

**Geçiş Elementi İçeren Moleküllerin
Elektronik Özelliklerinin
Kuantum Monte Carlo Metodu
ve
Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramını
Kullanarak İncelenmesi**

Program Kodu: 1001

Proje No: 113F242

Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Nejat BULUT

Nisan 2017
İZMİR

ÖNSÖZ

İçerisinde metal atomu bulunan proteinlere ve enzimlere sırasıyla metaloproteinler ve metaloenzimler adı verilir. Metaloproteinler ve metaloenzimler canlı organizmaların yaşamsal faaliyetleri için önemli moleküllerdir. Buna rağmen henüz çalışma mekanizmaları tam olarak anlaşılamamıştır.

Bu projede, metaloproteinlerinden hemoglobin ve metaloenzimlerden vitamin B₁₂ molekülünün elektronik yapısı ve korelasyonları genişletilmiş Haldane-Anderson modeli çerçevesinde çalışılmıştır. Bu modelin parametreleri öncelikler Hartree-Fock yaklaşımı (HF) ya da yoğunluk fonksiyoneli teoremi (DFT) yöntemi ile elde edilmiştir. Oluşturulan etkin Anderson Hamiltoniyeni kuantum Monte Carlo (QMC) simülasyonları yapılarak çözülmüştür. Böylece birleştirilmiş HF+QMC ya da DFT+QMC tekniği kullanılmıştır. Bu teknikle, orbitaller-arası Coulomb etkileşimleri hiçbir yaklaşım yapılmaksızın hesaba katılır. Bu da moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerinin tam olarak elde edilmesini sağlar.

Sonuçlar, metaloproteinlerin ve metaloenzimlerin safsızlık bağlı durumu adı verilen yeni elektronik hallerine sahip olduklarını göstermektedir. Safsızlık bağlı durumlarının elektronlar ile dolu olup olmaması moleküllerin manyetik özelliklerinde belirleyici rol oynamaktadır.

Proje kapsamında yapılan hesaplar ile hemoglobin molekülünde görülen yüksek-spin durumundan düşük-spin durumuna geçiş mekanizması açıklanmıştır. Açıklamamıza göre oksijensiz olan deoksi-heme molekülü yüksek spin durumuna sahiptir, çünkü Hund etkileşmesinden dolayı Fe(3d) orbitalleri arasında kuvvetli ferromanyetik korelasyonlar bulunur. Deoksi-heme molekülünde Fe atomu, nitrojenlerin bulunduğu porifirin tabakasından biraz aşağıdadır. Fe atomu, O₂ bağlanmasıyla birlikte porifirin tabakasındaki nitrojenlere yaklaşır, ve Fe(3d) orbitalleri ile N orbitalleri arasındaki hibridizasyon artar. Bu da N orbitallerinde manyetik momentler oluşmasını sağlar, ve ayrıca N momentleri ile Fe(3d) momentleri arasında antiferromanyetik (AF) korelasyonlar yaratır. Yaptığımız hesaplarda bu AF korelasyonların Hund etkileşmesiyle rekabet ettiğini ve onu zayıflattığını bulduk. Böylece, O₂ bağlanması sonucunda Fe(3d) orbitalleri arasındaki ferromanyetik korelasyonlar kaybolur ve molekül düşük spin durumuna geçer. Burada Fe atomunun N yüzeyine gelmesiyle atomik yapıda yapılan küçük bir değişiklik molekülün manyetik özelliklerini tamamen değiştirmiştir. Hemoglobinde görülen yüksek-spin durumundan düşük-spin durumuna geçiş mekanizmasını açıklamış olmak projenin en önemli çıktısıdır.

Ayrıca, vitamin B₁₂'nin kofaktörleri olan CNCbl, AdoCbl ve MeCbl molekülleri için DFT+QMC hesapları yapılmıştır. Bu moleküller için elektronik ve manyetik özellikler tam olarak elde edilmiştir.

Projede, metaloproteinlere ve metaloenzimlere elektronik yapı olarak benzer olan Ru içeren boyalar da genişletilmiş Haldane-Anderson modeli çerçevesinde çalışılmıştır. Bu moleküller için de safsızlık bağlı durumlarının varlığı bulunmuştur.

Metaloproteinlerin, metaloenzimlerin ve Ru içeren boyaların elektronik ve manyetik özelliklerinin anlaşılması benzer şekilde geçiş metali içeren sentetik moleküllerin de elde edilmesini ve bunların nanoteknoloji, biyoteknoloji gibi alanlarda kullanımını sağlayacaktır. Ayrıca, bu moleküller gibi geçiş metali içeren birçok molekül vardır. Safsızlık bağlı durumlarının bu moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerinde belirleyici rol alacaklarını düşünüyoruz. Geçiş metali içeren birçok organik molekülün işlevlerinin anlaşılmasında bu proje kapsamında geliştirdiğimiz DFT+QMC yönteminin yol gösterici olacağını öngörüyoruz.

Bu çalışmalar 113F242 numaralı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

İçindekiler

1 Giriş	2
1.1 Metaloproteinler ve Metaloenzimler	2
1.2 Ru atomu içeren boya molekülleri	4
1.3 Niçin geçiş elementi içeren organik moleküller?	5
1.4 Genişletilmiş etkin Haldane-Anderson modeli	6
1.5 Niçin birleştirilmiş DFT+QMC yöntemi?	6
1.6 Hesaplarımızın sonucu olarak bulduğlarımız	7
1.6.1 CNCbl molekülü için Hund etkileşimleri hesaba katılmadan yapılmış HF+QMC sonuçları	7
1.6.2 CNCbl molekülü için Hund etkileşimleri hesaba katılmadan yapılmış DFT+QMC sonuçları	7
1.6.3 Vitamin B ₁₂ kofaktörleri için Hund etkileşimleri hesaba katılarak yapılmış DFT+QMC sonuçları	8
1.6.4 Hemoglobin molekülü için Hund etkileşimleri hesaba katılarak yapılmış DFT+QMC sonuçları: yüksek-spinden düşük-spine geçiş mekanizması	8
1.6.5 Ru içeren güneş pili boyaları için Hund etkileşimleri hesaba katılarak yapılmış DFT+QMC sonuçları	9
1.7 Proje raporunun ana hatları	9
2 Genişletilmiş etkin Haldane-Anderson modeli için parametrelerin belirlenmesi	11
2.1 Hartree-Fock metodu	12
2.1.1 Hartree-Fock çözümü ve Fock matrisi	12
2.1.2 Doğal atomik orbitallerin baz seti	13
2.1.3 Fock matrisinden Anderson Hamiltoniyeni'nin tek-elektron parametrelerini elde edilmesi	14
2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teoremi metodu	18
2.3 İki-elektron integralleri	19
2.3.1 Doğal atomik orbitaller cinsinden iki-elektron integralleri	20
2.4 Yoğunluk fonksiyoneli teoremi ile Hartree-Fock yönteminin farkı	20
3 Orbitaler-arası Coulomb etkileşimlerini içeren Anderson modeli için kuantum Monte Carlo yöntemi	22
3.1 Algoritmanın Şematik Gösterimi	23
3.2 Orbitaler arası Coulomb etkileşimlerini içeren çok orbital Anderson Hamiltoniyeni	26
3.3 $G_{\nu\nu'}^0$ Green fonksiyonun ispatı	27
3.3.1 G^0 Green fonksiyonun G^{00} kullanılarak elde edilmesi	27
3.3.2 $G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n)$ Green fonksiyonun H_{00} ve T kullanılarak elde edilmesi	30

3.3.3	T 'nin ispatı	31
3.4	Hubbard-Stratonovich Dönüşümleri	36
3.4.1	U terimi için Hubbard-Stratonovich Dönüşümü	38
3.4.2	U' terimi için Hubbard-Stratonovich Dönüşümü	40
3.4.3	$U' - J$ terimi için Hubbard-Stratonovich Dönüşümü	42
3.5	Hubbard-Stratonovich Dönüşümü'nün W terimi kullanılarak yazılması	43
3.5.1	$W_{\nu\sigma}^U(l)$ 'nin hesaplanması	44
3.5.2	$W_{\nu\sigma}^{U'}(l)$ 'nin hesaplanması	44
3.5.3	$W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l)$ 'nin hesaplanması	46
3.6	G^σ Başlangıç Green fonksiyonunun G^0 ve W kullanılarak hesaplanması	50
3.7	Spin değişimi için R_σ 'nin hesaplanması	51
3.7.1	$R_\sigma = \frac{\det\theta'_\sigma}{\det\theta_\sigma} = \det A_\sigma$ ispatı	52
3.7.2	$(W_{\nu\sigma}(l))' - (W_{\nu\sigma}(l))$ terimlerinin hesaplanması	59
3.7.3	A_σ terimlerinin hesaplanması	63
3.8	Yeni Green fonksiyonları	75
3.8.1	U terimi için yeni Green fonksiyonları	75
3.8.2	U' terimi için yeni Green fonksiyonları	78
3.8.3	$U' - J$ terimi için yeni Green fonksiyonları	84
4	Vitamin B₁₂ molekülünün elektronik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi	91
4.1	Im-[Co ^{III} (corrin)]-CN ⁺ molekülü için sonuçlar	91
4.1.1	Im-[Co ^{III} (corrin)]-CN ⁺ molekülü için Hartree-Fock yaklaşımı ile parametrelerin elde edilmesi	92
4.1.2	Çift-sayım terimi	93
4.1.3	Im-[Co ^{III} (corrin)]-CN ⁺ molekülü için sadece lokal Coulomb etkileşimlerinin hesaba katıldığı HF+QMC sonuçları	96
4.2	CNCbl molekülü için sonuçlar	106
4.2.1	CNCbl molekülü için DFT ile parametrelerin elde edilmesi	106
4.2.2	CNCbl molekülü için sadece lokal Coulomb etkileşimlerinin hesaba katıldığı DFT+QMC sonuçları	109
4.2.3	CNCbl molekülü için orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin de hesaba katıldığı DFT+QMC sonuçları	111
4.2.4	CNCbl molekülünde Hund etkileşim terimi J 'nin önemi	117
4.3	MeCbl molekülü için sonuçlar	119
4.3.1	MeCbl molekülü için DFT ile parametrelerin elde edilmesi	119
4.3.2	MeCbl molekülü için orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin de hesaba katıldığı DFT+QMC sonuçları	121
4.4	AdoCbl molekülü için sonuçlar	126
4.4.1	AdoCbl molekülü için DFT ile parametrelerin elde edilmesi	127
4.4.2	AdoCbl molekülü için orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin de hesaba katıldığı DFT+QMC sonuçları	127
5	Hemoglobin molekülü için DFT+QMC sonuçları: yüksek-spinden düşük-spine geçiş mekanizması	135
5.1	Oksi-hemoglobin ve deoksi-hemoglobin moleküllerinin atomik yapısı	135
5.2	Hemoglobinde yüksek spin durumundan düşük spin durumuna geçiş mekanizması	136
5.2.1	Mekanizma için daha önce öne sürülen fikirler	136

5.2.2	Mekanizma için bizim önerimiz: Hund eşleşmesi ile safsızlık-ev sahibi AF korelasyonlarının yarışı	138
5.3	Deoksi-heme molekülü için sonuçlar	143
5.3.1	Deoksi-heme molekülü için DFT ile parametrelerin elde edilmesi	143
5.3.2	Deoksi-heme molekülü için orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin de hesaba katıldığı DFT+QMC sonuçları	145
5.4	Oksi-heme molekülü için sonuçlar	157
5.4.1	Oksi-heme molekülü için DFT ile parametrelerin elde edilmesi	158
5.4.2	Oksi-heme molekülü için orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin de hesaba katıldığı DFT+QMC sonuçları	159
5.4.3	Deoksi-heme ve oksiheme molekülleri için Hund etkileşmesinin safsızlık bağlı durumlarına olan etkisi	171
6	Hemoglobin molekülü için ortalama alan yaklaşımı sonuçları	172
6.1	Hund etkileşim terimi içeren çok-orbitalli Anderson modeli için ortalama alan yaklaşımı teorisi	172
6.2	Hemoglobin molekülü için ortalama-alan teorisini kullanarak elde edilmiş sayısal sonuçlar	174
6.2.1	Deoksi-heme molekülü için ortalama-alan teorisi sonuçları	175
6.2.2	Oksi-heme molekülü için ortalama-alan teorisi sonuçları	177
7	Ru atomu içeren boya molekülleri için sonuçlar	182
7.1	Ru atomu içeren güneş boyaları	182
7.2	Ru atomu içeren N719 boya molekülü için parametrelerin hesaplanması	183
7.2.1	Ru atomu içeren N719 boya molekülü için DFT+QMC sonuçları	185
8	Sonuçlar	192
8.1	Vitamin B ₁₂ molekülünün elektronik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi	193
8.2	Hemoglobin molekülü için DFT+QMC sonuçları: yüksek-spinden düşük-spine geçiş mekanizması	195
8.3	Ru atomu içeren boya molekülleri için DFT+QMC sonuçları	196

Şekil Listesi

- 1.1 (a) Vitamin B₁₂ kofaktörlerinden biri olan siyanokobalaminin (C₆₃H₈₈CoN₁₄P) moleküler yapısı. (b) Siyanokobalamin molekülünden kesilen Im-[Co^{III}(corrin)]-CN⁺'nin moleküler yapısı. 2
- 1.2 Soldaki şekil 4 heme grubundan oluşan hemoglobin molekülünü göstermektedir (Roray, 1994). Sağdaki şekil hemoglobinin her bir heme grubunda bulunan Fe atomunun çevresindeki yapıyı göstermektedir. 3
- 1.3 Oksijene bağlı hemoglobindeki Fe atomunun valans ve spin değerleri için bugüne kadar öne sürülmüş olan kuramsal sonuçlar. Kullanılan kuramsal hesaplama yöntemine bağlı olarak Fe'nin valans ve spin değerinde önemli değişiklikler olduğunu görüyoruz (CHEN, 2008). 4
- 1.4 N719 boya molekülünün atomik yapısı. 5
- 1.5 DFT+QMC hesaplarıyla elde edilen, hemoglobinde yüksek-spinden düşük-spine geçiş mekanizması. Bu şekilde, Fe atomunun üzerindeki kırmızı büyük ok Fe(3d) orbitallerindeki ferromanyetik korelasyonları temsil etmektedir. Köşelerdeki mavi oklar ise ev sahibi orbitallerin manyetik momentlerini göstermektedir. Deoksi-heme molekülünde mavi oklar yukarıya doğrudur. Çünkü, Fe(3d) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasında zayıf ferromanyetik korelasyonlar vardır. Oksi-heme için ise Fe(3d) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasında güçlü antiferromanyetik korelasyonlar oluştuğu için mavi oklar aşağıya doğrudur. Moleküller için elde edilen Fe(3d) orbitallerinin toplam elektron sayısı $\langle n_{Fe} \rangle$, toplam etkin manyetik momentleri M_{Fe}^{eff} ve spin S değerleri $U = 4$ eV, $J = 0.9$ eV ve sıcaklık $T = 700$ K içindir. 9
- 2.1 (a) Fock matris F 'nin doğal atomic orbital baz setinde gösterimi. Burada, Fock matrisinin 3d ve ev sahibi bölümleri sırasıyla F_{3d} and F_0 şeklinde ayrılmıştır. Hibridizasyon kısmı M and M^T ile gösterilir. Ev sahibi kısmı F_0 NAO'lar cinsinde ortogonal değildir. (b) F' Fock matrisi ev sahibi kısmının diagonalizasyonu ile elde edilir. Etkin Haldane-Anderson modelinin tek-elektron enerji seviyeleri ve hibridizasyon matris elemanları F' 'dan elde edilir. F' 'ın ev sahibi kısmın özdeğerleri Anderson modelini ev sahibi enerji seviyelerini ϵ_m verir. Diagonal olmayan elemanlar ise 3d NAO'lar ile ev sahibi orbitaller arasındaki hibridizasyon parametrelerini gösterir. 18
- 3.1 Soldaki resim orbital içi Coulomb etkileşmelerini göstermektedir. Ortadaki ve sağdaki resim orbitaller arası Coulomb etkileşmelerini göstermektedir. 26
- 3.2 Safsızlık orbitalleri 1 ve 3 için (U') terimi ile görülen orbitaller arası etkileşimler. 32
- 3.3 Safsızlık orbitalleri 1 ve 3 için ($(U' - J)$) terimi ile görülen orbitaller arası etkileşimler. . . . 34

- 4.1 (a) Siyanokobalamin molekülünün ($C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P$) yapısı. (b) HF+QMC hesapları için kullanılan ve siyanokobalamin molekülünden kesilerek elde edilen $Im-[Co^{III}(corrin)]-CN^+$ molekülünün yapısı. 92
- 4.2 (a) $Im-[Co^{III}(corrin)]-CN^+$ molekülü için Gaussian programı kullanılarak Hartree-Fock yaklaşımı ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\epsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\epsilon)$. $Co(3d_\nu)$ NAO'ların enerji seviyeleri dikey çizgiler ile gösterilmektedir. 93
- 4.3 $Co(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin atomik orbitaller cinsinden gösterimi. Atomların renkleri Şekil (4.1) ile aynıdır. 94
- 4.4 Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve $Co(3d_\nu)$ NAO durumları $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine göre grafiği. (a) e_g orbitalleri olan $\nu = 3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri için (b) t_{2g} orbitalleri olan $\nu = xz, x^2 - y^2$, ve yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hartree-Fock sonuçları $m = 114, 111, 112$ ve 116 ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. 95
- 4.5 Haldane-Anderson modeli ile elde edilen ev sahibi yoğunluk durumu $D_h(\epsilon)$. Burada, $Co(3d_\nu)$ orbitalleri μ_{DC} kadar kaydırılmıştır. $U = 36$ eV olarak alınmıştır. 95
- 4.6 (a) QMC ile elde edilen $Co(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) $Co(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 36$ eV içindir. 97
- 4.7 (a) $Co(3d)$ doğal atomik orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (c) Toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Burada, sonuçlar değişik U değerlerine göre gösterilmiştir. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 98
- 4.8 Sol eksen HF+QMC hesapları ile elde edilmiş HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki enerji aralığının E_g orbital içi Coulomb etkileşimine U göre değişimini göstermektedir. Sağ eksen $Co(3d)$ orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ orbital içi Coulomb etkileşimi U 'ya göre grafiği. 99
- 4.9 (a) Ev sahibi orbitallerin elektron sayılarının $\langle n_m \rangle$ ev sahibi orbitallerin enerji değerlerine ϵ_m göre değişimi. Burada, $\mu = -7.0$ eV alınmıştır. (b) m 'inci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\mu - 7.0$ eV'den -2.2 eV'ye çıkarıldığındaki değişiminin $\langle \Delta n_m \rangle = \langle n_m \rangle|_{\mu=-2.2eV} - \langle n_m \rangle|_{\mu=-7.0eV}$ ϵ_m 'ye göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 36$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 100
- 4.10 En yukardaki (a) $Im-[Co^{III}(corrin)]-CN^+$ molekülünün üstten görünümü. Burada, x ve y eksenleri korin yüzeyine 45 derece açı yapmaktadır, ve z eksenini korin yüzeyine diktir. (b) $Im-[Co^{III}(corrin)]-CN^+$ molekülünü yandan görünüşü. Alttaki 4 grafik m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $|u_{mi}|^2 = |\langle \tilde{\phi}_i | u_m \rangle|^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 111$, (b) 112 , (c) 114 , ve (d) 116 . i 'nin en yüksek değeri 342 'dir. Bu da ev sahibi NAO'ların toplam değeridir. 101
- 4.11 Atomik orbitaller cinsinden (a) $m = 111$, (b) 112 , (c) 114 ve (d) 116 'nci ev sahibi orbitallerin Co çevresindeki gerçek-uzay yapıları. Atomların renkleri Fig (4.1) ile aynıdır. 102

- 4.12 (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentini karesinin kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 36$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 104
- 4.13 m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 111$, (b) 112, (c) 114, ve (d) 116 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 36$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 105
- 4.14 Siyanokobalamin molekülünün ($\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{CoN}_{14}\text{O}_{14}\text{P}$) yapısı. 106
- 4.15 (a) $\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{CoN}_{14}\text{O}_{14}\text{P}$ molekülü için Gaussian programı kullanılarak DFT ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\varepsilon)$. Burada, $\text{Co}(3d_\nu)$ enerji seviyeleri Coulomb etkileşimlerinin hem DFT hem de QMC hesaplarında olmak üzere iki defa hesaba katılmasını önlemek için çift sayım terimi μ_{DC} ile kaydırılmışlardır. Çift sayım terimi için $U = 4$ eV olarak alınmıştır. Kaydırılmış $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO'ların enerji seviyeleri $\tilde{\varepsilon}_{d\nu}$ dikey çizgiler ile gösterilmektedir. 107
- 4.16 Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO durumları $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine göre grafiği. (a) $\nu = 3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri için (b) $\nu = xz, x^2 - y^2$, ve yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. DFT sonuçları $m = 336, 337$ ve 340 'nci ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. 108
- 4.17 $m = 336, 337$ ve 340 'nci ev sahibi orbitallerin doğal atomik orbitaller cinsinden gösterimi. 108
- 4.18 (a) QMC ile elde edilen $\text{Co}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) $\text{Co}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV içindir. 109
- 4.19 (a) $\text{Co}(3d)$ doğal atomik orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (c) Toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu hesaplarda $U = 4$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 110
- 4.20 En yukardaki grafik CNCbl molekülünün üstten görünümüdür. Alttaki 3 grafik m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $|u_{mi}|^2 = |\langle \tilde{\phi}_i | u_m \rangle|^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 336$, (b) 337 ve (c) 340'dır. 112
- 4.21 (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentini karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 113
- 4.22 m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 336$, (b) 337 ve (c) 340 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 114

- 4.23 (a) QMC ile elde edilen $\text{Co}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) $\text{Co}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV içindir. 115
- 4.24 (a) $\text{Co}(3d)$ doğal atomik orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (c) Toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 116
- 4.25 (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentini karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 117
- 4.26 m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 336$, (b) 337 ve (c) 340 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 118
- 4.27 Grafikler CNCbl molekülü için $\text{Co}(3d)$ orbitalleri toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Soldaki grafiğin hesaplarında Hund eşleşme terimleri hesaba katılmamıştır. $U = 4$ eV ve sıcaklık $T = 700$ K'dir. Sağdaki grafiğin hesaplarında $U = 4$ eV ve $J = 0$ eV, 0.6 eV, 0.8 eV, 1 eV olarak alınmıştır. Sıcaklık $T = 700$ K'dir. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 119
- 4.28 MeCbl molekülünün atomik yapısı. 120
- 4.29 (a) $\text{C}_{63}\text{H}_{91}\text{CoN}_{13}\text{O}_{14}\text{P}$ molekülü için Gaussian programı kullanılarak DFT ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\varepsilon)$. Burada, $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO'ların enerji seviyeleri dikey çizgiler ile gösterilmektedir. 120
- 4.30 Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO durumları $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine ε_m göre grafiği. (a) $\nu = 3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri için (b) $\nu = xz$, $x^2 - y^2$, ve yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. DFT sonuçları $m = 331$ ve 354'ncü ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. 121
- 4.31 (a) QMC ile elde edilen $\text{Co}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) $\text{Co}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV içindir. 122
- 4.32 (a) MeCbl molekülünde $\text{Co}(3d)$ orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. (b) MeCbl molekülünde $\text{Co}(3d)$ orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV değerleri için yapılmıştır. 122

- 4.33 (a) MeCbl molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) MeCbl molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 714$ 'dir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV içindir. 123
- 4.34 MeCbl molekülünde Co(3d) orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -4.2$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' Co(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV değerleri için yapılmıştır. 124
- 4.35 (a) MeCbl molekülünde Co(3d) orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -4.2$ eV için gösterimidir. (b) MeCbl molekülünde Co(3d) orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = -4.2$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν Co(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV değerleri için yapılmıştır. 124
- 4.36 En yukardaki grafik MeCbl molekülünün üstten görünümüdür. Altteki 3 grafik m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $|u_{mi}|^2 = |\langle \tilde{\phi}_i | u_m \rangle|^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 331$ ve (b) 354 125
- 4.37 (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 126
- 4.38 m 'nci ev sahibi orbital ile Co($3d_\nu$) NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 331$ ve (b) 354 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 127
- 4.39 AdoCbl molekülünü yapısı. 128
- 4.40 (a) $C_{72}H_{100}CoN_{18}O_{17}P$ molekülü için Gaussian programı kullanılarak DFT ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\epsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\epsilon)$. Burada, Co($3d_\nu$) NAO'ların enerji seviyeleri dikey çizgiler ile gösterilmektedir. 128
- 4.41 Ev sahibi özdurumlar $|u_m\rangle$ ve Co($3d_\nu$) NAO durumları $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi özdurumunun enerjisine ϵ_m göre grafiği. (a) $\nu = 3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri için (b) $\nu = xz, x^2 - y^2$, ve yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. DFT sonuçları $m = 389$ ve 413 'ncü ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. 129
- 4.42 (a) QMC ile elde edilen Co($3d_\nu$) doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Co($3d_\nu$) doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV içindir. 130
- 4.43 (a) AdoCbl molekülünde Co(3d) orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. (b) AdoCbl molekülünde Co(3d) orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV değerleri için yapılmıştır. 130

4.44 (a) AdoCbl molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) AdoCbl molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 836$ 'dır. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV içindir.	131
4.45 AdoCbl molekülünde Co(3d) orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -4.0$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' Co(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV değerleri için yapılmıştır.	132
4.46 (a) AdoCbl molekülünde Co(3d) orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -4.0$ eV için gösterimidir. (b) AdoCbl molekülünde Co(3d) orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = -4.0$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν Co(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV değerleri için yapılmıştır.	132
4.47 En yukardaki grafik AdoCbl molekülünün üstten görünümüdür. Altındaki 3 grafik m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $ u_{mi} ^2 = \langle \tilde{\phi}_i u_m \rangle ^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 389$ ve (b) 413.	133
4.48 (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.	134
4.49 m 'nci ev sahibi orbital ile Co(3d $_{\nu}$) NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 389$ ve (b) 413 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.	134
5.1 Soldaki 2DN1 oksi-heme molekülünün atomik yapısıdır. Sağdaki, 2DN2 deoksi-heme molekülünün yapısıdır.	136
5.2 Hemoglobin molekülünde spin durum geçişleri için deneysel gösterim (Shin).	137
5.3 Oksijene bağlı hemoglobindeki Fe atomunun valans ve spin değerleri için bugüne kadar öne sürülmüş olan kuramsal sonuçlar. Kullanılan kuramsal hesaplama yöntemine bağlı olarak Fe'nin valans ve spin değerinde önemli değişiklikler olduğunu görüyoruz (CHEN, 2008).	137
5.4 DFT+QMC hesaplarıyla elde edilen, hemoglobinde yüksek-spinden düşük-spine geçiş mekanizması. Bu şekilde, Fe atomunun üzerindeki kırmızı büyük ok Fe(3d) orbitallerindeki ferromanyetik korelasyonları temsil etmektedir. Köşelerdeki mavi oklar ise ev sahibi orbitallerin manyetik momentlerini göstermektedir. Deoksi-heme molekülünde mavi oklar yukarıya doğrudur. Çünkü, Fe(3d) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasında zayıf ferromanyetik korelasyonlar vardır. Oksi-heme için ise Fe(3d) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasında güçlü anti-ferromanyetik korelasyonlar olduğu için mavi oklar aşağıya doğrudur. Moleküller için elde edilen Fe(3d) orbitallerinin toplam elektron sayısı $\langle n_{Fe} \rangle$, toplam etkin manyetik momentleri M_{Fe}^{eff} ve spin S değerleri $U = 4$ eV, $J = 0.9$ eV ve sıcaklık $T = 700$ K içindir.	139
5.5 Aralarından Hund eşleşmesi ile ferromanyetik korelasyon olan 2 tane Fe(3d) orbitalinden ve bunlardan biriyle güçlü hibridizasyona sahip bir ev sahibi orbitalinden oluşan sistemin gösterimi.	140
5.6 Soldaki resim durum A ve sağdaki resim durum B'yi göstermektedir. Burada, durum A'nın enerjisi durum B'nin enerjisinden düşüktür.	140

- 5.7 En soldaki resim durum A'nın ilk halini göstermektedir. Ortadaki resim, ev sahibi elektronunun $\nu = 1$ 'nci safsızlık orbitaline atlamasıyla oluşan ara durumu göstermektedir. Sağdaki resim, durum A'nın, ev sahibi orbitaline elektron atlamasıyla oluşan son halini göstermektedir. 140
- 5.8 Deoksi-heme ve oksi-heme moleküllerinin toplam manyetik alınganlıklarının $\chi_T(\omega = 0)$ Hund etkileşim terimi J 'ye göre değişimi. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve sıcaklık $T = 700$ K'dir. 141
- 5.9 Deoksi-heme ve oksi-heme moleküllerinin toplam manyetik alınganlıklarının $\chi_T(\omega = 0)$ farklı sıcaklık değerlerine T göre değişimi. (a) Burada, $U = 4$ eV ve $J = 0.6$ eV. (b) $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV. (c) $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV. Bu hesaplarda sıcaklık $T = 700$ K'dir. Kırmızı ile gösterilen manyetik alınganlık değeri $\frac{1}{T}$ ile orantılı olan Curie-tipi χ 'in trendini göstermektedir. 142
- 5.10 2DN2 deoksi-heme molekülünün yapısı. 143
- 5.11 (a) 2DN2 molekülü için Gaussian programı kullanılarak DFT ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\varepsilon)$. Burada, $Fe(3d_\nu)$ NAO'ların enerji seviyeleri dikey çizgiler ile gösterilmektedir. 144
- 5.12 Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve $Fe(3d_\nu)$ NAO durumları $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine ε_m göre grafiği. (a) $\nu = 3z^2 - r^2$ and xy orbitalleri için (b) $\nu = xz, x^2 - y^2$, and yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. DFT sonuçları $m = 95, 96$ 102'nci ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. 144
- 5.13 (a) QMC ile elde edilen $Fe(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) $Fe(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV içindir. 146
- 5.14 (a) Deoksi-heme molekülünde $Fe(3d)$ orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. (b) Deoksi-heme molekülünde $Fe(3d)$ orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri için yapılmıştır. 146
- 5.15 (a) Deoksi-heme molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Deoksi-heme molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 222$ 'dir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV içindir. 147
- 5.16 Deoksi-heme molekülünde $Fe(3d)$ orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -2.80$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' $Fe(3d)$ orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri için yapılmıştır. 147
- 5.17 (a) Deoksi-heme molekülünde $Fe(3d)$ orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -2.80$ eV için gösterimidir. (b) Deoksi-heme molekülünde $Fe(3d)$ orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = -2.80$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν $Fe(3d)$ orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri için yapılmıştır. 148

5.18	En yukardaki grafik deoksi-heme molekülünün üstten görünümüdür. Alttaki 3 grafik m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $ u_{mi} ^2 = \langle \tilde{\phi}_i u_m \rangle ^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 95$, (b) 96 ve (c) 102'dir.	149
5.19	(a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.	150
5.20	m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Fe}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 95$, (b) 96 ve (c) 102 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.	151
5.21	(a) QMC ile elde edilen $\text{Fe}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) $\text{Fe}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV içindir.	152
5.22	(a) Deoksi-heme molekülünde $\text{Fe}(3d)$ orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. (b) Deoksi-heme molekülünde $\text{Fe}(3d)$ orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV değerleri için yapılmıştır.	153
5.23	(a) Deoksi-heme molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Deoksi-heme molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 222$ 'dir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV içindir.	154
5.24	Deoksi-heme molekülünde $\text{Fe}(3d)$ orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -2.80$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' $\text{Fe}(3d)$ orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV değerleri için yapılmıştır.	154
5.25	Soldaki grafik deoksi-heme molekülünde $\text{Fe}(3d)$ orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -2.6$ eV için gösterimidir. Sağdaki grafik deoksi-heme molekülünde $\text{Fe}(3d)$ orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = -2.6$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν $\text{Fe}(3d)$ orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV değerleri için yapılmıştır.	155
5.26	(a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentini karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.	156
5.27	m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Fe}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 95$, (b) 96 ve (c) 102 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.	156
5.28	2DN1 oksi-heme molekülünün yapısı.	157

- 5.29 (a) Oksi-heme molekülü için Gaussian programı kullanılarak DFT ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\varepsilon)$. Burada, $Fe(3d_\nu)$ NAO'ların enerji seviyeleri dikey çizgiler ile gösterilmektedir. 158
- 5.30 Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve $Fe(3d_\nu)$ NAO durumları $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine ε_m göre grafiği. (a) $\nu = 3z^2 - r^2$ and xy orbitalleri için (b) $\nu = xz, x^2 - y^2$, and yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. DFT sonuçları $m = 104, 105, 109, 110, 116$ ve 117 'nci ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. 159
- 5.31 (a) QMC ile elde edilen $Fe(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) $Fe(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV içindir. 160
- 5.32 (a) Oksi-heme molekülünde $Fe(3d)$ orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. (b) Oksi-heme molekülünde $Fe(3d)$ orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri için yapılmıştır. 161
- 5.33 (a) Oksi-heme molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Oksi-heme molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 238$ 'dir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV içindir. 161
- 5.34 Oksi-heme molekülünde $Fe(3d)$ orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -3.4$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' $Fe(3d)$ orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri için yapılmıştır. 162
- 5.35 (a) Oksi-heme molekülünde $Fe(3d)$ orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -3.4$ eV için gösterimidir. (b) Oksi-heme molekülünde $Fe(3d)$ orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = -3.4$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν $Fe(3d)$ orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri için yapılmıştır. 162
- 5.36 En yukardaki grafik oksiheme molekülünün üstten görünümüdür. Altteki 6 grafik m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $|u_{mi}|^2 = |\langle \tilde{\phi}_i | u_m \rangle|^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 104$, (b) 105 , (c) 109 , (d) 110 , (e) 116 ve (f) 117 'dir. 163
- 5.37 (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentini karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. . . 164
- 5.38 m 'nci ev sahibi orbital ile $Fe(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 104$, (b) 105 , (c) 109 , (d) 110 , (e) 116 ve (f) 117 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 165

- 5.39 (a) QMC ile elde edilen $\text{Fe}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) $\text{Fe}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV içindir. 166
- 5.40 (a) QMC ile elde edilen $\text{Fe}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) $\text{Fe}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV içindir. 167
- 5.41 (a) Oksi-heme molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Oksi-heme molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 238$ 'dir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV içindir. 167
- 5.42 Oksi-heme molekülünde $\text{Fe}(3d)$ orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -3.36$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' $\text{Fe}(3d)$ orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV değerleri için yapılmıştır. 168
- 5.43 (a) Oksi-heme molekülünde $\text{Fe}(3d)$ orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -3.36$ eV için gösterimidir. (b) Oksi-heme molekülünde $\text{Fe}(3d)$ orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = -3.36$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν $\text{Fe}(3d)$ orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV değerleri için yapılmıştır. 169
- 5.44 (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentini karesinin kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 169
- 5.45 m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Fe}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 104$, (b) 105, (c) 109, (d) 110, (e) 116 ve (f) 117 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 170
- 5.46 (a) Oksi-heme ve (b) deoksi-heme moleküllerinde safsızlık bağlı durum (impurity bound state) enerjisi 'nin Hund etkileşmesi J 'ye göre değişimi. Bu sonuçlar, $\text{Fe}(3d_{xy})$ orbitali için verilmiştir, benzer sonuçlar $\text{Fe}(3d_{x^2-y^2})$ orbitali için de bulunmuştur. Burada ayrıca, elektron sayısını belirlemek için kullanılan kimyasal potansiyel μ 'nün J ile değişimi de gösterilmektedir. 171
- 6.1 Deoksi-heme molekülü için ortalama-alan yaklaşımı sonuçları. Bu sonuçlar $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 Kelvin (K) parametrelerle elde edilmiştir. (a) Safsızlık atomu olan $\text{Fe}(3d)$ orbitalleri elektron sayılarının kimyasal potansiyele göre sonucu. (b) $\text{Fe}(3d)$ orbitallerin manyetik momentin karesi ile kimyasal potansiyele göre sonucu. (c) Toplam manyetik momentin karesi kimyasal potansiyele göre sonucu. Bu grafiklerde d değeri yaklaşık olarak 10^{-12} 'den küçük olma koşulunu sağlamasıyla elde edilmiştir. Dikey siyah çizgi en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) seviyesini, dikey kesikli siyah çizgi en düşük boş moleküler orbital (LUMO) seviyesini göstermektedir. 176

- 6.2 Deoksi-heme molekülü için (a) m 'inci ev sahibi orbitalin elektron sayısının n_m kimyasal potansiyele göre grafiği. (b) m 'inci ev sahibi orbitalin manyetik momentin karesinin $(M_m^z)^2$ kimyasal potansiyele göre grafiği. Bu sonuçlar ortalama-alan yaklaşımı ile bulunmuştur. Bu hesaplarda $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 K parametreler kullanılmıştır. Dikey siyah çizgi ve dikey kesikli siyah çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 177
- 6.3 Deoksi-heme molekülü için (a) $m = 95$, (b) 96 ve (c) 102'nci ev sahibi orbitallerinin Fe(3d) orbitalleri ile arasındaki korelasyon fonksiyonunun $M_\nu^z M_m^z$ kimyasal potansiyele göre grafikleri gösterilmiştir. Bu sonuçlar ortalama-alan yaklaşımı ile bulunmuştur. Bu hesaplarda $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 K parametreler kullanılmıştır. Dikey siyah çizgi ve dikey kesikli siyah çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 178
- 6.4 Oksi-heme molekülü için ortalama-alan yaklaşımı sonuçları. Bu sonuçlar $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 Kelvin (K) parametrelerle elde edilmiştir. (a) Safsızlık atomu olan Fe(3d) orbitalleri elektron sayılarının kimyasal potansiyele göre sonucu. (b) Fe(3d) orbitallerin manyetik momentin karesi ile kimyasal potansiyele göre sonucu. (c) Toplam manyetik momentin karesi kimyasal potansiyele göre sonucu. Bu grafiklerde d değeri yaklaşık olarak 10^{-12} 'den küçük olma koşulunu sağlamasıyla elde edilmiştir. Dikey siyah çizgi en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) seviyesini, dikey kesikli siyah çizgi en düşük boş moleküler orbital (LUMO) seviyesini göstermektedir. 179
- 6.5 Oksi-heme molekülü için (a) m 'inci ev sahibi orbitalin elektron sayısının n_m kimyasal potansiyele göre grafiği. (b) m 'inci ev sahibi orbitalin manyetik momentin karesinin $(M_m^z)^2$ kimyasal potansiyele göre grafiği. Bu sonuçlar ortalama-alan yaklaşımı ile bulunmuştur. Bu hesaplarda $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 K parametreler kullanılmıştır. Dikey siyah çizgi ve dikey kesikli siyah çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 180
- 6.6 Oksi-heme molekülü için (a) $m = 104$, (b) 105, (c) 109, (d) 110, (e) 116 ve (f) 117'nci ev sahibi orbitallerinin Fe(3d) orbitalleri ile arasındaki korelasyon fonksiyonunun $M_\nu^z M_m^z$ kimyasal potansiyele göre grafikleri gösterilmiştir. Bu sonuçlar ortalama-alan yaklaşımı ile bulunmuştur. Bu hesaplarda $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 K parametreler kullanılmıştır. Dikey siyah çizgi ve dikey kesikli siyah çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 181
- 7.1 Rutenyum atomu içeren boyaya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi 182
- 7.2 $[\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_8\text{RuS}_2]^{-2}$ kimyasal formiline sahip N719 boya molekülünün atomik yapısı. . . 184
- 7.3 (a) N719 molekülü için Gaussian programı kullanılarak DFT ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\epsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\epsilon)$. Burada, dikey renkli çizgiler Ru(4d) orbitallerinin enerji seviyelerini göstermektedir. 184
- 7.4 Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve Ru(4d $_{\nu}$) NAO durumları $|\phi_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine göre grafiği. (a) ve xy orbitalleri için (b) ve yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. DFT sonuçları $m = 149$ ve 150'inci ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. 185
- 7.5 (a) QMC ile elde edilen Ru(4d $_{\nu}$) doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_{\nu} \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Ru(4d $_{\nu}$) doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_{\nu}^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV içindir. Sıcaklık $T = 700$ K'dir. 186

- 7.6 (a) N719 boya molekülünde Ru(4d) orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. (b) N719 boya molekülünde Ru(4d) orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV değerleri için yapılmıştır. Sıcaklık $T = 700$ K'dir. 187
- 7.7 (a) N719 boya molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) N719 boya molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 326$ 'dır. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV içindir. Sıcaklık $T = 700$ K'dir. 187
- 7.8 N719 boya molekülünde Ru(4d) orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = 0.63$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' Ru(4d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV değerleri için yapılmıştır. 188
- 7.9 (a) N719 boya molekülünde Ru(4d) orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = 0.63$ eV için gösterimidir. (b) N719 boya molekülünde Ru(4d) orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = 0.63$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν Ru(4d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV değerleri için yapılmıştır. 188
- 7.10 m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $|u_{mi}|^2 = |\langle \tilde{\phi}_i | u_m \rangle|^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 149$ ve (b) 150'dir. 189
- 7.11 (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 190
- 7.12 m 'nci ev sahibi orbital ile Ru($4d_\nu$) NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 149$ ve (b) 150 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. 191

Tablo Listesi

- 5.1 DFT+QMC hesapları ile deoksi-heme ve oksiheme molekülleri için bulunan Fe(3d) orbitalleri elektron sayıları $\langle n_{Fe(3d)} \rangle$ ve manyetik momentleri $M_{Fe(3d)}$, ev sahibi orbitallerinin toplam manyetik momentleri M_{host} ve molekülün toplam manyetik moment M_{total} değeri. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV içindir. 138

Özet

Bu projede, metaloproteinlerin, metaloenzimlerin ve rutenyum atomu içeren boya moleküllerinin elektronik yapısı ve korelasyonları genişletilmiş Haldane-Anderson modeli ile incelenmiştir. Bu modelin parametreleri Hartree-Fock (HF) yaklaşımı ya da yoğunluk fonksiyoneli teoremi (DFT) yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu şekilde oluşturulan etkin Anderson Hamiltoniyeni kuantum Monte Carlo metodu (QMC) ile çözülmüştür. Metaloenzimlere örnek olarak Co atomu içeren vitamin B₁₂ molekülüne ve metaloproteinlere örnek olarak Fe atomu içeren hemoglobin molekülüne çalışılmıştır. Moleküllerin içerdiği geçiş elementinin moleküllerin fiziksel özelliklerini belirlemede önemli rol oynadığı genel olarak bilinmektedir. Bu projedeki amacımız geçiş elementinin moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerini belirlemede neden bu kadar önemli olduğunu anlamaktır. DFT+QMC yöntemi ile vitamin B₁₂, hemoglobin ve Ru içeren boya moleküllerinin elektronik ve manyetik özellikleri tam olarak elde edilmiştir. Sonuçlar, metaloproteinlerde ve metaloenzimlerde safsızlık bağlı durumu olarak adlandırılan yeni elektronik hallerin var olduğunu göstermiştir. Safsızlık bağlı durumlarının elektron ile dolu olup olmaması moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerini tamamen kontrol etmektedir. Geliştirdiğimiz DFT+QMC yöntemi geçiş metali içeren benzer moleküllerin elektronik özelliklerinin incelenmesinde kullanılabilir. Ayrıca, nanoteknoloji ve biyoteknoloji alanlarında kullanılmak üzere, yeni moleküllerin sentezinde yol gösterici olabilir.

Anahtar Kelimeler: Metaloproteinler, Metaloenzimler, Anderson modeli, Kuantum Monte Carlo simülasyonları, Yoğunluk Fonksiyoneli Teoremi, Kuvvetli etkileşen elektronik sistemler.

Abstract

In this project, electronic structure and correlations of metalloproteins, metalloenzymes and Ru-based dye molecules are studied by using the framework of the extended Haldane-Anderson model. The parameters of this model are calculated by using the Hartree-Fock approximation (HF) or density functional theory (DFT) method. This constructed effective Anderson Hamiltonian is solved by quantum Monte Carlo (QMC) simulations. In particular, we study vitamin B₁₂ as an example for metalloenzymes and hemoglobin as an example for metalloproteins. There exists 1 Co atom in vitamin B₁₂ and 4 Fe atoms in hemoglobin. It is generally known that the transition-metal elements in these molecules have a key role in determining their physical properties. Our main purpose in this project is to understand why the transition metal elements are so important for metalloenzymes and metalloproteins. We obtain electronic and magnetic properties of vitamin B₁₂, hemoglobin and Ru-based dye molecules by using DFT+QMC method. Our results show that metalloproteins and metalloenzymes have new electronic states which are named as impurity bound states (IBS) and the magnetic properties of these molecules depend on the occupation of IBS. Moreover, we see that the existing of IBS is the common properties of studied molecules here. The combined DFT+QMC method developed in this project may be used to study the electronic properties of similar molecules. In addition, DFT+QMC calculations proposed here may be lead to synthesising of new molecules which can be used in nanotechnology and biotechnology.

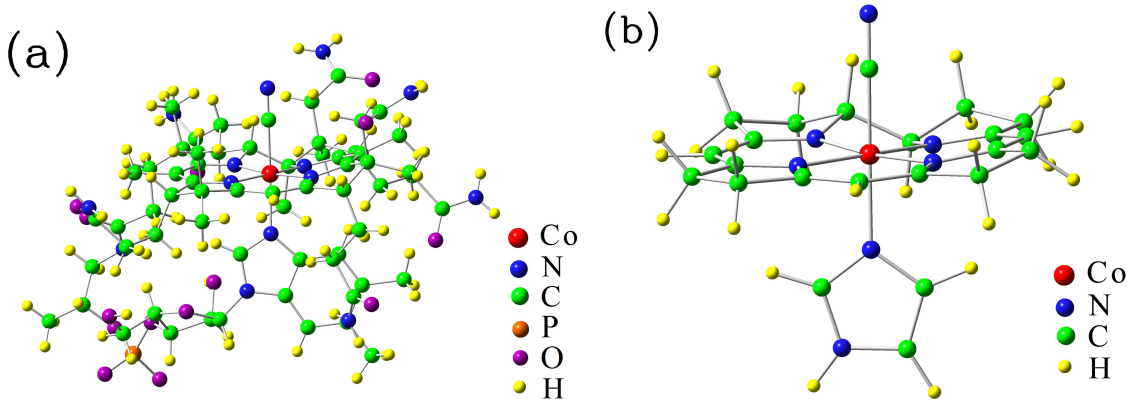
Keywords: Metalloproteins, Metalloenzymes, Anderson model, Quantum Monte Carlo simulations, Density functional theory, Strongly interacting electrons.

Bölüm 1

Giriş

1.1 Metaloproteinler ve Metaloenzimler

Proteinler canlı organizmalar için önemli bir yapı taşıdır. Proteinlerin yaklaşık üçte biri ve enzimlerin yaklaşık yarısı demir ve kobalt gibi bir metal atomu içermektedir (Pratt, 1972; Krautler, 1998; Brown, 2005). Bu tip proteinlere ve enzimlere sırasıyla metaloprotein ve metaloenzim adı verilir. Bu moleküllerde genelde metal atomu nitrojen, oksijen ya da sülfür atomu ile çevrilidir.

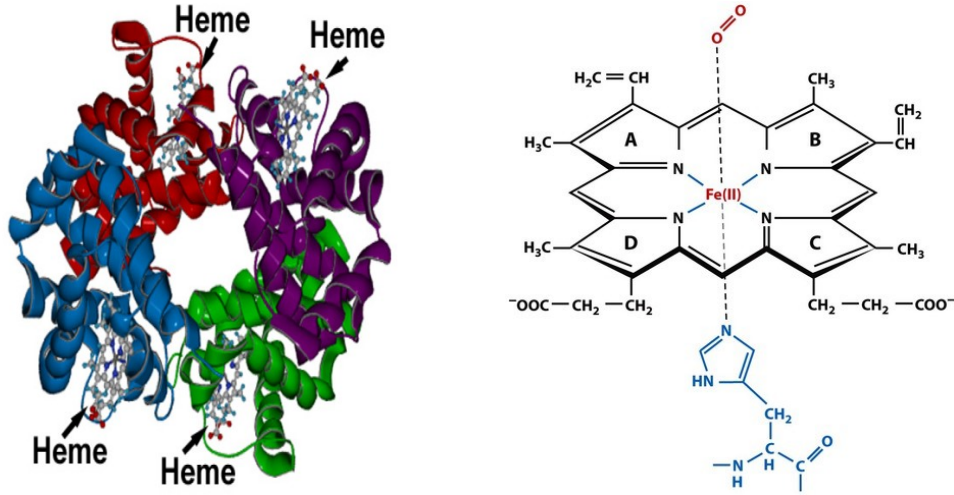


Şekil 1.1: (a) Vitamin B₁₂ kofaktörlerinden biri olan siyanokobalaminin (C₆₃H₈₈CoN₁₄P) moleküler yapısı. (b) Siyanokobalamin molekülünden kesilen 1m-[Co^{III}(corrin)]-CN⁺'nin moleküler yapısı.

Bu projede metaloenzimlere örnek olarak vitamin B₁₂ (kobalamin(Cbl)) molekülüne çalışılmıştır. Şekil 1.1 vitamin B₁₂'nin kofaktörlerinden biri olan siyanokobalamin (CNCbl) molekülünün yapısını göstermektedir. Bu molekül 181 atomdan oluşmaktadır ve 1 tane Co atomu içermektedir. Şekil 1.1'den görüleceği üzere, CNCbl molekülü korin halkasına bağlı bir ligand ve bir nükleotitden oluşmaktadır. Korin halkasında 4 nitrojen atomu merkezde bulunan bir Co atomuna bağlıdır. Vitamin B₁₂'nin bilinen diğer kofaktörleri adonosilkobalamin (AdoCbl) ve metilkobalamindir (MeCbl). Bu moleküllerde CN yerine adosil ya da metil CH₃ grubu Co atomuna eksensel ligand olarak bağlanmıştır.

Projede metaloproteinlere örnek olarak Şekil 1.2'de yapısı gösterilen hemoglobin molekülüne çalışılmıştır. Yaklaşık 20.000 atomdan oluşan hemoglobin molekülünde Şekil 1.2'de gösterildiği gibi 4 heme

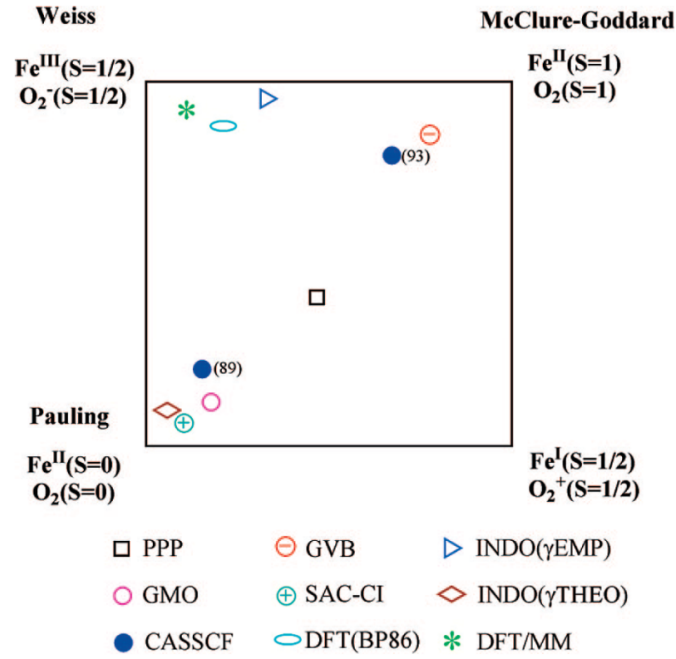
halkası vardır. Her bir heme halkasının merkezinde 1 tane Fe atomu bulunmaktadır ve Fe atomu 4 N atomu ile çevrilidir. Fe ve N atomlarının oluşturduğu yapıya porifirin halkası denir.



Şekil 1.2: Soldaki şekil 4 heme grubundan oluşan hemoglobin molekülünü göstermektedir (Royer,1994). Sağdaki şekil hemoglobinin her bir heme grubunda bulunan Fe atomunun çevresindeki yapıyı göstermektedir.

Metaloproteinlerin ve metaloenzimlerin canlı hücrelerde birçok önemli işlevleri vardır. Mesela hemoglobin kanda oksijenin ve karbondioksitin taşınmasında görev alır. Vitamin B₁₂ molekülü, kırmızı kan hücrelerinin üretiminde ve sinir sistemi ile beyin fonksiyonlarında önemli bir rol oynar. Yaşamsal faaliyetlerde çok büyük öneme sahip bu moleküller için deneysel ve teorik yoğun çalışmalar yapılmasına rağmen elektronik yapıları hakkında hala bilinmeyen birçok şey bulunmaktadır (Scheidt,1981; Krautler,1998; Stich,2003; Chen, 2008; Rovira, 1997; Weber, 2013). Mesela, hemoglobinde Fe atomuna oksijen molekülü bağlandığı zaman molekül düşük spin durumuna sahipken O₂'nin bağlı olmadığı durumda yüksek spin durumuna geçer. Hemoglobinde görülen bu mekanizma hala tam olarak anlaşılammıştır. Bu da hemoglobinin elektronik özelliklerinin belirlenmesini engellemektedir.

Bu mekanizmayı anlamak için yıllardır yapılan çalışmalar Şekil 1.3'te özetlenmektedir. Bu figür O₂ bağlı heme (oksi-heme) molekülünde bulunan Fe ve O₂ atomları için hesaplanmış yük değerlerini ve spin durumlarını göstermektedir. 1936 yılında Pauling ve Coryell oksiheme molekülündeki Fe(III) ve O₂'nin tekli duruma sahip olduklarını söylemişlerdir (Pauling,1936). 1964 yılında Weiss ise Fe^{III}'nin bir elektronunu O₂'ye verdiğini ve sonuçta spin değerleri $\frac{1}{2}$ olan Fe(III) ve O₂ elde edildiğini söylemiştir (Weiss,1964). McClure'nin 1960 yılında öner sürdüğü modele göre Fe(III) spin değeri $S = 1$ ile orta spin durumuna geçer ve Fe'de bulunan iki boş elektron spin değeri $S = 1$ olan O₂ ile paylaşılır (McClure, 1960). Şekil 1.3'ün üzerinde görülen simgeler oksiheme'de Fe ve O₂ atomları için değişik yöntemler kullanılarak elde edilen sonuçları göstermektedir. Buradan anlaşılacağı üzere oksiheme molekülünde görülen düşük-spin durumu için birçok çalışmaya rağmen hala tam olarak bir açıklama getirilememiştir.



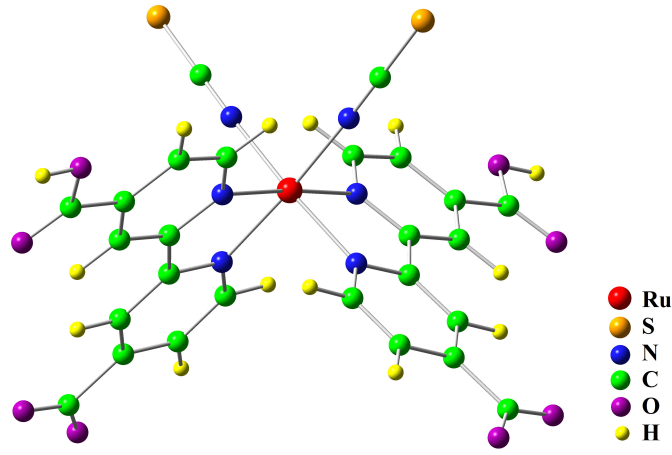
Şekil 1.3: Oksijene bağlı hemoglobindeki Fe atomunun valans ve spin değerleri için bugüne kadar öne sürülmüş olan kuramsal sonuçlar. Kullanılan kuramsal hesaplama yöntemine bağlı olarak Fe'nin valans ve spin değerinde önemli değişiklikler olduğunu görüyoruz (CHEN, 2008).

Metaloproteinlerinde ve metaloenzimlerde geçiş elementinin varlığı çok önemlidir. Çünkü, bu moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerinin belirlenmesinde geçiş elementi anahtar bir rol oynamaktadır. Buna rağmen, geçiş elementinin 3d orbitallerindeki Coulomb etkileşimleri bu moleküllerin elektronik yapısının doğru bir şekilde elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Bu yüzden yaygın olarak kullanılan yoğun madde fiziği yöntemleri ile güçlü 3d korelasyonlarının görüldüğü yapıları çalışmak pek de mümkün değildir.

Proje kapsamında, metaloproteinlerin ve metaloenzimlerin elektronik yapısı ve korelasyonları Anderson safsızlık modeli çerçevesinde çok-tanecik fiziği yöntemleri kullanılarak çalışılmıştır. Bu yöntemle, geçiş metali 3d orbitalleri arasındaki Coulomb etkileşimleri hiçbir yaklaşım yapılmadan hesaba katılmıştır. Bu da metaloproteinlerin ve metaloenzimlerin elektronik ve manyetik özelliklerinin tam olarak elde edilmesini sağlamıştır.

1.2 Ru atomu içeren boya molekülleri

Bu projede, moleküler yapı olarak metaloproteinlere ve metaloenzimlere benzeyen ve Ru atomu içeren boya moleküllerinin elektronik ve manyetik özelliklerine çalışılmıştır. Şekil 1.4'te N719 boya molekülünün yapısı gösterilmektedir. Bu boya molekülleri merkezinde Ru atomu vardır ve Ru atomu da N atomları ile çevrilidir. N719 molekülü 57 atom sahiptir ve -2 yüklüdür. Ru atomu içeren boya molekülleri güneş pillerinin verimliliklerinin arttırılmasında kullanıldıkları için önemli moleküllerdir.



Şekil 1.4: N719 boya molekülünün atomik yapısı.

Biz de bu projede, vitamin B₁₂ ve hemoglobin ile benzer moleküler yapıya sahip Ru içeren güneş boya-larının elektronik ve manyetik özelliklerini genişletilmiş Haldane-Anderson modeli çerçevesinde incele-yeceğiz.

1.3 Niçin geçiş elementi içeren organik moleküller?

Metaloproteinler ve metaloenzimler canlıların yaşamlarını sürdürebilmeleri için gerekli kimsayal reaksi-yonların gerçekleşmesini sağlar ve çok önemli bir kimyasal gurubu oluştururlar. Bu kadar önemli olmalarına rağmen çalışma mekanizmaları nedir, içerdikleri geçiş elementinin mekanizmalarında rolü var mıdır gibi sorulara henüz tam olarak cevap verilememektedir. Bu durum, metaloproteinlerin ve metaloenzim-lerin özelliklerinin belirlenmesini engellemektedir.

Metaloproteinlerin ve metaloenzimlerin ortak özellikleri olarak yarı iletken band aralığına sahip olmaları ve geçiş elementi içermeleri gösterilebilir. Bu ortak özellikleri ile seyreltik manyetik yarıiletkenlere (DMS) de benzemektedirler. DMS malzemeleri yarıiletken bir malzemenin içerisine 3d geçiş elementi safsız-lıklarının yerleştirilmesiyle elde edilir (Ohno,1992; Ohno,1996). Bu malzemeler spintronik sahasında uy-gulama alanlarına sahip oldukları için önem taşımaktadır (Maekawa, 2006). Metaloproteinlerle benzer elektronik yapıya sahip DMS malzemeleri nasıl teknolojik uygulamalar için önem taşıyorsa metalopro-teinler ve metaloenzimler de organik elektronik, ilaç sanayisi gibi alanlarda önemli uygulama alanları bulabilirler. Bu nedenden dolayı metaloproteinlerin ve metaloenzimlerin elektronik yapısının anlaşılması hem bu moleküllerin çalışma mekanizmasının çözülmesine hem de organik elektronik gibi alanların ge-lişmesine katkı sağlayabilir.

Ru atomu içeren organik güneş pillerinde geçiş-metali atomunun verimliliğe olan katkısının olup olmadı-ğını bilmek bu piller için çok önemli bir gelişme olacaktır. Bu da benzer malzemelerin elektronik alanlarda üretilmesini ve etkin bir biçimde kullanılmasını sağlayabilir.

1.4 Genişletilmiş etkin Haldane-Anderson modeli

Haldane-Anderson modeli (Haldane, 1976), yarı iletken bir ev sahibi içerisinde bulunan bir geçiş elementi safsızlık atomunun elektronik yapısını tanımlar. Burada geçiş elementinin d orbitalleri safsızlık atomu olarak tanımlanırken geri kalan orbitaller ev sahibi yapı olarak adlandırılır.

Bu projede, vitamin B₁₂, hemoglobin ve Ru atomu içeren boyaların elektronik yapısını ve korelasyonlarını incelemek için orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin eklenmesiyle oluşturulan genişletilmiş çok-orbitalli Haldane-Anderson modeli kullanılmıştır. Orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin de eklenmesiyle daha gerçekçi bir model elde edilmiştir.

Çalışılan moleküllerin elektronik yapısı öncelikle Haldane-Anderson modeline Hartree-Fock yaklaşımı (HF) ya da yoğunluk fonksiyoneli teoremi (DFT) kullanılarak eşlenir. Daha sonra, oluşturulan bu etkin Anderson Hamiltoniyeni (Anderson, 1961), Hirsch-Fye kuantum Monte Carlo (QMC) algoritması (Hirsch, 1986) ile QMC simülasyonları yapılarak çalışılır. Boyece moleküllerin elektronik ve manyetik zellikleri, HF ile QMC'nin (HF+QMC) ya da DFT ile QMC'nin birleştirildiği (DFT+QMC) teknikler ile elde edilir.

Orbitaller-arası Coulomb etkileşimlerini içeren çok orbital tek-safsızlık Anderson Hamiltoniyeni şu şekildedir:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{m\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{\nu,\sigma} (\varepsilon_\nu - \mu) n_{\nu\sigma} \\ & + \sum_m \sum_{\nu,\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + h.c.) \\ & + \sum_\nu U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} \\ & + \sum_{\nu>\nu'} [U' n_{\nu\sigma} n_{\nu'-\sigma} + (U' - J) n_{\nu\sigma} n_{\nu'\sigma}] \end{aligned} \quad (1.1)$$

Burada, m indeksi ev-sahibi orbitallerini, ν indeksi safsızlık d orbitallerini, σ elektron spin durumlarını, ε_m ev-sahibi elektronlarının öz değerlerini, μ kimyasal potansiyeli, $c_{m\sigma}^\dagger$ ($c_{m\sigma}$) ev-sahibi elektronlar için yaratma (yok etme) operatörlerini, $V_{m\nu}$ ev-sahibi ile safsızlık orbitalleri arasındaki hibridizasyon terimini, $d_{\nu\sigma}$ ($d_{\nu\sigma}^\dagger$) safsızlık elektronları için yok etme (yaratma) operatörünü, ε_ν safsızlık elektronları öz değerlerini, $n_{\nu\uparrow}$ ve $n_{\nu\downarrow}$ safsızlık elektronları sayı operatörünü, U safsızlık elektronları arasındaki Coulomb etkileşmelerini göstermektedir. U' terimi farklı d orbitallerinde bulunan ve farklı spinlere sahip elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimlerini, $(U' - J)$ terimi ise farklı d orbitallerinde bulunan ve aynı spinlere sahip elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimlerini göstermektedir. Ayrıca, J Hund etkileşim terimidir ve $3d$ orbitalleri arasında ferromanyetik korelasyonların oluşmasını sağlar.

Anderson Hamiltoniyeni parametrelerinden, ε_m , $V_{m\nu}$ ve ε_ν terimleri HF yaklaşımı ya da DFT ile elde edilir. Oluşturulan bu etkin Haldane-Anderson modeli QMC yöntemi ile üzülür.

1.5 Niçin birleştirilmiş DFT+QMC yöntemi?

Geçiş elementi içeren organik moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerinin belirlenmesinde elektronik korelasyonların büyük bir rolü vardır. Bu elektronik korelasyonlar perturbativ bir etki olmadıkları

için tam çözüm gerektirmektedirler. Bu nedenden dolayı elektronlar arasındaki kuvvetli etkileşimlerin yaklaşım yapılmadan hesaba katılmaları gerekmektedir.

Projede geçiş elementi içeren organik moleküller birleştirilmiş DFT+QMC tekniği ile çalışılmıştır. Bu teknikte, moleküller için oluşturulan ve Bölüm 1.4'te anlatılan genişletilmiş Haldane-Anderson modelinin parametreleri DFT yöntemi ile hesaplanır. Böylece, moleküllerin elektronik yapısı elde edilmiş olunur. Oluşturulan bu etkin Anderson Hamiltoniyeni bir kuantum Monte Carlo algoritması olan Hirsch-Fye algoritması (Hirsch, 1986) ile çözülür. Bu algoritmada, orbitaller-arası Coulomb etkileşimleri hiçbir yaklaşım yapılmaksızın hesaba katılır. Bu da DFT+QMC yöntemi ile elektron korelasyonların tam olarak hesaba katılmasını ve bu korelasyonların çok önemli olduğu, geçiş elementi içeren organik moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerinin doğru bir şekilde elde edilmesini sağlar.

1.6 Hesaplarımızın sonucu olarak bulduklarımız

Bu projede, metaloenzimlerden vitamin B₁₂ molekülünün ve metaloproteinlerden hemoglobin molekülünün ve Ru atomu içeren boya moleküllerinden N719'un elektronik ve manyetik özellikleri Haldane-Anderson modeli çerçevesinde birleştirilmiş HF+QMC ve DFT+QMC tekniği ile incelenmiştir.

1.6.1 CNCbl molekülü için Hund etkileşimleri hesaba katılmadan yapılmış HF+QMC sonuçları

Öncelikle, siyanokobalamin (CNCbl) molekülünün küçültülmesiyle elde edilen $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{corrin})]\text{-CN}^+$ molekülünün elektronik özellikleri HF+QMC yöntemi ile elde edilmiştir. Bu molekül için oluşturulan Haldane-Anderson modeli sadece orbital içi Coulomb elektron etkileşimlerini içermektedir. $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{corrin})]\text{-CN}^+$ molekülü için elde edilen hesaplar bu molekülde safsızlık bağıl durumlarının olduğunu göstermiştir. Ayrıca, $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{corrin})]\text{-CN}^+$ molekülünde ev sahibi orbitaller ile Co(3d) orbitalleri arasında antiferromanyetik korelasyonların olduğu ve korelasyonların safsızlık bağıl durumlarının dolmasıyla kaybolduğu görülmüştür. Bu bölümde anlatılan sonuçlar makale olarak yayınlamıştır (Kandemir, 2016).

1.6.2 CNCbl molekülü için Hund etkileşimleri hesaba katılmadan yapılmış DFT+QMC sonuçları

Bu bölümde bütün CNCbl molekülü için yapılan DFT+QMC hesaplarının sonuçları anlatılmaktadır. Bu molekül için oluşturulan Haldane-Anderson modeli de sadece orbital için Coulomb etkileşimlerini içermektedir. CNCbl molekülü için elde edilen hesaplarda safsızlık bağıl durumlarının bu molekülde de olduğu ve yüksek hibridizasyona sahip ev sahibi-3d orbitalleri arasında antiferromanyetik korelasyonların varlığı gözlemlenmiştir. Safsızlık bağıl durumlarının dolmasıyla bu korelasyonların kaybolduğu görülmüştür. Bu da safsızlık bağıl durumlarının metaloenzimlerin elektronik özelliklerindeki belirleyici rolünü görmemizi sağlamıştır. CNCbl molekülü için elde edilen sonuçlar makale olarak yayınlanmıştır (Mayda, 2016).

1.6.3 Vitamin B₁₂ kofaktörleri için Hund etkileşimleri hesaba katılarak yapılmış DFT+QMC sonuçları

Bu bölümde, orbitaller arası Coulomb etkileşim terimlerinin eklenmesiyle oluşturulan genişletilmiş Haldane-Anderson modeli çerçevesinde, öncelikle CNCbl molekülü için DFT+QMC hesapları yapılmıştır. Farklı J değerleri için CNCbl molekülünün elektronik ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Bu hesaplar sonucunda, orbitaller arası Coulomb etkileşim terimlerinin dahil edilmesinden sonra da safsızlık bağıl durumlarının var olduğu görülmüştür. Bu safsızlık bağıl durumlarının enerji seviyelerinin J 'nin değeri ile değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca, yüksek hibridizasyon değerlerine sahip ev sahibi-3d orbitalleri arasında antiferromanyetik korelasyonların oluştuğu bulunmuştur.

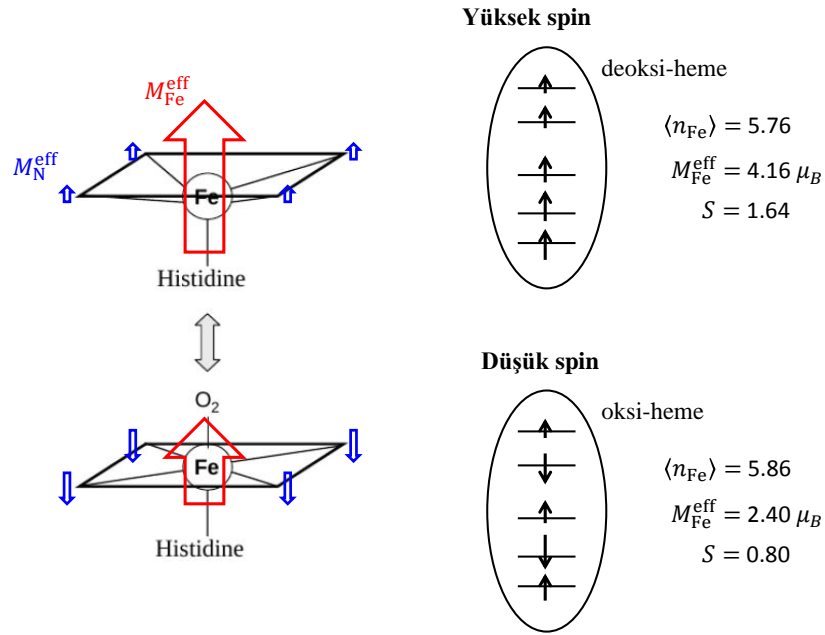
CNCbl molekülü için yapılan hesapların ardından vitamin B₁₂'nin kofaktörlerinden olan MeCbl ve AdoCbl molekülleri için de genişletilmiş Haldane-Anderson modeli çerçevesinde DFT+QMC hesapları yapılmıştır. Sonuçlar bu moleküllerde de safsızlık bağıl durumlarının var olduğunu göstermiştir. Bu sonuçların analizi yapılmıştır ve makale yazım aşamasındadır (Mayda, 2017(b)).

1.6.4 Hemoglobin molekülü için Hund etkileşimleri hesaba katılarak yapılmış DFT+QMC sonuçları: yüksek-spin den düşük-spine geçiş mekanizması

Orbitaller-arası Coulomb etkileşimlerinin ve Hund etkileşim teriminin eklenmesiyle oluşturulan genişletilmiş Haldane-Anderson modeli çerçevesinde, bir metaloprotein olan hemoglobin molekülünün elektronik özellikleri DFT+QMC tekniği ile incelenmiştir. Hemoglobin molekülünde bulunan Fe atomuna O₂ molekülünün ligan olarak bağlanıp ayrılmasıyla spin durumunun düşük-spin den yüksek-spine geçtiği bilinmektedir. Bu spin durum değişikliği mekanizması üzerine yıllardır birçok çalışmalar yapılmış olsa da hala tam olarak anlaşılabilmemiştir. Bu projede, Fe atomuna O₂ bağlı heme (oksi-heme) ve O₂ bağlı olmayan heme (deoksi-heme) molekülleri için spin durumlarındaki değişim mekanizmasının şekli Şekil 1.5'de gösterilmektedir ve şu şekilde açıklanmaktadır: Oksijensiz olan deoksi-heme molekülü yüksek spin durumuna sahiptir, çünkü Hund etkileşmesinden dolayı Fe(3d) orbitalleri arasında kuvvetli ferromanyetik korelasyonlar bulunur. Yukarıda görüldüğü gibi deoksi-heme molekülünde Fe atomu, nitrojenlerin bulunduğu porifirin tabakasından biraz aşağıdadır. Fe atomu, O₂ bağlanmasıyla birlikte porifirin tabakasındaki nitrojenlere yaklaşır, ve Fe(3d) orbitalleri ile N orbitalleri arasındaki hibridizasyon artar. Bu da N orbitallerinde manyetik momentler oluşmasını sağlar, ve ayrıca N momentleri ile Fe(3d) momentleri arasında antiferromanyetik (AF) korelasyonlar yaratır. Yaptığımız hesaplarda bu AF korelasyonların Hund etkileşmesiyle rekabet ettiğini ve onu zayıflattığını bulduk. Böylece, O₂ bağlanması sonucunda Fe(3d) orbitalleri arasındaki ferromanyetik korelasyonlar kaybolur ve molekül düşük spin durumuna geçer. Hemoglobinde görülen yüksek-spin durumundan düşük-spin durumuna geçiş mekanizmasını açıklamış olmak projenin en önemli çıktısıdır.

Bu hesapların ardından, hemoglobin molekülünün elektronik ve manyetik özelliklerini incelemek için ortalama-alan yaklaşımı (MFA) metodu kullanılmıştır. MFA methodu ile hemoglobin molekülü için sadece yüksek J değerlerinde sonuçlar elde edilebilmiştir. Bu J değerlerinde MFA ile DFT+QMC hemoglobin için benzer sonuçlar vermektedir. Fakat düşük J değerlerinde MFA ile çözüm bulunamaması bu metodun hemoglobin için doğru bir yöntem olmadığı ve QMC gibi tam çözümler veren metodların kullanılması gerektiğini göstermiştir.

Bu sonuçların analizi yapılmıştır ve makale yazım aşamasındadır (Mayda, 2017(a)).



Şekil 1.5: DFT+QMC hesaplarıyla elde edilen, hemoglobinde yüksek-spinden düşük-spine geçiş mekanizması. Bu şekilde, Fe atomunun üzerindeki kırmızı büyük ok Fe(3d) orbitallerindeki ferromanyetik korelasyonları temsil etmektedir. Köşelerdeki mavi oklar ise ev sahibi orbitallerin manyetik momentlerini göstermektedir. Deoksi-heme molekülünde mavi oklar yukarıya doğrudur. Çünkü, Fe(3d) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasında zayıf ferromanyetik korelasyonlar vardır. Oksi-heme için ise Fe(3d) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasında güçlü antiferromanyetik korelasyonlar olduğu için mavi oklar aşağıya doğrudur. Moleküller için elde edilen Fe(3d) orbitallerinin toplam elektron sayısı $\langle n_{\text{Fe}} \rangle$, toplam etkin manyetik momentleri $M_{\text{Fe}}^{\text{eff}}$ ve spin S değerleri $U = 4$ eV, $J = 0.9$ eV ve sıcaklık $T = 700$ K içindir.

1.6.5 Ru içeren güneş pili boyaları için Hund etkileşimleri hesaba katılarak yapılmış DFT+QMC sonuçları

Yapı olarak metaloenzimlere ve metaloproteinlere benzeyen Ru içeren boya moleküllerinden N719 molekülünün elektronik yapısı ve korelasyonları genişletilmiş Haldane-Anderson modeli çerçevesinde DFT+QMC yöntemi ile incelenmiştir. Bu moleküllerde de vitamin B₁₂ ve hemoglobinde gördüğümüz gibi safsızlık bağıl durumlarının var olduğunu bulduk. Ayrıca yapılan hesaplar N719 molekülünde Ru(4d) orbitalleri arasında antiferromanyetik korelasyonların oluştuğunu ve molekülün düşük manyetik momente sahip olduğunu göstermektedir. Bu da N719 molekülünün düşük-spin durumuna sahip olduğu anlamına gelir.

Bu sonuçların analizi yapılmıştır ve makale yazım aşamasındadır (Mayda, 2017(c)).

1.7 Proje raporunun ana hatları

Proje raporunun akışı şu şekilde olacaktır; Bölüm 2'de genişletilmiş Haldane-Anderson modelinin parametrelerinin Hartree-Fock yaklaşımı ve yoğunluk fonksiyoneli teoremi ile nasıl elde edildiği detaylı bir şekilde anlatılacaktır.

Bölüm 3'te, oluşturulan etkin Haldane-Anderson modelini çözümede kullanılan ve bir kuantum Monte Carlo algoritması olan Hirsch-Fye algoritması bütün adımlarıyla anlatılacaktır. Bu algoritma çok-orbital ve orbitaller arası Coulomb etkileşimlerini de içeren Haldane-Anderson modeli için proje kapsamında geliştirilmiştir.

Metotların anlatılmasının ardından, Bölüm 4'te vitamin B₁₂ molekülü için yapılmış HF+QMC ve DFT+QMC sonuçları sunulacaktır.

Bölüm 5'te deoksi-heme ve oksiheme molekülleri için yapılmış DFT+QMC sonuçları gösterilecek ve hemoglobin molekülünden görülen yüksek-spinden düşük spine geçiş mekanizması anlatılacaktır.

Bunun ardından Bölüm 6'da, hemoglobin molekülü için MFA methodu kullanılarak elde edilen sonuçlar sunulacaktır.

Bölüm 7'de Ru atomu içeren güneş boyaları için yapılmış DFT+QMC sonuçları gösterilecektir.

En sonda da proje kapsamında elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde anlatılacaktır.

