right]^{-1} = I + e^V G (e^{-V'} - e^{-V}), \quad (4.2.62)$$

$$e^V (\vartheta^{-1} \vartheta') e^{-V'} = I + e^V G (e^{-V'} - e^{-V}). \quad (4.2.63)$$

Burada soldan e^{-V} ve sağdan $e^{V'}$ çarparsak;

$$\vartheta^{-1} \vartheta' = e^{-V} e^{V'} + G(e^{-V'} - e^{-V}) e^{V'}, \quad (4.2.64)$$

$$\vartheta^{-1} \vartheta' = e^{V'-V} + G(I - e^{V'-V}) \quad (4.2.65)$$

$$= e^{V'-V} + (G - I)(I - e^{V'-V}) + I(I - e^{V'-V}), \quad (4.2.66)$$

elde ederiz ve

$$\vartheta^{-1} \vartheta' = I + (I - G)(e^{V'-V} - I). \quad (4.2.67)$$

Her iki tarafın determinantı alınırsa:

$$\frac{\det \vartheta'}{\det \vartheta} = \det (I + (I - G)(e^{V'-V} - I)). \quad (4.2.68)$$

Spinin ters çevirilmesi sadece d mevkisinde olmaktadır bu yüzden

$$\det (I + (I - G)(e^{V'-V} - I)) = I + (I - G_{dd}^\sigma(l, l))(e^{V'_i - V_i} - I). \quad (4.2.69)$$

O zaman

$$R_\sigma = I + (I - G_{dd}^\sigma(l, l))(e^{V'_i - V_i} - I). \quad (4.2.70)$$

Heat-bath Monte Carlo methodunda, bir durumdan S_l , diğer bir duruma S'_l geçiş olasılığı:

$$P(S_l \rightarrow S'_l) = \frac{1}{\prod_\sigma R_\sigma + 1} \quad (4.2.71)$$

kullanılarak bulunur.

4.2.6 Hubbard-Stratonovich alanının sıfır olduğu durumda safsızlık Green fonksiyonları

Hirsch-Fye algoritmasında (HIRSCH, 1986), Green fonksiyonları $G^0(l, l')$, $l, l' = 1, \dots, L$ için

$$G^0(l, l') = T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n \Delta\tau(l-l')} G^0(i\omega_n). \quad (4.2.72)$$

şeklinde tanımlanır. Fakat, $l = l'$ durumu için dikkatli olunmalıdır. Simülasyonda, $G^0(i\omega_n)$, aşağıdaki şekilde tanımlanan H_0 için safsızlık atomu Green fonksiyonudur.

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} V_k \left(c_{k\sigma}^\dagger d_\sigma + h.c. \right) + \left(\varepsilon_d + \frac{U}{2} \right) \sum_\sigma n_{d\sigma}. \quad (4.2.73)$$

O zaman

$$G^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_d + \frac{U}{2}) - F_0(i\omega_n)}, \quad (4.2.74)$$

Burada $F_0(i\omega_n)$ self enerjidir ve

$$F_0(i\omega_n) = V^2 \sum_k \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_k}. \quad (4.2.75)$$

şeklinde ifade edilir. Ayrıca, $\omega_n = (2n + 1)\pi T$ Matsubara frekansı ve T sıcaklığı göstermektedir.

$l = l'$ olduğu zaman, $G^0(l, l)$

$$G^0(l, l) = \lim_{\tau \rightarrow 0^+} T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n \tau} G^0(i\omega_n). \quad (4.2.76)$$

ile tanımlanır. Bu eşitlik

$$G^0(l, l) = \left(T \sum_{i\omega_n} G^0(i\omega_n) - T \sum_{i\omega_n} \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_d + \frac{U}{2})} \right) - \left[1 - f(\varepsilon_d + \frac{U}{2}) \right]. \quad (4.2.77)$$

kullanılarak elde edilir.

QMC algoritmasında, $G^0(l, l')$, $l = l'$ ve $l \neq l'$ durumları için hesaplanır. Daha sonra,

$$G^0(\tau_l) = -G^0(\tau_l + \beta) = -G^0(\tau_{l+L}) \quad (4.2.78)$$

eşitliği kullanılarak $-L \leq l \leq -1$ and $l = L$ için $G^0(\tau_l)$ elde edilir. Böylece, $-L \leq l \leq L$ için $G^0(\tau_l)$ sahip oluruz.

4.2.7 Hubbard-Stratonovich alanının sıfır olduğu durumlar için safsızlık Green fonksiyonlarının hesaplanması

Green fonksiyonu

$$G_{dd}^\sigma(l, l') = - \left\langle d_\sigma(l) d_\sigma^\dagger(l') \right\rangle. \quad (4.2.79)$$

şeklinde tanımlanır. Etkileşim olmayan Green fonksiyonları, HS alanının sifıra eşitlenmesiyle elde edilebilir ($S_1, S_2, \dots, S_L = 0$).

$$\begin{array}{c} \text{d} \\ \text{d} \\ \hline \leftarrow \leftarrow \\ \hline \end{array} = \begin{array}{c} \text{d} \\ \hline \leftarrow \end{array} + \begin{array}{c} \text{d} \\ \hline \leftarrow \times \text{c} \leftarrow \times \text{c} \text{d} \text{d} \\ \hline \end{array} \\
(-iV) \quad (-iV^*)$$

Şekil 4.1: Feynman diagramı, $U = 0$ için Green fonksiyonunu $G_{dd}^0(i\omega_n)$ göstermektedir. Çift çizgiler G_{dd}^0 'yi, tek çizgiler c ve d indeksleri ile sırasıyla $G_c^0(i\omega_n)$, ve $G_{dd}^{00}(i\omega_n)$ 'yi göstermektedir. $G_c^0(i\omega_n)$, ev-sahibi elektronlar için Green fonksiyonlarıdır

$$i G_{dd}^0(i\omega_n) = i G_{dd}^{00}(i\omega_n) + (i G_{dd}^{00}(i\omega_n)) (-iV) (i G_c^0(k)) (-iV^*) (i G_{dd}^0(i\omega_n)) \quad (4.2.80)$$

$$G_{dd}^0(i\omega_n) = G_{dd}^{00}(i\omega_n) + \sum_k (-1)^2 i^4 V^2 G_{dd}^{00}(i\omega_n) G_c^0(k) G_{dd}^0(i\omega_n). \quad (4.2.81)$$

O zaman, $U = 0$ durumu için safsızlık atomu Green fonksiyonu:

$$G_{dd}^0(i\omega_n) = \frac{G_{dd}^{00}(i\omega_n)}{1 - \sum_k V^2 G_{dd}^{00}(i\omega_n) G_c^0(k)} = \frac{1}{(G_{dd}^{00}(i\omega_n))^{-1} - \sum_k V^2 G_c^0(k)}. \quad (4.2.82)$$

Hibridizasyonun ve HS alanı sıfıra eşit olduğu zaman safsızlık atomu ve ev-sahibi Green fonksiyonları:

$$G_{dd}^{00}(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_d}, \quad (4.2.83)$$

$$G_c^0(k) = \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_k} \quad (4.2.84)$$

şeklinde tanımlanır. O zaman

$$G_{dd}^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_d - V^2 \sum_k \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_k}}. \quad (4.2.85)$$

4.3 Çok-orbital Anderson modeli için Hirsch-Fye kuantum Monte Carlo algoritması

Raporun bu bölümünde, HFQMC algoritması çok-orbital Anderson modeli için elde edilmiştir. Değiştirilen tek orbital HFQMC algoritması (TOMODA, 2008) ve (BULUT, 2007) çalışmalarında kullanılmıştır.

Bu projede, içerisinde geçiş metali bulunduran metaloproteinlerdeki güçlü korelasyon etkileri incelenmiştir. Metaloproteinlerden olan vitamin B₁₂'nin elektronik ve manyetik özelliklerini çalışmak için DFT+HFQMC algoritmasının birleşiminden oluşan bir nümerik yöntem kullanılmıştır. Bu metod,

elektron-elektron etkileşmelerinin yakınlaştırma yapmaksızın hesaba katılmasını sağlamıştır. Vitamin B₁₂ kobalt (Co) atomu içermektedir. Co safsızlık atomu olarak adlandırılırken vitamin B₁₂'nin yapısında bulunan diğer atomlar ev-sahibi yapıyı oluştururlar. DFT kullanılarak ev-sahibi elektronların özdeğerleri, ev-sahibi ve safsızlık elektronları hibridizasyon değerleri, safsızlık elektronları özdeğerleri ve kimyasal potansiyel hesaplanmıştır. Daha sonra, bu parametrelerle çok orbital Anderson modeli oluşturulmuş ve safsızlık ve ev-sahibi Green fonksiyonlarının hesaplanmasında kullanılmıştır. Tek-orbital Anderson modelini, çok-orbital Anderson modeline çevirirken safsızlık atomu d orbitallerinin sayısı 1'den 5'e çıkmıştır. Bu değişiklikle safsızlık atomu Green fonksiyonlarının boyutu $5L \times 5L$ olmuştur. Ayrıca, HS dönüşümü her bir d orbital için yapılmıştır.

4.3.1 Hamiltoniyen formu

Çok orbital durumu için Hamiltoniyen

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} \sum_{\alpha=1}^5 V_{k\alpha} (c_{k\sigma}^\dagger d_{\alpha\sigma} + h.c.) \\
& + \sum_{\alpha,\alpha'=1}^5 \sum_{\sigma} (t_{\alpha\alpha'} d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\alpha'\sigma} + h.c.) + \sum_{\alpha=1}^5 \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\alpha} n_{d\alpha\sigma} + \sum_{\alpha=1}^5 U_{\alpha} n_{d\alpha\uparrow} n_{d\alpha\downarrow},
\end{aligned} \tag{4.3.1}$$

Burada $t_{\nu\nu'}$, kobalt $3d$ orbitalleri arasındaki hoplama matrisini göstermektedir. Ancak, biz hesaplarımızda bu matrisin sadece diagonal elemanlarını kullandık ve d orbitalleri arasında hoplamanın olmadığı yaklaşımını yaptık. Bu nedenle Hamiltoniyen

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} \sum_{\alpha=1}^5 V_{k\alpha} (c_{k\sigma}^\dagger d_{\alpha\sigma} + h.c.) \\
& + \sum_{\alpha=1}^5 \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\alpha} n_{d\alpha\sigma} + \sum_{\alpha=1}^5 U_{\alpha} n_{d\alpha\uparrow} n_{d\alpha\downarrow}.
\end{aligned} \tag{4.3.2}$$

şekinde tanımlanır. Önceki kısımda \vec{k} ev-sahibi latis yapının dalga vektörünü gösteriyordu. Fakat metaloproteinler için k , DFT ile elde edilen ev-sahibi yapının kesikli mevkilerini göstermektedir. Ayrıca, α , safsızlık atomu d orbitallerinin simgesidir ve 1'den 5'e kadar değişmektedir.

Hamiltoniyen iki parçaya ayrılabilir: etkileşim olmayan terim H_0 ve etkileşim terimi H_1 .

$$H \equiv H_0 + H_1, \tag{4.3.3}$$

ve

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} \sum_{\alpha=1}^5 V_{k\alpha} (c_{k\sigma}^\dagger d_{\alpha\sigma} + h.c.) \quad (4.3.4)$$

$$+ \sum_{\alpha=1}^5 \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\alpha} n_{d\alpha\sigma} + \sum_{\alpha=1}^5 U_\alpha/2 (n_{d\alpha\uparrow} + n_{d\alpha\downarrow}),$$

$$H_1 = \sum_{\alpha=1}^5 U_\alpha n_{d\alpha\uparrow} n_{d\alpha\downarrow} - \sum_{\alpha=1}^5 U_\alpha/2 (n_{d\alpha\uparrow} + n_{d\alpha\downarrow}). \quad (4.3.5)$$

Etkileşim terimi H_1 Hubbard-Stratonovich dönüşümü ile hesaplanabilir hale getirilir.

4.3.2 Hubbard-Stratonovich dönüşümü, Trotter yaklaşımı ve dağılma fonksiyonu

Şimdi HS dönüşümünü yapalım. Etkileşim teriminin içine, $n_{d\alpha\uparrow} n_{d\alpha\downarrow}$ için aşağıdaki eşitliği koyarsak;

$$n_{d\alpha\uparrow} n_{d\alpha\downarrow} = -\frac{1}{2} (n_{d\alpha\uparrow} - n_{d\alpha\downarrow})^2 + \frac{1}{2} (n_{d\alpha\uparrow} + n_{d\alpha\downarrow}), \quad (4.3.6)$$

etkileşim terimi aşağıdaki gibi yazılır:

$$H_1 = \sum_{\alpha} -\frac{U_\alpha}{2} (n_{d\alpha\uparrow} - n_{d\alpha\downarrow})^2. \quad (4.3.7)$$

$\cosh(\lambda_\alpha) = e^{\frac{1}{2}\Delta\tau U_\alpha}$ ile birlikte,

$$\exp\{-\Delta\tau H_1\} = \exp\left\{-\Delta\tau \sum_{\alpha} \frac{U_\alpha}{2} (n_{d\alpha\uparrow} - n_{d\alpha\downarrow})^2\right\} \quad (4.3.8)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{S_\alpha = \pm 1} \exp\left\{\sum_{\alpha} \lambda_\alpha S_\alpha (n_{d\alpha\uparrow} - n_{d\alpha\downarrow})\right\}, \quad (4.3.9)$$

Burada S_α , her bir orbital için yardımcı HS alanıdır.

Dağılma fonksiyonunu;

$$Z = \text{Tr} [e^{-\beta H}]. \quad (4.3.10)$$

Sanal zaman ekseninde küçük zaman adımları $\Delta\tau L = \beta$ ile Trotter yaklaşımını uygulayabiliriz.

$$e^{-\Delta\tau(H_0+H_1)} = e^{-\Delta\tau H_0} e^{-\Delta\tau H_1} + \theta(\Delta\tau^2[H_0, H_1]). \quad (4.3.11)$$

Dağılma fonksiyonunu Trotter yaklaşımını kullanarak tekrar yazacak olursak:

$$Z = Tr [e^{-\beta H}] \quad (4.3.12)$$

$$= Tr \left[\prod_{l=1}^L e^{-\Delta\tau (H_0 + H_1)} \right] \quad (4.3.13)$$

$$\simeq Tr \left[\prod_{l=1}^L e^{-\Delta\tau H_0} e^{-\Delta\tau H_1} + \theta(\Delta\tau^2) \right]. \quad (4.3.14)$$

QMC algoritmasında yapılan tek yaklaşım Trotter yaklaşımıdır.

Şimdi dağılma fonksiyonunu hem Trotter yaklaşımı hem de HS dönüşümüyle yazalım:

$$\begin{aligned} & Tr \left[\prod_{l=1}^L \exp \{-\Delta\tau H_0\} \times \exp \{-\Delta\tau H_1\} \right] \\ &= Tr \prod_{l=1}^L \frac{1}{2} \sum_{S_{l\alpha} = \pm 1} \exp \left\{ -\Delta\tau \sum_{ij} a_{i\uparrow}^\dagger K_{ij} a_{j\uparrow} \right\} \exp \left\{ \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} S_{l\alpha} n_{d\alpha\uparrow} \right\} \\ &\times \exp \left\{ -\Delta\tau \sum_{ij} a_{i\downarrow}^\dagger K_{ij} a_{j\downarrow} \right\} \exp \left\{ \sum_{\alpha} -\lambda_{\alpha} S_{l\alpha} n_{d\alpha\downarrow} \right\} \\ &= \frac{1}{2^L} Tr \prod_{l=1}^L \sum_{S_{1\alpha}, S_{2\alpha}, \dots, S_{L\alpha} = \pm 1} \exp \{-\Delta\tau H^\uparrow(l)\} \exp \{-\Delta\tau H^\downarrow(l)\}, \end{aligned} \quad (4.3.15)$$

ve

$$H_0 = \sum_{i,j,\sigma} a_{i\sigma}^\dagger K_{ij} a_{j\sigma} \quad (4.3.16)$$

$$H^\uparrow(l) = \sum_{ij} a_{i\uparrow}^\dagger K_{ij} a_{j\uparrow} - \frac{\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} S_{l\alpha} n_{d\alpha\uparrow}}{\Delta\tau} \quad (4.3.17)$$

$$H^\downarrow(l) = \sum_{ij} a_{i\downarrow}^\dagger K_{ij} a_{j\downarrow} + \frac{\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} S_{l\alpha} n_{d\alpha\downarrow}}{\Delta\tau}. \quad (4.3.18)$$

Burada a , c ve d orbitallerini göstermektedir. Şimdi aşağıdaki eşitliği tanımlayalım:

$$V_{\alpha}^{\sigma} = \sigma \lambda_{\alpha} S_{\alpha}. \quad (4.3.19)$$

$V_{\alpha}^{\sigma} = \sigma \lambda_{\alpha} S_{\alpha} |\alpha\rangle \langle\alpha|$ sadece safsızlık atomu mevkilerine etki eder ve $e^{V_{\alpha}^{\sigma}}$ 'nin matris formu aşağıdaki gibidir:

$$\begin{array}{c}
\begin{array}{cccc}
& l=1 & l=2 & l=3 & & l=L \\
l=1 & \left[\begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ 1 \\ \vdots \end{array} \right] & & & & \\
& & (N+5) \times (N+5) & & & \mathbf{0} \\
l=2 & & \left[\begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ 1 \\ \vdots \end{array} \right] & & & \\
& & & (N+5) \times (N+5) & & \\
l=3 & & & \left[\begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ 1 \\ \vdots \end{array} \right] & & \\
& & & & (N+5) \times (N+5) & \\
& & \mathbf{0} & & & \\
l=L & & & & & \left[\begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ 1 \\ \vdots \end{array} \right] \\
& & & & & L(N+5) \times L(N+5)
\end{array}
\end{array}$$

4.3.3 Green fonksiyonları için Dyson denklemi

Çok-orbital için Green fonksiyonu

$$\begin{aligned}
G_{\alpha\alpha'}^{\sigma} &= - \left\langle d_{\alpha\sigma} d_{\alpha'\sigma}^{\dagger} \right\rangle \\
&= \frac{- \text{Tr} e^{-\beta H} d_{\alpha\sigma}(l) d_{\alpha'\sigma}^{\dagger}(l')}{\text{Tr} e^{-\beta H}}.
\end{aligned} \tag{4.3.21}$$

şeklinde tanımlanır.

Tek-orbital bölümünde de bahsedildiği gibi $\vartheta_{\alpha}(\sigma)$ ve Green fonksiyonu arasında

$$G_{\alpha\alpha'}^{\sigma} = (\vartheta_{\alpha}(\sigma))^{-1}. \tag{4.3.22}$$

şeklinde bir ilişki vardır.

Ve yine tek-orbital durumuna benzer olarak yeni konfigürasyon Green fonksiyonları $G'_{\alpha\alpha'}$ ve eski konfigürasyon Green fonksiyonları $G_{\alpha\alpha'}$ birbirleriyle Dyson denklemi ile ilişkilidirler (σ 'yı atarak):

$$G'_{\alpha\alpha'} = G_{\alpha\alpha'} + (G_{\alpha\alpha'} - I) (e^{V'_{\alpha} - V_{\alpha}} - I) G'_{\alpha\alpha'} \tag{4.3.23}$$

4.3.4 Yeni Hubbard-Stratonovich alanı konfigürasyonu için safsızlık atomu Green fonksiyonları

Spin $S_{l\alpha}$ ters çevrildiği zaman, yeni safsızlık atomu Green fonksiyonları aşağıdaki ilişki kullanılarak elde edilir:

$$G'_{\alpha\alpha'} = G_{\alpha\alpha'} + (G_{\alpha\alpha'} - I) (e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I) G'_{\alpha\alpha'}. \quad (4.3.24)$$

Eğer

$$G'_{\alpha\alpha'} = [I - (G_{\alpha\alpha'} - I) (e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I)]^{-1} G_{\alpha\alpha'}, \quad (4.3.25)$$

şeklinde yazacak olursak

$$G'_{\alpha\alpha'} = G_{\alpha\alpha'} + (G_{\alpha\alpha'} - I) (e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I) [I - (G_{\alpha\alpha'} - I) (e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I)]^{-1} G_{\alpha\alpha'}. \quad (4.3.26)$$

Şimdi

$$A = I + (I - G_{\alpha\alpha'}) (e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I). \quad (4.3.27)$$

eşitliğini tanımlayalım. O zaman spin $S_{l\alpha}$ ters çevrildiğinde, yeni safsızlık atomu Green fonksiyonu

$$G'_{\alpha\alpha'}(l_1, l_2) = G_{\alpha\alpha'}(l_1, l_2) + \sum_{l_3, l_4} (G_{\alpha\alpha'} - I)_{l_1, l_3} (e^{V'_\alpha - V_\alpha})_{l_3, l_3} (A^{-1})_{l_3, l_4} (G_{\alpha\alpha'})_{l_4, l_2}. \quad (4.3.28)$$

kullanılarak elde edilir. Sonuçta

$$G'_{\alpha\alpha'}(l_1, l_2) = G_{\alpha\alpha'}(l_1, l_2) + \sum_{l_4} (G_{\alpha\alpha'}(l_1, l) - \delta_{l_1, l} \delta_{\alpha, \alpha'}) (e^{V'_\alpha - V_\alpha}) (A^{-1})_{l, l_4} (G_{\alpha\alpha'})_{l_4, l_2}. \quad (4.3.29)$$

denklemini elde etmiş oluruz. Eğer

$$\left(e^{V'_{l'\alpha'} - V_{l\alpha}} \right) = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{l'l} e^{\sigma \lambda_\alpha (S_{l'\alpha'} - S_{l\alpha})} \quad (4.3.30)$$

eşitliğini tanımlarsak:

$$(A^{-1})_{l, l_4; \alpha, \alpha'} = \delta_{l l_4} \delta_{\alpha \alpha'} \frac{1}{[I + (I - G_{\alpha\alpha'}(l, l))(e^{V'_{l\alpha} - V_{l\alpha}} - I)]}. \quad (4.3.31)$$

ve

$$G'_{\alpha\alpha'}(l_1, l_2) = G_{\alpha\alpha'}(l_1, l_2) + (G_{\alpha\alpha'}(l_1, l) - \delta_{l_1, l} \delta_{\alpha, \alpha'}) \times (e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I) \frac{1}{[I + (I - G_{\alpha\alpha'}(l, l))(e^{V'_{l\alpha} - V_{l\alpha}} - I)]} G_{\alpha\alpha'}(l, l_2) \quad (4.3.32)$$

4.3.5 Fermion determinantlar oranı

Spin $S_{l\alpha}$, HS alanı ile

$$S_{l\alpha} \rightarrow S'_{l\alpha} = -S_{l\alpha} \quad (4.3.33)$$

şeklinde değiştirilir.

Tek-orbital durumunda olduğu gibi, yeni konfigürasyonun kabul edilme olasılığı, eski ve yeni konfigürasyonların determinantları oranı ile orantılıdır.

$$R_{\alpha\sigma} = \frac{\det \vartheta_{S'_{l\alpha}}(\sigma)}{\det \vartheta_{S_{l\alpha}}(\sigma)} = I + [I - G_{\alpha\alpha'}^\sigma(l, l)] (e^{V_{l\alpha}^{\sigma'} - V_{l\alpha}^\sigma} - I). \quad (4.3.34)$$

Bu oranın ispatına

$$\tilde{G}'_{\alpha\alpha'} = \tilde{G}_{\alpha\alpha'} - \tilde{G}_{\alpha\alpha'} (e^{-V'_\alpha} - e^{-V_\alpha}) \tilde{G}'_{\alpha\alpha'}, \quad (4.3.35)$$

ile başlayalım.

$$\tilde{G}_{\alpha\alpha'} = e^{V_\alpha} G_{\alpha\alpha'}. \quad (4.3.36)$$

Her tarafı sağdan $(\tilde{G}'_{\alpha\alpha'})^{-1}$ ile çarparsak,

$$I = \tilde{G}_{\alpha\alpha'} (\tilde{G}'_{\alpha\alpha'})^{-1} - \tilde{G}_{\alpha\alpha'} (e^{-V'_\alpha} - e^{-V_\alpha}). \quad (4.3.37)$$

elde ederiz.

$$\tilde{G}_{\alpha\alpha'} (\tilde{G}'_{\alpha\alpha'})^{-1} = I + \tilde{G}_{\alpha\alpha'} (e^{-V'_\alpha} - e^{-V_\alpha}). \quad (4.3.38)$$

olduğuna göre

$$\tilde{G}_{\alpha\alpha'} = e^{V_\alpha} G_{\alpha\alpha'} = e^{V_\alpha} \vartheta_\alpha^{-1}, \quad (4.3.39)$$

ve

$$(e^{V_\alpha} \vartheta_\alpha^{-1}) \left[e^{V'_\alpha} (\vartheta'_\alpha)^{-1} \right]^{-1} = I + e^{V_\alpha} G_{\alpha\alpha'} (e^{-V'_\alpha} - e^{-V_\alpha}), \quad (4.3.40)$$

$$e^{V_\alpha} (\vartheta_\alpha^{-1} \vartheta'_\alpha) e^{-V'_\alpha} = I + e^{V_\alpha} G_{\alpha\alpha'} (e^{-V'_\alpha} - e^{-V_\alpha}). \quad (4.3.41)$$

Burada soldan e^{-V_α} ile sağdan $e^{V'_\alpha}$ ile çarparsak,

$$\vartheta_\alpha^{-1} \vartheta'_\alpha = e^{-V_\alpha} e^{V'_\alpha} + G_{\alpha\alpha'} (e^{-V'_\alpha} - e^{-V_\alpha}) e^{V'_\alpha} \quad (4.3.42)$$

$$\vartheta_\alpha^{-1} \vartheta'_\alpha = e^{V'_\alpha - V_\alpha} + G_{\alpha\alpha'} (I - e^{V'_\alpha - V_\alpha}) \quad (4.3.43)$$

$$= e^{V'_\alpha - V_\alpha} + (G_{\alpha\alpha'} - I)(I - e^{V'_\alpha - V_\alpha}) + I(I - e^{V'_\alpha - V_\alpha}). \quad (4.3.44)$$

Sonuç olarak

$$\vartheta_\alpha^{-1} \vartheta'_\alpha = I + (I - G_{\alpha\alpha'})(e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I). \quad (4.3.45)$$

elde ederiz. Her iki tarafın determinantını aldığımızda

$$\frac{\det \vartheta'_\alpha}{\det \vartheta_\alpha} = \det (I + (I - G_{\alpha\alpha'}) (e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I)) \quad (4.3.46)$$

$(e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I)$ sadece d mevkilerinde sıfırdan farklı elemanlara sahiptir. Bu yüzden $I + (I - G_{\alpha\alpha'}) (e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I)$

formundadır. Bu matrisde, siyah yuvarlaklar safsızlık atomu mevkilerini ve çizgi rasgele l ve α noktalarında spin ters çevrilmesini göstermektedir. O zaman

$$\det (I + (I - G_{\alpha\alpha'}) (e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I)) = \det (I + (I - G_{\alpha\alpha'}^\sigma(l, l)) (e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I)). \quad (4.3.47)$$

şeklinde yazılır ve

$$R_{\alpha\sigma} = I + (I - G_{\alpha\alpha'}^\sigma(l, l)) (e^{V'_\alpha - V_\alpha} - I). \quad (4.3.48)$$

Heat-bath QMC algoritmasında , bir durumdan $S_{l\alpha}$, başka bir duruma $S'_{l\alpha}$ geçiş olasılığı

$$P(S_{l\alpha} \rightarrow S'_{l\alpha}) = \frac{1}{\prod_{\alpha\sigma} R_{\alpha\sigma} + 1} \quad (4.3.49)$$

ile hesaplanır.

4.3.6 Hubbard-Stratonovich alanının sıfır olduğu durumda safsızlık Green fonksiyonları

Hibridizasyonun ve HS alanının sıfıra eşit olması durumunda safsızlık atomu ve ev-sahibi Green fonksiyonları

$$G_{\alpha\alpha'}^{00} = \frac{\delta_{\alpha\alpha'}}{i\omega_n - \epsilon_{d\alpha}} \quad \text{and} \quad G_c^{00}(k) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k}. \quad (4.3.50)$$

şeklinde ifade edilir.

Hibridizasyonun var olduğu ve HS alanının sıfır olması durumunda safsızlık atomu Green fonksiyonu aşağıdaki Feynman diagramı kullanılarak hesaplanır.

The diagram shows an equality between two expressions. On the left, a double line with two arrows pointing left is shown. On the right, this is equal to the sum of two terms: a single line with two arrows pointing left, and a diagram consisting of a single line with two arrows pointing left, a loop (represented by a circle with an 'x' inside), and another single line with two arrows pointing left.

Şekil 4.2: Feynman diagramı, $G_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n)$ safsızlık atomu Green fonksiyonunu $U = 0$ için göstermektedir. Çift çizgiler $G_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n)$ temsil ederken tek çizgiler sırasıyla $G_c^{00}(i\omega_n)$ ve $G_{\alpha}^{00}(i\omega_n)$ Green fonksiyonlarını göstermektedirler.

$$G_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n) = \delta_{\alpha\alpha'} G_{\alpha\alpha'}^{00}(i\omega_n) + \sum_{\alpha''} G_{\alpha\alpha'}^{00}(i\omega_n) \left\{ \sum_k V_{\alpha}(k) V_{\alpha''}(k) G_c^{00}(k) \right\} G_{\alpha''\alpha'}^0(i\omega_n) \quad (4.3.51)$$

Şimdi self enerjiyi tanımlayalım:

$$F_{\alpha\alpha''}(i\omega_n) \equiv \sum_k V_{\alpha}(k) V_{\alpha''}(k) \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_k}. \quad (4.3.52)$$

O zaman;

$$G_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n) = \delta_{\alpha\alpha'} G_{\alpha\alpha'}^{00}(i\omega_n) + G_{\alpha\alpha'}^{00}(i\omega_n) \sum_{\alpha''} F_{\alpha\alpha''}(i\omega_n) G_{\alpha''\alpha'}^0(i\omega_n), \quad (4.3.53)$$

ve

$$G_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n) = G_{\alpha\alpha'}^{00} \left\{ \underbrace{\delta_{\alpha\alpha'} + \sum_{\alpha''} F_{\alpha\alpha''}(i\omega_n) G_{\alpha''\alpha'}^0(i\omega_n)}_{T_{\alpha\alpha'}(i\omega_n)} \right\}. \quad (4.3.54)$$

$$T_{\alpha\alpha'}(i\omega_n) = \delta_{\alpha\alpha'} + \sum_{\alpha''} F_{\alpha\alpha''}(i\omega_n) G_{\alpha''\alpha'}^0(i\omega_n). \quad (4.3.55)$$

$$\sum_{\alpha''} T_{\alpha\alpha''}(i\omega_n) G_{\alpha''\alpha'}^0(i\omega_n) = \delta_{\alpha\alpha'} G_{\alpha}^{00}(i\omega_n). \quad (4.3.56)$$

ve sonuç olarak safsızlık atomu Green fonksiyonu

$$G_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n) = \sum_{\alpha''} T_{\alpha\alpha''}^{-1}(i\omega_n) \delta_{\alpha''\alpha'} G_{\alpha''}^{00}(i\omega_n) \quad (4.3.57)$$

denklemleri ile ifade edilir.

Şimdiye kadar $i\omega_n$ bağımlı Green fonksiyonları ile hesap yaptık. Bu noktada Hirsch-Fye algoritmasında kullanabilmek için Green fonksiyonlarını sanal zaman eksenine Fourier dönüşümü kullanarak çevirmeliyiz.

$$G_{\alpha\alpha'}^0(l, l') = T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n \Delta\tau(l-l')} G_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n) \quad (4.3.58)$$

Bu denklem $l, l' = 1, \dots, L$ içindir.

Fakat, $l = l'$ durumları için τ_l uzayında sınır koşulları konusunda dikkatli olunmalıdır. $l = l'$ için, $G_{\alpha\alpha'}^0(l, l)$

$$G_{\alpha\alpha'}^0(l, l) = \lim_{\tau \rightarrow 0^+} T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n \tau} G_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n). \quad (4.3.59)$$

şeklinde tanımlanır. Bu eşitlik

$$\begin{aligned} G_{\alpha\alpha'}^0(l, l) &= \left(T \sum_{i\omega_n} G_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n) - T \sum_{i\omega_n} \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_{d\alpha} + \frac{U_\alpha}{2})} \right) \\ &\quad - \left[1 - f(\varepsilon_{d\alpha} + \frac{U_\alpha}{2}) \right]. \end{aligned} \quad (4.3.60)$$

denklemlerinden hesaplanabilir. $l = l'$ şeklinde seçersek,

$$G_{\alpha\alpha'}^0(l, l) = - \left\langle T c_\alpha(\tau_l) c_{\alpha'}^\dagger(\tau_l) \right\rangle_0 \quad (4.3.61)$$

$$\begin{aligned} &= -[1 - \left\langle c_\alpha(\tau_l) c_{\alpha'}^\dagger(\tau_l) \right\rangle_0] \\ &= -[1 - \langle n_{d\alpha\sigma} \rangle_0]. \end{aligned} \quad (4.3.62)$$

olur. Programda, $G_{\alpha\alpha'}^0(l, l')$, $l \neq l'$ ve $l, l' = 1, \dots, L$ durumları için hesaplanır. Daha sonra safsızlık atomu Green fonksiyonunu $G_{\alpha\alpha'}^0(\tau_l)$, $-L \leq l \leq -1$ ve $l = L$ durumları için elde etmek amacıyla

$$G_{\alpha\alpha'}^0(\tau_l) = -G_{\alpha\alpha'}^0(\tau_l + \beta) = -G_{\alpha\alpha'}^0(\tau_{l+L}) \quad (4.3.63)$$

denklemleri kullanılır.

4.4 Statik QMC ölçümleri için sonuçlar

Bu bölümde eşit zamanda yapılan QMC hesaplarının sonuçları yer almaktadır. İlk olarak safsızlık atomu $3d$ orbitallerinin manyetik momentleri ve elektron sayıları hesaplanmıştır. Bu sonuçlar farklı sıcaklık, farklı kimyasal potansiyel ve farklı Coulomb etkileşim değerleri için incelenmiştir. Daha sonra $3d$ orbitalleri için toplam manyetik moment ve orbitaller arası manyetik korelasyonların simülasyonları yapılmıştır. Bu değerler de yine farklı sıcaklık ve Coulomb etkileşim değerleri için karşılaştırılmıştır.

Bütün simülasyonlarda, ısınma sayıları ve ölçüm sayıları ayarlanarak hesaplar yapılmıştır. Isınma sayısı, sistemin denge durumuna gelmesi için kaç kere spin değişimi yapılacağını gösterir. Ölçüm sayısı ise, simülasyonun kaç ölçüm alacağını gösterir. QMC simülasyonunda, ölçümler binliklere bölünür. Mesela, ölçüm sayısı 2000 olsun. Simülasyon, 10 tane 200'lük ölçüm dilimlerine ayrılır. Her adımda ölçüm yapılır ancak 200. ölçüm değerleri sonuç olarak kaydedilir. Sonunda 10 tane sonuç elde edilmiş olunur. Daha sonra bu 10 değerın ortalaması alınarak, son ölçümün değeri yazdırılır. Bu şekilde, hata payı en aza indirilmiş sonuçlar elde edilmiş olur.

4.4.1 Kobalt $3d$ orbitallerinin elektron sayıları ve manyetik momentlerinin karesi için QMC sonuçları

Burada, çok-orbital Anderson modeli çerçevesinde, vitamin B_{12} 'nin $3d$ orbitallerinin manyetik momentlerinin karesi $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ ve elektron sayıları $\langle n_\nu \rangle$ için QMC sonuçları sunulmaktadır. ν ve ν' safsızlık atomu Co'nun $3d$ orbitallerini temsil etmektedir. Bu orbitaller için Green fonksiyonları

$$G_{\nu\nu'\uparrow}(\tau) = - \left\langle T d_{\nu\uparrow}(\tau' + \tau) d_{\nu'\uparrow}^\dagger(\tau') \right\rangle, \quad (4.4.1)$$

$$G_{\nu\nu'\downarrow}(\tau) = - \left\langle T d_{\nu\downarrow}(\tau' + \tau) d_{\nu'\downarrow}^\dagger(\tau') \right\rangle. \quad (4.4.2)$$

şeklinde yazılır. Green fonksiyonları aslında - işareti ile tanımlanır. Ancak bizim programımıza + ile tanımlanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan fermiyonik yaratma ve yok etme operatörleri aşağıdaki komütasyon ilişkisine sahiptirler.

$$\{d_\nu, d_{\nu'}^\dagger\} = \delta_{\nu,\nu'}. \quad (4.4.3)$$

$3d$ orbitalleri manyetik moment ve elektron sayısı operatörleri:

$$M_\nu^z = d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow}, \quad (4.4.4)$$

$$n_\nu = d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} + d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow} \quad (4.4.5)$$

şeklinde. Bu bilgiler kullanılarak safsızlık atomu d orbitallerinin manyetik momentlerinin karesi

$$\langle (M_\nu^z)^2 \rangle = \left\langle T (d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow}) (d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow}) \right\rangle_{\{S_{i\nu}\}}. \quad (4.4.6)$$

şeklinde tanımlanır. Wick teoremi ile bütün kontraksiyonlar yapılır ve

$$\langle (M_\nu^z)^2 \rangle = \left\langle \left(d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow} \right) \left(d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow} \right) \right\rangle \quad (4.4.7)$$

$$= \left\langle \left(d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow} \right) \left(d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow} \right) + \left(d_{\nu\uparrow} d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} + d_{\nu\downarrow} d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow} \right) \right\rangle_{\{S_{l\nu}\}} \quad (4.4.8)$$

$$= \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \left\langle \left(G_{\nu\nu\uparrow}(\tau_i, \tau_i) - G_{\nu\nu\downarrow}(\tau_i, \tau_i) \right)^2 + G_{\nu\nu\uparrow}(\tau_i, \tau_i) (1 - G_{\nu\nu\uparrow}(\tau_i, \tau_i)) + G_{\nu\nu\downarrow}(\tau_i, \tau_i) (1 - G_{\nu\nu\downarrow}(\tau_i, \tau_i)) \right\rangle_{\{S_{l\nu}\}}. \quad (4.4.9)$$

elde edilir. Aynı yolla elektron sayıları için kullanacağımız denklem aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\langle n_\nu \rangle = \left\langle d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} + d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow} \right\rangle_{\{S_{l\nu}\}} \quad (4.4.10)$$

$$= \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \left\langle \left(1 - G_{\nu\nu\uparrow}(\tau_i, \tau_i) \right) + \left(1 - G_{\nu\nu\downarrow}(\tau_i, \tau_i) \right) \right\rangle_{\{S_{l\nu}\}}. \quad (4.4.11)$$

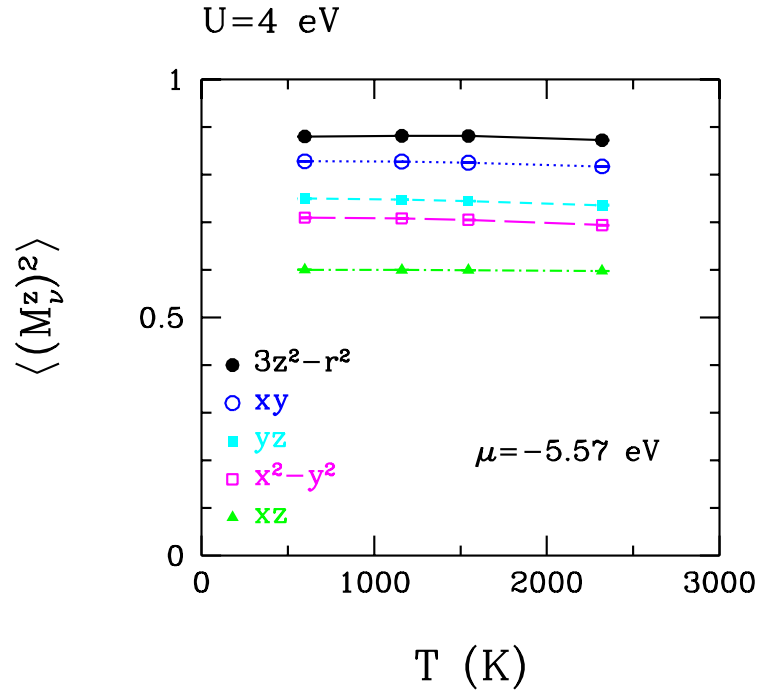
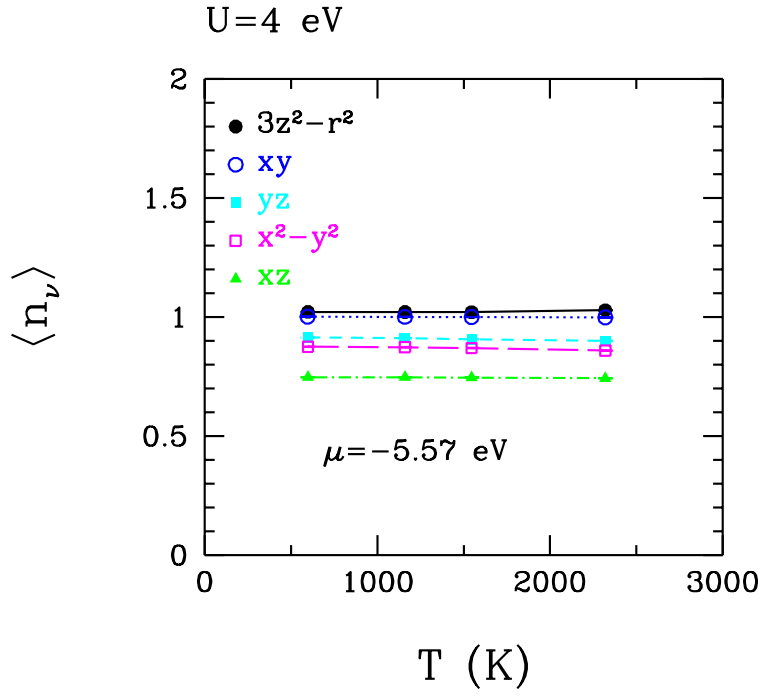
Denklemlerde yazılı olan $S_{l\nu}$, Hubbard-Stratonovich alanları üzerinden Monte Carlo ortalamasının alındığını belirtmektedir.