Bölüm 2

Genişletilmiş etkin Haldane-Anderson modeli için parametrelerin belirlenmesi

Haldane-Anderson modeli (Haldane, 1976), yarı iletken bir ev sahibi içerisinde bulunan bir geçiş elementi safsızlık atomunun elektronik yapısını tanımlar. Burada geçiş elementinin d orbitalleri safsızlık atomu olarak tanımlanırken geri kalan orbitaller ev sahibi yapı olarak adlandırılır. Bu modele orbitaller-arası Coulomb etkileşimlerinin eklenmesiyle genişletilmiş etkin Haldane-Anderson modeli oluşturulmuştur. Orbitaller-arası Coulomb etkileşimlerini içeren çok orbital tek-safsızlık Anderson Hamiltoniyeni şu şekildedir:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{m\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{\nu,\sigma} (\varepsilon_\nu - \mu) n_{\nu\sigma} \\ & + \sum_m \sum_{\nu,\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + h.c.) \\ & + \sum_\nu U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} \\ & + \sum_{\nu>\nu'} [U' n_{\nu\sigma} n_{\nu'-\sigma} + (U' - J) n_{\nu\sigma} n_{\nu'\sigma}] \end{aligned} \quad (2.1)$$

Bu modelde molekülün içerdiği geçiş elementinin d orbitalleri safsızlık atomu olarak tanımlanırken geri kalan orbitaller ev sahibi yapı olarak adlandırılır. Denklemden, m indeksi ev-sahibi orbitallerini, ν indeksi safsızlık d orbitallerini, σ elektron spin durumlarını, ε_m ev-sahibi elektronlarının öz değerlerini, μ kimyasal potansiyeli, $c_{m\sigma}^\dagger$ ($c_{m\sigma}$) ev-sahibi elektronlar için yaratma (yok etme) operatörlerini, $V_{m\nu}$ ev-sahibi ile safsızlık orbitalleri arasındaki hibridizasyon terimini, $d_{\nu\sigma}$ ($d_{\nu\sigma}^\dagger$) safsızlık elektronları için yok etme (yaratma) operatörünü, ε_ν safsızlık elektronları öz değerlerini, $n_{\nu\uparrow}$ ve $n_{\nu\downarrow}$ safsızlık elektronları sayı operatörünü, U safsızlık elektronları arasındaki Coulomb etkileşmelerini göstermektedir. U' terimi farklı d orbitallerinde bulunan ve farklı spinlere sahip elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimlerini, $(U' - J)$ terimi ise farklı d orbitallerinde bulunan ve aynı spinlere sahip elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimlerini göstermektedir.

Anderson Hamiltoniyeni parametrelerinden, ε_m , $V_{m\nu}$ ve ε_ν terimleri HF yaklaşımı veya DFT yöntemi kullanılarak elde edilmektedir. Şimdi bu terimlerin nasıl hesaplandıklarına detaylı bir şekilde bakalım.

2.1 Hartree-Fock metodu

2.1.1 Hartree-Fock çözümü ve Fock matrisi

Elektronik yapı terorisine göre moleküllerin çok-parçacık dalga fonksiyonu Ψ , tek-elektron moleküler orbitallerin ψ_n Slater determinantı ile gösterilir. Hartree-Fock ortalama alan yaklaşımında (Slater, 1951) tek-elektron dalga fonksiyonu $\psi_n(\mathbf{r})$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \sum_m \int d^3r' \frac{|\psi_m(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \psi_n(\mathbf{r}) - \sum_m \int d^3r' \frac{\psi_m^*(\mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_m(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

denkleminin iteratif çözümünden elde edilir. Bu denklemde, sol taraf kinetik enerji, elektron-iyon potansiyeli $V_{\text{ion}}(\mathbf{r})$ terimlerini, Hartree ve Fock katkılarını içermektedir. Eşitliğin sağ tarafında E_n moleküler orbital enerji terimini göstermektedir.

Moleküler orbitaller $|\psi_n\rangle$, N tane olan atomik orbitaller $|\phi_i\rangle$ cinsinden aşağıdaki denklem ile tanımlanır:

$$|\psi_n\rangle = \sum_i^N C_{ni} |\phi_i\rangle, \quad (2.3)$$

Burada, C_{ni} katsayı matrisi \mathbf{C} 'nin elemanlarını göstermektedir. Denklem (2.3), denklem (2.2)'deki yerine koyulursa

$$\mathbf{C} \mathbf{F} = \mathbf{E} \mathbf{C} \mathbf{S}. \quad (2.4)$$

şeklinde tanımlanan Roothan denklemi (Jensen, 2007) elde edilir. Bu denklemde, \mathbf{S} örtüşme matrisidir ve bu matrisin elemanları $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ 'dir. Atomik orbitaller $|\phi_i\rangle$ ortogonal baz oluşturmadıklarından dolayı, örtüşme matrisi de ortogonal değildir. \mathbf{E} matrisi, diagonal elemanlarında moleküler orbital enerjilerinin $E_{nm} = \delta_{nm} E_m$ olduğu ortogonal bir matrisdir. Denklem (2.4)'te \mathbf{F} ile gösterilen Fock matrisinin elemanları

$$F_{ij} = \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right) \phi_j(\mathbf{r}) + \sum_{i',j'}^N D_{i',j'} \int d^3r \int d^3r' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_{i'}^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \left(\phi_j(\mathbf{r}) \phi_{j'}(\mathbf{r}') - \phi_{j'}(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}') \right) \quad (2.5)$$

ile tanımlanır. Burada,

$$D_{ij} = \sum_n^{N_{\text{el}}} C_{ni} C_{nj} \quad (2.6)$$

denklemini yoğunluk matrisini tanımlamaktadır.

2.1.2 Doğal atomik orbitallerin baz seti

Bir önceki bölümde de belirtildiği üzere, atomik orbitallerin ortogonal bir baz seti oluşturmamasından dolayı örtüşme matrisi S de ortogonal değildir. $|\psi_n\rangle$ 'leri tanımlayabilmek için gerekli olan uygun ortogonal baz setleri doğal atomik orbitallerin (NAO) $|\tilde{\phi}_i\rangle$ bazı ile elde edilir (Reed, 1988). NAO'lar atomik orbitallere benzerler fakat ortogonaldirler ve

$$\sum_i w_i \int d^3 r |\tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) - \phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.7)$$

fonksiyonun minimizasyonu ile elde edilirler. Bu denklemde, w_i Hartree-Fock hesaplarından elde edilen $|\phi_i\rangle$ atomik orbitallerin elektron doluluk oranlarını göstermektedir. Burada, öncelikle Fock matris NAO'lar cinsinden yazılır ve Coulomb etkileşim terimleri dışındaki Anderson Hamiltoniyeni parametreleri elde edilir. NAO'ların baz setini kullanarak moleküller orbitaller

$$|\psi_n\rangle = \sum_{\nu=1}^5 \beta_{n\nu} |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle + \sum_{i=1}^{N-5} \beta_{ni} |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (2.8)$$

denklemleri ile elde edilir. Bu denklemde, $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ geçiş metali atomunun $3d$ orbitalleri için 5 tane olan NAO'ları gösterirken $|\tilde{\phi}_i\rangle$ molekülün geri kalan NAO'larını tanımlamaktadır.

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 S matrisini kullanarak ispatlamıştık. Sonra, bu sonuçların $3d$ orbital katsayılarını kullanarak, $3d$ orbitallerinin enerji değerlerini aşağıdaki denklem ile elde etmeye çalışmıştık.

$$\varepsilon_{d\nu}(N) = \sum_{n=1}^N E_n |\beta_{n\nu}|^2 \quad (2.9)$$

Buradaki N değeri baz fonksiyonlarının sayısıdır. Fermi seviyesinden sonraki katsayıların büyük olmasından dolayı bu denklem ile enerji değerleri büyük çıkmıştı. Bu yüzden, aşağıdaki denklemi kullanmaya başladık.

$$\varepsilon_{d\nu}(M) = \frac{\sum_{n=1}^M E_n |\beta_{n\nu}|^2}{\sum_{n=1}^M |\beta_{n\nu}|^2} \quad (2.10)$$

Denklemden M değeri 1'den baz fonksiyon sayısı N 'ye kadar değişiyordu. Yine sonuçlar büyük ve mantıksız çıkmıştı. Belirlediğimiz M değeriyle belirli sonuçlara ulaşmıştık, ama emin değildik. Literatür taramasından sonra Gaussian programına [Frisch, 2009] ekli olan NBO 6.0 programı [Glendening, 1998] 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.

$$\varepsilon_{d\nu} = \sum_{n=1}^N E_n |\beta_{n\nu}|^2 \quad (2.11)$$

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

2.1.3 Fock matrisinden Anderson Hamiltoniyeni'nin tek-elektron parametrelerini elde edilmesi

Denklem 2.8'de β_{ni} moleküler orbital katsayıları, $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ safsızlık atomunun dik atomik orbitali, ve $|\tilde{\phi}_i\rangle$ 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. Buradaki hesaplamalar (Kandemir, 2013) referansında detaylı olarak açıklanmıştır. Tek-parçacıklı Hamiltoniyeni

$$H = \sum_{n=1}^N E_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|. \quad (2.12)$$

şekilde yazabiliriz. Bu Hamiltoniyeni Denklem (2.8) kullanılarak ifade edilmiştir.

$$\begin{aligned} H = & \sum_{n=1}^N E_n \left(\sum_{i=1}^{N-5} \sum_{j=1}^{N-5} \beta_{ni} \beta_{nj}^* \right) |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_j| + \\ & + \sum_{n=1}^N E_n \left(\sum_{\nu=1}^5 \sum_{i=1}^{N-5} \beta_{n\nu} \beta_{ni}^* |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle \langle \tilde{\phi}_i| + h.c. \right) + \\ & + \sum_{\nu,\nu'=1}^5 \left(\sum_{n=1}^N E_n \beta_{n\nu} \beta_{n\nu'}^* \right) |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle \langle \tilde{\phi}_{d\nu'}|. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Böylece, bu Hamiltoniyeni aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H = F_0 + H_{hyb} + F_{3d}. \quad (2.14)$$

Buradaki terimler

$$F_0 = \sum_{i,j=1}^{N-5} M_{ij} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_j| \quad (2.15)$$

$$H_{hyb} = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{i=1}^{N-5} M_{\nu i} |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle \langle \tilde{\phi}_i| + h.c. \quad (2.16)$$

$$F_{3d} = \sum_{\nu,\nu'=1}^5 M_{\nu\nu'} |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle \langle \tilde{\phi}_{d\nu'}|. \quad (2.17)$$

Ayrıca,

$$M_{\ell\ell'} = \sum_{n=1}^N E_n \beta_{n\ell} \beta_{n\ell'}^* \quad \text{için } 1 \leq \ell, \ell' \leq N. \quad (2.18)$$

Burada, F_0 ev-sahibinin Hamiltonyenidir, H_{hyb} ev-sahibi ile $3d$ orbitalleri arasındaki hibridizasyon terimi olarak tanımlanan kısımdır, ve F_{3d} ise $3d$ orbitalleri için Hamiltonyendir. Ayrıca doğal bağ orbitalleri (NBO) hesaplamaları Gaussian 09 programına ekli olan NBO 6.0 versiyonlu programını kullanılarak gerçekleştirilir. NBO programı sayesinde moleküler orbital katsayılarını hem atomik orbital (AOMO) bazında hem de dik olan atomik orbital (NAOMO) bazında hesaplanmıştır. NAO ile ilgili ayrıntılar Kısım 2.1.2'te açıklanmıştır. Moleküler orbitallerinin dikliği NAO bazında aşağıdaki denklem

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (2.19)$$

ile gösterilir. Sonuç olarak, $|\tilde{\phi}_i\rangle$ 'ler NAOMO için ortonormal baz seti olarak verilmiştir.

Ev sahibi için F_0 'ın hesaplaması

Bu dönüşüm sonrası, F_0 aşağıdaki gibi olur.

$$F_0 = \sum_{i,j=1}^{N-5} M_{ij} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_j| \quad (2.20)$$

Ayrıca, F_0 şu şekilde de yazılabilir.

$$F_0 = \sum_{i,j=1}^{N-5} h_{ij} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_j|. \quad (2.21)$$

Aşağıdaki adımda, \underline{h} matrisini köşegenleştirebiliriz ve

$$F_0 = \sum_{m=1}^{N-5} \varepsilon_m |u_m\rangle \langle u_m| \quad (2.22)$$

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

Hibridizasyon H_{hyb} teriminin hesaplaması

Denklem (2.22)'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.

$$\underline{u} = \begin{bmatrix} u_{11} & \dots & u_{N-5,1} \\ u_{12} & \dots & u_{N-5,2} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ u_{1,N-5} & \dots & u_{N-5,N-5} \end{bmatrix}$$

Kısım 2.1.3 F_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

$$H_{hyb} = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{m=1}^{N-5} \left[\left(\sum_{i=1}^{N-5} M_{\nu i} f_{im} \right) |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle \langle u_m| + h.c. \right] \quad (2.23)$$

hale gelir. \underline{V} matrisi

$$V_{\nu m} \equiv \sum_{i=1}^{N-5} M_{\nu i} f_{im} \quad (2.24)$$

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 elemanını elde edildiğini gösterdik. Sonuç olarak, aşağıdaki denklemi elde ettik.

$$H_{hyb} = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{m=1}^{N-5} \left(V_{\nu m} |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle \langle u_m| + h.c. \right). \quad (2.25)$$

Hamiltonyenin ikinci kuantumlanması

H 'nin ilk formu Denk.(2.14) tarafından verilir.

$$H = F_0 + H_{hyb} + F_{3d}$$

Buradaki terimler

$$F_0 = \sum_{i,j=1}^{N-5} M_{ij} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_j|$$

$$H_{hyb} = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{i=1}^{N-5} M_{\nu i} |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle \langle \tilde{\phi}_i| + h.c.$$

$$F_{3d} = \sum_{\nu,\nu'=1}^5 M_{\nu\nu'} |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle \langle \tilde{\phi}_{d\nu'}|.$$

şeklinde yazılır.

Kısım 2.1.3, gördüğümüz üzere F_0 'yu

$$F_0 = \sum_{m=1}^{N-5} \varepsilon_m |u_m\rangle \langle u_m|. \quad (2.26)$$

şeklinde yazabiliriz. Ayrıca Kısım 2.1.3'ten, aşağıdaki forma sahip oluruz.

$$H_{hyb} = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{m=1}^{N-5} \left(V_{\nu m} |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle \langle u_m| + h.c. \right). \quad (2.27)$$

Ek olarak, F_{3d}

$$F_{3d} = \sum_{\nu, \nu'=1}^5 M_{\nu\nu'} |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle \langle \tilde{\phi}_{d\nu'}|$$

olur. Denklemi bu şekilde

$$F_{3d} = \sum_{\nu=1}^5 \varepsilon_{d\nu} |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle \langle \tilde{\phi}_{d\nu}| + \sum_{\nu \neq \nu'}^5 \left(t_{\nu\nu'} |\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle \langle \tilde{\phi}_{d\nu'}| + h.c. \right) \quad (2.28)$$

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.

$$H = F_0 + H_{hyb} + F_{3d}$$

burada denklem ayrıntılı yazılırsa

$$F_0 = \sum_{\sigma} \sum_{m=1}^{N-5} \varepsilon_m c_{m\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} \quad (2.29)$$

$$H_{hyb} = \sum_{\sigma} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{m=1}^{N-5} \left(V_{\nu m} d_{\nu\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} + h.c. \right) \quad (2.30)$$

$$F_{3d} = \sum_{\sigma} \sum_{\nu=1}^5 \varepsilon_{\tilde{\phi}_{d\nu}} d_{\nu\sigma}^{\dagger} d_{\nu\sigma} + \sum_{\sigma} \sum_{\nu \neq \nu'}^5 \left(t_{\nu\nu'} d_{\nu\sigma}^{\dagger} d_{\nu'\sigma} + h.c. \right) \quad (2.31)$$

haline gelir.

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

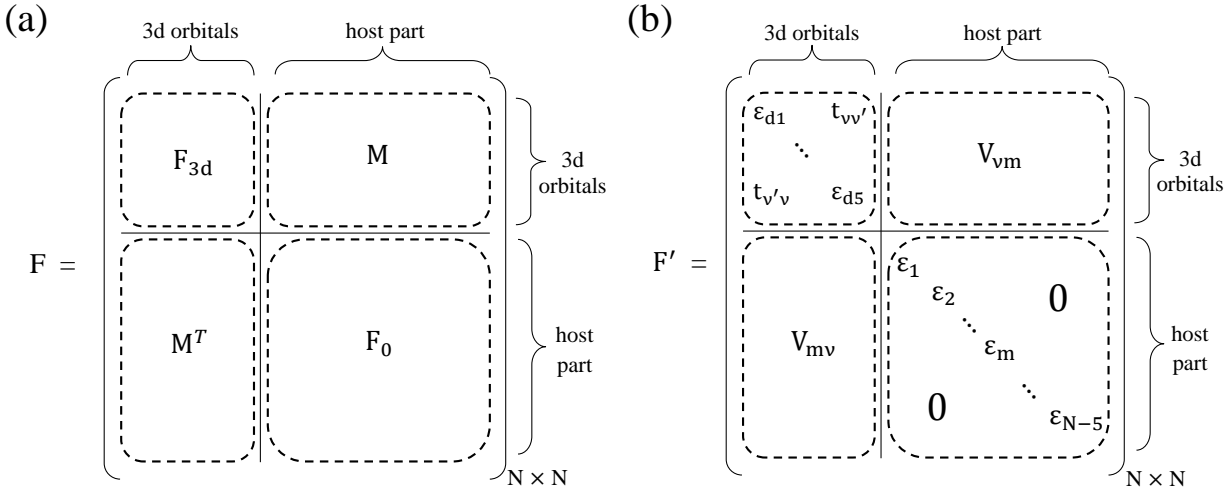
$$\mathcal{H} = H + H_U \quad (2.32)$$

buradaki H_U terimi

$$H_U = \sum_{\nu} U_{\nu} n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} \quad (2.33)$$

şeklindedir.

Hamiltonyenin bu formunda, F_0 'ı kobalt atomunun 3d orbitallerini içermeyen elektronik durumlar olarak tanımlanabilir.



Şekil 2.1: (a) Fock matris F 'nin doğal atomic orbital baz setinde gösterimi. Burada, Fock matrisinin $3d$ ve ev sahibi bölümleri sırasıyla F_{3d} and F_0 şeklinde ayrılmıştır. Hibridizasyon kısmı M and M^T ile gösterilir. Ev sahibi kısmı F_0 NAO'lar cinsinde ortogonal değildir. (b) F' Fock matrisi ev sahibi kısmının diagonalizasyonu ile elde edilir. Etkin Haldane-Anderson modelinin tek-elektron enerji seviyeleri ve hibridizasyon matris elemanları F' 'den elde edilir. F' 'in ev sahibi kısmın özdeğerleri Anderson modelini ev sahibi enerji seviyelerini ε_m verir. Diagonal olmayan elemanlar ise $3d$ NAO'lar ile ev sahibi orbitaller arasındaki hibridizasyon parametrelerini gösterir.

Ayrıca F_{3d} Hamiltoniyeni, $3d$ orbitalleri arasındaki etkili atlama terimlerine sahiptir. Böylece, bu Hamiltonyen parçası sadece $3d$ orbitallerini içerir. $F_{3d} + H_U$ Hamiltonyenleri ise, etkin 5-konumlu bir Hubbard modeli olarak düşünülebilir. Bu bakış açısıyla, toplam Hamiltonyen \mathcal{H} , F_0 Hamiltoniyeni tarafından tanımlanan etkin bir ev-sahibi içine gömülü 5-konumlu Hubbard modeli olarak düşünülebilir.

Anderson Hamiltoniyeni'nin tek-elektron parametrelerinin, ortogonal NAO'lar cinsinden tanımlanan Fock matrisinin elemanlarından elde edildiği bu işlemler Şekil (2.1)'de gösterilmiştir. Şekil (2.1(a))'da görüleceği üzere $N \times N$ boyutlu Fock matrisi F , $3d$ bölümü F_{3d} , ev sahibi bölümü F_0 ve hibridizasyon bölümü M ile onun transpozununun M^T olduğu bölümden oluşmaktadır. Burada, Fock matrisi ev sahibi bölümü F_0 NAO baz seti türünden ortogonal değildir. F_0 'ın diagonalizasyonu ile ev sahibi orbitallerin enerji seviyeleri ε_m ve bu seviyelerin öz durumları $|u_m\rangle$ elde edilir. Daha sonra, ev sahibi orbitaller ile geçiş metali $3d$ NAO'ları $|\tilde{\phi}_{dv}\rangle$ arasındaki hibridizasyon terimleri V_{mv} hesaplanır. Ortogonal ev sahibi orbitallerini ve geçiş metali $3d$ NAO'ların oluşturduğu Fock matrisi F' Şekil (2.1(b))'de gösterilmiştir. Tek-elektron Anderson Hamiltoniyeni parametreleri F' 'den elde edilir. Bu etkin model için safsızlık enerji seviyeleri ε_{dv} , F_{3d} matrisinin diagonal elemanlarıdır. F_{3d} matrisinin diagonal olmayan elemanları diagonal elemanlarına göre oldukça küçük oldukları için hesaba katılmamışlardır.

2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teoremi metodu

Yoğunluk fonksiyoneli teoreminde (DFT), dalga fonksiyonu $\psi_n(\mathbf{r})$

$$F(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

denklemleri ile elde edilir. Burada, Kohn-Sham operatörü (Kohn, 1965)

$$F(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \quad (2.35)$$

denklemleri ile tanımlanır. Burada E_n moleküler orbital enerjilerini göstermektedir. Moleküler orbitaller ψ_n , N tane olan atomik orbitaller cinsinden

$$|\psi_n\rangle = \sum_i^N C_{ni} |\phi_i\rangle, \quad (2.36)$$

denklemleri ile elde edilirler. Burada, C_{ni} , katsayı matrisi \mathbf{C} 'nin elemanlarını göstermektedir. Denklem (2.36)'nın denklem (2.34)'de yerine koyulmasıyla $\mathbf{CF} = \mathbf{ECS}$ şeklinde yazılan Roothan denklemi elde edilir. Burada, Kohn-Sham matrisinin \mathbf{F} elemanları

$$F_{ij} = \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

denklemleri ile tanımlanır. Örtüşme matrisi \mathbf{S} 'nin elemanları $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ ile tanımlanır. Bu elemanların elde edilmesinde sonra etkin Anderson modeli parametrelerini hesaplanması için takip edilecek adımlar bölüm 2.1.3'teki adımlarla aynıdır.

2.3 İki-elektron integralleri

Bu bölümde, lokal Coulomb etkileşimi U , farklı orbital ve farklı spinlere sahip elektronlar arasındaki Coulomb etkileşim terimi U' ve Hund terimi J 'nin iki-elektron integralleri ile elde edildiği anlatılacaktır.

Herbir moleküler orbital (MO) ψ atomik orbitaller (AO) ϕ cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$|\psi\rangle = \sum_i \beta_{i'} |\phi_i\rangle \quad (2.38)$$

Bu denklemde, $\beta_{n\alpha}$ atomik orbitaller cinsinden moleküler orbital katsayılarıdır.

Atomik bazlar cinsinden iki-elektron integralleri

$$\langle \psi_{i'} \psi_{j'} | \psi_{k'} \psi_{\ell'} \rangle = \sum_i^N \beta_{i'} \left(\sum_j^N \beta_{j'} \left(\sum_k^N \beta_{k'} \left(\sum_{\ell}^N \beta_{\ell'} \langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_{\ell} \rangle \right) \right) \right) \quad (2.39)$$

denklemleri ile gösterilir. Burada, N baz sayısını, $\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_{\ell} \rangle$ terimi de kimyacıların gösterimi ile aşağıdaki denklemle yazılır:

$$\begin{aligned} U_{ijkl} &= \langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_{\ell} \rangle \\ &= \int \int \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_1) \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \phi_k(\mathbf{r}_2) \phi_{\ell}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (2.40)$$

Kimyacıların gösteriminde çift-elektron integrallerinin simetrisi $(ij|kl) = (ij|\ell k) = (ji|k\ell) = (ji|\ell k) = (kl|ij) = (\ell k|ij) = (kl|ji) = (\ell k|ji) = (\ell k|ij)$.

Bu notasyonda, d orbitalleri için sadece 3 tane bağımsız Coulomb integrali vardır:

$$\begin{aligned} U_{iiii} &= \langle ii|ii \rangle \\ &= \int \int \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1)\left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right)\phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_i(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} U'_{iijj} &= \langle ii|jj \rangle \\ &= \int \int \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1)\left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right)\phi_j(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} J_{ijij} &= \langle ij|ij \rangle \\ &= \int \int \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_1)\left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right)\phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (2.43)$$

2.3.1 Doğal atomik orbitaller cinsinden iki-elektron integralleri

Her bir doğal atomik orbital (NAO) $\tilde{\phi}$ AO'lar cinsinden aşağıdaki gibi yazılır:

$$|\tilde{\phi}_i\rangle = \sum_i \tilde{\beta}_{i' i} |\phi_i\rangle \quad (2.44)$$

Bu denklemde, $\tilde{\beta}_{i' i}$ AO'lar cinsinden NAO katsayılarını temsil eder. İki-elektron integralleri

$$\langle \tilde{\phi}_\nu \tilde{\phi}_{\nu'} | \tilde{\phi}_\nu \tilde{\phi}_{\nu'} \rangle = \sum_i \tilde{\beta}_{\nu i} \left(\sum_j \tilde{\beta}_{\nu' j} \left(\sum_k \tilde{\beta}_{\nu k} \left(\sum_\ell \tilde{\beta}_{\nu' \ell} \langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_\ell \rangle \right) \right) \right) \quad (2.45)$$

denklemleri ile NAO'lar cinsinden yazılır. Denklem (2.40), $\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_\ell \rangle$ terimi elde edilmişti ve bu terim kullanılarak

$$\tilde{U}_{\nu\nu'} = \langle \tilde{\phi}_\nu \tilde{\phi}_{\nu'} | \tilde{\phi}_\nu \tilde{\phi}_{\nu'} \rangle = \sum_{i,j,k,\ell} \tilde{\beta}_{\nu i} \tilde{\beta}_{\nu' j} \tilde{\beta}_{\nu k} \tilde{\beta}_{\nu' \ell} U_{ijkl} . \quad (2.46)$$

denklemleri elde edilir. NAO'lar cinsinden U terimi de

$$\tilde{U}_{\nu\nu} = \langle \tilde{\phi}_\nu \tilde{\phi}_\nu | \tilde{\phi}_\nu \tilde{\phi}_\nu \rangle = \sum_{i,j,k,\ell} \tilde{\beta}_{\nu i} \tilde{\beta}_{\nu j} \tilde{\beta}_{\nu k} \tilde{\beta}_{\nu \ell} U_{ijkl} . \quad (2.47)$$

denklemleri ile gösterilir.

2.4 Yoğunluk fonksiyoneli teoremi ile Hartree-Fock yönteminin farkı

Hartree-Fock (HF) metodu, klasik Coulomb potansiyelini ve yerel olmayan değiş-tokuş potansiyelini içeren ortalama alan potansiyeli etkisi altında etkileşmeyen elektronları tanımlamaktadır. Ayrıca HF metodu değiş-tokuş potansiyelinin katkısı azdır ve korelasyon katkısı yoktur. Hartree-Fock metodunda,

çok elektron problemi öz-uyumlu alan kullanılarak tek elektron problemine indirgenmiştir. Aşağıdaki Hartree-Fock denklemi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{iyon}(\mathbf{r}) + \sum_m \int d^3r' \frac{|\psi_m(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \psi_n(\mathbf{r}) - \sum_m \int d^3r' \frac{\psi_m^*(\mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_m(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.48)$$

ile ifade edilir. Burada, ilk terim elektronun kinetik enerjisi, ikinci terim elektronun tüm iyonlarının oluşturduğu alandaki potansiyel enerjisi, son iki terim ise klasik Coulomb potansiyeli olan Hartree ve yerel olmayan değiş-tokuş potansiyeli olan Fock katkısını oluşturmaktadır.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde (DFT), Hartree-Fock denkleminin son terimi olan yerel olmayan değiş-tokuş potansiyeli yerine yerel olan değiş-tokuş korelasyon potansiyeli katkısı yer almaktadır. Bu katkı seçilen enerji fonksiyoneli (BP86, B3LYP, ...) hesabına göre değişkenlik göstermektedir. DFT metodu, çok elektronlu dalga fonksiyonunu göz önünde bulundurur ve

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (2.49)$$

bu denklemde dalga fonksiyonları ile elde edilen elektron yoğunluğunu $\rho(\mathbf{r})$ kullanarak çok elektron sistemlerinin özelliklerini incelemektedir. DFT metodunun genel denklemi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{iyon}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \right) \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemin son terimi V_{xc} değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir. Bu terim, HF metodunda bulunmayıp sadece DFT metodunda bulunmaktadır. V_{xc} değiş-tokuş korelasyon potansiyeli

$$V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.51)$$

şeklinde fonksiyonel bir türev olarak yazılmaktadır. DFT metodunda bulunan enerji terimleri elektron yoğunluğunun fonksiyoneli türünden ifade edilmektedir. Bu denklemdeki E_{xc} terimi de ρ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak tanımlanır ve $E_{xc} = E_x + E_c$ böyle iki ayrı toplam şeklinde yazılabilmektedir. Burada E_x değiş-tokuş enerjisi, aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi iken E_c korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu iki ayrı enerjileri DFT metodunda yerel yoğunluk yaklaşımı ve gradyant fonksiyonelleri olarak ayrı ayrı ele alınabilmektedir. DFT metodunda değiş-tokuş ve korelasyon enerji terimlerinin hesaplanmasında farklı yaklaşımlar vardır. Bu yaklaşımlar sadece elektron yoğunluğunun katkısı değil aynı zamanda elektron yoğunluğunun gradyenti eklenerek değişik yaklaşımlar geliştirilmiştir. DFT metodunda, yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY), genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGY) ve bu yaklaşımların belli oranlarda kullanılarak hibrid enerji fonksiyonelleri yer almaktadır. Biz hesaplarımızda YFT metodu için BP86 enerji fonksiyoneli kullandık. BP86 enerji fonksiyoneli, "Becke 1988" (Becke, 1988) değiş-tokuş fonksiyoneli ve "Perdew 1986" (Perdew, 1986) korelasyon fonksiyoneli kullanılmaktadır. BP86 enerji fonksiyoneli

$$E_{xc}^{BP86} = E_x^{B88} + E_c^{P86}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu enerji fonksiyoneli, genelleştirilmiş gradyant yaklaşımına (GGY) dayanmaktadır. Sonuç olarak, YFT metodunda yer alan bu ekstra korelasyon katkısından dolayı CNCbl molekülü için YFT metodu sonucu çıkan yasak enerji aralığı Hartree-Fock metoduna göre daha az çıkmıştır.

Bölüm 3

Orbitaller-arası Coulomb etkileşimlerini içeren Anderson modeli için kuantum Monte Carlo yöntemi

Daha önceki projemizde kullandığımız Hirsch-Fye QMC algoritmasında sadece orbital içi Coulomb etkileşimi U hesaba katılmıştı. Bu proje kapsamında, orbitaller-arası Coulomb etkileşim terimleri olan U' ve $(U' - J)$ 'yi içeren Hirsch-Fye QMC algoritması geliştirilmiş ve detaylı olarak bu bölümde anlatılmıştır.

Öncelikle, çok orbital Anderson Hamiltoniyeni etkileşim olmayan ve etkileşim olan kısımlar olarak ikiye ayrılmıştır. Ev-sahibi ve safsızlık orbitalleri arasındaki hibridizasyonun açık ve Hubbard-Stratonovich (HS) alanlarının sıfır olduğu Green fonksiyonları etkileşim olmayan Hamiltoniyen kullanılarak hesaplanmıştır. Daha sonra, etkileşim Hamiltoniyeni'ndeki U , U' ve $U' - J$ terimleri için Hubbard-Stratonovich dönüşümleri yapılmıştır. Hem hibridizasyonun hem de HS alanlarının sıfıra eşit olmadığı Green fonksiyonları hesaplanmıştır. Tek noktada spin değişimleri ile yeni Green fonksiyonları elde edilmiştir. Burada spin değişimleri R_σ ile orantılı bir olasılık ile kabul edilir ya da edilmez. U , U' ve $U' - J$ terimleri için R_σ hesaplanmış ve yeni Green fonksiyonlarının denklemleri ispatlanmıştır. Bu bölümün taslağı şu şekildedir:

İlk öncelikle, algoritma kısaca özetlenecek ve önemli adımlar belirtilecektir. Daha sonra, orbitaller arası Coulomb etkileşim terimi içeren çok orbital Anderson Hamiltoniyeni gösterilecek ve bu Hamiltoniyen etkileşim olan (H_0) ve olmayan (H_1) şeklinde iki kısma ayrılacaktır.

Safsızlık Green fonksiyonları $G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n)$ hibridizasyonun (V_{hyb}) sıfır olmadığı ve HS alanlarının sıfır olduğu durum için $G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n)$ ve T kullanılarak hesaplanacaktır. Burada, $G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n)$ hem hibridizasyonun hem de HS alanlarının sıfır olduğu durum için kullanılan Green fonksiyonlarını göstermektedir. T ise U , U' ve $U' - J$ terimlerini içeren ve H_0 'da kullanılan bir terimdir. Bu terimin detaylı ispatı bu bölümde anlatılacaktır.

Daha sonra, U , U' ve $U' - J$ terimleri için Hubbard-Stratonovich dönüşümleri yapılacaktır. Bu dönüşümlerin ardından, H_1 'in üsteli W^U , $W^{U'}$ ve $W^{U'-J}$ kullanılarak tekrar yazılacaktır.

$G_{\nu\nu'}^\sigma(l, l')$ Green fonksiyonları $G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n)$ ve W kullanılarak hesaplanacaktır. $G_{\nu\nu'}^\sigma(l, l')$ hibridizasyonun ve HS alanlarının sıfır olmadığı ilk Green fonksiyonlarıdır. W ise W^U , $W^{U'}$ ve $W^{U'-J}$ terimlerini içermektedir.

Daha sonra, R_σ tanımlanacaktır. Bu terim, spin değişimlerinin kabulünde ve yeni Green fonksiyonlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. Bu bölümün başında, R_σ için genel bir ispat verilecektir. Ardından, U , U' ve $U' - J$ için, R_σ hesaplanacaktır. Son olarak, bu hesaplarda kullanılacak olan $((W_{\nu\sigma}(l))' - (W_{\nu\sigma}(l)))$ ve A^σ terimleri açıklanacaktır.

Son kısımda, yeni Green fonksiyonları üç etkileşim terimi için elde edilecektir.

3.1 Algoritmanın Şematik Gösterimi

Hirsch-Fye kuantum Monte Carlo (HFKMC) algoritmasının orbitaller arası Coulomb etkileşimlerini hesaba katılmasıyla yapılacak değişikliklerin detaylı bir şekilde açıklanmasından önce, bu bölümde algoritmanın şematik bir gösterimi verilmiştir.

HFKMC algoritması Anderson modeli için nümerik olarak tam bir çözücüdür. Bu algoritmanın önemli adımları Trotter yaklaşımı ve Hubbard-Stratonovich dönüşümüdür.

Orbitaller arası Coulomb etkileşimlerini içeren Anderson Hamiltoniyeni

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{m\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{\nu,\sigma} (\varepsilon_\nu - \mu) n_{\nu\sigma} \\
&+ \sum_m \sum_{\nu,\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + h.c.) \\
&+ \sum_\nu U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} \\
&+ \sum_{\nu>\nu'} [U' n_{\nu\sigma} n_{\nu'-\sigma} + (U' - J) n_{\nu\sigma} n_{\nu'\sigma}]
\end{aligned} \tag{3.1}$$

şeklinde yazılır. Burada, m indeksi ev-sahibi orbitallerini, ν indeksi safsızlık d orbitallerini, σ elektron spin durumlarını, ε_m ev-sahibi elektronlarının öz değerlerini, μ kimyasal potansiyeli, $c_{m\sigma}^\dagger$ ($c_{m\sigma}$) ev-sahibi elektronlar için yaratma (yok etme) operatörlerini, $V_{m\nu}$ ev-sahibi ile safsızlık orbitalleri arasındaki hibridizasyon terimini, $d_{\nu\sigma}$ ($d_{\nu\sigma}^\dagger$) safsızlık elektronları için yok etme (yaratma) operatörünü, ε_ν safsızlık elektronları öz değerlerini, $n_{\nu\uparrow}$ ve $n_{\nu\downarrow}$ safsızlık elektronları sayı operatörünü, U safsızlık elektronları arasındaki Coulomb etkileşmelerini göstermektedir. U' terimi farklı d orbitallerinde bulunan ve farklı spinlere sahip elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimlerini, $(U' - J)$ terimi ise farklı d orbitallerinde bulunan ve aynı spinlere sahip elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimlerini göstermektedir.

Gerçek uzaydaki d orbitallerinin simetrisinden kaynaklı, U , U' ve $(U' - J)$ terimleri arasındaki ilişki

$$U = U' + 2J \tag{3.2}$$

şeklinde dir. Bu sistemin bölüşüm işlevi

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}. \tag{3.3}$$

Nümerik hesaplar için sanal zaman aralığı $[0, \beta]$, L tane zaman dilimlerine

$$\begin{aligned}\tau_l &= l\Delta\tau \quad (l = 1, \dots, L) \\ \Delta\tau &= \beta/L,\end{aligned}\tag{3.4}$$

denklemleri ile bölünür. Trotter yaklaşımı ile bölüşüm işlevi

$$Z = Tr \prod_{l=1}^L e^{-\Delta\tau(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)} \cong Tr \prod_{l=1}^L e^{-\Delta\tau\hat{H}_0} e^{-\Delta\tau\hat{H}_1} + O(\Delta\tau^2)\tag{3.5}$$

şeklini alır. Bu yaklaşım HFKMC algoritmasında kullanılan tek yaklaşımdır. Denklem (3.5) Anderson Hamiltoniyeni'nin iki kısmı olan etkileşim olmayan \hat{H}_0 ve etkileşim olan \hat{H}_1 Hamiltoniyenleri'ni göstermektedir ve bunlar

$$\begin{aligned}H_0 &= \sum_{m,\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{m,\nu} \sum_{\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + h.c.) + \sum_{\nu,\sigma} (\varepsilon_\nu - \mu) n_{\nu,\sigma} \\ &+ \sum_{\nu} \frac{U}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}) + \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} \left[\frac{U'}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'-\sigma}) + \frac{U' - J}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'\sigma}) \right]\end{aligned}\tag{3.6}$$

ve

$$\begin{aligned}H_1 &= \sum_{\nu} \left[U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}) \right] + \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} \left[U' n_{\nu,\sigma} n_{\nu'-\sigma} - \frac{U'}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'-\sigma}) \right] \\ &+ \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} \left[(U' - J) n_{\nu,\sigma} n_{\nu'\sigma} - \frac{U' - J}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'\sigma}) \right]\end{aligned}\tag{3.7}$$

eşittir. İkinci önemli adım Hubbard-Stratonovich dönüşümüdür. Hubbard-Stratonovich dönüşümü ile etkileşen bir elektron sistemi etkileşmeyen bir elektron sistemine çevrilmektedir. Ayrık Hubbard-Stratonovich dönüşümü

$$\begin{aligned}e^{-\Delta\tau H_1} &= \exp \left\{ -\Delta\tau \left(\sum_{\nu} (U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow})) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu \neq \nu'}} \sum_{\sigma} \frac{1}{2} (U' n_{\nu,\sigma} n_{\nu'-\sigma} - \frac{U'}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'-\sigma})) \right) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} \left((U' - J) n_{\nu,\sigma} n_{\nu'\sigma} - \frac{U' - J}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'\sigma}) \right) \right\}\end{aligned}\tag{3.8}$$

şeklinde tanımlanır ve bu dönüşümle

$$\Rightarrow \exp\left\{-\Delta\tau H_1(l)\right\} = \frac{1}{2^{45}} \sum_{\{S_{\nu\nu',l,\sigma}=\pm 1\}} \exp\left\{\sum_{\nu=1}^5 \sum_{\sigma} \sigma \lambda_1 S_{\nu,l}^U n_{\nu\sigma} + \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu'\downarrow}) + \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' < \nu}}^5 \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} (n_{\nu,\sigma} - n_{\nu',\sigma})\right\} \quad (3.9)$$

elde edilir. Burada

$$\cosh(\lambda_1) = e^{\frac{1}{2}\Delta\tau U} \quad (3.10)$$

$$\cosh(\lambda_2) = e^{\frac{1}{2}\Delta\tau U'} \quad (3.11)$$

$$\cosh(\lambda_3) = e^{\frac{1}{2}\Delta\tau(U'-J)}. \quad (3.12)$$

HS alanları ile elektronlar rastgele spin dağılımları ile tanımlanan dalgacı bir alan içerisinde hareket ederler. Bu dağılımlar heat-bath ya da Metropolis Monte Carlo algoritmaları kullanılarak kabul edilirler. Daha sonra da Green fonksiyonları hesaplanır. Bu Green fonksiyonları

$$\begin{aligned} G_{\nu\nu'}^{\sigma}(\tau) &= -\langle T_{\tau} d_{\nu\sigma}(\tau) d_{\nu'\sigma}^{\dagger}(0) \rangle \\ &= -\frac{1}{Z} Tr T_{\tau} d_{\nu\sigma}(\tau) d_{\nu'\sigma}^{\dagger}(0) e^{-\beta\hat{H}} \end{aligned} \quad (3.13)$$

denklemleri ile tanımlanırlar. HFKMC algoritmasında Green fonksiyonları pozitif işarete sahiptirler ve bu dikkat edilmesi gereken bir noktadır.

$$\begin{aligned} G_{\nu\nu'}^{\sigma}(\tau) &= +\langle T_{\tau} d_{\nu\sigma}(\tau) d_{\nu'\sigma}^{\dagger}(0) \rangle \\ &= +\frac{1}{Z} Tr T_{\tau} d_{\nu\sigma}(\tau) d_{\nu'\sigma}^{\dagger}(0) e^{-\beta\hat{H}}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

HFKMC algoritmasının anahtar adımları:

- Trotter yaklaşımı.
- Hubbard-Stratonovich dönüşümü.
- Green fonksiyonlarının hesaplanması.
- Ölçümler için Monte Carlo adımları.

HFKMC algoritması için akış şeması:

- $V_{hyb} \neq 0$ ve HS alanları = 0 için $G_{\nu\nu'}^0(l_1, l_2)$ Green fonksiyonlarının hesaplanması.
- Rastgele sayı üretici ile başlangıç HS alanının seçilmesi.
- $V_{hyb} \neq 0$ ve HS alanları $\neq 0$ için $G_{\nu\nu'}(l_1, l_2)$ Green fonksiyonlarının hesaplanması.
- Heat-bath Monte Carlo algoritması kullanılarak spin değişimlerini yapılması.
- Dyson denklemi kullanılarak yeni Green fonksiyonlarının hesaplanması.

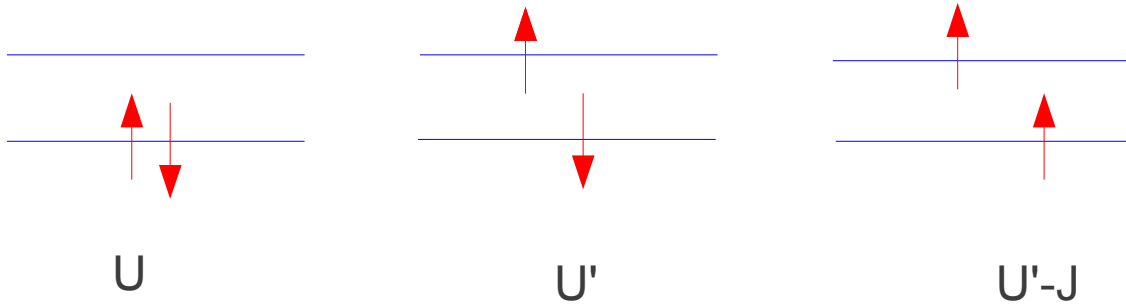
Şimdi algoritmayı bütün detaylarıyla ele alalım.

3.2 Orbitaler arası Coulomb etkileşimlerini içeren çok orbital Anderson Hamiltoniyeni

Orbitaler arası Coulomb etkileşim terimini içeren çok orbital Anderson Hamiltoniyeni

$$H = \sum_{m,\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{m,\nu} \sum_{\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + h.c.) + \sum_{\nu,\sigma} (\varepsilon_\nu - \mu) n_{\nu,\sigma} + \sum_{\nu} U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} + \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} [U' n_{\nu,\sigma} n_{\nu'-\sigma} + (U' - J) n_{\nu,\sigma} n_{\nu'\sigma}]. \quad (3.15)$$

U : aynı d orbitalinde bulunan ve farklı spinlere sahip elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimi ,
 U' : farklı d orbitalinde bulunan ve farklı spinlere sahip elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimi ,
 $(U' - J)$: farklı d orbitalinde bulunan ve aynı spinlere sahip elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimi .



Şekil 3.1: Soldaki resim orbital içi Coulomb etkileşimlerini göstermektedir. Ortadaki ve sağdaki resim orbitaler arası Coulomb etkileşimlerini göstermektedir.

Anderson Hamiltoniyeni H_0 ve H_1 olmak üzere iki kısma ayrılır:

$$H \equiv H_0 + H_1, \quad (3.16)$$

burada

$$H_0 = \sum_{m,\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{m,\nu} \sum_{\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + h.c.) + \sum_{\nu,\sigma} (\varepsilon_\nu - \mu) n_{\nu,\sigma} + \sum_{\nu} \frac{U}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}) + \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} \left[\frac{U'}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'-\sigma}) + \frac{U' - J}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'\sigma}) \right]$$

(3.17)

ve

$$H_1 = \sum_{\nu} \left[U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}) \right] + \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} \left[U' n_{\nu,\sigma} n_{\nu'-\sigma} - \frac{U'}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'-\sigma}) \right] + \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} \left[(U' - J) n_{\nu,\sigma} n_{\nu'\sigma} - \frac{U' - J}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'\sigma}) \right].$$

(3.18)

3.3 $G_{\nu\nu'}^0$ Green fonksiyonun ispatı

Bu bölümde, $G_{\nu\nu'}^0$ safsızlık Green fonksiyonları hesaplanmaktadır. Bu Green fonksiyonları için $V_{hyb} \neq 0$ ve HS alanları $S_{\nu\nu',l} = 0$ 'dır.

Bu bölümde hesaplanacaklar şunlardır:

- İlk önce, $G_{\nu\nu'}^0$ Green fonksiyonları $G_{\nu\nu'}^{00}$ kullanılarak ispatlanacaktır. $G_{\nu\nu'}^{00}$, $V_{hyb} = 0$ ve $S_{\nu\nu',l} = 0$ olduğu Green fonksiyonlarını gösterir.
- Daha sonra, $G_{\nu\nu'}^0$ Green fonksiyonu, H_{00} ve T kullanılarak hesaplanacaktır. Burada, H_{00} hibridizasyon ve etkileşim terimi içermeyen Hamiltoniyen'dir ve T , U , U' ve $U' - J$ terimlerini içermektedir.
- Son olarak, T 'nin ispatı yapılacaktır.

3.3.1 G^0 Green fonksiyonun G^{00} kullanılarak elde edilmesi

$G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n)$ Green fonksiyonu H_0 'dan elde edilir ve H_0 'nun denklemi

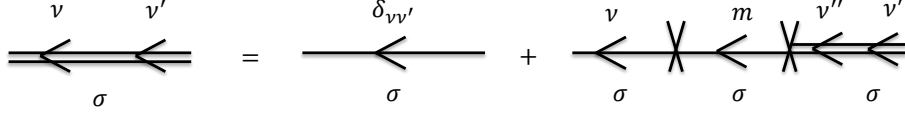
$$H_0 = \sum_{m,\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{m,\nu} \sum_{\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + h.c.) + \sum_{\nu,\sigma} ((\varepsilon_\nu - \mu) + T) n_{\nu,\sigma},$$

(3.19)

burada

$$T = \frac{U}{2} + 2U' + 2(U' - J). \quad (3.20)$$

Şimdi Feynman diagramlarını kullanarak $G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n)$ elde edelim:



$$\Rightarrow G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n) = G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n) + \sum_{\nu''} \sum_{\nu'''} G_{\nu\nu''}^{00}(i\omega_n) \sum_m \sum_{m'} V_{\nu''m} G_{mm'}^{00}(i\omega_n) V_{m'\nu'''} G_{\nu'''\nu'}^0(i\omega_n) \quad (3.21)$$

Feynman diagramında, çift çizgiler $G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n)$, tek çizgiler $G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n)$ ve $G_{mm'}^{00}(i\omega_n)$, ve çarpı işaretleri ev sahibi ve safsızlık orbitalleri arasındaki hibridizasyon terimini göstermektedir. Burada, $G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n)$ ve $G_{mm'}^{00}(i\omega_n)$, $V_{hyb} = 0$ ve $S_{\nu\nu',l} = 0$ Green fonksiyonlarıdır. Bunlar H_{00} Hamiltoniyeni'nden hesaplanır:

$$H_{00} = \sum_{m,\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{\nu,\sigma} (\varepsilon_\nu - \mu) n_{\nu,\sigma} + \sum_{\nu,\sigma} T n_{\nu,\sigma}, \quad (3.22)$$

burada

$$T = \frac{U}{2} + 2U' + 2(U' - J). \quad (3.23)$$

$G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n)$ ve $G_{mm'}^{00}(i\omega_n)$ Green fonksiyonları

$$G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n) = \frac{\delta_{\nu\nu'}}{i\omega_n - (\varepsilon_\nu - \mu + T)} \quad (3.24)$$

ve

$$G_{mm'}^{00}(i\omega_n) = \frac{\delta_{mm'}}{i\omega_n - (\varepsilon_m - \mu)} \quad (3.25)$$

denklemleri ile tanımlanır. Bu Green fonksiyonları Denklem (3.21)'deki yerlerine koyulurlarsa

$$G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n) = G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n) + \sum_{\nu''} \sum_{\nu'''} \frac{\delta_{\nu\nu''}}{i\omega_n - (\varepsilon_{\nu} - \mu + T)} \sum_m \sum_{m'} V_{\nu'' m} \frac{\delta_{mm'}}{i\omega_n - (\varepsilon_m - \mu)} V_{m' \nu'''} G_{\nu'' \nu'}^0(i\omega_n) \quad (3.26)$$

elde edilir. Toplam ve delta fonksiyonu kaldırılarak tekrar yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir:

$$G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n) = G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n) + \sum_{\nu'''} \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_{\nu} - \mu + T)} \sum_m V_{\nu m} \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_m - \mu)} V_{m \nu'''} G_{\nu'' \nu'}^0(i\omega_n). \quad (3.27)$$

Burada, öz enerji

$$F_{\nu\nu'''}(i\omega_n) \equiv \sum_m V_{\nu m} \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_m - \mu)} V_{m \nu'''} \quad (3.28)$$

ile tanımlanır. Böylece, denklem

$$G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n) = G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n) + \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_{\nu} - \mu + T)} \sum_{\nu'''} F_{\nu\nu'''}(i\omega_n) G_{\nu'' \nu'}^0(i\omega_n). \quad (3.29)$$

Sağ taraftaki ikinci denklem sol tarafa alındığı zaman

$$G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n) - \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_{\nu} - \mu + T)} \sum_{\nu'''} F_{\nu\nu'''}(i\omega_n) G_{\nu'' \nu'}^0(i\omega_n) = G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n) \quad (3.30)$$

elde edilir ve

$$\sum_{\nu'''} \left(\delta_{\nu\nu'''} - \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_{\nu} - \mu + T)} F_{\nu\nu'''}(i\omega_n) \right) G_{\nu'' \nu'}^0(i\omega_n) = G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n). \quad (3.31)$$

Eğer

$$T_{\nu\nu'''}(i\omega_n) \equiv \delta_{\nu\nu'''} - \frac{1}{i\omega_n - (\varepsilon_{\nu} - \mu + T)} F_{\nu\nu'''}(i\omega_n) \quad (3.32)$$

tanımlanırsa denklemin yeni hali

$$\sum_{\nu'''} (\tilde{T}(i\omega_n))_{\nu\nu'''} (\tilde{G}^0(i\omega_n))_{\nu'''\nu'} = (\tilde{G}^{00}(i\omega_n))_{\nu\nu'} \quad (3.33)$$

olur ve $G_{\nu\nu'}^0(i\omega_n)$ Green fonksiyonu

$$(\tilde{G}^0(i\omega_n))_{\nu\nu'} = \sum_{\nu'''} (\tilde{T}^{-1}(i\omega_n))_{\nu\nu'''} (\tilde{G}^{00}(i\omega_n))_{\nu'''\nu'} \quad (3.34)$$

kullanılarak hesaplanır. $G_{\nu'''\nu'}^{00}(i\omega_n)$ yukarıdaki denkleme koyulursa

$$(\tilde{G}^0(i\omega_n))_{\nu\nu'} = \sum_{\nu'''} (\tilde{T}^{-1}(i\omega_n))_{\nu\nu'''} \frac{\delta_{\nu'''\nu'}}{i\omega_n - (\varepsilon_{\nu'''} - \mu + T)}. \quad (3.35)$$

$$\Rightarrow (\tilde{G}^0(i\omega_n))_{\nu\nu'} = \frac{(\tilde{T}^{-1}(i\omega_n))_{\nu\nu'}}{i\omega_n - (\varepsilon_{\nu'} - \mu + T)}. \quad (3.36)$$

3.3.2 $G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n)$ Green fonksiyonun H_{00} ve T kullanılarak elde edilmesi

H_{00} Hamiltoniye'ni V_{hyb} terimi içermez ve

$$H_{00} = \sum_{m,\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{\nu,\sigma} (\varepsilon_\nu - \mu) n_{\nu,\sigma} + \sum_{\nu,\sigma} T n_{\nu,\sigma} \quad (3.37)$$

şeklinde tanımlanır. Burada

$$T = \frac{U}{2} + 2U' + 2(U' - J). \quad (3.38)$$

H_{00} kullanılarak $G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n)$ Green fonksiyonu yazılırsa

$$G_{\nu\nu'}^{00}(i\omega_n) = \frac{\delta_{\nu\nu'}}{i\omega_n - (\varepsilon_\nu - \mu + T)} \quad (3.39)$$

elde edilir. Bu Green fonksiyonu $V_{hyb} = 0$ ve $S_{\nu\nu',l} = 0$ safsızlık Green fonksiyonudur. Aynı durum için ev sahibi Green fonksiyonu

$$G_{mm'}^{00}(i\omega_n) = \frac{\delta_{mm'}}{i\omega_n - (\varepsilon_m - \mu)} \quad (3.40)$$

şeklinde tanımlanır.

3.3.3 T 'nin ispatı

H_0 Hamiltoniyeni

$$H_0 = \sum_{m,\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{m,\nu} \sum_{\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + h.c.) + \sum_{\nu,\sigma} (\varepsilon_\nu - \mu) n_{\nu,\sigma} + \sum_{\nu} \frac{U}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}) + \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} \left[\frac{U'}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'-\sigma}) + \frac{U' - J}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'\sigma}) \right]. \quad (3.41)$$

Bu Hamiltoniyeni $\sum_{\nu,\sigma} T n_{\nu,\sigma}$ terimini kullanarak yazmak istiyoruz. Burada T , U , U' ve $U' - J$ terimlerini içermektedir.

$$\sum_{\nu,\sigma} T n_{\nu,\sigma} = \sum_{\nu,\sigma} (T^U + T^{U'} + T^{U'-J}) n_{\nu,\sigma}. \quad (3.42)$$

Şimdi, T^U , $T^{U'}$ ve $T^{U'-J}$ hesaplayalım.

T^U 'nin hesaplanması

H_0 'ın içinde

$$\sum_{\nu,\sigma} = \frac{U}{2} n_{\nu,\sigma} \quad (3.43)$$

terimi bulunmaktadır. O zaman

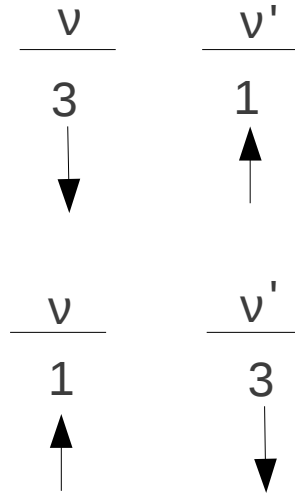
$$T^U = \frac{U}{2}. \quad (3.44)$$

$T^{U'}$ 'in hesaplanması

Çok orbitali Anderson Hamiltoniyeni

$$H = \sum_{m,\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{m,\nu} \sum_{\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + h.c.) + \sum_{\nu,\sigma} (\varepsilon_\nu - \mu) n_{\nu,\sigma} + \sum_{\nu} U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} + \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} [U' n_{\nu,\sigma} n_{\nu',-\sigma} + (U' - J) n_{\nu,\sigma} n_{\nu',\sigma}]. \quad (3.45)$$

Bu Hamiltoniyen'in içindeki $\nu > \nu'$ koşulu $\nu \neq \nu'$ olarak değiştirilirse, Şekil 3.1'de gösterilen terimler elde edilir.



Şekil 3.2: Safsızlık orbitalleri 1 ve 3 için (U') terimi ile görülen orbitaller arası etkileşimler.

$[n_{\nu,\sigma}, n_{\nu',-\sigma}] = 0$ komütasyonundan dolayı

$$U' \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} n_{\nu,\sigma} n_{\nu',-\sigma} \longrightarrow \frac{U'}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu \neq \nu'}} n_{\nu,\sigma} n_{\nu',-\sigma}. \quad (3.46)$$

Bu terim

$$\frac{U'}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu \neq \nu'}} n_{\nu,\sigma} n_{\nu',-\sigma} = \frac{U'}{2} \left(\sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu \neq \nu'}} [n_{\nu,\sigma} n_{\nu',-\sigma} - \frac{1}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu',-\sigma})] + \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu \neq \nu'}} \frac{1}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu',-\sigma}) \right) \quad (3.47)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, sağdaki ilk kısım H_1 'e giderken sağdaki ikinci kısım H_0 'a gider. H_0 tekrar yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\begin{aligned}
H_0 \longrightarrow \tilde{H}_0 = & \sum_{m,\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{m,\nu} \sum_{\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + h.c.) + \sum_{\nu,\sigma} (\varepsilon_\nu - \mu) n_{\nu,\sigma} \\
& + \sum_{\nu} \frac{U'}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu \neq \nu'}} \sum_{\sigma} \frac{U'}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'-\sigma}) \\
& + \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \frac{U' - J}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'\sigma}). \tag{3.48}
\end{aligned}$$

Burada,

$$\begin{aligned}
\frac{U'}{4} \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu \neq \nu'}} \sum_{\sigma} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu'-\sigma}) &= \frac{U'}{4} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \left[\left(\sum_{\sigma} n_{\nu,\sigma} \right) + \left(\sum_{\sigma} n_{\nu',-\sigma} \right) \right] \\
&= \frac{U'}{4} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \left(\sum_{\sigma} n_{\nu,\sigma} \right) + \frac{U'}{4} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \left(\sum_{\sigma} n_{\nu',-\sigma} \right). \tag{3.49}
\end{aligned}$$

4 terim oluşturur

İkinci terim

$$\frac{U'}{4} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \left(\sum_{\sigma} n_{\nu',-\sigma} \right) = \frac{U'}{4} \sum_{\nu'=1}^5 \sum_{\substack{\nu=1 \\ \nu \neq \nu'}}^5 \left(\sum_{\sigma} n_{\nu',-\sigma} \right) \tag{3.50}$$

4 terim oluşturur

olarak yazılır. O zaman,

$$\frac{U'}{4} \sum_{\nu=1}^5 4 \left(\sum_{\sigma} n_{\nu,\sigma} \right) + \frac{U'}{4} \sum_{\nu'=1}^5 4 \left(\sum_{\sigma} n_{\nu',-\sigma} \right) = 2U' \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\sigma} n_{\nu,\sigma}. \tag{3.51}$$

Buradan, $T^{U'}$ aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$\boxed{\sum_{\sigma} \sum_{\nu=1}^5 T^{U'} n_{\nu,\sigma} = \sum_{\sigma} \sum_{\nu=1}^5 2U' n_{\nu,\sigma}.} \tag{3.52}$$

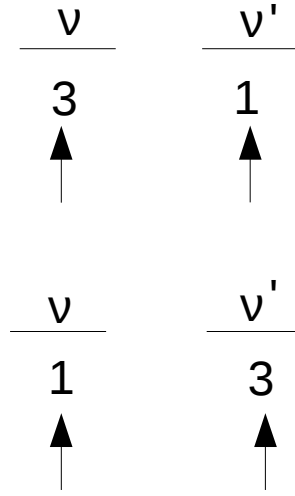
$$\Rightarrow T^{U'} = 2U'. \quad (3.53)$$

$T^{U'-J}$ 'nin hesaplanması

Çok orbital Anderson Hamiltoniyeni'nde $U' - J$ terimi

$$\sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} (U' - J) n_{\nu, \sigma} n_{\nu', \sigma} \quad (3.54)$$

şeklinde dir. Burada, $\nu > \nu'$ koşulu yerine $\nu \neq \nu'$ yazılırsa Şekil 3.2'deki terimler elde edilir.



Şekil 3.3: Safsızlık orbitalleri 1 ve 3 için $((U' - J))$ terimi ile görülen orbitaller arası etkileşimler.

$[n_{\nu, \sigma}, n_{\nu', \sigma}] = 0$ komütasyonundan dolayı

$$(U' - J) \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu > \nu'}} n_{\nu, \sigma} n_{\nu', \sigma} \rightarrow \frac{U' - J}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu \neq \nu'}} n_{\nu, \sigma} n_{\nu', \sigma} \quad (3.55)$$

elde edilir. Bu terim

$$\frac{U' - J}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu \neq \nu'}} n_{\nu, \sigma} n_{\nu', \sigma} = \frac{U' - J}{2} \left(\sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu \neq \nu'}} [n_{\nu, \sigma} n_{\nu', \sigma} - \frac{1}{2} (n_{\nu, \sigma} + n_{\nu', \sigma})] + \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu \neq \nu'}} \frac{1}{2} (n_{\nu, \sigma} + n_{\nu', \sigma}) \right). \quad (3.56)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, sağdaki ilk kısım H_1 'e giderken sağdaki ikinci kısım H_0 'a gider.

$$\begin{aligned}
\frac{U' - J}{2} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu \neq \nu'}} \sum_{\sigma} \frac{1}{2} (n_{\nu, \sigma} + n_{\nu', \sigma}) &= \frac{U' - J}{4} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \left[\left(\sum_{\sigma} n_{\nu, \sigma} \right) + \left(\sum_{\sigma} n_{\nu', \sigma} \right) \right] \\
&= \frac{U' - J}{4} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \left(\sum_{\sigma} n_{\nu, \sigma} \right) + \frac{U' - J}{4} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \left(\sum_{\sigma} n_{\nu', \sigma} \right).
\end{aligned} \tag{3.57}$$

İkinci terim

$$\frac{U' - J}{4} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \left(\sum_{\sigma} n_{\nu', \sigma} \right) = \frac{U' - J}{4} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \left(\sum_{\sigma} n_{\nu', \sigma} \right) \tag{3.58}$$

4 terim oluşturur

olarak yazılırsa

$$\frac{U' - J}{4} \sum_{\nu=1}^5 4 \left(\sum_{\sigma} n_{\nu, \sigma} \right) + \frac{U' - J}{4} \sum_{\nu=1}^5 4 \left(\sum_{\sigma} n_{\nu', \sigma} \right) = 2(U' - J) \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\sigma} n_{\nu, \sigma} \tag{3.59}$$

elde edilir. Buradan $T^{U'-J}$ aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\sum_{\sigma} \sum_{\nu=1}^5 T^{U'-J} n_{\nu, \sigma} = \sum_{\sigma} \sum_{\nu=1}^5 2(U' - J) n_{\nu, \sigma}. \tag{3.60}$$

$$\Rightarrow T^{U'-J} = 2(U' - J). \tag{3.61}$$

Şimdi H_0 Hamiltoniyeni'ni T terimlerini kullanarak son haliyle yazalım:

$$H_0 = \sum_{m, \sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} + \sum_{m, \nu} \sum_{\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^{\dagger} d_{\nu\sigma} + h.c.) + \sum_{\nu, \sigma} ((\varepsilon_{\nu} - \mu) + T) n_{\nu, \sigma}, \tag{3.62}$$

burada

$$T = T^U + T^{U'} + T^{U'-J}$$

$$= \frac{U}{2} + 2U' + 2(U' - J).$$

(3.63)

3.4 Hubbard-Stratonovich Dönüşümleri

Bu bölümde Hubbard-Stratonovich dönüşümü açıklanacaktır.

U , U' ve $U' - J$ terimleri hesaba katıldığı zaman nümerik çözümleri elde etmek zorlaşmaktadır. Bundan dolayı, çok orbital Anderson modelini çözmek için Trotter yaklaşımı ve Hubbard-Stratonovich dönüşümü kullanılmaktadır. Trotter yaklaşımı ile sanal zamanda serbestlik sağlanır. Hubbard-Stratonovich dönüşümü ile de etkileşen elektronlar birbirinden ayrılır ve Anderson Hamiltoniyeni'nin etkileşim kısmı bu şekilde yeniden yazılır.

Bu bölümün taslağı şu şekildedir:

- Hubbard-Stratonovich dönüşümü U , U' ve $U' - J$ terimleri için tanımlanır.
- Daha sonra, Hubbard-Stratonovich dönüşüm terimleri W^U , $W^{U'}$ ve $W^{U'-J}$ kullanılarak yazılır.
- Son olarak da W^U , $W^{U'}$ ve $W^{U'-J}$ ispatları yapılır.

Çok orbital Anderson Hamiltoniyeni

$$H = \sum_{m,\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{m,\nu} \sum_{\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + h.c.) + \sum_{\nu,\sigma} (\varepsilon_\nu - \mu) n_{\nu,\sigma}$$

$$+ \sum_{\nu} U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} + \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} [U' n_{\nu,\sigma} n_{\nu'-\sigma} + (U' - J) n_{\nu,\sigma} n_{\nu'\sigma}]. \quad (3.64)$$

$\nu > \nu'$ koşulu U' terimi için $\nu \neq \nu'$ şeklinde yazıldığı zaman H 'nin, H_0 ve H_1 kısımları

$$H_0 = \sum_{m,\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{m,\nu} \sum_{\sigma} V_{m\nu} (c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + h.c.) + \sum_{\nu,\sigma} ((\varepsilon_\nu - \mu) + T) n_{\nu,\sigma}, \quad (3.65)$$

burada

$$T = \frac{U}{2} + 2U' + 2(U' - J) \quad (3.66)$$

ve

$$H_1 = \sum_{\nu} \left[U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu \neq \nu'}} \sum_{\sigma} \left[U' n_{\nu, \sigma} n_{\nu' - \sigma} - \frac{U'}{2} (n_{\nu, \sigma} + n_{\nu' - \sigma}) \right] \\ + \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} \left[(U' - J) n_{\nu, \sigma} n_{\nu' \sigma} - \frac{U' - J}{2} (n_{\nu, \sigma} + n_{\nu' \sigma}) \right] \quad (3.67)$$

şeklinde yazılır. Bölüşüm işlevi Z

$$Z = Tr e^{-\beta \hat{H}} = Tr \prod_{l=1}^L e^{-\Delta\tau (H_0 + H_1)} \cong Tr \prod_{l=1}^L (e^{-\Delta\tau H_0} e^{-\Delta\tau H_1}), \quad (3.68)$$

Trotter yaklaşımı

burada $\beta = L \Delta\tau$. Şimdi $e^{\Delta\tau H_1}$ terimine bakalım:

$$e^{-\Delta\tau H_1} = \exp \left\{ -\Delta\tau \left(\sum_{\nu} (U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow})) \right) \right. \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu \neq \nu'}} \sum_{\sigma} (U' n_{\nu, \sigma} n_{\nu' - \sigma} - \frac{U'}{2} (n_{\nu, \sigma} + n_{\nu' - \sigma})) \\ \left. + \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} ((U' - J) n_{\nu, \sigma} n_{\nu' \sigma} - \frac{U' - J}{2} (n_{\nu, \sigma} + n_{\nu' \sigma})) \right\}. \quad (3.69)$$

$[n_{\nu, \sigma}, n_{\nu' - \sigma}] = 0$ komütasyonundan dolayı $e^{\Delta\tau H_1}$

$$e^{-\Delta\tau H_1} = \exp \left\{ -\Delta\tau \sum_{\nu} (U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow})) \right\} \\ \times \exp \left\{ -\Delta\tau \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu \neq \nu'}} \sum_{\sigma} \frac{1}{2} (U' n_{\nu, \sigma} n_{\nu' - \sigma} - \frac{U'}{2} (n_{\nu, \sigma} + n_{\nu' - \sigma})) \right\} \\ \times \exp \left\{ -\Delta\tau \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} ((U' - J) n_{\nu, \sigma} n_{\nu' \sigma} - \frac{U' - J}{2} (n_{\nu, \sigma} + n_{\nu' \sigma})) \right\} \quad (3.70)$$

şeklinde yazılır. Buradan $H_1^U(l)$, $H_1^{U'}(l)$ ve $H_1^{U'-J}(l)$ sabit bir l için tanımlanırsa:

$$H_1^U(l) = \sum_{\nu} (U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow})), \quad (3.71)$$

$$H_1^{U'}(l) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu \neq \nu'}} \sum_{\sigma} (U' n_{\nu, \sigma} n_{\nu' - \sigma} - \frac{U'}{2} (n_{\nu, \sigma} + n_{\nu' - \sigma})), \quad (3.72)$$

$$H_1^{U'-J}(l) = \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} ((U' - J) n_{\nu, \sigma} n_{\nu', \sigma} - \frac{U' - J}{2} (n_{\nu, \sigma} + n_{\nu', \sigma})). \quad (3.73)$$

O zaman

$$e^{-\Delta\tau H_1(l)} = e^{-\Delta\tau H_1^U(l)} e^{-\Delta\tau H_1^{U'}(l)} e^{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)}. \quad (3.74)$$

Şimdi bu terimler için ayrı ayrı Hubbard-Stratonovich dönüşümlerine bakalım.

3.4.1 U terimi için Hubbard-Stratonovich Dönüşümü

Denklem (3.70) ve (3.71)'den biliyoruz ki:

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^U(l)\right\} = \exp\left\{-\Delta\tau \sum_{\nu=1}^5 (U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}))\right\}. \quad (3.75)$$

ν toplamını açıkça yazarsak

$$\begin{aligned} \exp\left\{-\Delta\tau H_1^U(l)\right\} = \exp\left\{-\Delta\tau \left[(U n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{1\uparrow} + n_{1\downarrow})) + (U n_{2\uparrow} n_{2\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{2\uparrow} + n_{2\downarrow})) + \right. \right. \\ \left. \left. (U n_{3\uparrow} n_{3\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{3\uparrow} + n_{3\downarrow})) + (U n_{4\uparrow} n_{4\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{4\uparrow} + n_{4\downarrow})) + \right. \right. \\ \left. \left. (U n_{5\uparrow} n_{5\downarrow} - \frac{U}{2} (n_{5\uparrow} + n_{5\downarrow})) \right] \right\}. \quad (3.76) \end{aligned}$$

$[n_{\nu,\sigma}, n_{\nu,\sigma'}] = 0$ komütasyonundan dolayı (ekte ispatlanmıştır), $\exp\left\{-\Delta\tau H_1^U(l)\right\}$

$$\begin{aligned} & \exp\left\{-\Delta\tau H_1^U(l)\right\} = \exp\left\{-\Delta\tau(U n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} - \frac{U}{2}(n_{1\uparrow} + n_{1\downarrow}))\right\} \\ & \times \exp\left\{-\Delta\tau(U n_{2\uparrow} n_{2\downarrow} - \frac{U}{2}(n_{2\uparrow} + n_{2\downarrow}))\right\} \times \exp\left\{-\Delta\tau(U n_{3\uparrow} n_{3\downarrow} - \frac{U}{2}(n_{3\uparrow} + n_{3\downarrow}))\right\} \\ & \times \exp\left\{-\Delta\tau(U n_{4\uparrow} n_{4\downarrow} - \frac{U}{2}(n_{4\uparrow} + n_{4\downarrow}))\right\} \times \exp\left\{-\Delta\tau(U n_{5\uparrow} n_{5\downarrow} - \frac{U}{2}(n_{5\uparrow} + n_{5\downarrow}))\right\} \end{aligned} \quad (3.77)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (3.77), ν çarpımı kullanılarak tekrar yazılırsa yeni formu şu şekilde olur:

$$\Rightarrow \exp\left\{-\Delta\tau H_1^U(l)\right\} = \prod_{\nu=1}^5 \exp\left\{-\Delta\tau(U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} - \frac{U}{2}(n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}))\right\}. \quad (3.78)$$

Hubbard-Stratonovich dönüşümü ile:

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^U(l)\right\} = \prod_{\substack{\nu=1 \\ 5 \text{ terim} \\ \text{oluşur}}}^5 \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\{S_{\nu l}^U = \pm 1\}} \exp\left[\lambda_1 S_{\nu l}^U (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu\downarrow})\right] \right\}. \quad (3.79)$$

$$\Rightarrow \exp\left\{-\Delta\tau H_1^U(l)\right\} = \frac{1}{2^5} \prod_{\nu=1}^5 \left\{ \sum_{\{S_{\nu l}^U = \pm 1\}} \exp\left[\lambda_1 S_{\nu l}^U (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu\downarrow})\right] \right\}. \quad (3.80)$$

Her bir ν için, 1 ve -1 olmak üzere iki tane $S_{\nu l}^U$ değerimiz vardır. O zaman

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^U(l)\right\} = \frac{1}{2^5} \left[\sum_{\nu=1} \left\{ \exp(\) + \exp(\) \right\} \sum_{\nu=2} \left\{ \exp(\) + \exp(\) \right\} \dots \sum_{\nu=5} \left\{ \exp(\) + \exp(\) \right\} \right]. \quad (3.81)$$

Burada 2^5 terim vardır.

$[n_{\nu,\sigma}, n_{\nu,\sigma'}] = 0$ komütasyonundan dolayı, bu denklem aşağıdaki şekli alır:

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^U(l)\right\} = \frac{1}{2^5} \left[\sum_{\{S_{\nu,l}^U = \pm 1\}} \exp\left\{ \sum_{\nu=1}^5 \lambda_1 S_{\nu l}^U (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu\downarrow}) \right\} \right]. \quad (3.82)$$

3.4.2 U' terimi için Hubbard-Stratonovich Dönüşümü

U' teriminin yeni hali

$$U' \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu > \nu'}} n_{\nu, \sigma} n_{\nu', -\sigma} \rightarrow \frac{U'}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu \neq \nu'}} n_{\nu, \sigma} n_{\nu', -\sigma} \quad (3.83)$$

şeklinde gösterilmiştir. Şimdi bu terimi

$$U' \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu \neq \nu'}} n_{\nu \uparrow} n_{\nu' \downarrow} \quad (3.84)$$

olarak yazmaya çalışalım. Burada, artık σ toplamı olmayacaktır. Bu şekilde U' ' nün Hubbard-Stratonovich dönüşümü U terimininkine benzetilecektir.

$$U' \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu > \nu'}} n_{\nu, \sigma} n_{\nu', -\sigma} = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' < \nu}}^5 U' n_{\nu \uparrow} n_{\nu' \downarrow} + \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' < \nu}}^5 U' n_{\nu \downarrow} n_{\nu' \uparrow}. \quad (3.85)$$

$[n_{\nu, \sigma}, n_{\nu', \sigma'}] = 0$ komütasyonundan dolayı yukarıdaki denklem

$$U' \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu > \nu'}} n_{\nu, \sigma} n_{\nu', -\sigma} = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' < \nu}}^5 U' n_{\nu \uparrow} n_{\nu' \downarrow} + \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' < \nu}}^5 U' n_{\nu' \uparrow} n_{\nu \downarrow} \quad (3.86)$$

ν ve ν' yeri değiştirilerek
 \Downarrow

$$= \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' < \nu}}^5 U' n_{\nu \uparrow} n_{\nu' \downarrow} + \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' > \nu}}^5 U' n_{\nu' \uparrow} n_{\nu \downarrow} \quad (3.87)$$

şeklini alır. O zaman,

$$\sum_{\sigma} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu > \nu'}} U' n_{\nu, \sigma} n_{\nu', -\sigma} = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 U' n_{\nu \uparrow} n_{\nu' \downarrow} \quad (3.88)$$

şeklini alır. Bu terim

$$\sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 U' n_{\nu\uparrow} n_{\nu'\downarrow} = \left(\sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 [U' n_{\nu\uparrow} n_{\nu'\downarrow} - \frac{U'}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu'\downarrow})] + \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \frac{U'}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu'\downarrow}) \right) \quad (3.89)$$

olarak yazılır. Burada, sağdaki ilk kısım Hubbard-Stratonovich dönüşümüne giderken sağdaki ikinci kısım H_0 'a gider. İlk terim üssü yazılırsa

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'}(l)\right\} = \exp\left\{-\Delta\tau \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \left(U' n_{\nu\uparrow} n_{\nu'\downarrow} - \frac{U'}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu'\downarrow})\right)\right\} \quad (3.90)$$

elde edilir. $[n_{\nu,\sigma}, n_{\nu',\sigma'}] = 0$ komütasyonundan dolayı bu terim

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'}(l)\right\} = \prod_{\substack{\nu,\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \exp\left\{-\Delta\tau \left[U' n_{\nu\uparrow} n_{\nu'\downarrow} - \frac{U'}{2} (n_{\nu\uparrow} + n_{\nu'\downarrow})\right]\right\} \quad (3.91)$$

olarak yazılabilir ve Hubbard-Stratonovich dönüşümü ile

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'}(l)\right\} = \prod_{\substack{\nu,\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu \\ \text{20 terim} \\ \text{oluşur}}}^5 \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\{S_{\nu\nu',l}^{U'} = \pm 1\}} \exp[\lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu'\downarrow})] \right\}. \quad (3.92)$$

$$\Rightarrow \exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'}(l)\right\} = \frac{1}{2^{20}} \prod_{\substack{\nu,\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \left\{ \sum_{\{S_{\nu\nu',l}^{U'} = \pm 1\}} \exp[\lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu'\downarrow})] \right\}. \quad (3.93)$$

Burada, 2^{20} terim bulunmaktadır.