Fig. 4.3, $3d$ orbitallerindeki elektron sayılarının sıcaklığa göre değişimini ve orbital manyetik moment karelerinin sıcaklığa göre değişimini göstermektedir. Grafiklerde orbitaller en diptekinden en yukardakine doğru sıralanmıştır. Fig 4.3-a grafiği, $3d$ elektron sayılarında sıcaklıkla çok önemli bir değişim olmadığını göstermektedir. Aynı şekilde, orbital manyetik momentlerinin karesi de sıcaklık değişiminden çok etkilenmemektedir. Orbitallerde elektronlar 4 durumda bulunabilir. Bunlar, hiç elektronun bulunmadığı durum, iki elektronun bulunduğu (Pauli dışlama prensibine göre) durum, yukarı spin ve aşağı spin durumlarıdır. Manyetik momentin karesi $(M_\nu^z)^2 = (n_\uparrow - n_\downarrow)^2$ eşitliği ile hesaplanır. İlk iki durum için manyetik moment 0'a eşitken yukarı ya da aşağı spin durumları için manyetik momentin karesi 1'dir. Fakat Fig. 4.3'te alttaki grafikte gördüğümüz üzere, $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ her zaman 1'den küçüktür ve bunun sebebi safsızlık atomu $3d$ orbitallerindeki lokal Coulomb etkileşimleridir.

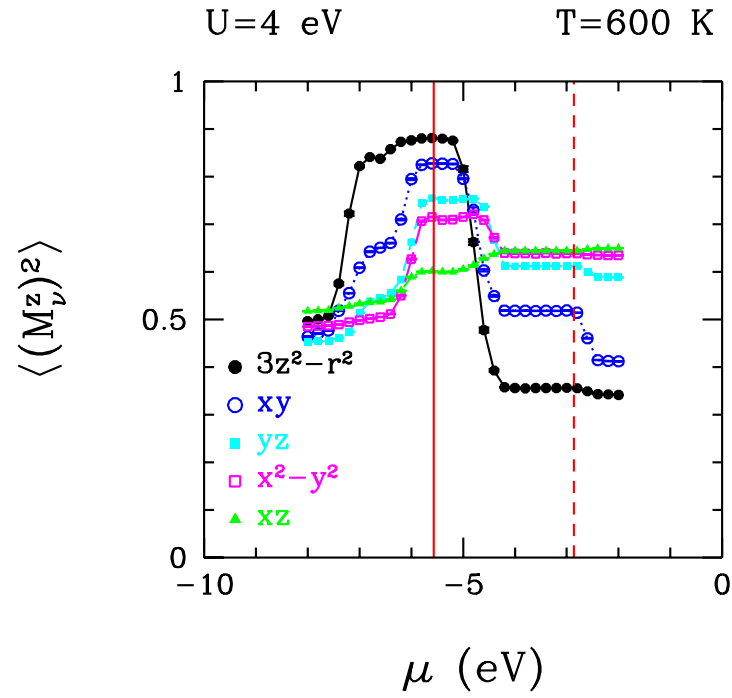
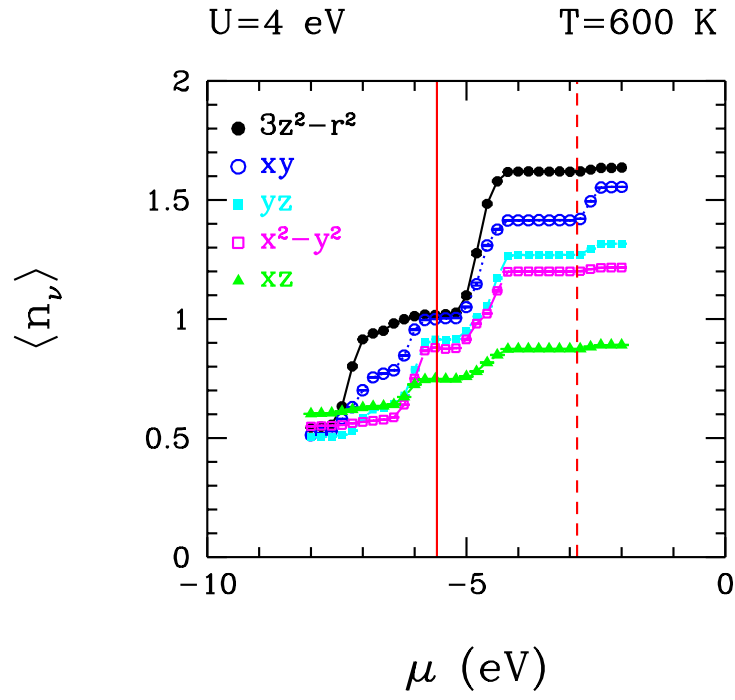
Fig. 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7 'te safsızlık atomu d orbitallerindeki elektron sayılarının ve manyetik moment karelerinin değişik kimyasal potansiyellerdeki değişimleri gösterilmiştir. Bu simülasyonlar sırasıyla $U = 4$ eV, $T = 600$ K, $U = 8$ eV, $T = 600$ K, $U = 4$ eV, $T = 300$ K ve $U = 8$ eV, $T = 300$ K değerlerinde yapılmıştır. Bu grafiklerde, düz ve kesikli kırmızı çizgiler bulunmaktadır. Bunlardan düz çizgiler, moleküler orbitallerde elektronların bulunduğu en yüksek enerji seviyesini (HOMO), kesikli çizgiler ise moleküler

orbitallerde elektronların olmadığı en düşük enerji seviyesini (LUMO) belirtmektedir. Bu seviyeler DFT hesaplarından elde edilmiştir ve yasak enerji aralığı 2.71 eV'tur. Fakat, Fig. 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7 baktığımızda, yasak enerji aralığında, kimyasal potansiyeldeki değişime göre elektron sayılarında ve buna bağlı olarak manyetik moment karelerinde değişimler olduğunu görebiliriz. Buradan, normalde valans bantta olması gereken mevkilerin yasak enerji aralığına kadar yayıldığını ve enerji aralığının aslında DFT'den elde edilen sonuçtan daha düşük olduğu, kimyasal potansiyel değerinin -5.57 eV'tan farklı olduğu sonuçlarına ulaşabiliriz. Bu yayılma, yine safsızlık atomu d orbitallerindeki güçlü Coulomb etkileşimleri ile açıklanabilir. Bunlara ek olarak, yüksek kimyasal potansiyel değerlerinin orbitallerde çift elektron bulunma durumlarını arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu yüzden de manyetik momentin karesi hiçbir zaman 1 ve 1'den büyük olamamaktadır.

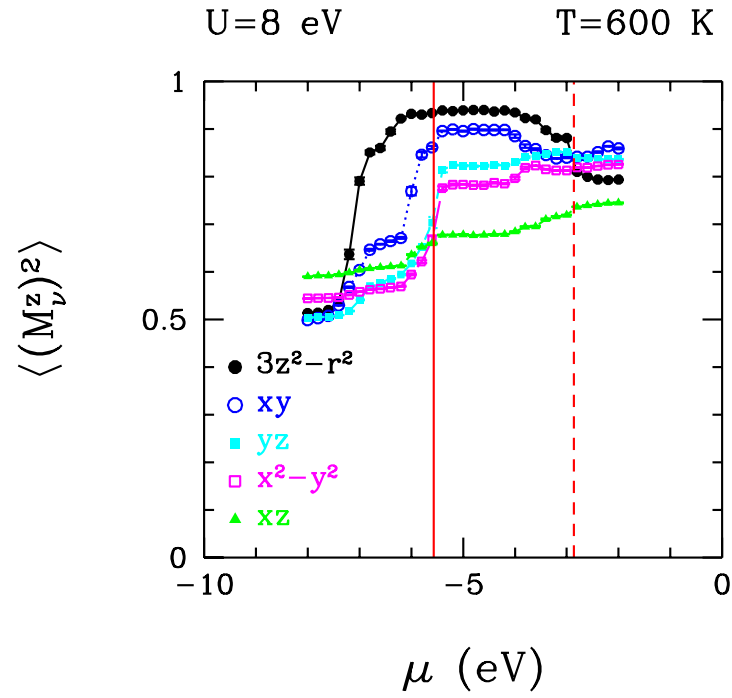
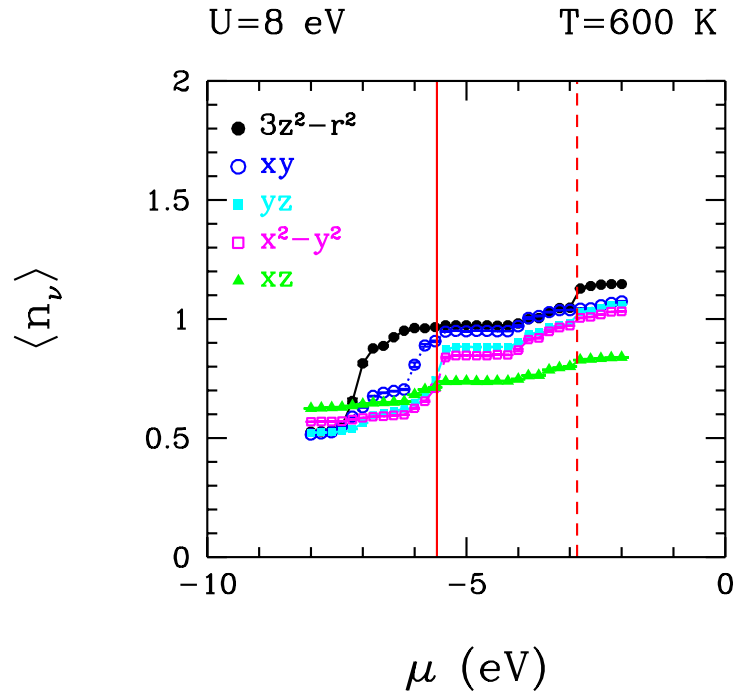
Aynı Coulomb etkileşimine sahip fakat farklı sıcaklık değerlerindeki grafikleri karşılaştırdığımızda çok fazla bir değişim görülmemektedir. Fakat, farklı Coulomb etkileşim sonuçları incelendiğinde $U = 8$ eV durumunda safsızlık mevkileri, $U = 4$ eV durumuna göre daha yüksek enerji seviyelerine yayılmışlardır. Ayrıca, grafiklerde görüldüğü üzere, $U = 8$ eV için $U = 4$ eV'a göre $\langle (M_v^z)^2 \rangle$ daha hızlı bir şekilde artmaktadır.



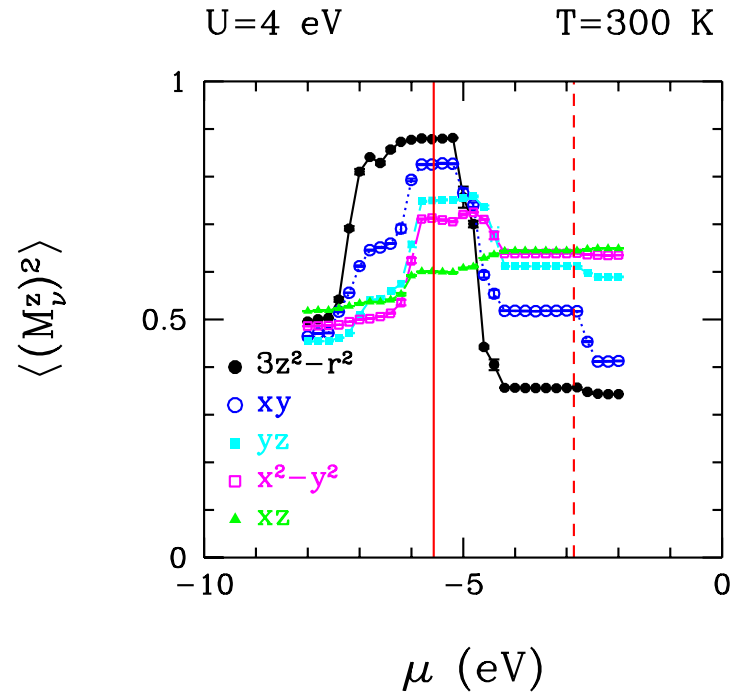
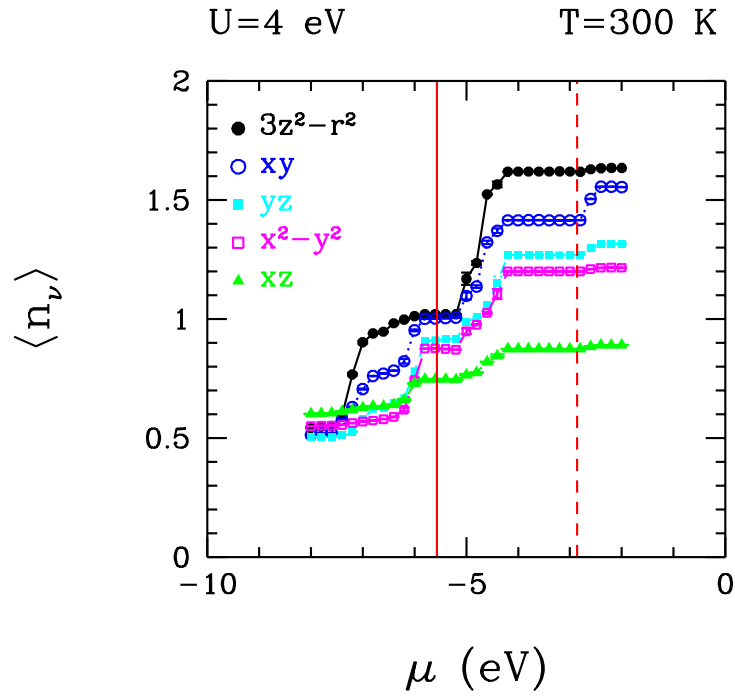
Şekil 4.3: $3d$ orbitalleri Coulomb etkileşmesi $U = 4$ eV için. a) $3d$ orbitalleri için elektron sayılarının sıcaklığa göre değişimi. b) $3d$ orbitallerinin manyetik moment karelerinin sıcaklığa göre değişimi.



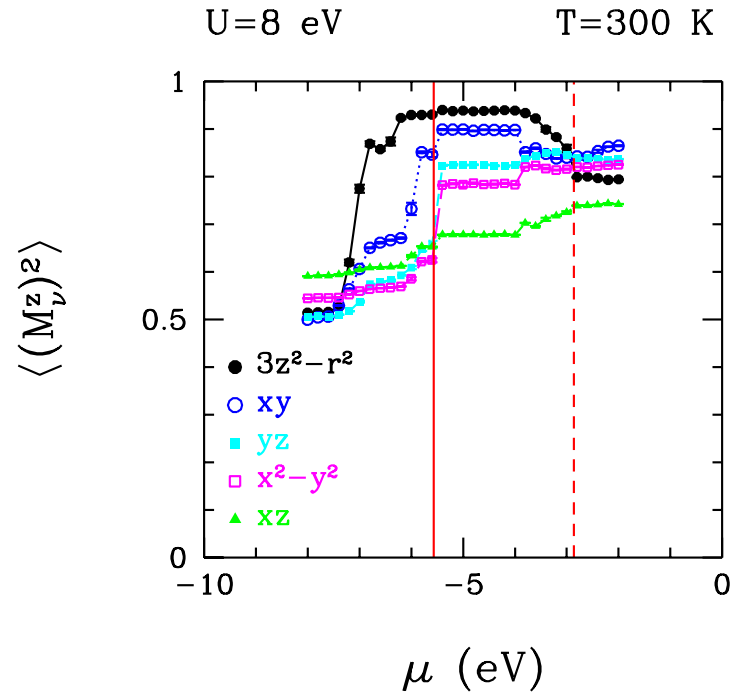
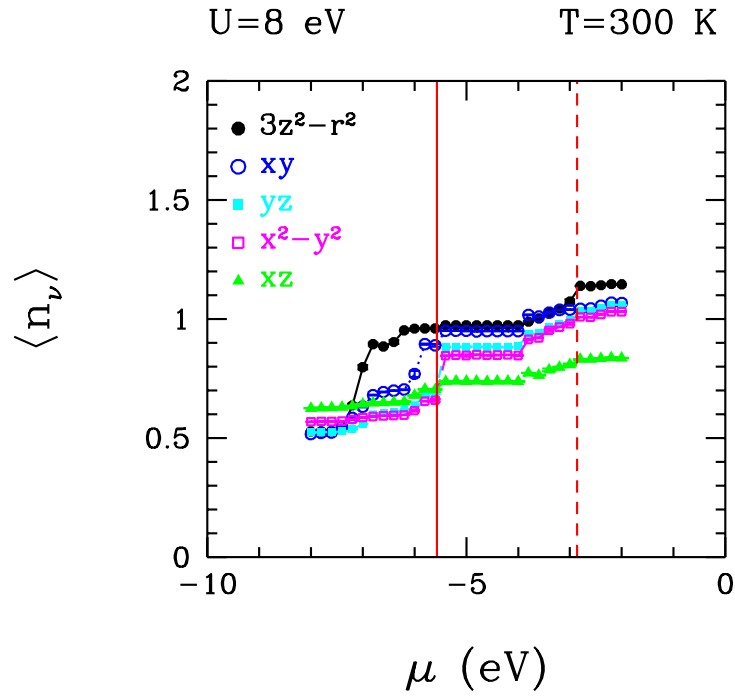
Şekil 4.4: $3d$ orbitalleri Coulomb etkileşmesi $U = 4$ eV ve sıcaklık $T = 600$ K için. Kırmızı düz çizgi HOMO bandını, kırmızı kesikli çizgi LUMO bandını belirtmektedir. a) $3d$ orbitallerinin kimyasal potansiyel μ 'ye göre değişimi. b) $3d$ orbitallerinin manyetik moment karelerinin kimyasal potansiyel μ 'e göre değişimi.



Şekil 4.5: $3d$ orbitalleri Coulomb etkileşmesi $U = 8$ eV ve sıcaklık $T = 600$ K için. Kırmızı düz çizgi HOMO bandını, kırmızı kesikli çizgi LUMO bandını belirtmektedir. a) $3d$ orbitallerinin kimyasal potansiyel μ 'ye göre değişimi. b) $3d$ orbitallerinin manyetik moment karelerinin kimyasal potansiyel μ 'e göre değişimi.



Şekil 4.6: $3d$ orbitalleri Coulomb etkileşmesi $U = 4$ eV ve sıcaklık $T = 300$ K için. Kırmızı düz çizgi HOMO bandını, kırmızı kesikli çizgi LUMO bandını belirtmektedir. a) $3d$ orbitallerinin kimyasal potansiyel μ 'ye göre değişimi. b) $3d$ orbitallerinin manyetik moment karelerinin kimyasal potansiyel μ 'e göre değişimi.



Şekil 4.7: $3d$ orbitalleri Coulomb etkileşmesi $U = 8$ eV ve sıcaklık $T = 300$ K için. Kırmızı düz çizgi HOMO bandını, kırmızı kesikli çizgi LUMO bandını belirtmektedir. a) $3d$ orbitallerinin kimyasal potansiyel μ 'ye göre değişimi. b) $3d$ orbitallerinin manyetik moment karelerinin kimyasal potansiyel μ 'e göre değişimi.