$[n_{\nu,\sigma}, n_{\nu',\sigma'}] = 0$ komütasyonundan dolayı çarpım formu toplam formuna çevrilebilir ve

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'}(l)\right\} = \frac{1}{2^{20}} \left[\sum_{\{S_{\nu\nu',l}^{U'} = \pm 1\}} \exp\left\{\sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu'\downarrow})\right\} \right] \quad (3.94)$$

elde edilir.

3.4.3 $U' - J$ terimi için Hubbard-Stratonovich Dönüşümü

Denklem (3.70) ve (3.73)'ten biliyoruz ki:

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)\right\} = \exp\left\{-\Delta\tau \sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu>\nu'}} \sum_{\sigma} \left((U' - J) n_{\nu,\sigma} n_{\nu',\sigma} - \frac{U' - J}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu',\sigma})\right)\right\}. \quad (3.95)$$

$[n_{\nu,\sigma}, n_{\nu',\sigma}] = 0$ komütasyonundan dolayı Denklem (3.95) çarpım formunda yazılabilir.

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)\right\} = \prod_{\substack{\nu,\nu'=1 \\ \nu>\nu'}}^5 \prod_{\sigma} \exp\left\{-\Delta\tau \left[(U' - J) n_{\nu,\sigma} n_{\nu',\sigma} - \frac{U' - J}{2} (n_{\nu,\sigma} + n_{\nu',\sigma})\right]\right\}. \quad (3.96)$$

Hubbard-Stratonovich dönüşümü ile

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)\right\} = \prod_{\substack{\nu,\nu'=1 \\ \nu>\nu'}}^5 \prod_{\sigma} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\{S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} = \pm 1\}} \exp[\lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} (n_{\nu,\sigma} - n_{\nu',\sigma})] \right\} \quad (3.97)$$

elde edilir. Bu denklem \uparrow ve \downarrow spinlerin çarpımı şeklinde yazılırsa

$$\begin{aligned} \exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)\right\} &= \prod_{\substack{\nu,\nu'=1 \\ \nu>\nu'}}^5 \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\{S_{\nu\nu',l,\uparrow}^{U'-J} = \pm 1\}} \exp[\lambda_3 S_{\nu\nu',l,\uparrow}^{U'-J} (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu'\uparrow})] \right\} \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\{S_{\nu\nu',l,\downarrow}^{U'-J} = \pm 1\}} \exp[\lambda_3 S_{\nu\nu',l,\downarrow}^{U'-J} (n_{\nu\downarrow} - n_{\nu'\downarrow})] \right\} \end{aligned} \quad (3.98)$$

şeklinde olur. $[n_{\nu,\sigma}, n_{\nu',\sigma}] = 0$ eşitliğinden dolayı

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)\right\} = \prod_{\substack{\nu,\nu'=1 \\ \nu>\nu'}}^5 \frac{1}{2^2} \left\{ \sum_{\substack{\{S_{\nu\nu',l,\uparrow}^{U'-J} = \pm 1\} \\ \{S_{\nu\nu',l,\downarrow}^{U'-J} = \pm 1\}}} \exp[\lambda_3 S_{\nu\nu',l,\uparrow}^{U'-J} (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu'\uparrow}) + \lambda_3 S_{\nu\nu',l,\downarrow}^{U'-J} (n_{\nu\downarrow} - n_{\nu'\downarrow})] \right\}. \quad (3.99)$$

$$\Rightarrow \exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)\right\} = \prod_{\substack{\nu,\nu'=1 \\ \nu>\nu'}}^5 \frac{1}{2^2} \left\{ \sum_{\{S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}=\pm 1\}} \exp\left[\lambda_3 \sum_{\sigma} S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} (n_{\nu,\sigma} - n_{\nu',\sigma})\right]\right\}. \quad (3.100)$$

$\prod_{\substack{\nu,\nu'=1 \\ \nu>\nu'}}^5$ dolay $ı$ 2^{10} terim vardır. $[n_{\nu,\sigma}, n_{\nu',\sigma}] = 0$ eşitliğinden dolay $ı$ $\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)\right\}$:

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)\right\} = \frac{1}{2^{20}} \left\{ \sum_{\{S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}=\pm 1\}} \exp\left[\sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu>\nu'}} \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} (n_{\nu,\sigma} - n_{\nu',\sigma})\right]\right\}. \quad (3.101)$$

3.5 Hubbard-Stratonovich Dönüşümü'nün W terimi kullanılarak yazılması

$e^{-\Delta\tau H_1(l)}$ terimi

$$e^{-\Delta\tau H_1(l)} = e^{-\Delta\tau H_1^U(l)} e^{-\Delta\tau H_1^{U'}(l)} e^{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)} \quad (3.102)$$

şeklinde yazılmıştır. $e^{-\Delta\tau H_1^U(l)}$, $e^{-\Delta\tau H_1^{U'}(l)}$ ve $e^{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)}$ Hubbard-Stratonovich dönüşümü ve $[n_{\nu,\sigma}, n_{\nu',\sigma}] = 0$ eşitliği kullanılarak

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1(l)\right\} = \frac{1}{2^{45}} \sum_{\{S_{\nu\nu',l,\sigma}=\pm 1\}} \exp\left\{\sum_{\nu=1}^5 \sum_{\sigma} \lambda_1 S_{\nu,l}^U n_{\nu,\sigma} + \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu'\neq\nu}}^5 \lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu\downarrow}) + \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu'<\nu}}^5 \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} (n_{\nu,\sigma} - n_{\nu',\sigma})\right\} \quad (3.103)$$

elde edilmiştir. Burada,

$$S_{\nu\nu',l,\sigma} = S_{\nu,l}^U \quad U \text{ terimi için}, \quad (3.104)$$

$$S_{\nu\nu',l,\sigma} = S_{\nu\nu',l}^{U'} \quad U' \text{ terimi için}, \quad (3.105)$$

$$S_{\nu\nu',l,\sigma} = S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} \quad U' - J \text{ terimi için}. \quad (3.106)$$

Şimdi, $e^{-\Delta\tau H_1(l)}$ 'yi aşağıdaki şekilde yazmak istiyoruz.

elde edilmiştir. Bu bölümde, bu denklem aşağıdaki formda yazılacaktır.

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'}(l)\right\} = \frac{1}{2^{20}} \sum_{\{S_{\nu\nu',l}^{U'}=\pm 1\}} \exp\left\{\sum_{\nu=1}^5 \left[W_{\nu\uparrow}^{U'}(l) n_{\nu\uparrow} + W_{\nu\downarrow}^{U'}(l) n_{\nu\downarrow}\right]\right\}. \quad (3.112)$$

Denklem (3.112) elde etmek için, öncelikle

$$\sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu\downarrow}) \quad (3.113)$$

denklemini aşağıdaki forma getirelim.

$$\sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu\downarrow}) = \lambda_2 \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu\nu',l}^{U'} n_{\nu\uparrow} - \lambda_2 \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu\nu',l}^{U'} n_{\nu\downarrow} \quad (3.114)$$

ν ve ν' yer değiştirilerek
 \Downarrow

$$= \lambda_2 \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu\nu',l}^{U'} n_{\nu\uparrow} - \lambda_2 \sum_{\nu'=1}^5 \sum_{\substack{\nu=1 \\ \nu \neq \nu'}}^5 S_{\nu'\nu,l}^{U'} n_{\nu\downarrow}. \quad (3.115)$$

ikinci terimde ν ve ν' toplamlarının yeri değiştirilebilir
 \rightleftharpoons

O zaman,

$$\sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu\downarrow}) = \lambda_2 \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu\nu',l}^{U'} n_{\nu\uparrow} - \lambda_2 \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu'\nu,l}^{U'} n_{\nu\downarrow} \quad (3.116)$$

$$= \sum_{\nu=1}^5 \left(\lambda_2 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu\nu',l}^{U'} n_{\nu\uparrow} - \lambda_2 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu'\nu,l}^{U'} n_{\nu\downarrow} \right) \quad (3.117)$$

$$= \sum_{\nu=1}^5 \left(W_{\nu\uparrow}^{U'}(l) n_{\nu\uparrow} + W_{\nu\downarrow}^{U'}(l) n_{\nu\downarrow} \right), \quad (3.118)$$

burada

$$W_{\nu\uparrow}^{U'}(l) = \lambda_2 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu\nu',l}^{U'} \quad (3.119)$$

ve

$$W_{\nu\downarrow}^{U'}(l) = -\lambda_2 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu'\nu,l}^{U'}. \quad (3.120)$$

$S_{\nu\nu',l}^{U'}$ ve $S_{\nu'\nu,l}^{U'}$ terimleri görselleştirilirse :

$$\begin{array}{c} \sigma = \downarrow \text{ için} \\ \sigma = \uparrow \text{ için} \end{array} \begin{bmatrix} \bullet & S_{12,l}^{U'} & S_{13,l}^{U'} & S_{14,l}^{U'} & S_{15,l}^{U'} \\ S_{21,l}^{U'} & \bullet & S_{23,l}^{U'} & S_{24,l}^{U'} & S_{25,l}^{U'} \\ S_{31,l}^{U'} & S_{32,l}^{U'} & \bullet & S_{34,l}^{U'} & S_{35,l}^{U'} \\ S_{41,l}^{U'} & S_{42,l}^{U'} & S_{43,l}^{U'} & \bullet & S_{45,l}^{U'} \\ S_{51,l}^{U'} & S_{52,l}^{U'} & S_{53,l}^{U'} & S_{54,l}^{U'} & \bullet \end{bmatrix}$$

Daha iyi anlamak için örnek olarak $\nu = 3$ için bu terimler yazılacak olursa:

$$W_{3,\uparrow}^{U'} = \lambda_2 (S_{31,l}^{U'} + S_{32,l}^{U'} + S_{34,l}^{U'} + S_{35,l}^{U'}). \quad (3.121)$$

$$W_{3,\downarrow}^{U'} = -\lambda_2 (S_{13,l}^{U'} + S_{23,l}^{U'} + S_{43,l}^{U'} + S_{53,l}^{U'}). \quad (3.122)$$

3.5.3 $W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l)$ 'nin hesaplanması

Hubbard-Stratonovich dönüşümünden sonra

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)\right\} = \frac{1}{2^{20}} \left\{ \sum_{\{S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} = \pm 1\}} \exp\left[\sum_{\substack{\nu,\nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} (n_{\nu,\sigma} - n_{\nu',\sigma})\right] \right\} \quad (3.123)$$

elde edilmiştir. Bu denklemi aşağıdaki formda yazmak istiyoruz.

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1^{U'-J}(l)\right\} = \frac{1}{2^{20}} \sum_{\{S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} = \pm 1\}} \exp\left\{\sum_{\nu=1}^5 \sum_{\sigma} W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l) n_{\nu,\sigma}\right\}. \quad (3.124)$$

Terim

$$\sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \nu > \nu'}} \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J} (n_{\nu, \sigma} - n_{\nu', \sigma}) \quad (3.125)$$

şu şekilde yazılabilir:

$$\sum_{\nu=2}^5 \sum_{\nu'=1}^{\nu-1} \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J} (n_{\nu, \sigma} - n_{\nu', \sigma}) = \sum_{\nu=2}^5 \sum_{\nu'=1}^{\nu-1} \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J} n_{\nu, \sigma} - \sum_{\nu=2}^5 \sum_{\nu'=1}^{\nu-1} \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J} n_{\nu', \sigma} \quad (3.126)$$

ν ve ν' yeri degistirilerek
 \Downarrow

$$= \sum_{\nu=2}^5 \sum_{\nu'=1}^{\nu-1} \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J} n_{\nu, \sigma} - \sum_{\nu'=2}^5 \sum_{\nu=1}^{\nu'-1} \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu'\nu, l, \sigma}^{U'-J} n_{\nu, \sigma}. \quad (3.127)$$

Denklem (3.127)'deki ilk terim

$$\sum_{\nu=2}^5 \sum_{\nu'=1}^{\nu-1} \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J} n_{\nu, \sigma} \rightarrow \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\nu'=1}^{\nu-1} \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J} n_{\nu, \sigma} \quad (3.128)$$

şeklinde yazılırken ikinci terim

$$- \sum_{\nu'=2}^5 \sum_{\nu=1}^{\nu'-1} \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu'\nu, l, \sigma}^{U'-J} n_{\nu, \sigma} = - \sum_{\nu=1}^4 \sum_{\nu'=\nu+1}^5 \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu'\nu, l, \sigma}^{U'-J} n_{\nu, \sigma} \quad (3.129)$$

olarak elde edilir ve

$$\sum_{\nu=1}^4 \sum_{\nu'=\nu+1}^5 \rightarrow \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\nu'=\nu+1}^5. \quad (3.130)$$

$$\Rightarrow - \sum_{\nu'=2}^5 \sum_{\nu=1}^{\nu'-1} \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu'\nu, l, \sigma}^{U'-J} n_{\nu, \sigma} = - \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\nu'=\nu+1}^5 \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu'\nu, l, \sigma}^{U'-J} n_{\nu, \sigma}. \quad (3.131)$$

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1(l)\right\} = \frac{1}{2^{45}} \sum_{\{S_{\nu\nu',l,\sigma}=\pm 1\}} \exp\left\{\sum_{\nu=1}^5 \sum_{\sigma} \sigma \lambda_1 S_{\nu,l}^U n_{\nu\sigma} + \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} (n_{\nu\uparrow} - n_{\nu'\downarrow}) + \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' < \nu}}^5 \sum_{\sigma} \lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} (n_{\nu,\sigma} - n_{\nu',\sigma})\right\}.$$

(3.136)

- Son olarak, $\exp\left\{-\Delta\tau H_1(l)\right\}$ 'nin denklemi üç etkileşim terimi için elde edilen W 'lar kullanılarak aşağıdaki forma getirildi:

$$\exp\left\{-\Delta\tau H_1(l)\right\} = \frac{1}{2^{45}} \sum_{\{S_{\nu\nu',l,\sigma}=\pm 1\}} \exp\left\{\sum_{\nu,\sigma} W_{\nu\sigma}^U(l) n_{\nu,\sigma} + \sum_{\nu=1}^5 \left[W_{\nu\uparrow}^{U'}(l) n_{\nu,\uparrow} + W_{\nu\downarrow}^{U'}(l) n_{\nu,\downarrow} \right] + \sum_{\nu,\sigma} W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l) n_{\nu,\sigma}\right\}.$$

(3.137)

Burada

$$W_{\nu\sigma}^U(l) = \sigma \lambda_1 S_{\nu,l}^U. \quad (3.138)$$

$$\begin{aligned} W_{\nu\uparrow}^{U'}(l) &= \lambda_2 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu\nu',l}^{U'} \\ W_{\nu\downarrow}^{U'}(l) &= -\lambda_2 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu'\nu,l}^{U'}, \end{aligned} \quad (3.139)$$

$$W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l) = \lambda_3 \sum_{\nu'=1}^{\nu-1} S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} - \lambda_3 \sum_{\nu'=\nu+1}^5 S_{\nu'\nu,l,\sigma}^{U'-J} \quad (3.140)$$

ve

$$W_{\nu\sigma}(l) = W_{\nu\sigma}^U(l) + W_{\nu\sigma}^{U'}(l) + W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l). \quad (3.141)$$

3.6 G^σ Başlangıç Green fonksiyonunun G^0 ve W kullanılarak hesaplanması

Bu bölümde $G_{\nu\nu'}^\sigma$ Green fonksiyonları hesaplanmaktadır. Bu Green fonksiyonu hibridizasyonun ve HS alanlarının sıfır olmadığı durum Green fonksiyonlarıdır. $G_{\nu\nu'}^0$ ve W bu Green fonksiyonlarının hesabında kullanılmaktadır.

Hirsch ve Fye (HIRSCH, 1986), makalelerinde başlangıç Green fonksiyonu ile yeni Green fonksiyonu arasındaki ilişki için aşağıdaki denklemi kullanmışlardır (denklemlerde σ kullanılmamıştır) :

$$\tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{V'-V} - \tilde{I}) \tilde{G}'. \quad (3.142)$$

V aynı orbitalde bulunan elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini içeren köşegen bir matrisdir. V 'nin üssü algoritmada kullanılmaktadır. Bu matris köşegen olduğu için e^V kolayca hesaplanabilmektedir. Orbitaler arasındaki etkileşimler de hesaba katıldığı zaman V köşegen bir matris olmaz ve üssünü hesaplamak oldukça zorlaşır. Bu yüzden V yerine W matrisi tanımlanmıştır. W matrisinin elementleri W^U , $W^{U'}$ ve $W^{U'-J}$ terimlerinden oluşmaktadır ve W köşegendir. V matrisine benzer W matrisinin tanımlanması $G_{\nu\nu'}^\sigma$ Green fonksiyonunun hesaplanmasında çok değişiklik olmasını engellemiştir.

Denklem (3.142)

$$\tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W'-W} - \tilde{I}) \tilde{G}' \quad (3.143)$$

şeklinde yazılabilir. Sağdaki ikinci terim eşitliğin sol tarafına alınırsa

$$\tilde{G}' - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W'-W} - I) \tilde{G}' = \tilde{G} \quad (3.144)$$

elde edilir ve

$$\Rightarrow \tilde{G}' = [\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W'-W} - \tilde{I})]^{-1} \tilde{G} \quad (3.145)$$

Coulomb etkileşimleri sadece d elektronları arasında görüldüğü için Green fonksiyonu

$$\tilde{G}'_{\nu\nu'} = [\tilde{I} - (\tilde{G}_{\nu\nu'} - \tilde{I}) (e^{\sum_\nu W'_\nu - \sum_\nu W_\nu} - \tilde{I})]^{-1} \tilde{G}_{\nu\nu'} \quad (3.146)$$

şeklinde yazılır. Başlangıç Green fonksiyonu $\tilde{G}_{\nu\nu}'$ hesaplanırken Denklem (3.146)'daki terimler

$$\begin{aligned} \tilde{G}'_{\nu\nu'} &\rightarrow \tilde{G}_{\nu\nu'}, \\ \tilde{G}_{\nu\nu'} &\rightarrow \tilde{G}^0_{\nu\nu'}, \\ e^{W'-W} &\rightarrow e^W \end{aligned}$$

(3.147)

şeklinde değiştirilir ve böylece başlangıç Green fonksiyonu aşağıdaki denklemden hesaplanır:

$$\tilde{G}_{\nu\nu'} = [\tilde{I} - (\tilde{G}^0_{\nu\nu'} - \tilde{I})(e^{\sum_\nu W_\nu} - \tilde{I})]^{-1} \tilde{G}^0_{\nu\nu'}. \quad (3.148)$$

Hirsch ve Fye'in makalesinde (HIRSCH, 1986), $G^0_{\nu\nu'}$ 'in işareti değiştirilmiştir ve $G^0_{\nu\nu'}$ + işaret ile tanımlanmıştır. Bu yüzden, Green fonksiyonları

$$G^{\sigma}_{\nu\nu'}(l, l') = + \left\langle T d_{\nu\sigma}(l) d^{\dagger}_{\nu\sigma}(l') \right\rangle \quad (3.149)$$

programımızda + işaret ile tanımlanmıştır.

3.7 Spin değişimi için R_σ 'nin hesaplanması

Yeni Green fonksiyonlarının spin konfigürasyonları eski Green fonksiyonlarında tek bir noktada olan spin değişimiyle farklılık göstermektedir. Spin değişimiyle HS alanlarındaki değişim $S_{\nu\nu',l} \rightarrow S'_{\nu\nu',l} = -S_{\nu\nu',l}$ ile tanımlanır. Tek noktada spin değişimleri belirli olasılıklar ile kabul edilir ve bu olasılık değeri $\frac{\det\theta'_\sigma}{\det\theta_\sigma}$ 'yla orantılıdır. Burada $\theta = G^{-1}$. Spin değişiminin kabul edilmesi ya da edilmemesi heat-bath Monte Carlo algoritması ile yapılır ve bu algoritmada olasılık

$$P(s \rightarrow s') = \frac{\prod_\sigma \det\theta'_\sigma(\{S'_{\nu\nu',l}\})}{\prod_\sigma \det\theta'_\sigma(\{S'_{\nu\nu',l}\}) + \prod_\sigma \det\theta_\sigma(\{S_{\nu\nu',l}\})} \quad (3.150)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanır. Bu bölümde, tek spin değişimleri için determinantların oranının $\det A_\sigma$ 'ya eşit olduğu gösterilmiştir. Bu bölümün taslağı şu şekildedir:

- İlk olarak, $R_\sigma = \frac{\det\theta'_\sigma}{\det\theta_\sigma} = \det A_\sigma$ eşitliğinin genel ispatı yapılacaktır.
- Daha sonra R_σ , U , U' ve $U' - J$ terimleri için hesaplanacaktır.
- Burada, $(W_{\nu\sigma}(l))' - (W_{\nu\sigma}(l))$, U , U' ve $U' - J$ terimleri için ispatlanacaktır. Çünkü, determinantların oranında $(W_{\nu\sigma}(l))' - (W_{\nu\sigma}(l))$ kullanılacaktır.
- Son olarak, A_σ , U , U' ve $U' - J$ terimleri için hesaplanacaktır.

3.7.1 $R_\sigma = \frac{\det \theta'_\sigma}{\det \theta_\sigma} = \det A_\sigma$ ispatı

HS alanının $S_{\nu\nu',l}$ değiştirilirse

$$S_{\nu\nu',l} \rightarrow S'_{\nu\nu',l} = -S_{\nu\nu',l} \quad (3.151)$$

şeklini alır. Eski ve yeni konfigürasyonlar kullanılarak determinantların oranı

$$R_\sigma = \frac{\det \theta'_\sigma(\{S'_{\nu\nu',l}\})}{\det \theta_\sigma(\{S_{\nu\nu',l}\})} = \det A_\sigma \quad (3.152)$$

ile tanımlanır ve burada

$$\tilde{A}_\sigma = \tilde{I} + (\tilde{I} + \tilde{G}^\sigma)(e^{W'_\sigma - W_\sigma} - \tilde{I}). \quad (3.153)$$

Şimdi, bu denklemin elde edilmesine bakalım:

$$\begin{aligned} \tilde{G}' &= \tilde{G} - \tilde{G}(e^{-W'} - e^{-W})\tilde{G}' \\ \text{burada } \tilde{G} &= e^W G. \end{aligned} \quad (3.154)$$

- İki taraftan $(\tilde{G}')^{-1}$ ile çarpalım:

$$\tilde{I} = \tilde{G}(\tilde{G}')^{-1} - \tilde{G}(e^{-W'} - e^{-W}). \quad (3.155)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}(\tilde{G}')^{-1} = \tilde{I} + \tilde{G}(e^{-W'} - e^{-W}). \quad (3.156)$$

- $\tilde{G} = e^W G = e^W \theta^{-1}$ ve $\theta = G^{-1}$ olduğu için denklem aşağıdaki gibi yazılır.

$$(e^W \theta^{-1})[e^{W'} (\theta')^{-1}]^{-1} = I + e^W G (e^{-W'} - e^{-W}). \quad (3.157)$$

- Eşitlik sol taraftan e^{-W} ile ve sağdan $e^{W'}$ çarpılırsa

$$\theta^{-1} \theta' = e^{-W} e^{W'} + G(e^{-W'} - e^{-W})e^{W'} \quad (3.158)$$

$$= e^{W'-W} + G(I - e^{W'-W}) \quad (3.159)$$

$$= e^{W'-W} + (G - I)(I - e^{W'-W}) + I(I - e^{W'-W}). \quad (3.160)$$

$$\Rightarrow \theta^{-1} \theta' = I + (I - G)(e^{W'-W} - I). \quad (3.161)$$

- İki taraftan da determinant alınırsa

$$\frac{\det\theta'}{\det\theta} = \det \left\{ \underbrace{I + (I - G)(e^{W' - W} - I)}_A \right\}. \quad (3.162)$$

O zaman,

$$R_\sigma = \frac{\det\theta'_\sigma}{\det\theta_\sigma} = \det A_\sigma. \quad (3.163)$$

U terimi için R_σ 'nin hesaplanması

Bir önceki bölümde ispatlandığı üzere

$$R_\sigma^U = \det A_\sigma^U, \quad (3.164)$$

burada

$$\tilde{A}_\sigma^U = \tilde{I} + (\tilde{I} - \tilde{G}^\sigma)(e^{W_\sigma^{U'} - W_\sigma^U} - \tilde{I}). \quad (3.165)$$

U terimi için, tek spin değiştirildiğinde, $S_{\nu,l}^U \rightarrow S_{\nu,l}^{U'} = -S_{\nu,l}^U$ olur ve

$$(W_{\nu\sigma}^U(l))' - (W_{\nu\sigma}^U(l)) = -2\lambda_1\sigma S_{\nu,l}^U \quad (3.166)$$

şeklinde yazılır. Şimdi, \tilde{A}_σ^U 'nin formuna ve $\det A_\sigma^U$ 'nin hesaplanışına bakalım: A_σ^U aşağıdaki forma sahiptir. Burada, siyah yuvarlak $(A_\sigma)_{\nu l, \nu l}^U$ değerini göstermektedir ve spin (ν, l) noktasında değişmektedir. Kırmızı çizgi, bulunduğu sütunun elemanlarının sıfırdan farklı olduğunu göstermektedir.

$$A_\sigma^U = \begin{bmatrix} 1 & 0 & | & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & | & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bullet & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & | & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & | & 0 & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & | & \vdots & \dots & 1 & 0 \\ 0 & 0 & | & 0 & \dots & 0 & 1 \end{bmatrix}_{5L \times 5L}$$

$$R_{\sigma}^U = \frac{\det \theta'_{\sigma}}{\det \theta_{\sigma}} = \det A_{\sigma}^U. \quad (3.170)$$

O zaman

$$R_{\sigma}^U = 1 + (1 - G_{\nu\nu}^{\sigma}(l, l)) (e^{W_{\nu, l, \sigma}^{U'} - W_{\nu, l, \sigma}^U} - 1). \quad (3.171)$$

U' terimi için R_{σ} 'nin hesaplanması

Önki bölümde ispatı kullanarak

$$R_{\sigma}^{U'} = \det A_{\sigma}^{U'} \quad (3.172)$$

denklemleri elde edilir. Burada

$$\tilde{A}_{\uparrow}^{U'} \equiv \tilde{I} + (\tilde{I} - \tilde{G}^{\uparrow}) (e^{W_{\uparrow}^{U'} - W_{\uparrow}^U} - \tilde{I}), \quad (3.173)$$

$$\tilde{A}_{\downarrow}^{U'} \equiv \tilde{I} + (\tilde{I} - \tilde{G}^{\downarrow}) (e^{W_{\downarrow}^{U'} - W_{\downarrow}^U} - \tilde{I}). \quad (3.174)$$

U' terimi için, tek spin değiştirildiği zaman, $S_{\nu\nu', l}^{U'} \rightarrow S_{\nu\nu', l}^{U' \prime} = -S_{\nu\nu', l}^{U'}$ şeklinde yazılır ve

$$(W_{\nu\uparrow}^{U'}(l))' - (W_{\nu\uparrow}^{U'}(l)) = -2\lambda_2 S_{\nu\nu', l}^{U'}, \quad (3.175)$$

$$(W_{\nu\downarrow}^{U'}(l))' - (W_{\nu\downarrow}^{U'}(l)) = +2\lambda_2 S_{\nu\nu', l}^{U'}. \quad (3.176)$$

Şimdi, $\tilde{A}_{\sigma}^{U'}$ 'nin formuna ve $\det A_{\sigma}^{U'}$ 'nin hesaplanışına bakalım:

\uparrow spin (ν, l) 'de değişirken \downarrow spin (ν', l) değişir. $\tilde{A}^{U'}$ ve $\det A^{U'}$ formu \uparrow ve \downarrow spinleri için aynıdır. Bu yüzden, $\tilde{A}^{U'}$ ve $\det A^{U'}$ matris formları aşağıda sadece \uparrow spin için gösterilmiştir. Denklemler yazılırken \downarrow spin için spin değişim noktası (ν', l) alınacaktır.

Bilindiği üzere, $A_{\uparrow}^{U'}$ aşağıdaki forma sahiptir ve burada, siyah yuvarlak $(A_{\uparrow}^{U'})_{\nu l, \nu l}$ göstermektedir. Spin (ν, l) noktasında değişmektedir. Kırmızı çizgi, bulunduğu sütunun elemanlarının sıfırdan farklı olduğunu göstermektedir.

$$A_{\uparrow}^{U'} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & | & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & | & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bullet & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & | & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & | & 0 & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & | & \vdots & \dots & 1 & 0 \\ 0 & 0 & | & 0 & \dots & 0 & 1 \end{bmatrix}_{5L \times 5L}$$

$\det A_{\nu\uparrow}^{U'}$ minörlerin açılmasıyla hesaplanır.

$$|A_{\uparrow}^{U'}| = \sum_{i=1}^k (-1)^{i+k} a_{ij} (A_{\uparrow}^{U'})_{ij}. \quad (3.177)$$

$$\det A_{\uparrow}^{U'} = \begin{vmatrix} 1 & & & & & & \\ & 1 & & & & & \\ & & \bullet & & & & \\ & & & 1 & & & \\ & & & & \ddots & & \\ & & & & & 1 & \\ & & & & & & 1 \end{vmatrix} = 1 \times \begin{vmatrix} 1 & & & & & & \\ & \bullet & & & & & \\ & & 1 & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & 1 & & \\ & & & & & 1 & \\ & & & & & & 1 \end{vmatrix} - 0 \times \begin{vmatrix} 0 & & & & & & \\ & \bullet & & & & & \\ & & 1 & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & 1 & & \\ & & & & & 1 & \\ & & & & & & 1 \end{vmatrix} + 0 - 0 \dots + 0.$$

Yukarıdaki minörlerden sadece ilk minör sıfır vermez diğerleri ise sıfıra eşittir. İlk determinant spin değişim olan noktaya kadar açılırsa

$$\begin{vmatrix} \bullet & & & & & & \\ & 1 & & & & & \\ & & \ddots & & & & \\ & & & 1 & & & \\ & & & & \ddots & & \\ & & & & & 1 & \\ & & & & & & 1 \end{vmatrix} = (A_{\uparrow}^{U'})_{\nu l, \nu l} \times \begin{vmatrix} 1 & & & & & & \\ & \ddots & & & & & \\ & & 1 & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & 1 & & \\ & & & & & \ddots & \\ & & & & & & 1 \end{vmatrix} + 0 + 0 + \dots + 0$$

O zaman,

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} \det A_{\uparrow}^{U'} &= (A_{\uparrow}^{U'})_{\nu l, \nu l}, \\ \det A_{\downarrow}^{U'} &= (A_{\downarrow}^{U'})_{\nu' l, \nu' l}. \end{aligned}} \quad (3.178)$$

ve bilindiği üzere

$$\begin{aligned} (A_{\uparrow}^{U'})_{\nu l, \nu l} &\equiv 1 + (1 - G_{\nu\nu}^{\uparrow}(l, l)) (e^{W_{\nu, l, \uparrow}^{U'} - W_{\nu, l, \uparrow}^{U'} - 1}), \\ (A_{\downarrow}^{U'})_{\nu' l, \nu' l} &\equiv 1 + (1 - G_{\nu'\nu'}^{\downarrow}(l, l)) (e^{W_{\nu', l, \downarrow}^{U'} - W_{\nu', l, \downarrow}^{U'} - 1}) \end{aligned} \quad (3.179)$$

ve

$$\begin{aligned} R_{\uparrow}^{U'} &= \frac{\det \theta'_{\uparrow}}{\det \theta_{\uparrow}} = \det A_{\uparrow}^{U'}, \\ R_{\downarrow}^{U'} &= \frac{\det \theta'_{\downarrow}}{\det \theta_{\downarrow}} = \det A_{\downarrow}^{U'}. \end{aligned} \quad (3.180)$$

O zaman

$$\begin{aligned} R_{\uparrow}^{U'} &= 1 + (1 - G_{\nu\nu}^{\uparrow}(l, l)) (e^{W_{\nu, l, \uparrow}^{U'} - W_{\nu, l, \uparrow}^{U'} - 1}), \\ R_{\downarrow}^{U'} &= 1 + (1 - G_{\nu'\nu'}^{\downarrow}(l, l)) (e^{W_{\nu', l, \downarrow}^{U'} - W_{\nu', l, \downarrow}^{U'} - 1}). \end{aligned} \quad (3.181)$$

$U' - J$ terimi için R_{σ} 'nin hesaplanması

Bilindiği üzere

$$R_{\sigma}^{U'-J} = \det A_{\sigma}^{U'-J} \quad (3.182)$$

denklemini yazılır ve burada

$$\tilde{A}_{\sigma}^{U'-J} \equiv \tilde{I} + (\tilde{I} - \tilde{G}^{\sigma}) (e^{W_{\sigma}^{U'-J} - W_{\sigma}^{U'-J} - 1} - \tilde{I}). \quad (3.183)$$

$U' - J$ terimi için, tek spin değiştirildiğinde $S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J} \rightarrow (S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J})' = -S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J}$ şeklinde yazılır ve

$$\begin{aligned} (W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l))' - (W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l)) &= -2\lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J}, \\ (W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l))' - (W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l)) &= 2\lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J} \end{aligned} \quad (3.184)$$

şeklinde hesaplanır ve burada

$$\begin{aligned}
 A_{11}^\sigma &= (A_\sigma^{U'-J})_{\nu l, \nu l}, \\
 A_{12}^\sigma &= (A_\sigma^{U'-J})_{\nu l, \nu' l}, \\
 A_{21}^\sigma &= (A_\sigma^{U'-J})_{\nu' l, \nu l}, \\
 A_{22}^\sigma &= (A_\sigma^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l}.
 \end{aligned}
 \tag{3.185}$$

$$\Rightarrow R_\sigma^{U'-J} = \det A_\sigma^{U'-J} = A_{11}^\sigma A_{22}^\sigma - A_{12}^\sigma A_{21}^\sigma.
 \tag{3.186}$$

Bu terimler:

$$A_{11}^\sigma = (A_\sigma^{U'-J})_{\nu l, \nu l} = 1 + (1 - G_{\nu\nu}^\sigma(l, l)) (e^{-2\lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J}} - 1),
 \tag{3.187}$$

$$A_{22}^\sigma = (A_\sigma^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l} = 1 + (1 - G_{\nu'\nu'}^\sigma(l, l)) (e^{+2\lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J}} - 1),
 \tag{3.188}$$

$$A_{12}^\sigma = (A_\sigma^{U'-J})_{\nu l, \nu' l} = -G_{\nu\nu'}^\sigma(l, l) (e^{+2\lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J}} - 1),
 \tag{3.189}$$

$$A_{21}^\sigma = (A_\sigma^{U'-J})_{\nu' l, \nu l} = -G_{\nu'\nu}^\sigma(l, l) (e^{-2\lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J}} - 1).
 \tag{3.190}$$

3.7.2 $(W_{\nu\sigma}(l))' - (W_{\nu\sigma}(l))$ terimlerinin hesaplanması

Bu bölümde, $(W_{\nu\sigma}(l))' - (W_{\nu\sigma}(l))$ 'nin ispatı U , U' ve $U' - J$ terimleri için yapılacaktır.

$(W_{\nu\sigma}^U(l))' - (W_{\nu\sigma}^U(l))$ 'nin hesaplanması

U terimi için tek spin değiştirildiği zaman $S_{\nu, l}^U \rightarrow S_{\nu, l}^{U'} = -S_{\nu, l}^U$ şeklinde olur. Bilindiği üzere

$$(W_{\nu\sigma}^U(l)) = \sigma \lambda_1 S_{\nu, l}^U,
 \tag{3.191}$$

$$(W_{\nu\sigma}^U(l))' = -\sigma \lambda_1 S_{\nu, l}^U.
 \tag{3.192}$$

$$\Rightarrow (W_{\nu\sigma}^U(l))' - (W_{\nu\sigma}^U(l)) = -\sigma \lambda_1 S_{\nu,l}^U - \sigma \lambda_1 S_{\nu,l}^U \quad (3.193)$$

$$= -2\sigma \lambda_1 S_{\nu,l}^U. \quad (3.194)$$

$\sigma = \uparrow$ için:

$$(W_{\nu\uparrow}^U(l))' - (W_{\nu\uparrow}^U(l)) = -2\lambda_1 S_{\nu,l}^U. \quad (3.195)$$

$\sigma = \downarrow$ için:

$$(W_{\nu\downarrow}^U(l))' - (W_{\nu\downarrow}^U(l)) = +2\lambda_1 S_{\nu,l}^U. \quad (3.196)$$

$(W_{\nu\sigma}^{U'}(l))' - (W_{\nu\sigma}^{U'}(l))$ 'nin hesaplanması

Önceden ispatını yaptığımız üzere

$$W_{\nu\uparrow}^{U'}(l) = \lambda_2 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu\nu',l}^{U'} \quad (3.197)$$

ve

$$W_{\nu\downarrow}^{U'}(l) = -\lambda_2 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu\nu',l}^{U'}. \quad (3.198)$$

$\sigma = \uparrow$ için

Tek spin değişimi için, $S_{\nu\nu',l}^{U'} \rightarrow (S_{\nu\nu',l}^{U'})' = -S_{\nu\nu',l}^{U'}$ ve

$$(W_{\nu\uparrow}^{U'}(l))' = \lambda_2 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 (S_{\nu\nu',l}^{U'})', \quad (3.199)$$

bu yüzden

$$(W_{\nu\uparrow}^{U'}(l))' - (W_{\nu\uparrow}^{U'}(l)) = -\lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} - \lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} \quad (3.200)$$

$$= -2\lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} \quad (3.201)$$

$$\Rightarrow (W_{\nu\uparrow}^{U'}(l))' - (W_{\nu\uparrow}^{U'}(l)) = -2\lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} \quad (3.202)$$

Buradaki önemli nokta spin değişiminin \uparrow spin için (ν, l) noktasında oluyor olmasıdır.

$\sigma = \downarrow$ için

$$W_{\nu\downarrow}^{U'}(l) = -\lambda_2 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu'\nu,l}^{U'} \quad (3.203)$$

Şimdi, $W_{\nu\downarrow}^{U'}(l)$, $S_{\nu\nu',l}^{U'}$ kullanarak yazılırsa:

$$W_{\nu\downarrow}^{U'}(l) = -\lambda_2 \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 S_{\nu'\nu,l}^{U'} \quad (3.204)$$

ν ve ν' yer değiştirirse
 \Downarrow

$$W_{\nu'\downarrow}^{U'}(l) = -\lambda_2 \sum_{\substack{\nu=1 \\ \nu \neq \nu'}}^5 S_{\nu\nu',l}^{U'} \quad (3.205)$$

O zaman

$$(W_{\nu'\downarrow}^{U'}(l))' - (W_{\nu'\downarrow}^{U'}(l)) = -(-\lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'}) - (-\lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'}) \quad (3.206)$$

$$= 2\lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} \quad (3.207)$$

$$\Rightarrow (W_{\nu'\downarrow}^{U'}(l))' - (W_{\nu'\downarrow}^{U'}(l)) = 2\lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} \quad (3.208)$$

Buradaki önemli nokta spin değişiminin \downarrow spin için (ν', l) noktasında oluyor olmasıdır.

$(W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l))' - (W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l))$ 'nin hesaplanması

Önceden ispatını yaptığımız üzere

$$W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l) = \lambda_3 \sum_{\nu'=1}^{\nu-1} S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} - \lambda_3 \sum_{\nu'=\nu+1}^5 S_{\nu'\nu,l,\sigma}^{U'-J} \quad (3.209)$$

ve burada $\nu > \nu'$.

Tek spin değişimi ile: $S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} \rightarrow (S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J})' = -S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}$.

Spin değiştirildiği zaman, $S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}$ hem $W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l)$ hem de $W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l)$ değişir. Bunu göstermek için bir örneğe bakalım:

• Tek spin değişiminin ($\nu = 4, l$) ve ($\nu' = 3, l$) olduğu söyleyelim, ve $S_{43,l,\sigma}^{U'-J}$ hem $W_{4\sigma}^{U'-J}(l)$ hem de $W_{3\sigma}^{U'-J}(l)$ terimleri içerisinde yer alır:

$$W_{4\sigma}^{U'-J}(l) = \lambda_3 (S_{41,l,\sigma}^{U'-J} + S_{42,l,\sigma}^{U'-J} + S_{43,l,\sigma}^{U'-J}) - \lambda_3 S_{54,l,\sigma}^{U'-J}, \quad (3.210)$$

$$W_{3\sigma}^{U'-J}(l) = \lambda_3 (S_{31,l,\sigma}^{U'-J} + S_{32,l,\sigma}^{U'-J}) - \lambda_3 (S_{43,l,\sigma}^{U'-J} + S_{53,l,\sigma}^{U'-J}). \quad (3.211)$$

Bu nedenle, $W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l)$ ve $W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l)$ kullanılmalıdır. Eğer bu terimler yazılırsa:

$$\begin{aligned} W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l) &= \lambda_3 \sum_{\nu'=1}^{\nu-1} S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} - \lambda_3 \sum_{\nu'=\nu+1}^5 S_{\nu'\nu,l,\sigma}^{U'-J}, \\ W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l) &= \lambda_3 \sum_{\nu=1}^{\nu'-1} S_{\nu'\nu,l,\sigma}^{U'-J} - \lambda_3 \sum_{\nu=\nu'+1}^5 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} \end{aligned} \quad (3.212)$$

ve $\nu > \nu'$. Burada, işaretlere dikkat edilmelidir:

- $S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}$ terimi $W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l)$ içerisinde + işaret ile tanımlanır,
- $S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}$ terimi $W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l)$ içerisinde - işaret ile tanımlanır.

O zaman

$$(W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l))' - (W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l)) = -\lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} - \lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} = -2\lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}, \quad (3.213)$$

$$(W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l))' - (W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l)) = -(-\lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}) - (-\lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}) = +2\lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}. \quad (3.214)$$

$\nu > \nu'$ koşulu ile

$$\begin{aligned} (W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l))' - (W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l)) &= -2 \lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}, \\ (W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l))' - (W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l)) &= +2 \lambda_3 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}. \end{aligned} \quad (3.215)$$

şeklinde yazılır.

3.7.3 A_σ terimlerinin hesaplanması

Bu bölümde A_σ , U , U' ve $U' - J$ terimleri için hesaplanmaktadır.

A_σ^U 'nin hesaplanması

HS alanı $S_{\nu,l}^U$ değiştikten sonra, yeni Green fonksiyonu aşağıdaki denklemden elde edilir. (σ gözardı edilerek)

$$\tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I}) \tilde{G}'. \quad (3.216)$$

Aşağıdaki denklem yukarıdaki denklemden yerine koyulursa

$$\tilde{G}' = [\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I})]^{-1} \tilde{G}, \quad (3.217)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I}) \underbrace{[\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I})]^{-1}}_{\tilde{A}^U} \tilde{G} \quad (3.218)$$

elde edilir. Burada

$$\tilde{A}^U \equiv \tilde{I} + (\tilde{I} - \tilde{G}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I}) \quad (3.219)$$

denklemleri ile tanımlanır. Bilindiği üzere, $S_{\nu,l}^U \rightarrow S_{\nu,l}^{U'} = -S_{\nu,l}^U$:

$$\begin{aligned} (W_{\nu\sigma}^U(l))' - (W_{\nu\sigma}^U(l)) &= -\sigma \lambda_1 S_{\nu,l}^U - \sigma \lambda_1 S_{\nu,l}^U \\ &= -2 \sigma \lambda_1 S_{\nu,l}^U. \end{aligned} \quad (3.220)$$

$$(A_\sigma^U)_{\nu_1 l_1, \nu_2 l_2} = \delta_{\nu_1, \nu_2} \delta_{l_1, l_2} + \sum_{\nu_3, l_3} (I - G^\sigma)_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} (e^{W_\sigma^{U'} - W_\sigma^U} - 1)_{\nu_3 l_3, \nu_2 l_2} \quad (3.228)$$

elde edilir. Denklem (3.226) yukarıdaki denkleme koyulursa

$$(A_\sigma^U)_{\nu_1 l_1, \nu_2 l_2} = \delta_{\nu_1, \nu_2} \delta_{l_1, l_2} + \sum_{\nu_3, l_3} (I - G^\sigma)_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} (\delta_{\nu, \nu_3} \delta_{\nu, \nu_2} \delta_{l, l_3} \delta_{l, l_2} (e^{-2\sigma \lambda_1 S_{ii}^U} - 1)). \quad (3.229)$$

$$\Rightarrow (A_\sigma^U)_{\nu_1 l_1, \nu_2 l_2} = \delta_{\nu_1, \nu_2} \delta_{l_1, l_2} + \delta_{\nu, \nu_2} \delta_{l, l_2} (I - G^\sigma)_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2\sigma \lambda_1 S_{ii}^U} - 1) \quad (3.230)$$

elde edilir. Önceki bölümlerde $(A_\sigma^U)_{\nu l, \nu l}$, R_σ^U 'yi hesaplamak için kullanılmıştı ve

$$(A_\sigma^U)_{\nu l, \nu l} = 1 + (1 - G_{\nu l, \nu l}^\sigma) (e^{-2\sigma \lambda_1 S_{ii}^U} - 1) \quad (3.231)$$

denkleme eşitti.

$A_\sigma^{U'}$ 'nin hesaplanması

HS alanı $S_{\nu \nu', l}^{U'}$ değiştirildikten sonra yeni Green fonksiyonu aşağıdaki denklemden elde edilir. (σ gözardı edilerek)

$$\tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I}) \tilde{G}'. \quad (3.232)$$

Aşağıdaki denklem yukarıdaki denklemden yerine koyulursa

$$\tilde{G}' = [\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I})]^{-1} \tilde{G}, \quad (3.233)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I}) \underbrace{[\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I})]^{-1}}_{\tilde{A}^{U'}} \tilde{G} \quad (3.234)$$

elde edilir. Burada

$$\tilde{A}^{U'} \equiv \tilde{I} + (\tilde{I} - \tilde{G}) (e^{W^{U'} - W^{U'}} - \tilde{I}) \quad (3.235)$$

şeklinde tanımlanır. $S_{\nu\nu',l}^{U'} \rightarrow S_{\nu\nu',l}' = -S_{\nu\nu',l}^{U'}$ olarak tanımlanmıştır. Böylece

$$\begin{aligned} (W_{\nu\uparrow}^{U'}(l))' - (W_{\nu\uparrow}^{U'}(l)) &= -2 \lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'}, \\ (W_{\nu'\downarrow}^{U'}(l))' - (W_{\nu'\downarrow}^{U'}(l)) &= +2 \lambda_2 S_{\nu\nu',l}^{U'} \end{aligned} \quad (3.236)$$

şeklinde yazılır. U' terimi için \uparrow spin (ν, l) noktasında değişir ve \downarrow spin, (ν', l) noktasında değişmektedir. $(W_{\sigma}^{U'} - W_{\sigma}^{U'})_{ii1}$ aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$(W_{\uparrow}^{U'} - W_{\uparrow}^{U'})_{ii1} = \delta_{\nu,\nu_1} \delta_{l,l_1} (-2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}), \quad (3.237)$$

$$(W_{\downarrow}^{U'} - W_{\downarrow}^{U'})_{ii1} = \delta_{\nu',\nu_1} \delta_{l,l_1} (+2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}), \quad (3.238)$$

burada

$$ii1 = (\nu_1, l_1), \quad (3.239)$$

$$ii = ((\nu\nu'), l). \quad (3.240)$$

$(W_{\uparrow}^{U'} - W_{\uparrow}^{U'})$ 'nin matris elementleri

$$(W_{\uparrow}^{U'} - W_{\uparrow}^{U'})_{ii1,ii2} = \delta_{\nu,\nu_1} \delta_{\nu,\nu_2} \delta_{l,l_1} \delta_{l,l_2} (-2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}) \quad (3.241)$$

şeklinde tanımlanırken $(W_{\downarrow}^{U'} - W_{\downarrow}^{U'})$ 'nin matris elementleri

$$(W_{\downarrow}^{U'} - W_{\downarrow}^{U'})_{ii1,ii2} = \delta_{\nu',\nu_1} \delta_{\nu',\nu_2} \delta_{l,l_1} \delta_{l,l_2} (+2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}) \quad (3.242)$$

ile tanımlanır. Burada

$$ii2 = (\nu_2, l_2). \quad (3.243)$$

$\tilde{A}^{U'}$ matris gösterimini bulmak için öncelikle $(e^{W^{U'} - W^{U'}} - \tilde{I})$ ve $(\tilde{I} - \tilde{G})$ matrislerini elde edelim.

$$(A_{\uparrow}^{U'})_{\nu_1 l_1, \nu_2 l_2} = \delta_{\nu_1, \nu_2} \delta_{l_1, l_2} + \sum_{\nu_3, l_3} (I - G^{\uparrow})_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} (\delta_{\nu, \nu_3} \delta_{\nu, \nu_2} \delta_{l, l_3} \delta_{l, l_2} (e^{-2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1)). \quad (3.248)$$

$$\Rightarrow (A_{\uparrow}^{U'})_{\nu_1 l_1, \nu_2 l_2} = \delta_{\nu_1, \nu_2} \delta_{l_1, l_2} + \delta_{\nu, \nu_2} \delta_{l, l_2} (I - G^{\uparrow})_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1) \quad (3.249)$$

ve

$$(A_{\downarrow}^{U'})_{\nu_1 l_1, \nu_2 l_2} = \delta_{\nu_1, \nu_2} \delta_{l_1, l_2} + \sum_{\nu_3, l_3} (I - G^{\downarrow})_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} (\delta_{\nu', \nu_3} \delta_{\nu', \nu_2} \delta_{l, l_3} \delta_{l, l_2} (e^{-2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1)). \quad (3.250)$$

$$\Rightarrow (A_{\downarrow}^{U'})_{\nu_1 l_1, \nu_2 l_2} = \delta_{\nu_1, \nu_2} \delta_{l_1, l_2} + \delta_{\nu', \nu_2} \delta_{l, l_2} (I - G^{\downarrow})_{\nu_1 l_1, \nu' l} (e^{+2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1) \quad (3.251)$$

elde edilir. $(A_{\uparrow}^{U'})_{\nu l, \nu l}$, $R_{\uparrow}^{U'}$ hesaplanmasında ve $(A_{\downarrow}^{U'})_{\nu' l, \nu' l}$, $R_{\downarrow}^{U'}$ hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$(A_{\uparrow}^{U'})_{\nu l, \nu l} = 1 + (1 - G_{\nu l, \nu l}^{\uparrow}) (e^{-2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1) \quad (3.252)$$

ve

$$(A_{\downarrow}^{U'})_{\nu' l, \nu' l} = 1 + (1 - G_{\nu' l, \nu' l}^{\downarrow}) (e^{+2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1). \quad (3.253)$$

$A_{\sigma}^{U'-J}$ 'nin hesaplanması

HS alanı $S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J}$ değiştirildikten sonra, yeni Green fonksiyonu aşağıdaki denklemden elde edilir (σ gözardı edilerek)

$$\tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'-J'} - W^{U'-J}} - \tilde{I}) \tilde{G}'. \quad (3.254)$$

Aşağıdaki denklem yukarıdaki denklemden yerine koyularak

$$\tilde{G}' = [\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'-J'} - W^{U'-J}} - \tilde{I})]^{-1} \tilde{G}, \quad (3.255)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'-J'} - W^{U'-J}} - \tilde{I}) \underbrace{[\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'-J'} - W^{U'-J}} - \tilde{I})]^{-1}}_{\tilde{A}^{U'-J}} \tilde{G} \quad (3.256)$$

elde edilir. Burada,

$$\tilde{A}^{U'-J} \equiv \tilde{I} + (\tilde{I} - \tilde{G}) (e^{W^{U'-J'} - W^{U'-J}} - \tilde{I}) \quad (3.257)$$

ile tanımlanır. $\tilde{A}^{U'-J}$ matrisini yazmak için $(W^{U'-J'} - W^{U'-J})_{ii1}$ 'e bakalım:

- $U' - J$ terimi için, spin (ν, l) ve (ν', l) noktalarında değişmektedir.

Bu yüzden, $S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J}$, hem $W_{\nu\sigma}^{U'-J}$ hem de $W_{\nu'\sigma}^{U'-J}$ içinde değişmektedir. Bilindiği üzere

$$\begin{aligned} W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l) &= \lambda_3 \sum_{\nu'=1}^{\nu-1} S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} - \lambda_3 \sum_{\nu'=\nu+1}^5 S_{\nu'\nu,l,\sigma}^{U'-J}, \\ W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l) &= \lambda_3 \sum_{\nu=1}^{\nu'-1} S_{\nu'\nu,l,\sigma}^{U'-J} - \lambda_3 \sum_{\nu=\nu'+1}^5 S_{\nu\nu',l,\sigma}^{U'-J} \end{aligned} \quad (3.258)$$

şeklinde yazılır ve bu yüzden

$$(W_{\sigma}^{U'-J'} - W_{\sigma}^{U'-J})_{ii1} = (\delta_{\nu,\nu_1} \delta_{l,l_1} \lambda_3 (S_{ii}^{U'-J'} - S_{ii}^{U'-J}) - \delta_{\nu',\nu_1} \delta_{l,l_1} \lambda_3 (S_{ii}^{U'-J'} - S_{ii}^{U'-J})), \quad (3.259)$$

burada

$$ii1 = (\nu_1, l_1), \quad (3.260)$$

$$ii = ((\nu\nu'), l, \sigma). \quad (3.261)$$

$$S_{ii}^{U'-J} \rightarrow S_{ii}^{U'-J'} = -S_{ii}^{U'-J}, \quad (3.262)$$

$$\Rightarrow (W_{\sigma}^{U'-J'} - W_{\sigma}^{U'-J})_{ii1} = \delta_{\nu,\nu_1} \delta_{l,l_1} (-2 \lambda_3 S_{ii}^{U'-J}) + \delta_{\nu',\nu_1} \delta_{l,l_1} (+2 \lambda_3 S_{ii}^{U'-J}). \quad (3.263)$$

$$(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu_1 l, \nu_2 l} = \delta_{\nu_1, \nu_2} \delta_{l_1, l_2} + \sum_{\nu_3, l_3} (I - G^{\sigma})_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} (e^{W_{\sigma}^{U'-J'} - W_{\sigma}^{U'-J}} - 1)_{\nu_3 l_3, \nu_2 l_2}. \quad (3.267)$$

Denklem (3.265) yukarıdaki denklemde yerine koyulursa

$$(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu_1 l, \nu_2 l} = \delta_{\nu_1, \nu_2} \delta_{l_1, l_2} + \sum_{\nu_3, l_3} (I - G^{\sigma})_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} \left(\delta_{\nu, \nu_3} \delta_{\nu, \nu_2} \delta_{l, l_3} \delta_{l, l_2} (e^{-2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) + \delta_{\nu', \nu_3} \delta_{\nu', \nu_2} \delta_{l, l_3} \delta_{l, l_2} (e^{+2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \right). \quad (3.268)$$

$$\Rightarrow (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu_1 l, \nu_2 l} = \delta_{\nu_1, \nu_2} \delta_{l_1, l_2} + \left\{ (I - G^{\sigma})_{\nu_1 l_1, \nu l} \delta_{\nu, \nu_2} \delta_{l, l_2} (e^{-2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) + (I - G^{\sigma})_{\nu_1 l_1, \nu' l} \delta_{\nu', \nu_2} \delta_{l, l_2} (e^{+2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \right\} \quad (3.269)$$

elde edilir. Hesaplarda sadece $(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu l}$, $(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l}$, $(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu' l}$ ve $(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu l}$ gereklidir. Bu yüzden $(A_{\sigma}^{U'-J})_{2L \times 2L}$ kullanılmaktadır.

$$(A_{\sigma}^{U'-J}) = \begin{bmatrix} (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu l} & (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu' l} \\ (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu l} & (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11}^{\sigma} & A_{12}^{\sigma} \\ A_{21}^{\sigma} & A_{22}^{\sigma} \end{bmatrix}$$

$ii = ((\nu \nu'), l, \sigma)$ olduğunu biliyoruz ve matris elementleri denklem (3.269) kullanılarak aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$A_{11}^{\sigma} = (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu l} = 1 + (1 - G_{\nu \nu}^{\sigma}(l, l)) (e^{-2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1), \quad (3.270)$$

$$A_{22}^{\sigma} = (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l} = 1 + (1 - G_{\nu' \nu'}^{\sigma}(l, l)) (e^{+2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1), \quad (3.271)$$

$$A_{12}^{\sigma} = (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu' l} = -G_{\nu \nu'}^{\sigma}(l, l) (e^{+2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1), \quad (3.272)$$

$$A_{21}^{\sigma} = (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu l} = -G_{\nu' \nu}^{\sigma}(l, l) (e^{-2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1). \quad (3.273)$$

3.8 Yeni Green fonksiyonları

Hirsch-Fye kuantum Monte Carlo algoritmasında yeni spin konfigürasyonları olasılık hesabı ile kabul edilir ya da reddedilir. Yeni spin konfigürasyonu kabul edilirse yeni Green fonksiyonları spin değişmeden önceki Green fonksiyonu kullanılarak hesaplanır.

Bu bölümde yeni Green fonksiyonları U , U' ve $U' - J$ terimleri için hesaplanmaktadır ve bu bölümün taslağı şöyledir:

- Öncelikle U terimi için Green fonksiyonu hesaplanacaktır. Bu hesapta $(A_\sigma^U)^{-1}$ kullanılacağı için $(A_\sigma^U)^{-1}$ ispatı da verilecektir. Daha sonra yeni Green fonksiyonunun denklemi $(A_\sigma^U)^{-1}$ yerine koyularak elde edilecektir.
- Aynı adımlar U' terimi için de yapılacaktır. Yeni Green fonksiyonu U' için elde edilecektir. Bu hesapta $(A_\sigma^{U'})^{-1}$ kullanılacağı için $(A_\sigma^{U'})^{-1}$ ispatı da verilecektir. Daha sonra yeni Green fonksiyonunun denklemi $(A_\sigma^{U'})^{-1}$ yerine koyularak elde edilecektir.
- Son olarak, $U' - J$ terimi için yeni Green fonksiyonları hesaplanacaktır. $(A_\sigma^{U'-J})_{5L \times 5L}$ matrisi tanımlanacaktır ve bu matrisin tersi alınacaktır. Daha sonra $[(A_\sigma^{U'-J})^{-1}]_{2L \times 2L}$ matrisinin $[(A_\sigma^{U'-J})^{-1}]_{5L \times 5L}$ yerine hesaplarda kullanılabileceği gösterilecektir. Daha sonra yeni Green fonksiyonun son hali elde edilecektir.

3.8.1 U terimi için yeni Green fonksiyonları

HS alanı S_{ii}^U değiştikten sonra, yeni Green fonksiyonu aşağıdaki denklemden elde edilir.

$$\tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I}) \tilde{G}' \quad (3.274)$$

Aşağıdaki denklem yukarıdaki denklemden yerine koyulursa

$$\tilde{G}' = [\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I})]^{-1} \tilde{G}, \quad (3.275)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I}) \underbrace{[\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I})]^{-1}}_{\tilde{A}^U} \tilde{G} \quad (3.276)$$

elde edilir. Burada

$$\tilde{A}^U \equiv \tilde{I} + (\tilde{I} - \tilde{G}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I}). \quad (3.277)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^U} - \tilde{I}) (A^U)^{-1} \tilde{G} \quad (3.278)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. G' yazılırsa:

$$\begin{aligned} (G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2) \\ &+ \sum_{l_3, l_4} \sum_{\nu_3, \nu_4} (G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} (e^{W_\sigma^{U'} - W_\sigma^U} - I)_{\nu_3 l_3, \nu_4 l_4} (A_\sigma^{-1})_{\nu_4 l_4}^U G_{\nu_4, \nu_2}^\sigma(l_4, l_2) \end{aligned} \quad (3.279)$$

elde edilir. Bilindiği üzere

$$(W_{\nu\sigma}^U(l))' - (W_{\nu\sigma}^U(l)) = -2\sigma\lambda_1 S_{ii}^U \quad (3.280)$$

ve spin değişimi $(ii) = (\nu, l)$ noktasında olmaktadır.

$$\Rightarrow (e^{W_\sigma^{U'} - W_\sigma^U} - 1)_{ii1, ii2} = \delta_{\nu, \nu_1} \delta_{\nu, \nu_2} \delta_{l, l_1} \delta_{l, l_2} (e^{-2\sigma\lambda_1 S_{ii}^U} - 1). \quad (3.281)$$

Denklem (3.281) denklem (3.279) içine koyulursa

$$\begin{aligned} (G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2) \\ &+ \sum_{l_3, l_4} \sum_{\nu_3, \nu_4} (G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} [\delta_{\nu, \nu_3} \delta_{l, l_3} (e^{-2\sigma\lambda_1 S_{ii}^U} - 1)] [(A_\sigma^U)^{-1}]_{\nu_3 l_3, \nu_4 l_4} G_{\nu_4, \nu_2}^\sigma(l_4, l_2), \end{aligned} \quad (3.282)$$

böylece

$$\begin{aligned} (G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2) \\ &+ \sum_{\nu_4, l_4} (G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu_4 l_4} (e^{-2\sigma\lambda_1 S_{ii}^U} - 1) [(A_\sigma^U)^{-1}]_{\nu_4 l_4} G_{\nu_4, \nu_2}^\sigma(l_4, l_2) \end{aligned} \quad (3.283)$$

elde edilir. Şimdi $(A_\sigma^U)^{-1}$ elde edelim.

hesaplanmıştı ve Denklem (3.286)'dan

$$(A_\sigma^U)^{-1}_{\nu l, \nu_4 l_4} = \delta_{\nu, \nu_4} \delta_{l, l_4} \frac{1}{1 + (1 - G_{\nu l, \nu l}^\sigma) (e^{-2\sigma \lambda_1 S_{ii}^U} - 1)} \quad (3.288)$$

olduğu bilinmektedir. Bu terim yeni Green fonksiyonun denkleminde yerine koyulursa

$$\begin{aligned} (G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2) + \sum_{\nu_4, l_4} (G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2\sigma \lambda_1 S_{ii}^U} - 1) \\ &\times \left(\delta_{\nu, \nu_4} \delta_{l, l_4} \frac{1}{1 + (1 - G_{\nu l, \nu l}^\sigma) (e^{-2\sigma \lambda_1 S_{ii}^U} - 1)} \right) G_{\nu_4, \nu_2}^\sigma(l_4, l_2) \end{aligned} \quad (3.289)$$

elde edilir. Sonuç olarak U terimi için yeni Green fonksiyonu

$$\Rightarrow \begin{aligned} (G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2) \\ &+ (G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2\sigma \lambda_1 S_{ii}^U} - 1) \frac{1}{1 + (1 - G_{\nu l, \nu l}^\sigma) (e^{-2\sigma \lambda_1 S_{ii}^U} - 1)} G_{\nu, \nu_2}^\sigma(l, l_2) \end{aligned} \quad (3.290)$$

kullanılarak bulunur. Burada $G_{\nu, \nu'}^\sigma(l, l')$

$$G_{\nu, \nu'}^\sigma(l, l') = + \left\langle d_{\nu \sigma}(l) d_{\nu' \sigma}^\dagger(l') \right\rangle \quad (3.291)$$

+ işaret ile tanımlanır.

3.8.2 U' terimi için yeni Green fonksiyonları

HS alanı $S_{ii}^{U'}$ değiştirildikten sonra, yeni Green fonksiyonu aşağıdaki denklemden elde edilir:

$$\tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^{U'}} - \tilde{I}) \tilde{G}'. \quad (3.292)$$

Aşağıdaki denklem yukarıdaki denklemden yerine koyulduğunda

$$\tilde{G}' = [\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^{U'}} - \tilde{I})]^{-1} \tilde{G}. \quad (3.293)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^{U'}} - \tilde{I}) \underbrace{[\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^{U'}} - \tilde{I})]^{-1}}_{\tilde{A}^{U'}} \tilde{G} \quad (3.294)$$

elde edilir. Burada,

$$\tilde{A}^{U'} \equiv \tilde{I} + (\tilde{I} - \tilde{G}) (e^{W^{U'} - W^{U'}} - \tilde{I}). \quad (3.295)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'} - W^{U'}} - \tilde{I}) (A^{U'})^{-1} \tilde{G} \quad (3.296)$$

şeklinde tanımlanmıştır. G' yazılırsa:

$$\begin{aligned} (G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2) \\ &+ \sum_{l_3, l_4} \sum_{\nu_3, \nu_4} (G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} (e^{W_{\sigma'}^{U'} - W_{\sigma}^{U'}} - I)_{\nu_3 l_3, \nu_4 l_4} [(A_{\sigma}^{U'})^{-1}]_{\nu_3 l_3, \nu_4 l_4} G_{\nu_4, \nu_2}^\sigma(l_4, l_2). \end{aligned} \quad (3.297)$$

Bilindiği üzere

$$\begin{aligned} (W_{\nu\uparrow}^{U'}(l))' - (W_{\nu\uparrow}^{U'}(l)) &= -2 \lambda_2 S_{\nu\nu', l}^{U'}, \\ (W_{\nu'\downarrow}^{U'}(l))' - (W_{\nu'\downarrow}^{U'}(l)) &= 2 \lambda_2 S_{\nu\nu', l}^{U'}. \end{aligned} \quad (3.298)$$

Burada dikkatli olmak gerekir. Çünkü \uparrow spin (ν, l) noktasında değişirken \downarrow spin (ν', l) noktasında değişmektedir. Daha önceki bölümde aşağıdaki denklem hesaplanmıştır:

$$\Rightarrow \begin{aligned} (e^{W_{\uparrow}^{U'} - W_{\uparrow}^{U'}} - 1)_{ii1, ii2} &= \delta_{\nu, \nu_1} \delta_{\nu, \nu_2} \delta_{l, l_1} \delta_{l, l_2} (e^{-2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1), \\ (e^{W_{\downarrow}^{U'} - W_{\downarrow}^{U'}} - 1)_{ii1, ii2} &= \delta_{\nu', \nu_1} \delta_{\nu', \nu_2} \delta_{l, l_1} \delta_{l, l_2} (e^{+2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1). \end{aligned} \quad (3.299)$$

Denklem (3.299) Denklem (3.297)'de yerine koyulursa \uparrow ve \downarrow spinleri için sırasıyla aşağıdaki denklemler elde edilir:

$\sigma = \uparrow$ için:

$$\begin{aligned}
(G_{\nu_1, \nu_2}^\uparrow(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\uparrow(l_1, l_2) \\
&+ \sum_{l_3, l_4} \sum_{\nu_3, \nu_4} (G^\uparrow - I)_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} [\delta_{\nu, \nu_3} \delta_{l, l_3} (e^{-2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1)] [(A_\uparrow^{U'})^{-1}]_{\nu_3 l_3, \nu_4 l_4} G_{\nu_4, \nu_2}^\uparrow(l_4, l_2),
\end{aligned} \tag{3.300}$$

böylece

$$\begin{aligned}
(G_{\nu_1, \nu_2}^\uparrow(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\uparrow(l_1, l_2) \\
&+ \sum_{\nu_4, l_4} (G^\uparrow - I)_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1) [(A_\uparrow^{U'})^{-1}]_{\nu l, \nu_4 l_4} G_{\nu_4, \nu_2}^\uparrow(l_4, l_2)
\end{aligned} \tag{3.301}$$

$\sigma = \downarrow$ için:

$$\begin{aligned}
(G_{\nu_1, \nu_2}^\downarrow(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\downarrow(l_1, l_2) \\
&+ \sum_{l_3, l_4} \sum_{\nu_3, \nu_4} (G^\downarrow - I)_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} [\delta_{\nu', \nu_3} \delta_{l, l_3} (e^{+2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1)] [(A_\downarrow^{U'})^{-1}]_{\nu_3 l_3, \nu_4 l_4} G_{\nu_4, \nu_2}^\downarrow(l_4, l_2),
\end{aligned} \tag{3.302}$$

böylece

$$\begin{aligned}
(G_{\nu_1, \nu_2}^\downarrow(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\downarrow(l_1, l_2) \\
&+ \sum_{\nu_4, l_4} (G^\downarrow - I)_{\nu_1 l_1, \nu' l} (e^{+2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1) [(A_\downarrow^{U'})^{-1}]_{\nu' l, \nu_4 l_4} G_{\nu_4, \nu_2}^\downarrow(l_4, l_2).
\end{aligned} \tag{3.303}$$

Şimdi, $(A_\uparrow^{U'})^{-1}$ ve $(A_\downarrow^{U'})^{-1}$ 'yi elde edelim.

$(A_\sigma^{U'})^{-1}$ 'in hesaplanması

Green fonksiyon formu ve $A^{U'}$ formu \uparrow ve \downarrow spinleri için aynıdır. Bu iki spinin denklemleri için fark spin değişiminin \uparrow spin için (ν, l) noktasında olması \downarrow spin için (ν', l) noktasında olmasıdır.

$(A_\sigma^{U'})^{-1}$ matris formu aşağıdaki gibidir:

$$[(A_{\downarrow}^{U'})^{-1}]_{\nu' l, \nu_4 l_4} = \delta_{\nu', \nu_4} \delta_{l, l_4} \frac{1}{1 + (1 - G_{\nu' l, \nu' l}^{\downarrow}) (e^{+2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1)} \quad (3.309)$$

elde edilir.

U' terimi için yeni Green fonksiyonlarının son hali

Denklem (3.308) Denklem (3.301)'de yerine koyulursa ve Denklem (3.309) Denklem (3.303)'deki yerine koyulursa $\sigma = \uparrow$ ve $\sigma = \downarrow$ için yeni Green fonksiyonları elde edilir.

$\sigma = \uparrow$ için:

$$(G_{\nu_1, \nu_2}^{\uparrow}(l_1, l_2))' = G_{\nu_1, \nu_2}^{\uparrow}(l_1, l_2) + \sum_{\nu_4, l_4} (G^{\uparrow} - I)_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1) [(A_{\uparrow}^{U'})^{-1}]_{\nu l, \nu_4 l_4} G_{\nu_4, \nu_2}^{\uparrow}(l_4, l_2) \quad (3.310)$$

ve

$$[(A_{\uparrow}^{U'})^{-1}]_{\nu l, \nu_4 l_4} = \delta_{\nu, \nu_4} \delta_{l, l_4} \frac{1}{1 + (1 - G_{\nu l, \nu l}^{\uparrow}) (e^{-2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1)}. \quad (3.311)$$

Böylece yeni Green fonksiyonu

$$(G_{\nu_1, \nu_2}^{\uparrow}(l_1, l_2))' = G_{\nu_1, \nu_2}^{\uparrow}(l_1, l_2) + \sum_{\nu_4, l_4} (G^{\uparrow} - I)_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1) \times \left(\delta_{\nu, \nu_4} \delta_{l, l_4} \frac{1}{1 + (1 - G_{\nu l, \nu l}^{\uparrow}) (e^{-2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1)} \right) G_{\nu_4, \nu_2}^{\uparrow}(l_4, l_2) \quad (3.312)$$

denklemleri ile tanımlanır ve U' ve $\sigma = \uparrow$ için denklem

$$\Rightarrow (G_{\nu_1, \nu_2}^{\uparrow}(l_1, l_2))' = G_{\nu_1, \nu_2}^{\uparrow}(l_1, l_2) + (G^{\uparrow} - I)_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1) \frac{1}{1 + (1 - G_{\nu l, \nu l}^{\uparrow}) (e^{-2 \lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1)} G_{\nu, \nu_2}^{\uparrow}(l, l_2) \quad (3.313)$$

eşittir. Burada $G_{\nu,\nu'}^\uparrow(l, l')$

$$G_{\nu,\nu'}^\uparrow(l, l') = + \left\langle d_{\nu\uparrow}(l) d_{\nu'\uparrow}^\dagger(l') \right\rangle \quad (3.314)$$

+ işaret ile tanımlanır.

$\sigma = \downarrow$ için:

$$\begin{aligned} (G_{\nu_1,\nu_2}^\downarrow(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1,\nu_2}^\downarrow(l_1, l_2) \\ &+ \sum_{\nu_4, l_4} (G^\downarrow - I)_{\nu_1 l_1, \nu' l} (e^{+2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1) [(A_\downarrow^{U'})^{-1}]_{\nu' l, \nu_4 l_4} G_{\nu_4, \nu_2}^\downarrow(l_4, l_2) \end{aligned} \quad (3.315)$$

ve

$$[(A_\downarrow^{U'})^{-1}]_{\nu' l, \nu_4 l_4} = \delta_{\nu', \nu_4} \delta_{l, l_4} \frac{1}{1 + (1 - G_{\nu' l, \nu' l}^\downarrow) (e^{+2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1)}. \quad (3.316)$$

Yeni Green fonksiyonu

$$\begin{aligned} (G_{\nu_1,\nu_2}^\downarrow(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1,\nu_2}^\downarrow(l_1, l_2) + \sum_{\nu_4, l_4} (G^\downarrow - I)_{\nu_1 l_1, \nu' l} (e^{+2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1) \\ &\times \left(\delta_{\nu', \nu_4} \delta_{l, l_4} \frac{1}{1 + (1 - G_{\nu' l, \nu' l}^\downarrow) (e^{+2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1)} \right) G_{\nu_4, \nu_2}^\downarrow(l_4, l_2) \end{aligned} \quad (3.317)$$

denklemleri ile hesaplanır ve U' ve $\sigma = \downarrow$ için yeni Green fonksiyonun son hali

$$\Rightarrow \begin{aligned} (G_{\nu_1,\nu_2}^\downarrow(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1,\nu_2}^\downarrow(l_1, l_2) \\ &+ (G^\downarrow - I)_{\nu_1 l_1, \nu' l} (e^{+2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1) \frac{1}{1 + (1 - G_{\nu' l, \nu' l}^\downarrow) (e^{+2\lambda_2 S_{ii}^{U'}} - 1)} G_{\nu', \nu_2}^\downarrow(l, l_2) \end{aligned} \quad (3.318)$$

eşittir. Burada $G_{\nu,\nu'}^\downarrow(l, l')$

$$G_{\nu,\nu'}^\downarrow(l, l') = + \left\langle d_{\nu\downarrow}(l) d_{\nu'\downarrow}^\dagger(l') \right\rangle \quad (3.319)$$

+ işaret ile tanımlanmaktadır.

3.8.3 $U' - J$ terimi için yeni Green fonksiyonları

HS alanı $S_{ii}^{U'-J}$ değiştirildikten sonra, yeni Green fonksiyonu aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$\tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'-J'} - W^{U'-J}} - \tilde{I}) \tilde{G}'. \quad (3.320)$$

Aşağıdaki denklem yukarıdaki denklemde yerine koyulursa

$$\tilde{G}' = [\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'-J'} - W^{U'-J}} - \tilde{I})]^{-1} \tilde{G}. \quad (3.321)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'-J'} - W^{U'-J}} - \tilde{I}) \underbrace{[\tilde{I} - (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'-J'} - W^{U'-J}} - \tilde{I})]^{-1}}_{\tilde{A}^{U'-J}} \tilde{G} \quad (3.322)$$

elde edilir. Burada

$$\tilde{A}^{U'-J} \equiv \tilde{I} + (\tilde{I} - \tilde{G}) (e^{W^{U'-J'} - W^{U'-J}} - \tilde{I}). \quad (3.323)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}' = \tilde{G} + (\tilde{G} - \tilde{I}) (e^{W^{U'-J'} - W^{U'-J}} - \tilde{I}) (\tilde{A}^{U'-J})^{-1} \tilde{G} \quad (3.324)$$

şeklinde tanımlanır. G' yazılırsa:

$$\begin{aligned} (G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2) \\ &+ \sum_{l_3, l_4} \sum_{\nu_3, \nu_4} (G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} (e^{W_{\sigma}^{U'-J'} - W_{\sigma}^{U'-J}} - I)_{\nu_3 l_3, \nu_4 l_4} [(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}]_{\nu_3 l_3, \nu_4 l_4} G_{\nu_4, \nu_2}^\sigma(l_4, l_2). \end{aligned} \quad (3.325)$$

Bilindiği üzere

$$\begin{aligned} (W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l))' - (W_{\nu\sigma}^{U'-J}(l)) &= -2 \lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J}, \\ (W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l))' - (W_{\nu'\sigma}^{U'-J}(l)) &= +2 \lambda_3 S_{\nu\nu', l, \sigma}^{U'-J}. \end{aligned} \quad (3.326)$$

$U' - J$ terimi için spin (ν, l) ve (ν', l) noktalarında değişmektedir ve

$$\begin{aligned} (e^{W_\sigma^{U'-J}} - W_\sigma^{U'-J} - 1)_{ii1,ii2} = & \delta_{\nu,\nu_1} \delta_{\nu,\nu_2} \delta_{l,l_1} \delta_{l,l_2} (e^{-2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \\ & + \delta_{\nu',\nu_1} \delta_{\nu',\nu_2} \delta_{l,l_1} \delta_{l,l_2} (e^{+2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \end{aligned}$$

(3.327)

elde edilmiştir ve burada,

$$ii = ((\nu \nu'), l, \sigma). \quad (3.328)$$

Denklem (3.327), Denklem (3.325)'te yerine koyulursa

$$\begin{aligned} (G_{\nu_1,\nu_2}^\sigma(l_1, l_2))' = & G_{\nu_1,\nu_2}^\sigma(l_1, l_2) + \sum_{l_3,l_4} \sum_{\nu_3,\nu_4} (G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu_3 l_3} \\ & \times [\delta_{\nu,\nu_3} \delta_{l,l_3} (e^{-2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) + \delta_{\nu',\nu_3} \delta_{l,l_3} (e^{+2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1)] [(A_\sigma^{U'-J})^{-1}]_{\nu_3 l_3, \nu_4 l_4} G_{\nu_4,\nu_2}^\sigma(l_4, l_2). \end{aligned} \quad (3.329)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow (G_{\nu_1,\nu_2}^\sigma(l_1, l_2))' = & G_{\nu_1,\nu_2}^\sigma(l_1, l_2) + \left\{ (G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \sum_{\nu_4, l_4} [(A_\sigma^{U'-J})^{-1}]_{\nu l, \nu_4 l_4} G_{\nu_4,\nu_2}^\sigma(l_4, l_2) \right. \\ & \left. + (G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu' l} (e^{+2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \sum_{\nu_4, l_4} [(A_\sigma^{U'-J})^{-1}]_{\nu' l, \nu_4 l_4} G_{\nu_4,\nu_2}^\sigma(l_4, l_2) \right\} \end{aligned}$$

(3.330)

elde edilir. Burada, $[(A_\sigma^{U'-J})^{-1}]_{\nu l, \nu_4 l_4}$ ve $[(A_\sigma^{U'-J})^{-1}]_{\nu' l, \nu_4 l_4}$ terimleri gerekmektedir ve $(A_\sigma^{U'-J})^{-1}$ matrisinin tüm elemanlarına gerek yoktur.