4.4.2 Kobalt 3d orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesi ve orbitaller arası manyetik korelasyonları için QMC sonuçları

Bu kısım safsızlık atomu 3d orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesi $\langle (M^z)^2 \rangle$ ve orbitaller arası manyetik korelasyonlarının $\langle (M_\nu^z M_{\nu'}^z) \rangle$ QMC simülasyon sonuçları için ayrılmıştır. Bir önceki kısımda anlatılan operatör komütasyon ilişkisi, Green fonksiyon tanımı ve Wick teoremi kullanılarak bu iki ölçüm için kullanılacak denklemleri elde edebiliriz.

$$\langle (M^z)^2 \rangle = \left\langle \sum_{\nu=1}^5 \left(d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow} \right) \sum_{\nu'=1}^5 \left(d_{\nu'\uparrow}^\dagger d_{\nu'\uparrow} - d_{\nu'\downarrow}^\dagger d_{\nu'\downarrow} \right) \right\rangle \quad (4.4.12)$$

$$= \left\langle \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\nu'=1}^5 \left(d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow} \right) \left(d_{\nu'\uparrow}^\dagger d_{\nu'\uparrow} - d_{\nu'\downarrow}^\dagger d_{\nu'\downarrow} \right) + \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\nu'=1}^5 \left(d_{\nu\uparrow} d_{\nu'\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu'\uparrow} + d_{\nu\downarrow} d_{\nu'\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu'\downarrow} \right) \right\rangle_{\{S_{l\nu}\}} \quad (4.4.13)$$

$$= \frac{1}{L} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\nu'=1}^5 \sum_{i=1}^L \langle (G_{\nu\nu\uparrow}(\tau_i, \tau_i) - G_{\nu\nu\downarrow}(\tau_i, \tau_i)) \times (G_{\nu'\nu'\uparrow}(\tau_i, \tau_i) - G_{\nu'\nu'\downarrow}(\tau_i, \tau_i)) + G_{\nu\nu'\uparrow}(\tau_i, \tau_i) (\delta_{\nu\nu'} - G_{\nu'\nu\uparrow}(\tau_i, \tau_i)) + G_{\nu\nu'\downarrow}(\tau_i, \tau_i) (\delta_{\nu\nu'} - G_{\nu'\nu\downarrow}(\tau_i, \tau_i)) \rangle_{\{S_{l\nu}\}}. \quad (4.4.14)$$

denklemleri toplam manyetik momentin karesini vermektedir ve orbitaller arası manyetik momentlerin toplamının karesine eşittir. Orbitaller arası manyetik korelasyon ise

$$\langle (M_\nu^z M_{\nu'}^z) \rangle = \left\langle \left(d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow} \right) \left(d_{\nu'\uparrow}^\dagger d_{\nu'\uparrow} - d_{\nu'\downarrow}^\dagger d_{\nu'\downarrow} \right) \right\rangle \quad (4.4.15)$$

$$= \left\langle \left(d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow} \right) \left(d_{\nu'\uparrow}^\dagger d_{\nu'\uparrow} - d_{\nu'\downarrow}^\dagger d_{\nu'\downarrow} \right) + \left(d_{\nu\uparrow} d_{\nu'\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu'\uparrow} + d_{\nu\downarrow} d_{\nu'\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu'\downarrow} \right) \right\rangle_{\{S_{l\nu}\}} \quad (4.4.16)$$

$$= \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \langle (G_{\nu\nu\uparrow}(\tau_i, \tau_i) - G_{\nu\nu\downarrow}(\tau_i, \tau_i)) \times (G_{\nu'\nu'\uparrow}(\tau_i, \tau_i) - G_{\nu'\nu'\downarrow}(\tau_i, \tau_i)) + G_{\nu\nu'\uparrow}(\tau_i, \tau_i) (\delta_{\nu\nu'} - G_{\nu'\nu\uparrow}(\tau_i, \tau_i)) + G_{\nu\nu'\downarrow}(\tau_i, \tau_i) (\delta_{\nu\nu'} - G_{\nu'\nu\downarrow}(\tau_i, \tau_i)) \rangle_{\{S_{l\nu}\}}. \quad (4.4.17)$$

elde edilir. Denklemlerde yazılı olan $S_{l\nu}$, Hubbard-Stratonovich alanları üzerinden Monte Carlo ortalamasının alındığını belirtmektedir

Fig. 4.8 ve 4.9 toplam manyetik momentin karesinin sıcaklığa göre değişimini ve $3z^2-r^2$ ile xy orbitalleri arasındaki korelasyonun sıcaklığa göre değişimini farklı Coulomb etkileşim değerleri için göstermektedir. Toplam manyetik momentin sıcaklığa göre değişimine baktığımız zaman, yüksek sıcaklıklarda ferromanyetik (FM) etkileşimlerin, düşük sıcaklıklarda ise ferromanyetik olmayan (AFM) etkileşimlerin var olduğu tespit edilmiştir. $U = 4$ eV için $T = 600$ K noktasında, simülasyon sonuçlarına baktığımızda, sistemin FM ve AFM etkileşimleri arasında gidip geldiğini görülmüştür. Aynı olay $U = 8$ eV için $T = 300$ K noktasında gerçekleşmektedir. Bu nedenden dolayı bu noktalarda oldukça yüksek hata değerleri bulunmaktadır.

Bunların yanı sıra, orbitaller arasındaki korelasyonlara baktığımızda, en dipteki iki orbital olan $3z^2-r^2$ ve xy orbitalleri en negatif bağıllığı göstermektedirler. Bu nedenle, bu iki orbital arasındaki manyetik momentin sıcaklık ile değişimine bakılmıştır. $3z^2-r^2$ ile xy orbitallerinin manyetik momentinin, toplam manyetik momentin karesi ile farklı sıcaklıklarda benzer davranışı sergilediği görülmüştür. Toplam manyetik momentin karesinin sıcaklığa göre değişimi durumu ve $3z^2-r^2$ ve xy orbitallerinin korelasyonlarının sıcaklıkla değişimleri farklı Coulomb etkileşimlerinde karşılaştırılırsa; $U = 8$ eV durumu için $U = 4$ eV durumuna göre daha düşük sıcaklıklarda AFM etkileşimlerin görülmeye başlandığı söylenebilir.

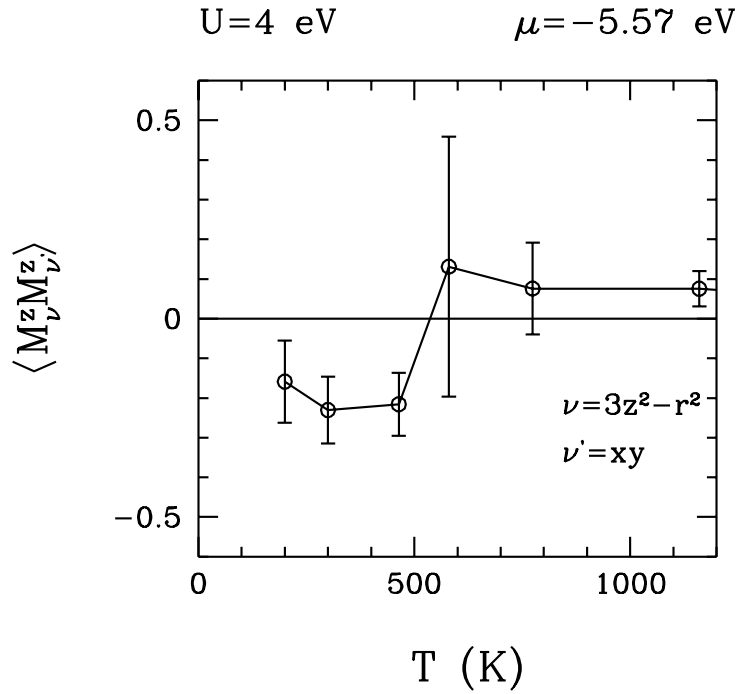
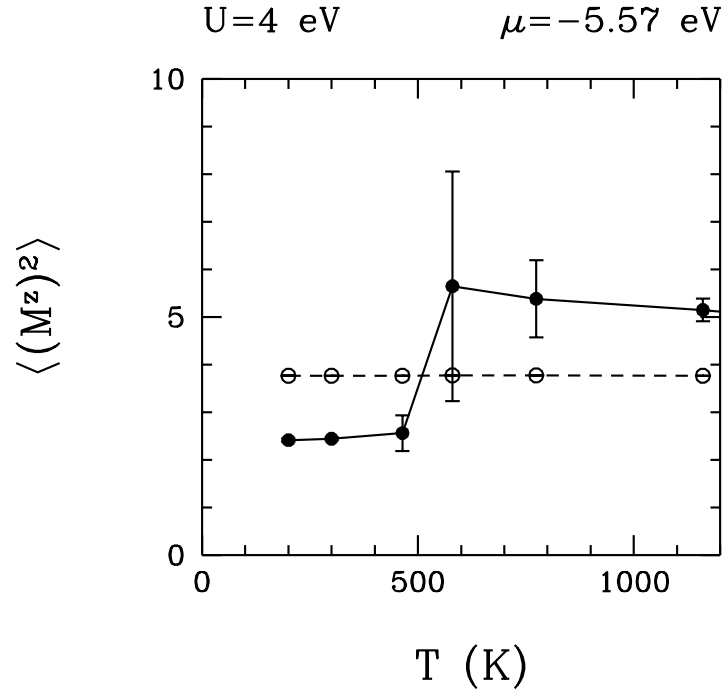
Fig. 4.10'da, toplam manyetik momentin karesine $U = 4$ eV ve $U = 8$ eV durumları için farklı kimyasal potansiyel değerlerinde bakılmıştır. Burada kırmızı çizgi DFT sonucunda elde edilen kimyasal potansiyel değeri $\mu = -5.57$ eV'ü göstermektedir. $U = 4$ eV durumuna göre, kimyasal potansiyelin altındayken, AFM ve FM etkileşimler arasında gelip gitmeler görülürken, kimyasal potansiyelin üzerinde sistem bir yönelim seçmiştir ve bu da AFM etkileşimdir. $U = 8$ eV durumu için ise, $U = 4$ eV durumuna göre, sistem yönelimini daha yüksek bir kimyasal potansiyelde belirlemiştir. Ayrıca her iki grafik de göstermektedir ki; gerçek kimyasal potansiyel noktası olan -5.57 eV'a yaklaştıkça FM ve AFM arasında gidip gelmeler artmaktadır.

Fig. 4.11, $U = 4$ eV için orbitaller arasındaki manyetik korelasyonu göstermektedir. Bu simülasyonlar iki düşük sıcaklık değeri olan $T = 200$ K ve $T = 300$ K'de yapılmıştır, ve bu sıcaklıklarda orbitaller arasında AFM etkileşimlerin varlığı gözlemlenmiştir.

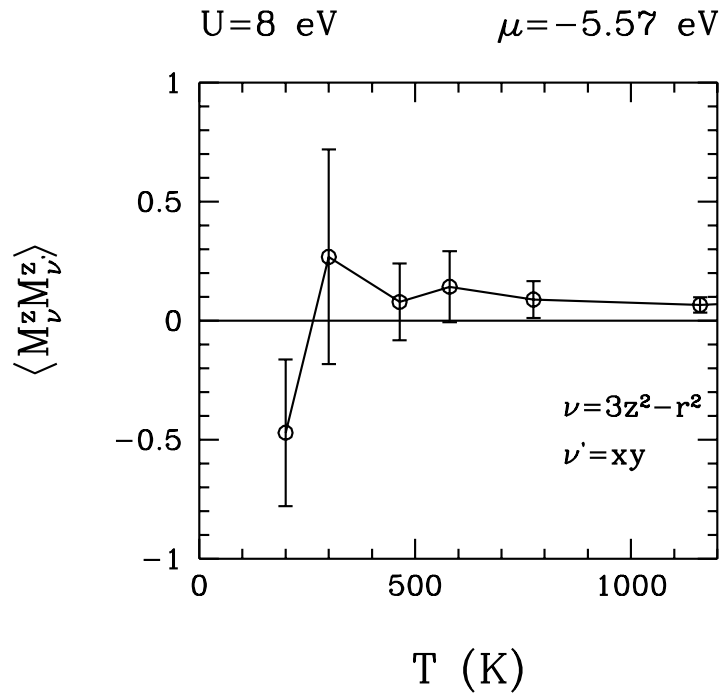
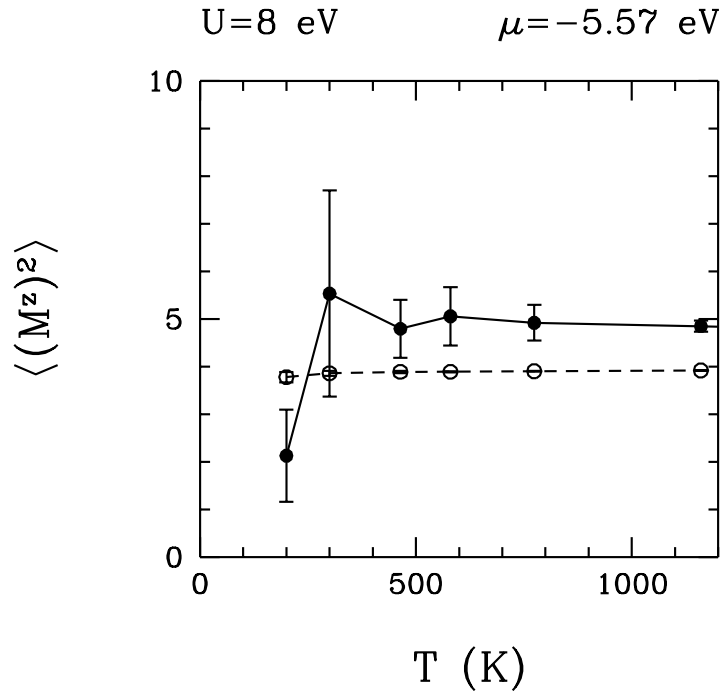
Fig. 4.12 ise $U = 4$ eV için orbitaller arası manyetik korelasyonu $T = 1160$ K ve $T = 1550$ K'de göstermektedir. Bu grafiklerden anlaşılacağı üzere, yüksek sıcaklıklarda orbitaller arasında FM etkileşim mevcuttur.

Orbitaller arasındaki manyetik moment, $U = 8$ eV durumu için düşük sıcaklıklarda Fig. 4.13'te gösterilmektedir. Burada, $T = 300$ K için FM etkiler varken, $T = 200$ K'de AFM etkiler vardır.

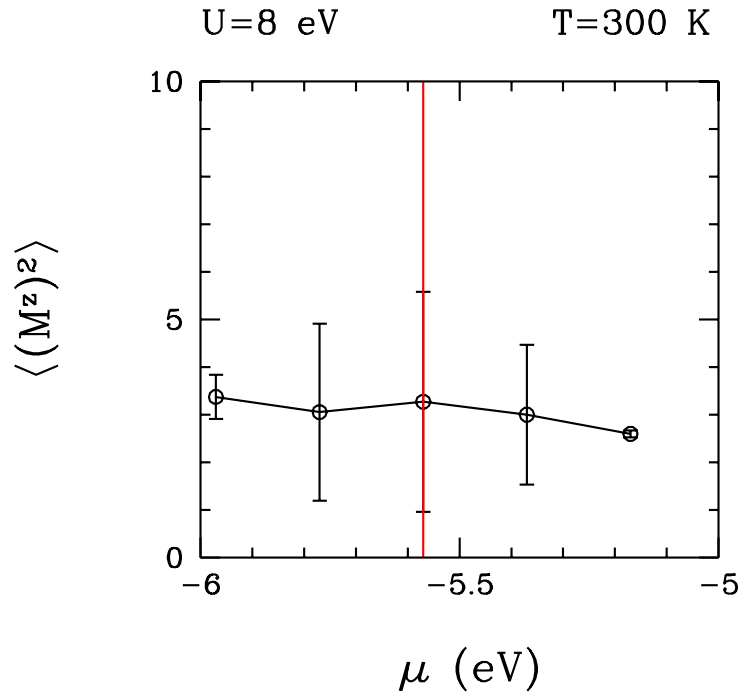
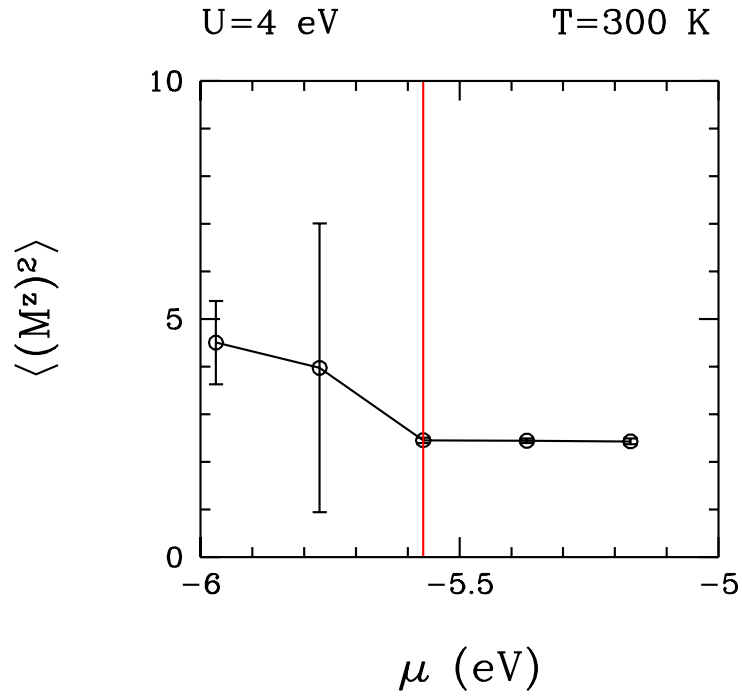
Ancak Fig. 4.14'ten de görüldüğü gibi, $T = 1160$ K ve $T = 1550$ K için orbitaller arasında etkileşim AFM olmak yerine FM'tir. Ayrıca, $U = 8$ eV $T = 200$ K'de, $U = 4$ eV $T = 200$ K'e göre daha güçlü AFM etkileşimler mevcuttur.



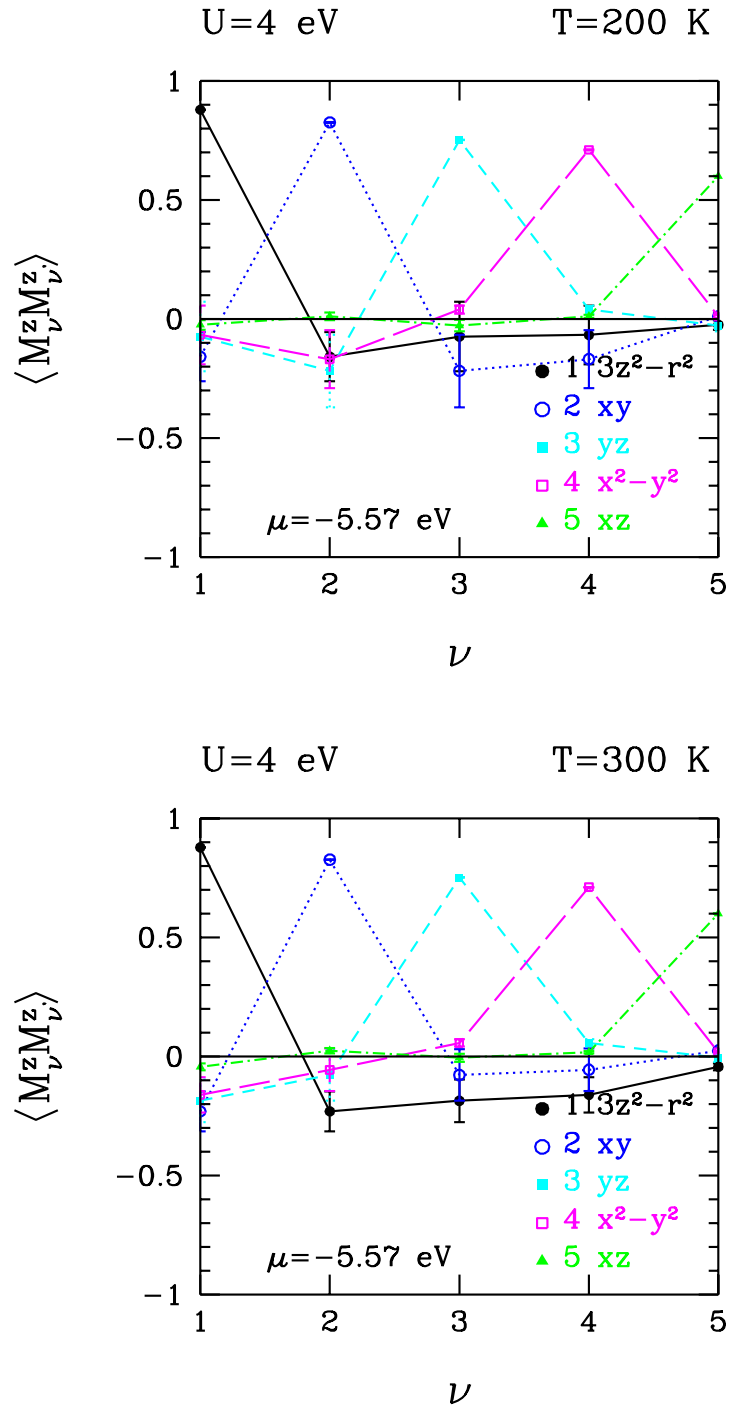
Şekil 4.8: Simülasyonların ısınma sayısı ve ölçüm sayısı, $N \times (\text{ısınma sayısı} + \text{ölçüm sayısı})$ şeklinde gösterilmiştir. Burada N , aynı sıcaklıktaki simülasyonlardan kaç tane yapıldığını göstermektedir. $T = 200$ K için $14 \times (1k + 1k)$, $T = 300$ K için $9 \times (5k + 10k)$, $T = 464$ K için $10 \times (1k + 16k)$, $T = 580$ K için $32 \times (10k + 50k)$, $T = 774$ K için $10 \times (10k + 480k)$, $T = 1160$ K için $40 \times (1k + 80k)$. a) $\langle (M^z)^2 \rangle$ 'nin sıcaklık T 'ye göre grafiği. b) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin sıcaklık T 'ye göre grafiği.