Şimdi $(A_\sigma^{U'-J})^{-1}$ 'i hesaplayalım.

$(A_\sigma^{U'-J})_{5L \times 5L}$ matrisi ve bu matrisin tersi

$(A_\sigma^{U'-J})^{-1}$ matrisi aşağıdaki şekildedir.

$$\begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & \bullet & & \\ & & & 0 & \\ & & & & \bullet \\ & 0 & & & & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & \bullet & & \\ & & & 0 & \\ & & & & \bullet \\ & 0 & & & & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & 1 & \\ & 0 & & & & 1 \end{bmatrix}$$

$A_{\sigma}^{U'-J}$ $(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}$ I

(ν_3, l_3) satırı ve (ν_3, l_3) sütunu birbiriyle çarpılırsa:

$$a \times \begin{bmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \end{bmatrix} + b \times \begin{bmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow a &= 0 \\
 b &= 0
 \end{aligned}
 \tag{3.331}$$

çözümü elde edilir. O zaman $[(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}]_{5L \times 5L}$ matrisinin formu

$$\begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & \bullet & & \\ & & & 0 & \\ & & & & \bullet \\ & 0 & & & & 1 \end{bmatrix}$$

şeklindedir.

Böylece

$$[(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}]_{\nu l, \nu l} = \frac{(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l}}{(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu l} (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l} - (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu' l} (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu l}}, \quad (3.334)$$

$$[(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}]_{\nu' l, \nu' l} = \frac{(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu l}}{(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu l} (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l} - (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu' l} (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu l}}, \quad (3.335)$$

$$[(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}]_{\nu l, \nu' l} = \frac{-(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu' l}}{(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu l} (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l} - (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu' l} (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu l}}, \quad (3.336)$$

$$[(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}]_{\nu' l, \nu l} = \frac{-(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu l}}{(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu l} (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l} - (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu' l} (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu l}}, \quad (3.337)$$

burada

$$\det(A_{\sigma}^{U'-J}) = (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu l} (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l} - (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu' l} (A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu l}. \quad (3.338)$$

Bu denklemlerden $[(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}]_{\nu l, \nu_4 l_4}$ ve $[(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}]_{\nu' l, \nu_4 l_4}$ genel denklemler aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} [(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}]_{\nu l, \nu_4 l_4} &= \delta_{l, l_4} \left\{ \delta_{\nu_4, \nu} \frac{(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l}}{\det A_{\sigma}^{U'-J}} - \delta_{\nu_4, \nu'} \frac{(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu l}}{\det A_{\sigma}^{U'-J}} \right\}, \\ [(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}]_{\nu' l, \nu_4 l_4} &= \delta_{l, l_4} \left\{ \delta_{\nu_4, \nu'} \frac{(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu l, \nu l}}{\det A_{\sigma}^{U'-J}} - \delta_{\nu_4, \nu} \frac{(A_{\sigma}^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l}}{\det A_{\sigma}^{U'-J}} \right\}. \end{aligned} \quad (3.339)$$

Şimdi, bu denklemleri yeni Green fonksiyonu denkleminde yerine koyalım.

$U' - J$ terimi için yeni Green fonksiyonlarının son hali

Aşağıdaki denklem

$$\begin{aligned} \Rightarrow (G_{\nu_1, \nu_2}^{\sigma}(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^{\sigma}(l_1, l_2) + \left\{ (G^{\sigma} - I)_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \sum_{\nu_4, l_4} [(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}]_{\nu l, \nu_4 l_4} G_{\nu_4, \nu_2}^{\sigma}(l_4, l_2) \right. \\ &\quad \left. + (G^{\sigma} - I)_{\nu_1 l_1, \nu' l} (e^{+2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \sum_{\nu_4, l_4} [(A_{\sigma}^{U'-J})^{-1}]_{\nu' l, \nu_4 l_4} G_{\nu_4, \nu_2}^{\sigma}(l_4, l_2) \right\} \end{aligned}$$

(3.340)

elde edilmiştir. $[(A_\sigma^{U'-J})^{-1}]_{\nu l, \nu_4 l_4}$ ve $[(A_\sigma^{U'-J})^{-1}]_{\nu' l, \nu_4 l_4}$ denklemleri yukardaki denklemde yerlerine koyulursa

$$\begin{aligned}
(G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2) \\
&+ \left[(G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \sum_{\nu_4, l_4} \delta_{l, l_4} \left\{ \delta_{\nu_4, \nu} \frac{(A_\sigma^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l}}{\det A_\sigma^{U'-J}} - \delta_{\nu_4, \nu'} \frac{(A_\sigma^{U'-J})_{\nu l, \nu' l}}{\det A_\sigma^{U'-J}} \right\} G_{\nu_4, \nu_2}^\sigma(l_4, l_2) \right] \\
&+ \left[(G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu' l} (e^{+2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \sum_{\nu_4, l_4} \delta_{l, l_4} \left\{ \delta_{\nu_4, \nu'} \frac{(A_\sigma^{U'-J})_{\nu l, \nu l}}{\det A_\sigma^{U'-J}} - \delta_{\nu_4, \nu} \frac{(A_\sigma^{U'-J})_{\nu' l, \nu l}}{\det A_\sigma^{U'-J}} \right\} G_{\nu_4, \nu_2}^\sigma(l_4, l_2) \right]
\end{aligned} \tag{3.341}$$

elde edilir. O zaman bu denklem

$$\begin{aligned}
(G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2))' &= G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2) \\
&+ \left[(G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \left\{ \frac{(A_\sigma^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l}}{\det A_\sigma^{U'-J}} G_{\nu \nu_2}^\sigma(l, l_2) - \frac{(A_\sigma^{U'-J})_{\nu l, \nu' l}}{\det A_\sigma^{U'-J}} G_{\nu', \nu_2}^\sigma(l, l_2) \right\} \right] \\
&+ \left[(G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu' l} (e^{+2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \left\{ - \frac{(A_\sigma^{U'-J})_{\nu' l, \nu l}}{\det A_\sigma^{U'-J}} G_{\nu \nu_2}^\sigma(l, l_2) + \frac{(A_\sigma^{U'-J})_{\nu l, \nu l}}{\det A_\sigma^{U'-J}} G_{\nu', \nu_2}^\sigma(l, l_2) \right\} \right]
\end{aligned} \tag{3.342}$$

şeklinde elde edilir. Burada,

$$\begin{aligned}
(A_\sigma^{U'-J})_{11} &= (A_\sigma^{U'-J})_{\nu l, \nu l}, \\
(A_\sigma^{U'-J})_{22} &= (A_\sigma^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l}, \\
(A_\sigma^{U'-J})_{12} &= (A_\sigma^{U'-J})_{\nu l, \nu' l}, \\
(A_\sigma^{U'-J})_{21} &= (A_\sigma^{U'-J})_{\nu' l, \nu l}
\end{aligned}$$

ve

$$\det(A_\sigma^{U'-J}) = (A_\sigma^{U'-J})_{\nu l, \nu l} (A_\sigma^{U'-J})_{\nu' l, \nu' l} - (A_\sigma^{U'-J})_{\nu l, \nu' l} (A_\sigma^{U'-J})_{\nu' l, \nu l}. \tag{3.343}$$

Bu terimler kullanılarak $U' - J$ terimi için yeni Green fonksiyonlarının son hali

$$\begin{aligned}
& (G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2))' = G_{\nu_1, \nu_2}^\sigma(l_1, l_2) \\
\Rightarrow & + \left[(G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu l} (e^{-2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \left\{ \frac{(A_\sigma^{U'-J})_{22}}{\det A_\sigma^{U'-J}} G_{\nu \nu_2}^\sigma(l, l_2) - \frac{(A_\sigma^{U'-J})_{12}}{\det A_\sigma^{U'-J}} G_{\nu', \nu_2}^\sigma(l, l_2) \right\} \right] \\
& + \left[(G^\sigma - I)_{\nu_1 l_1, \nu' l} (e^{+2\lambda_3 S_{ii}^{U'-J}} - 1) \left\{ - \frac{(A_\sigma^{U'-J})_{21}}{\det A_\sigma^{U'-J}} G_{\nu \nu_2}^\sigma(l, l_2) + \frac{(A_\sigma^{U'-J})_{11}}{\det A_\sigma^{U'-J}} G_{\nu', \nu_2}^\sigma(l, l_2) \right\} \right]
\end{aligned} \tag{3.344}$$

denklemleri ile ifade edilir. Burada $G_{\nu, \nu'}^\sigma(l, l')$

$$G_{\nu, \nu'}^\sigma(l, l') = + \left\langle d_{\nu \sigma}(l) d_{\nu' \sigma}^\dagger(l') \right\rangle \tag{3.345}$$

+ işareti ile tanımlanmaktadır.

Bölüm 4

Vitamin B₁₂ molekülünün elektronik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi

Bu bölümde, ilk olarak vitamin B₁₂'nin bir formu olan CNCbl molekülü için sadece orbital içi Coulomb etkileşimlerinin hesaba katıldığı HF+QMC ve DFT+QMC sonuçları gösterilecektir. Daha sonra, CNCbl molekülü ve vitamin B₁₂'nin diğer kofaktörleri olan MeCbl ve AdoCbl molekülleri için orbitaller-arası Coulomb etkileşimlerinin de hesaba katıldığı DFT+QMC hesaplarının sonuçları sunulacaktır.

Vitamin B₁₂ (C₆₃H₈₈CoN₁₄O₁₄P) molekülü 181 atom içermektedir. İlk öncelikle, bu molekülün küçük bir kısmı olan Im-[Co^{III}(corrin)]-CN⁺ molekülü için HF+QMC hesapları yapılmıştır. Bu hesapların tüm CNCbl molekülü kullanılarak yapılmasıyla arasında çok büyük farklılıklar olmadığı görülmüştür ve sonuçlar makale olarak yayınlanmıştır (KANDEMİR,2016). İkinci olarak, tüm CNCbl molekülü için yapılmış DFT+QMC sonuçları gösterilecektir. Burada da sadece *U* terimi hesaba katılmıştır ve elde edilen sonuçlar makale olarak basılmıştır (MAYDA, 2016).

Çok daha gerçekçi olan genişletilmiş Anderson modeli için de DFT+QMC hesapları yapılmıştır. Bunlar, CNCbl, MeCbl ve AdoCbl molekülleri için sırasıyla Bölüm 4.2.3, 4.3 ve 4.4'de gösterilecektir.

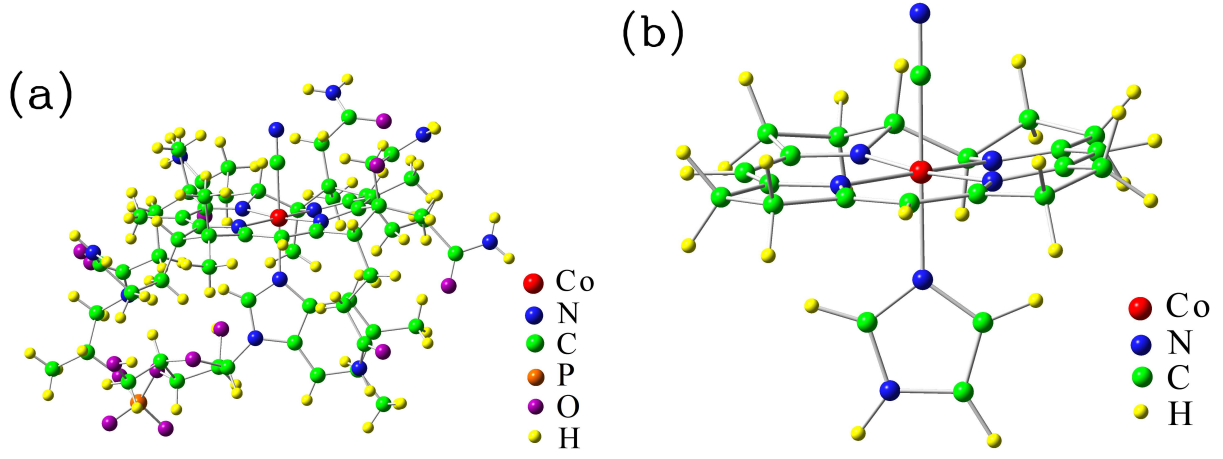
Biz burada çalıştığımız moleküllerde safsızlık bağlı durumlarının var olduğunu gördük. Bu yeni hallerin moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerini belirlemede önemli rolleri olduğunu bulduk.

4.1 Im-[Co^{III}(corrin)]-CN⁺ molekülü için sonuçlar

Bu bölümde, Şekil 4.1(a)'da gösterilen CNCbl molekülünden kesilen ve Şekil 4.1(b)'de gösterilen Im-[Co^{III}(corrin)]-CN⁺ molekülü için HF ve HF+QMC sonuçları gösterilecektir.

Im-[Co^{III}(corrin)]-CN⁺ molekülü elde edilirken, korin halkasına bağlı nükleotit grubu kesilir ve boşta kalan uçlar hidrojenlenir. Elde edilen bu molekül, 56 atom ve 218 elektrona sahip olur. Molekülün küçültülmesinin sebebi HF+QMC hesaplarında kimyasal potansiyelin yerini tam olarak belirlemek için bütün ev sahibi Green fonksiyonlarının hesaplanacak olması ve tüm molekül için bu hesapların uzun sürecektir olmasıdır.

Im-[Co^{III}(corrin)]-CN⁺ molekülünün atomik koordinatları (Kornobis, 2011)'deki adımlar uygulanarak elde edilmiş ve değer olarak (Kornobis, 2011) ile aynıdır. Bu molekülün HF çözümlerinin elde edil-



Şekil 4.1: (a) Siyanokobalaminin molekülünün ($C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P$) yapısı. (b) HF+QMC hesapları için kullanılan ve siyanokobalamin molekülünden kesilerek elde edilen $Im-[Co^{III}(corrin)]-CN^+$ molekülünün yapısı.

mesinde 6-31G baz seti ile Gaussian programı (Frisch, 2009) kullanılmıştır. Anderson Hamiltoniyeni parametreleri olan ev sahibi enerji seviyelerinin ε_m , $Co(3d_\nu)$ enerji seviyelerinin $\varepsilon_{d\nu}$ ile ev sahibi orbitaller ile $3d$ orbitalleri arasındaki hibridizasyon değerlerinin $V_{m\nu}$ bu şekilde elde edilmesinin ardından HF+QMC hesapları yapılmıştır. Birleştirilmiş HF+QMC yöntemi ile $Co(3d_\nu)$ NAO'ları ile ev sahibi orbitallerin elektron sayıları ile molekülün toplam elektron sayısı hesaplanmıştır. Ayrıca, $Co(3d_\nu)$ ve ev sahibi elektronlarının manyetik momentlerinin karesi ile bu orbitaller arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonları hesaplanmıştır.

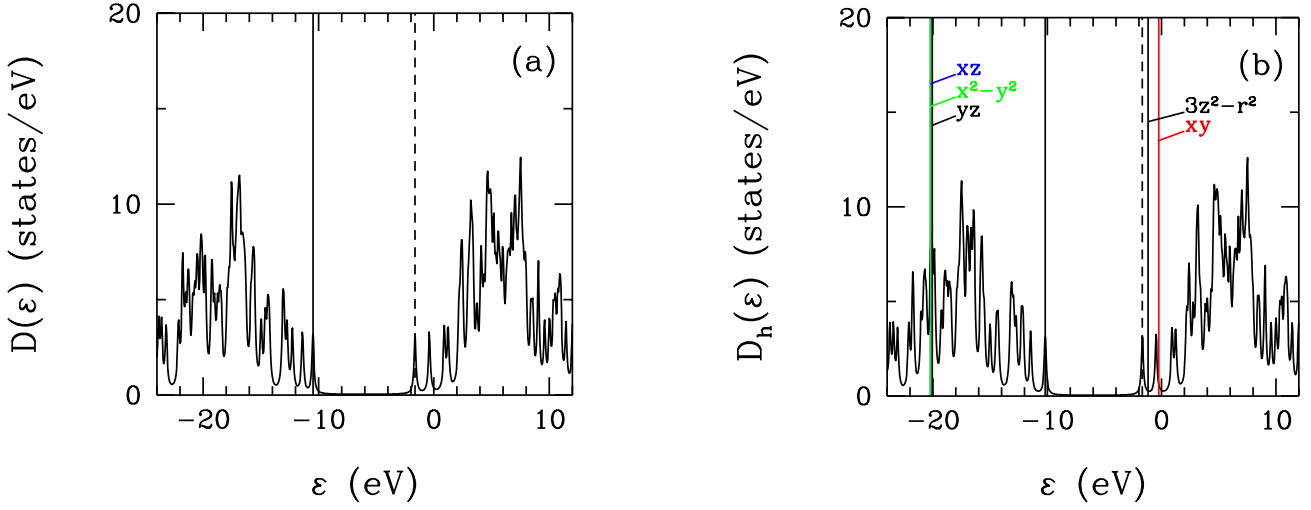
4.1.1 $Im-[Co^{III}(corrin)]-CN^+$ molekülü için Hartree-Fock yaklaşımı ile parametrelerin elde edilmesi

Şekil 4.2(a)'da aşağıdaki denklem ile hesaplanan toplam yoğunluk fonksiyonu $D(\varepsilon)$ gösterilmektedir.

$$D(\varepsilon) = \sum_{n=1}^N \delta(\varepsilon - E_n) \quad (4.1)$$

Burada, en yüksek dolu orbital (HOMO) seviyesi -10.2 eV'ta iken en düşük boş orbital (LUMO) seviyesi -1.7 eV'tadır.

Şekil 4.2(b) ev sahibi orbitallerin durum yoğunluğu grafiğidir. Bu grafikte, $Co(3d_\nu)$ NAO'larının enerji seviyeleri yatay çizgiler ile gösterilmektedir. xz , $x^2 - y^2$, ve yz orbitallerinin neredeyse aynı seviyede olduğu $3z^2 - r^2$ ve xy orbitallerinin LUMO'nun üstünde yer aldığı görülmektedir. CNCbl molekülünde Co atomu 5 nitrojen ve 1 karbon atomu ile çevrilidir. Bu da Co atomu için oktehdral bir çevrenin oluşmasını sağlar. Bu yüzden, $Co(3d_\nu)$ seviyeleri $3z^2 - r^2$ ve xy ile xz , $x^2 - y^2$, ve yz orbitallerinden oluşan iki gruba ayrılır. Bu ayrım, kübir simetriye sahip kristal alanlardaki $3d$ orbitallerinin e_g ve t_{2g} orbitalleri şeklinde ayrılmasına benzer. Bizim koordinat sistemimizde x ve y orbitalleri Co-N bağına paralel olmak yerine 45 derece açı yaptıkları için $x^2 - y^2$ ve xy orbitalleri yer değiştirmiştir. Bu yüzden, $3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri e_g -benzer orbitaller, xz , $x^2 - y^2$, ve yz orbitalleri t_{2g} -benzer orbitalleri olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.2: (a) $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{corrin})\text{-CN}^+$ molekülü için Gaussian programı kullanılarak Hartree-Fock yaklaşımı ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\varepsilon)$. $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO'ların enerji seviyeleri dikey çizgiler ile gösterilmektedir.

Şekil 4.3, $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO'larını atomik orbitaller cinsinden resmetmektedir. Bu Şekilde, $3z^2 - r^2$ ve xy orbitallerinin e_g simetrisine xz , $x^2 - y^2$, ve yz orbitallerinin t_{2g} simetrisine sahip oldukları görülmektedir.

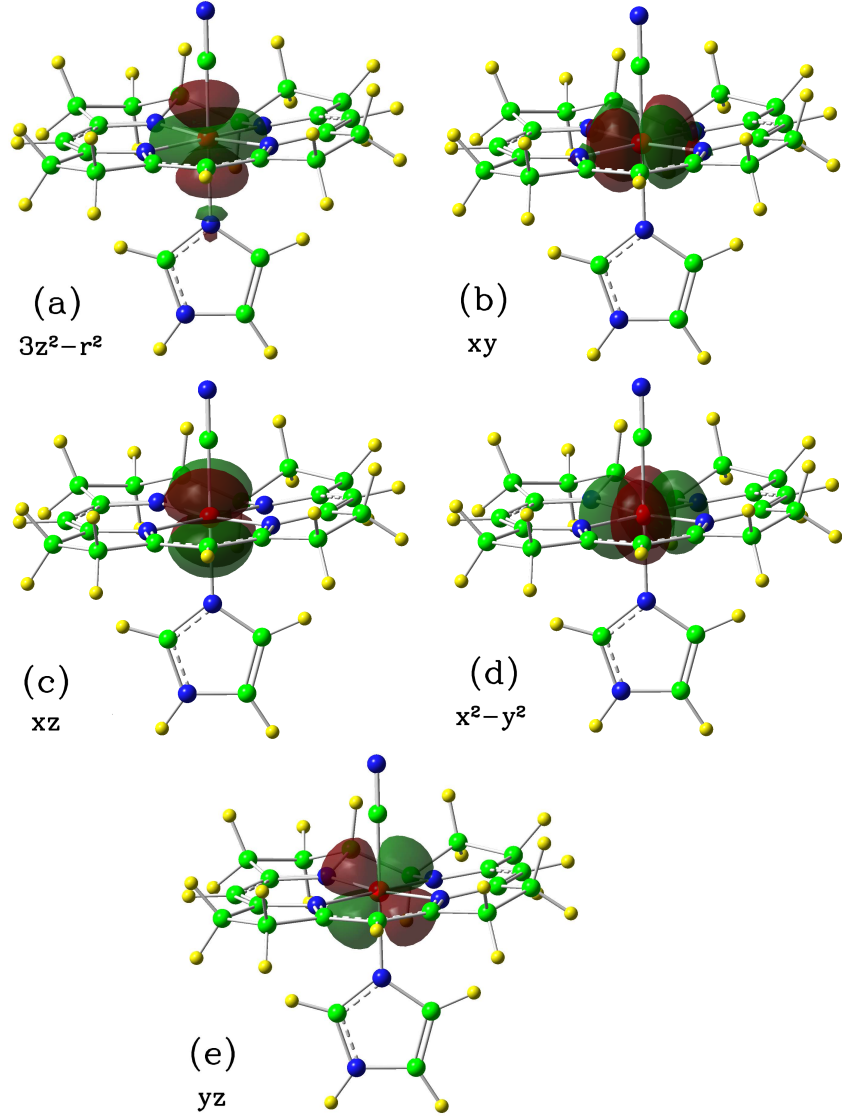
m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ ile ev sahibi enerji değerlerine $|u_m\rangle$ göre grafiği Şekil 4.4(a) ve (b)'de gösterilmektedir. Bu grafiklerden anlaşıldığı üzere, $3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri için $|V_{m\nu}|^2$ değerleri diğer 3 orbitale göre oldukça yüksektir. Bu beklenen bir durumdur çünkü $3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri bizim kullandığımız koordinat sistemine göre Co-N ve Co-C bağ yönü boyunca uzanmaktadır. Şekil 4.4(a) $\nu = 3z^2 - r^2$ orbitalinin $m = 114$ ve 116 'ncı ev sahibi orbitalleri ile en yüksek $|V_{m\nu}|^2$ değerine sahip olduğunu göstermektedir. $\nu = xy$ için ise en yüksek hibridizasyon değerlerinin görüldüğü ev sahibi orbitalleri $m = 111$ ve 112 'dir. Bu bölümün devamında anlatılacak olan sonuçlarda görüleceği üzere $m = 114, 111, 112$ ve 116 'ncı orbitaller Co atomunun varlığından en çok etkilenen orbitallerdir.

4.1.2 Çift-sayım terimi

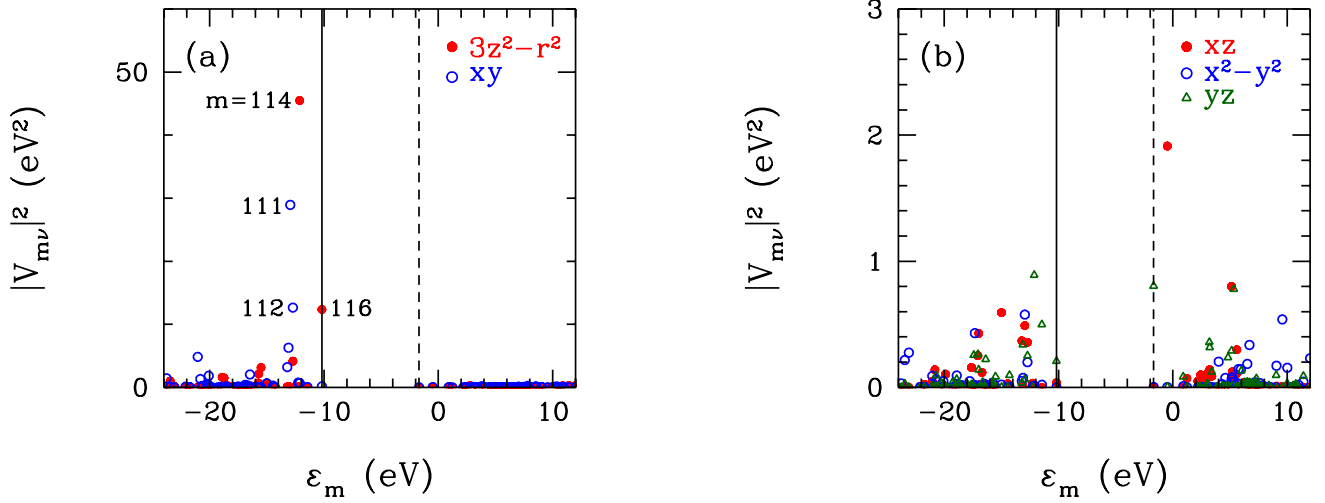
HF+QMC ya da DFT+QMC tekniklerinde Coulomb etkileşimi U DFT ve QMC hesaplarında olmak üzere iki kere kullanılmaktadır. U teriminin iki kere sayımını önlemek için $\text{Co}(3d)$ enerji seviyeleri μ_{DC} çift sayım terimi kadar kaydırılmalıdır (Anisimov, 1991; Czyzyk, 1994; Kunes, 2007; Karolak, 2010). Bu terim aşağıdaki denklem ile gösterilmektedir.

$$\mu_{DC} = U \frac{\langle n_d^{HF} \rangle}{10}, \quad (4.2)$$

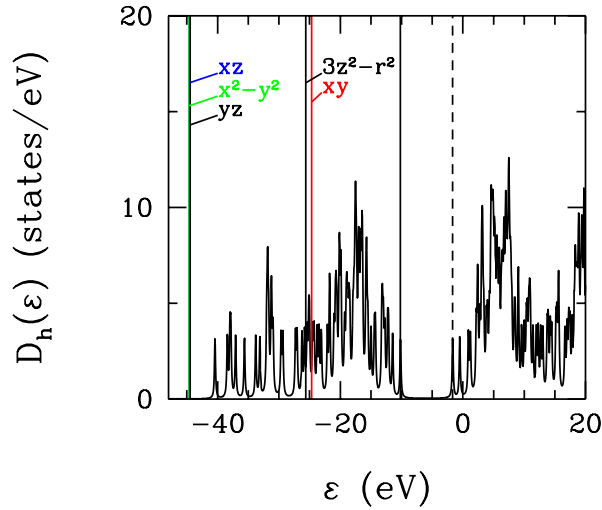
burada, $\langle n_d^{HF} \rangle$ spinlerin dahil edildiği HF ile elde edilen $\text{Co}(3d)$ orbitalleri elektron sayılarıdır. Şekil 4.5 $\text{Co}(3d)$ orbitallerinin μ_{DC} terimi ile kaydırılmış enerji seviyelerini $\tilde{\varepsilon}_{d\nu}$ göstermektedir.



Şekil 4.3: $Co(3d_v)$ doğal atomik orbitallerinin atomik orbitaller cinsinden gösterimi. Atomların renkleri Şekil (4.1) ile aynıdır.



Şekil 4.4: Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO durumları $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine göre grafiği. (a) e_g orbitalleri olan $\nu = 3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri için (b) t_{2g} orbitalleri olan $\nu = xz$, $x^2 - y^2$, ve yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hartree-Fock sonuçları $m = 114, 111, 112$ ve 116 ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir.



Şekil 4.5: Haldane-Anderson modeli ile elde edilen ev sahibi yoğunluk durumu $D_h(\epsilon)$. Burada, $\text{Co}(3d_\nu)$ orbitalleri μ_{DC} kadar kaydırılmıştır. $U = 36$ eV olarak alınmıştır.

4.1.3 Im-[Co^{III}(corrin)]-CN⁺ molekülü için sadece lokal Coulomb etkileşimlerinin hesaba katıldığı HF+QMC sonuçları

Bu kısımda Im-[Co^{III}(corrin)]-CN⁺ molekülü için oluşturulan ve parametreleri bir önceki bölümde elde edilmiş etkin Haldane-Anderson modeli üzerine yapılmış HF+QMC sonuçları sunulacaktır. Bu model için QMC hesapları Hirsch-Fye algoritması (Hirsch,1986) kullanılarak yapılmıştır. Bu hesaplarda Co(3d_ν) ve ev sahibi tek-parçacık Green fonksiyonları ile manyetik korelasyon fonksiyonları elde edilmiştir.

Co(3d_ν) NAO için Matsubara-zaman bağımlı tek-parçacık Green fonksiyonu

$$G_{\nu\sigma}(\tau) = -\langle T_{\tau} d_{\nu\sigma}(\tau) d_{\nu\sigma}^{\dagger}(0) \rangle, \quad (4.3)$$

denklemleri ile tanımlanır. Bu denklemde, T_{τ} Matsubara τ -sıralama operatörüdür ve $d_{\nu\sigma}(\tau) = e^{H\tau} d_{\nu\sigma} e^{-H\tau}$. Benzer şekilde, ev sahibi Green fonksiyonu

$$G_{m\sigma}(\tau) = -\langle T_{\tau} c_{m\sigma}(\tau) c_{m\sigma}^{\dagger}(0) \rangle. \quad (4.4)$$

denklemleri ile elde edilir.

Molekülün toplam elektron sayısı $\langle n_T \rangle$ aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\langle n_T \rangle = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\sigma} \langle d_{\nu\sigma}^{\dagger} d_{\nu\sigma} \rangle + \sum_{m=1}^{N-5} \sum_{\sigma} \langle c_{m\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} \rangle. \quad (4.5)$$

Denklem 4.5'te, eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim Co(3d_ν) orbitallerinin toplam elektron sayısını gösterirken ikinci terim toplam ev sahibi elektron sayısını göstermektedir. Bunlara ek olarak, Co(3d_ν) orbitallerinin manyetik momentlerinin karesi $\langle (M_{\nu}^z)^2 \rangle$

$$M_{\nu}^z = d_{\nu\uparrow}^{\dagger} d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^{\dagger} d_{\nu\downarrow}. \quad (4.6)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanır. Co atomunun çevresindeki manyetik korelasyonları incelemek için eşit-zaman Co(3d_ν)-ev sahibi manyetik korelasyon fonksiyonu $\langle M_{\nu}^z M_m^z \rangle$

$$M_m^z = c_{m\uparrow}^{\dagger} c_{m\uparrow} - c_{m\downarrow}^{\dagger} c_{m\downarrow}. \quad (4.7)$$

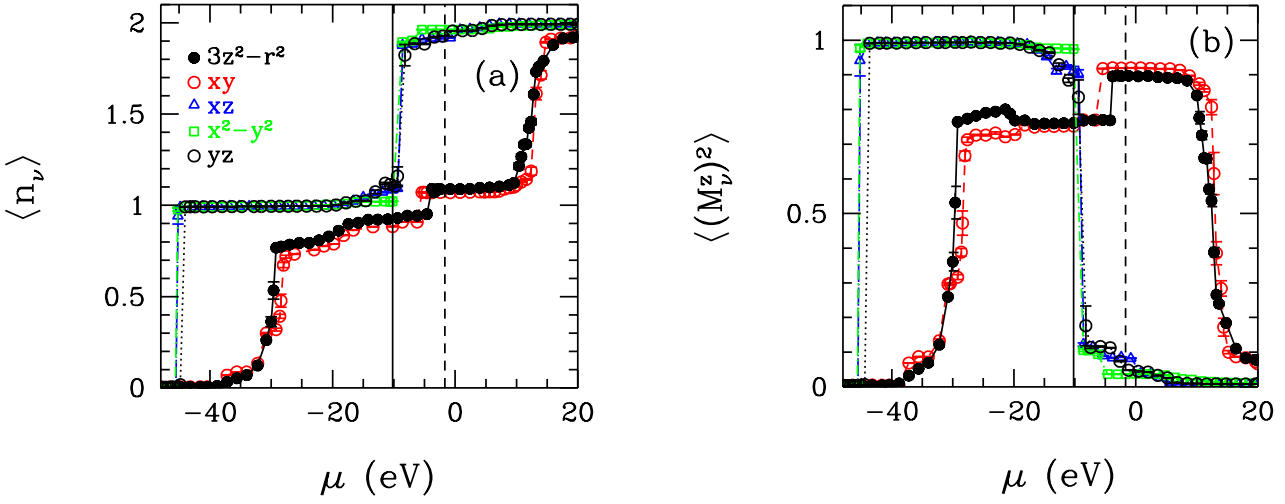
denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Bu raporda anlatılacak tüm QMC sonuçlarında yukarıdaki denklemler kullanılacaktır.

Bu bölümdeki QMC hesaplarında Matsubara-zaman adımları $\Delta\tau = 0.04eV^{-1}$ ile $0.07eV^{-1}$ arasında alınmıştır ve $T = 2000K$ 'dir.

Co(3d_ν) elektronları için QMC sonuçları

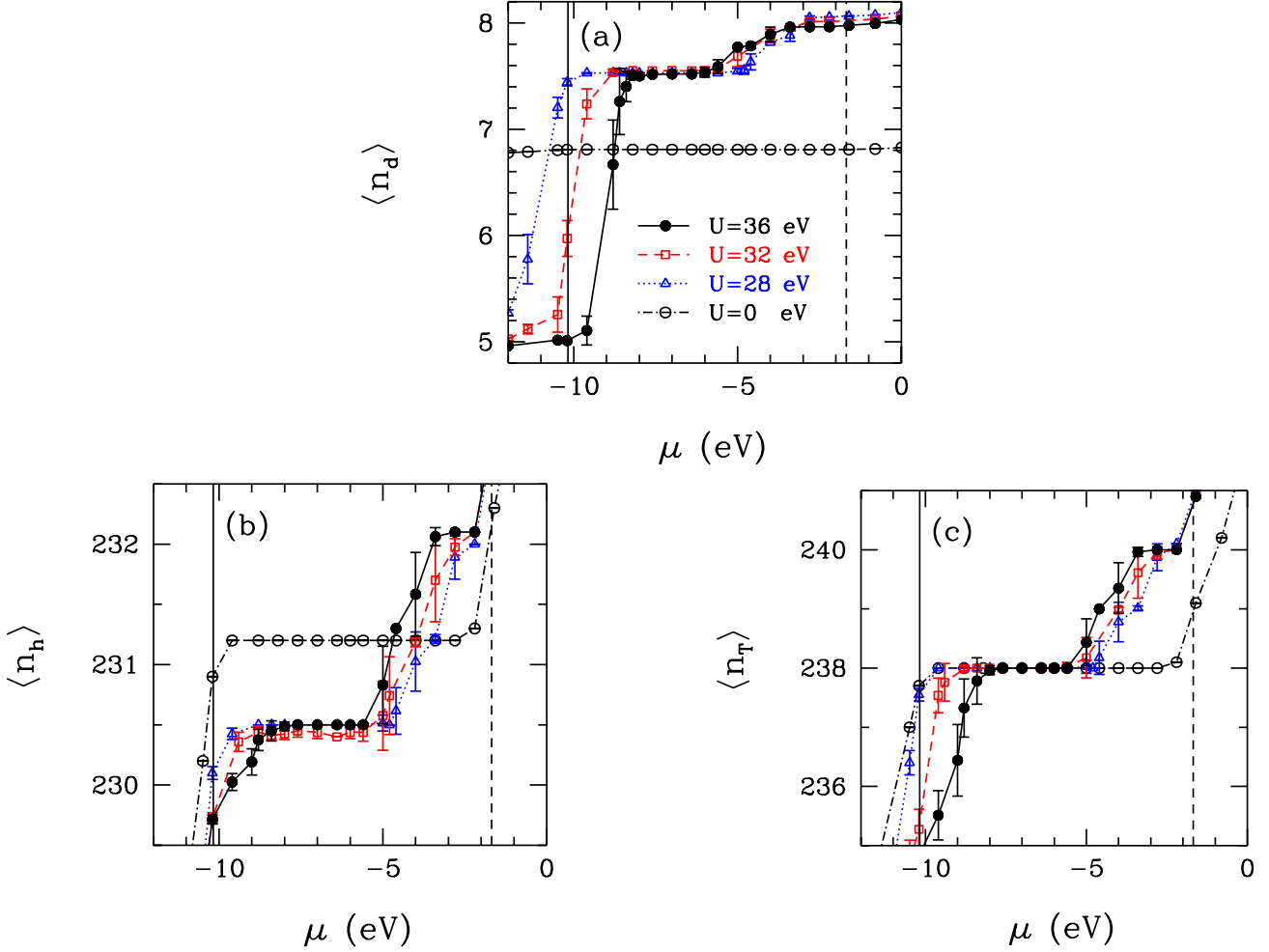
QMC datalarını sunmaya Şekil 4.6 ile başlayalım. Şekil 4.6(a), Co(3d_ν) NAO'larının elektron sayılarının $\langle n_{\nu} \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi $U = 36$ eV için göstermektedir. Benzer şekilde, Şekil 4.6(b) Co(3d_ν) NAO'larının manyetik momentlerinin karesini değişik kimyasal potansiyel μ değerlerine göre göstermektedir. Co (3d) orbitalleri için elde edilen sonuçlar xz , $x^2 - y^2$ ve yz orbitallerini birbirlerine benzediğini $3z^2 - r^2$ ile xy orbitallerinin de birbirlerine benzediğini göstermektedir. Co(3d) xz , $x^2 - y^2$ ve yz NAO'larının enerji seviyeleri $\epsilon \approx -45$ eV'dir. Şekil 4.6 (a)'da görüleceği üzere bu orbitaller için $\langle n_{\nu} \rangle$



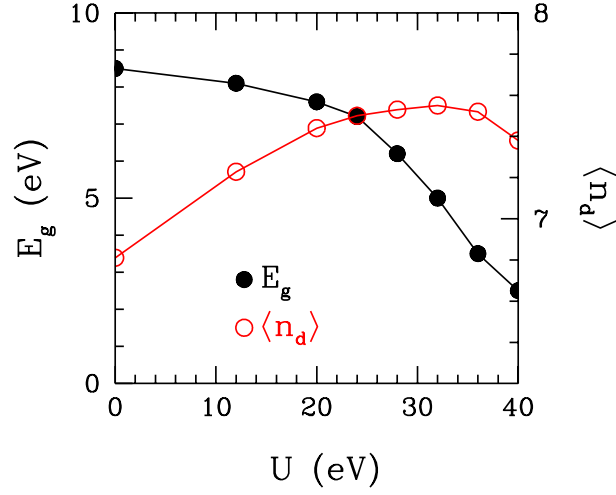
Şekil 4.6: (a) QMC ile elde edilen $\text{Co}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) $\text{Co}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 36$ eV içindir.

değerlerinde $\mu \approx -45$ eV'de sıçrama olmuştur. Bu orbitaller $-10\text{eV} \lesssim \mu \lesssim -8\text{eV}$ aralığına kadar tek elektrona sahiptirler. -8 eV değerinden sonra orbitaller neredeyse tam dolu duruma geçmişlerdir. Şekil 4.6(b)'ye göre bu $3d$ orbitallerinin manyetik momentleri $-45\text{eV} \lesssim \mu \lesssim -10\text{eV}$ aralığında maksimum değerdedir. ≈ -10 eV'nin üzerinde orbitallerin tam dolu olmasından dolayı manyetik momentleri hızla azalmıştır. $-10\text{eV} \lesssim \mu \lesssim -8\text{eV}$ aralığında toplam 3 elektrona sahiptirler ve bu orbitallerin enerji değerleri $\tilde{\epsilon}_{d\nu} + U$. Yeni oluşan enerji aralığı durumları Co t_{2g} -benzeri orbitaller için yukarı Hubbard-bandıdır. Burada fark edildiği üzere HF ile elde edilen enerji aralığında yeni elektron durumları oluşmuştur. Şekil 4.5'te görüldüğü üzere $3z^2 - r^2$ ve xy orbitallerinin enerji seviyeleri neredeyse -25 eV'dedir. Şekil 4.6(a)'dan görüldüğü üzere $\mu \approx -38$ eV'de orbitaller dolmaya başlamıştır ve $\mu \approx -30\text{eV}$ çevresinde elektron sayılarında hızlı bir artış olmuştur. $\mu \approx -5.5\text{eV}$ 'ye gelene kadar 1 elektron sayıları 1'den azdır. $\mu = -5.5$ eV noktasında $\langle n_{xy} \rangle$ değerinde 0.2 kadar bir artış olmuştur. Bu hızlı artışın Haldane-Anderson modelinin ortalama-alan yaklaşımı çözümlerinden (Haldane, 1976) bulunduğu gibi safsızlık bağlı durumları olduğunu düşünüyoruz. $3z^2 - r^2$ orbitali için benzer bir artış $\approx -4\text{eV}$ 'de görülmüştür. Elektron sayısındaki artışlar enerji aralığında olmaktadır. Şekil 4.6(b)'den görüleceği üzere xy ve $3z^2 - r^2$ orbitalleri için aynı enerji noktasında manyetik momentinde artış görülmüştür. $\approx 10\text{eV}$ 'ye kadar elektron sayıları sabit kalmıştır. Bu değer xy ve $3z^2 - r^2$ orbitalleri için $\tilde{\epsilon}_{d\nu} + U$ 'ya karşılık gelmektedir. Bu enerjiden sonra orbitaller dolmaya başlamış ve manyetik momentleri düşmüştür.

Sonuç olarak Şekil 4.6(a)'dan görüleceği üzere $\text{Co}(3d)$ xz , $x^2 - y^2$ ve yz orbitalleri için $-10\text{eV} \lesssim \mu \lesssim -8\text{eV}$ enerji aralığında yeni elektron durumları oluşurken xy ve $3z^2 - r^2$ orbitalleri için bu yeni elektron durumları $\approx -5.5\text{eV}$ and $\approx -4\text{eV}$ aralığında oluşmaktadır. Bu yeni enerji seviyeleri HF ile elde edilen enerji aralığının değerini 8.5eV 'den $\approx 3\text{eV}$ 'ye indirmiştir. Şekil 4.6(b)'de $3d$ orbitallerinin manyetik momentlerinin $-45\text{eV} \lesssim \mu \lesssim -10\text{eV}$ aralığında en yüksek değere sahip oldukları görülmektedir. ≈ -10 eV'nin üzerinde, momentler tam dolu durumdan dolayı azalır. $-10\text{eV} \lesssim \mu \lesssim -8\text{eV}$ aralığında orbitaller toplamda 3 elektrona sahiptir ve bu orbitallerin yeri $\tilde{\epsilon}_{d\nu} + U$ noktasına gelmektedir. Bu yüzden bu orbitaller Co t_{2g} tipi üst-Hubbard orbitalleridir. Bu orbitallerin enerji aralığında oluşmuşlardır. Bu da HF ile enerji aralığında yeni orbitallerin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.7: (a)Co(3d) doğal atomik orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (c) Toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Burada, sonuçlar değişik U değerlerine göre gösterilmiştir. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.



Şekil 4.8: Sol eksen HF+QMC hesapları ile elde edilmiş HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki enerji aralığının E_g orbital içi Coulomb etkileşimine U göre değişimini göstermektedir. Sağ eksen Co($3d$) orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ orbital içi Coulomb etkileşimi U 'ya göre grafiği.

Şekil 4.7(a), Co($3d_\nu$) orbitallerini toplam elektron sayılarını kimyasal potansiyel göre göstermektedir.

$$\langle n_d \rangle = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\sigma} \langle d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} \rangle \quad (4.8)$$

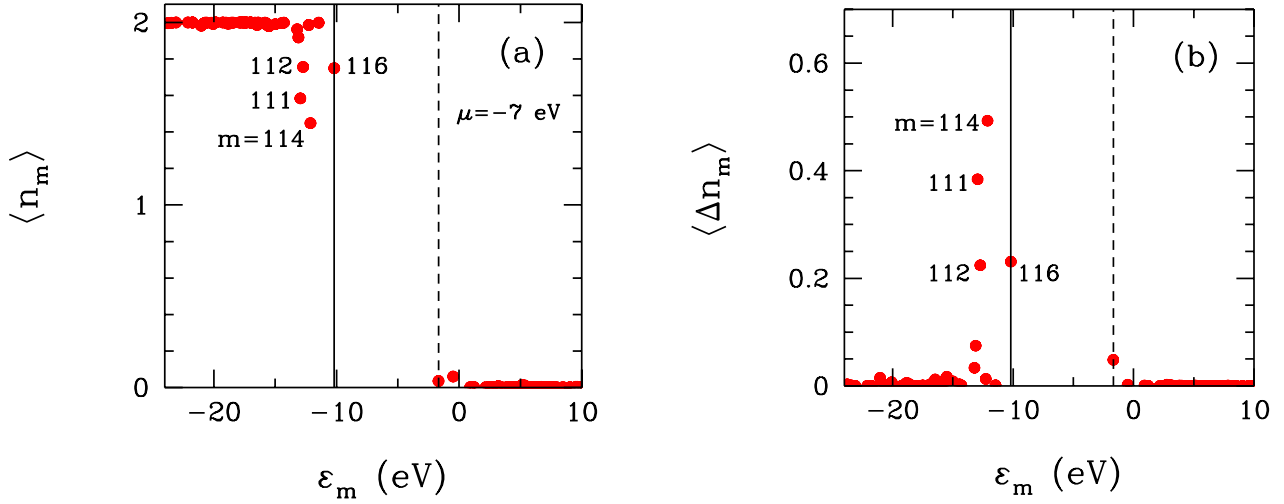
Burada sonuçlar farklı U değerleri için de verilmiştir. $U = 36$ eV değeri için $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyel -10 eV ile -8 eV aralığında değişirken artmaktadır. Bunun nedeni xz , $x^2 - y^2$ and yz orbitallerinin elektron sayılarının artmasıdır. $-8eV \lesssim \mu \lesssim -5.5eV$ enerji aralığında $\langle n_d \rangle \approx 7.55$ değeri elde edilmiştir. CNCbl molekülü için yapılmış X-ışını deneyine göre $\langle n_d \rangle$ değeri 7.7 ± 0.1 'dir (Mebs, 2009). $\mu \approx -5.5eV$ değerinin üzerinde 3d orbitallerini elektron sayılarında 2 basamaklı artış görülmüştür. Bunlar, xy ve $3z^2 - r^2$ orbitallerini elektron sayılarındaki artıştan gelmektedir. $U = 36$ eV için enerji aralığı $\approx 3eV$ olarak bulunmuştur. Enerji aralığı için deneysel değer ise 2.2 eV'dir (Firth, 1967).

Ev sahibi elektronları için QMC sonuçları

Şekil 4.7(b)'de ev sahibi elektronlarının toplam sayısı

$$\langle n_h \rangle = \sum_{m=1}^{N-5} \sum_{\sigma} \langle c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \rangle, \quad (4.9)$$

kimyasal potansiyel μ 'ye göre gösterilmiştir ve burada $N = 347$ baz fonksiyonların sayısıdır. 4.7(a) ve (b)'lerde $\langle n_d \rangle$ ve $\langle n_h \rangle$ elektron sayıları aynı μ değerlerinde arttığı gözlenmektedir. Böylece, ev sahibi durumları, enerji aralığı içinde aynı enerjili Co($3d_\nu$) durumların uzaysal ağırlıkları geliştirilir. $\langle n_h \rangle$ elektron sayılarındaki hata düzeyleri $\langle n_d \rangle$ 'den daha fazladır, çünkü $\langle n_h \rangle$ 'lerin QMC hesaplamaları çok uzun sürmektedir. $-10 eV \lesssim \varepsilon \lesssim -8 eV$ aralığı için, $\langle n_h \rangle$ 'de ≈ 0.5 kadar bir artış varken $\langle n_d \rangle$ 'de ≈ 2.5 kadar artış vardır. Diğer yandan, $-5.5 eV \lesssim \varepsilon \lesssim -2 eV$ aralıkta $\langle n_d \rangle$ 'de ≈ 0.4 kadar bir artış varken $\langle n_h \rangle$ 'de ≈ 1.6 kadar artış vardır. Böylece, $\approx -5.5 eV \lesssim \varepsilon \lesssim -2 eV$ için enerji aralığında Co($3d_\nu$) orbitallerinde daha fazla uyarlılmış ev sahibi durumları vardır.



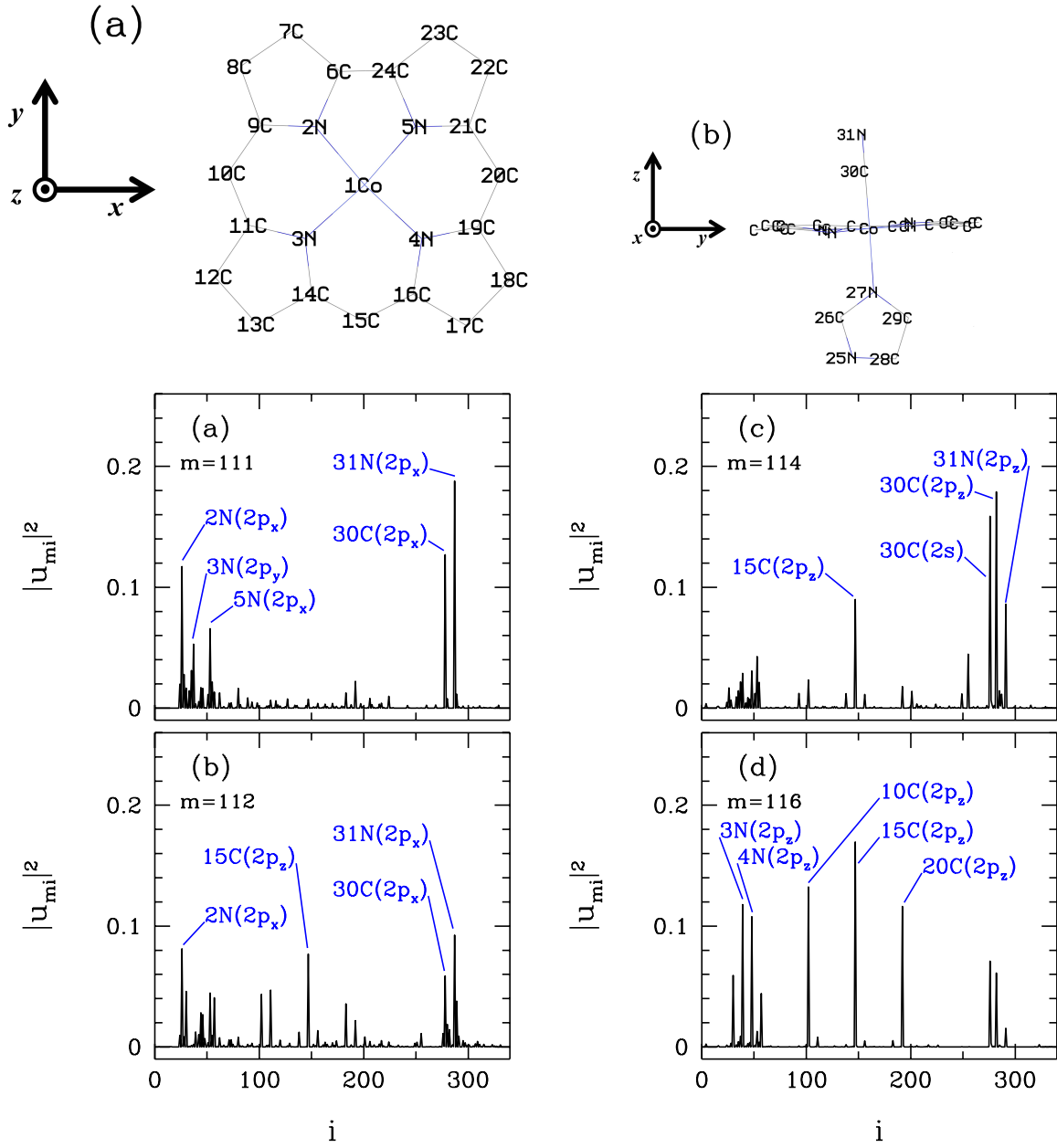
Şekil 4.9: (a) Ev sahibi orbitallerin elektron sayılarının $\langle n_m \rangle$ ev sahibi orbitallerin enerji değerlerine ϵ_m göre değişimi. Burada, $\mu = -7.0$ eV alınmıştır. (b) m 'inci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\mu = -7.0$ eV'den -2.2 eV'ye çıkarıldığında değişiminin $\langle \Delta n_m \rangle = \langle n_m \rangle|_{\mu=-2.2\text{eV}} - \langle n_m \rangle|_{\mu=-7.0\text{eV}}$ ϵ_m 'ye göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 36$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

Elektronların toplam sayısı $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ 'ye göre Şekil 4.7(c)'de gösterilmiştir. Im-[Co^{III}(corrin)]-CN⁺ molekülü için, toplam elektron sayısı 238'dir. Bu şekillerden yeni HOMO seviyesinin değeri $\mu \approx -8.5$ eV ve yeni LUMO seviyesinin değeri $\mu \approx -5.5$ eV olarak tanımlanmaktadır. Burada, $-5.5 \text{ eV} \lesssim \mu \lesssim -3.5 \text{ eV}$ aralığında toplam iki elektronu barındıracak kadar yeterli spektral ağırlığa sahip olduklarını da gözlemliyoruz. Buna kıyasla, $-10 \text{ eV} \lesssim \mu \lesssim -8 \text{ eV}$ 'deki boşluk içindeki durumlar 3 elektron barındırmaktadır.

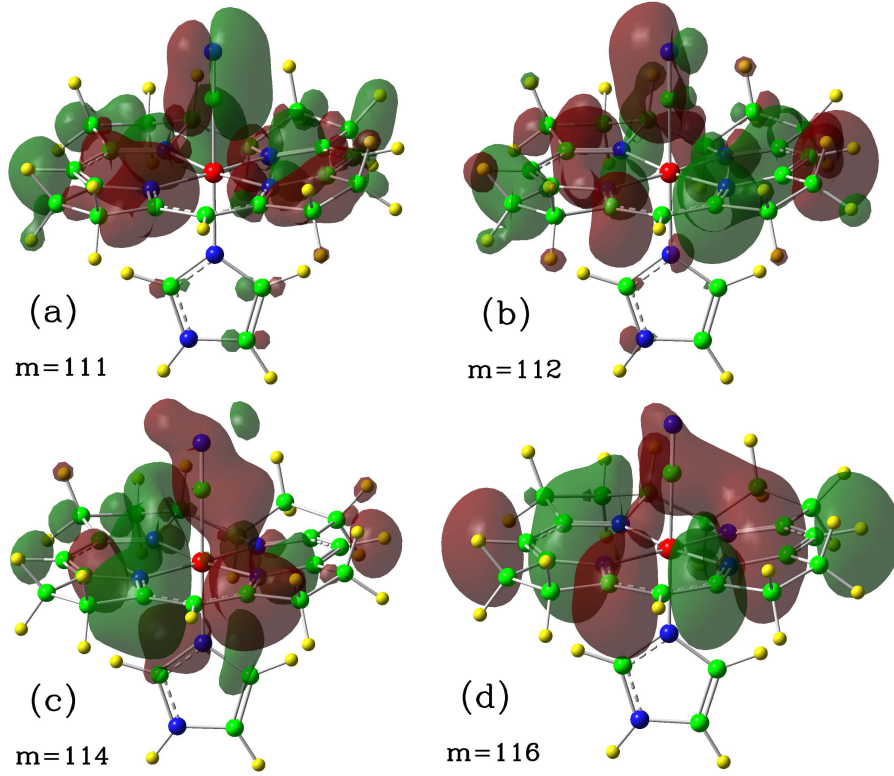
$3z^2 - r^2$ and xy durumları için $\tilde{\epsilon}_{dv}$ değeri -25 eV'ye yakındır. $U = 36$ eV için $\mu \approx \tilde{\epsilon}_{dv} + U = 11$ 'de tam dolu hale gelmektedir. Böylece, $3z^2 - r^2$ and xy orbitallerinden oluşan boşluk içindeki durumlar üst Hubbard durumlarından kaynaklanmaz. Bu durum yerine, yarı iletken ev sahibi içindeki bir geçiş metali safsızlığının Haldane-Anderson modelinin ortalama alan çözümünde bulunan safsızlık bağlı durumlarıyla benzerlik göstermektedir (HALDANE, 1976).

Im-[Co^{III}(corrin)]-CN⁺ için toplam elektron sayısı 238 olduğu için, Şekil 4.7 (c)'de U arttıkça etkin enerji boşluğunun azaldığını görüyoruz. $U = 36$ eV için, etkin enerji boşluğu ≈ 3 eV olur. Dolayısıyla, enerji boşluğu, Hartree-Fock ile 8.5 eV değerine kadar önemli ölçüde azaltılabilir.

Etkin enerji boşluğunun değerleri Şekil 4.8'de U fonksiyonu olarak çizilmiştir. Bu hesaplamada, U değiştiği zaman, μ_{DC} kayma terimi Denklem 4.2'ye göre değişmektedir. Ayrıca, Şekil 4.8'de Co(3d) orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ orbital içi Coulomb etkileşimine U göre grafiği gösterilmektedir. $\langle n_d \rangle$ değeri için deneysel olarak 7.7 ± 0.1 tahmin edilmiştir (MEBS, 2009). Dolayısıyla, $U \approx 36$ eV için HF+QMC sonuçları, enerji boşluğu için değerler ve $\langle n_d \rangle$ için deneysel değerlerle karşılaştırılabilir değerler vermektedir. Bu nedenle, bu kısmın geri kalanında QMC verilerini $U = 36$ eV için sunacağız. Ev sahibi öz durumlarından kaynaklanan enerji aralığındaki yeni durumların doğasını keşfedeceğiz. Özellikle, ≈ -5.5 eV and ≈ -2.0 eV arasındaki enerji aralığında uyarılan ev sahibi durumlara hangi atomik orbitallerin katkıda bulunduğunu anlamakla ilgileniyoruz. Bunu başarmak için, ev sahibi durumlarının elektron doluluklarını $\langle n_m \rangle$ μ 'ye göre nasıl değiştiğini çalışıyoruz. Özellikle, $\langle n_m \rangle$ 'in μ 'deki değişimlerini -7.0 eV'den -2.2 eV'ye kadar gösterdik.



Şekil 4.10: En yukardaki (a) $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{corrin})\text{-CN}^+$ molekülünün üstten görünümü. Burada, x ve y eksenleri korin yüzeyine 45 derece açı yapmaktadır, ve z eksenini korin yüzeyine diktir. (b) $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{corrin})\text{-CN}^+$ molekülünü yandan görünüşü. Altta 4 grafik m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $|u_{mi}|^2 = |\langle \tilde{\phi}_i | u_m \rangle|^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 111$, (b) 112, (c) 114, ve (d) 116. i 'nin en yüksek değeri 342'dir. Bu da ev sahibi NAO'ların toplam değeridir.



Şekil 4.11: Atomik orbitaller cinsinden (a) $m = 111$, (b) 112, (c) 114 ve (d) 116'nci ev sahibi orbitallerin Co çevresindeki gerçek-uzay yapıları. Atomların renkleri Fig (4.1) ile aynıdır.

Bu amaç için, ilk olarak Şekil 4.9'da ev sahibi orbitallerin elektron sayılarının $\langle n_m \rangle$ ev sahibi orbitallerin enerji değerlerine ε_m göre değişimini $U = 36$ eV için $\mu = -7.0$ eV'de gösterilmiştir. $\mu = -7.0$ eV için ≈ -5.5 eV ve ≈ -2.0 eV aralığında henüz elektronlarla dolu olmayan ev sahibi durumları vardır. Burada $\mu = -7.0$ eV'yi kullanmamıza rağmen ≈ -8.0 eV ve ≈ -5.5 eV enerji aralığındaki herhangi μ değeri aynı sonucu verir. Şekil 4.9(a)'da, bu μ değerleri için kimyasal potansiyelin altında bulunsalar bile tam dolu olmayan valans bant ev sahibi öz durumları var olduğunu gözlemledik. Özellikle, $m = 114, 111, 112$ ve 116 etiketli ev sahibi öz durumları en düşük $\langle n_m \rangle$ değerlerini sergilemektedir. Şekil 4.4(a) da görüldüğü gibi ev sahibi öz durumları $3z^2 - r^2$ and xy orbitalleri için en yüksek hibridizasyon matris elemanlarına sahiptir.

Şekil 4.9(b)'de μ değerini -7.0 eV'den -2.2 eV'ye kadar değiştiriyoruz ve $\langle n_m \rangle$ 'deki artışı $\langle \Delta n_m \rangle = \langle n_m \rangle|_{\mu=-2.2 \text{ eV}} - \langle n_m \rangle|_{\mu=-7.0 \text{ eV}}$, ev sahibi enerjisi ε_m 'nin fonksiyonu olarak gösterdik. $U = 36$ eV için Şekil 4.7'dan bilindiği üzere, $\mu \approx -2.0$ eV olduğu zaman boşluk içindeki durumlar tamamıyla dolu hale gelir. Dolayısıyla, μ 'ye göre $\langle \Delta n_m \rangle$ 'nin değişimi -7.0 eV'den -2.2 eV'ye kadardır. ≈ -5.5 eV ve ≈ -2.0 eV arasındaki safsızlık bağıl durumların yer almasıyla ev sahibi durumların ne kadar değiştiğini gösterir. Diğer bir değişle, özgün ev sahibi öz durumların safsızlık bağıl durumlarına ne kadar katkıda bulunduğunu gösterir. Burada, $m = 114, 111, 116$ ve 112 için $\langle n_m \rangle$ 'nin en yüksek değerlere sahip olduğunu gördük. μ değeri -7.0 eV'den -2.2 eV'ye artarken ev sahibi öz durumların kalanının değişimi ihmal edilebilir bir değişiklik sergiliyor. Dolayısıyla, safsızlık bağıl durumları temel olarak $m = 114, 111, 116$ ve 112'nci ev sahibi öz durumlarından türetilir. $\mu \approx -5.5$ eV ve ≈ -2.0 eV arasındaki boşluk içi ev sahibi durumlarının gerçek uzaydaki yapısını anlamak için bu ev sahibi öz durumlarının NAO kompozisyonunu inceledik.

Fakat, bunu yapmadan önce, Şekil 4.10'da üstte gösterilen $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{corrin})\text{-CN}^+$ molekülünün geometrik yapısını kısaca tartışmak yararlı olacaktır. Şekil 4.10(a)'da üstte $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{corrin})\text{-CN}^+$ molekülünün içinde bulunan Co atomunun etrafındaki korin halkasının üstten görünümü gösterilmiştir. Burada, sadece Co atomunun etrafındaki C ve N atomlarını gösterdik ve H atomlarını dahil etmedik. Bizim koordinat sistemimize göre, Gaussian programıyla elde edilen, x ve y eksenleri korin yüzeyine 45 derece açı yapmaktadır. Şekil 4.10(b)'de $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{corrin})\text{-CN}^+$ 'nin yandan görünümünü gösterir. Burada, korin düzleminin altında Co atomunda imidazol halkası bağlanır ve korin düzlemin üstüne Co atomuna CN ligand grubu bağlanmıştır. Gaussian program notasyonuna göre C ve N atomlarının numaraları 30 ve 31'dir.

Şekil 4.10(a)'da altta $m = 111$ 'inci ev sahibi öz durumunun NAO kompozisyonu gösterilmiştir. Özellikle, burada $m = 111$ 'inci ev sahibi öz durumunun NAO ağırlığı aşağıdaki denklem

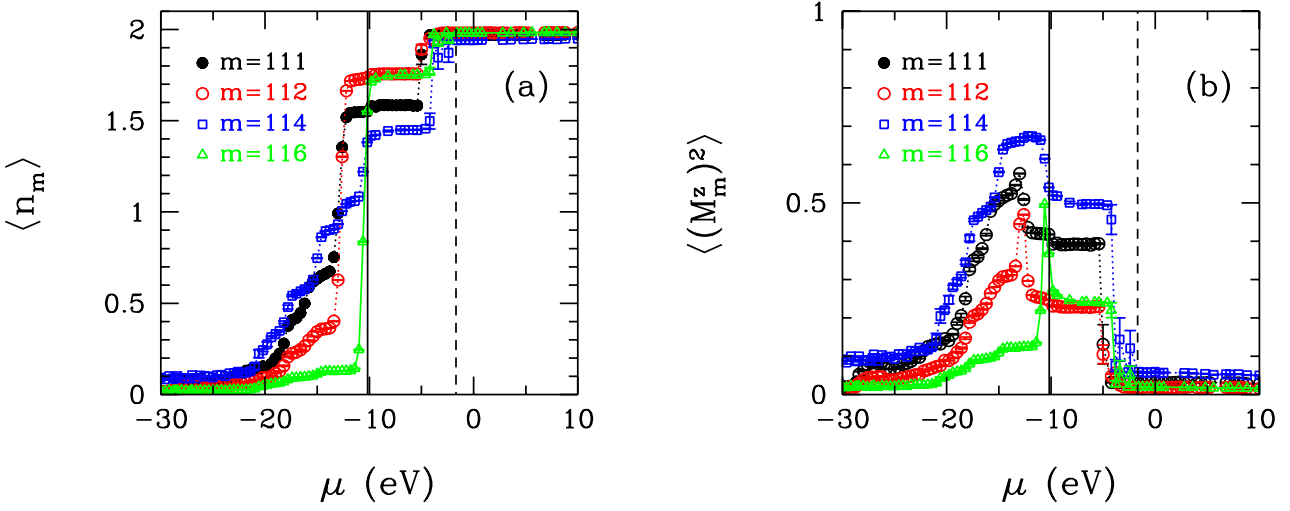
$$|u_{mi}|^2 = |\langle \tilde{\phi}_i | u_m \rangle|^2 \quad (4.10)$$

ile hesaplanıp, ev sahibi NAO durum indeksi i 'ye göre çizilmiştir. Bu şekilde, yüksek katkısı olan NAO durumlarını etiketledik, daha düşük NAO durumlarını etiketleme gereği duymadık. Şekil 4.10(b)-(d)'de $m = 112, 114$ and 116 'nci ev sahibi durumları için benzer sonuçlar göstermiştir. Bu şekillerde, $m = 111$ and 112 'nci ev sahibi durumlarda CN ligandının $2p\pi$ yüksek NAO katkıları bulunmaktadır. Benzer olarak, $m = 114$ ev sahibi durumu temel olarak CN ligandının $2p\sigma$ NAO katkıları içermektedir. Diğer yandan, $m = 116$ ev sahibi durumu, Şekil 4.10(a)'da gösterilen korin düzleminin içinde Co atomunun etrafında yer alan N atomlarının ve 10, 15 ve 20'nci C atomlarının $2p\sigma$ NAO katkıları içermektedir.

Ev sahibi orbitaller hakkında daha fazla fiziksel bilgi elde etmek için Şekil 4.11(a-d)'de $m = 111, 112, 114$ ve 116 'nci ev sahibi orbitallerin atomik orbitaller cinsinden kompozisyonları gösterilmektedir. Safsızlık bağıl durumlarının bu ev sahibi orbitallerden katkı alması Co çevresinde safsızlık bağıl durumlarının bu şekilde bir yapıya sahip olduklarını göstermektedir.

Şekil 4.12'de ev sahibi öz durumları $m = 111, 112, 114$ ve 116 için doluluk değerleri ve manyetik moment sonuçlarını gösterilmektedir. Şekil 4.12(a) bu ev sahibi durumların doluluk değerlerinin $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi gösterir. Valans bantta $\langle n_m \rangle$ için $\mu \approx \tilde{\epsilon}_m$ değerinde keskin bir artış gözlemledik. Valans bantta $m = 111$ 'inci ev sahibi durum tek parçacık spektral ağırlığının genişlediğini gördük. Buna ek olarak enerji aralığı içinde yaklaşık -5.5 eV değerinde basamaklı bir artış vardır ve bu değer üzerinde bu ev sahibi durum tam doluluğa ulaşır. Diğer ev sahibi durumlar için de benzer μ bağılılığı gözlemlenmiştir. Ev sahibi durum $m = 114$ ve 116 için bu atlama yaklaşık -4 eV değerinde olurken, $m = 112$ ev sahibi durumundaki atlama yaklaşık -5.5 eV değerindedir. $\langle n_m \rangle$ 'deki atlamaların en yüksek olduğu ev sahibi durumlar $m = 114$ ve 111 'dir. Şekil 4.12(b) aynı ev sahibi öz durumları için manyetik momentlerinin karesi $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ 'ni göstermektedir. Enerji aralığındaki durumlar dolana kadar söz konusu ev sahibi durumları için dikkate değer büyüklükte momentlerin geliştiğini gözlemledik. Enerji aralığındaki durumlar dolduğunda ve tam doluluğa yaklaştıklarında manyetik momentler hızlıca düşer.

Son olarak $-10\text{eV} \lesssim \epsilon \lesssim -8\text{eV}$ aralığında uyarılan durumlar Co t_{2g} 'ye benzer durumlardan kaynaklıdır. Şekil 4.7(a) ve (b)'den gözlemlediğimiz kadarıyla bu aralıkta 3 elektron yerleştirmek için yeteri kadar spektral ağırlık vardır ve bu elektronlardan yaklaşık 2.5 tanesi Co t_{2g} 'ye benzer karakterdedir. Kalan 0.5 elektron ise ağırlıklı olarak korrin yüzüğündeki C ve N atomlarının $2p\pi$ orbitallerinden oluşan $m = 115$ ev sahibi durumundan kaynaklıdır. Burada metin uzunluğunu arttırmamak amacıyla $m = 115$ 'inci ev sahibi durumun bileşenleri gösterilmemektedir.

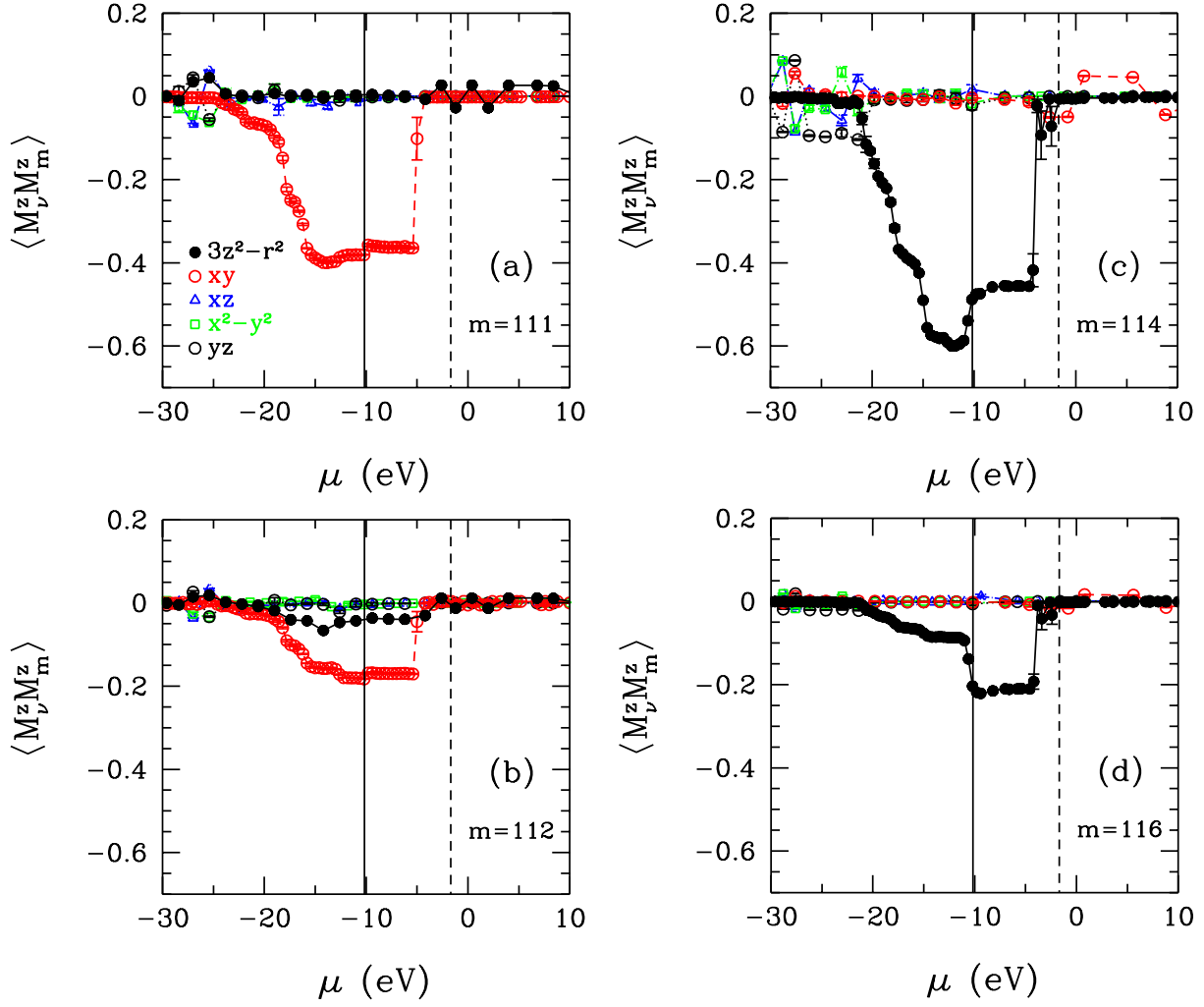


Şekil 4.12: (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentini karesinin kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 36$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

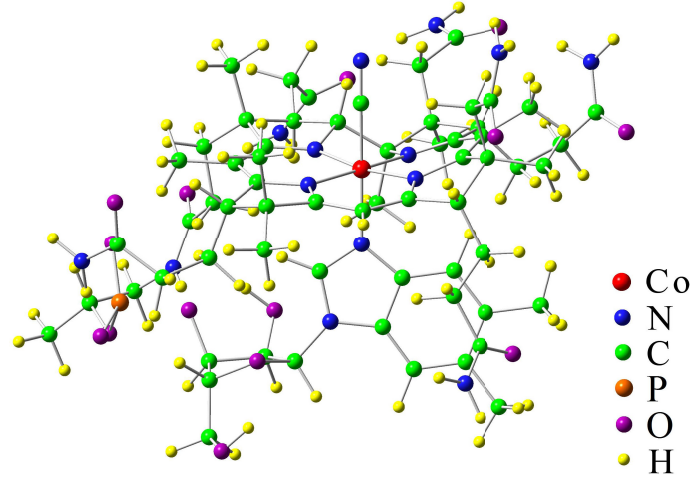
Co($3d_\nu$)-ev sahibi manyetik korelasyonları için QMC sonuçları

Şekil 4.13'te Co($3d_\nu$) elektronları ve ev sahibi öz durumları $m=111, 112, 114$ ve 116 arasındaki manyetik ilişkiyi inceledik. Özellikle, bu şekiller Co($3d_\nu$) durumu ve m 'inci ev sahibi öz durumu arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunu $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyel μ 'nün bir fonksiyonu olarak gösterir. Şekil 4.13(a) ve (b)'de Co($3d_{xy}$) NAO ile $m=111$ ve 112 'inci ev sahibi durumları arasında antiferromanyetik korelasyonlar geliştiğini gözlemledik. Enerji aralığında bulunan ≈ -5.5 eV değerindeki durum dolduğunda bu antiferromanyetik korelasyonlar azalır. $m=111$ ve 112 'inci durumlar diğer Co($3d_\nu$) orbitalleriyle manyetik korelasyonlar göstermezler. Şekil 4.13(c) ve (d)'de Co($3d_{3z^2-r^2}$) NAO ile $m=114$ ve 116 'inci ev sahibi durumları arasında antiferromanyetik korelasyonlar gözlemledik. Şekil 4.11(a) ve (c)'de $m=111, 112$ ve 114 'üncü durumların CN aksiyal ligandda lokalize NAO'lerin büyük ağırlıklarını içerdiklerini görmüştük. Böylelikle, CN aksiyal ligandda bulunan elektronların Co($3d_{3z^2-r^2}$) ve $3d_{xy}$ orbitalleriyle antiferromanyetik korelasyon geliştirdiği sonucuna varırız. Bu antiferromanyetik korelasyonlar safsızlık bağlı durumlarının elektronlarla dolmasıyla azalır. Sonuç olarak $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{corrin})\text{-CN}^+]$ $N_{\text{el}} = 238$ durumundan $N_{\text{el}} = 239$ ve 240 durumlarına geçtiğinde CN ligand ve Co($3d_\nu$) elektronları arasındaki antiferromanyetik korelasyonlar hızla düşer. Şekil 4.11(d)'den görüldüğü üzere, $m=116$ ev sahibi durumu korrin yüzüğündeki C ve N konumlarında bulunan $2p\sigma$ NAO'lardan spektral ağırlık içerdiği dikkate alınmalıdır. Şekil 15d bu NAO'ların da Co($3d_{3z^2-r^2}$) orbitaliyle antiferromanyetik korelasyon geliştirdiğini gösterir. Enerji aralığındaki uyarılan durumlardan ≈ -5.5 eV ve ≈ -4 eV değerlerindeki durumları Şekil 4.7, 4.7, 4.12 ve 4.13'deki μ bağılılıklarından dolayı safsızlık bağlı durumları olarak tanımladığımız önemle dikkate alınmalıdır. DMS malzemelerindeki safsızlık bağlı durumlarını çalışırken de benzer durumlar bulunmuştur (Ichimura, 2006; Bulut, 2007; Tomoda, 2009).