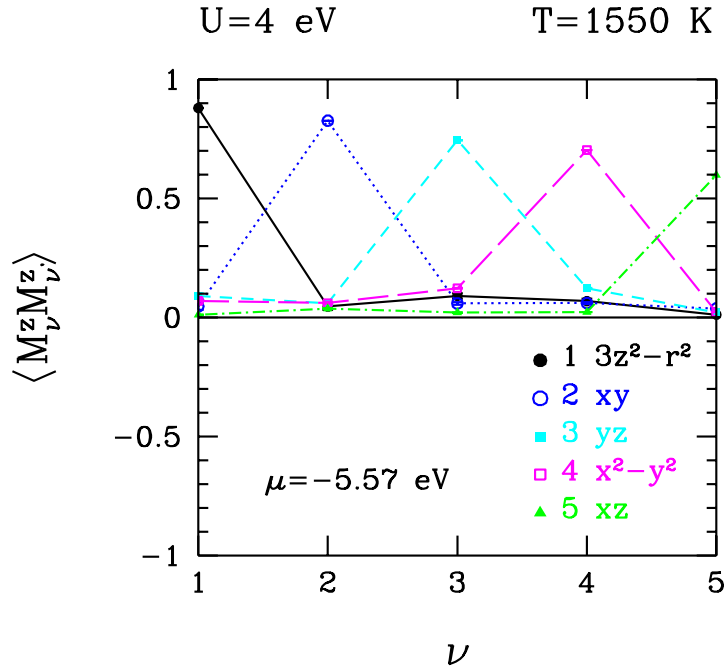
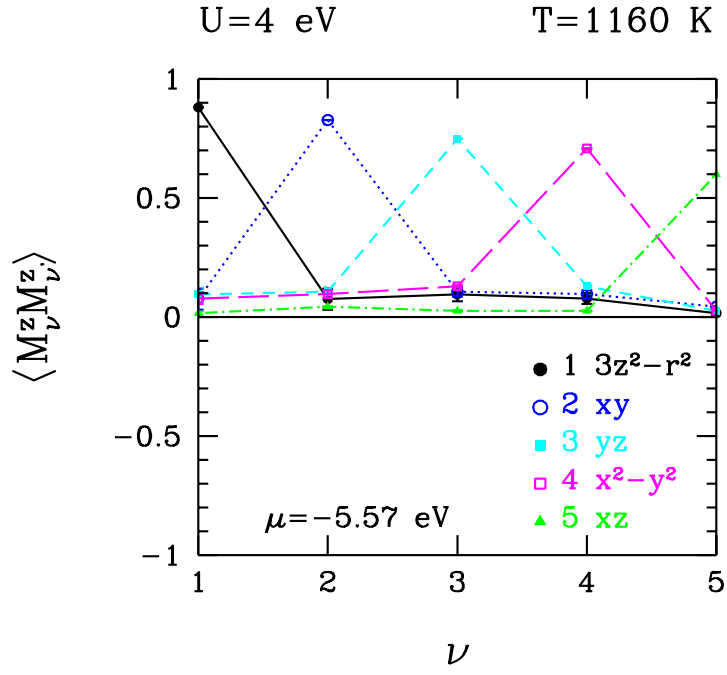
Şekil 4.9: Simülasyonların ısınma sayısı ve ölçüm sayısı, $N \times (\text{ısınma sayısı} + \text{ölçüm sayısı})$ şeklinde gösterilmiştir. Burada N , aynı sıcaklıktaki simülasyonlardan kaç tane yapıldığını göstermektedir. $T = 200$ K için $10 \times (1k + 1k)$, $T = 300$ K için $10 \times (5k + 10k)$, $T = 464$ K için $6 \times (5k + 80k)$, $T = 580$ K için $10 \times (10k + 50k)$, $T = 774$ K için $10 \times (10k + 480k)$, $T = 1160$ K için $10 \times (1k + 80k)$. a) $\langle (M^z)^2 \rangle$ 'nin T 'ye göre grafiği. b) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin T 'ye göre grafiği.



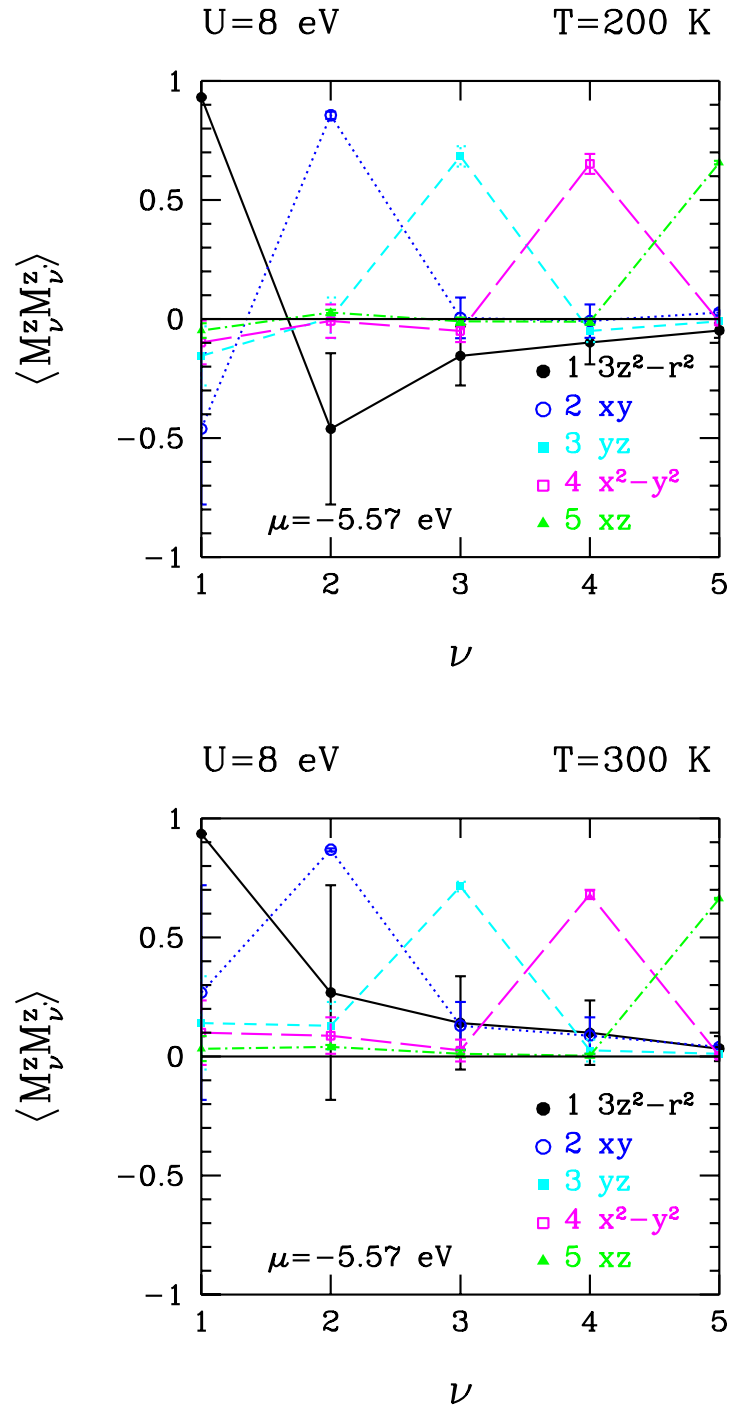
Şekil 4.10: $T = 300$ K, $\Delta\tau = 0.3125$, ısınma sayısı = 1 k and $L = 124$. Kırmızı çizgi kimyasal potansiyel $\mu = -5.57$ eV belirtmektedir. a) Toplam manyetik momentin karesi $\langle (M^z)^2 \rangle$ 'nin μ ye göre grafiği, ölçüm sayısı = 14 k and $U = 4$ eV için. b) Toplam manyetik momentin karesi $\langle (M^z)^2 \rangle$ 'nin μ 'ye göre grafiği, ölçüm sayısı = 14 k and $U = 8$ eV için.



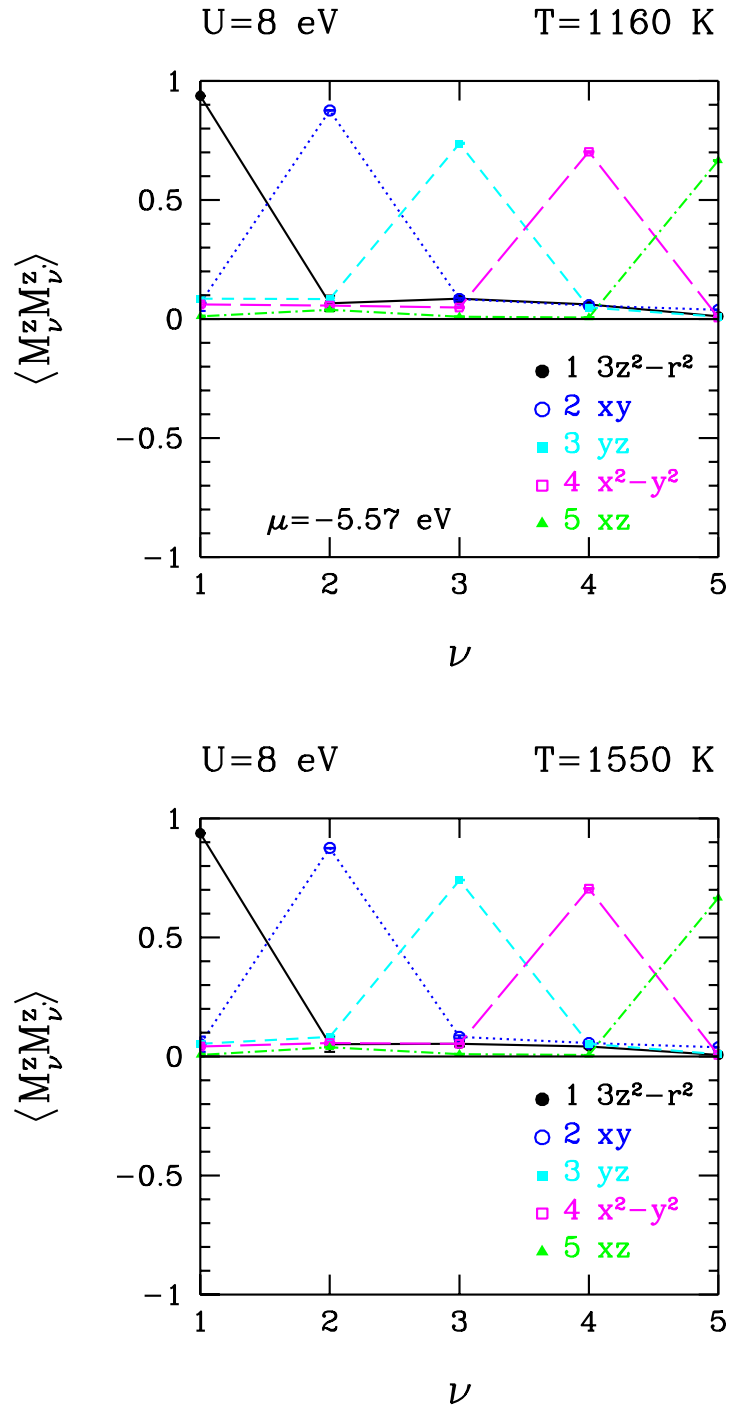
Şekil 4.11: $3d$ orbitalleri için Coulomb etkileşimi $U = 4$ eV, $\Delta\tau = 0.3125$. Simülasyonların ısınma sayısı ve ölçüm sayısı, $N \times (\text{ısınma sayısı} + \text{ölçüm sayısı})$ şeklinde gösterilmiştir. Burada N , aynı sıcaklıktaki simülasyonlardan kaç tane yapıldığını göstermektedir a) $\langle M^z_\nu M^z_{\nu'} \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 200$ K için $14 \times (1k + 1k)$. b) $\langle M^z_\nu M^z_{\nu'} \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 300$ K için $9 \times (5k + 10k)$.



Şekil 4.12: 3d orbitalleri için Coulomb etkileşimi $U = 4$ eV, $\Delta\tau = 0.3125$. Simülasyonların ısınma sayısı ve ölçüm sayısı, $N \times (\text{ısınma sayısı} + \text{ölçüm sayısı})$ şeklinde gösterilmiştir. Burada N , aynı sıcaklıktaki simülasyonlardan kaç tane yapıldığını göstermektedir a) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının 3d orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 1160$ K için $40 \times (1k + 80k)$. b) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının 3d orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 1550$ K için $(1k + 60k)$.



Şekil 4.13: $3d$ orbitalleri için Coulomb etkileşimi $U = 8$ eV, $\Delta\tau = 0.3125$. Simülasyonların ısınma sayısı ve ölçüm sayısı, $N \times (\text{ısınma sayısı} + \text{ölçüm sayısı})$ şeklinde gösterilmiştir. Burada N , aynı sıcaklıktaki simülasyonlardan kaç tane yapıldığını göstermektedir a) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 200$ K için $14 \times (1k + 1k)$. b) $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 300$ K için $10 \times (5k + 10k)$.



Şekil 4.14: $3d$ orbitalleri için Coulomb etkileşimi $U = 8$ eV, $\Delta\tau = 0.3125$. Simülasyonların ısınma sayısı ve ölçüm sayısı, $N_x(\text{ısınma sayısı} + \text{ölçüm sayısı})$ şeklinde gösterilmiştir. Burada N , aynı sıcaklıktaki simülasyonlardan kaç tane yapıldığını göstermektedir a) $\langle M_\nu^z M_\nu^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 1160$ K için $40 \times (1k + 80k)$. b) $\langle M_\nu^z M_\nu^z \rangle$ 'nin matris elemanlarının $3d$ orbitalleri ν 'ye göre grafiği, $T = 1550$ K için $(1k + 40k)$.

4.5 Kobalt $3d$ orbitallerinin dinamik manyetik alınganlığı için QMC sonuçları

Statik manyetik moment sonuçlarının daha iyi anlaşılması için bu bölümde safsızlık atomu d orbitallerinin dinamik manyetik alınganlık hesapları verilmiştir. Statik hesaplardan farklı olarak, dinamik hesaplar zaman bağımlıdır. Fourier dönüşümü ile frekans bağımlı dinamik manyetik alınganlık değerleri elde edilmiş ve bu değerler farklı sıcaklıklarda incelenmiştir.

Orbitaller arası manyetik alınganlık

$$\chi_{\nu\nu'}(\tau) = \langle T_\tau m_\nu^z(\tau) m_{\nu'}^z(0) \rangle \quad (4.5.1)$$

$$= \left\langle \left(d_{\nu\uparrow}^\dagger(\tau) d_{\nu\uparrow}(\tau) - d_{\nu\downarrow}^\dagger(\tau) d_{\nu\downarrow}(\tau) \right) \left(d_{\nu'\uparrow}^\dagger d_{\nu'\uparrow} - d_{\nu'\downarrow}^\dagger d_{\nu'\downarrow} \right) \right\rangle \quad (4.5.2)$$

$$= \left\langle \left(d_{\nu\uparrow}^\dagger(\tau) d_{\nu\uparrow}(\tau) - d_{\nu\downarrow}^\dagger(\tau) d_{\nu\downarrow}(\tau) \right) \left(d_{\nu'\uparrow}^\dagger d_{\nu'\uparrow} - d_{\nu'\downarrow}^\dagger d_{\nu'\downarrow} \right) + \left(d_{\nu\uparrow}(\tau) d_{\nu'\uparrow}^\dagger d_{\nu'\uparrow}^\dagger(\tau) d_{\nu'\uparrow} + d_{\nu\downarrow}(\tau) d_{\nu'\downarrow}^\dagger d_{\nu'\downarrow}^\dagger(\tau) d_{\nu'\downarrow} \right) \right\rangle_{\{S_{l\nu}\}} \quad (4.5.3)$$

$$= \langle (G_{\nu\nu\uparrow}(\tau, \tau) - G_{\nu\nu\downarrow}(\tau, \tau)) \times (G_{\nu'\nu'\uparrow}(0, 0) - G_{\nu'\nu'\downarrow}(0, 0)) + G_{\nu\nu'\uparrow}(\tau, 0) (\delta_{\tau 0} - G_{\nu'\nu\uparrow}(0, \tau)) + G_{\nu\nu'\downarrow}(0, \tau) (\delta_{\tau 0} - G_{\nu'\nu\downarrow}(0, \tau)) \rangle_{\{S_{l\nu}\}}. \quad (4.5.4)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada, daha önce de belirttiğimiz gibi Green fonksiyonu

$$G_{\nu\nu'\sigma}(\tau) = - \left\langle T_\tau d_{\nu\sigma}(\tau) d_{\nu'\sigma}^\dagger(0) \right\rangle. \quad (4.5.5)$$

şeklinindedir. Denklemlerde yazılı olan $S_{l\nu}$, Hubbard-Stratonovich alanları üzerinden Monte Carlo ortalamasının alındığını belirtmektedir ve eğer zaman değerleri birbirine eşit değilse $\tau \neq \tau'$ verilen HS alanı için;

$$G_{\nu\nu'\sigma}(\tau, \tau) \neq G_{\nu\nu'\sigma}(\tau', \tau') \quad (4.5.6)$$

ilişkisi vardır.

Toplam manyetik alınganlık

$$\chi(\tau) = \sum_\nu \sum_{\nu'} \chi_{\nu\nu'}(\tau). \quad (4.5.7)$$

denkleminde de görüldüğü üzere orbital arası manyetik alınganlıkların toplamına eşittir. Fourier dönüşümü uygulandığı zaman, frekans bağımlı toplam manyetik alınganlık

$$\chi(i\omega_m) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m\tau} \chi(\tau), \quad (4.5.8)$$

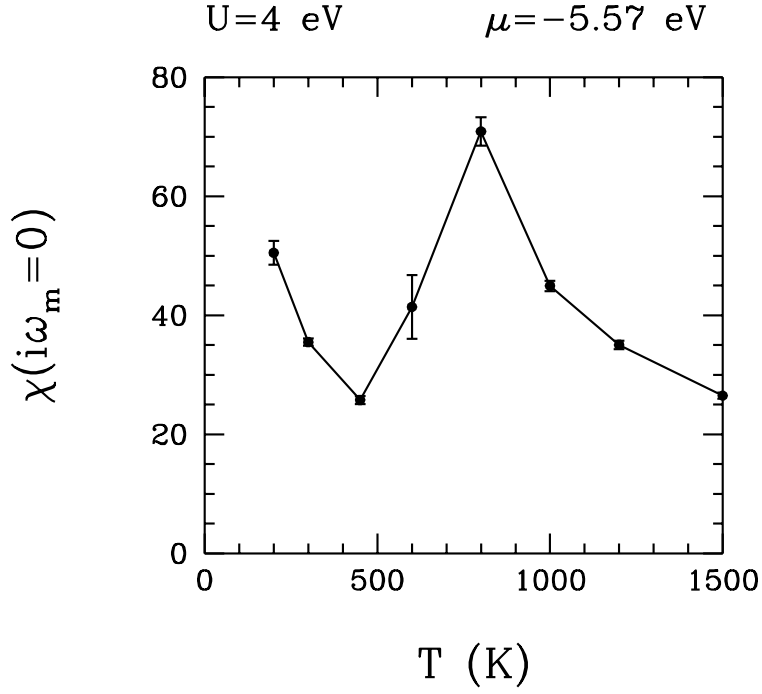
ile hesaplanır. Bizim için özellikle frekansın sifira eşit olduğu durum önemlidir ve bu da aşağıdaki denklem ile tanımlanır.

$$\chi = \int_0^\beta d\tau \chi(\tau). \quad (4.5.9)$$

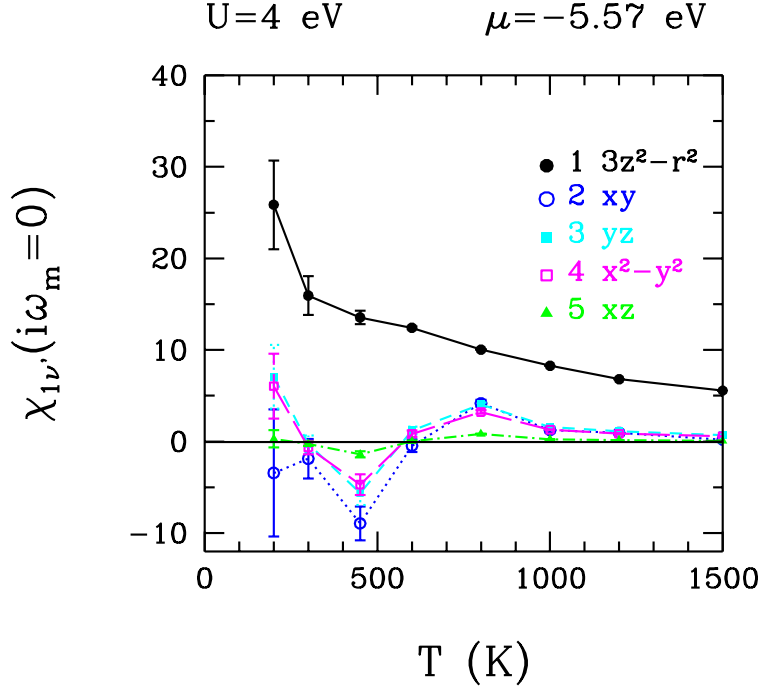
Fig 4.15, toplam manyetik alınganlığın sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Toplam manyetik alınganlık, belirli bir noktaya kadar sıcaklık azaldıkça artmış, daha sonra düşmeye başlamıştır. Ancak, alınganlık artma bölgesinde, bir noktada azalmış, azalma bölgesindeki bir nokta da artmaya başlamıştır. Bu değerlerin doğruluğundan emin olmak için ısınma sayıları ve ölçüm sayıları arttırılarak simülasyonlar tekrarlanmaktadır.

Fig 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20'de, sırasıyla, en dipteki orbitalden en yukardaki orbitale kadar, kobalt $3d$ orbitallerinin arasındaki manyetik alınganlığın sıcaklık bağımlılığı incelenmiştir. En dipteki orbital olan $3z^2 - r^2$ 'nin diğer orbitallerle arasında AFM etkileşmeler bulunmaktadır.

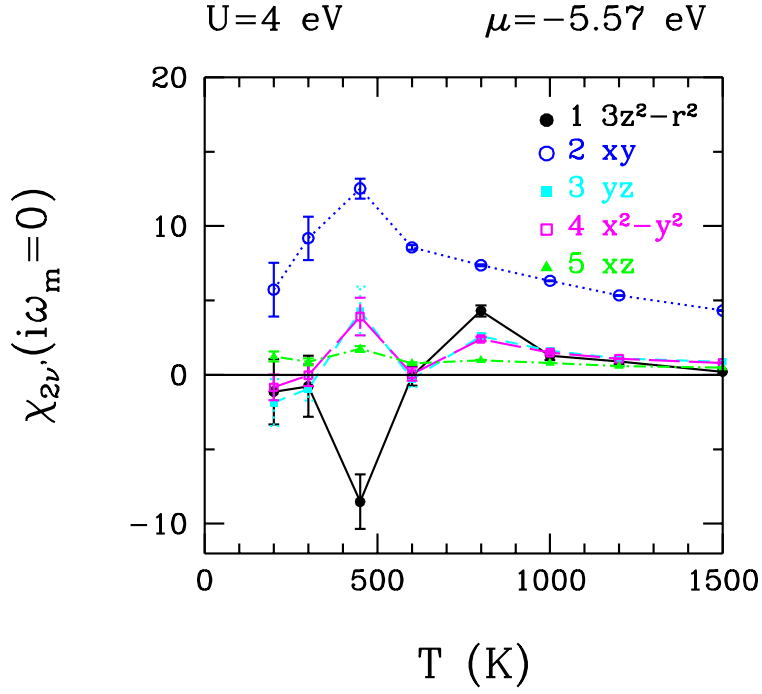
Fig 4.16'ya baktığımızda, $3z^2 - r^2$ 'nin diğer orbitallerle arasındaki etkileşimin toplam manyetik alınganlığın sıcaklıkla değişimini belirlediğini görebiliriz. Daha yukardaki orbitaller arasındaki manyetik alınganlığın ise düşük sıcaklıklara kadar FM, 300 K altında ise AFM olabileceği görülmüştür. Ancak, değerlerden emin olmak için simülasyonlar, ısınma sayısı ve ölçüm sayısı arttırılarak tekrarlanmaktadır.



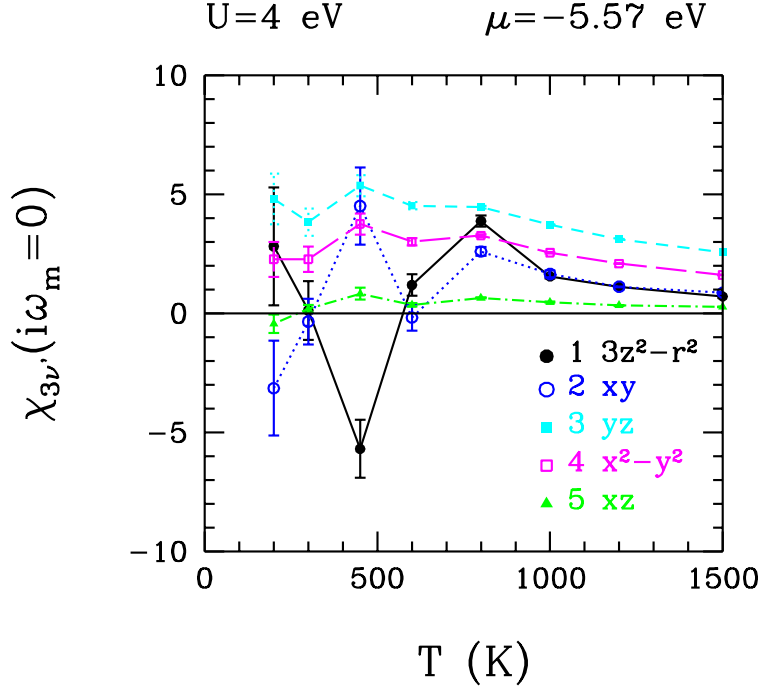
Şekil 4.15: Toplam manyetik alınganlık $\chi(i\omega_m = 0)$ 'ın sıcaklık T 'ye göre grafiği. Bu simülasyonlarda, $U = 4 \text{ eV}$ ve kimyasal potansiyel $\mu = -5.57 \text{ eV}$. Simülasyonların sıcaklıklarına göre (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) sırayla: 200 K için $(1k + 1k)$, 300 K için $(5k + 10k)$, 450 K için $(5k + 10k)$, 600 K için $(5k + 80k)$, 800 K için $(10k + 100k)$, 1000 K için $(5k + 80k)$, 1200 K için $(5k + 80k)$ ve 1500 K için $(5k + 80k)$.



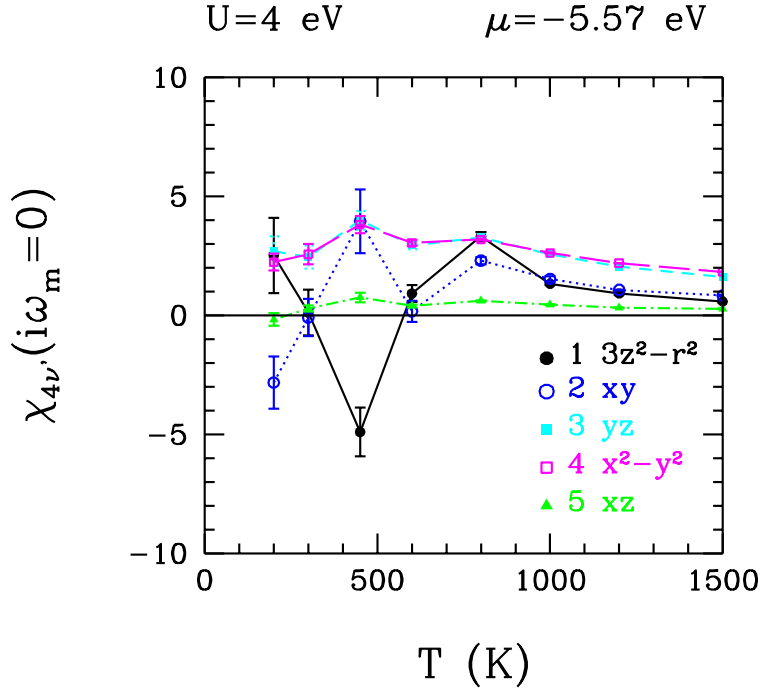
Şekil 4.16: Co 3d orbitali $3z^2 - r^2$ 'nin diğer 3d orbitalleriyle arasındaki manyetik alınganlık $\chi_{1\nu}(i\omega_m = 0)$ 'ın sıcaklık T 'ye göre grafiği. Burada, $U = 4$ eV ve kimyasal potansiyel $\mu = -5.57$ eV'tur. Simülasyonların sıcaklıklara göre (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) sırayla: 200 K için ($1k + 1k$), 300 K için ($5k + 10k$), 450 K için ($5k + 10k$), 600 K için ($5k + 10k$), 800 K için ($10k + 100k$), 1000 K için ($5k + 80k$), 1200 K için ($5k + 80k$) ve 1500 K için ($5k + 80k$).



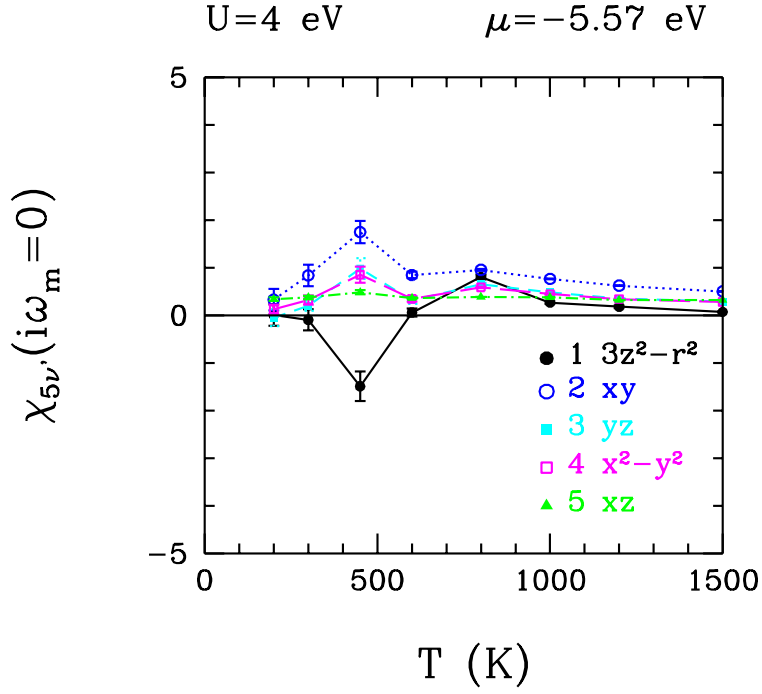
Şekil 4.17: Co 3d orbitali xy 'nin diğer 3d orbitalleriyle arasındaki manyetik alınganlık $\chi_{2\nu'}(i\omega_m = 0)$ 'ın sıcaklık T 'ye göre grafiği. Burada, $U = 4$ eV ve kimyasal potansiyel $\mu = -5.57$ eV'tur. Simülasyonların sıcaklıklara göre (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) sırayla: 200 K için ($1k + 1k$), 300 K için ($5k + 10k$), 450 K için ($5k + 10k$), 600 K için ($5k + 10k$), 800 K için ($10k + 100k$), 1000 K için ($5k + 80k$), 1200 K için ($5k + 80k$) ve 1500 K için ($5k + 80k$).



Şekil 4.18: Co 3d orbitali yz 'nin diğer 3d orbitalleriyle arasındaki manyetik alınganlık $\chi_{3\nu'}(i\omega_m = 0)$ 'ın sıcaklık T 'ye göre grafiği. Burada, $U = 4 \text{ eV}$ ve kimyasal potansiyel $\mu = -5.57 \text{ eV}$ 'tur. Simülasyonların sıcaklıklara göre (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) sırayla: 200 K için $(1k + 1k)$, 300 K için $(5k + 10k)$, 450 K için $(5k + 10k)$, 600 K için $(5k + 10k)$, 800 K için $(10k + 100k)$, 1000 K için $(5k + 80k)$, 1200 K için $(5k + 80k)$ ve 1500 K için $(5k + 80k)$.



Şekil 4.19: Co 3d orbitali $x^2 - y^2$ 'nin diğer 3d orbitalleriyle arasındaki manyetik alınganlık $\chi_{4\nu}(i\omega_m = 0)$ 'ın sıcaklık T 'ye göre grafiği. Burada, $U = 4$ eV ve kimyasal potansiyel $\mu = -5.57$ eV'tur. Simülasyonların sıcaklıklara göre (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) sırayla: 200 K için ($1k + 1k$), 300 K için ($5k + 10k$), 450 K için ($5k + 10k$), 600 K için ($5k + 10k$), 800 K için ($10k + 100k$), 1000 K için ($5k + 80k$), 1200 K için ($5k + 80k$) ve 1500 K için ($5k + 80k$).



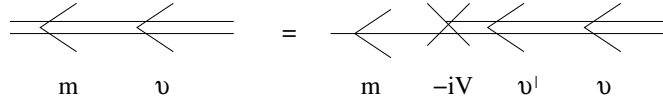
Şekil 4.20: Co 3d orbitali xz 'nin diğer 3d orbitalleriyle arasındaki manyetik alınganlık $\chi_{5\nu'}(i\omega_m = 0)$ 'ın sıcaklık T 'ye göre grafiği. Burada, $U = 4$ eV ve kimyasal potansiyel $\mu = -5.57$ eV'tur. Simülasyonların sıcaklıklara göre (ısınma sayısı+ölçüm sayısı) sırayla: 200 K için ($1k + 1k$), 300 K için ($5k + 10k$), 450 K için ($5k + 10k$), 600 K için ($5k + 10k$), 800 K için ($10k + 100k$), 1000 K için ($5k + 80k$), 1200 K için ($5k + 80k$) ve 1500 K için ($5k + 80k$).

4.6 Ev sahibi-safsızlık ve ev-sahibi Green fonksiyonlarının hesaplanması

Bu bölümde ev sahibi-safsızlık ve ev-sahibi Green fonksiyonlarının hesapları çok orbital durumu için yapılmıştır. Bu bölümde kullanılan hesaplamalar (BULUT, 2008) çalışmasında tek-orbital durumu için yapılmıştır.

Şimdiye kadar vitamin B_{12} 'nin safsızlık atomu olan kobaltın $3d$ orbitalerinin Green fonksiyonları ve manyetik ve elektronik özelliklerinin hesapları yapılmıştı. Bundan sonra, ev sahibi-safsızlık atomunun Green fonksiyonlarını kullanarak vitamin B_{12} 'nin manyetik bağlılıkları hesaplanacaktır.

4.6.1 Ev sahibi-safsızlık $G_{m\nu}$ Green fonksiyonunun hesaplanması



Şekil 4.21: Feynman diagramı Green fonksiyonu $G_{m\nu}^0(i\omega_n)$, $S_\nu = 0$ için göstermektedir. Çift çizgiler sırasıyla, ev-sahibi Green fonksiyonu $G_{m\nu}^0(i\omega_n)$ ve safsızlık Green fonksiyonu $G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n)$ göstermektedir. Tek çizgiler hibridizasyonun ve HS alanının sıfıra eşit olduğu durum için $G_m^{00}(i\omega_n)$ Green fonksiyonunu belirtmektedir. Burada, m ev-sahibi mevkilerini ve ν safsızlık orbitalerini temsil etmektedir.

Feynman diagramını kullanarak, ev sahibi-safsızlık Green fonksiyonu aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$iG_{m\nu}^0(i\omega_n) = \sum_{\nu'=1}^5 iG_m^{00}(-iV_{m\nu'}) iG_{\nu\nu'}^0(i\omega_n) \quad (4.6.1)$$

$$G_{m\nu}^0(i\omega_n) = \sum_{\nu'=1}^5 G_m^{00}(V_{m\nu'}) G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n) \quad (4.6.2)$$

Burada Green fonksiyonları

$$G_{m\nu}^0(\tau, \tau') = \langle T c_{m\sigma}(\tau) d_{\nu\sigma}^\dagger(\tau') \rangle \quad (4.6.3)$$

$$G_{m\nu}^0(\tau, \tau') = G_{m\nu}^0(\tau - \tau') \quad (4.6.4)$$

şeklinde tanımlanır. Fourier dönüşümü ile

$$G_{m\nu}^0(l, l') = T \sum_{i\omega_n} e^{i\omega_n(\tau_l - \tau_{l'})} G_{m\nu}^0(i\omega_n) \quad (4.6.5)$$

şeklini alır. Programda ev sahibi-safsızlık atomu Green fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$G_{m\nu}^0(l, l') \longrightarrow G_{m\nu}^0(l, l', m, \nu) \quad (4.6.6)$$

Burada;

$$l \longrightarrow 1 : L \quad (4.6.7)$$

$$l' \longrightarrow 1 : L \quad (4.6.8)$$

$$m \longrightarrow 1 : Nhost \quad (4.6.9)$$

$$\nu \longrightarrow 1 : Nd \quad (4.6.10)$$

aralıklarında değişirler. l ve l' , sırayla, ev-sahibi ve safsızlık atomu orbitaleri sanal zaman eksen dilimleridir. m , ev-sahibi orbitallerini temsil eder ve $Nhost = 2431$ toplam ev-sahibi orbitallerinin sayısıdır. ν safsızlık atomu $3d$ orbitallerinin göstergesidir ve $Nd = 5$ 'tir.

Kobalt $3d$ orbitalleri için Dyson denklemi kullanarak $G_{\nu\nu'}$ Green fonksiyonunu hesaplanmıştır. Aynı şekilde, ev sahibi-safsızlık Green fonksiyonu $G_{m\nu}(l, l')$, aşağıdaki Dyson denklemi kullanılarak hesaplanır.

$$G_{m\nu} = G_{m\nu}^0 + G_{m\nu}^0 (e^{V_\nu} - I) G_{\nu\nu'} \quad (4.6.11)$$

ve

$$(G_{m\nu})_{l_1, l_2} = (G_{m\nu}^0)_{l_1, l_2} + \sum_{l_3=1}^L (G_{m\nu}^0)_{l_1, l_3} [e^{V_\nu} - I]_{l_3\nu, l_3\nu} (G_{\nu\nu'})_{l_3, l_2} \quad (4.6.12)$$

Burada, l_1 ev-sahibi orbitalleri için, l_2 ve l_3 ise safsızlık atomu $3d$ orbitalleri için kullanılmaktadır. Sıfır HS alanı için Green fonksiyonları $G_{m\nu}^0$ iken HS alanının sıfıra olmadığı durum için Green fonksiyonları $G_{m\nu}$ 'dir ve l_3 noktasında spin değişimi yapılmaktadır. Burada önemli olan daha önce de belirttiğimiz gibi spin değişiminin hem aynı l noktasında olması hem de aynı $3d$ orbitalinde olmasıdır.

4.6.2 Yeni ev sahibi-safsızlık Green fonksiyonunun $G'_{m\nu}$ hesaplanması

$G_{m\nu}^0$ Green fonksiyonundan, $S_{l\nu} \neq 0$ için $G_{m\nu}$ Green fonksiyonu elde edildi. Bu kısımda, spin değişimleri için ev sahibi-safsızlık Green fonksiyonları hesaplanacaktır. Yeni spin durumu Green fonksiyonu $G'_{m\nu}$ hesabı için,

eski spin durumu Green fonksiyonu $G_{m\nu}$ kullanılır ve Dyson denklemi ile çözülür.

$$G'_{m\nu} = G_{m\nu} + G_{m\nu} (e^{V_\nu} - I) G'_{\nu\nu'} \quad (4.6.13)$$

Spin değişimi aynı $3d$ orbitalinde ve aynı l noktasında olmalıdır. Bu yüzden:

$$(e^{V_\nu^\sigma})_{l,l'} = \delta_{ll'} e^{\sigma\lambda S_{l\nu}} \quad (4.6.14)$$

$$S'_{l\nu} = -S_{l\nu} \quad (4.6.15)$$

ise

$$V_{l\nu}^{\sigma'} = \sigma \lambda S'_{l\nu} \quad (4.6.16)$$

O zaman

$$V_{l\nu}^{\sigma'} - V_{l\nu}^\sigma = (-\sigma\lambda S_{l\nu}) - (\sigma\lambda S_{l\nu}) = -2\sigma\lambda S_{l\nu} \quad (4.6.17)$$

ve

$$(e^{(V_{l\nu}^{\sigma'} - V_{l\nu}^\sigma)})_{l,l} = e^{-2\sigma\lambda S_{l\nu}}, \quad (4.6.18)$$

4.6.15 ve 4.6.15 kullanılarak

$$(e^{(V_{l\nu}^{\sigma'} - V_{l\nu}^\sigma)} - I)_{l_1,l_2} = \delta_{l_1,l_1} \delta_{l_1,l_2} (e^{-2\sigma\lambda S_{l\nu}} - 1) \quad (4.6.19)$$

Soldan safsızlık $3d$ Green fonksiyonu ile çarpılırsa

$$[(e^{(V_{l\nu}^{\sigma'} - V_{l\nu}^\sigma)} - I) G_{\nu\nu'}]_{l_1,l_2} = \delta_{l_1,l_1} e^{-2\sigma\lambda S_{l\nu}} (G_{\nu\nu'})_{l_1,l_2} \quad (4.6.20)$$

elde edilirler. Sağdan ev sahibi-safsızlık Green fonksiyonu ile çarparsak

$$\begin{aligned} [G_{m\nu} \sum_{l_3} (e^{V_{l\nu}^{\sigma'} - V_{l\nu}^\sigma} - I) G_{\nu\nu'}]_{l_1,l_2} &= \sum_{l_3} (G_{m\nu})_{l_1,l_3} [(e^{V_{l\nu}^{\sigma'} - V_{l\nu}^\sigma} - I) G_{\nu\nu'}]_{l_3,l_2} \\ &= (G_{m\nu})_{l_1,l} e^{-2\sigma\lambda S_{l\nu}} (G_{\nu\nu'})_{l,l_2} \end{aligned} \quad (4.6.21)$$

eşitliği bulunur.