HF+QMC hesaplamalarında bulunan antiferromanyetik korelasyonları deneysel olarak araştırmak ilgi çekici olabilir. Cbl'nin düşük diamanyetizma gösterdiği bilinmektedir[50,51] ve Cbl'de bulunan Co'nun düşük spin durumunda olduğu yorumlanmıştır. Bu aynı zamanda Cbl için etkileşim efektlerinin de önemli olmadığı kanısından da sorumludur. HF+QMC sonuçlarından Co e_g orbitallerinde ve bu orbitallerle çiftle-



Şekil 4.13: m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 111$, (b) 112, (c) 114, ve (d) 116 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 36$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.



Şekil 4.14: Siyanokobalamin molekülünün ($C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P$) yapısı.

şen ev sahibi öz durumlarında manyetik moment gelişebildiğini görürüz. HF+QMC metoduyla Co ve tüm molekül için etkin moment boyutlarını elde etmek için manyetik duyarlılığı da hesaplamak mümkündür. Fakat böyle bir hesaplama Hund etkileşim terimleri eklendikten sonra anlamlı olabilir.

4.2 CNCbl molekülü için sonuçlar

Bu bölümde siyanokobalamin (CNCbl) molekülü için yapılmış DFT ve DFT+QMC hesaplarının sonuçları sunulacaktır.

Şekile 4.14'te CNCbl molekülünün yapısı gösterilmektedir. Co atomu 5 N atomu ile çevrilidir ve nu N atomlarından 4 tanesi korin halkasında yer almaktadır. CN ligandı Co atomuna bağlıdır. CNCbl molekülü 718 elektrona sahiptir.

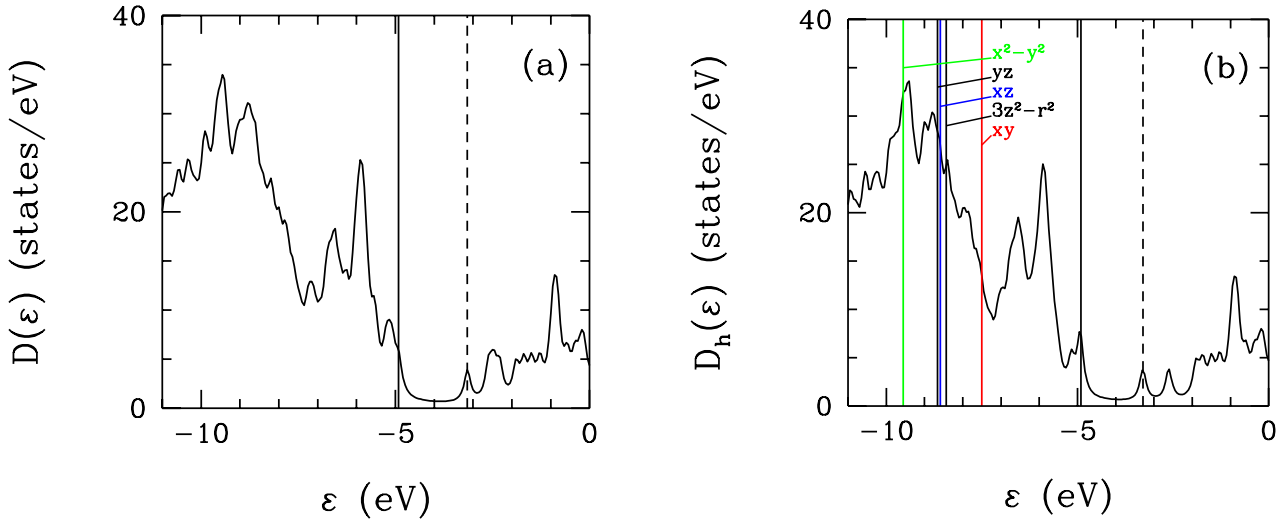
4.2.1 CNCbl molekülü için DFT ile parametrelerin elde edilmesi

Bu bölümde, CNCbl molekülü için yapılmış etkin Haldane-Anderson modeli parametrelerinin elde edildiği DFT hesaplarının sonuçları anlatılacaktır. Bu hesaplar için Gaussian programı, BP86 enerji fonksiyonu ve $N = 1035$ tane baz fonksiyonu içeren 6-31G baz seti ile kullanılmıştır.

Bu kısımda yapılan QMC hesaplarında $U = 4$ eV olarak kullanılmıştır. Birçok Co bileşikleri için $Co(3d_\nu)$ orbitalleri arasındaki lokal etkileşimler 4 eV ile 5 eV arasında olduğu gösterilmiştir (Şaşıoğlu,2013). Burada, dikkat edilmesi gereken nokta hem DFT hesaplarında hem de QMC hesaplarında U terimi iki kere hesaba katılmaktadır. Bunu önlemek için orbital bağımlı çift sayım terimi μ_ν^{DC} ile $Co(3d_\nu)$ orbitallerinin enerji seviyelerinin kaydırılması gerekmektedir. Bu terim

$$\mu_\nu^{DC} = \frac{U \langle n_{d\nu}^{DFT} \rangle}{2} \quad (4.11)$$

ile tanımlanır. Burada, $\langle n_{d\nu}^{DFT} \rangle$ DFT ile elde edilen $Co(3d_\nu)$ orbitallerinin elektron sayılarını göstermektedir.

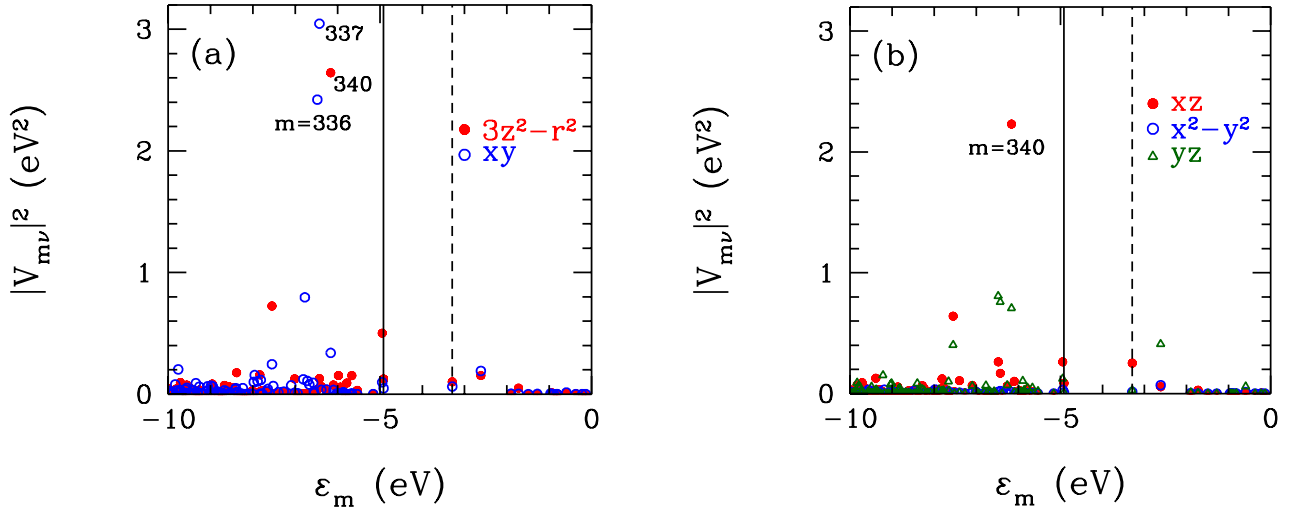


Şekil 4.15: (a) $C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P$ molekülü için Gaussian programı kullanılarak DFT ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\varepsilon)$. Burada, $Co(3d_\nu)$ enerji seviyeleri Coulomb etkileşimlerinin hem DFT hem de QMC hesaplarında olmak üzere iki defa hesaba katılmasını önlemek için çift sayım terimi μ_{DC} ile kaydırılmışlardır. Çift sayım terimi için $U = 4$ eV olarak alınmıştır. Kaydırılmış $Co(3d_\nu)$ NAO'ların enerji seviyeleri $\tilde{\varepsilon}_{d\nu}$ dikey çizgiler ile gösterilmektedir.

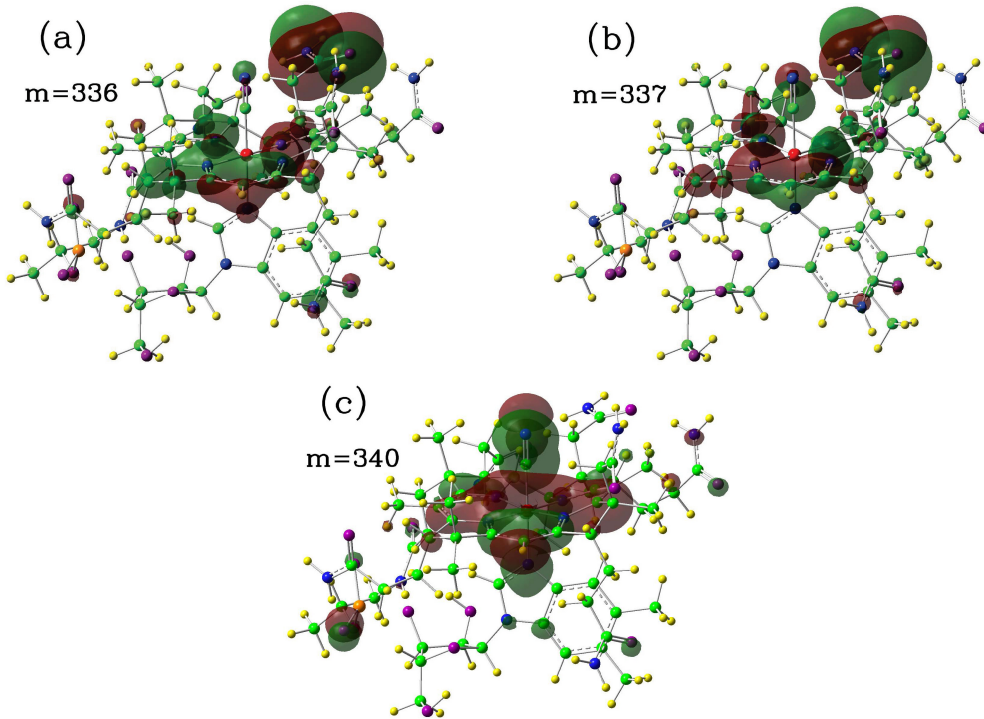
Şekil 4.15(a) molekülün toplam durum yoğunluğunu $D(\varepsilon) = \sum_{n=1}^N \delta(\varepsilon - E_n)$ göstermektedir. Bu şekilde, en yüksek dolu orbital (HOMO) seviyesi -4.9 eV'de iken en düşük boş orbital (LUMO) seviyesi -3.2 eV'de yer almaktadır. Bu da molekülün 1.7 eV enerji aralığına sahip olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 4.15(b) ev sahibi durum yoğunluğunu $D_h(\varepsilon) = \sum_{m=1}^{N-5} \delta(\varepsilon - \varepsilon_m)$ enerji ε değişimine göre göstermektedir. Bu şekilde, $Co(3d_\nu)$ NAO'larının enerji seviyeleri yatay çizgiler ile gösterilmiştir. Buna göre, $\nu = x^2 - y^2$ NAO $\varepsilon \approx -9.5$ eV'de, $\nu = yz, xz$ ve $3z^2 - r^2$ NAO'ları $\varepsilon \approx -8.5$ eV'de ve $\nu = xy$ NAO $\varepsilon \approx -7.5$ eV'de yer almaktadır. Burada belirtmelidir ki; x ve y eksenlerinin Co-N bağına paralel olmak yerine 45 derece açığı yaptığı koordinat sistemi kullanılmıştır.

Şekile 4.16, DFT'yle elde edilen m 'nci ev sahibi orbital $|u_m\rangle$ ile $Co(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ ε_m 'ye göre değişimini göstermektedir. Bu grafiklerden, $m = 336, 337$ ve 340 ev sahibi orbitallerinin $Co(3d_\nu)$ NAO'ları ile en yüksek hibridizasyona sahip olduğu görülmektedir. $m = 336$ ve 337 ev sahibi orbitalleri, $Co(3d_{xy})$ NAO ile en güçlü hibridizasyona sahipken $m = 340$ 'nci ev sahibi orbitali $Co(3d_{3z^2-r^2})$ ve $Co(3d_{xz})$ NAO'ları ile en kuvvetli hibritleşmeye sahiptir. QMC sonuçlarından bu ev sahibi orbitallerin yerel Coulomb etkileşimlerinden en çok etkilenen orbitaller olacağı görülecektir.

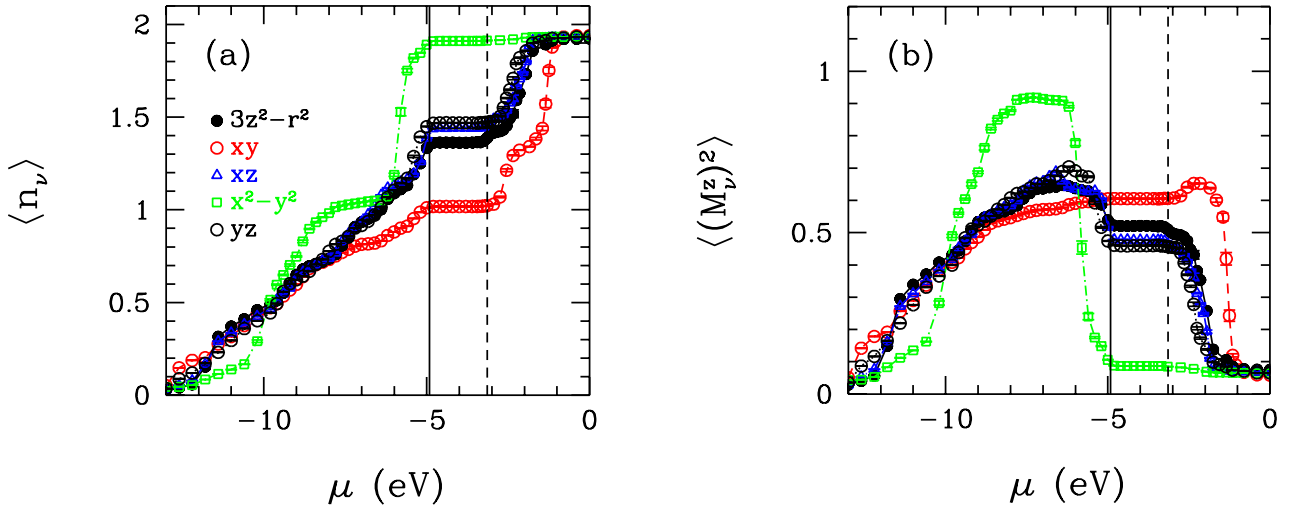
$m = 336, 337$ ve 340 ev sahibi orbitalleri hakkında daha çok bilgiye sahip olmak için Şekil 4.17'de bu orbitaller NAO'lar cinsinden resmedilmiştir. $m = 336, 337$ ve 340 ev sahibi orbitallerinin Co çevresindeki NAO'lardan gelen katkılara sahiptir. Özellikle, $m = 340$ 'nci ev sahibi orbitali CN ligandından gelen önemli katkılar içermektedir.



Şekil 4.16: Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO durumları $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine göre grafiği. (a) $\nu = 3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri için (b) $\nu = xz$, $x^2 - y^2$, ve yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. DFT sonuçları $m = 336, 337$ ve 340 'nci ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir.



Şekil 4.17: $m = 336, 337$ ve 340 'nci ev sahibi orbitallerin doğal atomik orbitaller cinsinden gösterimi.



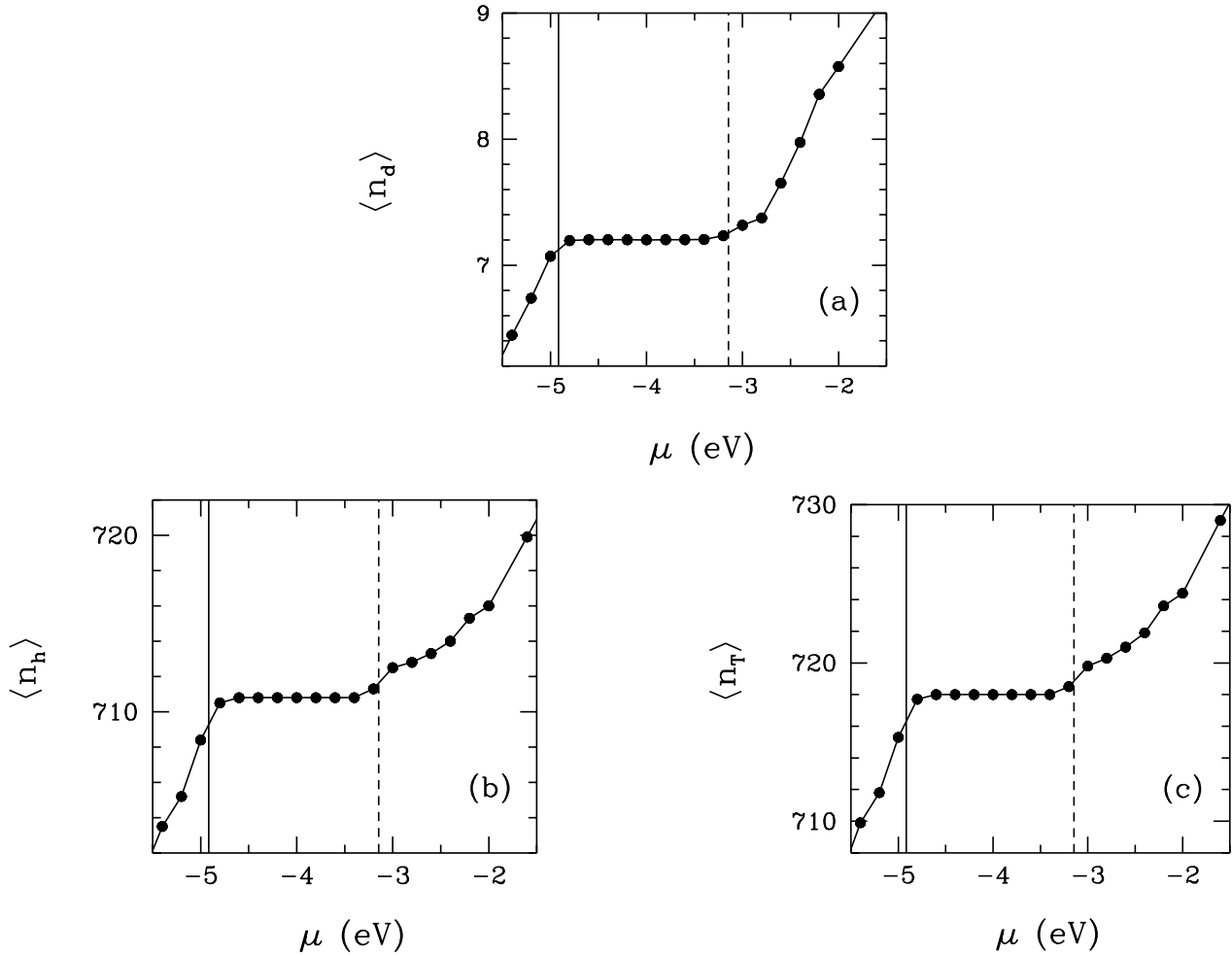
Şekil 4.18: (a) QMC ile elde edilen Co($3d_\nu$) doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Co($3d_\nu$) doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV içindir.

4.2.2 CNCbl molekülü için sadece lokal Coulomb etkileşimlerinin hesaba katıldığı DFT+QMC sonuçları

Bu bölümde, CNCbl molekülü için oluşturulan etkin Haldane-Anderson modelinin QMC sonuçları sunulacaktır. Bu model için QMC hesapları Hirsch-Fye QMC algoritmasıyla yapılmıştır. QMC hesaplarında Matsubara zaman aralıkları $\Delta\tau = 0.13$ eV $^{-1}$ alınmış ve $T = 700$ K'dir. Ayrıca, Co($3d_\nu$) orbitallerindeki Coulomb etkileşimi $U = 4$ eV'dir.

Şekil 4.18(a)'da Co($3d_\nu$) NAO'larının elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle = \sum_\sigma \langle d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi gösterilmektedir. Bu grafikte, $\mu \approx -12$ eV'de $\langle n_\nu \rangle$ değerlerinin artmaya başladığı ve $\mu \approx -6.5$ eV'de orbitallerin 1 elektrona sahip olduğu görülmektedir. $\mu \approx -5.5$ eV'de Co($3d_{x^2-y^2}$) NAO tam doludur. HOMO seviyesinde, $3d_{xy}$ NAO tek elektron içerirken kalan orbitallerin elektron sayıları 1.4'e yakındır. HOMO ile LUMO seviyeleri arasında Co($3d_\nu$) orbitallerinin elektron sayıları sabit kalmaktadır. Co($3d_{xy}$) orbitalinin elektron sayısı $\mu \approx -2.5$ eV'de aniden 0.3 elektron kadar artmaktadır. Bu noktadaki ani artışın sebebinin safsızlık bağıl durumları olduğunu düşünüyoruz. μ 1 eV'ye ulaştığında bütün Co($3d_\nu$) NAO'ları tam dolu haldedir. Buradaki en önemli nokta, safsızlık bağıl durumlarının yarıiletken band aralığında bulunmamasıdır. Safsızlık bağıl durumları LUMO seviyesinin üst kısmında -3.0 eV ve -2.0 eV arasında yer almaktadır. Bunun nedeni, Şekil 4.15'te görüldüğü üzere, ev sahibi durum yoğunluğunun $D_h(\epsilon) \approx -5$ eV'nin altında sürekli iletken bandından oluşurken -3.3 eV ve -2.6 eV'de iki kesikli duruma sahip olmasıdır, ve -2.0 eV'nin üstünde $D_h(\epsilon)$ sürekli valans durumlarından oluşmaktadır. Şekil 4.18(a)'da yeni safsızlık durumlarının LUMO seviyesinin üstünde yer almasının sebebi ev sahibi orbitallerin LUMO civarında kesikli olmasıdır.

Şekil 4.18(b) Co($3d_\nu$) NAO'larının manyetik momentlerinin karesini $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$, burada $M_\nu^z = d_{\nu\uparrow}^\dagger d_{\nu\uparrow} - d_{\nu\downarrow}^\dagger d_{\nu\downarrow}$, değişik kimyasal potansiyel μ değerlerine göre göstermektedir. Bu grafikten görüleceği üzere Co($3d_\nu$) NAO'larının manyetik momentleri $\mu \approx -6.5$ eV'ye kadar sürekli olarak artmaktadır. Co($3d_{x^2-y^2}$) NAO'nun manyetik momentleri $\mu \approx -5.5$ eV'de tam dolmasından dolayı aniden azalmaktadır. $\nu = 3z^2 - r^2$, xz ve yz için manyetik moment değerleri -6.5 eV $\lesssim \mu \lesssim -5.0$ eV aralığında azalmaktadır fakat sıfıra



Şekil 4.19: (a) Co($3d$) doğal atomik orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (c) Toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu hesaplarda $U = 4$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

gitmemektedir. HOMO seviyesinde orbitaller belirli bir manyetik moment değerine sahipken HOMO ile LUMO arasında manyetik moment değerinde bir değişiklik görülmemektedir. Co($3d_{xy}$) NAO için $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$, $\mu \approx -2.5$ eV'de az miktarda artış göstermektedir. Kimyasal potansiyelin daha çok artırılmasıyla Co($3d_\nu$) NAO'lar tam dolar ve böylece $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ sıfıra gider.

Şekil 4.19(a) Co($3d_\nu$) NAO'larının toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle = \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\sigma} \langle d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} \rangle$ μ 'ye göre grafiğini göstermektedir. Burada görüldüğü üzere, HOMO seviyesine kadar $\langle n_d \rangle$ artar ve $\mu \approx -4.8$ eV'de 7.2'ye eşit olur. HOMO ile LUMO arasında $\langle n_d \rangle$ 'nün değeri değişmemektedir. Ev sahibi orbitalerin toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle = \sum_{m=1}^{N-5} \sum_{\sigma} \langle c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \rangle$ μ 'ye göre değişimi Şekil 4.19(b)'de görülmektedir. Şekil 4.19(c) ise CNCbl molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ μ 'ye göre değişimini gösterilmektedir. Burada açıkça görüldüğü üzere HOMO ile LUMO seviyeleri arasında $\langle n_T \rangle = 718$ 'dir. Bu da nötr CNCbl molekülünün elektron sayısına eşittir.

Şekil 4.20 CNCbl molekülünde Co($3d$) orbitalleri ile en yüksek hibridizasyona sahip ev sahibi orbitaller

olan $m = 336, 337$ ve 340 için NAO ağırlıklarını göstermektedir. Burada en üstteki grafik de CNCbl molekülünü yapıdır. Grafiklerden görüldüğü üzere, $m = 336$ ve 337 'nci ev sahibi çevre N ve O atomlarının $2p$ 'lerinden katkı almaktadır. $m = 340$ 'nı ev sahibi Co atomunun çevresindeki N atomlarının ve çevre O atomlarının $2p$ orbitallerinde oluşmaktadır.

Ev sahibi orbitallerin elektron sayılarının $\langle n_m \rangle = \sum_{\sigma} \langle c_{m\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} \rangle$ $m = 336, 337$ ve 340 ev sahibi orbitaller için μ 'ye göre değişimi Şekil 4.21(a)'da gösterilmektedir. Bu orbitallerin enerji seviyeleri ε_m sırasıyla -6.48 eV, -6.43 eV ve -6.16 eV'dir. μ bu orbitallerin enerji seviyelerinin çok üstünde olsa da orbitallerin tam dolmadığı gözlemlenmiştir. Mesela, $m = 336, 337$ ve 340 'nci ev sahibi orbitalleri HOMO seviyesinin çok altında olmalarına rağmen, HOMO seviyesinde sırasıyla $\langle n_m \rangle = 1.72, 1.67$ ve 1.52 elektrona sahiptirler. Bu yüzden, Şekil 4.21(b)'de gösterildiği gibi μ HOMO seviyesine eşitken ev sahibi orbitallerin manyetik momentleri vardır. $\mu \gtrsim -1$ eV için ev sahibi orbitaller tam dolmuş ve manyetik momentleri sıfıra gitmiştir.

Şekil 4.22(a-c) Co($3d_{\nu}$) NAO'larının manyetik momentleri ile $m = 336, 337$ ve 340 'nci ev sahibi orbitaller arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunu $\langle M_{\nu}^z M_m^z \rangle$ göstermektedir. Bu Şekiller, Co($3d_{\nu}$) orbitallerindeki momentler ile güçlü hibridizasyona sahip ev sahibi orbitaller arasında antiferromanyetik korelasyonlar olduğunu göstermektedir. Bu antiferromanyetik korelasyonlar ev sahibi orbitallerin tam dolmasıyla kaybolurlar.

4.2.3 CNCbl molekülü için orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin de hesaba katıldığı DFT+QMC sonuçları

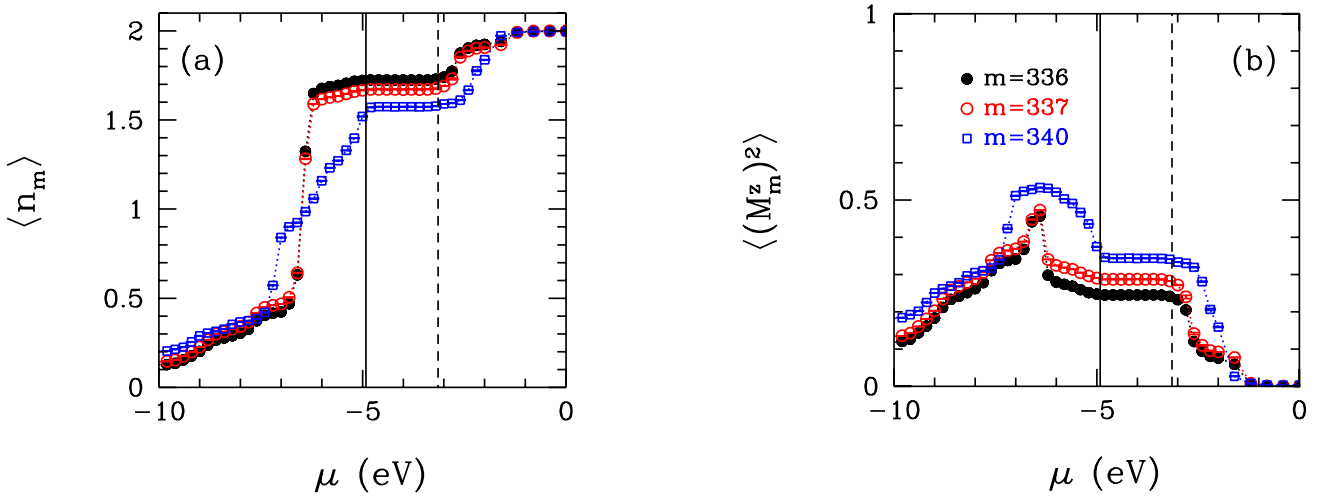
Bu bölümde, orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin Anderson Hamiltoniyeni'ne eklenmesiyle elde edilen genişletilmiş Haldane-Anderson modeli CNCbl molekülü için DFT+QMC tekniği kullanılarak çözülmüş ve molekülün elektronik özellikleri incelenmiştir. Bu hesaplarda, orbital için Coulomb etkileşimleri $U = 4$ eV ve Hund etkileşim terim $J = 1$ eV olarak alınmıştır ve sıcaklık $T=700$ K'dir.

Daha önceki bölümlerden bilindiği üzere, DFT+QMC hesaplarında orbitaller arası etkileşimler hem DFT'de hem de QMC'de olmak üzere 2 kere hesaba katılmaktadır. Bunu engellemek için Co($3d$) otbitalleri orbital bağımlı çift sayım terimi μ_{DC} kadar kaydırılırlar. Bu terim

$$\mu_{\nu}^{DC} = \frac{U \langle n_{d\nu}^{DFT} \rangle}{2} + \sum_{\nu' \neq \nu} [U' + (U' - J)] \frac{\langle n_{d\nu'}^{DFT} \rangle}{2} \quad (4.12)$$

denklemleri ile tanımlanır. Burada, $\langle n_{d\nu}^{DFT} \rangle$ ve $\langle n_{d\nu'}^{DFT} \rangle$ DFT ile Co($3d$) orbitalleri için elde edilen elektron sayılarıdır. ν ve ν' farklı $3d$ orbitalleri olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.23 (a), Co($3d$) NAO'larının elektron sayılarının $\langle n_{\nu} \rangle$ kimyasal potansiyel μ 'ye göre değişimini göstermektedir. $\mu = -7$ eV'de Co($3d_{x^2-y^2}$) NAO yaklaşık 1.1 elektrona sahipken diğer orbitallerin elektron sayısı yaklaşık 1.2'dir. $\mu \approx -6$ eV'de $3d_{x^2-y^2}$ orbitalinin elektron sayısında ani bir artış görülürken $3d_{3z^2-r^2}$, $3d_{xz}$ ve $3d_{yz}$ orbitallerinin elektron sayılarında daha az bir artış görülür. HOMO seviyesine gelindiği zaman $x^2 - y^2$ orbitali neredeyse tam dolu durumdayken xz , yz orbitallerinin elektron sayısı yaklaşık 1.5 ve $3z^2 - r^2$ orbitalinin elektron sayısı yaklaşık 1.4'tür. Bu orbitallerin elektron sayıları enerji aralığında değişmezken LUMO seviyesinden sonra $\nu = 3z^2 - r^2$, xz ve yz için $\langle n_{\nu} \rangle$ değeri artmış ve $\mu = 1$ eV bu orbitaller yaklaşık 2 elektrona sahip hale gelmişlerdir. Co($3d_{xy}$) orbitaline bakıldığında, bu orbitalin elektron sayısının LUMO seviyesine kadar neredeyse sabit kaldığı görülmektedir. $\mu = -3$ eV noktasında $\langle n_{xy} \rangle$ değerinde ani bir artış görülmüş ve yaklaşık 1.25 elektron değerine sahip olmuştur.

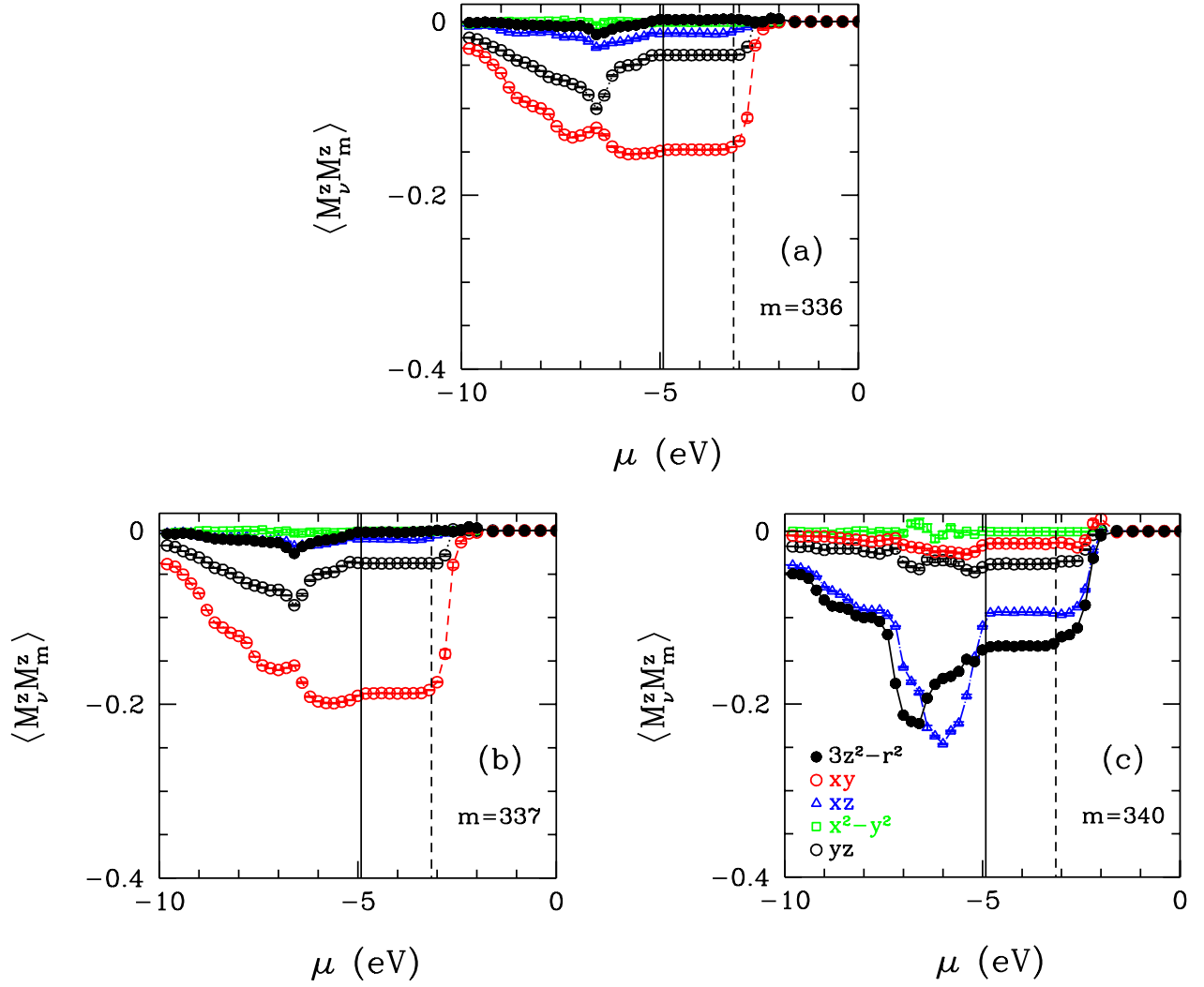


Şekil 4.21: (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentini karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

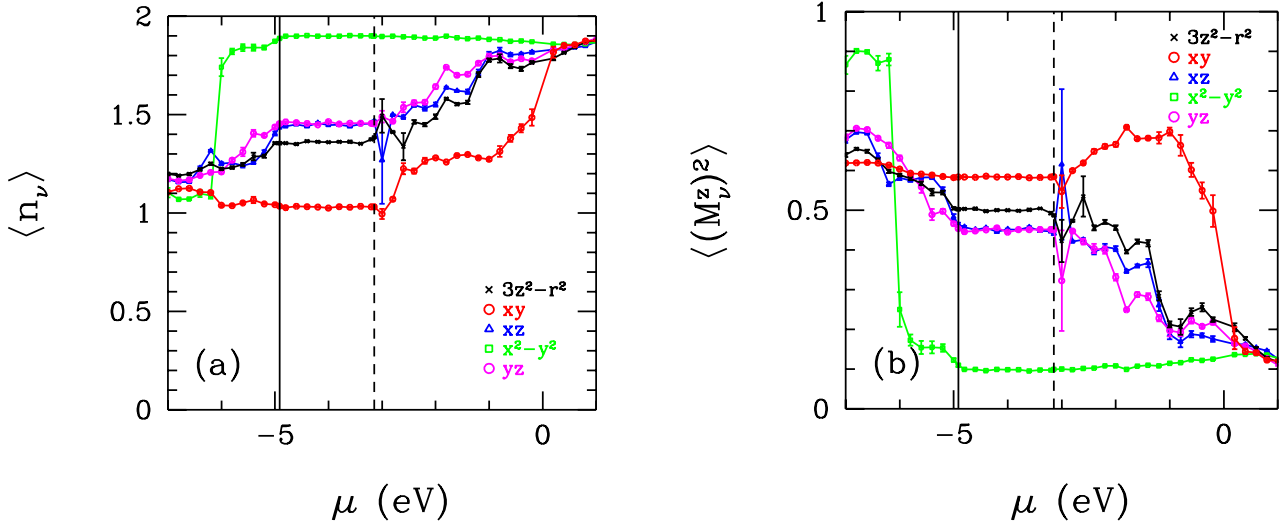
xy orbitalinin elektron sayısı $\mu = 1$ eV'ye kadar sürekli artmış ve bu noktada neredeyse tam dolu hale gelmiştir.

Bu $3d$ orbitallerinin manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimi de Şekil 4.23(b)'de gösterilmektedir. Bu grafikten görüleceği üzere, $\mu = -7$ eV'de $x^2 - y^2$ orbitali en yüksek manyetik momente sahipken diğer orbitallerin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ değeri yaklaşık 0.65'tir. $\mu \approx -6$ eV'de, $\text{Co}(3d_{x^2-y^2})$ NAO'nun manyetik momentinde ani bir düşüş görülmektedir. Bunun sebebi bu orbitalin elektron sayısında o kimyasal potansiyel değerinde ani bir artışın olmasıdır. $3d_{3z^2-r^2}$, $3d_{xz}$ ve $3d_{yz}$ NAO'larının elektron sayılarında görülen az bir artıştan dolayı manyetik momentlerinde $\mu \approx -6$ eV'de düşüş görülmüştür. HOMO seviyesinde $x^2 - y^2$ orbitalinin neredeyse tam dolmasıyla manyetik momentleri 1'in altına düşmüştür. Enerji aralığında $\text{Co}(3d)$ NAO'larının manyetik momentlerinde bir değişim yoktur. LUMO seviyesinden sonra $3d_{3z^2-r^2}$, $3d_{xz}$ ve $3d_{yz}$ NAO'larının elektron sayılarındaki sürekli artış manyetik momentlerinde sürekli bir azalmaya neden olmuştur. $\mu = 1$ eV noktasında elektron sayılarının tam doluya yaklaşmasıyla $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ değeri neredeyse 1'e kadar düşmüştür. $\text{Co}(3d_{xy})$ NAO'nun manyetik momentinde LUMO seviyesine kadar artış görülmezken $\mu = -3$ eV'de ani bir sıçrama olmuştur. Bu noktada, xy orbitalinin elektron sayısının 1'in üstüne çıkmasına rağmen manyetik momentinde artış görülmesi safsızlık bağılı durumunun varlığını göstermektedir. Bunu tam olarak kanıtlamak için ilerleyen hesaplarda bu orbitalin ev sahibi orbitallerle arasındaki manyetik momente bakılmıştır. $\mu \approx -1$ eV noktasından sonra $\text{Co}(3d_{xy})$ NAO'nun elektron sayısındaki sürekli artış ile manyetik momentleri azalmış ve $\mu = 1$ eV'de neredeyse 1'e eşit olmuştur.

Şekil 4.24 (a), (b) ve (c)'de sırasıyla $\text{Co}(3d)$ orbitalleri toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$, ev sahibi elektronları toplam elektron $\langle n_h \rangle$ sayısının ve CNCbl molekülün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle$ μ 'ye göre değişimi gösterilmektedir. CNCbl molekülü toplam 718 elektrona sahiptir. Şekil 4.24 (c)'den de görüleceği üzere $\mu = -4.6$ eV değerinde molekül 718 elektrona sahiptir. Bu kimyasal potansiyel değerinde $\text{Co}(3d)$ NAO'larının toplam elektron sayısı 7.2'dir. CNCbl molekülü için enerji aralığı 1.2 eV olarak bulunmuştur. Enerji aralığında, molekülün elektron sayısında herhangi bir değişim olmazken LUMO değerinden sonra kimyasal potansiyelin artmasıyla elektron sayısı da artış gösterir.



Şekil 4.22: m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 336$, (b) 337 ve (c) 340 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

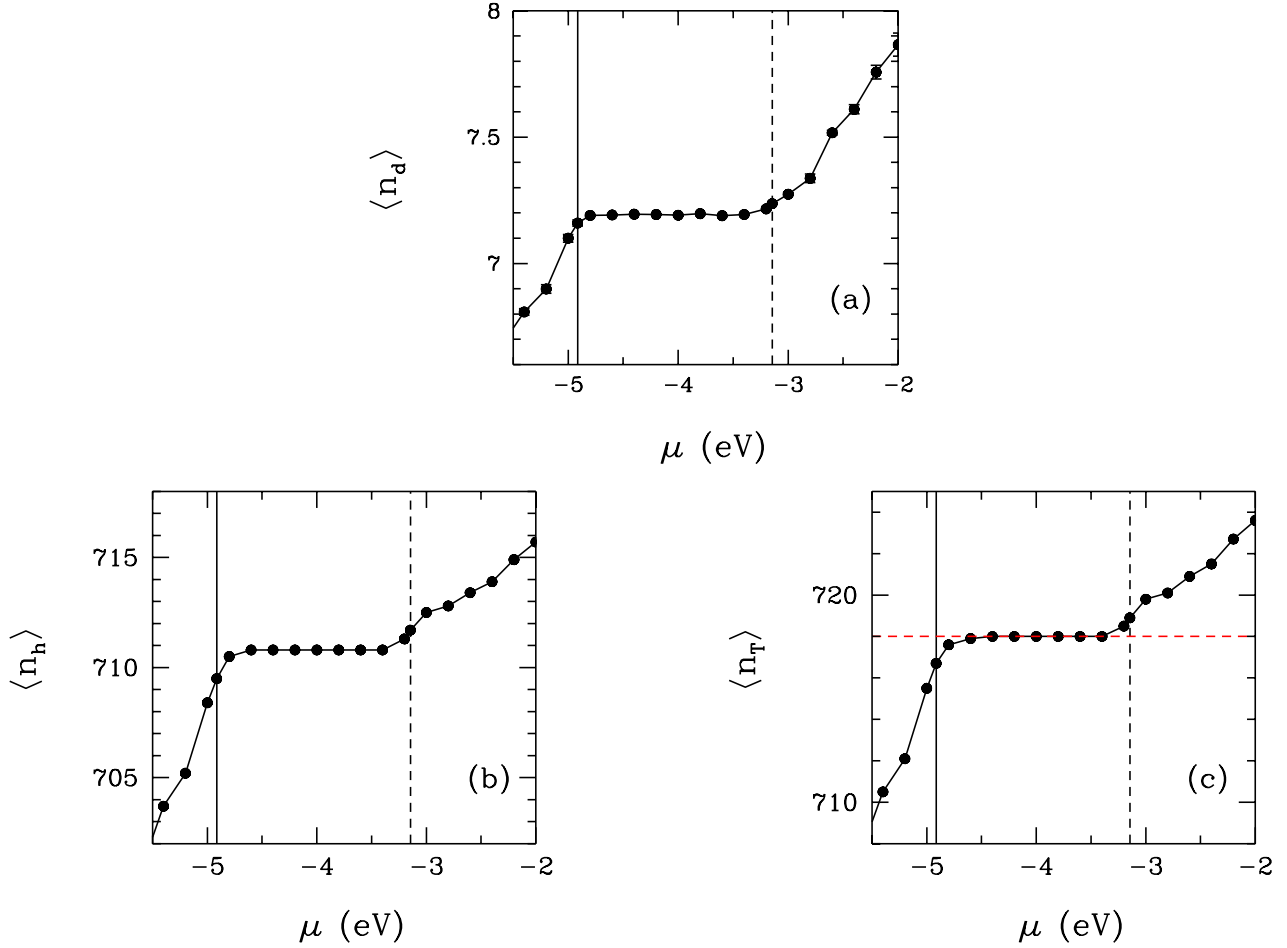


Şekil 4.23: (a) QMC ile elde edilen Co($3d_\nu$) doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Co($3d_\nu$) doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV içindir.

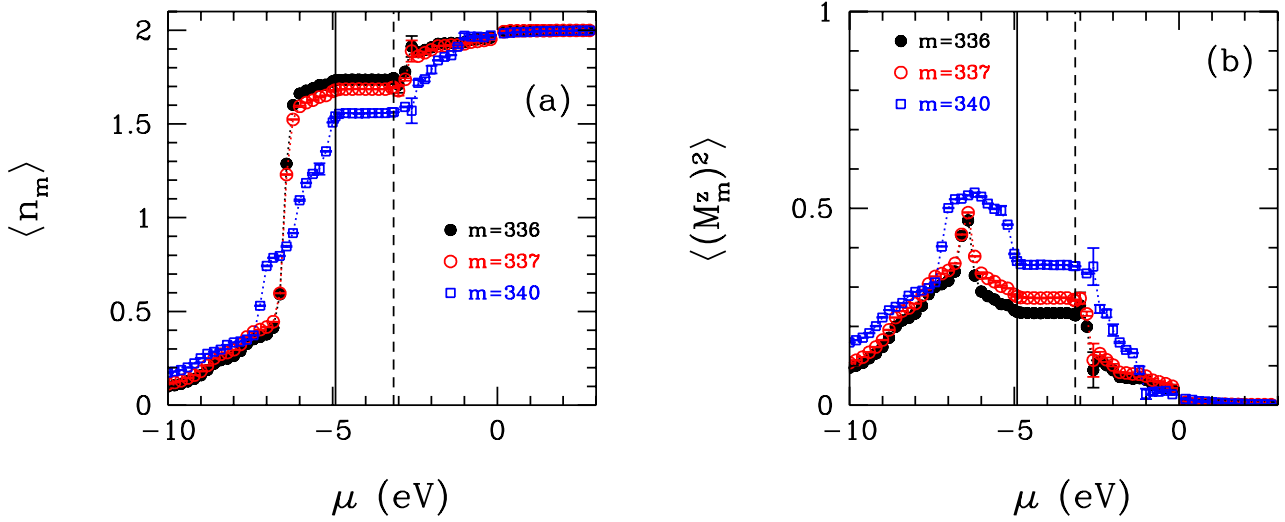
Şekil 4.25 (a), $m = 336, 337$ ve 340 'nci ev sahibi orbitallerin elektron sayılarının $\langle n_m \rangle$ μ 'ye göre fonksiyonunu göstermektedir. Bu ev sahibi orbitaller Şekil 4.16'de görüleceği üzere Co(3d) orbitalleri ile en yüksek hibridizasyona sahip orbitallerdir. $m = 336, 337$ ve 340 için enerji seviyeleri sırasıyla $-6.48, -6.43$ ve -6.16 eV'dir. Kimyasal potansiyel ev sahibi orbitallerin enerji seviyelerinin üstünde bir değerdeyken, mesela HOMO seviyesindeyken, $m = 336, 337$ ve 340 'nci orbitaller tam dolu değildir. Bu durumda ev sahibi orbitallerin manyetik momente sahip olmalarının sağlar. HOMO ile LUMO arasında bu üç ev sahibi orbitalin elektron sayıları sabit kalırken LUMO seviyesinden sonra $\langle n_m \rangle$ değerleri sürekli artmıştır. $\mu = 3$ eV'de ise orbitaller tam dolu hale geçmiştir.

Co(3d) NAO'lar ile en yüksek hibridizasyon matris elemanlarına sahip $m = 336, 337$ ve 340 ev sahibi orbitallerinin manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimi Şekil 4.25 (b)'de gösterilmektedir. Bu grafikten görüleceği üzere, ev sahibi orbitalleri kendi enerji seviyelerinde en yüksek manyetik momente sahiptirler. μ değeri enerji seviyelerinin üstüne çıktığı zaman elektron sayılarının 1'den büyük olmasından dolayı manyetik momentleri azalmaya başlamıştır. Molekülün enerji aralığında $m = 336, 337$ ve 340 'nci ev sahibi orbitallerin manyetik momentinde bir değişiklik olmamıştır. LUMO seviyesinin üstünde elektron sayısının artmasıyla manyetik momentteki düşüş devam etmiştir. Elektron sayılarının 2'ye eşit olduğu $\mu \approx 0$ eV noktasında manyetik momentleri de sıfıra eşit olmuştur.

Şekil 4.26 (a-c), m 'nci ev sahibi orbital ile Co($3d_\nu$) NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimini göstermektedir. Bu grafiklerden görüldüğü üzere, Co(3d) NAO'ları ile yüksek hibridizasyona sahip ev sahibi orbitaller arasında antiferromanyetik korelasyonlar oluşmaktadır. LUMO seviyesinin hemen üstünde, $\mu = -3$ eV noktasına bakıldığında $m = 336$ ve 337 'nci ev sahibi orbitallerinin Co(3d) ile aralarındaki korelasyonların azalmaya başladığı ve $\mu \approx -1$ eV'de korelasyonların bitti görülmektedir. Şekil 4.23'de görüldüğü üzere $\mu = -3$ eV'de Co($3d_{xy}$) orbitalinin elektron sayısı 1'in üstüne çıkarken manyetik momenti de artış göstermiştir. Tam bu nokta $3d_{xy}$ orbitali ev sahibi orbitaller ile antiferromanyetik korelasyonlara sahiptir. Bu korelasyonlar Co($3d_{xy}$) NAO'nun $\mu \approx -1$ eV'de tam dolu hale geçmeye başlamasıyla kaybolmuştur. Bu da $\mu = -3$ eV'de safsızlık bağlı



Şekil 4.24: (a) Co($3d$) doğal atomik orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (c) Toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.



Şekil 4.25: (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentini karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

durumunun varlığını göstermektedir.

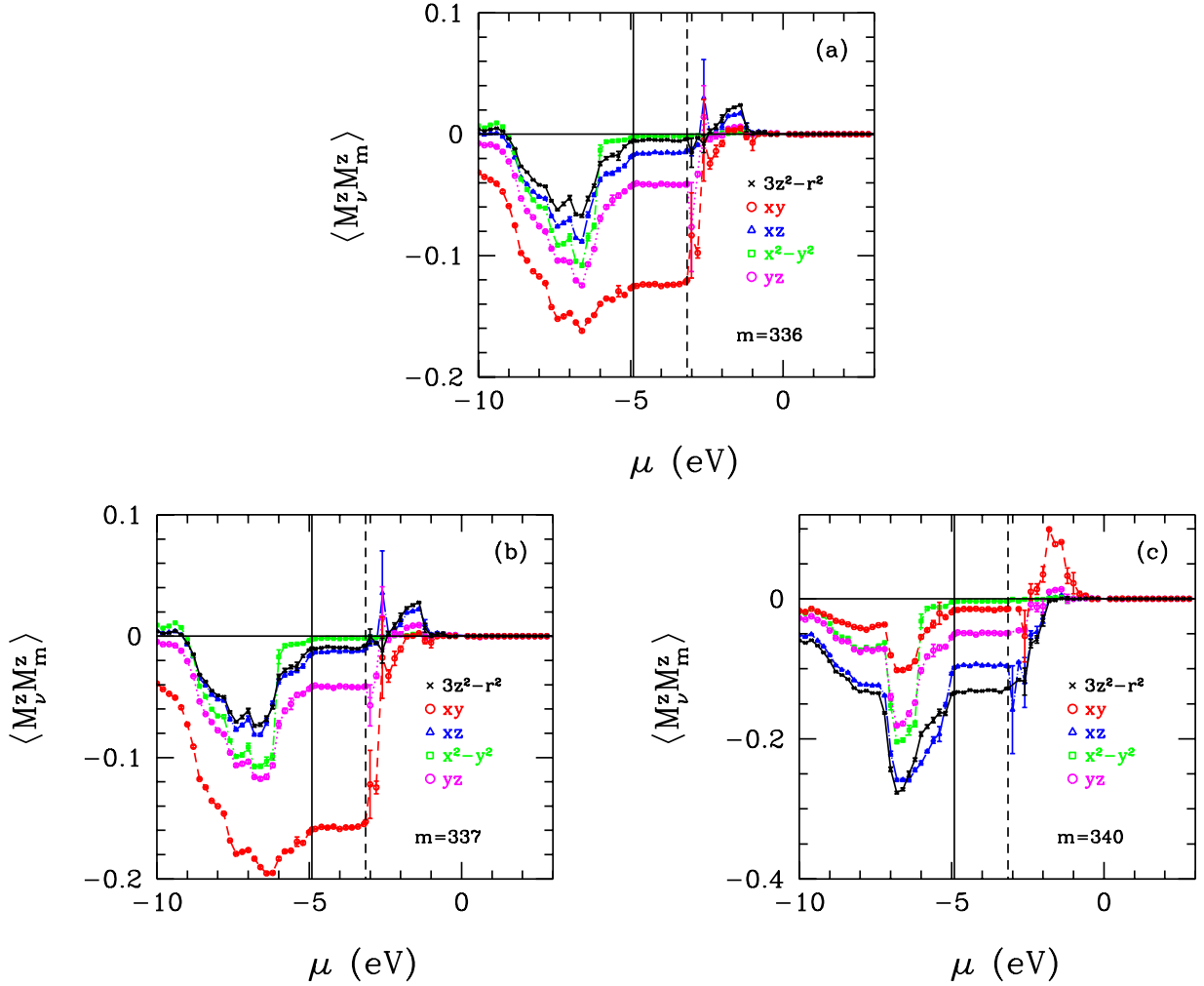
4.2.4 CNCbl molekülünde Hund etkileşim terimi J 'nin önemi

CNCbl molekülü için yapılan ilk hesaplarda sadece orbital içi Coulomb etkileşimleri hesaba katılmıştır. Daha sonra, Anderson Hamiltoniyeni'ne orbitaller arası Coulomb etkileşimleri de eklenmiş ve molekülün elektronik ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

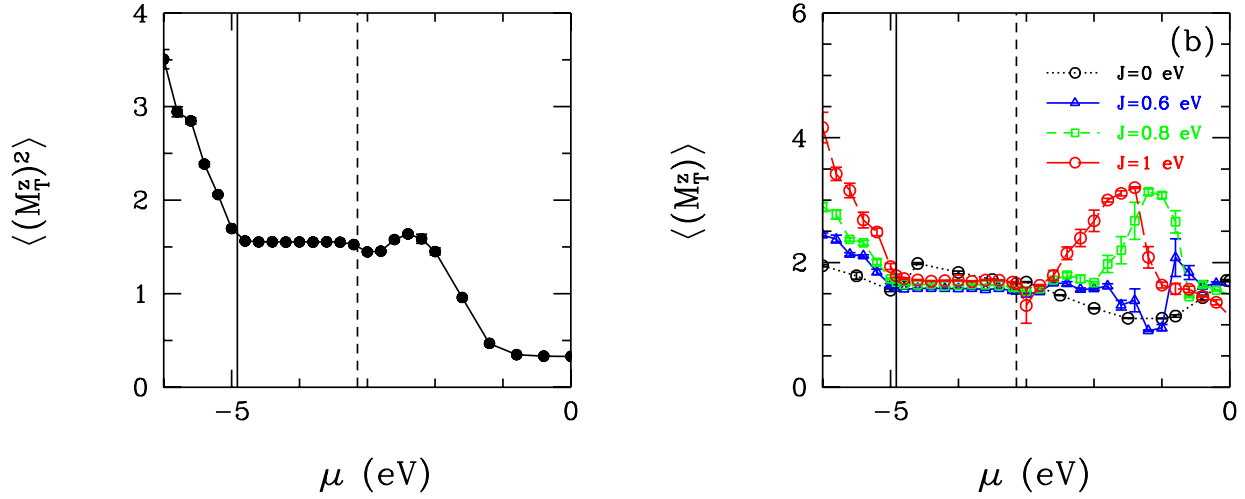
Şekil 4.27(a)'da CNCbl molekülündeki Co(3d) orbitalleri toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. Bu hesaplarda sadece orbital içi Coulomb etkileşimleri hesaba katılmıştır. Grafikten de görüleceği üzere $\mu \approx -2.8$ eV'de Co(3d) NAO'larının manyetik momentlerinde bir artış vardır. Bu Bölüm 4.2.2'deki sonuçlara göre safsızlık bağıl durumlarının görüldüğü noktaya karşılık gelmektedir.

Şekil 4.27(b)'de Co(3d) orbitalleri toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimini farklı J terimleri için gösterilmektedir. $J = 0$ eV için manyetik momentte μ 'nun değişimiyle ani bir artış görülmemektedir. $J = 0.6$ eV için $\mu \approx -1$ eV'de, $J = 0.8$ eV için $\mu \approx -2$ eV'de ve $J = 1$ eV için $\mu \approx -3$ eV'de manyetik momentte artış olmuştur. Bu noktalar verilen J değerlerinde görülen safsızlık bağıl durumlarının olduğu yerlerdir.

Sonuçlar göstermektedir ki; Hund eşleşme terimi J 'nin hesaba katılmasından sonra safsızlık bağıl durumları hala görülmektedir. J terimlerine göre safsızlık bağıl durumlarına bakıldığında ise buldukları enerji seviyelerinde değişiklik olduğu görülmüştür.



Şekil 4.26: m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 336$, (b) 337 ve (c) 340 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.



Şekil 4.27: Grafikler CNCbl molekülü için Co(3d) orbitalleri toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Soldaki grafiğin hesaplarında Hund eşleşme terimleri hesaba katılmamıştır. $U = 4$ eV ve sıcaklık $T = 700$ K'dir. Sağdaki grafiğin hesaplarında $U = 4$ eV ve $J = 0$ eV, 0.6 eV, 0.8 eV, 1 eV olarak alınmıştır. Sıcaklık $T = 700$ K'dir. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

4.3 MeCbl molekülü için sonuçlar

Bu bölümde metilkobalamin (MeCbl) molekülü için yapılmış DFT ve DFT+QMC hesaplarının sonuçları anlatılacaktır.

MeCbl molekülünün CNCbl molekülünden farkı CN ligandı yerine CH_3 ligandının bağlanmış olmasıdır. Şekil 4.28 bu molekülün atomik yapısını göstermektedir. MeCbl molekülünün kimyasal formülü $C_{63}H_{91}CoN_{13}O_{14}P$ şeklindedir ve 183 atom, 714 elektron içermektedir. Bu molekülün atomik koordinatları (Randaccio, 2000) referansından alınmıştır.

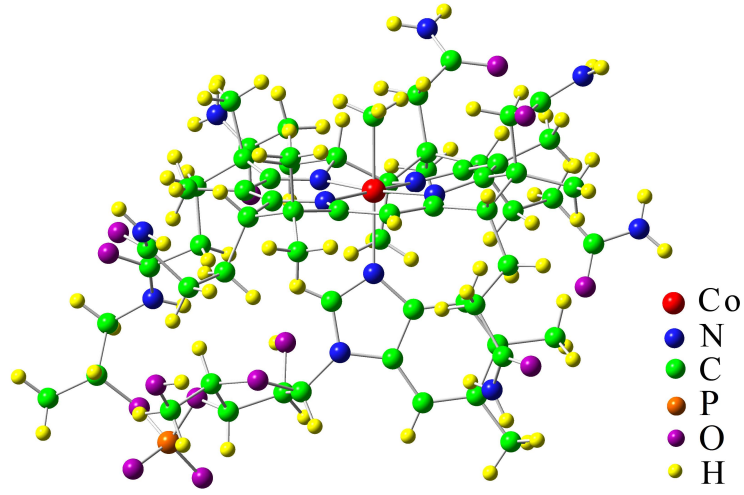
4.3.1 MeCbl molekülü için DFT ile parametrelerin elde edilmesi

MeCbl molekülü için oluşturulan Anderson Hamiltoniyeni'nin DFT ile elde edilen parametreleri bu bölümde anlatılacaktır. Bu hesaplar için Gaussian programı (Frisch, 2009), BP86 enerji fonksiyonu ve $N = 1032$ tane baz fonksiyonu içeren 6-31G baz seti ile kullanılmıştır.

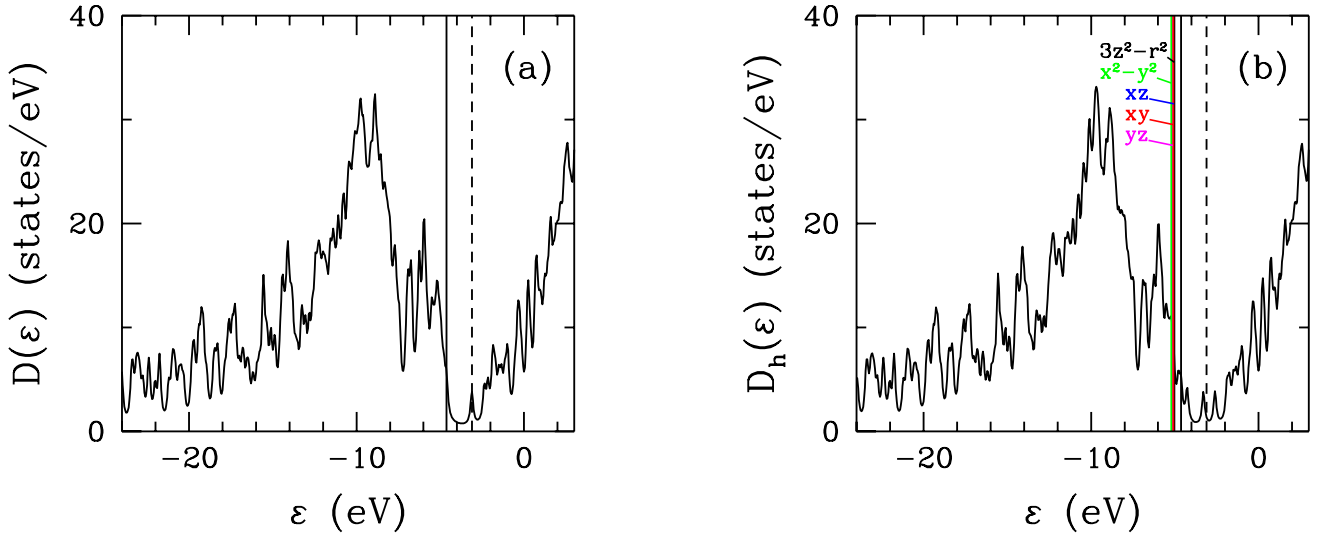
Şekil 4.29 (a) ev sahibi orbitalleri toplam durum yoğunluğunu $D(\varepsilon)$ göstermektedir. MeCbl molekü için HOMO seviyesi -4.63 eV ve LUMO seviyesi -3.11 eV'de yer almaktadır. Enerji aralığı 1.52 eV'dir.

Ev sahibi durum yoğunluğunun $D_h(\varepsilon)$ enerjiye ε göre değişimi Şekil 4.29(b)'de gösterilmektedir. Bu grafikte, yatay renkli çizgiler Co($3d_\nu$) NAO'larının enerji seviyeleridir. Co 3d orbitalleri neredeyse aynı enerji seviyesinde bulunmaktadır.

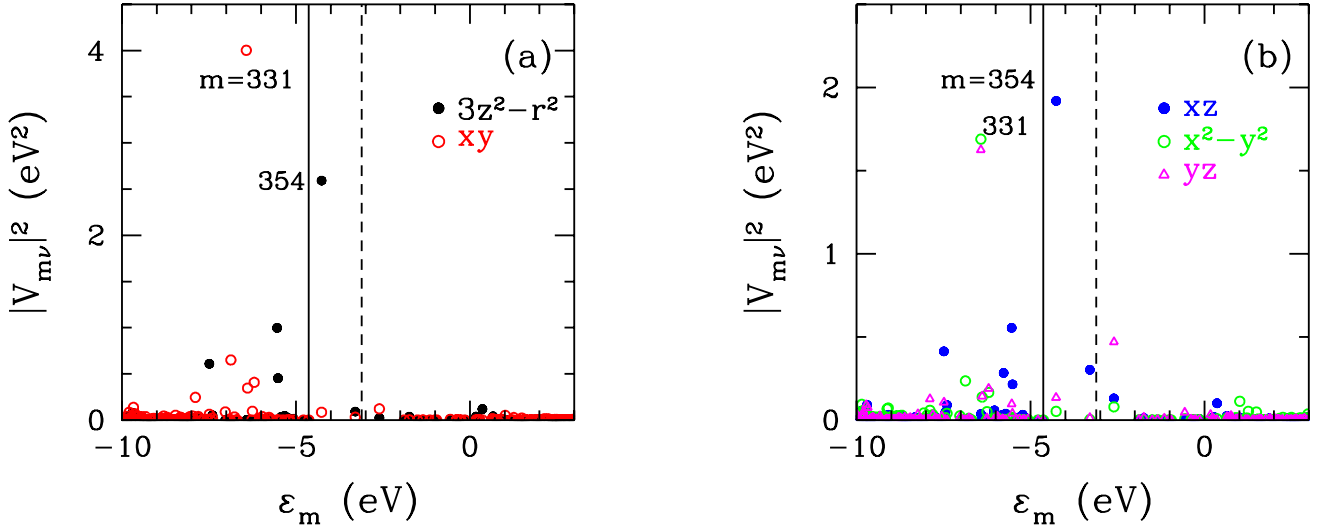
DFT ile elde edilen m 'nci ev sahibi orbitaller ile Co(3d) orbitalleri arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ ev sahibi orbital özenerjilerine ε_m göre durumu Şekil 4.30'dadır. Bu grafiklerden görüldüğü üzere $m = 331$ ve 354 'ncü ev sahibi orbitalleri 3d orbitalleri ile en kuvvetli hibridizasyona sahiptir. Şekil 4.30(a)'da $m = 331$ ve 354 'ncü ev sahibi orbitallerin Co($3d_{3z^2-r^2}$) ve Co($3d_{xy}$) NAO'ları ile hib-



Şekil 4.28: MeCbl molekülünün atomik yapısı.



Şekil 4.29: (a) $C_{63}H_{91}CoN_{13}O_{14}P$ molekülü için Gaussian programı kullanılarak DFT ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\varepsilon)$. Burada, $Co(3d_\nu)$ NAO'ların enerji seviyeleri dikey çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil 4.30: Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO durumları $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine ϵ_m göre grafiği. (a) $\nu = 3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri için (b) $\nu = xz, x^2 - y^2$, ve yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. DFT sonuçları $m = 331$ ve 354 'ncü ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir.

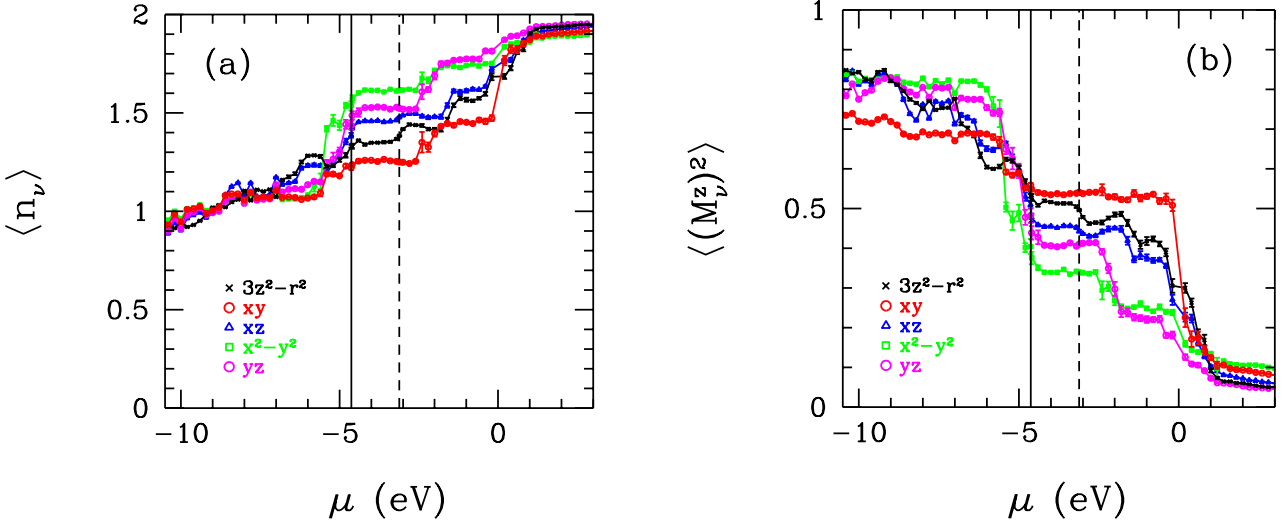
ridizasyon değerlerinin karesi gösterilmiştir. Bu iki ev sahibi orbitalin $\text{Co}(3d_{xz})$, $\text{Co}(3d_{x^2-y^2})$ ve $\text{Co}(3d_{yz})$ orbitalleri ile olan hibridizasyonlarının kareleri de Şekil 4.30(b)'de gösterilmektedir. MeCbl molekülü için yapılan DFT+QMC hesaplarından $m = 331$ ve 354 'ncü ev sahibi orbitallerin $\text{Co}(3d)$ NAO'larının varlığından en çok etkilenen orbitaller olacağını göreceğiz.

4.3.2 MeCbl molekülü için orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin de hesaba katıldığı DFT+QMC sonuçları

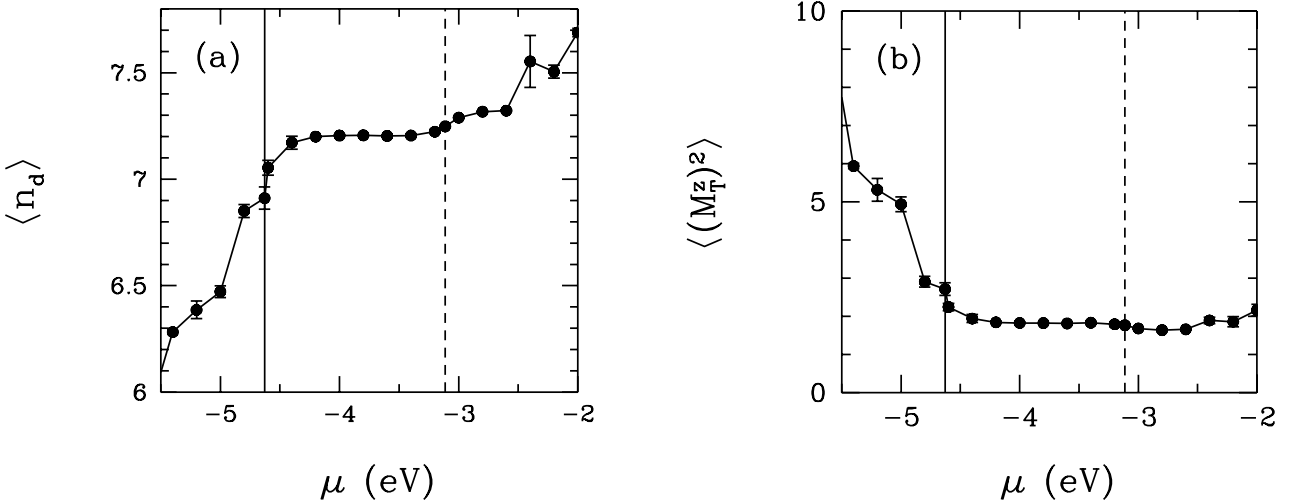
Bu bölümde, DFT ile Anderson parametreleri elde edilen MeCbl molekülü için yapılmış DFT+QMC sonuçları sunulacaktır. Bu bölümde anlatılan hesaplarda $U = 4$ eV, $J = 1$ eV ve sıcaklık $T = 700$ K'dir.

Şekil 4.31 (a) MeCbl molekülünde $\text{Co}(3d)$ orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal μ potansiyele göre değişimini ve Şekil 4.31 (b) $\text{Co}(3d)$ orbitallerinin manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. $\text{Co}(3d_{x^2-y^2})$ ve $\text{Co}(3d_{xy})$ NAO'larının elektron sayıları $\mu \approx -5.4$ eV'ye kadar yaklaşık olarak 0.1 elektron artmıştır. $\mu \approx -5.2$ eV'de elektron sayılarında hafif sıçramalar görülmüştür. Bu orbitallerin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ değerleri $\mu \approx -5.4$ eV'ye kadar azalmış ve $\mu \approx -5.4$ eV'de manyetik momentleri azalmaya başlamıştır. $3d_{3z^2-r^2}$, $3d_{xz}$ ve $3d_{yz}$ orbitallerinin $\langle n_\nu \rangle$ değerleri HOMO seviyesi kadar yaklaşık olarak 0.3 elektron kadar artış göstermiştir. Bu 3 orbitalin manyetik momentleri HOMO seviyesine kadar düzenli olarak azalmıştır. Enerji aralığında tüm $\text{Co}(3d)$ NAO'larının elektron sayıları ve manyetik momentlerinde bir değişme görülmemiştir. LUMO seviyesinden sonra elektron sayılarındaki artışla manyetik momentleri de azalmaya devam etmiştir. $3d_{xy}$ orbitali için $\mu \approx 0$ eV'de elektron sayısında ani görülen artış $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ 'de ani azalış olmasına neden olmuştur. Orbitallerin tam dolu duruma geçtikleri $\mu \approx 1$ eV değerinde manyetik momentleri de 0'a yaklaşmıştır.

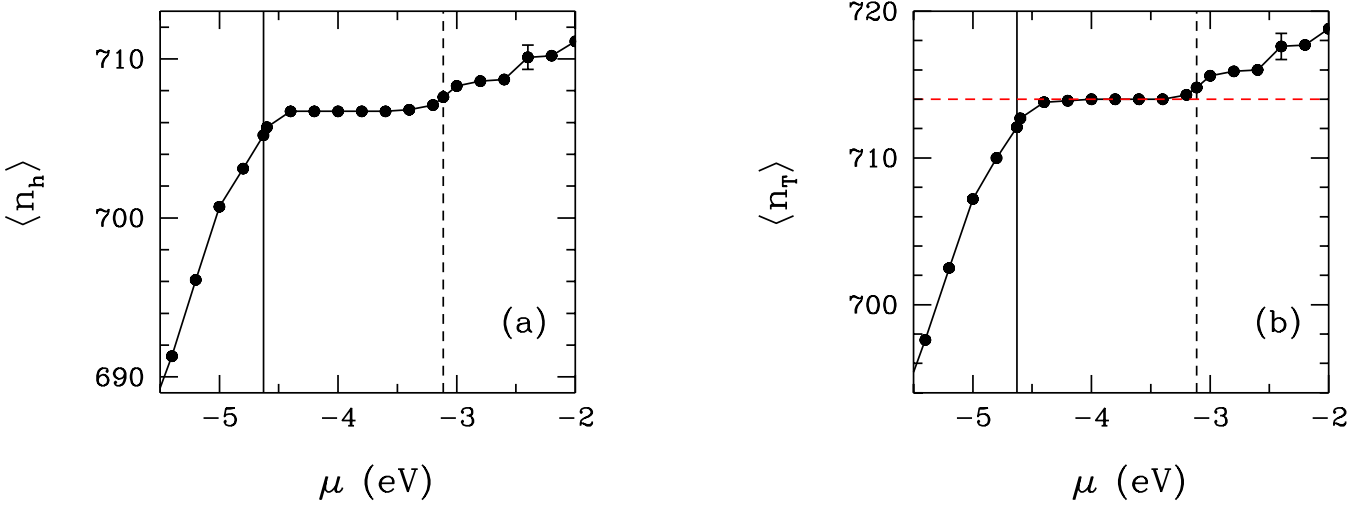
$\text{Co}(3d)$ NAO'larının toplam elektron sayılarının $\langle n_d \rangle$ ve toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$



Şekil 4.31: (a) QMC ile elde edilen $\text{Co}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) $\text{Co}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV içindir.