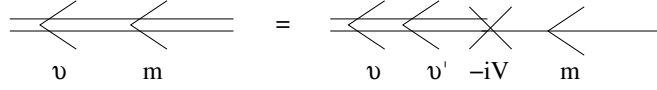
$$G'_{m\nu} = G_{m\nu} + G_{m\nu} + G_{m\nu} (e^{V_{l\nu}^{\sigma'} - V_{l\nu}^\sigma} - I) G'_{\nu\nu'} \quad (4.6.22)$$

Dyson denklemi kullanıldıktan

$$(G'_{m\nu})_{l_1,l_2} = (G_{m\nu})_{l_1,l_2} + (G_{m\nu})_{l_1,l} e^{-2\sigma\lambda S_{l\nu}} (G_{\nu\nu'})_{l,l_2} \quad (4.6.23)$$

yeni ev sahibi-safsızlık Green fonksiyonu hesaplanmış olur.

4.6.3 Safsızlık-ev sahibi $G_{\nu m}$ Green fonksiyonun hesaplanması



Şekil 4.22: Feynman diagramı, Green fonksiyonu $G_{\nu m}^0(i\omega_n)$, $S_{l\nu} = 0$ için göstermektedir. Çift çizgiler sırasıyla, ev sahibi-safsızlık atomu Green fonksiyonunu $G_{\nu m}^0(i\omega_n)$ ve safsızlık Green fonksiyonunu $G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n)$ göstermektedir. Tek çizgiler, ev-sahibi Green fonksiyonunu $G_m^{00}(i\omega_n)$ hibridizasyonun ve HS alanının sıfıra eşit olduğu durum için temsil etmektedir.

Feynman diagramı kullanılarak

$$iG_{\nu m}^0(i\omega_n) = \sum_{\nu'=1}^5 iG_{\nu\nu'}^0(i\omega_n) (-iV_{\nu'm}) iG_m^{00} \quad (4.6.24)$$

$$G_{\nu m}^0(i\omega_n) = \sum_{\nu'=1}^5 G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n) (V_{\nu'm}) G_m^{00} \quad (4.6.25)$$

safsızlık-ev sahibi Green fonksiyonu hesaplanır. Buradan, ev sahibi-safsızlık Green fonksiyonu ile safsızlık-ev sahibi Green fonksiyonunun birbirine eşit olduğu görülmektedir.

$$G_{m\nu}^0(i\omega_n) = G_{\nu m}^0(i\omega_n) \quad (4.6.26)$$

4.6.4 Yeni safsızlık-ev sahibi Green fonksiyonunun $G'_{\nu m}$ hesaplanması

Yeni safsızlık-ev sahibi Green fonksiyonu bir önceki bölümdeki gibi Dyson denklemleri ile hesaplanır.

$$G'_{\nu m} = G_{\nu m} + (G'_{\nu\nu'} - I) (I - e^{-(V'_{\nu'} - V_{\nu})}) G_{\nu m} \quad (4.6.27)$$

Tek spinin tersine çevrilmesiyle,

$$S'_{l\nu} = -S_{l\nu} \quad (4.6.28)$$

$$V_{l\nu}^{\sigma'} = \sigma \lambda S'_{l\nu} \quad (4.6.29)$$

O zaman;

$$V_{l\nu}^{\sigma'} - V_{l\nu}^{\sigma} = (-\sigma \lambda S_{l\nu}) - (\sigma \lambda S_{l\nu}) = -2\sigma \lambda S_{l\nu} \quad (4.6.30)$$

$$(e^{(V_\nu^{\sigma'} - V_\nu^\sigma)})_{l,l} = e^{-2\sigma\lambda S_{l\nu}} \quad (4.6.31)$$

$$(e^{(V_\nu^{\sigma'} - V_\nu^\sigma)} - I)_{l_1, l_2} = \delta_{l, l_1} \delta_{l, l_2} (e^{-2\sigma\lambda S_{l\nu}} - 1) \quad (4.6.32)$$

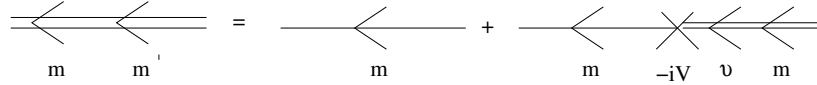
$$\begin{aligned} (G'_{\nu m})_{l_1, l_2} &= (G_{\nu m})_{l_1, l_2} + \sum_{l_3, l_4} (G'_{\nu\nu'} - I)_{l_1, l_3} (I - e^{-(V_\nu^{\sigma'} - V_\nu^\sigma)})_{l_3, l_4} (G_{\nu m})_{l_4, l_2} \\ &= (G_{\nu m})_{l_1, l_2} + \sum_{l_3, l_4} (G'_{\nu\nu'} - I)_{l_1, l_3} \delta_{l, l_3} \delta_{l, l_4} (1 - e^{2\sigma\lambda S_{l\nu}}) (G_{\nu m})_{l_4, l_2} \end{aligned} \quad (4.6.33)$$

ve

$$(G'_{\nu m})_{l_1, l_2} = (G_{\nu m})_{l_1, l_2} + ((G'_{\nu\nu'})_{l_1, l} - \delta_{l_1, l}) (1 - e^{2\sigma\lambda S_{l\nu}}) (G_{\nu m})_{l, l_2} \quad (4.6.34)$$

elde edilmiş olunur.

4.6.5 Ev-sahibi Green fonksiyonu $G_{mm'}$ 'nin hesaplanması



Şekil 4.23: Feynman diagramı ev-sahibi Green fonksiyonunu $G_{mm'}^0(i\omega_n)$, $S_{l\nu} = 0$ için göstermektedir. Çift çizgiler sırasıyla, ev-sahibi Green fonksiyonu $G_{mm'}^0(i\omega_n)$ ve safsızlık-ev sahibi Green fonksiyonu $G_{\nu m'}^0(i\omega_n)$ göstermektedir. Tek çizgi, hibridizasyonun ve HS alanının sıfıra eşit oldu durum için ev-sahibi Green fonksiyonunu $G_m^{00}(i\omega_n)$ temsil etmektedir.

Feynman diagramı kullanılarak, ev-sahibi Green fonksiyonu

$$iG_{mm'}(i\omega_n) = \delta_{mm'} iG_m^{00}(i\omega_n) + iG_m^{00}(i\omega_n) \sum_{\nu=1}^5 (-iV_{m\nu}) iG_{\nu m'}^0(i\omega_n) \quad (4.6.35)$$

$$G_{mm'}^0(i\omega_n) = \delta_{mm'} G_m^{00}(i\omega_n) + G_m^{00}(i\omega_n) \sum_{\nu=1}^5 V_{m\nu} G_{\nu m'}^0(i\omega_n) \quad (4.6.36)$$

hesaplanır.

$$\begin{aligned}
G_{mm'}^0(i\omega_n) &= \delta_{mm'} G_m^{00}(i\omega_n) \\
&+ G_m^{00}(i\omega_n) \sum_{\nu=1}^5 V_{m\nu} \left(\sum_{\nu'=1}^5 G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n) V_{\nu'm'} G_{m'}^{00}(i\omega_n) \right)
\end{aligned} \tag{4.6.37}$$

Dyson denklemi ile başlangıç ev-sahibi Green fonksiyonu

$$G_{mm'} = G_{mm'}^0 + G_{m\nu}^0 (e^{-V_\nu} - I) G_{\nu m'} \tag{4.6.38}$$

ve yeni spin durumları için ev-sahibi Green fonksiyonları

$$G'_{mm'} = G_{mm'} + G_{m\nu} (e^{(V'_\nu - V_\nu)} - I) G'_{\nu m} \tag{4.6.39}$$

hesaplanır.

4.6.6 Safsızlık-ev sahibi dinamik manyetik alınganlığın $\chi_{\nu m}$ hesaplanması

$$\chi_{\nu m}(\tau) = \langle (n_{d_{\nu\uparrow}}(\tau) - n_{d_{\nu\downarrow}}(\tau)) (n_{c_{m\uparrow}} - n_{c_{m\downarrow}}) \rangle \tag{4.6.40}$$

$$\begin{aligned}
&= \langle (d_{\nu\uparrow}^\dagger(\tau) d_{\nu\uparrow}(\tau) - d_{\nu\downarrow}^\dagger(\tau) d_{\nu\downarrow}(\tau)) (c_{m\uparrow}^\dagger c_{m\uparrow} - c_{m\downarrow}^\dagger c_{m\downarrow}) \rangle \\
&= \langle (d_{\nu\uparrow}^\dagger(\tau) d_{\nu\uparrow}(\tau) - d_{\nu\downarrow}^\dagger(\tau) d_{\nu\downarrow}(\tau)) (c_{m\uparrow}^\dagger c_{m\uparrow} - c_{m\downarrow}^\dagger c_{m\downarrow}) \\
&+ d_{\nu\uparrow}(\tau) c_{m\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow}^\dagger(\tau) c_{m\uparrow} + d_{\nu\downarrow}^\dagger(\tau) c_{m\downarrow} d_{\nu\downarrow}(\tau) c_{m\downarrow}^\dagger \rangle_{\{S_{l\nu}\}}
\end{aligned} \tag{4.6.41}$$

Burada, $S_{l\nu}$, HS alanları toplamı üzerinden Monte Carlo ortalamasını ifade etmektedir.

$$G_{\nu\nu'\sigma}(\tau, \tau') = - \langle T_\tau d_{\nu\sigma}(\tau) d_{\nu'\sigma}^\dagger(\tau') \rangle \tag{4.6.42}$$

$$G_{\nu m\sigma}(\tau, \tau') = - \langle T_\tau d_{\nu\sigma}(\tau) c_{m\sigma}^\dagger(\tau') \rangle \tag{4.6.43}$$

$$G_{m\nu\sigma}(\tau, \tau') = - \langle T_\tau c_{m\sigma}(\tau) d_{\nu\sigma}^\dagger(\tau') \rangle. \tag{4.6.44}$$

Manyetik alınganlık aşağıdaki denkleme eşittir.

$$\begin{aligned}
\chi_{\nu m}(\tau) &= \langle (G_{\nu\nu'\uparrow}(\tau, \tau) - G_{\nu\nu'\downarrow}(\tau, \tau)) (G_{mm'\uparrow}(0, 0) - G_{mm'\downarrow}(0, 0)) \\
&- G_{\nu m\uparrow}(\tau, \tau') G_{m\nu\uparrow}(0, \tau) - G_{\nu m\downarrow}(\tau, 0) G_{m\nu\downarrow}(0, \tau) \rangle_{\{S_{l\nu}\}}
\end{aligned} \tag{4.6.45}$$

Fourier dönüşümü ile, ev sahibi-safsızlık manyetik alınganlığı:

$$\chi_{\nu m}(i\omega_m) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m \tau} \chi_{\nu m}(\tau), \tag{4.6.46}$$

ve özellikle frekansın sıfıra eşit olduğu durum için manyetik alınganlık

$$\chi_{\nu m} = \int_0^\beta d\tau \chi_{\nu m}(\tau). \tag{4.6.47}$$

denklemleri ile hesaplanır.

4.7 QMC sonuçları analizi

Bu projede öncelikle, (TOMODA, 2008) ve (BULUT, 2007) çalışmalarında kullanılan tek orbital HFQMC algoritması, çok-orbital HFQMC algoritmasına çevrilmiştir. Daha sonra, DFT'den elde edilen parametrelerle, Anderson modeli çerçevesinde bir metaloprotein olan vitamin B₁₂'nin 3*d* orbitalleri için statik ve dinamik QMC simülasyonları yapılmıştır. Statik sonuçlar, DFT sonuçları ile karşılaştırılmış ve QMC yönteminin kullanılma sebebi daha net bir şekilde bu karşılaştırılma sonucu görülmüştür. Vitamin B₁₂'nin toplam manyetik özelliklerinin elde edilmesi için (BULUT, 2008) çalışmasında kullanılan ev-sahibi ve safsızlık atomları arasındaki korelasyonları hesaplayan tek-orbital HFQMC algoritması, çok orbital durumuna çevrilmiştir.

4.7.1 Kobalt 3*d* orbitallerinin elektron sayılarının ve manyetik momentlerinin karesinin sonuçlarının analizi

İlk olarak kobalt 3*d* orbitallerinin elektron sayılarının ve manyetik momentlerinin karesinin sıcaklık değişiminden etkilenmedikleri görülmüştür. Ayrıca, kobalt 3*d* orbitallerinin elektron sayıları için DFT hesaplarının aksine daha doğru sonuçlar elde edilmiş ve 1'den küçük olduğu bulunmuştur. Bunun sebebi de DFT'nin, 3*d* orbitallerinin Coulomb etkileşimlerini hesaba katmaması fakat QMC'nun hiçbir yaklaşım yapmadan bu etkileşimleri ölçümlerde kullanmasıdır.

Daha sonra 3*d* orbitalleri elektron sayıları ve manyetik momentlerinin karesi farklı kimyasal potansiyel değerleri için incelenmiştir. DFT hesapları ile bulunan yasak enerji aralığında orbital elektron sayılarında ve manyetik momentte bir değişim olmaması gerekir. Ancak, QMC simülasyon sonuçlarına göre, yasak enerji bandında orbital elektron sayılarında ve buna bağlı olarak manyetik momentlerinin karesinde değişimler görülmüştür. Bu da aslında, enerji aralığının, DFT'den çıkan sonucun aksine daha küçük olduğunun bir göstergesidir. Grafiklere baktığımızda, $U = 4$ eV için yasak enerji aralığı 0.4 eV bulunurken, $U = 8$ eV için 1.6 eV bulunmuştur. DFT'den çıkan sonuç ise 2.71 eV'tur.

Ayrıca, 3*d* orbital elektron sayıları ve manyetik momentlerinin karesi farklı kimyasal enerji değerleri için incelenirken, 3*d* orbitallerinin Coulomb etkileşimlerinde ve sıcaklıklarda da değişiklikler yapılmıştır. Aynı Coulomb etkileşimleri için sıcaklığa bağlı değişim gözlenmemiştir. Fakat, farklı Coulomb etkileşimleri için orbital elektron sayılarının ve manyetik momentlerinin karesi değişik kimyasal potansiyel değerleri için farklı davranışlar sergilemektedir. Bu durum da şu şekilde açıklanabilir: DFT hesaplarından farklı olarak, QMC hesaplarında 3*d* orbitallerindeki yerel Coulomb etkileşimleri hesaba katılmıştır ve bu da $E_{d_v} + U$ değerinde iki elektronlu enerji seviyelerinin oluşmasını sağlamıştır. Grafiklerde de görüleceği üzere, bu etkiye bağlı olarak, $U = 4$ eV durumuna göre $U = 8$ eV'ta, yasak enerji aralığında orbital elektron

sayıları ve manyetik momentlerinin karesindeki değişim daha yüksek enerji seviyesinde görölmeye başlanmıştır.

4.7.2 Statik QMC sonuçları ile DFT sonuçlarının karşılaştırılması

Aşağıdaki tablolar sırasıyla, kobalt $3d$ orbitallerinin elektron sayılarının, etkin manyetik momentlerinin ve yasak enerji aralığının QMC, DFT ve LSDA yöntemleri kullanılarak elde edile sonuçlarının karşılaştırılmasını vermektedir.

İlk tabloda, kobalt $3d$ orbitallerinin elektron sayılarının farklı yöntemler için karşılaştırılması verilmiştir. DFT yöntemi kullanılarak elde edilen elektron sayıları 1'den büyüktür ve bu değerler fiziksel olarak anlamlı değildir. LSDA yönteminde spin polarizasyon değerleri eklenmiştir. Bu yöntemle elektron sayıları 1'in altında değerlere sahiptir. Ancak, iki yöntem de $3d$ orbitallerindeki güçlü Coulomb etkileşimlerini hesaba katmamaktadırlar. Bu kadar güçlü etkileşime sahip $3d$ orbitallerinin iki elektron bulundurması anlamlı değildir. Bu yüzden QMC ile elde edilen sonuçlar gerçeğe uygundur. Bunun nedeni de daha önce bahsedildiği gibi QMC, kobalt $3d$ orbitallerindeki güçlü etkiyi hiçbir yaklaştırma yapmaksızın hesaba katmasıdır.

Tablo 4.2'de, kobalt $3d$ orbitallerinin etkin manyetik moment değerlerinin, QMC, DFT ve LSDA sonuçları verilmiştir. Manyetik moment $\mu_{eff} = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$ denklemi ile hesaplanmaktadır. Güçlü elektron etkileşimleri DFT'de kullanılmadığı için etkin manyetik moment değerleri DFT ve LSDA yöntemlerinde gerçekte olması gereken değerleri vermez. Buna rağmen, QMC değerleri manyetik moment için daha doğrudur.

Tablo 4.3'te yarıiletken yasak enerji aralıkları üç yöntem için verilmiştir. QMC yönteminde, kobalt $3d$ elektronlarının Coulomb etkileşimleri ile $E_{\nu} + U$ enerji seviyeleri oluşmaktadır. $U = 8$ eV için bu seviyeler daha yüksek enerji değerlerinde görölmektedir, ve bu da yarıiletken yasak enerji aralığının daha büyük olmasına neden olur. DFT ve LSDA ile elde edilen sonuçlar, QMC yöntemiyle elde edilenlere göre daha yüksektir. Bu da, güçlü elektron etkileşimlerinin hesaba katılmasıyla, yarıiletken band aralığının aslında daha düşük olabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.1: Kobalt $3d$ orbitallerinin elektron sayıları için QMC, DFT ve LSDA sonuçları.

Kobalt $3d$ orbitalleri elektron sayıları n_ν					
ν	QMC ($U = 4$ eV)	QMC ($U = 8$ eV)	DFT	LSDA $n_{\nu\uparrow}$	LSDA $n_{\nu\downarrow}$
$3z^2 - r^2$	1.00	0.92	1.81975	0.88493	0.86403
xy	0.74	0.72	1.65561	0.84360	0.80766
yz	0.91	0.77	1.44569	0.74559	0.73676
$x^2 - y^2$	0.87	0.74	1.36078	0.70275	0.69030
xz	1.02	0.97	0.98964	0.55391	0.55162

Tablo 4.2: Kobalt $3d$ orbitallerinin etkin manyetik moment değerleri için QMC, DFT ve LSDA sonuçları

Kobalt $3d$ orbitalleri etkin manyetik moment değerleri μ_{eff}			
ν	QMC ($U = 4$ eV)	QMC ($U = 8$ eV)	LSDA
$3z^2 - r^2$	0.91	0.93	0.02090
xy	0.78	0.82	0.03594
yz	0.87	0.85	0.00883
$x^2 - y^2$	0.84	0.83	0.01245
xz	0.94	0.97	0.00229

Tablo 4.3: Yarıiletken yasak enerji aralığı Δ değeri için QMC, DFT ve LSDA sonuçları

	Enerji aralığı Δ (eV)
QMC ($U = 4$ eV)	0.4
QMC ($U = 8$ eV)	1.6
DFT	2.71325
LSDA α	1.9263
LSDA β	2.09365

4.7.3 Kobalt $3d$ orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin kareleri ve orbitaller arası manyetik bağımlılık sonuçlarının analizi

Statik QMC ölçümlerinin ikinci kısmında, toplam manyetik momentin karesi ve $3d$ orbitalleri arasındaki manyetik bağımlılık incelenmiştir. İlk kısımdaki simülasyonlar, yerel $3d$ orbitallerinin manyetik momentlerinin karesinin sıcaklık bağımlı olmadığını göstermişti. Toplam manyetik momentin karesinin sıcaklığa bağlı değişimini incelediğimizde ise sıcaklık değişiminden etkilendiği bulunmuştur. Bu da göstermektedir ki; orbitaller arasındaki manyetik korelasyon sıcaklık bağımlıdır.

Bunun yanı sıra, toplam manyetik momentin karesinin sıcaklığa bağlı ölçümlerinde, yüksek sıcaklıklarda ferromanyetik (FM) etkileşim görülürken, düşük sıcaklıklarda ferromanyetik olmayan (AFM) etkileşimlerin olduğu bulunmuştur. Buradan, yüksek sıcaklıklarda birbirine paralel spin durumlarının, düşük sıcaklıklarda ise birbirine göre ters-paralel spin durumlarının tercih edildiği sonucuna varabiliriz. Ayrıca, hem $U = 4$ eV'ta hem de $U = 8$ eV'ta, toplam manyetik momentin karesini incelediğimizde, bir sıcaklık noktasında hata payının oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi de; bu sıcaklıkta, paralel ve ters-paralel spin durumu seviyelerinin enerjilerinin birbirine yakın olmasıdır. Bu sıcaklıklarda aynı parametrelere sahip, her bir U değeri için 10 simülasyon yapılmıştır. Toplam manyetik momentin karesinin değerlerine baktığımız zaman, bir simülasyonda 2 iken diğer simülasyonda 9 olduğu görülmüştür. Sadece bu değerleri almasından dolayı, 10 simülasyon sonucunda elde edilen hata payı oldukça büyük olmuştur.

Toplam manyetik momentin karesinin sıcaklıkla değişimine bakılırken, $3d$ orbitalleri Coulomb etkileşim değerlerinde de değişiklik yapılmıştır. $U = 4$ eV için paralel ve ters-paralel elektron seviyeleri $T = 600$ K sıcaklığında birbirine yakinken, $U = 8$ eV için bu sıcaklık değerinin $T = 300$ K olduğu tespit edilmiştir.