Şekil 4.32: (a) MeCbl molekülünde $\text{Co}(3d)$ orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. (b) MeCbl molekülünde $\text{Co}(3d)$ orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV değerleri için yapılmıştır.



Şekil 4.33: (a) MeCbl molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) MeCbl molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 714$ 'dir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV içindir.

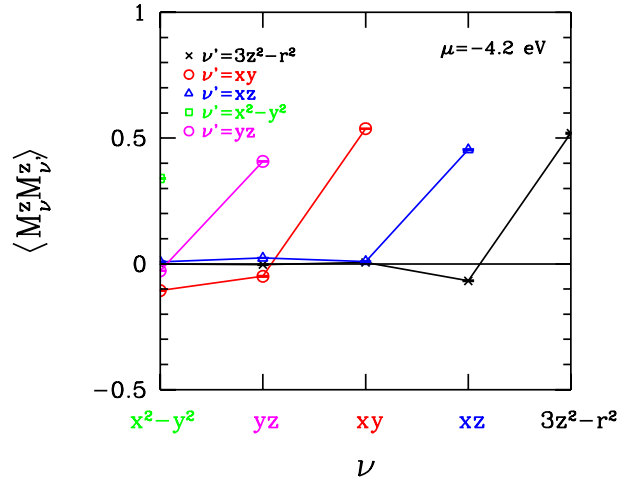
kimyasal potansiyele μ göre değişimi Şekil 4.32 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Bu grafiklerden görüleceği üzere, $\langle n_d \rangle$ değeri μ 'ye göre sürekli bir artış gösterirken orbitallerin elektron sayılarının artmasıyla $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ sürekli azalmıştır. $-4.2 \lesssim \mu \lesssim -3.4$ eV aralığında Co(3d) NAO'larının toplam elektron sayısı ve manyetik momentlerinin karesi sabit kalmıştır. LUMO seviyesinden sonra $\langle n_d \rangle$ 'de artış devam ederken $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ 'de fazla değişiklik olmamıştır.

Şekil 4.33 (a) MeCbl molekülünde ev sahibi orbitallerin toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. $\langle n_h \rangle$ değeri HOMO seviyesine kadar artmış enerji aralığında sabit kalmış ve daha sonra düzenli artışına devam etmiştir. Şekil 4.33 (b) MeCbl molekülünün toplam elektron sayısının n_T μ 'ye göre değişimidir. Bu molekül için toplam elektron sayısı 714'tür ve $\mu = -4.2$ eV'de $n_T = 714$ 'e eşittir. Bu değer MeCbl molekülü için DFT+QMC ile bulunan HOMO seviyesidir. Toplam elektron sayısı $\mu = -4.2$ eV'den LUMO seviyesine kadar sabit kalmış ve LUMO'dan sonra artış devam etmiştir.

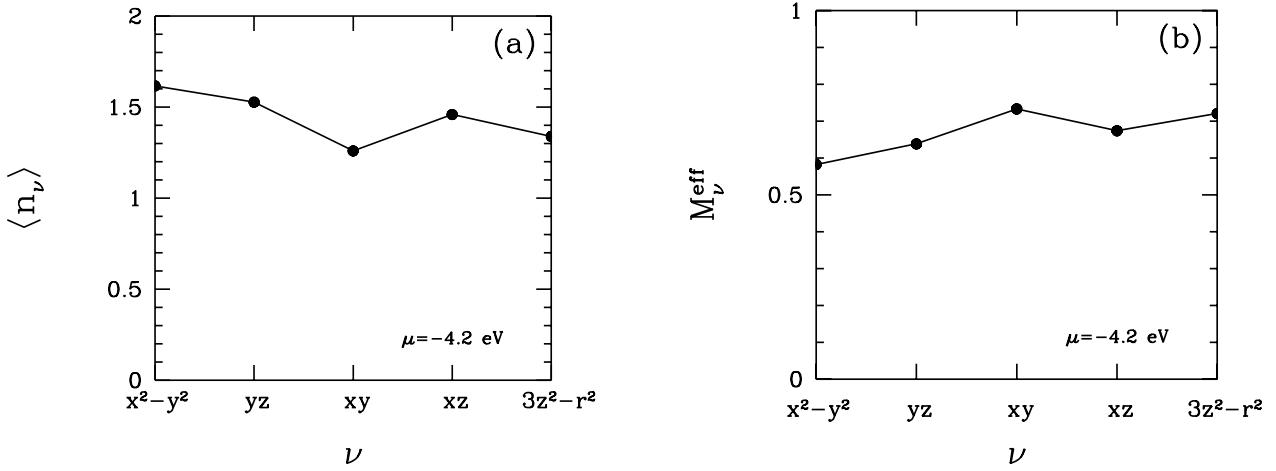
Şekil 4.32'e geri dönersek molekül için bulunan HOMO seviyesi $\mu = -4.2$ eV'de $\langle n_d \rangle = 7.2$ elektron ve $\langle (M_T^z)^2 \rangle = 2$ olduğunu görebiliriz. Bu değerler MeCbl molekülü için DFT+QMC ile bulunan Co(3d) orbitalleri toplam elektron sayısı ve toplam manyetik momentlerinin karesidir.

Co(3d) orbitalleri arasındaki manyetik korelasyonlar $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ Şekil 4.34'te $\mu = -4.2$ eV için gösterilmektedir. Buradan görüleceği üzere, orbital içi korelasyonlar ferromanyetiktir. $3d_{xy}$ ve $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$ ve $3d_{yz}$ orbitalleri ile $3d_{3z^2-r^2}$ ve $3d_{xz}$ orbitalleri arasında ise antiferromanyetik korelasyonlar oluşmuştur. Diğer orbitaller arasındaki korelasyonlar ise oldukça düşüktür.

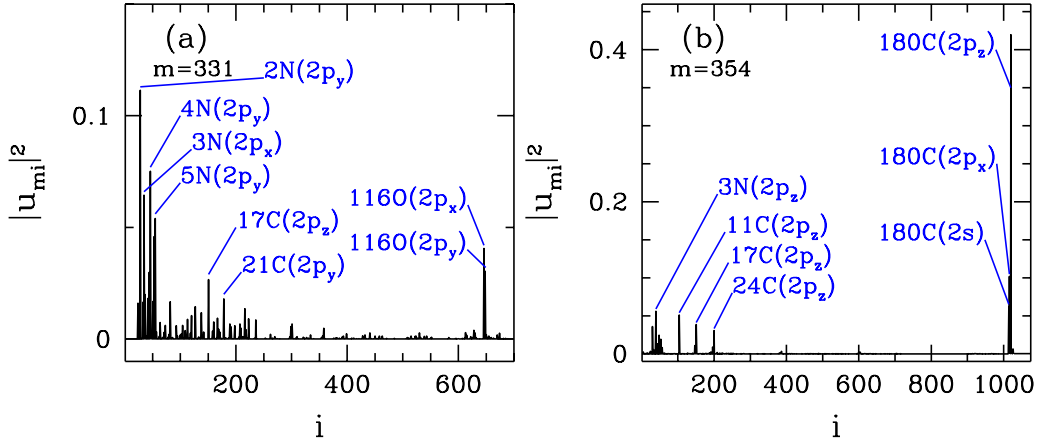
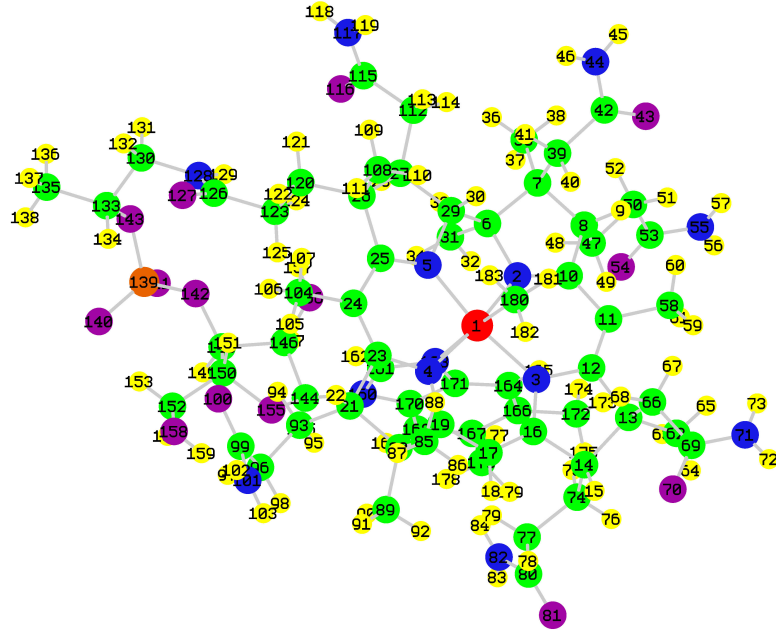
Şekil 4.35 (a) ve (b) sırasıyla $\mu = -4.2$ eV'de Co(3d) orbitallerinin elektron sayılarını $\langle n_\nu \rangle$ ve etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} göstermektedir. MeCbl molekülü için 3d orbitallerinin hepsinin elektron sayısı 1 elektrondan fazladır. Elektron sayısı en yüksek olan $3d_{x^2-y^2}$ orbitalinin M_ν^{eff} değeri en düşüktür. Elektron sayısı en az olan $3d_{xy}$ orbitalinin etkin manyetik momenti de en yüksek değerdedir. M_ν^{eff} değerleri Co(3d) orbitallerinin düşük spine sahip olduğunu göstermektedir. MeCbl molekülünde Co(3d) orbitalleri ile en yüksek hibridizasyon değeri $m = 331$ ve $m = 354$ 'ncü ev sahibi orbitalleri arasında görülmektedir.



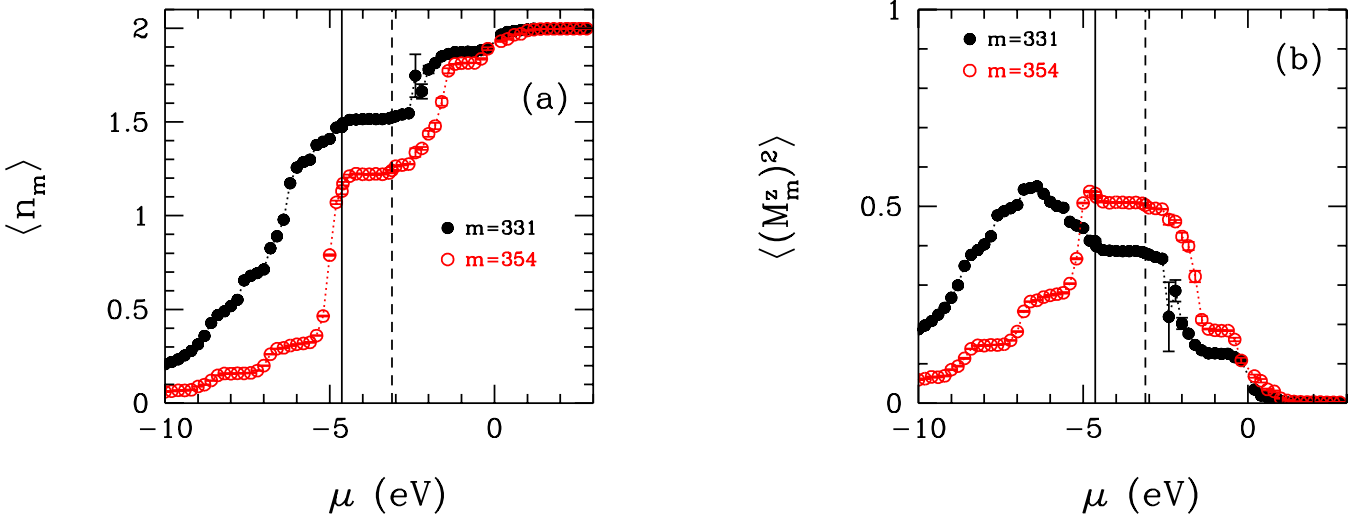
Şekil 4.34: MeCbl molekülünde Co(3d) orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -4.2 \text{ eV}$ için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' Co(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4 \text{ eV}$ ve $J = 1.0 \text{ eV}$ değerleri için yapılmıştır.



Şekil 4.35: (a) MeCbl molekülünde Co(3d) orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -4.2 \text{ eV}$ için gösterimidir. (b) MeCbl molekülünde Co(3d) orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = -4.2 \text{ eV}$ için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν Co(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4 \text{ eV}$ ve $J = 1.0 \text{ eV}$ değerleri için yapılmıştır.



Şekil 4.36: En yukardaki grafik MeCbl molekülünün üstten görünümüdür. Altteki 3 grafik m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $|u_{mi}|^2 = |\langle \tilde{\phi}_i | u_m \rangle|^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 331$ ve (b) 354



Şekil 4.37: (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

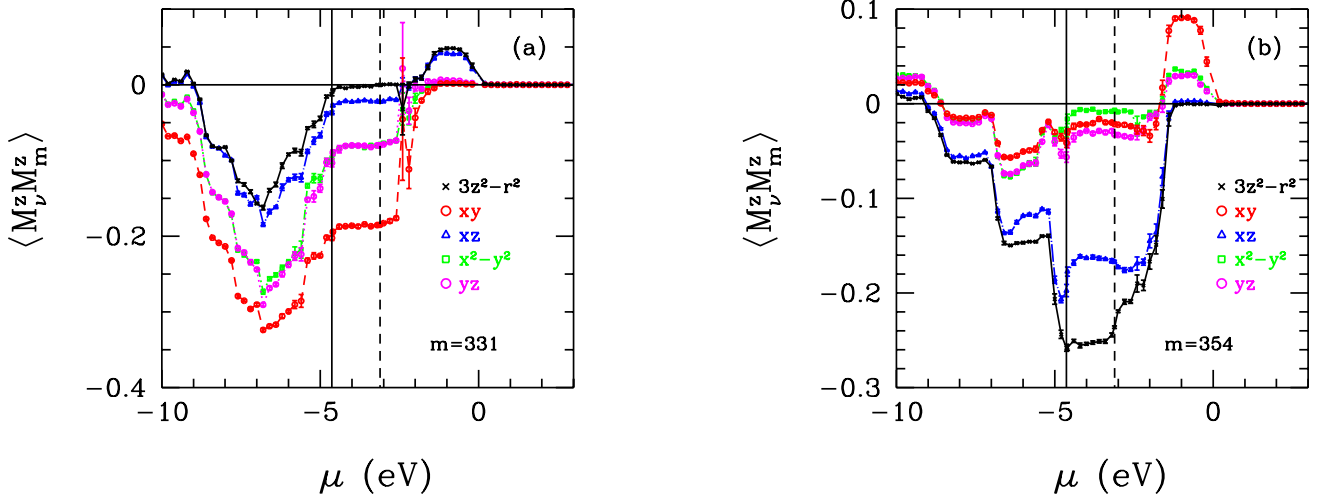
Bu orbitallerin NAO ağırlıkları Şekil 4.36'da gösterilmektedir. Buradan görüleceği üzere, $m = 331$ ve $m = 354$ ev sahibi orbitalleri korin halkasındaki N atomlarının ve çevre C ile O atomlarının $2p$ orbitallerinden katkı almaktadır.

Bu ev sahibi orbitallerin elektron sayılarının $\langle n_m \rangle$ ve manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimi Şekil 4.37 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Bu orbitallerin elektron sayıları öz enerji seviyelerinde 1 elektron olmuştur. Bu enerji noktalarında manyetik momentlerin de en yüksek değerdedir. $m = 331$ için $\mu \approx -6.5$ eV'de manyetik momentin değeri azalmaya başlamıştır. Enerji aralığında $\langle n_m \rangle$ ve $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ 'de değişme olmamıştır. LUMO seviyesinden sonra elektron sayıları artmaya devam etmiş ve manyetik moment değerleri azalmıştır. Orbitallerin elektron sayılarının 2 olduğu $\mu \approx 0$ eV noktasında $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ değerleri 0 olmuştur.

Şekil 4.38 Co($3d$) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasındaki manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. Her iki grafikten $3d$ orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasında antiferromanyetik korelasyonların olduğunu görülmektedir. $m = 331$ için $\mu \approx -2$ eV'de antiferromanyetik korelasyonlar bitmiştir. Bu noktada $3z^2 - r^2$ ve xz orbitalleri arasında ferromanyetik korelasyonlar oluşmuştur. $\mu \approx 0$ eV'de $m = 331$ 'in tam dolmasıyla bu korelasyonlar da kaybolmuştur. $m = 354$ 'ncü ev sahibi orbitali için de $3d$ orbitalleri ile arasında antiferromanyetik korelasyonların olduğu görülmektedir. $\mu \approx -2$ eV'de ferromanyetik korelasyonlar oluşmuş ve $\mu \approx 0$ eV'de bu korelasyonlar da bitmiştir.

4.4 AdoCbl molekülü için sonuçlar

Bu bölümde moleküle yapısı Şekil 4.39'de gösterilen AdoCbl molekülü için yapılmış DFT ve DFT+QMC hesaplarının sonuçları sunulacaktır. Molekülün kimyasal formülü $C_{72}H_{100}CoN_{18}O_{17}P$ şeklindedir. Bu molekül 209 atom ve 836 elektron içermektedir. Hesaplarımızda kullandığımız AdoCbl molekülünü atomik



Şekil 4.38: m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 331$ ve (b) 354 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

koordinatları (Rovira,2007) referansından alınmıştır.

4.4.1 AdoCbl molekülü için DFT ile parametrelerin elde edilmesi

AdoCbl molekülü için oluşturulan genişletilmiş Haldane-Anderson modelinin parametreleri DFT methodu ile elde edilmiştir. Gaussian programı, BP86 enerji fonksiyoneli 6-31G baz seti ile kullanılmıştır.

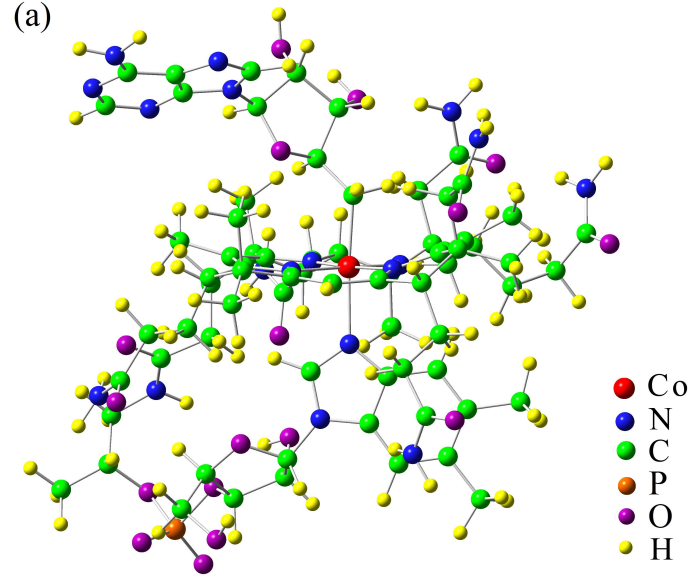
Şekil 4.40(a), AdoCbl molekülünün toplam durum yoğunluğunu $D(\varepsilon)$ göstermektedir. Burada, kalın siyah çizgi DFT ile bulunan HOMO seviyesinin kesikli siyah çizgi ise LUMO seviyesini göstermektedir. AdoCbl molekülü için ev sahibi durum yoğunluğu $D_h(\varepsilon)$ Şekil 4.40(b)'de gösterilmektedir. Bu grafikte, dikey çizgiler $\text{Co}(3d_\nu)$ orbitallerinin enerji seviyeleridir. $3d$ NAO'larının özenerjileri ≈ -7 eV kadardır ve birbirlerine çok yakındır.

AdoCbl molekülünde ev sahibi orbitaller ile $3d$ orbitaller arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesi $|V_{m\nu}|^2$ Şekil 4.41(a) ve (b)'de gösterilmektedir. Buradan görüleceği üzere, $m = 413$ ve 389 'ncü ev sahibi orbitalleri $\text{Co}(3d)$ 'ler ile en yüksek hibridizasyona sahiptir.

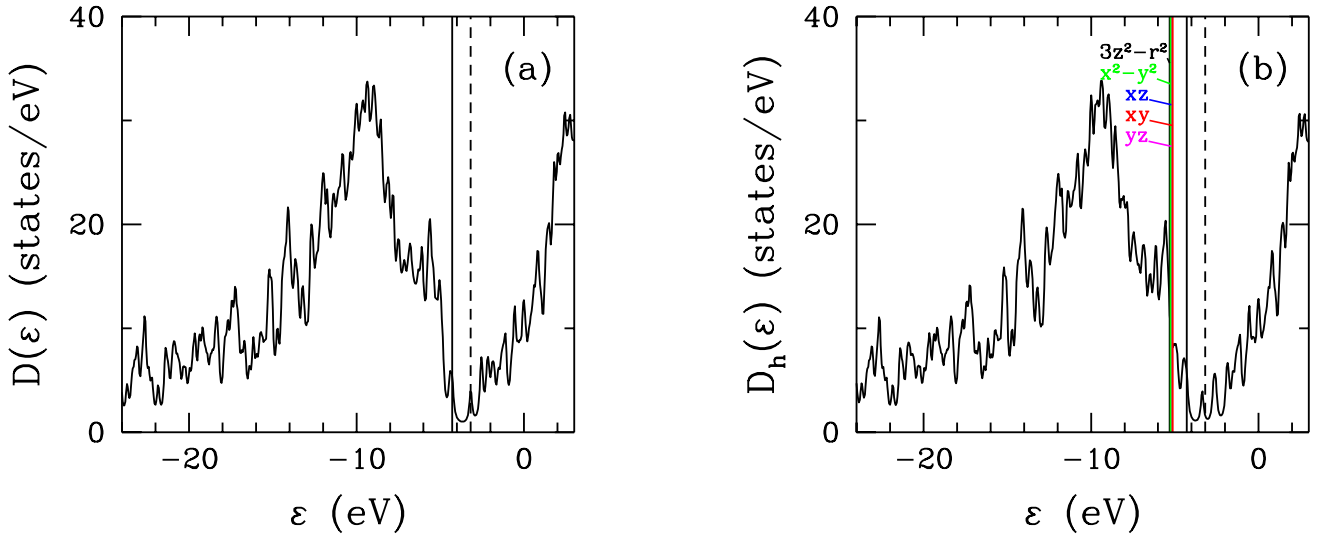
4.4.2 AdoCbl molekülü için orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin de hesaba katıldığı DFT+QMC sonuçları

AdoCbl molekülünün için oluşturulan etkin Anderson Hamiltoniyeni QMC yöntemi ile çözülmüştür. Bu bölümde, AdoCbl molekülü için yapılmış DFT+QMC hesaplarının sonuçları sunulacaktır. Burada anlatılan hesaplarda $U = 4$ eV, $J = 1$ eV ve sıcaklık $T = 700$ K'dir.

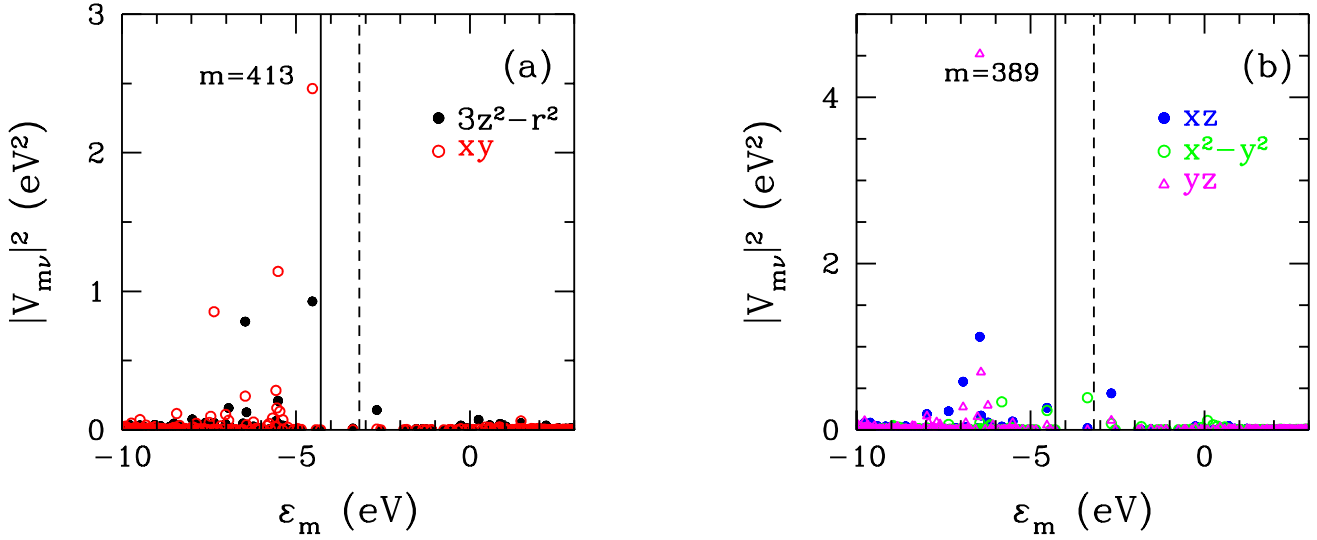
Şekil 4.42(a) ve (b)'de $\text{Co}(3d_\nu)$ orbitallerinin elektron sayıları $\langle n_\nu \rangle$ ve manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi gösterilmektedir. Burada, $3z^2 - r^2$, xz ve xz orbitallerinin elektron sayılarının $\mu \approx -6$ eV'ye kadar arttığı görülmektedir. $\mu \approx -5.8$ eV'de bu orbitallerin elektron



Şekil 4.39: AdoCbl molekülünü yapısı.



Şekil 4.40: (a) $C_{72}H_{100}CoN_{18}O_{17}P$ molekülü için Gaussian programı kullanılarak DFT ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\varepsilon)$. Burada, $Co(3d_v)$ NAO'ların enerji seviyeleri dikey çizgiler ile gösterilmektedir.



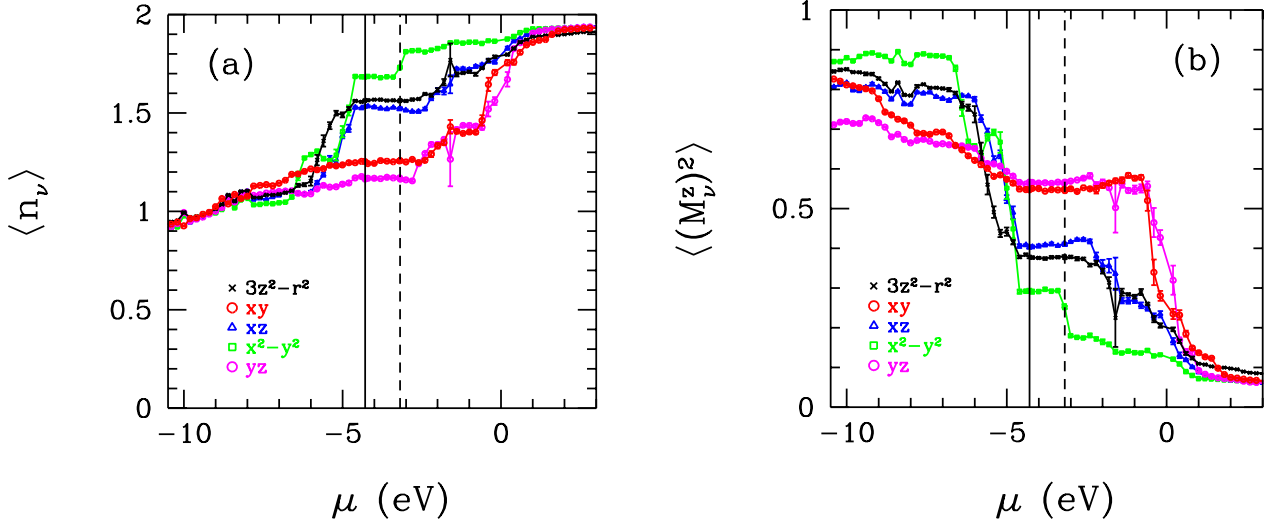
Şekil 4.41: Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve $\text{Co}(3d_\nu)$ NAO durumları $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine ϵ_m göre grafiği. (a) $\nu = 3z^2 - r^2$ ve xy orbitalleri için (b) $\nu = xz, x^2 - y^2$, ve yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. DFT sonuçları $m = 389$ ve 413 'ncü ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir.

sayılarında ani bir artış olmuştur. Enerji aralığında $\langle n_\nu \rangle$ değerleri sabit kalmış ve daha sonra artmaya devam etmiştir. Bu orbitaller $\mu \approx 0.2$ eV'de tam dolu duruma gelmişlerdir. $\text{Co}(3d_{xy})$ ve $\text{Co}(3d_{yz})$ orbitallerinin elektron sayıları HOMO seviyesine kadar yaklaşık olarak 1.3 elektron artmıştır. Enerji aralığında bu orbitallerin elektron sayılarında bir değişme görülmemiştir. $\mu \approx -1.8$ eV değerinde $\text{Co}(3d_{xy})$ ve $\text{Co}(3d_{yz})$ orbitallerinin $\langle n_\nu \rangle$ değerlerinde hızlı bir artış olmuştur. Bu enerji değerinden sonra elektron sayıları artmaya devam etmiş ve $\mu \approx 0.2$ eV değerinde orbitallerin elektron sayıları 2 olmuştur.

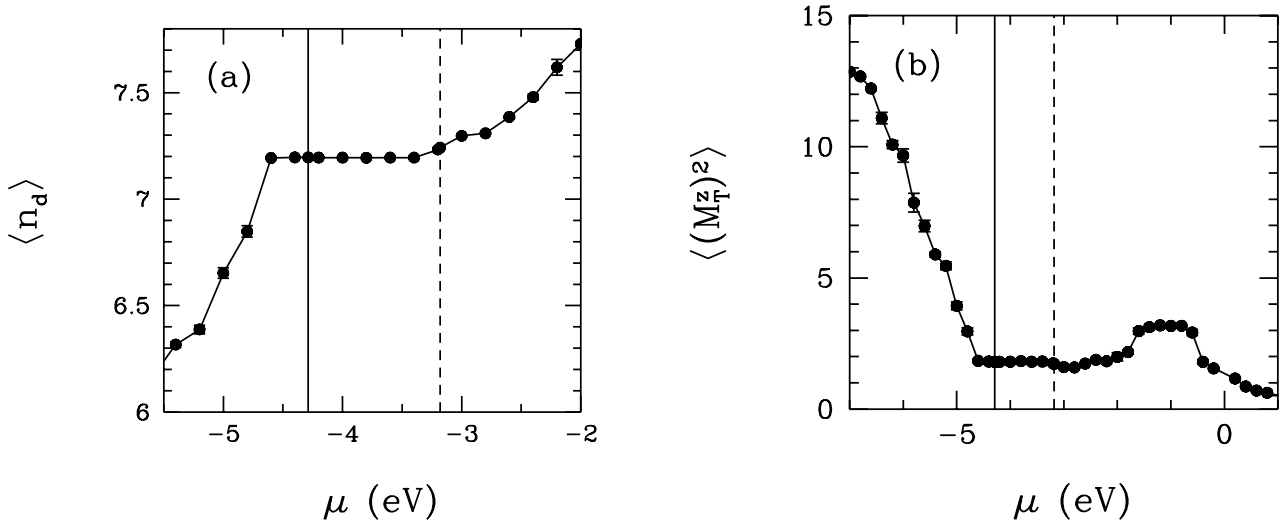
Şekil 4.42(b) $\text{Co}(3d_\nu)$ için $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ değerinin μ 'ye göre değişimidir. Buradan görüleceği üzere, orbitallerin manyetik momentleri elektron sayılarındaki artış ile düzenli olarak azalmıştır. $3z^2 - r^2, xz$ ve xz orbitalleri için $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ elektron sayılarında hızlı artışın görüldüğü $\mu \approx -6$ eV'de hızlı azalma olmuştur. Enerji aralığında manyetik moment değerleri sabit kalırken LUMO seviyesinden sonra azalmaya devam etmiş ve $\mu \approx 0.2$ eV'de manyetik momentleri 0'a yaklaşmıştır. $\text{Co}(3d_{xy})$ ve $\text{Co}(3d_{yz})$ NAO'ları için ise $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ değeri $-2 \lesssim \mu \lesssim -0.5$ eV aralığında hafif artmış ve bu enerji değerinden sonra hızlıca azalmıştır. Orbitallerin tam dolmasıyla bu orbitaller de manyetik momentlerini kaybetmiştir.

AdoCbl molekülü için $\text{Co}(3d)$ orbitallerinin toplam elektron sayılarının $\langle n_d \rangle$ ve toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimi Şekil 4.43 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Buradan görüldüğü üzere $\text{Co}(3d)$ NAO'larının elektron sayıları $\mu \approx -6.5$ eV değerine kadar artmış enerji aralığında sabit kalmış ve LUMO seviyesinden sonra artmaya devam etmiştir. $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ değeri de $\mu \approx -6.5$ eV'ye kadar toplam elektron sayısındaki artış ile azalmıştır. Enerji seviyesinde sabit kalırken $\mu \approx -1.8$ eV'de artış görülmektedir. $\mu \approx -0.8$ eV'de toplam manyetik momentin değeri azalmaya başlamış ve $\mu = 1$ eV'de 0 olmuştur. Bu nokta tüm $\text{Co}(3d_\nu)$ orbitallerinin tam dolu duruma geçtiği yerdir.

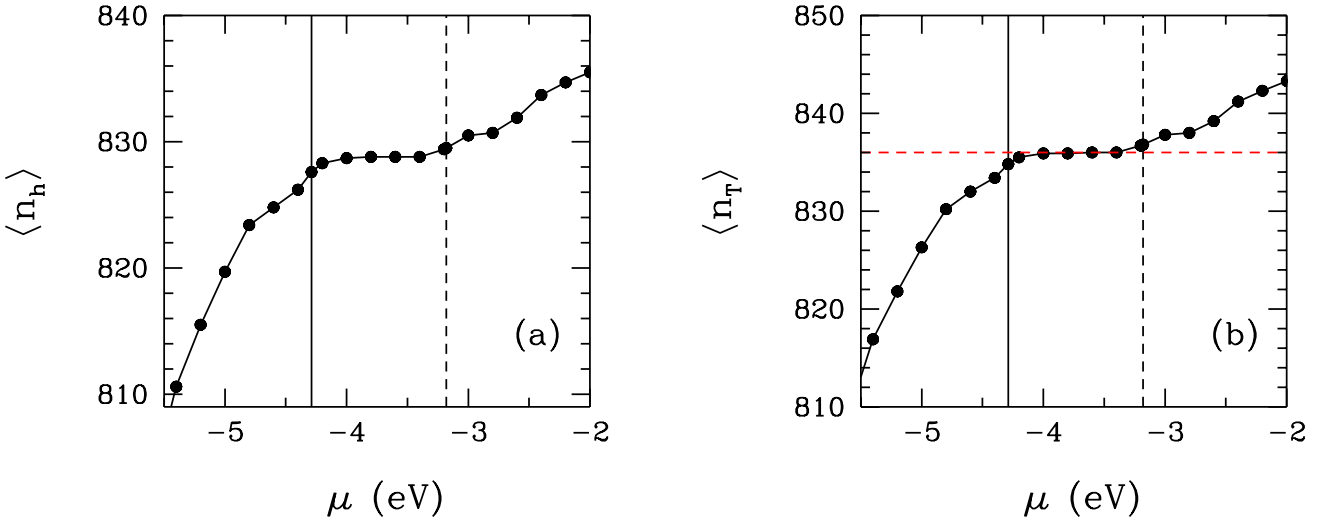
AdoCbl için ev sahibi orbitallerin toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ ve molekülün toplam elektron sayısının n_T μ 'ye göre değişimi Şekil 4.44(a) ve (b)'de sırasıyla gösterilmektedir. AdoCbl molekülü toplam 836 elektrona sahiptir. Bu değer $\mu = -4$ eV'de elde edilmiştir. $\mu = -4$ eV AdoCbl molekülü için DFT+QMC ile



Şekil 4.42: (a) QMC ile elde edilen $\text{Co}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) $\text{Co}(3d_\nu)$ doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV içindir.



Şekil 4.43: (a) AdoCbl molekülünde $\text{Co}(3d)$ orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. (b) AdoCbl molekülünde $\text{Co}(3d)$ orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV değerleri için yapılmıştır.



Şekil 4.44: (a) AdoCbl molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) AdoCbl molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 836$ 'dir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV içindir.

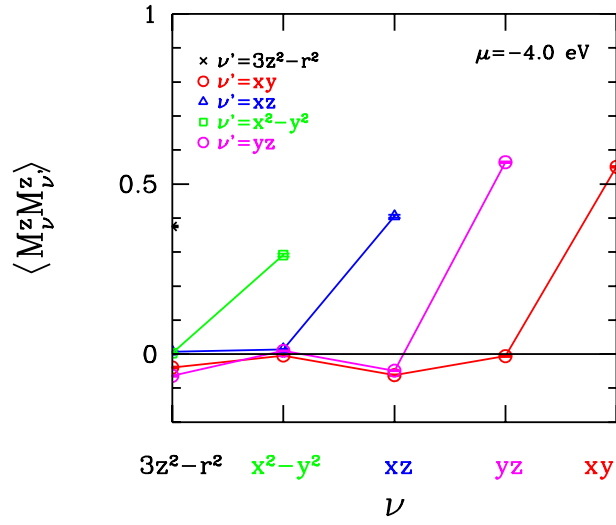
bulunan HOMO seviyesidir. Şekil 4.45'te DFT+QMC ile elde edilen HOMO seviyesinde Co($3d_\nu$) arasındaki manyetik korelasyonlar $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ gösterilmektedir. Buradan görüleceği üzere $3d$ orbitalleri arasında antiferromanyetik korelasyonlar oluşmuştur. $\mu = -4$ eV değerinde Şekil 4.43(b)'ye bakarsak, $3d$ orbitallerinin düşük manyetik momentlere sahip olduklarını görebiliriz. Bu da Co atomunun düşük spine sahip olduğu anlamına gelmektedir. Nitekim $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ fonksiyonu da bunu göstermektedir. DFT+QMC ile elde edilen HOMO seviyesinde molekülün Co($3d_\nu$) NAO'larının toplam elektron sayısı 7.21'dir.

$\mu = -4$ eV'de $3d$ orbitallerinin elektron sayıları ve etkin manyetik momentleri Şekil 4.46 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Bu grafiklerden Co($3d$) orbitallerinin 1'den fazla elektrona sahip olduklarını görebiliriz.

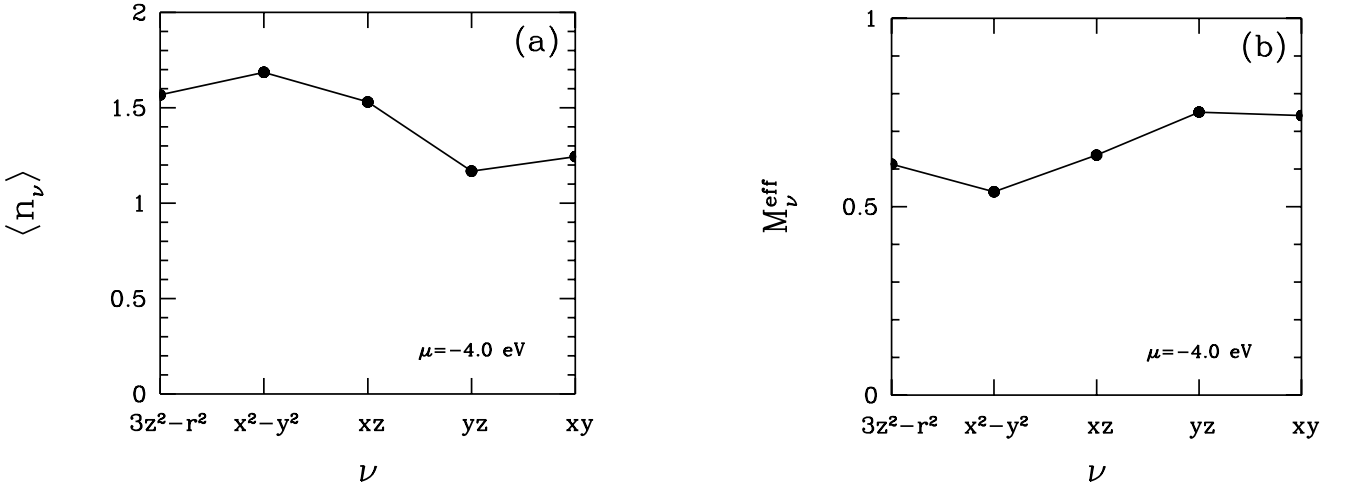
Şekil 4.41'den bilindiği üzere Co($3d$) NAO'ları ile yüksek hibridizasyona sahip ev sahibi orbitalleri $m = 389$ ve 413 'tür. Bu orbitallerin NAO katkıları Şekil 4.47'da gösterilmektedir. AdoCbl için üstteki grafiğe baktığımızda bu orbitallerin katkılarının korin tabakasındaki N atomlarının $2p$ orbitallerinden ve çevre C ile O'lerin $2p$ orbitallerinden olduğunu görebiliriz.

Co($3d_\nu$) NAO'ları ile yüksek hibridizasyona sahip ev sahibi orbitallerinin elektron sayıları $\langle n_m \rangle$ ve manyetik momentlerinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimi sırasıyla Şekil 4.48 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Burada, $m = 389$ ve 413 'ncü ev sahibi orbitallerin elektron sayılarının öz enerji değerlerinde 1'e eşit olduğu bu noktalarda manyetik momentlerini en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Öz enerji değerlerinin çok üstü seviyelerde tam dolu olmamaları bu orbitallerin manyetik momentlerini olmasını sağlamıştır. $\mu \approx 0$ eV'de orbitaller tam dolu duruma geçmiş ve bu noktada manyetik momentlerini kaybetmişlerdir.

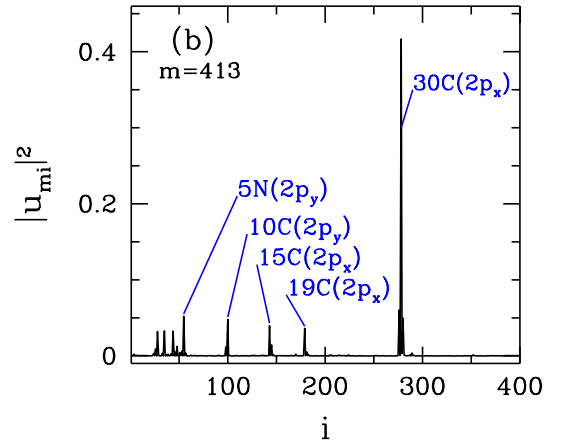
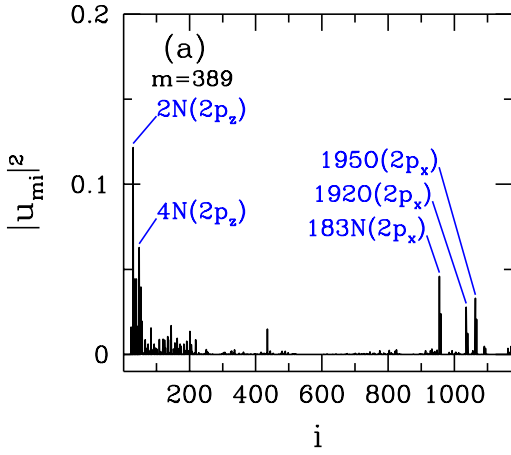
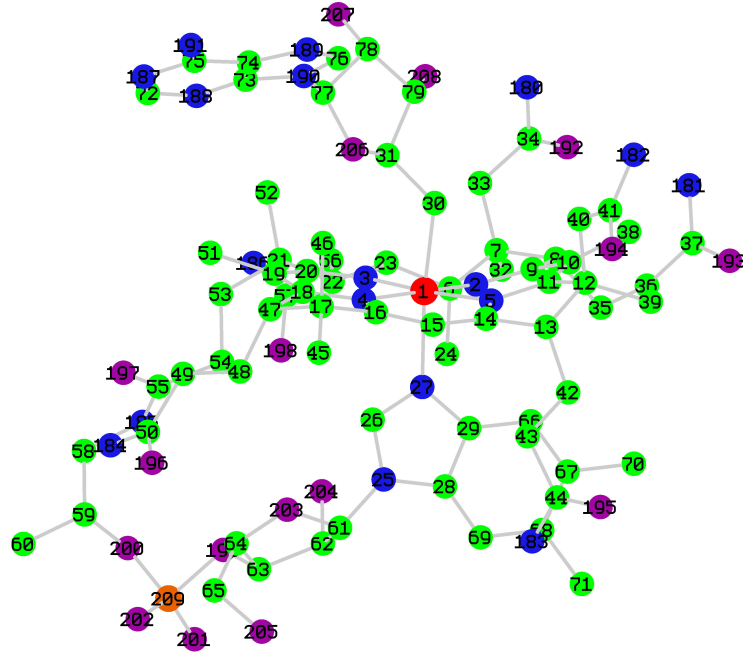
$m = 389$ ve 413 'ncü ev sahibi orbitallerin Co($3d_\nu$) orbitalleri ile korelasyon fonksiyonlarının μ 'ye göre değişimi Şekil 4.49'de gösterilmektedir. Buradan görüleceği üzere ev sahibi orbitalleri en yüksek hibridizasyon değerine sahip oldukları $3d$ orbitalleri ile antiferromanyetik korelasyonlara sahiptirler. Korelasyonlar HOMO seviyesinin üzerinde de devam etmektedir. Bu da safsızlık bağıl durumlarının HOMO seviyesinin üzerinde dolu olmadıkları anlamına gelmektedir. Korelasyonların bittiği noktalar Şekil 4.42'e göre $3d$ orbitallerinin tam dolu duruma geçip manyetik momentlerinin azalmaya başladığı noktalardır.



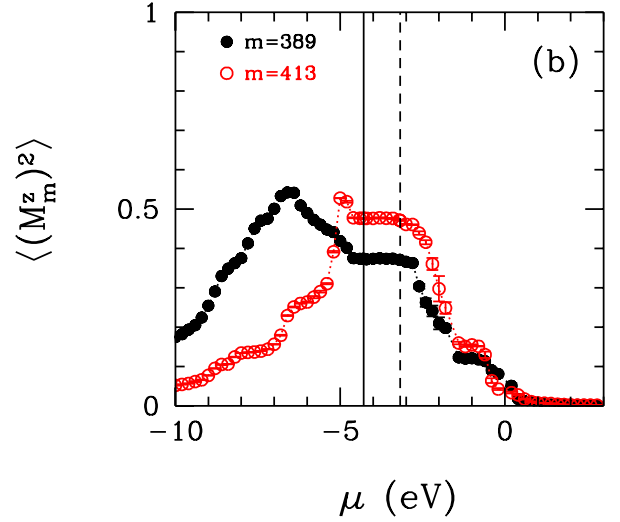
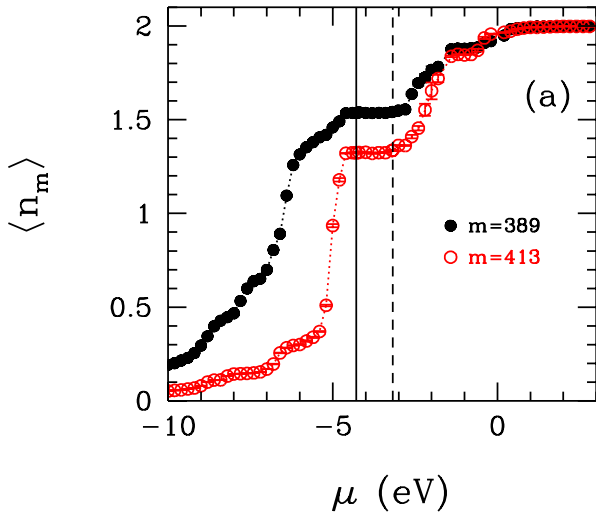
Şekil 4.45: AdoCbl molekülünde Co(3d) orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_{\nu}^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -4.0$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' Co(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV değerleri için yapılmıştır.



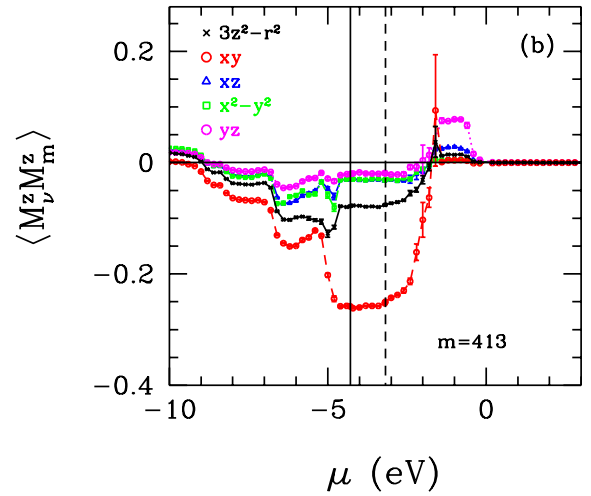
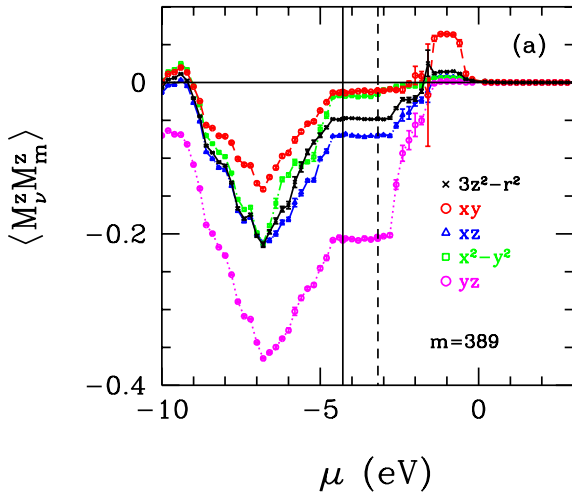
Şekil 4.46: (a) AdoCbl molekülünde Co(3d) orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_{\nu} \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -4.0$ eV için gösterimidir. (b) AdoCbl molekülünde Co(3d) orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_{ν}^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = -4.0$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν Co(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV değerleri için yapılmıştır.



Şekil 4.47: En yukardaki grafik AdoCbl molekülünün üstten görünümüdür. Altteki 3 grafik m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $|u_{mi}|^2 = |\langle \hat{\phi}_i | u_m \rangle|^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 389$ ve (b) 413.



Şekil 4.48: (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.



Şekil 4.49: m 'nci ev sahibi orbital ile Co($3d_\nu$) NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 389$ ve (b) 413 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.0$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

Bölüm 5

Hemoglobin molekülü için DFT+QMC sonuçları: yüksek-spinden düşük-spine geçiş mekanizması

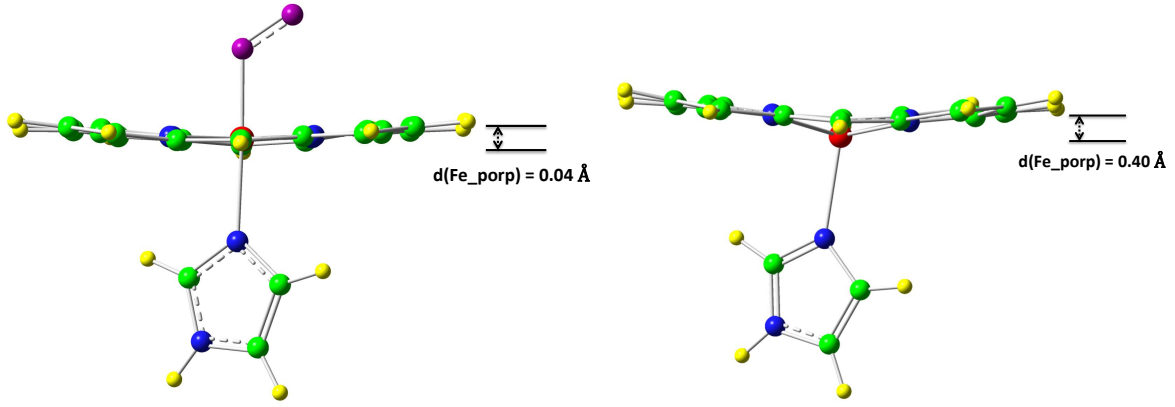
5.1 Oksi-hemoglobin ve deoksi-hemoglobin moleküllerinin atomik yapısı

Hemoglobin molekülü 4 heme grubundan oluşmaktadır. Her bir heme grubu, merkezinde bir Fe atomu bulunan ve porifrin olarak adlandırılan heterosiklik halka içerir. Merkezdeki Fe atomu, 4 N atomu ile çevrilidir. Fe ve N atomlarının oluşturduğu bu demir porifrin (FeP) kısmı, hemoglobin molekülünün elektronik özelliklerinin anlaşılmasında önemli rol oynar.

Projede hesapları yapılan oksi-hemoglobin molekülünün kristal yapısı (Park,2006) referansında X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilmiştir ve 1 heme grubunun kimyasal formülü $C_{37}H_{34}FeN_6O_6$ 'dır. Biz bu molekülün atomik yapısını 2DN1 anahtar kelimesi ile protein data bankasından aldık. Daha sonra, molekülü küçültülerek ve kesilen uçlarını hidrojenleyerek Şekil 5.1'de solda gösterilen $C_{23}H_{16}FeN_6O_2$ formülüne sahip bir hale getirdik. Ardından, Gaussian programı ile BP86/6-31G baz setini kullanarak molekülün hidrojen dışındaki atomları sabit kalacak şekilde optimize ettik. Böylece, genişletilmiş etkin Haldane-Anderson modeli parametreleri 2DN1 oksi-hemoglobin molekülü için elde edilmiş oldu.

Aynı şekilde, deoksi-hemoglobin molekülünün kristal yapısı (Park,2006) referansında X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilmiştir. Bu molekülün her bir heme grubu, $C_{37}H_{36}FeN_6O_4$ kimyasal formülüne sahiptir. Bu molekülün atomik koordinatlarını 2DN2 anahtar kelimesi ile protein data bankasından aldık ve küçülterek Şekil 5.1'de sağdaki gibi $C_{23}H_{16}FeN_6$ kimyasal formülüne sahip yapıyı elde ettik. Kesilen molekülün boşta kalan uçlarına hidrojen bağladık. Ardından, Gaussian programı ile BP86/6-31G baz setini kullanarak hidrojen dışındaki atomlar sabit kalacak şekilde optimize ettik ve deoksi-hemoglobin molekülü için genişletilmiş Haldane-Anderson modeli parametrelerini elde ettik.

Şekil5.1'den görüleceği üzere oksi-heme'de Fe atomu porifrin tabakasında dayken deoksi-heme molekülünde Fe atomunun porifrin halkasına göre yaklaşık 0.4 Angstrom aşağıdadır. Fe atomun nitrojenlerin oluşturduğu halkaya uzaklığının farklı olması, iki molekülde ev sahibi orbitaller ile Fe(3d) orbitalleri arasında farklı hibridizasyon değerleri görmemize neden olmaktadır. Oksi-heme'de O_2 molekülünün ligand



Şekil 5.1: Soldaki 2DN1 oksî-heme molekülünün atomik yapısıdır. Sağdaki, 2DN2 deoksi-heme molekülünün atomik yapısıdır.

olarak bağlanması ve Fe atomunun nitrojenler ile aynı yüzeyde bulunması, bu molekülün deoksi-heme'ye göre daha büyük hibridizasyon değerlerine sahip olmasını sağlar. Bu da ilerleyen bölümlerde anlatılacağı üzere bu iki molekülün farklı elektronik ve manyetik özelliklere sahip olmasına neden olur.

5.2 Hemoglobinde yüksek spin durumundan düşük spin durumuna geçiş mekanizması

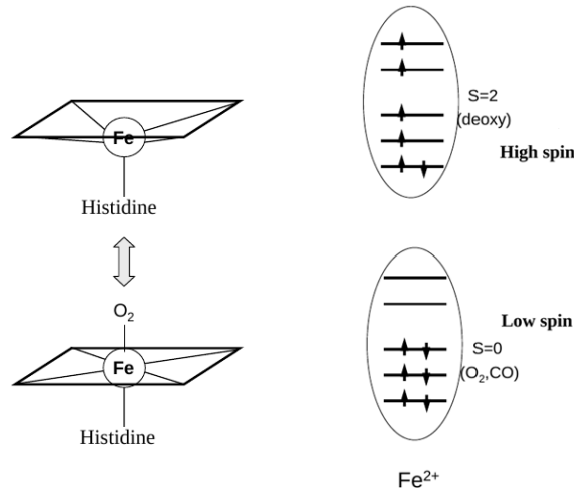
İnsan vücudunda O_2 'nin taşınması hemoglobinin (Hb) temel görevidir. Bu taşıma sırasında, O_2 molekülünün ligand olarak bağlanıp ayrılmasıyla molekül, düşük spin durumundan yüksek spin durumuna geçer. Bu mekanizmayı açıklamak için çok sayıda deneysel ve teorik çalışmalar yapılmasına rağmen bu mekanizma henüz tam olarak anlaşılamamıştır.

5.2.1 Mekanizma için daha önce öne sürülen fikirler

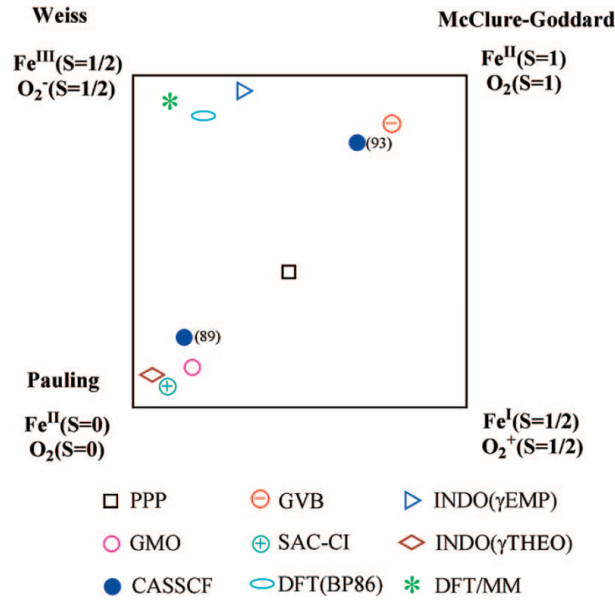
Hemoglobin molekülünde yüksek-spin durumundan düşük-spin durumuna geçiş mekanizmasını açıklamak için yıllardır birçok deneysel ve teorik çalışmalar yapılmaktadır. Fakat bu mekanizma hala tam olarak anlaşılamamıştır.

Şekil5.2 (Shin) referansından alınmıştır ve hemoglobin molekülünde spin durum geçişinin deneysel olarak nasıl yorumlandığının resmidir. Sağ taraftaki resim 5 tane Fe(3d) orbitalini göstermektedir. Deneysel yorumlara göre, deoksi-heme molekülünde 1 tane 3d orbitali tam doluyken diğer orbitaller yarı doludur. Bu da deoksi-heme'nin yüksek spine sahip olmasını sağlar. Oksî-heme molekülünde ise üstteki iki orbital boşken alttan 3 orbital tam doludur. Böylece, oksî-heme molekülü düşük spine geçmiş olur. Deneysel olarak, hemoglobinde yüksek-spin durumundan düşük-spin durumuna geçiş mekanizması Fe(3d) orbitallerinin doluluk oranlarının değişimiyle açıklanmaya çalışılmıştır.

Bu mekanizmayı anlamak için yıllardır yapılan çalışmalar Şekil 5.3'te özetlenmektedir. Bu Şekil oksî-hemoglobin molekülünde bulunan Fe ve O_2 atomlarının için hesaplanmış yük değerlerini ve spin du-



Şekil 5.2: Hemoglobin molekülünde spin durum geçişleri için deneysel gösterim (Shin).



Şekil 5.3: Oksijene bağlı hemoglobindeki Fe atomunun valans ve spin değerleri için bugüne kadar öne sürülmüş olan kuramsal sonuçlar. Kullanılan kuramsal hesaplama yöntemine bağlı olarak Fe'nin valans ve spin değerinde önemli değişiklikler olduğunu görüyoruz (CHEN, 2008).

rumlarını göstermektedir. 1936 yılında Pauling ve Coryell oksî-heme molekülündeki Fe^{III} ve O_2 'nin tekli duruma sahip olduklarını söylemişlerdir (Pauling, 1936). 1964 yılında Weiss ise Fe^{II} 'nin bir elektronunu O_2 'ye verdiğini ve sonuçta spin değerleri $\frac{1}{2}$ olan Fe^{III} ve O_2 elde edildiğini söylemiştir (Weiss, 1964). McClure'nin 1960 yılında mekanizma için söylediği modele göre Fe^{II} spin değeri $S = 1$ ile orta spin durumuna geçer ve Fe'de bulunan iki boş elektron spin değeri $S = 1$ olan O_2 ile paylaşılır (McClure, 1960). Şekil 5.3'in üzerinde görülen simgeler oksî-heme'de Fe ve O_2 atomları için değişik yöntemler kullanılarak bu modeller çerçevesinde elde edilen sonuçları göstermektedir.

5.2.2 Mekanizma için bizim önerimiz: Hund eşleşmesi ile safsızlık-ev sahibi AF korelasyonlarının yarıışı

Bu projede, hemoglobinde yüksek-spinden düşük-spine geçiş mekanizması DFT+QMC tekniği kullanılarak incelenmiştir ve bu mekanizma Şekil 5.4'te gösterilmektedir. Burada, spin değerleri S , $M_{Fe}^{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}$ denklemi ile hesaplanır.

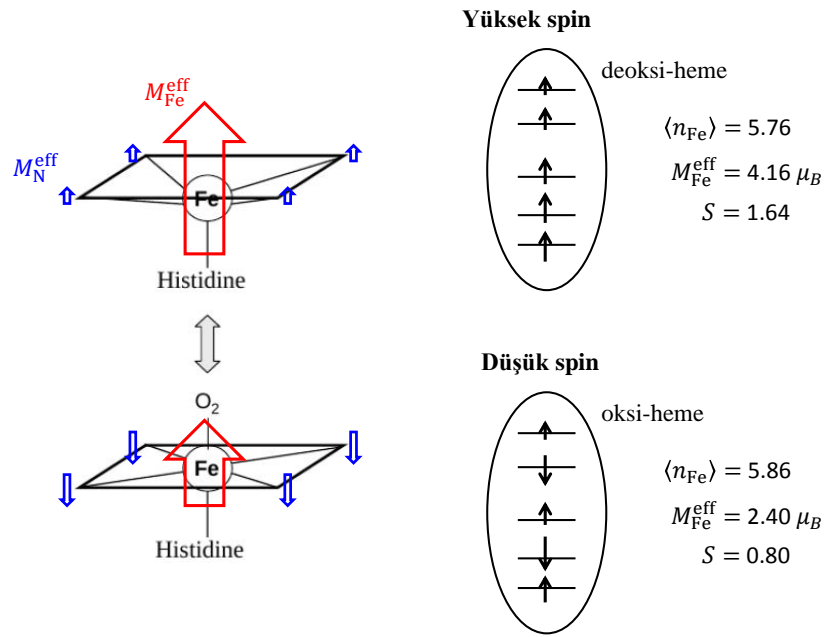
Heme molekülünün aktif kısmı Fe atomu ve onu çevreleyen nitrojen atomlarından oluşur, O_2 ise Fe atomuna bağlanır. Hemoglobinde O_2 bağlanmasıyla, Fe atomu ve bütün molekül yüksek-spinden düşük-spine geçer. Biz bunun mekanizmasını şu şekilde açıklamaktayız: Oksijensiz olan deoksi-heme molekülü yüksek spin durumuna sahiptir, çünkü Hund etkileşmesinden dolayı Fe(3d) orbitalleri arasında kuvvetli ferromanyetik korelasyonlar bulunur. Yukarıda görüldüğü gibi deoksi-heme molekülünde Fe atomu, nitrojenlerin bulunduğu porifirin tabakasından biraz aşağıdadır. Fe atomu, O_2 bağlanmasıyla birlikte porifirin tabakasındaki nitrojenlere yaklaşır, ve Fe(3d) orbitalleri ile N orbitalleri arasındaki hibridizasyon artar. Bu da N orbitallerinde manyetik momentler oluşmasını sağlar, ve ayrıca N momentleri ile Fe(3d) momentleri arasında antiferromanyetik (AF) korelasyonlar yaratır. Yaptığımız hesaplarda bu AF korelasyonların Hund etkileşmesiyle rekabet ettiğini ve onu zayıflattığını bulduk. Böylece, O_2 bağlanması sonucunda Fe(3d) orbitalleri arasındaki ferromanyetik korelasyonlar kaybolur ve molekül düşük spin durumuna geçer. Burada dikkat edilmesi gereken bir nokta Tablo 5.1'den görüleceği üzere O_2 bağlanmasıyla aslında Fe(3d) elektronlarının sayısının sadece 0.1 kadar arttığıdır, fakat bu sırada Fe manyetik momentleri $4.16 \mu_B$ 'den $2.40 \mu_B$ 'ye azalmaktadır. Hemoglobinde yüksek spinden düşük spine geçişin sebebi uzun zamandır anlaşılabilmişti ve bir paradox olarak görülmekteydi. Biz bu geçişin mekanizmasını bulduğumuzu düşünüyoruz.

Tablo 5.1: DFT+QMC hesapları ile deoksi-heme ve oksî-heme moleülleri için bulunan Fe(3d) orbitalleri elektron sayıları $\langle n_{Fe(3d)} \rangle$ ve manyetik momentleri $M_{Fe(3d)}$, ev sahibi orbitallerinin toplam manyetik momentleri M_{host} ve molekülün toplam manyetik moment M_{total} değeri. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV içindir.

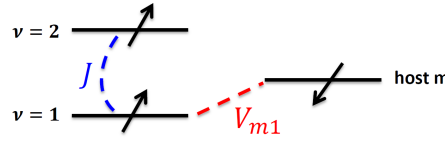
	$\langle n_{Fe(3d)} \rangle$	$M_{Fe(3d)}(\mu_B)$	$M_{host}(\mu_B)$	$M_{total}(\mu_B)$
deoksi-heme	5.76	4.16	0.99	3.94
oksi-heme	5.86	2.40	1.35	2.08

Şimdi, Hund eşleşmesi ile safsızlık-ev sahibi AF korelasyonları arasındaki rekabetin nasıl olduğuna bakalım:

Şekil 5.5'te gösterildiği gibi aralarında Hund eşleşmesi tarafından ferromanyetik korelasyon oluşturulan 2 tane Fe(3d)orbitali olduğunu ve bunlardan birinin bir ev sahibi orbitali ile güçlü hibridizasyona sahip olduğunu düşünelim.



Şekil 5.4: DFT+QMC hesaplarıyla elde edilen, hemoglobinde yüksek-spinden düşük-spine geçiş mekanizması. Bu şekilde, Fe atomunun üzerindeki kırmızı büyük ok Fe(3d) orbitallerindeki ferromanyetik korelasyonları temsil etmektedir. Köşelerdeki mavi oklar ise ev sahibi orbitallerin manyetik momentlerini göstermektedir. Deoksi-heme molekülünde mavi oklar yukarıya doğrudur. Çünkü, Fe(3d) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasında zayıf ferromanyetik korelasyonlar vardır. Oksi-heme için ise Fe(3d) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasında güçlü anti-ferromanyetik korelasyonlar olduğu için mavi oklar aşağıya doğrudur. Moleküller için elde edilen Fe(3d) orbitallerinin toplam elektron sayısı $\langle n_{Fe} \rangle$, toplam etkin manyetik momentleri M_{Fe}^{eff} ve spin S değerleri $U = 4$ eV, $J = 0.9$ eV ve sıcaklık $T = 700$ K içindir.

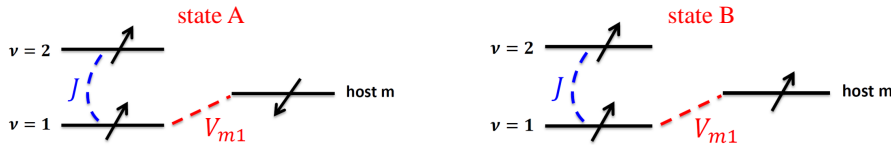


Şekil 5.5: Aralarında Hund eşleşmesi ile ferromanyetik korelasyon olan 2 tane Fe(3d) orbitalinden ve bunlardan biriyle güçlü hibridizasyona sahip bir ev sahibi orbitalinden oluşan sistemin gösterimi.

Bu sistem aşağıdaki Hamiltoniyen ile tanımlanır:

$$\begin{aligned}
 H' = & \sum_{\sigma} \varepsilon_m c_{m\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} + \sum_{\nu=1,2,\sigma} \varepsilon_{\nu} d_{\nu\sigma}^{\dagger} d_{\nu\sigma} + U \sum_{\nu=1,2} n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} \\
 & + U' (n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} + n_{1\downarrow} n_{2\uparrow}) + (U' - J) (n_{1\uparrow} n_{2\uparrow} + n_{1\downarrow} n_{2\downarrow}) \\
 & + V_{m1} \sum_{\sigma} (d_{1\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} + c_{m\sigma}^{\dagger} d_{1\sigma})
 \end{aligned} \quad (5.1)$$

Denklemler 5.1'e göre bu sistem 2 duruma sahip olabilir. Bu durumlar Şekil 5.6'te A ve B olarak gösterilmektedir.

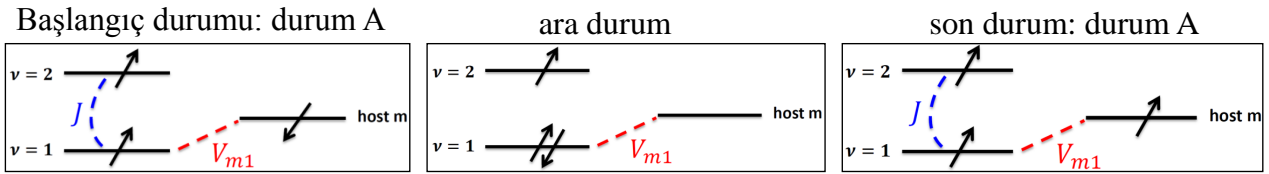


Şekil 5.6: Soldaki resim durum A ve sağdaki resim durum B'yi göstermektedir. Burada, durum A'nın enerjisi durum B'nin enerjisinden düşüktür.

Burada, A durumunun enerjisi B durumunun enerjisinden daha düşük olur ve bu iki durum arasındaki enerji farkı

$$\Delta E = -\frac{|V_{m1}|^2}{U} \quad (5.2)$$

denklemler ile gösterilir. Durum A'dayken ev sahibi elektronu $\nu = 1$ 'nci safsızlık orbitaline atladığı zaman Şekil 5.7'de resmedilen ara durum oluşmuş olur. Durum B'de ise böyle bir ara durum mümkün değildir.



Şekil 5.7: En soldaki resim durum A'nın ilk halini göstermektedir. Ortadaki resim, ev sahibi elektronunun $\nu = 1$ 'nci safsızlık orbitaline atlamasıyla oluşan ara durumu göstermektedir. Sağdaki resim, durum A'nın, ev sahibi orbitaline elektron atlamasıyla oluşan son halini göstermektedir.

Şekil 5.7'de resmedilen ara durum ile ilk durum arasındaki enerji farkı ikinci dereceden pertürbasyon teoresine göre

$$\Delta E = -\frac{|\langle int|V|i\rangle|^2}{\varepsilon_{int} - \varepsilon_i} = -\frac{|V|^2}{U + J} \quad (5.3)$$

denklemleri ile tanımlanır. Durum A'nın orta durumu Hund eşleşmesini yok eder. Eğer bu ara durumdan kazanılan enerji ΔE Hund etkileşim terimi J 'den büyükse Hund eşleşmesinin etkisi ve Fe(3d) orbitalleri arasındaki ferromanyetik korelasyon kaybolur. Böylece sistem artık yüksek spin durumuna sahip olmaz. Şimdi,oksi- ve deoksi-heme için elde edilen sonuçlara detaylı bir şekilde bakalım. Raporun bu kısmında, Bölüm 5.3'de deoksi-heme molekülü için DFT ve DFT+QMC sonuçları sunulacaktır. Ardından,oksi-heme için DFT ve DFT+QMC sonuçları anlatılacak ve düşük-spin durumuna geçiş mekanizması detaylı bir şekilde açıklanacaktır.

Deoksi-heme ve oksiheme molekülleri için manyetik alınganlık

Deoksi-heme ve oksiheme molekülleri için toplam manyetik alınganlıklar aşağıdaki denklemler ile hesaplanmıştır.

$$\chi_T(\tau) = \langle T_\tau M^z(\tau) M^z(0) \rangle. \quad (5.4)$$

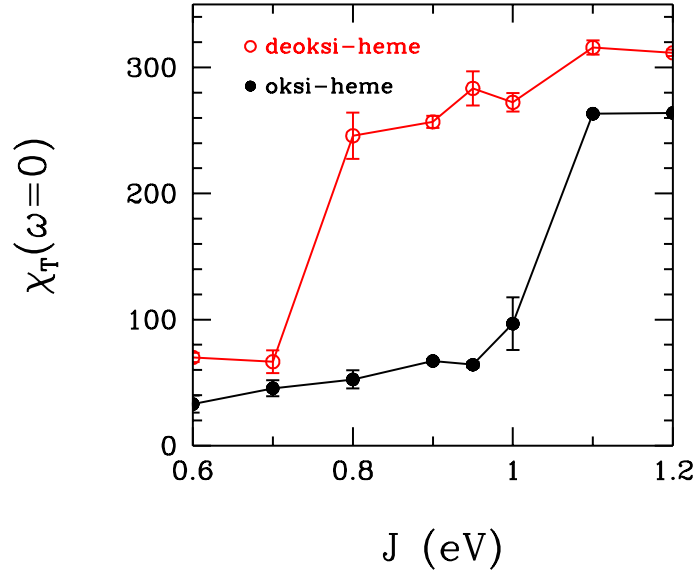
Burada,

$$M^z(\tau) = d_\uparrow^\dagger(\tau) d_\uparrow(0) - d_\downarrow^\dagger(\tau) d_\downarrow(0). \quad (5.5)$$

şeklindedir. Zaman bağımlı manyetik alınganlığın Fourier dönüşümü yapılırsa, Matsubara frekansı ω_m cinsinden aşağıdaki gibi yazılır

$$\chi_T(i\omega_m) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega\tau} \chi_T(\tau). \quad (5.6)$$

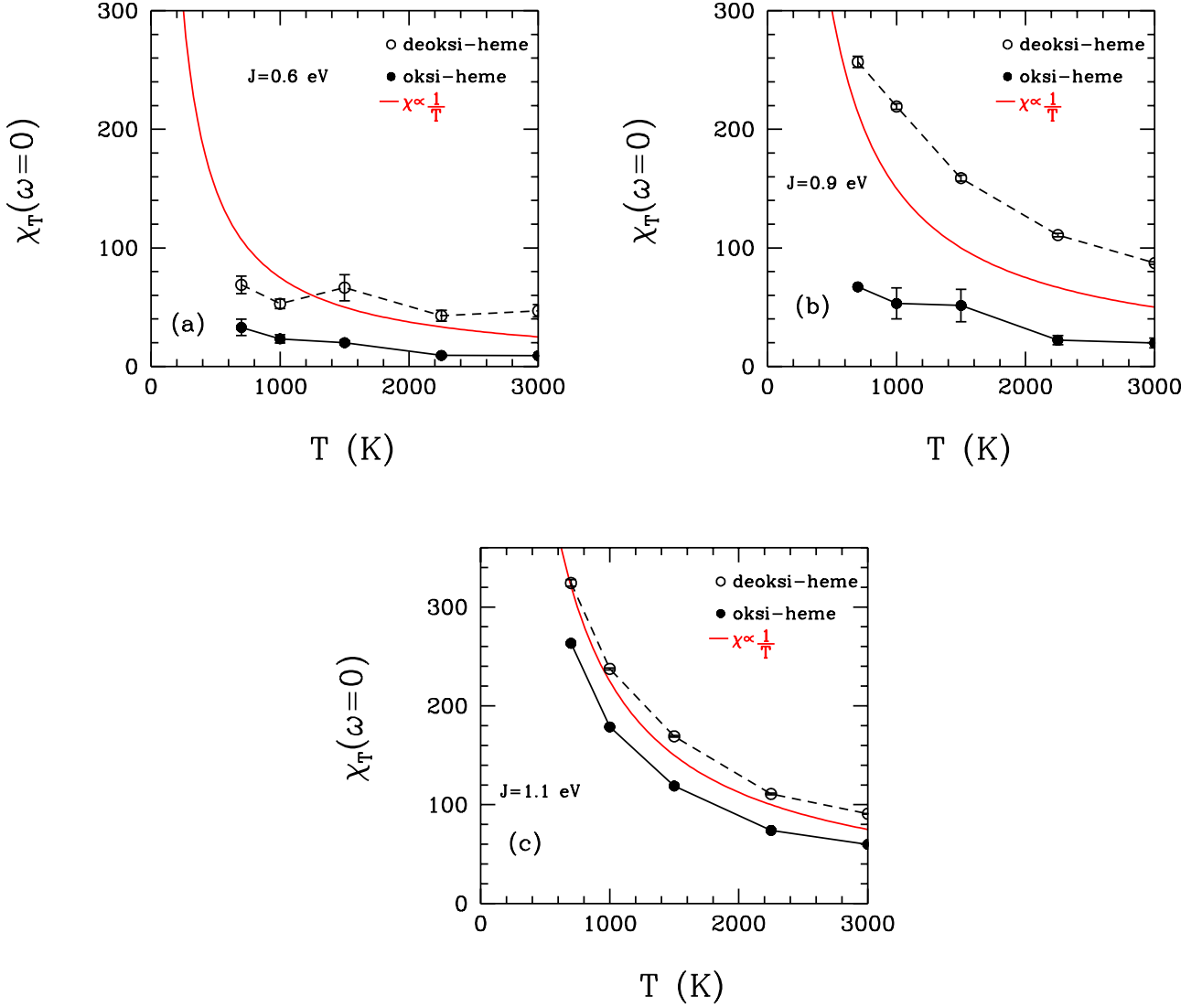
$i\omega_m$ ile gerçek frekans ω aynı olduğu zaman ölçülen manyetik alınganlık da aynıdır.



Şekil 5.8: Deoksi-heme ve oksiheme moleküllerinin toplam manyetik alınganlıklarının $\chi_T(\omega = 0)$ Hund etkileşim terimi J 'ye göre değişimi. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve sıcaklık $T = 700$ K'dir.

Şekil5.8'de hem oksiheme hem de deoksi-heme için $\chi_T(\omega = 0)$ 'nin Hund etkileşmesi J ile büyük bir değişim gösterdiğini görüyoruz. Özellikle de J kritik bir değer üzerine çıktığı zaman, $\chi_T(\omega = 0)$ 'da

büyük bir artış gözlemleniyor. Bu moleküller için bilinen gerçekçi J değeri 0.9 eV'dir (Weber, 2013). Bu gerçekçi J değeri için, oksi-heme düşük, deoksi-heme ise yüksek manyetik alınganlığa sahip. Dolayısıyla oksi-heme düşük-spin durumunda bulunuyor, deoksi-heme ise yüksek-spin durumunda.

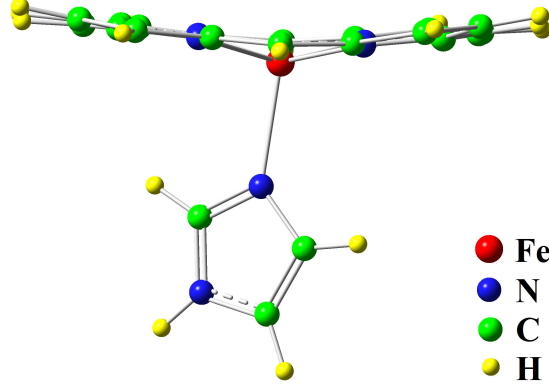


Şekil 5.9: Deoksi-heme ve oksi-heme moleküllerinin toplam manyetik alınganlıklarının $\chi_T(\omega = 0)$ farklı sıcaklık değerlerine T göre değişimi. (a) Burada, $U = 4$ eV ve $J = 0.6$ eV. (b) $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV. (c) $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV. Bu hesaplarda sıcaklık $T = 700$ K'dir. Kırmızı ile gösterilen manyetik alınganlık değeri $\frac{1}{T}$ ile orantılı olan Curie-tipi χ 'in trendini göstermektedir.

Şekil5.9, deoksi-heme ve oksi-heme molekülleri için toplam manyetik momentin sıcaklığa göre değişimini göstermektedir. Şekil5.9 (a)'da toplam manyetik alınganlık $J = 0.6$ eV için hesaplanmıştır. Burada görüleceği üzere χ_T davranışı iki molekül için benzerdir Curie tipi yani $\frac{1}{T}$ ile orantılı şekilde artış görülmektedir ve moleküller düşük-spin durumuna sahiptir. $J = 0.9$ eV'ye çıkarıldığında, Şekil5.9 (b)'de gösterildiği gibi deoksi-heme ve oksi-heme moleküllerinin manyetik alınganlıkları arasındaki fark artmış ve deoksi-heme molekülü için χ_T Curie tipi manyetik alınganlığa sahiptir. Şekil5.9 (c)'den görüleceği

üzere $J = 1.1$ eV'de ise hem deoksi- hem de oksi-heme molekülü için manyetik alınganlık $\frac{1}{T}$ ile orantılıdır ve değer olarak da birbirlerine yaklaşmışlardır. Bu J değerinde iki molekül de yüksek-spin durumuna sahiptir.

5.3 Deoksi-heme molekülü için sonuçlar



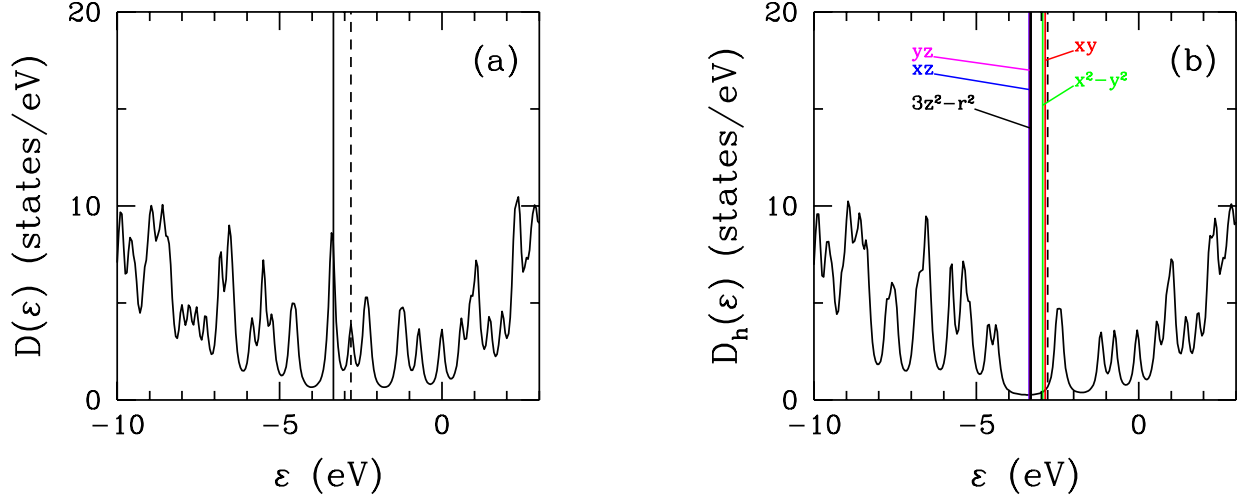
Şekil 5.10: 2DN2 deoksi-heme molekülünün yapısı.

Bu bölümde, atomik yapısı Şekil 5.10'da gösterilen deoksi-heme molekülü için yapılmış DFT ve DFT+QMC sonuçları sunulacaktır. Daha önce de belirtildiği üzere, bu molekülün atomik koordinatları 2DN2 anahtar kelimesi ile protein data bankasından elde edilmiştir ve molekül $C_{23}H_{16}FeN_6$ kimyasal formülüne sahiptir. Merkezde bulunan Fe atomu N'lerin oluşturduğu tabakaya göre 0.4 Angstrom aşağıda bulunmaktadır. Bu uzaklık, safsızlık-ev sahibi hibridizasyon değerlerini etkilemektedir. Bu da, deoksi-heme molekülünün yüksek-spin durumuna sahip olmasında büyük öneme sahiptir. Şimdi tüm bu sonuçlara, detaylı şekilde bakalım.

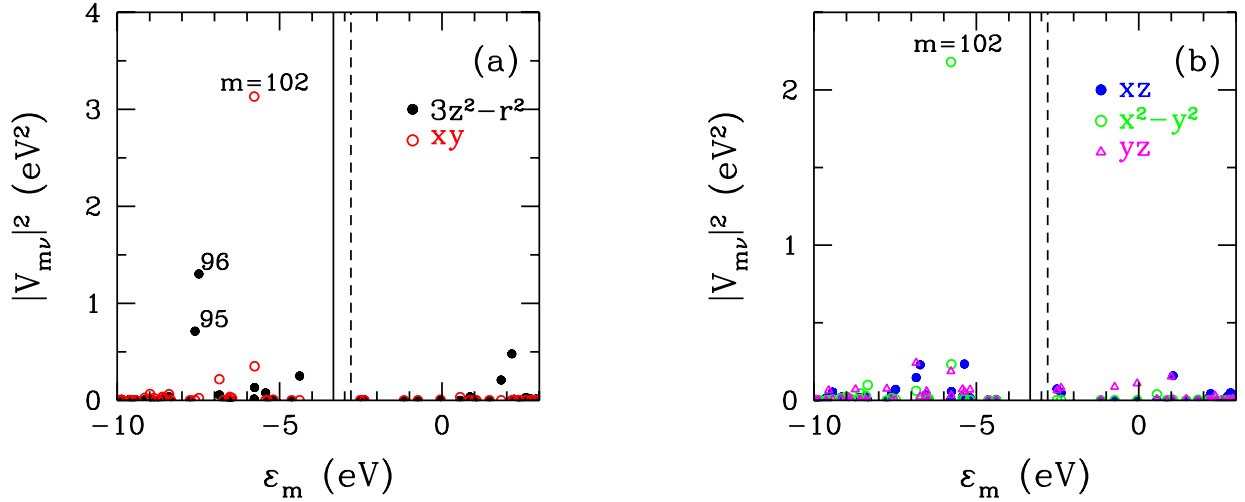
5.3.1 Deoksi-heme molekülü için DFT ile parametrelerin elde edilmesi

Şekil 5.11(a), deoksi-heme molekülü için DFT ile elde edilen toplam yoğunluk durumunu $D(\varepsilon)$ göstermektedir. Fe(3d) orbitallerinin çıkarılarak elde edilen ev sahibi orbitallerinin durum yoğunlukları da Şekil 5.11(b)'de gösterilmektedir. Bu grafiklerde, kalın siyah çizgi ile molekülün DFT ile elde edilen HOMO seviyesi ve kesikli siyah çizgi ile LUMO seviyesi gösterilmiştir. Fe(3d) orbitallerinden yz , xz ve $3z^2 - r^2$ 'nin enerji seviyeleri HOMO seviyesine yakınen xy ve $x^2 - y^2$ orbitalleri enerji aralığından bulunmaktadır.

Ev sahibi orbitaller ile safsızlık orbitalleri arasındaki hibridizasyon matris elemanları karesi $|V_{mv}|^2$ Şekil 5.12'da gösterilmektedir. Bu grafiklerden Şekil 5.12(a)'dan da görüleceği üzere, $m = 95$ ve 96 'ncı ev sahibi orbitalleri $3z^2 - r^2$ NAO ile yüksek hibridizasyon değerine sahipken 102 'nci ev sahibi orbitali xy orbitali ile en yüksek hibridleşmeyi gösterir. Şekil 5.12 (b)'ye göre $m = 102$ ayrıca $x^2 - y^2$ orbitali ile de yüksek hibridizasyona sahiptir.



Şekil 5.11: (a) 2DN2 molekülü için Gaussian programı kullanılarak DFT ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\varepsilon)$. Burada, $\text{Fe}(3d_\nu)$ NAO'ların enerji seviyeleri dikey çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil 5.12: Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve $\text{Fe}(3d_\nu)$ NAO durumları $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine ε_m göre grafiği. (a) $\nu = 3z^2 - r^2$ and xy orbitalleri için (b) $\nu = xz, x^2 - y^2$, and yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. DFT sonuçları $m = 95, 96, 102$ 'nci ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir.

5.3.2 Deoksi-heme molekülü için orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin de hesaba katıldığı DFT+QMC sonuçları

$J = 0.9$ eV sonuçları

Bu bölümde, deoksi-heme molekülü için $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri kullanılarak yapılan ve sıcaklığın $T = 700$ K olduğu DFT+QMC sonuçları anlatılacaktır.

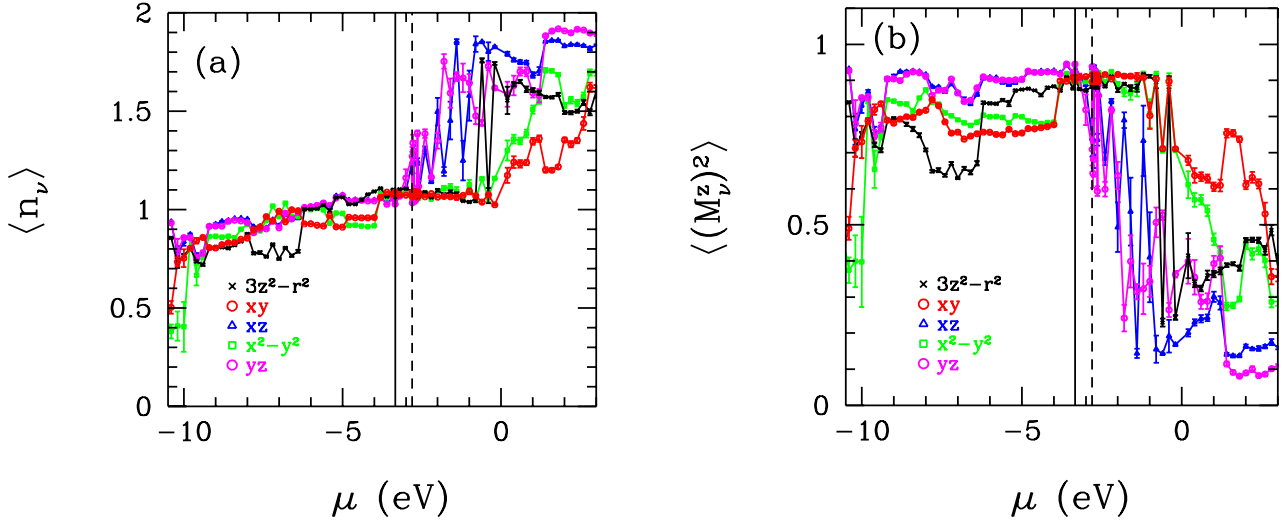
Şekil 5.13 (a) deoksi-heme molekülünde $Fe(3d_\nu)$ NAO'ların elektron sayılarının kimyasal potansiyele μ göre değişimini göstermektedir. $Fe(3d_{xz})$ ve $Fe(3d_{yz})$ orbitallerinin elektron sayıları μ 'nun artırılmasıyla LUMO seviyesine kadar küçük artışlar göstermiştir ve $\mu \approx -3$ eV'de 1'e eşittir. $\mu = -3$ eV'den sonra bu orbitallerin elektron sayılarında ani artışlar olmuştur. $\mu \approx 1$ eV'de $Fe(3d_{xz})$ ve $Fe(3d_{yz})$ orbitalleri tam dolu duruma geçmiştir. $3d_{3z^2-r^2}$ orbitalinin elektron sayısı düzenli bir artış gösterirken $\mu \approx -6$ eV'de elektron sayısında ani bir artış olmuştur. $3d_{xy}$ ve $3d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin elektron sayılarına bakıldığında $\mu \approx -4$ eV'de ani arttıkları görülmektedir. $Fe(3d_{3z^2-r^2})$, $Fe(3d_{xy})$ ve $Fe(3d_{x^2-y^2})$ orbitalleri için $\langle n_\nu \rangle$ değerlerinde HOMO seviyesinden $\mu = 0$ eV'ye kadar değişme olmamıştır. μ değerinin artmasıyla beraber bu 3 orbital tam dolu hale geçmeye başlamıştır.

Deoksi-heme molekülünde, $Fe(3d_\nu)$ NAO'larının manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimi Şekil 5.13 (b)'de gösterilmektedir. $Fe(3d_{xz})$ ve $Fe(3d_{yz})$ orbitallerinin manyetik momentleri $\mu = -3$ eV'ye kadar küçük değişimler göstermektedir. $\mu = 3$ eV'den sonra elektron sayılarının 1'in üstüne çıkmasıyla bu orbitallerin manyetik momentlerinde hızlı bir azalma olmuştur. $\mu = 1$ eV'den sonra, $Fe(3d_{xz})$ ve $Fe(3d_{yz})$ orbitallerinin neredeyse tam dolu duruma geçmeleriyle manyetik momentleri 0'a yaklaşmıştır. $3d_{3z^2-r^2}$ orbitalinin manyetik momentindeki değişime baktığımızda $\mu \approx -6$ eV'de ani bir artış görülmektedir. Benzer şekilde $3d_{xy}$ ve $3d_{x^2-y^2}$ NAO'larının manyetik momentlerinde $\mu \approx -4$ eV'de artış olmuştur. Bu kimyasal potansiyel değerlerinde $Fe(3d_{3z^2-r^2})$, $Fe(3d_{xy})$ ve $Fe(3d_{x^2-y^2})$ orbitallerin elektron sayılarının 1 ve 1'den fazla olmasına rağmen manyetik momentlerinde artış görülmesi, bu noktalarda safsızlık bağıl durumlarının varlığını göstermektedir. Bunun daha iyi anlaşılması için ilerleyen bölümde $Fe(3d)$ orbitalleri ile ev sahibi orbitalleri arasındaki korelasyonlara bakılacaktır.

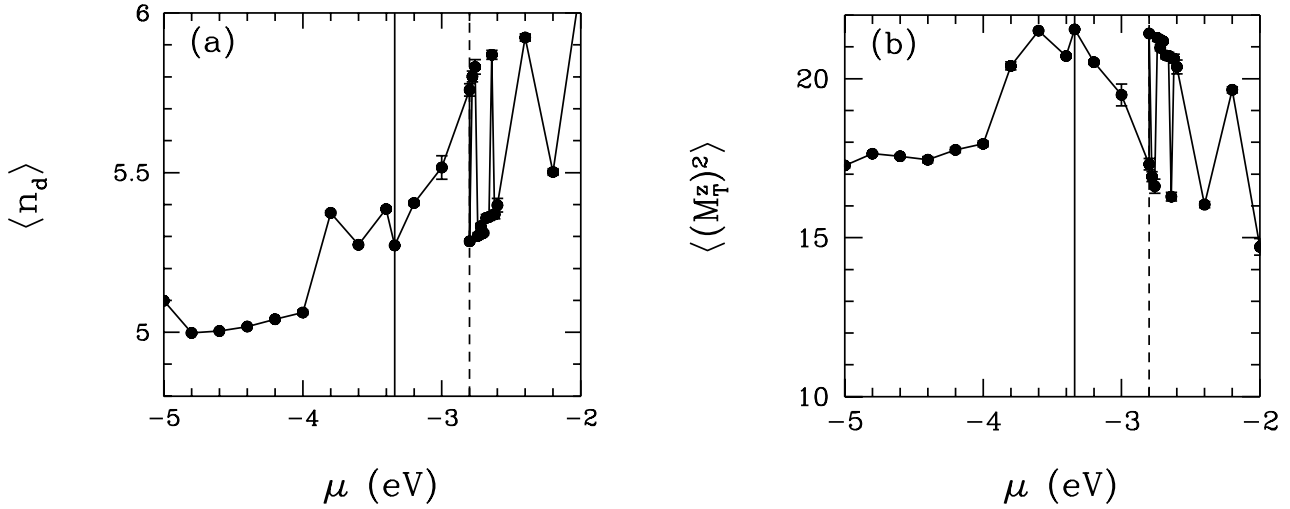
Şekil 5.14(a) ve (b) sırasıyla deoksi-heme molekülünde $Fe(3d)$ orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ μ 'ye göre değişimi ve $Fe(3d)$ orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. HOMO seviyesine kadar $\langle n_d \rangle$ ve $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ düzenli artış göstermektedir. Enerji aralığında elektron sayısının artmasıyla toplam manyetik momentte azalma görülmüştür. Bunun sebebi $Fe(3d)$ orbitalleri arasında $3d$ orbitalleri arasında antiferromanyetik korelasyonların oluşmaya başlamasıdır. LUMO seviyesinden sonra toplam elektron sayısındaki artmalara ve azalmalara göre toplam manyetik momentte tersi olarak azalmalar ve artmalar görülmektedir.

Şekil 5.15(a) ev sahibi orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ μ 'ye göre değişim fonksiyonudur. Deoksi-heme molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle$ μ 'ye göre değişimi Şekil 5.15 (b)'de gösterilmektedir. Deoksi-heme molekülünün toplam elektron sayısı 222'dir ve bu değer $\mu = -2.8$ eV'de elde edilmiştir. Bu kimyasal potansiyel değeri molekül için DFT+QMC ile bulunan HOMO seviyesidir. Bu HOMO seviyesinde 5.14 (a)'ya bakılırsa molekülün $3d$ orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle = 5.76$ olduğu görülür. Ayrıca bu noktada $\langle (M_T^z)^2 \rangle = 17.31$ 'dir. Bu da toplam etkin manyetik momentin 4.16'ya eşit olduğu anlamına gelmektedir.

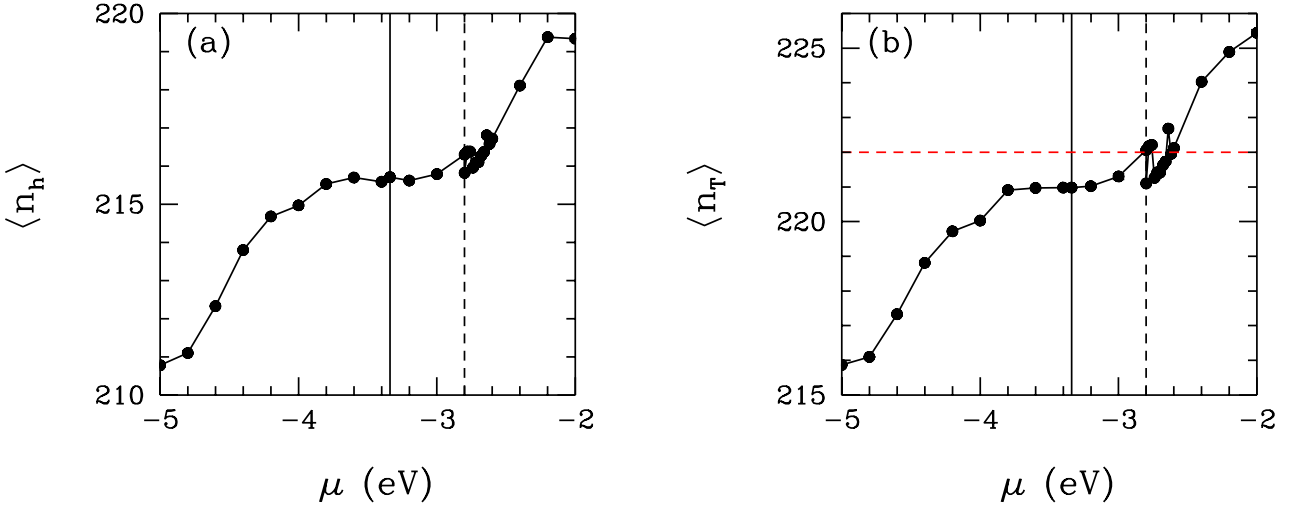
Şekil 5.16, deoksi-heme molekülünde $Fe(3d)$ orbitalleri arası manyetik korelasyonların $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -2.80$ eV'deki durumunu göstermektedir. Bu grafikten görüldüğü üzere $Fe(3d)$ orbitalleri arasında ferromanyetik korelasyonlar vardır.



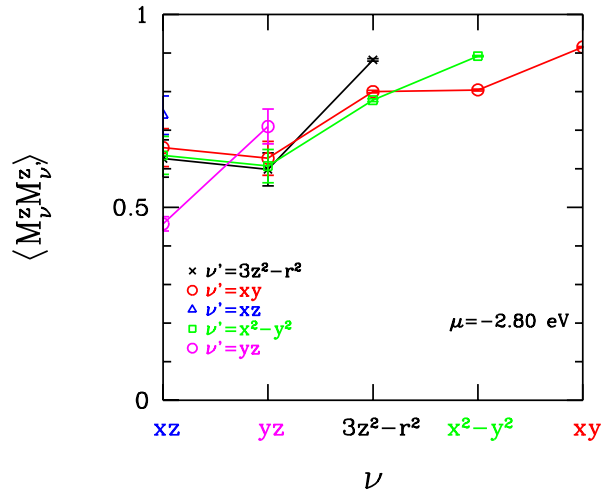
Şekil 5.13: (a) QMC ile elde edilen Fe($3d_\nu$) doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Fe($3d_\nu$) doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV içindir.



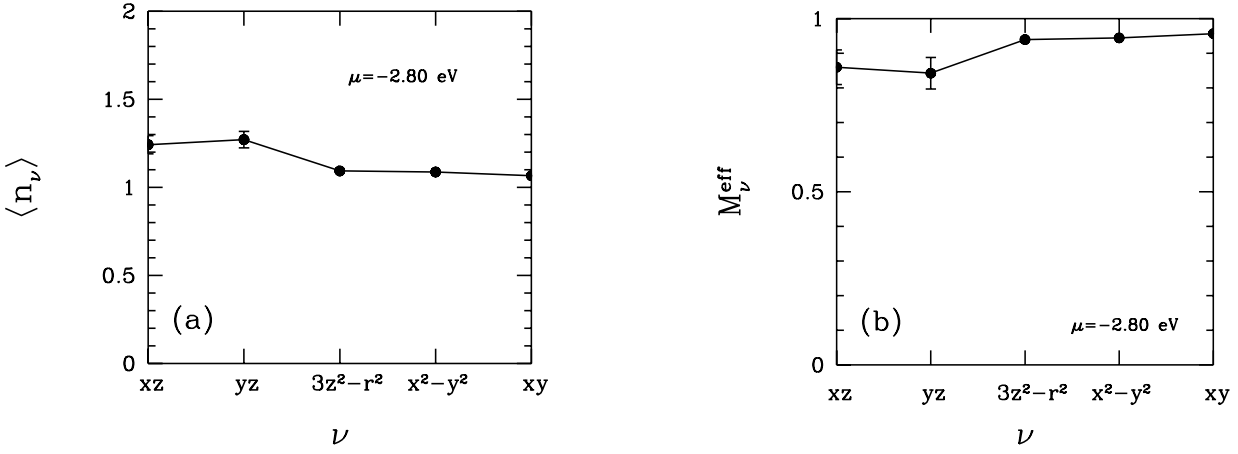
Şekil 5.14: (a) Deoksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. (b) Deoksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri için yapılmıştır.



Şekil 5.15: (a) Deoksi-heme molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Deoksi-heme molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 222$ 'dir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV içindir.



Şekil 5.16: Deoksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -2.80$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' Fe(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri için yapılmıştır.

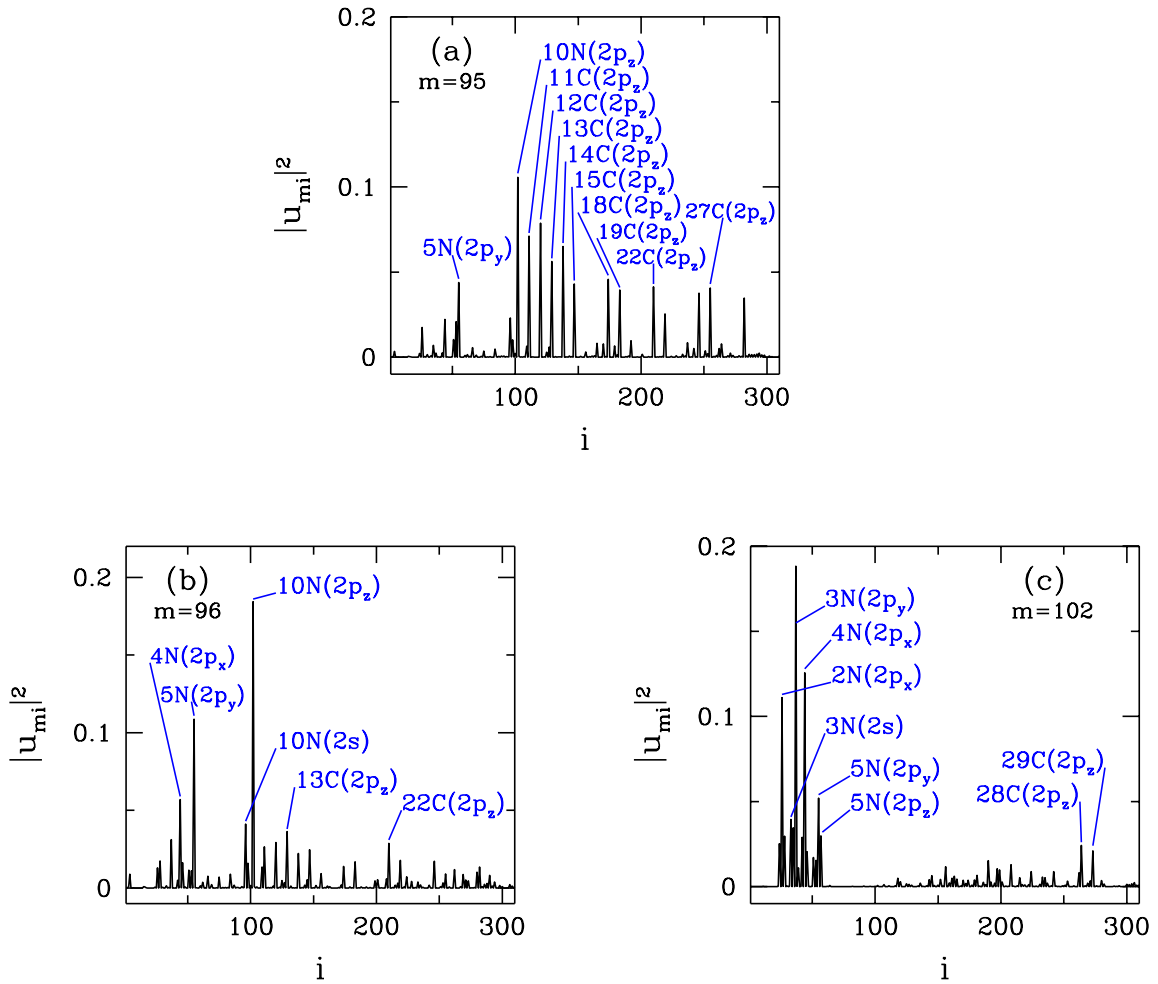
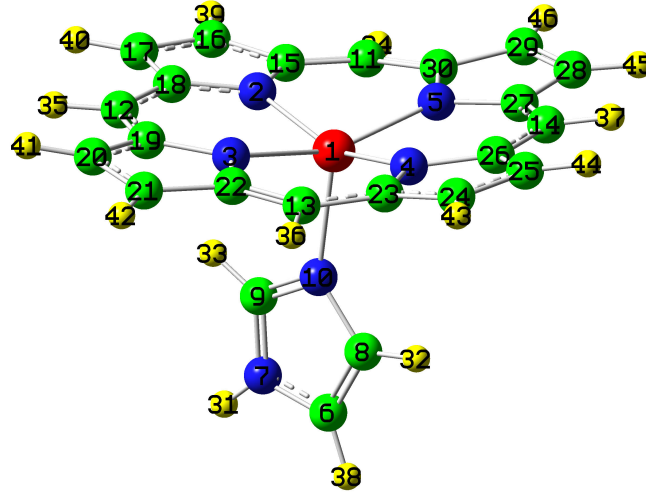


Şekil 5.17: (a) Deoksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -2.80$ eV için gösterimidir. (b) Deoksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = -2.80$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν Fe(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri için yapılmıştır.

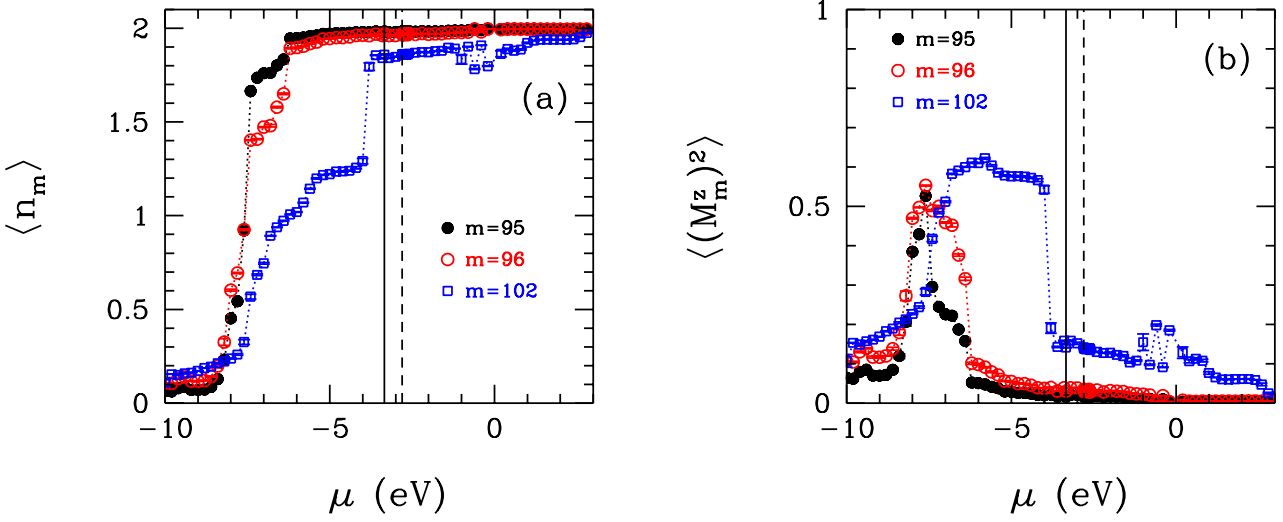
Şekil 5.17(a) ve (b), $\mu = -2.80$ eV için sırasıyla Fe(3d) orbitallerinin elektron sayıları $\langle n_\nu \rangle$ ve Fe(3d) orbitallerinin etkin manyetik momentleri M_ν^{eff} gösterilmektedir. Burada görüleceği üzere Fe($3d_{xz}$) ve Fe($3d_{yz}$) orbitallerinin elektron sayıları 1.2'ye eşitken diğer 3d orbitallerinin elektron sayıları neredeyse 1.1'dir. $3d_{xz}$ ve $3d_{yz}$ orbitallerinin elektron sayılarının fazla olmasından dolayı etkin manyetik momentleri diğer 3d orbitallerine göre daha azdır.

Deoksi-heme molekülü için DFT ile elde edilen ve Şekil 5.12'da görüldüğü üzere Fe(3d) orbitalleri $m = 95$, 96 ve 102'nci ev sahibi orbitalleri ile en yüksek hibridizasyona sahiptirler. Şekil 5.18, bu ev sahibi orbitallerin NAO ağırlıklarını $|u_{mi}|^2 = |ev\ sahibi\ değeri\ i'ye\ göre\ göstermektedir.$ Bu grafiklerden görüleceği üzere; $m = 95$ 'nci ev sahibi orbitali molekülün imidazol kısmında bulunan N ve çevre C atomlarının p_y ve p_z orbitallerinden oluşmaktadır. $m = 96$ 'nci ev sahibi orbitali ise Fe'e bağlı N atomlarının $2p_x$ ve $2p_y$ orbitallerinden, imidazol kısmında bulunan N atomunun $2s$ orbitalinden katkı almaktadır. Ayrıca çevre C atomlarının $2p_z$ orbitallerinden de katkı gelmektedir. $m = 102$ ev sahibi orbitali diğer iki ev sahibi orbitaline göre Fe(3d) orbitalleri ile en yüksek hibridizasyon değerine sahiptir. Bunun sebebi Şekil 5.18 (c)'de de görüleceği üzere, bu orbitalin en büyük NAO ağırlıklarının Fe'ye bağlı N atomlarından almasıdır.

Şekil 5.19 (a) ve (b) sırasıyla, $m = 95$, 96 ve 102'nci ev sahibi orbitallerin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ μ 'ye göre değişimini ve m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. $m = 95$ ve 96 ev sahibi orbitallerinin enerji seviyeleri -7.60 eV ve -7.48 eV'dir ve elektron sayıları bu enerji seviyelerinde yaklaşık 1 elektrondur. $\mu \approx -6$ eV olduğunda bu iki ev sahibi orbitali tam dolu duruma geçmiştir. $m = 95$ ve 96 için manyetik momentlerine bakıldığında kimyasal potansiyel öz enerji seviyelerine gelene kadar arttıkları ve öz enerji seviyelerinde en yüksek değere sahip oldukları görülmektedir. Elektron sayılarının 1'in üstüne çıkmasıyla manyetik momentleri azalmış ve $\mu \approx -6$ eV'de manyetik momentleri 0'a eşittir. $m = 102$ 'nci ev sahibi orbitalinin öz enerji seviyesi -5.78 eV'dir. Bu enerji seviyesinde 102'nci ev sahibi orbitalinin elektron sayısı yaklaşık olarak 1.2'tir. Kimyasal potansiyel arttırılarak enerji seviyesinin çok üstüne çıkılmasına rağmen bu orbital tam dolu değildir. Bu da 102'nci ev sahibi orbitalin DFT+QMC ile elde edilen HOMO seviyesi $\mu = -2.8$ eV'de manyetik momente sahip olmasını sağlamıştır.



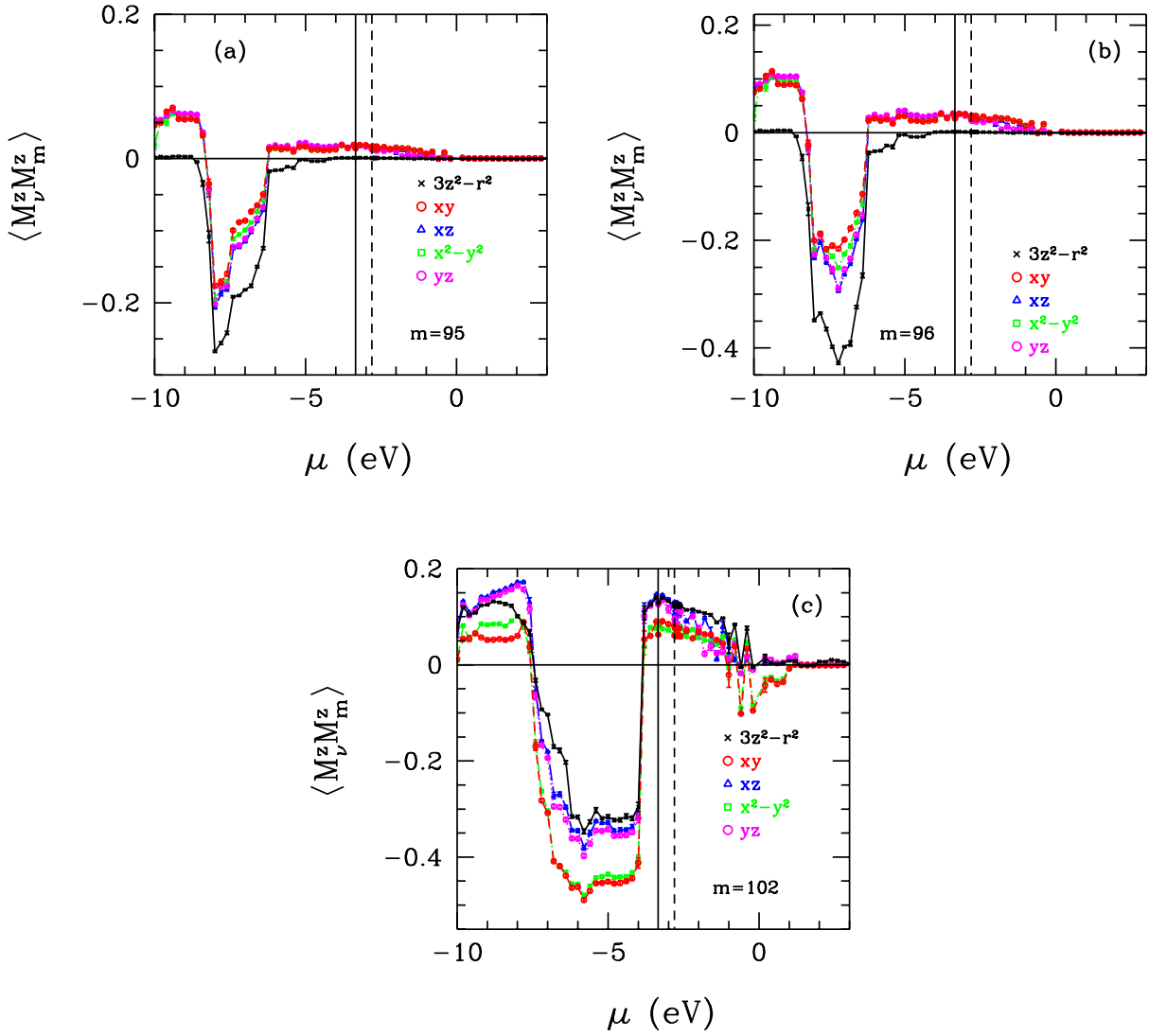
Şekil 5.18: En yukardaki grafik deoksi-heme molekülünün üstten görünümüdür. Altteki 3 grafik m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $|u_{mi}|^2 = |\langle \tilde{\phi}_i | u_m \rangle|^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 95$, (b) 96 ve (c) 102'dir.



Şekil 5.19: (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

Şekil 5.20 (a)-(c), $m = 95, 96$ ve 102 'nci ev sahibi orbitaller ile Fe(3d) orbitalleri arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. $m = 95$ ve 96 'nci ev sahibi orbitaller için $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ 'ye bakıldığında $\mu \approx -6$ eV'de antiferromanyetik korelasyonların bitti ve DFT+QMC ile elde edilen HOMO seviyesi olan -2.8 eV'de az miktarda ferromanyetik korelasyonun olduğu görülmektedir. $m = 102$ 'nci ev sahibi orbitale için $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ fonksiyonu göstermektedir ki; $\mu \approx -4$ eV'de tüm korelasyonlar bitmiştir, ve HOMO seviyesi -2.8 eV seviyesinde Fe(3d) orbitalleri ile ferromanyetik korelasyonlar görülmektedir. Bunun sebebi, bu seviyede $m = 102$ 'nci ev sahibi orbitalin hala tam dolu olmaması ve Fe(3d) orbitalleri ile yüksek hibridizasyona sahip olmasıdır.

Burada belirtilmesi gereken çok önemli bir nokta vardır: $m = 95$ ve 96 'nci ev sahiplerinin Fe(3d) orbitalleri ile antiferromanyetik korelasyonlarının bittiği $\mu \approx -6$ eV ve $m = 102$ 'nci ev sahibi orbitalinin Fe(3d) orbitalleri ile antiferromanyetik korelasyonlarının bittiği $\mu \approx -4$ eV noktaları, Şekil 5.13'e göre Fe(3d) NAO'larının elektron sayılarında ve manyetik momentlerinde ani artışların görüldüğü noktalardır. Bu μ değerlerinden sonra elektron sayılarındaki artışla manyetik momentlerinde azalma görülmeye başlanmıştır. Bu durumda $\mu \approx -6$ eV ve $\mu \approx -4$ eV değerlerinde safsızlık bağıl durumları olduğunu göstermektedir.

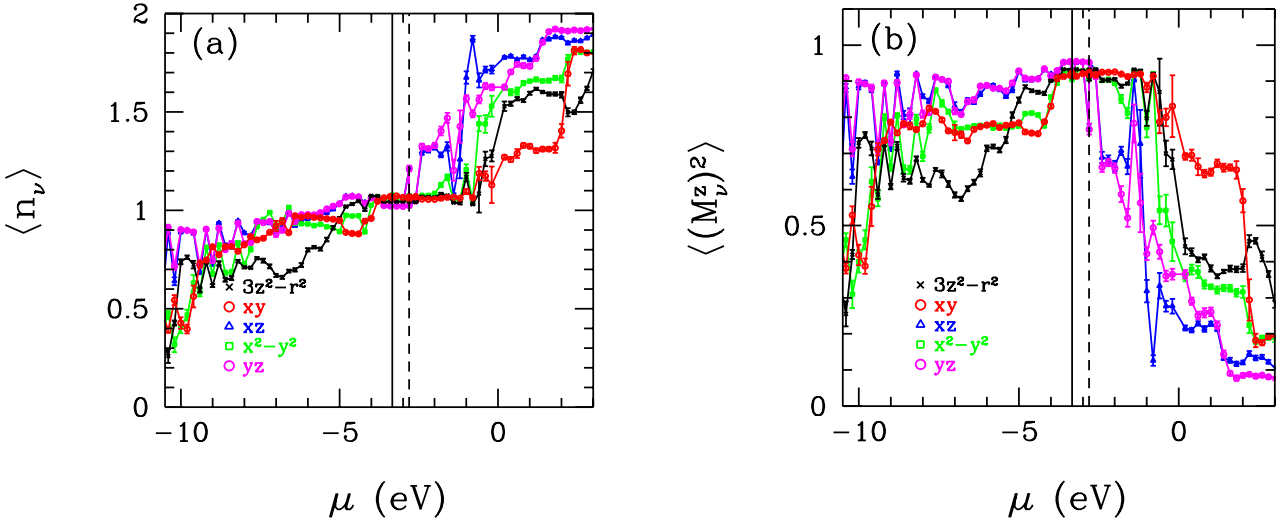


Şekil 5.20: m 'nci ev sahibi orbital ile Fe($3d_\nu$) NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 95$, (b) 96 ve (c) 102 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

$J = 1.1$ eV sonuçları

Bu bölümde deoksi-heme molekülü için $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV için sıcaklık $T = 700$ K sonuçları sunulacaktır. Bu sonuçların bir önceki bölümde $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV için gösterilen sonuçlar ile karşılaştırılması yapılacak ve J 'nin deoksi-heme molekülünün elektronik özelliklerine olan etkisi incelenecektir.

Şekil 5.21 (a) deoksi-heme molekülünde Fe($3d_\nu$) NAO'ların elektron sayılarının μ 'ye göre değişimini göstermektedir. Fe($3d_{xz}$) ve Fe($3d_{yz}$) orbitallerinin elektron sayılarının LUMO seviyesine kadar düzenli arttığı görülmektedir ve LUMO seviyesinin hemen altında elektron sayısı 1'e eşittir. LUMO seviyesinde bu iki orbitalin elektron sayısında ani bir artış olmuş ve LUMO'dan sonra da artış devam etmiştir. $\mu \approx 2$ eV'de



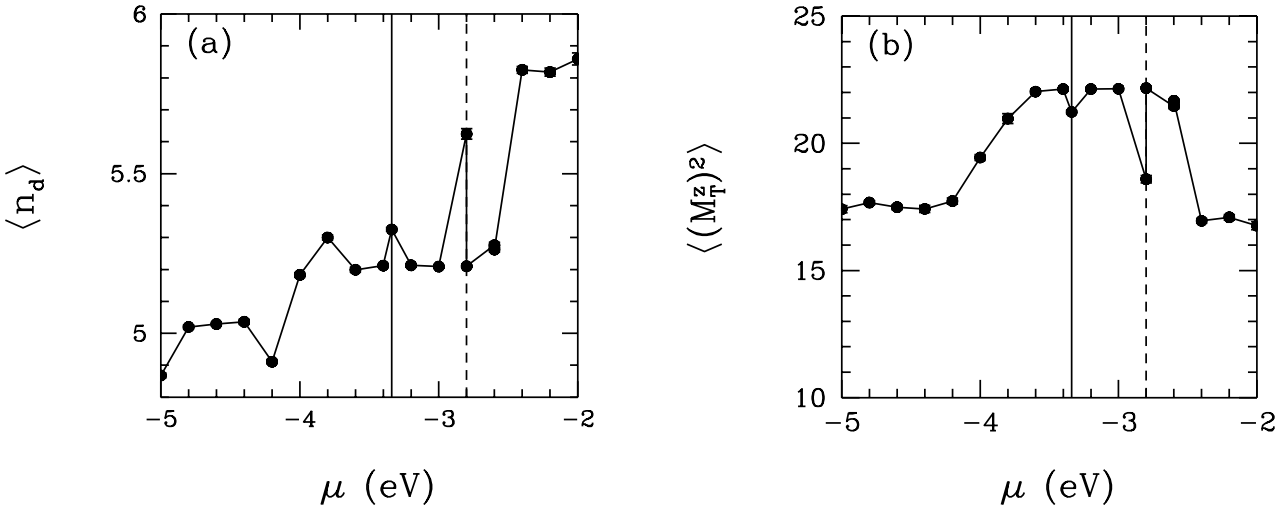
Şekil 5.21: (a) QMC ile elde edilen Fe($3d_\nu$) doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Fe($3d_\nu$) doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV içindir.

$3d_{xz}$ ve $3d_{yz}$ orbitalleri tam dolu duruma geçmiştir. Fe($3d_{3z^2-r^2}$) NAO'nun elektron sayısı μ 'ye göre değişimine bakıldığında $\mu \approx -6.6$ eV'de hızlı bir artış olduğu görülür. Benzer şekilde $3d_{xy}$ ve $3d_{x^2-y^2}$ NAO'larının elektron sayılarında $\mu \approx -4.2$ eV'de hızlı bir artış gözlemlenmektedir. Bu 3 orbitalin elektron sayısı $\mu \approx -1$ eV'ye kadar sabit kalmış ve daha sonra artmaya devam etmiştir. $\mu = 3$ eV $3d_{3z^2-r^2}$, $3d_{xy}$ ve $3d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin elektron sayıları 1.5'in üstüne çıkmıştır.

Deoksi-heme molekülünde Fe($3d_\nu$) NAO'ların manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ 'ye göre değişimi Şekil 5.21 (b)'de gösterilmektedir. Fe($3d_{xz}$) ve Fe($3d_{yz}$) orbitallerinin manyetik momentlerinin karesi LUMO seviyesine kadar düzenli artar. LUMO seviyesinde elektron sayılarındaki ani artıştan dolayı manyetik momentlerinde azalma görülür ve bu noktadan sonra elektron sayılarının 1'in üstüne çıkmasıyla manyetik momentlerindeki azalma devam eder. Neredeyse tam dolu duruma geçtikleri $\mu \approx 2$ eV'de bu iki orbitalin manyetik momentleri 0 değerine çok yaklaşmıştır. Fe($3d_{3z^2-r^2}$) NAO'nun manyetik momentinin μ 'ye göre değişimine bakıldığında $\mu \approx -6.6$ eV'de hızlı bir artış gözlemlenmektedir. $3d_{xy}$ ve $3d_{x^2-y^2}$ NAO'larının manyetik momentlerinde de $\mu \approx -4.2$ eV'de hızlı bir artış olmuştur. Bu 3 orbitalin manyetik momentleri $\mu \approx -1$ eV'ye kadar sabit kalmış ve elektron sayılarının 1'in üstüne çıkmasıyla manyetik momentleri azalmaya başlamıştır. $\mu = 3$ eV'de elektron sayılarının 1.5'ten büyük olmasından dolayı manyetik moment değerleri de oldukça azdır.

Fe($3d_{3z^2-r^2}$) orbitalinin elektron sayısında ve manyetik momentinde ani artışın görüldüğü $\mu \approx -6.6$ eV ve $3d_{xy}$ ve $3d_{x^2-y^2}$ NAO'larının elektron sayıları ile manyetik momentlerinde ani artışın görüldüğü $\mu \approx -4.2$ eV noktaları safsızlık bağıl durumlarının olduğu noktalar. Safsızlık bağıl durumları deoksi-heme molekülünde $J = 0.9$ eV için de görülmüştü. J 'nin değişmesiyle bu molekülde safsızlık bağıl durumlarının yerinin değiştiği gözlenmiştir.

Şekil 5.22 (a) ve (b) sırasıyla, deoksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ ve toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. $\langle n_d \rangle$ değerinin LUMO seviyesine kadar artışıyla $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ değerlerinde de artış görülmektedir. Elektron sayısının LUMO noktasında 5.5'in üstüne çıkmasıyla toplam manyetik momentte ani bir düşüş görülmüştür.



Şekil 5.22: (a) Deoksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. (b) Deoksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV değerleri için yapılmıştır.

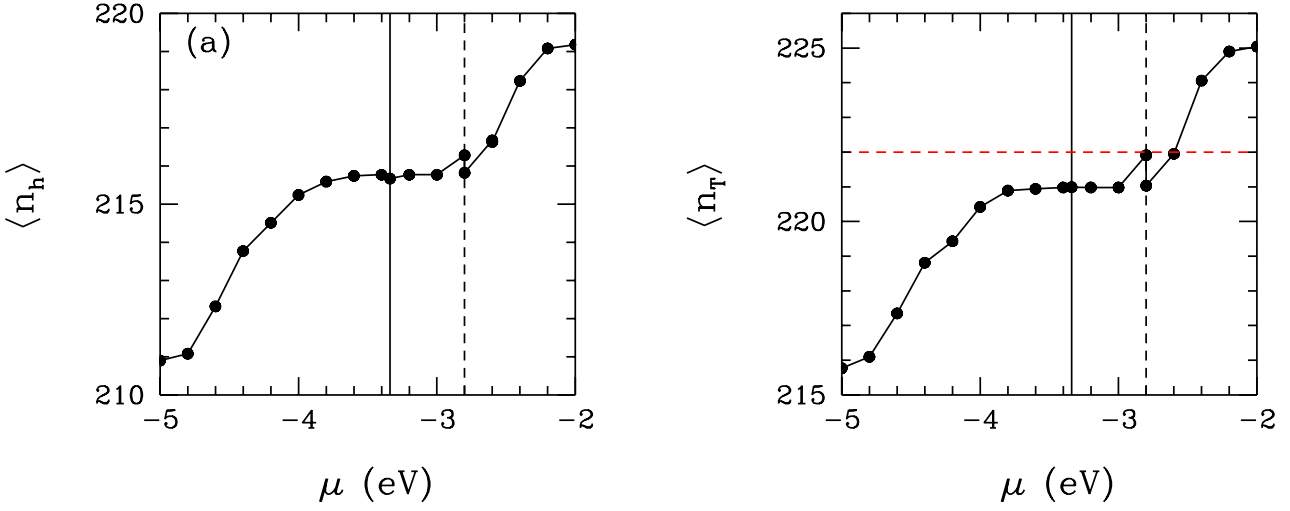
$\mu \approx -2.79$ eV'de Fe(3d) orbitallerinin toplam elektron sayısının düşmesiyle toplam manyetik momentte ani bir sıçrama görülmüştür. Bu noktadan sonra toplam elektron sayısında artış görülürken $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ azalmaya devam etmiştir.

Şekil 5.23 (a) ve (b) sırasıyla ev sahibi orbitallerin toplam elektron sayılarının $\langle n_h \rangle$ ve molekülün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyeln artırılmasıyla düzenli olarak artarken LUMO seviyesinde bir düşüşün ardından artmaya devam etmektedir. Deoksi-heme molekülünün toplam elektron sayısı olan 222 değeri $\mu = -2.6$ eV'de görülmüştür ve bu değer DFT+QMC ile elde edilen HOMO seviyesidir. Bu HOMO seviyesinde, Şekil 5.22(a)'dan görüleceği üzere, molekülün Fe(3d) orbitallerinin toplam elektron sayısı 5.26'dır ve bu noktada $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ değeri 21.67'dir. Sonuçlar göstermektedir ki; deoksi-heme molekülünde J değerinin 0.9'dan 1.1'e çıkarılmasıyla Fe(3d) orbitallerinin toplam manyetik momenti artmıştır.

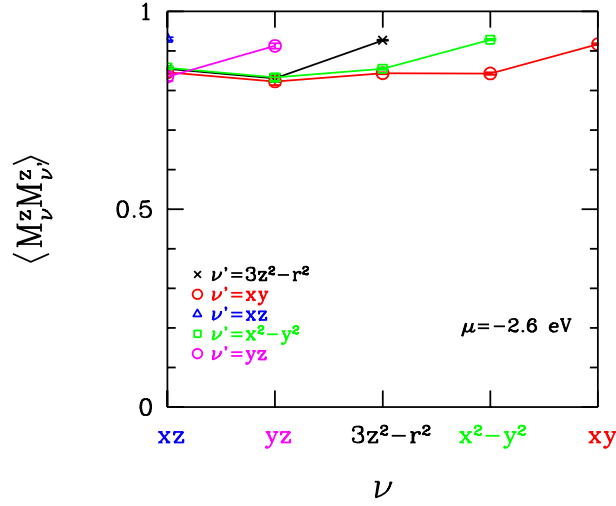
Şekil 5.24 deoksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitalleri arası manyetik korelasyonların $\langle M_V^z M_V^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -2.60$ eV'deki durumunu göstermektedir. 3d orbitalleri arasında ferromanyetik korelasyonların olduğu bu grafikten görülmektedir. $J = 0.9$ eV durumuna göre $J = 1.1$ eV'de Fe(3d) orbitalleri arasındaki manyetik korelasyonlar daha büyük değerlere sahiptir.

Şekil 5.25(a) ve (b), $\mu = -2.60$ eV için sırasıyla Fe(3d) orbitallerinin elektron sayıları $\langle n_\nu \rangle$ ve Fe(3d) orbitallerinin etkin manyetik momentleri M_ν^{eff} gösterilmektedir. Bu grafiklerden görüleceği üzere Fe(3d) orbitallerinin elektron sayıları 1' yakın değerlere sahiptir. Bu nedenden dolayı M_ν^{eff} değerleri de neredeyse 1'e eşittir. DFT+QMC ile elde edilen HOMO seviyesinde, $J = 0.9$ eV'de Fe(3d) orbitallerinin elektron sayıları 1.1'den büyüktü. Fakat, $J = 1.1$ eV için 3d NAO'larının elektron sayıları 1 civarındadır. Bu da $J = 1.1$ eV için $J = 0.9$ eV'ye göre Fe(3d) orbitallerinin daha büyük etkin manyetik momentlere sahip olmalarını sağlamıştır.

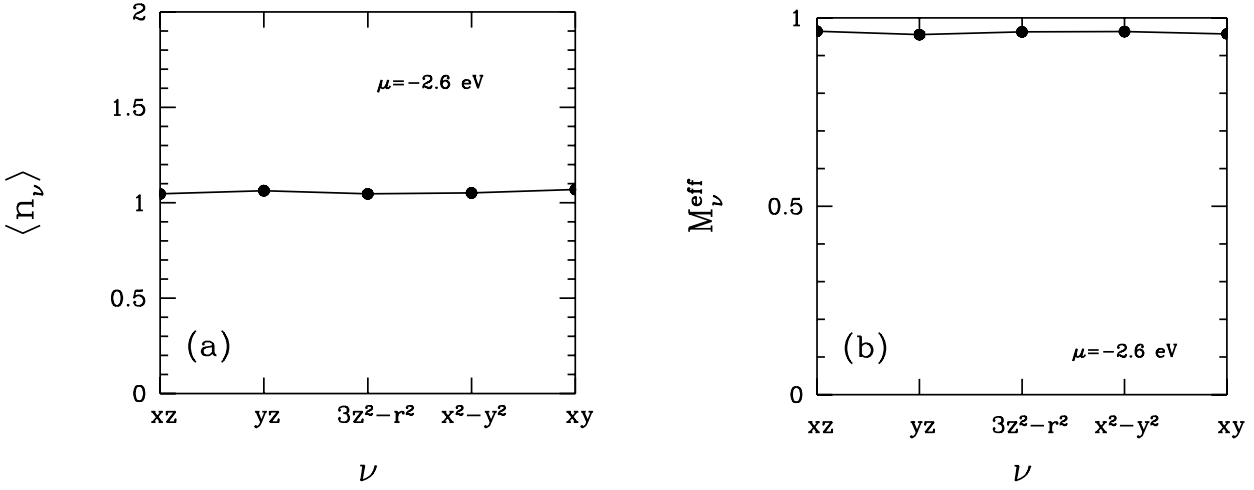
Fe(3d) orbitalleri ile yüksek hibridizasyon matris elemanlarına sahip $m = 95, 96$ ve 102 'nci ev sahibi orbitallerin elektron sayılarının $\langle n_m \rangle$ μ 'ye göre değişimi Şekil 5.26(a)'da gösterilmektedir. $J = 0.9$ eV



Şekil 5.23: (a) Deoksi-heme molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Deoksi-heme molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 222$ 'dir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV içindir.



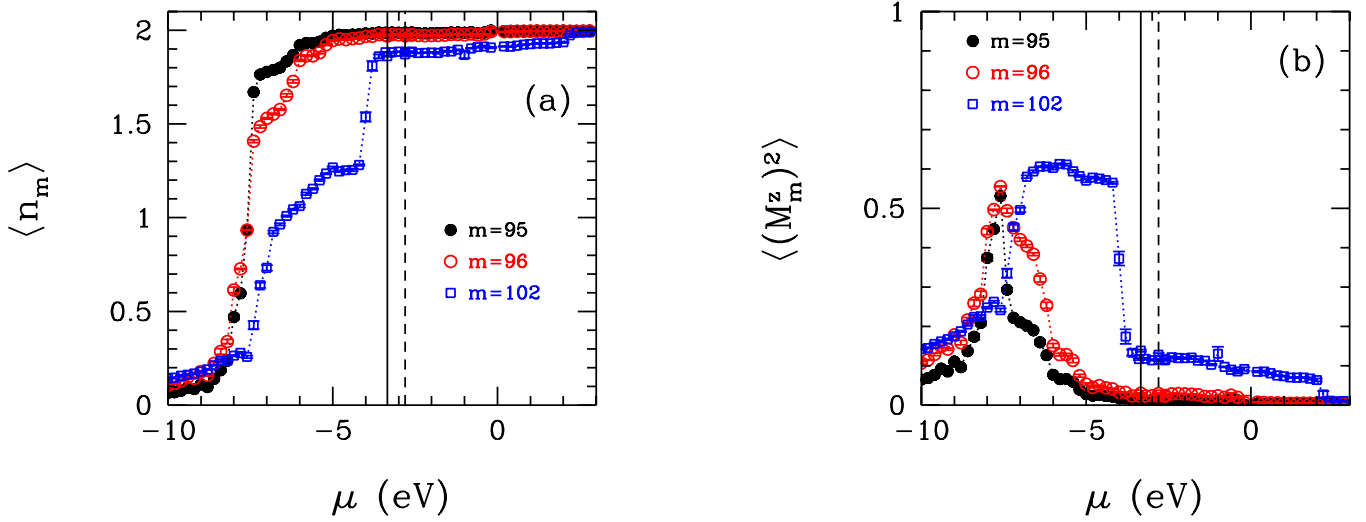
Şekil 5.24: Deoksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -2.80$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' Fe(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV değerleri için yapılmıştır.



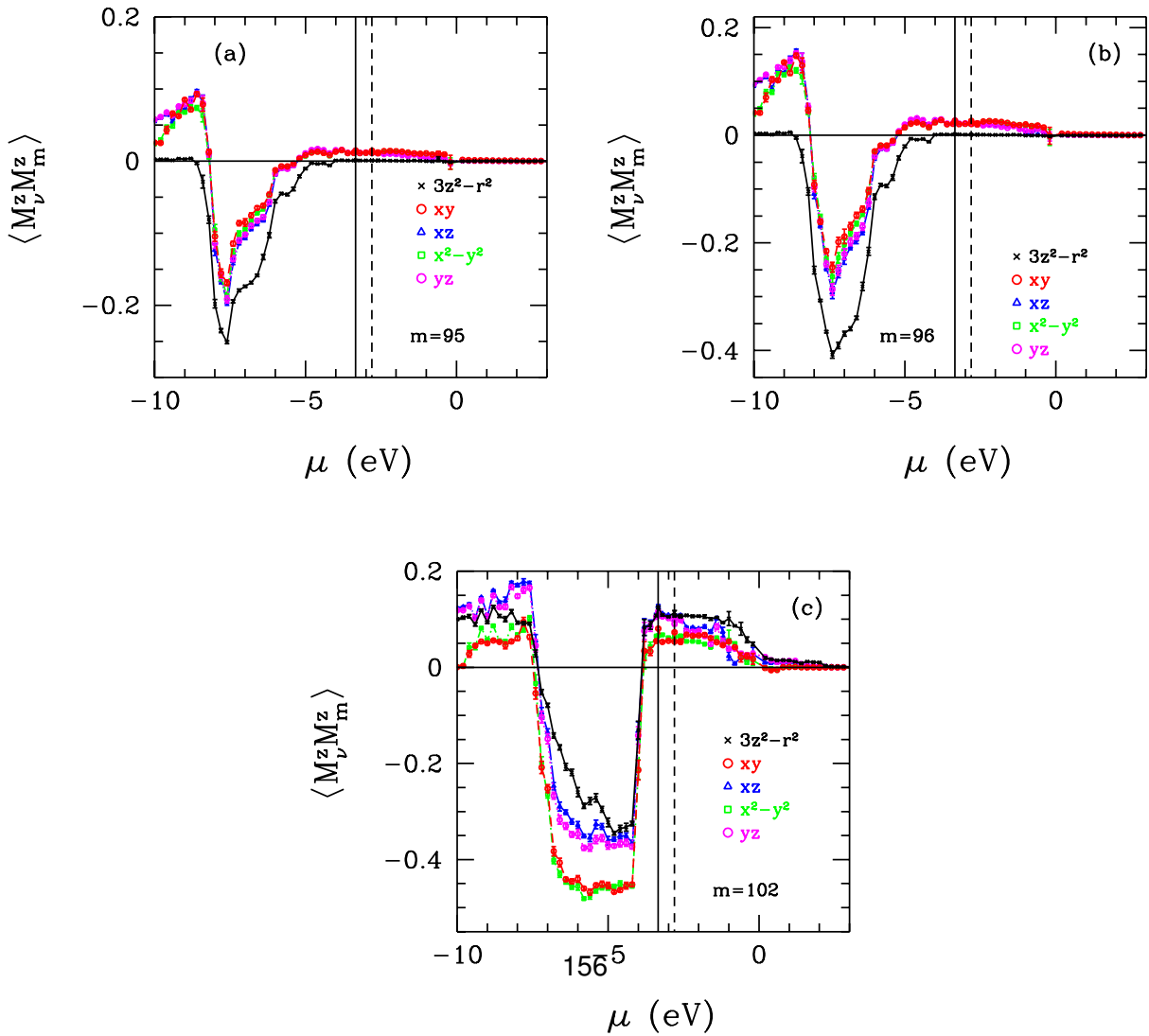
Şekil 5.25: Soldaki grafik deoksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -2.6$ eV için gösterimidir. Sağdaki grafik deoksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = -2.6$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν Fe(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV değerleri için yapılmıştır.

için yapılan hesaplarda olduğu gibi $m = 95$ ve 96 ev sahibi orbitalleri öz enerji seviyeleri -7.60 eV ve -7.48 eV'de yaklaşık olarak 1 elektrondur. μ değerinin öz enerji seviyelerinin üstüne çıkmasıyla elektron sayıları hızla artmış ve $\mu \approx -5$ eV'de bu iki ev sahibi orbitali tam olarak dolmuştur. $m = 102$ ev sahibi orbitalinin öz enerji seviyesi -5.78 eV'dir. Bu enerji seviyesinde 102'nci ev sahibi orbitalinin elektron sayısı yaklaşık olarak 1.1'dir. Kimyasal potansiyel arttırılarak enerji seviyesinin çok üstüne çıkılmasına rağmen bu orbital tam dolu değildir. Bu da 102'nci ev sahibi orbitalin DFT+QMC ile elde edilen HOMO seviyesi $\mu = -2.6$ eV'de manyetik momente sahip olmasını sağlamıştır.

Şekil 5.26 (b), $m = 95, 96$ ve 102 ev sahibi orbitallerinin manyetik momentini karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişim grafiğidir. Bu grafikten görüleceği üzere, 95 ve 96 'nci ev sahibi orbitalleri öz enerji değerlerinde en yüksek $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ değerlerine sahiptir. μ değerinin arttırılmasıyla bu iki ev sahibi orbitalin elektron sayıları 1'in üstüne çıkmış ve manyetik momentleri azalmaya başlamıştır. Tam dolu duruma geçtiklerikleri $\mu \approx -5$ eV'de manyetik momentleri neredeyse 0'dır. $m = 102$ ev sahibi orbitali için $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ değeri $\mu \approx -5.8$ eV'ye kadar artarken $\mu = 5.8$ eV'den sonra elektron sayısının 1'i geçmesiyle azalmaya başlar. DFT+QMC ile elde edilen HOMO seviyesi $\mu = -2.6$ eV'de $m = 102$ 'nci ev sahibi orbitali öz enerji değerinin çok üstünde olmasına rağmen hala manyetik momente sahiptir. $\mu \approx 2$ eV'de 102'nci ev sahibi orbitalin tam dolmasıyla manyetik momentini de 0'a yaklaştırır.



Şekil 5.26: (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentini karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

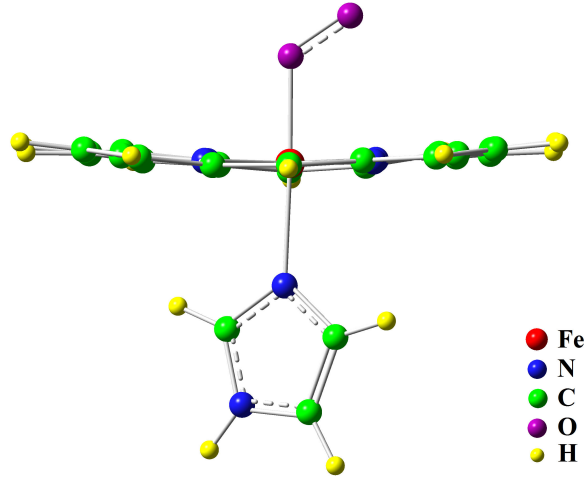


Şekil 5.27: m 'nci ev sahibi orbital ile Fe($3d_\nu$) NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 95$, (b) 96 ve (c) 102 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

Şekil 5.27 (a)-(c), $m = 95, 96$ ve 102 'nci ev sahibi orbitaller ile Fe(3d) orbitalleri arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. $m = 95$ ve 96 'nci ev sahibi orbitaller için $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ 'ye bakıldığında $\mu \approx -6.6$ eV'nin üzerinde antiferromanyetik korelasyonların bitti ve DFT+QMC ile elde edilen HOMO seviyesi olan -2.6 eV'de az miktarda ferromanyetik korelasyonun olduğu görülmektedir. $m = 102$ 'nci ev sahibi orbitale için $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ fonksiyonu göstermektedir ki; $\mu \approx -4.2$ eV'de tüm korelasyonlar bitmiştir, ve HOMO seviyesi -2.6 eV seviyesinde Fe(3d) orbitalleri ile ferromanyetik korelasyonlar görülmektedir.

Şekil 5.21'den görüldüğü üzere $\mu \approx -6.6$ eV ve $\mu \approx -4.2$ eV sırasıyla $3d_{3z^2-r^2}$ ve $3d_{xy}$ ile $3d_{x^2-y^2}$ NAO'larının elektron sayıları ve manyetik momentlerinde ani artışların görüldüğü yerdir. Bu enerji seviyelerinde, $m = 95, 96$ ve 102 ev sahibi orbitaller ile Fe(3d) orbitalleri arasındaki antiferromanyetik korelasyonların çöküyor olması safsızlık bağıl durumlarının olduğunu göstermektedir. Aynı sonuç deoksi-heme molekülü için yapılan $J = 0.9$ eV hesaplarında da bulunmuştur. Fakat, safsızlık bağıl durumların bulunduğu enerji seviyeleri farklı idi.

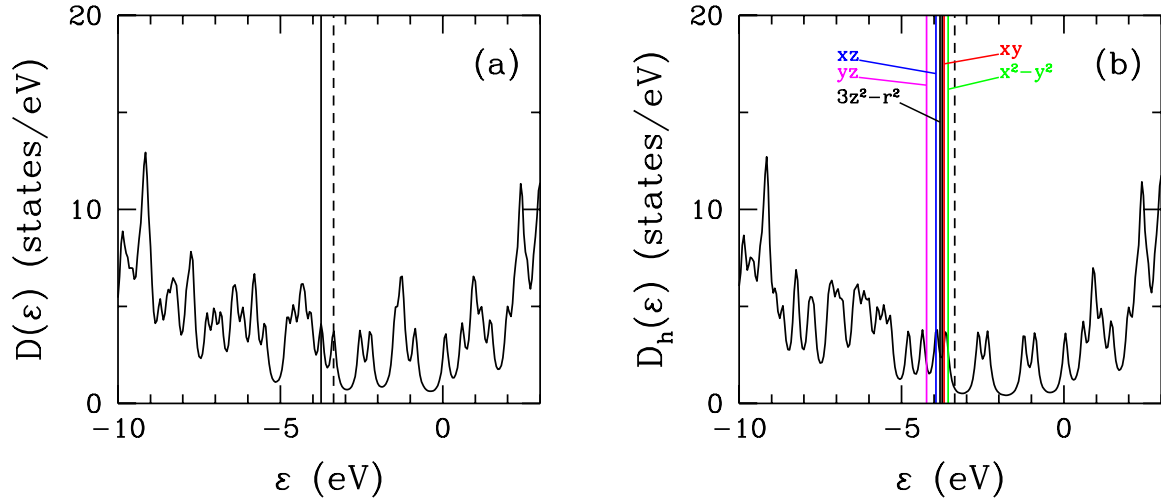
5.4 Oksi-heme molekülü için sonuçlar



Şekil 5.28: 2DN1 oksi-heme molekülünün yapısı.

Bu bölümde, atomik yapısı Şekil 5.28'de gösterilen oksi-heme molekülü için yapılmış DFT ve DFT+QMC sonuçları sunulacaktır. Daha önce de belirtildiği üzere, bu molekülün atomik koordinatları 2DN1 anahtar kelimesi ile protein data bankasından elde edilmiştir ve molekül $C_{23}H_{16}FeN_6O_2$ kimyasal formülüne sahiptir. Bu molekülde Fe atomu N'lerin oluşturduğu porfirin tabakasında bulunmaktadır. Bu da, oksi-heme molekülünün Fe(3d) orbitalleri ile çevre N orbitalleri arasında yüksek hibridizasyon değerlerinin oluşmasına neden olur. Fe(3d) orbitalleri ile çevre orbitaller arasında antiferromanyetik korelasyonlar oluşmaya başlar. Bu korelasyonlar Fe(3d) orbitalleri arasında görülen ferromanyetik korelasyonları bastırır. Böylece, molekül düşük-spin durumuna geçer. Hemoglobin molekülünde, atomik koordinatlarda Fe'nin yerinin 0.4 Angstrom değiştirmesiyle molekülün manyetik özelliklerinin tamamen değişmesi çok önemli bir noktadır.

Aşağıda oksi-heme molekülü için $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV ile $J = 1.1$ eV alınarak yapılan DFT+QMC



Şekil 5.29: (a) Oksi-heme molekülü için Gaussian programı kullanılarak DFT ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\varepsilon)$. Burada, $Fe(3d_\nu)$ NAO'ların enerji seviyeleri dikey çizgiler ile gösterilmektedir.

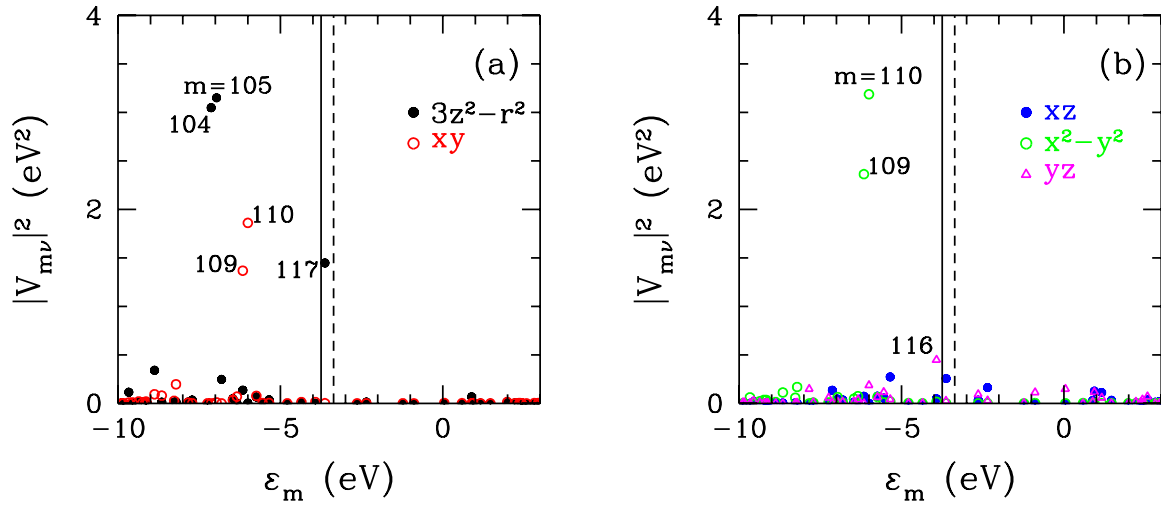
hesaplarının sonuçları gösterilmektedir. Sıcaklık $T = 700$ K'dir. Bu sonuçlardan görüleceği üzere J değerinin değişmesiyle molekülde görülen safsızlık bağıl durumlarının yerleri de değişecektir. Düşük J değerinde safsızlık bağıl durumları HOMO seviyesinin üzerindedir ve elektronlar ile dolu değildir. Bu durumda molekül düşük-spin durumundadır. J değerinin artırılmasıyla safsızlık bağıl durumları HOMO seviyesinin altına kayarlar ve elektronlar ile dolu duruma geçerler. Bu durumda molekül yüksek-spin durumuna sahip olur.

Sonuçlar safsızlık bağıl durumunun yerinin ve elektronlar ile dolu olup olmamasının molekülün manyetik özelliklerinde belirleyici role sahip olduklarını göstermektedir.

5.4.1 Oksi-heme molekülü için DFT ile parametrelerin elde edilmesi

Şekil 5.29(a), oksi-heme molekülü için DFT ile elde edilen toplam yoğunluk durumunu $D(\varepsilon)$ göstermektedir. $Fe(3d)$ orbitallerinin çıkarılarak elde edilen ev sahibi orbitallerinin durum yoğunlukları da Şekil 5.29(b)'de gösterilmektedir. Bu grafiklerde, kalın siyah çizgi ile molekülün DFT ile elde edilen HOMO seviyesi ve kesikli siyah çizgi ile LUMO seviyesi gösterilmiştir. $Fe(3d)$ orbitallerinden yz , xz ve $3z^2 - r^2$ 'nin enerji seviyeleri HOMO seviyesine yakinen xy ve $x^2 - y^2$ orbitalleri enerji aralığından bulunmaktadır.

Ev sahibi orbitaller ile safsızlık orbitalleri arasındaki hibridizasyon matris elemanları karesi $|V_{mv}|^2$ Şekil 5.30'da gösterilmektedir. Bu grafiklerden Şekil 5.30(a)'dan da görüleceği üzere, $m = 104$ ve 105 'nci ev sahibi orbitalleri $3z^2 - r^2$ NAO ile yüksek hibridizasyon değerine sahipken $m = 109$, 110 ve 117 'nci ev sahibi orbitali xy orbitali ile en yüksek hibridleşmeyi gösterir. Şekil 5.30 (b)'ye göre $m = 109$ ve 110 $x^2 - y^2$ orbitali ile de yüksek hibridizasyona sahipken $m = 116$ 'cı ev sahibi orbitali yz orbitali ile yüksek hibridizasyona sahiptir.