Kobalt $3d$ orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin sıcaklığa göre değişmesinin, orbitaller arasındaki manyetik korelasyonun sıcaklık bağımlı olmasının sebep olduğunu söylemiştik. Bunu daha iyi gözlemleyebilmek için orbitaller arasındaki manyetik korelasyon, yüksek ve düşük sıcaklık değerlerinde incelenmiştir. Yüksek sıcaklık değerleri olan $T = 1160$ K ve $T = 1550$ K'de orbitaller arasındaki etkileşim hem $U = 4$ eV hem de $U = 8$ eV için tamamen FM'tir. Düşük sıcaklık değerleri olan $T = 300$ K $U = 4$ eV'ta AFM, $U = 8$ eV'ta FM ve $T = 200$ K'de, $U = 4$ eV ve $U = 8$ eV için orbitaller arasındaki manyetik korelasyonun AFM olduğu gözlemlenmiştir.

Ayrıca, $3d$ orbitalleri arasındaki manyetik momenti incelerken, en dipteki iki orbital olan $3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri arasındaki korelasyonun en negatif olduğu bulunmuş ve bu orbitaller arasındaki korelasyon sıcaklığa göre incelenmiştir. Toplam manyetik momentin karesinin sıcaklığa göre değişimiyle, $3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri arasındaki korelasyonun sıcaklığa göre değişiminin benzer

olduğu gözlemlenmiş ve bu iki orbitalin manyetik korelasyonun diğerlerine göre daha güçlü olduğu sonucuna varılmıştır. Bu simülasyonlar sayesinde, toplam manyetik momentin karesinin sıcaklığa göre değişiminde orbitaller arasındaki manyetik korelasyonun etkisi daha iyi görülmüştür.

4.7.4 QMC dinamik manyetik alınganlık sonuçlarının analizi

İlk kısımda yapılan statik ölçümlerin daha iyi yorumlanabilmesi için, kobalt $3d$ orbitalleri için dinamik manyetik alınganlık ölçümleri yapılmıştır. Statik ölçümlerde, frekans üzerinden integral alınarak sonuçlar elde edilirken, dinamik manyetik alınganlık hesaplarında, frekans sıfır alınarak ölçümler yapılmıştır.

Toplam manyetik alınganlığın sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Bu ölçümlerde, alınganlığın artarken birden azaldığı ya da azalırken artmaya başladığı görülmüştür.

Bunun yanı sıra, orbitaller arasındaki alınganlığa bakıldığında, en dipteki orbitalin diğer orbitallerle olan bağımlılığının, toplam manyetik alınganlığı belirlediği tespit edilmiştir. $3z^2 - r^2$ orbitali diğer $3d$ orbitalleriyle AFM etkileşime sahipken, xy , yz , $x^2 - y^2$ ve xz orbitalleri arasında FM etkileşim bulunmaktadır. Fakat, bu hesapların güvenilirliğini kontrol etmek için, simülasyonların ısınma sayıları ve ölçüm sayıları artırılarak hesaplar tekrarlanmaktadır.

Bölüm 5

Sonuçlar ve Öneriler

Bu bölümde projemizde ulaşılan sonuçlar özetlenmekte ve ayrıca gelecekteki olası çalışmalar için öneriler sunulmaktadır.

5.1 Merdiven-örgülü Hubbard modeli için QMC simülasyonları

Projenin bu kısmında yüksek-sıcaklık süperiletkenlerinde bulunan $d(x^2 - y^2)$ simetrlili süperiletkenliğin ne kadar güçlü olabileceğini anlamak için QMC simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Özellikle de QMC simülasyonu yapmak için çok uygun olan merdiven örgülü Hubbard modeli üzerinde çalışılmıştır. Burada Cooper çiftlerinin oluşmasını sağlayan etkin potansiyel hesaplanmış ve onun özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Bu çalışmalar Hubbard merdiveninde $d(x^2 - y^2)$ simetrlili süperiletkenlik korelasyonlarının kuvvetli olabileceğini ve bunu sağlayan etkin potansiyelin de çok yüksek değerler alabileceğini göstermiştir. Ayrıca, bu durumda "QMC işaret probleminin" de en şiddetli olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar "QMC işaret probleminin", kuvvetli elektron korelasyonlarından kaynaklanabileceğini göstermektedir. Bu sonuçlar yayınlanmış olan bir makalede sunulmuştur (BULUT, 2012).

"QMC işaret problemi" ile elektron etkileşmelerinin gücü arasında bir bağlantı olduğu bulunmuştur. Bu konunun gelecekte de incelenmesi faydalı olabilir. "İşaret probleminin" kaynağının anlaşılması, bu problemin çözümüne katkı sağlayabilir. Bu yüzden bu konunun gelecekte de çalışılması önerilebilir.

5.2 Metaloproteinlerin elektronik özelliklerinin birleştirilmiş DFT+QMC yöntemiyle incelenmesi

Çeşitli ilginç ve önemli kimyasal özelliklere sahip metaloproteinler, ayrıca manyetik yarıiletken özelliklerine de sahiptir. Bu moleküllerin elektronik yapılarının tam olarak çözülmesi, birçok uygulama sahasının açılmasına sebep olabilir. Bu amaçla metaloproteinlere örnek olarak vitamin B₁₂ için DFT+QMC hesapları yaptık. Burada ilk önce vitamin B₁₂'nin elektronik yapısını çok-orbitalli Anderson modeline eşledik. Bu hesapların sonuçları makale olarak yazım aşamasındadır (KANDEMİR).

Anderson modeline eşleme yaparken, $3d$ orbitallerindeki lokal Coulomb etkileşmesi U sadece bir parametre olarak alınmıştır. Aslında doğal atomik orbitalleri (NAO) kullanarak, her orbital için U hesaplanabilir. Bu ek hesapları yapmak, burada oluşturulan etkin Anderson modelini daha gerçekçi kılacaktır.

Vitamin B₁₂ için oluşturulan etkin Anderson modelinin fiziğini daha iyi anlamak için QMC hesaplarının sonuçları Hartree-Fock türü ortalama alan teorisi hesaplarla karşılaştırılabilir. Bu amaçla çok-orbitalli Anderson modeli için Hartree-Fock denklemleri Bölüm 3.8'de türetilmiştir.

DFT yöntemini kullanarak etkin Anderson modelini oluşturduktan sonra, QMC simülasyonlarını kullanarak Co($3d$) orbitallerindeki elektron sayılarını ve orbitaller arasındaki manyetik korelasyonları hesapladık. Bu hesaplar bize kobaltın $3d$ orbitallerinde aynı anda iki elektron bulunamayacağını ve elektron konfigürasyonunun $3d^7$ yerine $3d^5$ olacağını önermekte. Her $3d$ orbitalinin elektron sayısının bir civarında olmasına rağmen düşük sıcaklıklarda toplam manyetik momentin tam polarize olmuş değerinden daha düşük olduğunu ve bunun da $3d$ orbitallerinin arasındaki antiferromanyetik korelasyonlardan kaynaklandığını bulduk. Bu proje sırasında yürütülen kuantum Monte Carlo simülasyonları, kobalt atomunun $3d$ orbitallerinde elektron sayısının, yasak enerji aralığının ve manyetik durumun lokal Coulomb etkileşmesi U 'ya bağlı olduğunu göstermektedir. Bu hesapların sonuçları makale olarak yazım aşamasındadır (MAYDA).

Bu noktada önerilebilecek çalışmalardan birisi burada yapılmış olan QMC hesaplarının sonuçlarını vitamin B₁₂ üzerine yapılmış deneylerin sonuçlarıyla karşılaştırmak olacaktır. Böylece DFT+QMC metodunun bu tür malzemeleri incelemek için ne kadar iyi olup olmadığı anlaşılacaktır.

Buradaki hesaplar metaloproteinlere örnek olarak vitamin B₁₂ için yapıldı. Geçiş-elementi atomu içeren çok sayıda organik molekül bulunmaktadır. Bu tür hesaplar örnek olarak hemoglobin veya organik güneş pillerinde kullanılan ve rutenyum içeren organik boyalar için de yapılabilir. DFT+QMC yönteminin birçok diğer metaloproteine uygulanması da önerilebilir.

Kaynakça

ANDERSON P. W., Localized Magnetic States in Metals, *Physical Review*, 124, 1, (1961).

BULUT N., Tanikawa K., Takahashi S. and Maekawa S., Long-range ferromagnetic correlations between Anderson impurities in a semiconductor host: Quantum Monte Carlo simulations, *Physical Review B*, 76, 045220, (2007)

BULUT N., A simple case of $d(x^2 - y^2)$ pairing: Hubbard ladder, *EPJ Web of Conferences*, 23, 00006 (2012)

BRUNOLD T. C., Stich T. A., Brooks A. J., and Buan N. R., Spectroscopic and computational studies of Co³⁺-corrinoids: spectral and electronic properties of the B12 cofactors and biologically relevant precursors, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 5897–5914, (2003).

ELIAV P. E. Introduction to Quantum Chemistry - Appendix - 2, The School of Chemistry, Faculty of Exact Sciences, Tel Aviv University, Israel.

FRISCH M. J. and et al., GAUSSIAN 09 Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT 2009.

GLENDENING E. D., Reed A. E., Carpenter J. E., Weinhold F., NBO Version 3.1, TCI. University of Wisconsin, Madison, 65, (1998).

GRUBER K., Reitzer R., and Kratky C., Radical Shuttling in a Protein: Ribose Pseudorotation Controls Alkyl-Radical Transfer in the Coenzyme B12 Dependent Enzyme Glutamate Mutase, *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 3377–3380, (2001).

HALDANE F. and ANDERSON P., Simple Model of Multiple Charge States of Transition-metal Impurities in Semiconductors, *Physical Review B*, 13, 2553-2559, (1976).

HAULE Kristjan, Quantum Monte Carlo, (Lecture Note), Rutgers Uni-

versity, (2006).

HIRSCH J. E., Fye R. M., Monte Carlo Method for Magnetic Impurities in Metals. *Physical Review Letters*, 56, 23, (1986).

HIRSCH J. E., Two-dimensional Hubbard model: Numerical simulation study. *Physical Review B*, 31, 7, (1985).

JENSEN Kasper P., Stephan P. A. Sauer T. L., Liljefors T., Norrby, P. O., Theoretical Investigation of Steric and Electronic Effects in Coenzyme B12 Models. *Organometallics*, 20, 550-556, (2001).

KANDEMİR, Z., Çakır, Ö. and Bulut, N., Mapping the electronic structure of metalloproteins on to the multi-orbital Anderson model by using the density functional theory. (makale olarak yazım aşamasında).

KORNOBIS K., Neeraj K., Wong Bryan M., Lodowski P., Jaworska M., Andrunió w T., Ruud K., Kozłowski Pawel M., Electronically Excited States of Vitamin B12: Benchmark Calculations Including Time-Dependent Density Functional Theory and Correlated ab Initio Methods, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 1280-1292, (2011).

KOZŁOWSKI P. M., Solheim, H., Kornobis K. and Ruud K., Electronically Excited States of Vitamin B12 and Methylcobalamin: Theoretical Analysis of Absorption, CD, and MCD Data, *The Journal of Physical Chemistry B*, 115, 737-748, (2010).

KOZŁOWSKI P. M. and ANDRUNIOW T., and Zgierski M. Z., Theoretical analysis of electronic absorption spectra of vitamin B₁₂ models, *The Journal of Chemical Physics*, 115, 7522-7533, (2001).

KOZŁOWSKI P. M. and ROVIRA C., First Principles Study of Coenzyme B12. Crystal Packing Forces Effect on Axial Bond Lengths, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111, 3251-3257, (2007).

KOZŁOWSKI P. M. and ZGIERSKI M. Z., Electronic and Steric Influence of Trans Axial Base on the Stereoelectronic Properties of Cobalamins, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 14163-14170, (2004).

KOZŁOWSKI P. M. and ANDRUNIOW T., and Zgierski M. Z., Density Functional Theory Analysis of Stereoelectronic Properties of Cobalamins, 104, 10921-10927, (2000).

KURMAEV, E.Z., Moewes, A., Ouyang, L., Randaccio, L., Rulis, P.,

Ching, W.Y., Bach, M., and Neumann, M., The electronic structure and chemical bonding of vitamin B12, *EPL (Europhysics Letters)*, 62, 582, (2003).

LODOWSKI, P., Jaworska, M., Kornobis, K., Andrunió w, T., and Kozłowski, Paweł M., Electronic and Structural Properties of Low-lying Excited States of Vitamin B12, *The Journal of Physical Review B*, 115, 13304-13319, (2011).

MAYDA, S., Kandemir, Z. ve Bulut, N., Electronic correlations of metalloproteins within the framework of the Anderson model: a quantum Monte Carlo study, (makale olarak yazım aşamasında).

OUYANG L., Randaccio L., Rulis P., Kurmaev EZ. and Moewes A. and Ching WY., Electronic structure and bonding in vitamin B₁₂, cyanocobalamin, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 622, 221–227, (2003).

OUYANG L., Rulis P., Ching WY., Nardin G., and Randaccio L., Accurate redetermination of the X-ray structure and electronic bonding in adenosylcobalamin, *Inorganic chemistry*, 43, 1235–1241, (2004).

TIELEMAN D. P., Kandt C., and Xu Z., Opening and closing motions in the periplasmic vitamin B12 binding protein BtuF, *Biochemistry*, 45, 13284–13292, (2006).

TOMODA Y., Quantum Monte Carlo Analysis on Magnetic Impurities in Semiconductors, (Yüksek Lisans Tezi), Institute for Materials Research, Tohoku University, (2008)

TOMODA Y., Bulut N., Maekawa S., Inter-impurity and impurity-host magnetic correlations in semiconductors with low-density transition-metal impurities. *Physica B*, 404, 1159-1168, (2008)

YAMAUCHI K., Maebashi H., Katayama-Yoshida H., Charge and spin states of transition-metal atoms in a hemoprotein based on the extended Haldane-Anderson model. *Journal of the Physical Society of Japan*, 72(8), 2029-2032, (2003).



TÜBİTAK PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 110T387
Proje Başlığı: Sayısal Çok-Tanecik Fiziği Yöntemlerini Kullanarak Yüksek-Sıcaklık Süperiletkenleri ile Manyetik Yarıiletkenlerin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Nejat Bulut
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Adres: Fizik Bölümü, İYTE, Gülbahçe, Urla 35430, İzmir
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1/11/2010 – 1/5/2013
Öz (en çok 70 kelime) Bu proje iki bağımsız kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda Hubbard modelinde $d(x^2-y^2)$ simetrlili süperiletkenliğin gücü, Cooper eşleşme potansiyeli ve bunların simülasyonlarda karşılaşılan işaret problemi ile ilgisi incelenmiştir. Diğer kısımda ise bir çeşit manyetik yarıiletken olan metaloproteinlerin elektronik yapısı çalışılmıştır. Metaloproteinlere örnek olarak vitamin B ₁₂ molekülü için, önce yoğunluk fonksiyoneli kuramı sayesinde bir etkin Anderson modeli oluşturulmuş, ve sonra bu model kuantum Monte Carlo simülasyonları ile çözülmüştür.
Anahtar Kelimeler: Hubbard modeli, $d(x^2-y^2)$ simetrlili süperiletkenlik, Anderson modeli, manyetik yarıiletkenler, metaloproteinler, kuantum Monte Carlo simülasyonları
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: 1.) A simple case of $d(x^2-y^2)$ pairing: Hubbard ladder, N. Bulut, EPJ Web of Conferences 23 , 00006 (2012). 2.) Mapping the electronic structure of metalloproteins on to the multi-orbital Anderson model by using the density functional theory,

Zafer Kandemir, Özgür Çakır, Nejat Bulut,
yazım aşamasında.

- 3.) Electronic correlations of metalloproteins within the framework of the Anderson model: a quantum Monte Carlo study,
Selma Mayda, Zafer Kandemir, Nejat Bulut,
yazım aşamasında.

Ekte Bulunan “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”, “Kazanımlar” Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşındığını Düşünüyorsanız “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”nu doldurunuz.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. NEJAT BULUT
Proje No:	110T387
Proje Başlığı:	Sayısal Çok-Tanecik Fiziği Yöntemlerini Kullanarak Yüksek-Sıcaklık Süperiletkenleri ile Manyetik Yarıiletkenlerin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi
Proje Türü:	Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/11/2010 - 01/05/2013
Onaylanan Bütçe:	114800.0
Harcanan Bütçe:	77560.22

TÜBİTAK

<p>Öz:</p>	<p>Kuantum çok-tanecik fiziğinin sayısal yöntemlerinin uygulandığı bu proje iki bağımsız kısımdan oluşmaktadır.</p> <p>Birinci kısımda $d(x^2-y^2)$-simetrikli yüksek-sıcaklık süperiletkenliği Hubbard modeli çerçevesinde kuantum Monte Carlo simülasyonları kullanarak incelenmiştir. Burada bir merdiven örgü üzerine yerleştirilmiş olan Hubbard modeli için $d(x^2-y^2)$-simetrikli süperiletkenliğin gücü incelenmiştir. Özellikle de Cooper eşleşmesini sağlayan potansiyelin sıcaklık, elektron yoğunluğu, fermiyonların momentum ve enerjisinin fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmalar Cooper eşleşmesini sağlayan potansiyelin çok kuvvetli olabileceğini, ve ayrıca bu potansiyelin kuvvetinin de model parametrelerine ve Cooper çiftinin göreceli momentum ve enerjisine hassas bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Kuantum Monte Carlo simülasyonlarında karşılaşılan işaret problemi de burada incelenmiş ve $d(x^2-y^2)$-simetrikli Cooper çiftini oluşturan potansiyelin en kuvvetli olduğu zaman işaret probleminin de en kötü olduğu bulunmuştur. Bunlar determinantal kuantum Monte Carlo simülasyonlarında karşılaşılan işaret probleminin fermiyonlar arasındaki etkileşmenin çok kuvvetlenmesinden kaynaklanabileceğini önermektedir.</p> <p>Projenin ikinci kısmında manyetik yarıiletkenlerin elektronik özellikleri incelenmiştir. Burada (Ga,Mn)As veya (Zn,Mn)O gibi alışılmış manyetik yarıiletkenler yerine yine manyetik yarıiletken özellik taşıyan metaloproteinleri çalışmayı seçtik. Bunun sebebi metaloproteinler üzerine bu tür çalışmaların daha önce yapılmamış olması ve bu sahadaki çalışmaların gelecekte daha geniş etkisinin olabileceğindedir. Metaloproteinler 3d geçiş-elementi atomu içeren, ve yarıiletkenlerde olduğu gibi yasak enerji aralığına sahip organik moleküllerdir. Kuantum mekaniği açısından düşünüldüğünde, metaloproteinlerin yapısı (Ga,Mn)As gibi inorganik malzemelerin yapısına çok benzerdir, ve bu iki grup malzemedeki elektronların özellikleri Anderson modeli çerçevesinde incelenebilir.</p> <p>Biz metaloproteinlere örnek olarak çalışmalarımızda 181 atom içeren vitamin B₁₂ (cyanocobalamin C₆₃H₈₈CoN₁₄O₁₄P) molekülünü inceledik. Buradaki Co atomu Anderson modelindeki manyetik safsızlık atomuna denk gelmektedir, molekülün diğer kısımları ise Anderson modelindeki ev-sahibi kısmın rolünü alır. Anderson modelini oluşturmak için yoğunluk fonksiyoneli kuramını kullanarak çok-orbitalli Anderson modelinin safsızlık atomu ve ev-sahibi enerji seviyeleri ile bunlar arasındaki hibridizasyon parametrelerini hesapladık. Böylece oluşturulmuş etkin çok-orbitalli Anderson modelinin çözümüne ise kuantum Monte Carlo simülasyonları yaparak ulaştık. Bu sayede Co(3d) orbitallerindeki elektron sayılarını ve orbitaller arasındaki manyetik korelasyonları hesapladık.</p> <p>Bu hesaplar bize kobaltın 3d orbitallerinde aynı anda iki elektron bulunamayacağını ve elektron konfigürasyonunun 3d⁷ yerine 3d⁵ olacağını önermekte. Her 3d orbitalinin elektron sayısının bir civarında olmasına rağmen düşük sıcaklıklarda toplam manyetik momentin tam polarize olmuş değerinden daha düşük olduğunu ve bunun da 3d orbitallerinin arasındaki antiferromanyetik korelasyonlardan kaynaklandığını bulduk. Bu projede sırasında yürütülen kuantum Monte Carlo simülasyonları, kobalt atomunun 3d orbitallerinde elektron sayısının, yasak enerji aralığının ve manyetik durumun lokal Coulomb etkileşmesi U'ya bağlı olduğunu göstermektedir.</p>
<p>Anahtar Kelimeler:</p>	<p>Süperiletkenlik, Hubbard modeli, metaloproteinler, Anderson modeli, kuantum Monte Carlo</p>
<p>Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:</p>	<p>Hayır</p>