Şekil 5.30: Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve $\text{Fe}(3d_\nu)$ NAO durumları $|\tilde{\phi}_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m 'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine ϵ_m göre grafiği. (a) $\nu = 3z^2 - r^2$ and xy orbitalleri için (b) $\nu = xz, x^2 - y^2$, and yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. DFT sonuçları $m = 104, 105, 109, 110, 116$ ve 117 'nci ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir.

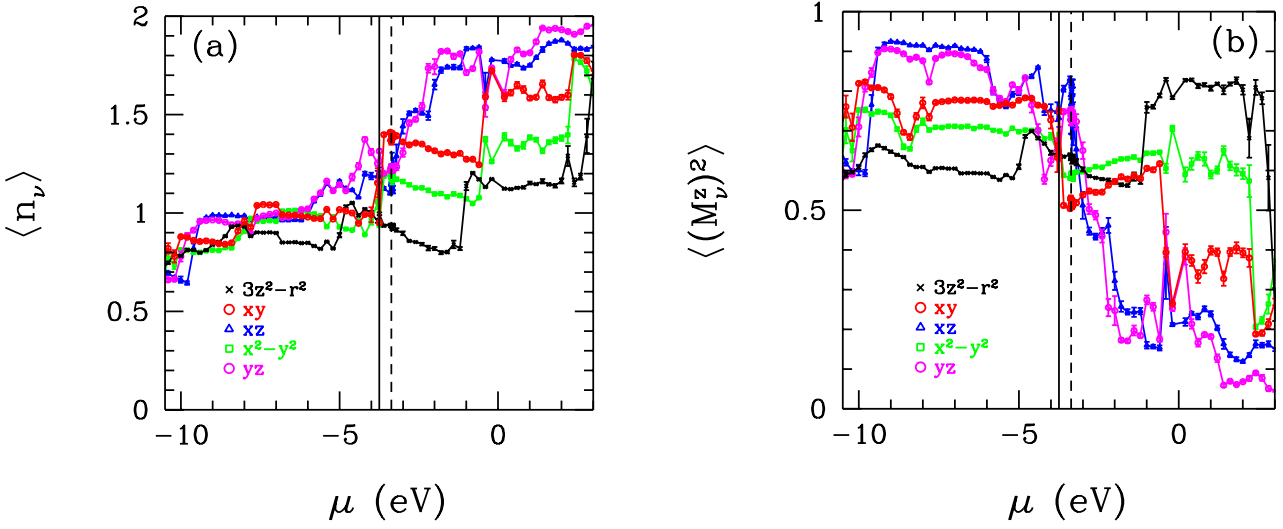
5.4.2 Oksi-heme molekülü için orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin de hesaba katıldığı DFT+QMC sonuçları

$J = 0.9$ eV sonuçları

Bu bölümde, oksi-heme molekülü için $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV için sıcaklığın $T = 700$ K olduğu DFT+QMC sonuçları sunulacaktır.

Şekil 5.31 (a) oksi-heme molekülünde $\text{Fe}(3d_\nu)$ NAO'larının elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel μ 'ye göre değişimini göstermektedir. $\text{Fe}(3d_{xz})$ ve $\text{Fe}(3d_{yz})$ orbitallerinin elektron sayıları $\mu = -10.5$ eV'de yaklaşık olarak 0.6 elektrondur. $\mu \approx -9.8$ eV'de elektron sayıları 1 olmuştur. $\mu \approx -6$ eV'nin üstünde elektron sayıları 1'den büyük olmuş ve m_u 'nun değişimiyle artmaya devam etmiştir. $\mu \approx 1.5$ eV'de $3d_{xz}$ ve $3d_{yz}$ NAO'larının elektron sayıları 2'ye yaklaşmıştır. $\text{Fe}(3d_{3z^2-r^2})$ orbitalinin elektron sayısının μ 'ye göre değişimine bakıldığında $\mu \approx -4.8$ eV'ye kadar çok değişiklik olmadığı görülmektedir. $\mu \approx -5$ eV'de $3d_{3z^2-r^2}$ NAO'nun elektron sayısından bir artış olmuştur. $-4.5 \lesssim \mu \lesssim -1$ eV arasında bu orbitalin elektron sayısında hafif bir azalış görülürken $\mu \approx -1$ eV'de $\langle n_{3z^2-r^2} \rangle$ 'de ani bir artış olmuştur. Kimyasal potansiyelin $-0.8 \lesssim \mu \lesssim 2.8$ eV olduğu aralıkta $3d_{3z^2-r^2}$ NAO için elektron sayısında çok fazla değişiklik olmamıştır. $\mu = 3$ eV'de ise bu orbitalin elektron sayısı yaklaşık olarak 1.8'dir. $3d_{xy}$ ve $3d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin elektron sayıları HOMO seviyesine kadar çok değişmemiştir. $\mu \approx -3.38$ eV'de bu iki orbitalin elektron sayılarında artış olmuştur. Kimyasal potansiyelin $-3.6 \lesssim \mu \lesssim -0.6$ eV olduğu aralıkta elektron sayılarında hafif azalma görülmüştür. Elektron sayılarında $\mu \approx -0.5$ eV'de ani bir artış olmuştur. $\mu \approx 2.5$ eV'ye kadar $\langle n_\nu \rangle$ az değişmiş ve bu μ değerinden sonra elektron sayıları 1.5'in üstüne çıkmıştır.

$\text{Fe}(3d)$ NAO'ların manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ 'nin μ 'ye göre değişimi Şekil 5.31 (b)'de gösterilmektedir. $3d_{xz}$ ve $3d_{yz}$ orbitallerinin elektron sayılarının 1'e çıktığı $\mu \approx -9.8$ eV'de manyetik momentleri de artmış ve 1'e yaklaşmıştır. $\mu \approx -6$ eV'ye kadar sabit kaldıktan sonra elektron sayısındaki artışla



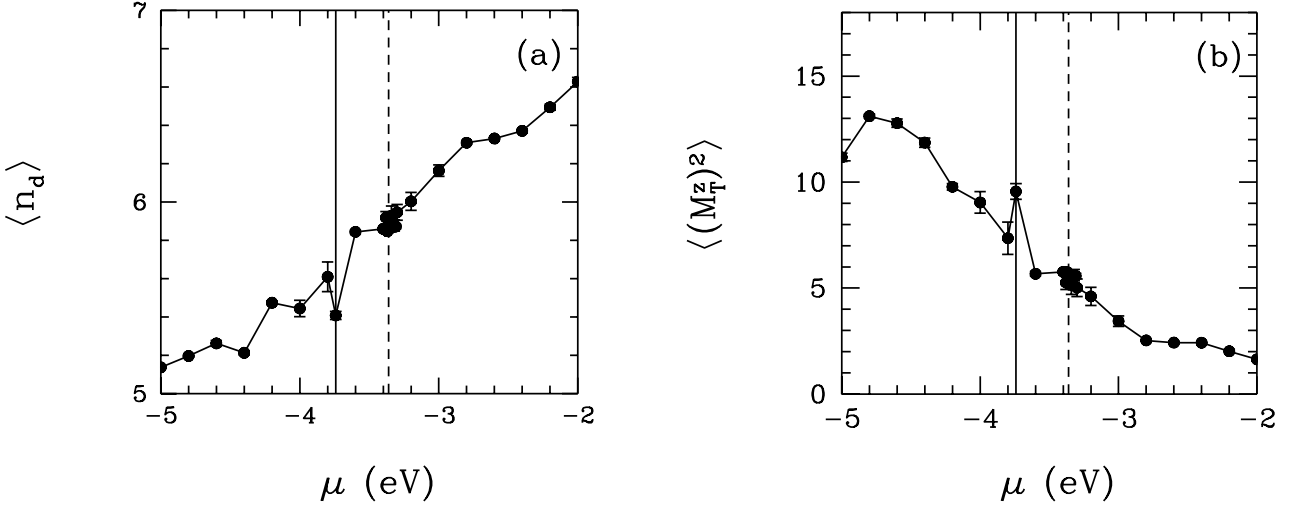
Şekil 5.31: (a) QMC ile elde edilen Fe($3d_\nu$) doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Fe($3d_\nu$) doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV içindir.

manyetik momentleri azalmıştır. Tam dolu duruma yaklaştıkları $\mu \approx 1.5$ eV'de $3d_{xz}$ ve $3d_{yz}$ orbitallerinin manyetik momentleri de 0'a yaklaşmıştır. Fe($3d_{3z^2-r^2}$) NAO için $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ 'de $\mu \approx -4.8$ eV'ye kadar çok bir değişiklik olmamıştır. $\mu \approx -5$ eV'de manyetik momentinde bir sıçrama olmuştur. Bu noktada elektron sayısında da bir artış görülmüştü. Bu da bu noktada safsızlık bağıl durumunun oluştuğunu göstermektedir. $-4.5 \lesssim \mu \lesssim -1$ eV arasında bu orbitalin manyetik momentinde hafif bir azalış görülürken $\mu \approx -1$ eV'de $\langle (M_{3z^2-r^2}^z)^2 \rangle$ 'de ani bir artış olmuştur. Kimyasal potansiyelin $-0.8 \lesssim \mu \lesssim 2.8$ eV olduğu aralıkta $3d_{3z^2-r^2}$ NAO için manyetik çok fazla değişiklik olmamıştır. $\mu = 3$ eV'de ise bu orbitalin $\langle (M_{3z^2-r^2}^z)^2 \rangle$ değeri yaklaşık olarak 0.2'dir. $3d_{xy}$ ve $3d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin manyetik momentleri HOMO seviyesine kadar çok değişmemiştir. $\mu \approx -3.38$ eV'de bu iki orbitalin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ değerlerinde artış olmuştur. Kimyasal potansiyelin $-3.6 \lesssim \mu \lesssim -0.6$ eV olduğu aralıkta manyetik momentlerinde artış görülmüştür. Manyetik momentlerinde $\mu \approx -0.5$ eV'de hızlı bir azalma olmuştur. $\mu \approx 2.5$ eV'ye kadar $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ az değişmiş ve bu μ değerinden sonra manyetik momentlerinin karesi yaklaşık 0.3'tür.

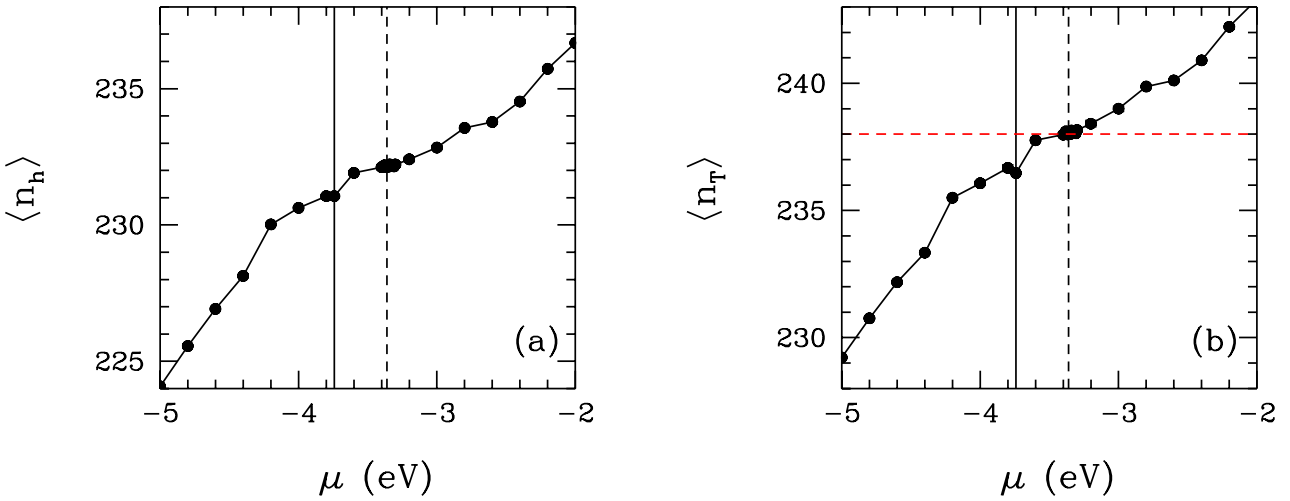
Şekil 5.32 (a) ve (b), sırasıyla oksi-heme molekülünde Fe($3d$) orbitallerinin toplam elektron sayılarının $\langle n_d \rangle$ ve toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. Elektron sayıları μ 'nun değişimiyle düzenli olarak artmıştır. $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ değerleri $\mu = -4.8$ eV'de bir artış göstermiş ve diğer noktalarda azalmıştır. HOMO seviyesinde $\langle n_d \rangle$ 'de görülen azalmayla toplam manyetik moment hızlı bir artış göstermiştir.

Oksi-heme molekülünü ev sahibi orbitallerinin toplam elektron sayılarının $\langle n_h \rangle$ ve molekülün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle$ μ 'ye göre değişimi Şekil 5.33 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. μ 'nun artırılmasıyla $\langle n_h \rangle$ değeri düzenli olarak artış göstermiştir. Oksi-heme molekülünü toplam elektron sayısı 238'dir ve bu değer $\mu = -3.4$ eV'de elde edilmiştir. $\mu = -3.4$ eV, oksi-heme molekülü için DFT+QMC ile bulunan HOMO değeridir. Bu noktada, Şekil 5.32 (a) ve (b)'den görüleceği üzere molekülün Fe($3d$) orbitallerinin toplam elektron sayısı $\langle n_d \rangle = 5.86$ elektrondur ve $\langle (M_T^z)^2 \rangle = 5.77$ 'dir.

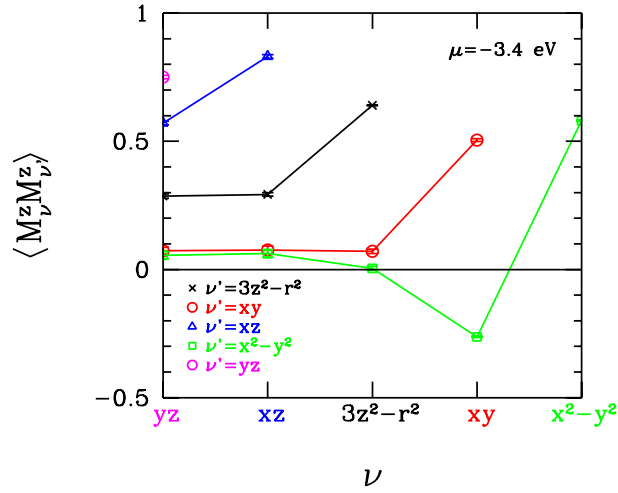
Şekil 5.34 oksi-heme molekülünde Fe($3d$) orbitalleri arasındaki manyetik korelasyonları $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ $\mu = -3.4$ eV için göstermektedir. Bu grafikten görüleceği üzere, $3d_{x^2-y^2}$ ve $3d_{xy}$ NAO'lar arasında antifer-



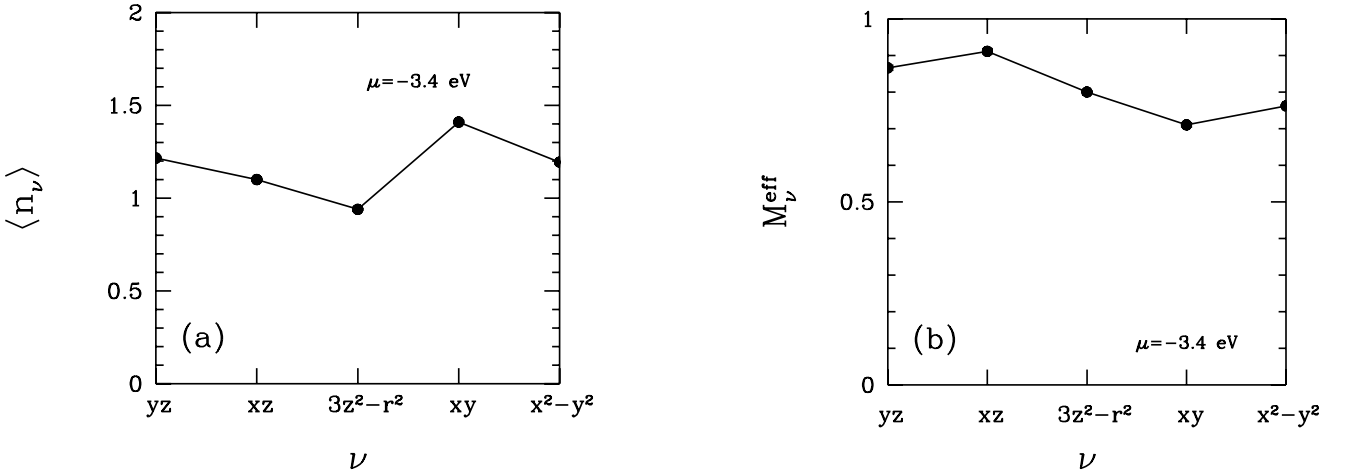
Şekil 5.32: (a) Oksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. (b) Oksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri için yapılmıştır.



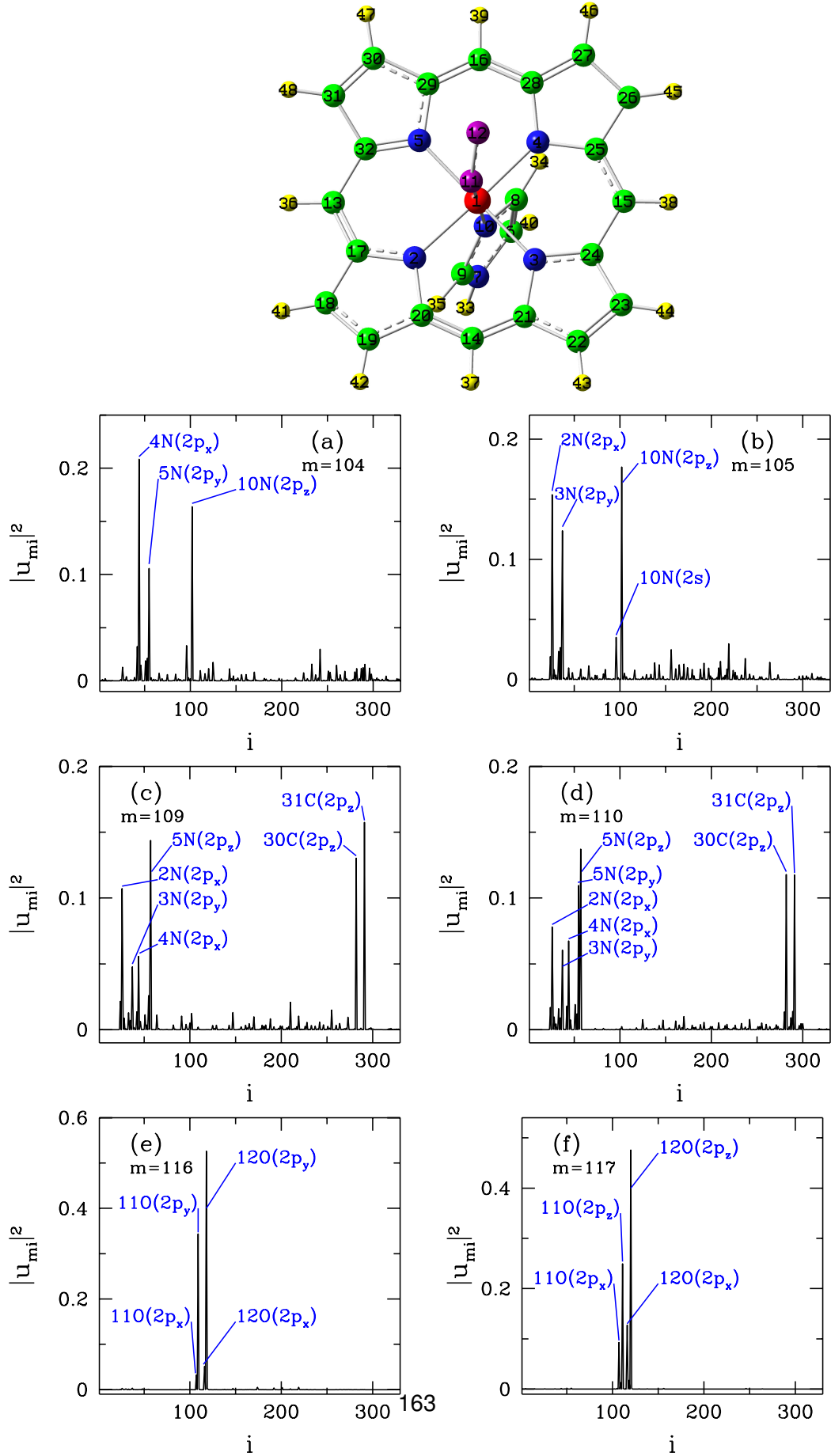
Şekil 5.33: (a) Oksi-heme molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Oksi-heme molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 238$ 'dir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV içindir.



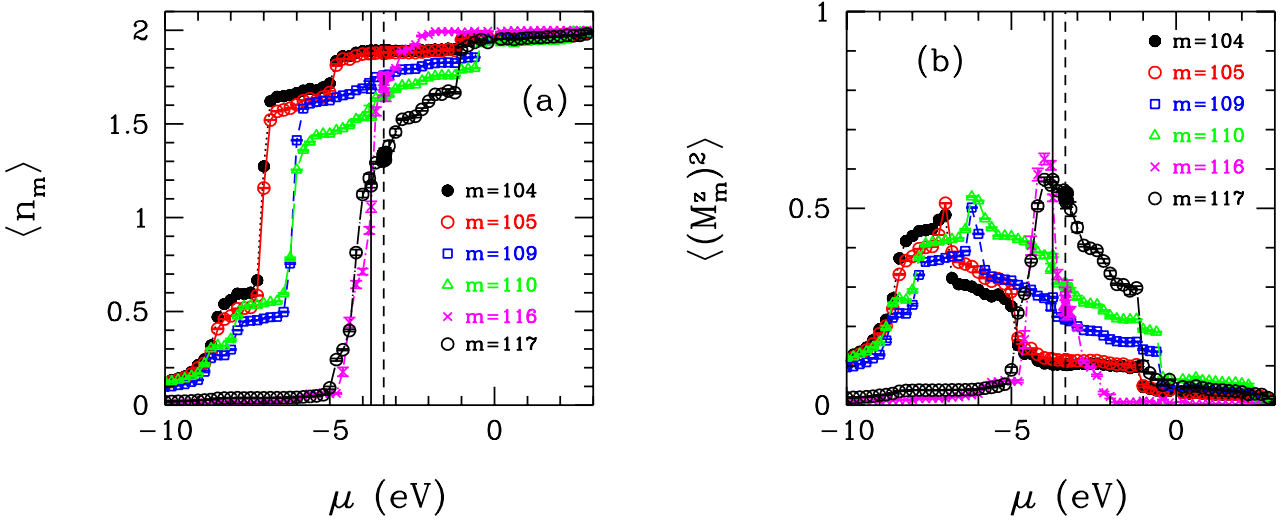
Şekil 5.34: Oksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -3.4$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' Fe(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri için yapılmıştır.



Şekil 5.35: (a) Oksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -3.4$ eV için gösterimidir. (b) Oksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = -3.4$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν Fe(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV değerleri için yapılmıştır.



Şekil 5.36: En yukardaki grafik oksi-heme molekülünün üstten görünümüdür. Altteki 6 grafik m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $|u_{mi}|^2 = |\langle \tilde{\phi}_i | u_m \rangle|^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 104$, (b) 105, (c) 109, (d) 110, (e) 116 ve (f) 117'dir.

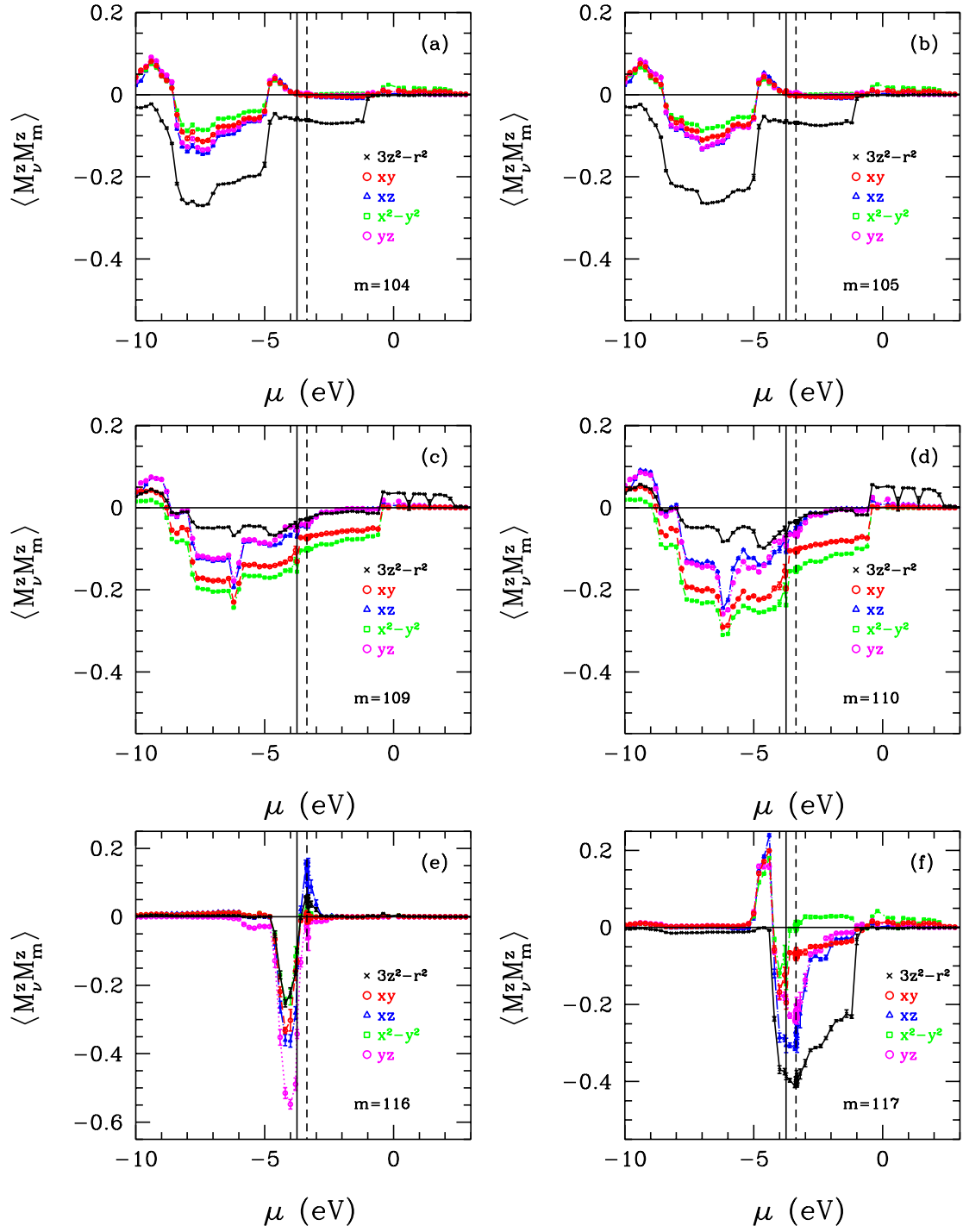


Şekil 5.37: (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentini karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

romanyetik korelasyon oluşmuştur. $3d_{x^2-y^2}$ ve $3d_{3z^2-r^2}$ orbitalleri arasında az da olsa antiferromanyetik korelasyon görülmektedir. Bu antiferromanyetik korelasyonlar Fe($3d$) orbitallerinin etkin manyetik momentlerini azaltmakta ve $J = 0.9$ eV'de oksi-heme molekülünün deoksi-heme molekülüne göre daha düşük spine sahip olmasına neden olmaktadır.

Şekil 5.35 (a) ve (b) $\mu = -3.4$ eV için Fe($3d$) orbitallerinin elektron sayılarını $\langle n_\nu \rangle$ ve etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} göstermektedir. $3d_{3z^2-r^2}$ orbitalinin elektron sayısı yaklaşık olarak 1 iken diğer $3d$ orbitallerinin elektron sayıları 1'in üzerindedir. Etkin manyetik momentlerine bakıldığında bütün orbitallerin manyetik momentlerinin olduğu ve en yüksek elektron sayısına sahip $3d_{xy}$ NAO'nun en düşük manyetik momente sahip olduğu görülmektedir.

Oksi-heme'de Fe($3d$) orbitalleri ile en yüksek hibridizasyon matris elemanlarına sahip olan ev sahibi orbitallerin hangi NAO'lardan oluştuğu Şekil 5.36'te gösterilmektedir. $m = 104$ ve $m = 105$ 'nci ev sahibi orbitalleri Fe atomunun çevresinde bulunan N atomlarının $2s$ ve $2p$ orbitallerinden katkılara sahiptir. $m = 109$ ve $m = 110$ 'ncü ev sahibi orbitalleri ise Fe atomunun çevresindeki N'lerin $2p$ orbitallerinin yanında çevre C atomlarından da katkılar içermektedir. Şekil 5.36 (e) ve (f) sırasıyla $m = 116$ ve $m = 117$ 'nci ev sahibi orbitaller için $|u_{mi}|^2$ 'i göstermektedir. Bu orbitallerin sadece Fe atomuna ligand olarak bağlanmış O atomlarının $2p$ orbitallerinden katkılara sahip oldukları görülmektedir.



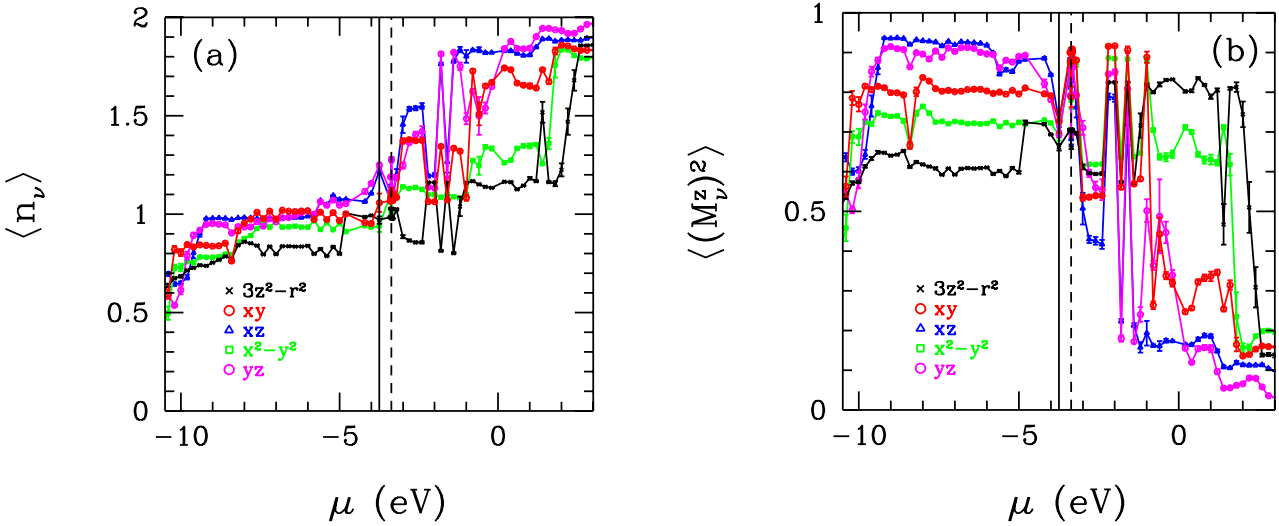
Şekil 5.38: m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Fe}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 104$, (b) 105, (c) 109, (d) 110, (e) 116 ve (f) 117 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 0.9$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

Fe(3d) NAO'ları ile yüksek hibridizasyona sahip ev sahibi orbitallerinin elektron sayıları $\langle n_m \rangle$ ve manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele göre değişimi Şekil 5.37 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Bu grafiklerde gösterilen ev sahibi orbitalleri öz enerji seviyelerinde yaklaşık olarak 1 elektrona sahiptirler. Manyetik momentleri de öz enerji seviyelerinde en yüksek değere sahiptir. Kimyasal potansiyelin öz enerji seviyelerinden çok yukarda olduğu μ değeri mesela $\mu = -3$ eV'de nu orbitaller hala tam dolu değildir ve manyetik momentleri vardır. Orbitallerin tam dolu duruma geçmeleri ile manyetik momentleri de 0'a gitmiştir.

Şekil 5.38 (a-f), m 'nci ev sahibi orbital ile Fe(3d) NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. Buradan görüleceği üzere DFT+QMC hesaplarından oksiheme molekülü için elde edilen HOMO seviyesi -3.4 eV'de m orbitalleri ile Fe(3d) orbitalleri arasında antiferromayetik korelasyonlar görülmektedir. Bu da safsızlık bağıl durumlarının HOMO seviyesinin üzerinde dolu olmadığını göstermektedir.

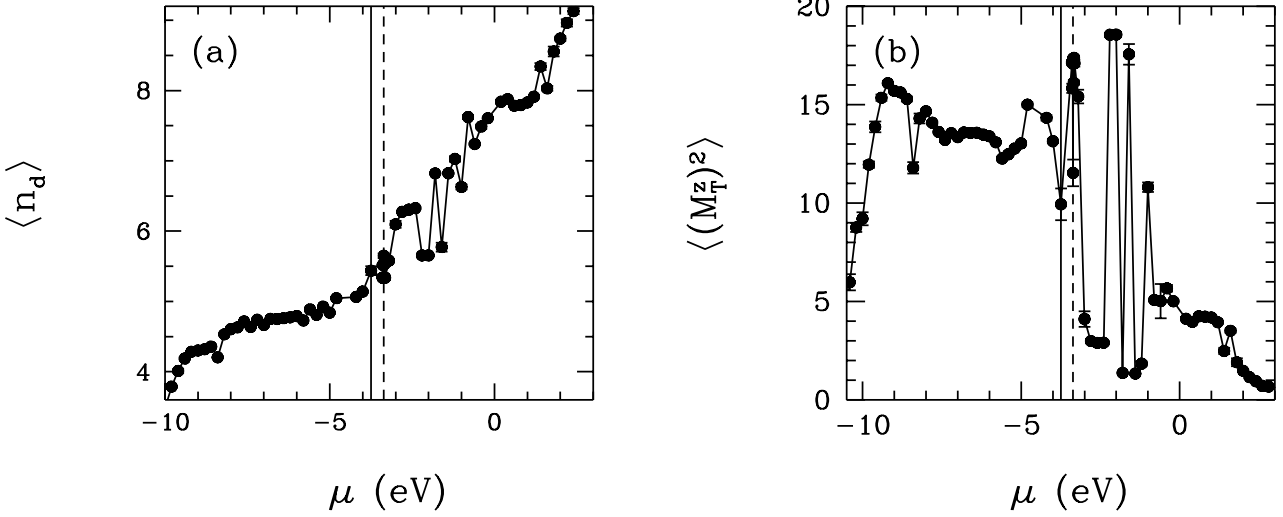
$J = 1.1$ eV sonuçları

Bu bölümde oksiheme molekülü için $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV DFT+QMC sonuçları anlatılacaktır. Sıcaklık $T = 700$ K'dir.

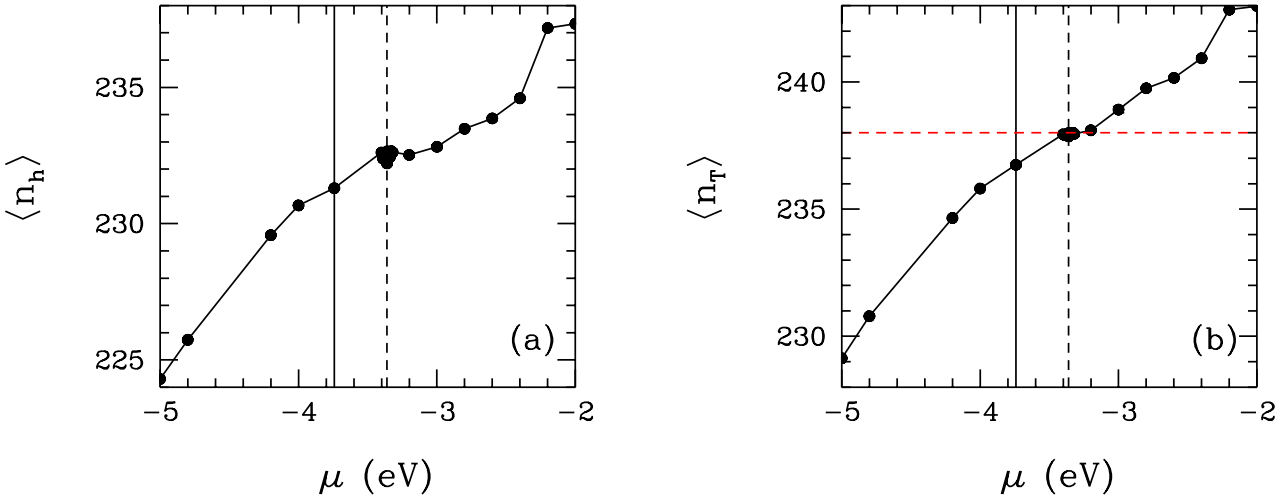


Şekil 5.39: (a) QMC ile elde edilen Fe(3d _{ν}) doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Fe(3d _{ν}) doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV içindir.

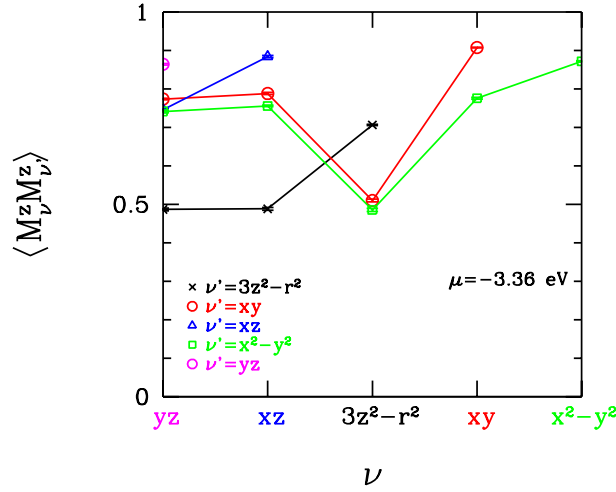
Şekil 5.39 (a) ve (b) Fe(3d) orbitallerini elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ ve manyetik momentlerinin karelerinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. Burada orbitaller için $\langle n_\nu \rangle$ değerlerinde düzenli artış olduğu ve fakat elektron sayılarının artmasıyla manyetik momentlerinin düştüğü görülmektedir. Bu şekiller iki önemli nokta vardır. $3z^2 - r^2$ orbitali için $\mu \approx -5$ eV'de ve $\mu \approx -1$ eV'de elektron sayılarında olan artış ile manyetik momentlerinde ani artışlar olmuştur. Fe(xy) NAO için de benzer şekilde $\mu \approx -2.8$ eV'de $\langle n_\nu \rangle$ görülen ani artışlar ile $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ değeri de artmıştır. 3d orbitalleri $\mu \approx 3$ eV'de tam dolu durumdadır ve bu noktada manyetik momentleri kaybolmuştur.



Şekil 5.40: (a) QMC ile elde edilen Fe(3d ν) doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Fe(3d ν) doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV içindir.



Şekil 5.41: (a) Oksi-heme molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Oksi-heme molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 238$ 'dir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV içindir.



Şekil 5.42: Oksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -3.36$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' Fe(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV değerleri için yapılmıştır.

Şekil 5.40 (a) ve (b), Fe(3d) NAO'larının toplam $\langle n_d \rangle$ elektron sayılarının ve toplam manyetik momentlerinin karesini $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimini göstermektedir. μ 'deki değişim ile 3d orbitallerinin elektron sayıları sürekli bir artış göstermektedir. $J = 1.1$ eV'de $J = 0.9$ eV'nin aksine 3d orbitalleri yüksek $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ değerlerine sahiptirler. Bu da net bir şekilde J değerinin oksi-heme'de manyetik özellikleri etkileşimini ve 3d orbitallerinin yüksek-spin durumuna geçtiği göstermektedir.

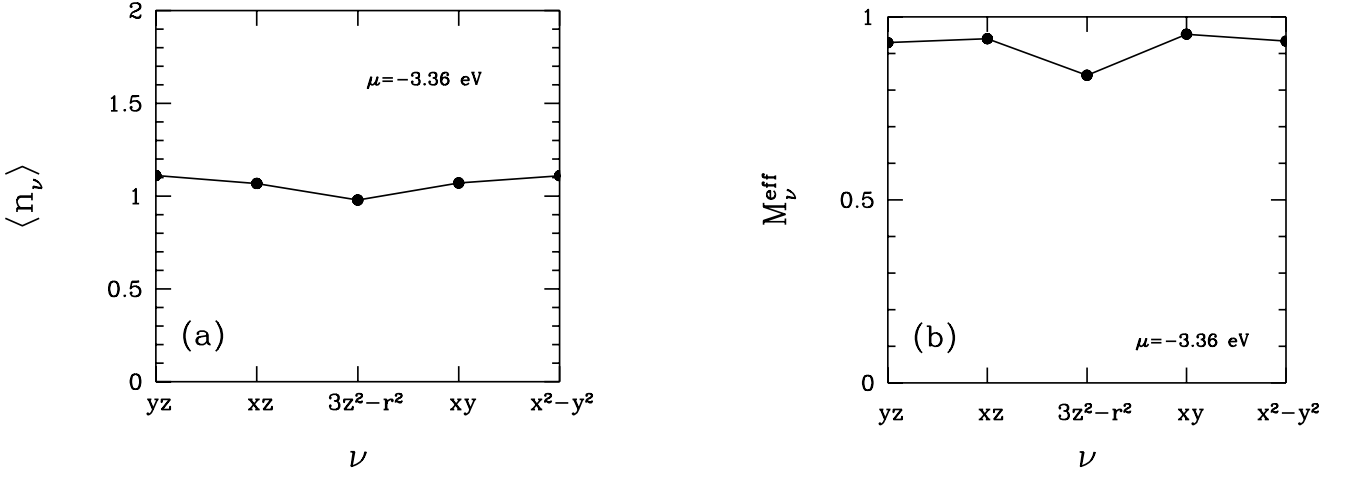
Oksi-heme molekülünün ev sahibi orbitallerinin toplam elektron sayısı ve molekülün toplam elektron sayısının μ 'ye göre değişimi Şekil 5.41'de gösterilmektedir. Oksi-heme molekülünün toplam elektron sayısı 238'dir ve bu değer $\mu = -3.36$ eV'de elde edilmiştir. Bu değer oksi-heme molekülünün DFT+QMC ile hesaplanan HOMO seviyesidir.

Oksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitalleri arası manyetik korelasyonlar $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -3.36$ eV için Şekil 5.42'de gösterilmektedir. $J = 1.1$ eV değerine yükseltilmesiyle oksi-heme 'de 3d orbitalleri arasında antiferromanyetik korelasyonların kaybolduğu görülmüştür.

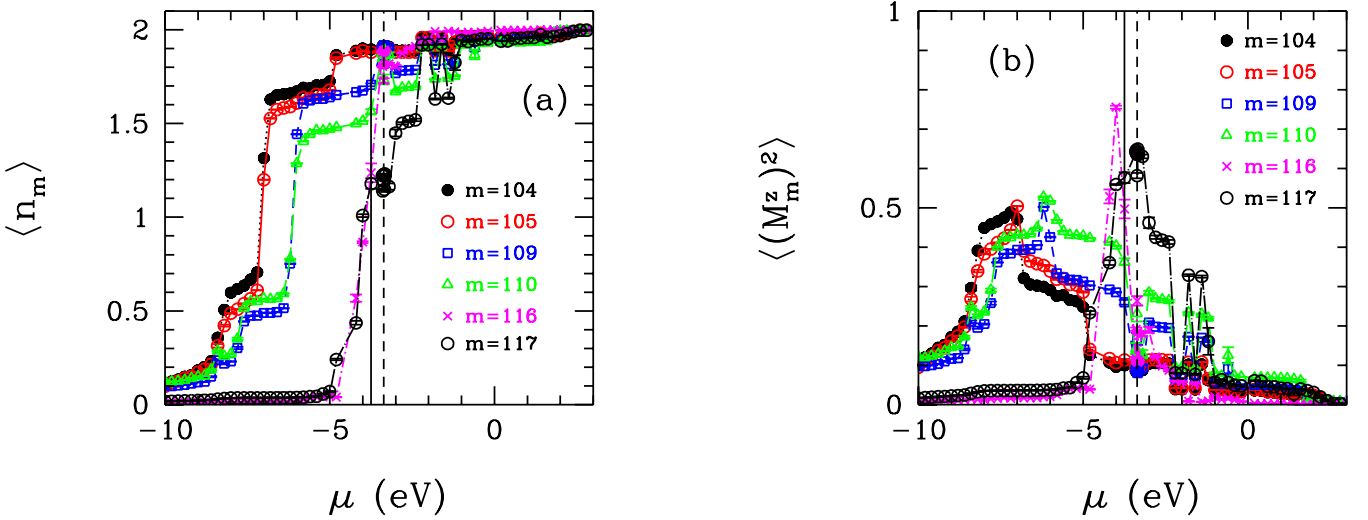
$\mu = -3.36$ eV'de Fe(3d) orbitallerinin elektron sayıları $\langle n_\nu \rangle$ ve etkin manyetik momentleri M_ν^{eff} 5.43 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. $J = 0.9$ eV değerindeki durumun aksine 3d orbitallerinin elektron sayıları 1 ve 1.1 elektron arasındadır. Buna bağlı olarak da yüksek manyetik momente sahiptirler. Bu sonuçlardan J değerinin arttırılmasıyla oksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin ferromanyetik korelasyonlara sahip oldukları ve manyetik momentlerinin değerlerinin büyüdüğü net bir şekilde görülmektedir.

Fe(3d) NAO'ları ile yüksek hibridizasyona sahip ev sahibi orbitallerinin elektron sayıları $\langle n_m \rangle$ ve manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele göre değişimi Şekil 5.44 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Bu grafiklerde gösterilen ev sahibi orbitalleri öz enerji seviyelerinde yaklaşık olarak 1 elektrona sahiptirler. Manyetik momentleri de öz enerji seviyelerinde en yüksek değere sahiptir. $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ değerleri orbitallerin elektron sayılarının 1'in üzerine çıkmasıyla azalmaya başlamış ve tam dolu oldukları $\mu \approx -1$ eV'de manyetik momentlerini kaybetmişlerdir.

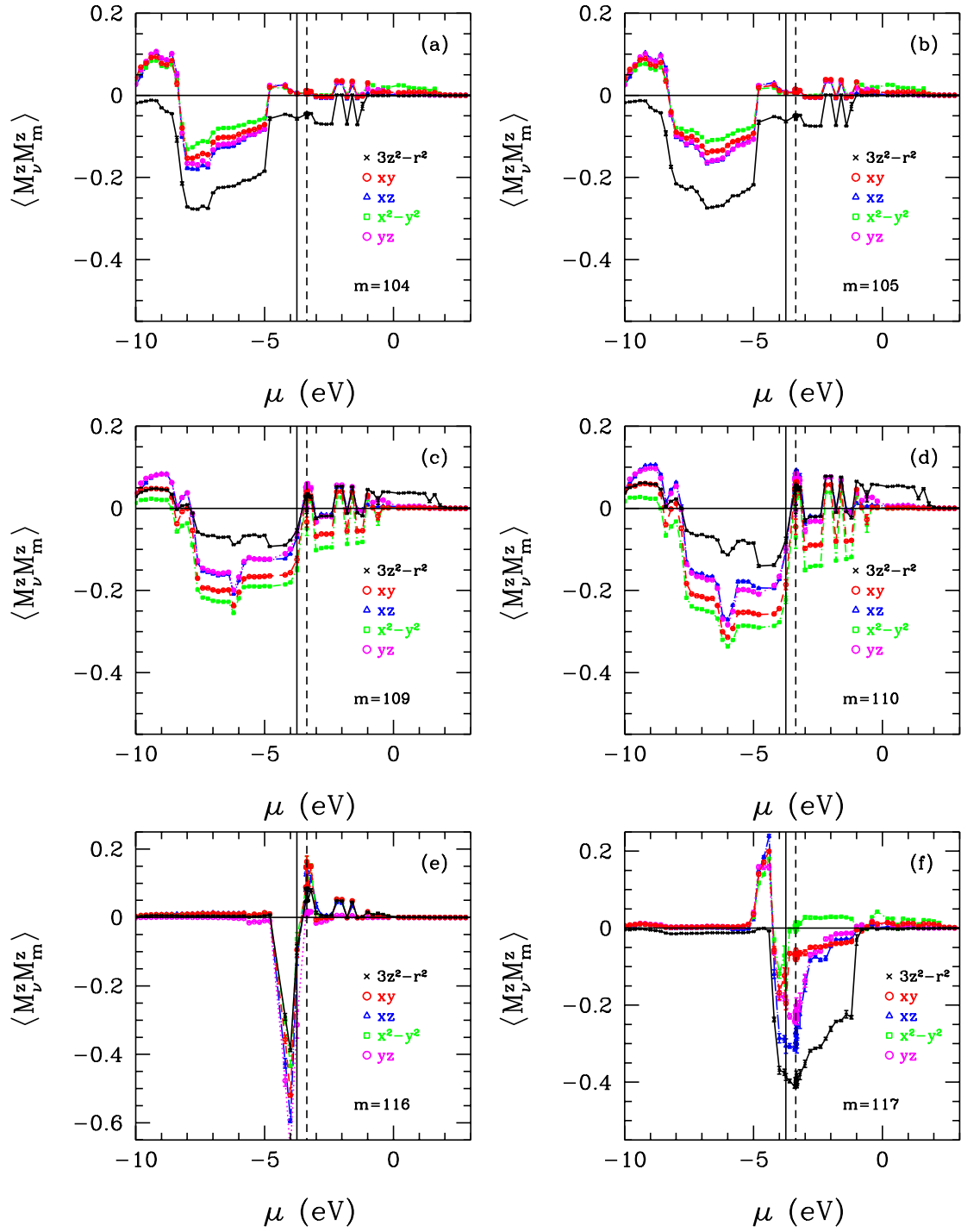
Şekil 5.45(a-f), Fe(3d _{ν}) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasındaki korelasyon fonksiyonunu $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ göstermektedir. $J = 0.9$ eV'deki korelasyonlardan farklı olarak $J = 1.1$ eV'de $m = 109$ ve 110 'ncü ev sahibi orbitallerinin safsızlık bağıl durumları HOMO seviyesinin altındadır. HOMO seviyesinin üzerinde



Şekil 5.43: (a) Oksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = -3.36$ eV için gösterimidir. (b) Oksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = -3.36$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν Fe(3d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV değerleri için yapılmıştır.



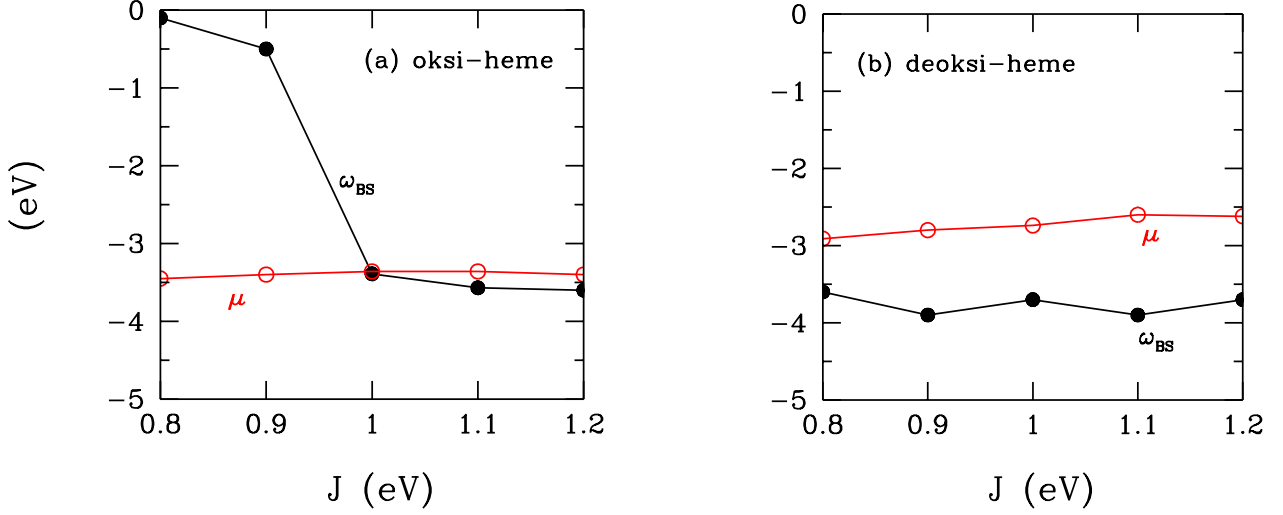
Şekil 5.44: (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentini karesinin kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.



Şekil 5.45: m 'nci ev sahibi orbital ile $\text{Fe}(3d_\nu)$ NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 104$, (b) 105 , (c) 109 , (d) 110 , (e) 116 ve (f) 117 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1.1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

de bu orbitaller için antiferromanyetik korelasyonlar azalmıştır. Bu da oksî-heme molekülünde J 'nin 1.1 eV değerine çıkarılmasıyla ev sahibi ile 3d orbitalleri arasındaki antiferromanyetik korelasyonların zayıfladığını göstermektedir. 3d orbitalleri arasında görülen Hund etkileşimlerinden kaynaklı ferromanyetik korelasyonlar böylece azalmaz ve molekül yüksek-spin durumuna geçer. Bu da oksî-heme molekülünde J değerinin artırılmasıyla safsızlık bağıl durumlarının boş durumdan dolu duruma geçtiğini göstermektedir.

5.4.3 Deoksi-heme ve oksî-heme molekülleri için Hund etkileşmesinin safsızlık bağıl durumlarına olan etkisi



Şekil 5.46: (a) Oksî-heme ve (b) deoksi-heme moleküllerinde safsızlık bağıl durum (impurity bound state) enerjisi ω_{BS} 'nin Hund etkileşmesi J 'ye göre değişimi. Bu sonuçlar, $Fe(3d_{xy})$ orbitali için verilmiştir, benzer sonuçlar $Fe(3d_{x^2-y^2})$ orbitali için de bulunmuştur. Burada ayrıca, elektron sayısını belirlemek için kullanılan kimyasal potansiyel μ 'nün J ile değişimi de gösterilmektedir.

Heme moleküllerinde bulunan demir atomu için J 'nin deneysel olarak bilinen değeri 0.9 eV'dir. Şekil 5.46'dan görüleceği üzere gerçekçi J değeri için oksî-heme molekülünde safsızlık-bağıl-hali enerjisi kimyasal potansiyel μ 'nün üstündedir, deoksi-heme molekülünde ise μ 'nün altındadır. Dolayısıyla, oksî-heme'de safsızlık bağıl durumu elektronlarla dolu değildir, deoksi-heme'de ise elektronlarla doludur. Önerdiğimiz mekanizmaya göre bağıl durum elektronlarla dolu değil ise, Fe ile ev sahibi spinler arasında kuvvetli antiferromanyetik korelasyonlar bulunuyor ve bu da Fe orbitalleri arasındaki ferromanyetik korelasyonlara sebep olan Hund etkileşmesini zayıflatıyor. Böylece, molekül düşük-spin haline geçiyor. Önerdiğimiz mekanizmaya göre, safsızlık bağıl durumunun elektronlarla dolu veya boş olması, molekülün manyetik özelliklerini belirliyor.

Bölüm 6

Hemoglobin molekülü için ortalama alan yaklaşımı sonuçları

Ortalama-alan yaklaşımı (MFA) teorisi moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerini incelemek için kullanılan yöntemlerden biridir. Fakat bu yöntem ile tam çözümler elde edilememektedir.

Bu projede, MFA hesapları hemoglobin molekülü için yapılmış DFT+QMC hesaplarının kontrolü için yapılmıştır. Bu yöntem $J \geq 1.3$ eV için çözüm bulabilmişken $J < 1.3$ eV değerleri için çözüm bulamamıştır. Fe atomu içeren moleküller için $J \approx 0.9$ eV en gerçekçi değerdir. Fakat MFA ile bu J değerinde sonuç elde edilememiştir. Bu da bize MFA'nın hemoglobin için doğru bir yöntem olmadığını ve QMC gibi tam çözümlerin elde edildiği yöntemlerin kullanılması gerektiğini göstermiştir.

6.1 Hund etkileşim terimi içeren çok-orbitalli Anderson modeli için ortalama alan yaklaşımı teorisi

Haldane-Anderson model Hamiltonyenimize orbitaller arası Coulomb etkileşim terimleri ile birlikte Hund etkileşmesi terimlerini ekleyerek aşağıdaki denklem ile Hamiltonyenimizi tekrar tanımlıyoruz.

$$H = \sum_{m\sigma} (\epsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{\nu\sigma} (\tilde{\epsilon}_{d\nu} - \mu) d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + \sum_{m\nu\sigma} (V_{\nu m} d_{\nu\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + V_{\nu m}^* c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma}) + \sum_{\nu} U n_{\nu\uparrow} n_{\nu\downarrow} + \sum_{\nu > \nu', \sigma} (U' n_{\nu\sigma} n_{\nu', -\sigma} + (U' - J) n_{\nu\sigma} n_{\nu'\sigma}) \quad (6.1)$$

Hamiltonyenimize eklediğimiz U' terimi farklı d orbitallerinde bulunan ve farklı spinlere sahip elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimlerini, $U' - J$ terimi ise farklı d orbitallerinde bulunan ve aynı spinlere sahip elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimlerini göstermektedir.

Bu modelin fiziğini daha iyi anlamak için ortalama-alan yaklaşımını kullandık. Bu bölümde ortalama-alan teorisinin U , U' ve $U' - J$ terimleri için Hamiltonyenin içinde nasıl kullanıldığı anlatılıyor.

Ortalama-alan teorisinde, Haldane-Anderson Hamiltonyenimizin U teriminde bulunan $n_{\nu\uparrow}$ ve $n_{\nu\downarrow}$ safsızlık atomunun elektron sayılarının aşağıdaki gibi tanımlandık.

$$n_{\nu\uparrow} = \frac{1}{2}(n_{\nu} + m_{\nu}), \quad n_{\nu\downarrow} = \frac{1}{2}(n_{\nu} - m_{\nu}) \quad (6.2)$$

Burada, m_ν her bir safsızlık atomundaki manyetizasyonu $m_\nu = n_{\nu\uparrow} - n_{\nu\downarrow}$ ve n_ν ise her bir safsızlık atomunun elektron yoğunluğunu $n_\nu = n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}$ gösterir. Ortalama-alan yaklaşımında safsızlık atomunun elektron sayıları

$$n_{\nu\sigma} = \langle n_{\nu\sigma} \rangle + (n_{\nu\sigma} - \langle n_{\nu\sigma} \rangle) \quad (6.3)$$

yeniden ifade edilir. Burada kullandığımız yaklaşıma göre $n_{\nu\sigma} - \langle n_{\nu\sigma} \rangle$ değeri, $n_{\nu\sigma}$ değerinden çok küçüktür. Bu yüzden $n_{\nu\sigma}n_{\nu',-\sigma}$ ifadesini yaklaşık olarak

$$n_{\nu\sigma}n_{\nu',-\sigma} \cong n_{\nu\sigma}\langle n_{\nu',-\sigma} \rangle + n_{\nu',-\sigma}\langle n_{\nu\sigma} \rangle - \langle n_{\nu\sigma} \rangle\langle n_{\nu',-\sigma} \rangle \quad (6.4)$$

bu şekilde ifade edebiliriz. Bu ilişkiyi U , U' ve $U' - J$ terimleri için kullanıyoruz ve Haldane-Anderson Hamiltonyenimiz ortalama-alan yaklaşımı ile

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{m\sigma} (\varepsilon_m - \mu) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \sum_{\nu\sigma} (\tilde{\varepsilon}_{d\nu} - \mu) d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} + \sum_{m\nu\sigma} (V_{\nu m} d_{\nu\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + V_{\nu m}^* c_{m\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma}) \\ & + \sum_{\nu} (U n_{\nu\uparrow} \langle n_{\nu\downarrow} \rangle + U n_{\nu\downarrow} \langle n_{\nu\uparrow} \rangle - U \langle n_{\nu\uparrow} \rangle \langle n_{\nu\downarrow} \rangle) \\ & + \sum_{\nu > \nu'} \sum_{\sigma} U' (n_{\nu\sigma} \langle n_{\nu',-\sigma} \rangle + n_{\nu',-\sigma} \langle n_{\nu\sigma} \rangle - \langle n_{\nu\sigma} \rangle \langle n_{\nu',-\sigma} \rangle) \\ & + \sum_{\nu > \nu'} \sum_{\sigma} (U' - J) (n_{\nu\sigma} \langle n_{\nu'\sigma} \rangle + n_{\nu'\sigma} \langle n_{\nu\sigma} \rangle - \langle n_{\nu\sigma} \rangle \langle n_{\nu'\sigma} \rangle) \end{aligned} \quad (6.5)$$

böyle ifade edilir.

Ortalama-alan yaklaşımından gelen katkıları çözebilmek için Feynman diyagramını kullanıyoruz. Bu diyagramı ev-sahibi ve safsızlık atomları cinsinden çizip Green fonksiyonları ile öz-uyumlu olarak çözüyoruz. Safsızlık atomunun 3d orbitalleri için sanal-zamana bağlı Matsubara Green fonksiyonu

$$G_{\nu\nu'}^\sigma(\tau) = -\langle T_\tau d_{\nu\sigma}(\tau) d_{\nu'\sigma}^\dagger(0) \rangle \quad (6.6)$$

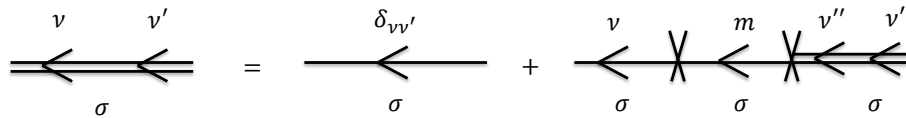
bu şekilde tanımlanır. Fourier dönüşümü ile Matsubara frekansı uzayı cinsinden safsızlık 3d orbitallerin Green fonksiyonu

$$G_{\nu\nu'}^\sigma(i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} G_{\nu\nu'}^\sigma(\tau) \quad (6.7)$$

bu şekildedir. Safsızlık atomunun öz-uyumluluk koşulunu sağlayan Green fonksiyonu

$$G_{\nu\nu}^\sigma(\tau = 0^-) = T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n 0^-} G_{\nu\nu}^\sigma(i\omega_n) = \langle d_{\nu\sigma}^\dagger d_{\nu\sigma} \rangle = \langle n_{\nu\sigma} \rangle \quad (6.8)$$

bu şekildedir. Bu denklemden, $\omega_n = (2n+1)\pi T$ Matsubara frekansdır ve T sıcaklıktır. Safsızlık atomunun elektron sayılarını veren $n_{\nu\sigma}$ terimini çözebilmek için aşağıdaki Feynman diyagramını kullanıyoruz. Bu



Feynman diyagramında, tek çizgiler safsızlık atomu $G_{\nu}^{0\sigma}$ ve ev-sahibi G_m^0 Green fonksiyonları olarak tanımlanırken, çift çizgiler ise farklı d orbitallerin Green fonksiyonları $G_{\nu\nu'}^\sigma$ ve $G_{\nu''\nu'}^\sigma$ olarak tanımlanır.

Çapraz terimler, ev-sahibi ve safsızlık atomu arasındaki hibridizasyon matris elemanlarını belirtir. Bu diyagramın Green fonksiyonları cinsinden ifadesi

$$G_{\nu\nu'}^{\sigma}(i\omega_n) = \delta_{\nu\nu'} G_{\nu}^{0\sigma}(i\omega_n) + G_{\nu}^{0\sigma}(i\omega_n) \sum_m V_{\nu m} G_m^0(i\omega_n) \sum_{\nu''} V_{m\nu''} G_{\nu''\nu'}^{\sigma}(i\omega_n) \quad (6.9)$$

böyledir. Bu denklemin çözümü

$$G_{\nu\nu'}^{\sigma}(i\omega_n) = \left[\left(\tilde{Z}^{\sigma}(i\omega_n) \right)^{-1} \right]_{\nu'\nu} G_{\nu}^{0\sigma}(i\omega_n) \quad (6.10)$$

böyledir. Burada, $(\tilde{Z}^{\sigma})_{\nu\nu''}$ matrisinin tanımı

$$\left(\tilde{Z}^{\sigma}(i\omega_n) \right)_{\nu\nu''} = \delta_{\nu\nu''} - G_{\nu}^{0\sigma}(i\omega_n) F_{\nu\nu''}(i\omega_n) \quad (6.11)$$

bu şekildedir. Bu denklemde safsızlık Green fonksiyonunu $G_{\nu}^{0\sigma}(i\omega_n)$,

$$G_{\nu}^{0\sigma}(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - (\tilde{\varepsilon}_{d\nu} - \mu + W_{\nu\sigma})} \quad (6.12)$$

bu denklemde $W_{\nu\sigma}$ terimi,

$$W_{\nu\sigma} = U \langle n_{\nu-\sigma} \rangle + \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^5 \left[U' \langle n_{\nu'-\sigma} \rangle + (U' - J) \langle n_{\nu'\sigma} \rangle \right] \quad (6.13)$$

ve öz-enerji terimi olan $F_{\nu\nu''}(i\omega_n)$,

$$F_{\nu\nu''}(i\omega_n) = \sum_m \frac{V_{\nu m} V_{\nu'' m}}{i\omega_n - (\varepsilon_m - \mu)} \quad (6.14)$$

bu şekilde tanımlanır. Böylece, safsızlık atomunun elektron sayılarını öz-uyumluluk koşulu ile çözebiliriz. $\langle n_{\nu\sigma} \rangle$ terimini ortalama-alan yaklaşımıyla tanımlayıp, tekrarlama metodu ile denklemdeki safsızlık atomunun elektron sayısını veren $\langle n_{\nu\sigma} \rangle$ köklerini buluyoruz. $\langle n_{\nu\sigma} \rangle$ köklerinin x 'ler cinsinden ifadelerinde d orbitalinin sayısını gösteren ν değeri ve σ değeri \uparrow ve \downarrow spindir, ve $(n_{\nu=1:5,\uparrow} = x_1, x_3, x_5, x_7, x_9; n_{\nu=1:5,\downarrow} = x_2, x_4, x_6, x_8, x_{10})$ bu şekilde ifade edilir. Bu metodun tanımı, tahmini olarak belirlemiş olduğumuz giriş köklerini kullanarak denklemden elde ettiğimiz köklerle

$$d^2 = \sum_{i=1}^{10} \left(x_i^{giris} - x_i^{sonuc} \right)^2 \quad (6.15)$$

bu şekilde işlem yapıp, denklemdeki d değerinin 10^{-12} 'den küçük olma koşulunu sağlamasıyla elde edilen x_i^{sonuc} safsızlık atomunun elektron sayısını vermektedir.

6.2 Hemoglobin molekülü için ortalama-alan teorisini kullanarak elde edilmiş sayısal sonuçlar

Bu kısımda, hemoglobin molekülleri için ortalama-alan teorisi ile elde edilen sonuçları göstereceğiz.

Hemoglobin molekülleri için $J = 1.3$ eV ve $U = 4$ eV değerlerini kullanarak ortalama-alan teorisi ile çözüm bulabildik. Daha düşük J değerleri için ortalama-alan teorisi programı çözüm bulamıyor. Fakat $J = 1.3$ eV için hem deoksi-heme hem de oksiheme moleküllerinde safsızlık bağlı durumların olduğu görülmektedir.

6.2.1 Deoksi-heme molekülü için ortalama-alan teorisi sonuçları

Deoksi-heme molekülü için ortalama-alan teorisi ile elde edilen safsızlık atomunun elektron sayısı $n_{\nu} = n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}$, safsızlık atomunun manyetik momentin karesi $(M_{\nu}^z)^2$ ve safsızlık atomunun toplam manyetik momentin karesi $(M_T^z)^2$ kimyasal potansiyele (μ) göre değişimleri gösterilmiştir. Safsızlık atomunun manyetik momentini $M_{\nu}^z = n_{\nu\uparrow} - n_{\nu\downarrow}$ ve safsızlık atomunun toplam manyetik momentini $M_T^z = \sum_{\nu,\nu'} M_{\nu}^z M_{\nu'}^z$ bu denklem ile elde edilmiştir. Buradaki hesaplamalar ortalama-alan teorisi programı ile denklem (6.15)'deki d değerinin 10^{-12} den küçük olma koşulunu sağlamasıyla elde edilmiştir.

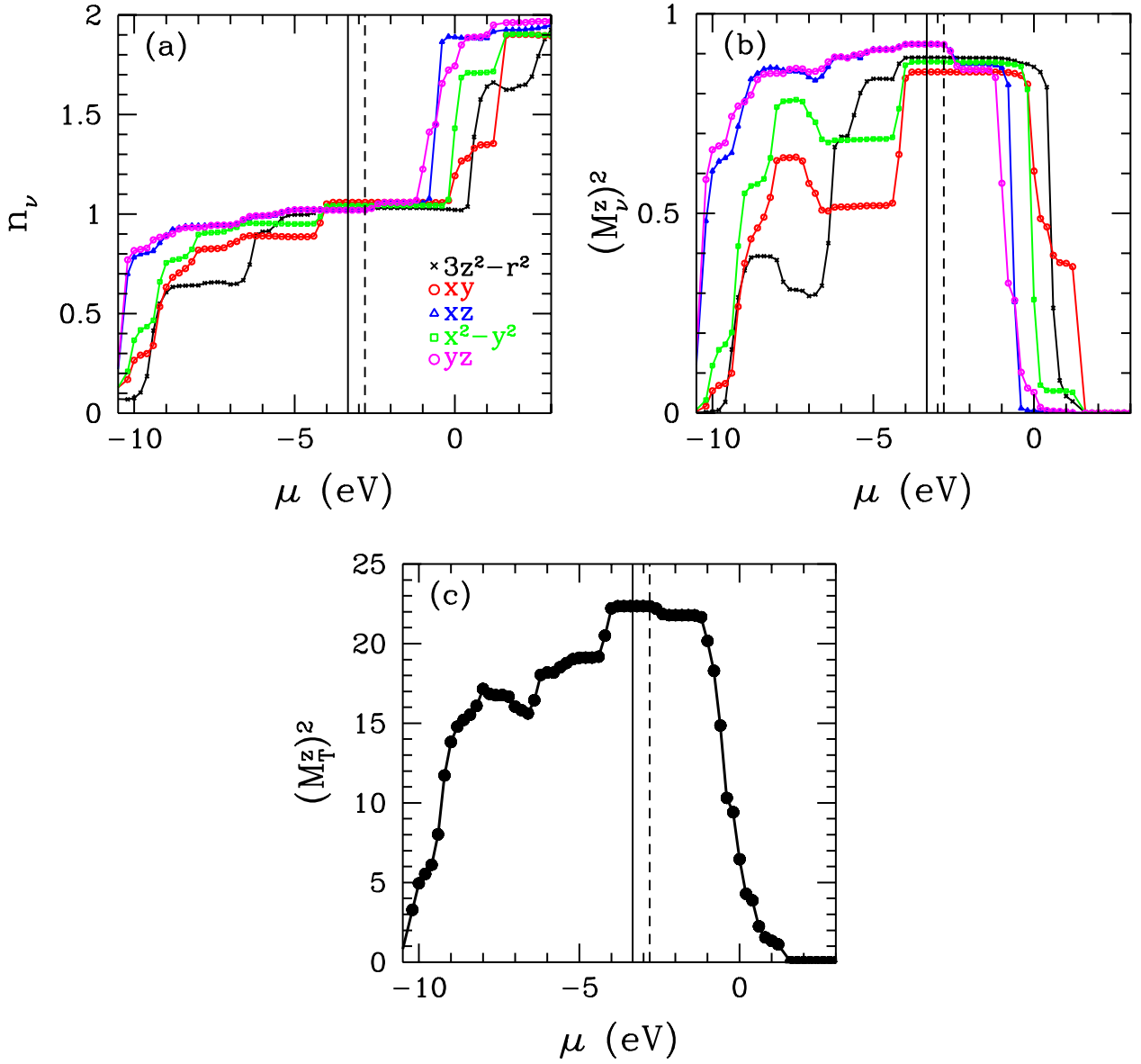
Şekil (6.1, 6.2 ve 6.3)'lerde deoksi-heme molekülü için $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 K için ortalama-alan teorisi sonuçları gösterilmiştir.

Şekil 6.1(a)'da $Fe(3d_{xz})$ ve $Fe(3d_{yz})$ orbitallerinin elektron sayıları $\mu = -5.5$ eV'de ve $Fe(3d_{3z^2-r^2})$, $Fe(3d_{xy})$ ve $Fe(3d_{x^2-y^2})$ orbitallerinin elektron sayıları ise $\mu = -4$ eV'de 1'e eşittir. $Fe(3d)$ orbitalleri $\mu = 3$ eV'de tam dolu duruma geçmiştir. $Fe(3d_{3z^2-r^2})$, $Fe(3d_{xy})$ ve $Fe(3d_{x^2-y^2})$ orbitallerinin elektron sayısı $\mu = -4$ eV civarında ani bir artış olmuştur. $Fe(3d)$ orbitallerin HOMO seviyesinin altında olan $\mu = -4$ eV'den $\mu = 0$ eV'ye kadar değişim olmamıştır. HOMO seviyesinin altında $\mu = -4$ eV civarında $Fe(3d_{3z^2-r^2})$, $Fe(3d_{xy})$ ve $Fe(3d_{x^2-y^2})$ orbitalleri için safsızlık bağıl durum olduğu gözlenmiştir.

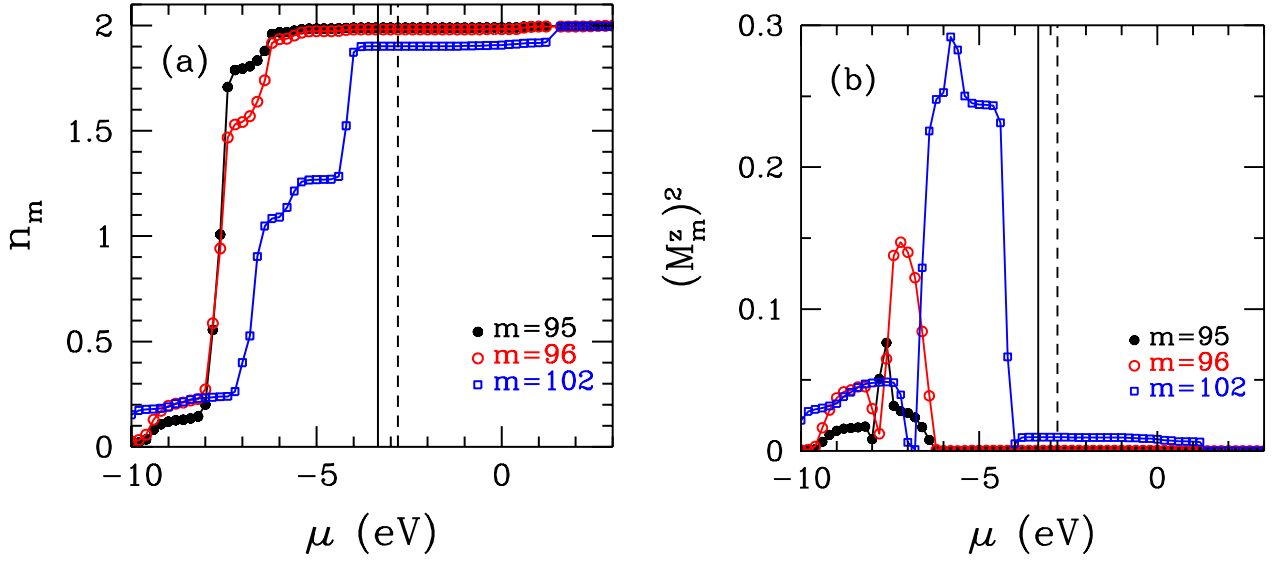
Şekil 6.1(b)'de safsızlık atomunun manyetik momentin karesi kimyasal potansiyele göre değişimi gösterilmiştir. Burada, $Fe(3d_{xz})$ ve $Fe(3d_{yz})$ orbitallerinin manyetik momentleri $\mu = -2.9$ eV'ye kadar küçük değişimler olmuştur. Bu orbitallerin $\mu = -1$ eV'den sonra elektron sayıları 1'in üzerine çıkmasıyla manyetik momentlerinde hızlı bir azalma olmuştur. $\mu = 1.5$ eV'den sonra bu orbitaller tam dolu olduğu için manyetik momentleri 0'a düşmüştür. $\mu = -4$ eV civarında $Fe(3d_{3z^2-r^2})$, $Fe(3d_{xy})$ ve $Fe(3d_{x^2-y^2})$ orbitalleri elektron sayılarının ani artmasıyla manyetik momentlerinde de artış gözlenmiştir. HOMO seviyesinin altında $\mu = -4$ eV civarında $Fe(3d_{3z^2-r^2})$, $Fe(3d_{xy})$ ve $Fe(3d_{x^2-y^2})$ orbitalleri için safsızlık bağıl durumların olduğu gözlenmiştir.

Şekil 6.1(c)'de safsızlık atomunun toplam manyetik momentin karesi kimyasal potansiyele göre değişimi gösterilmiştir. $Fe(3d)$ orbitallerin elektron sayılarının yarı dolu olmasıyla toplam manyetik momentin artışına, tam dolu olmasıyla da düşüşüne neden olmaktadır. Şekil 6.2'de (a) ve (b) sırasıyla $m = 95$, 96 ve 102'nci ev sahibi orbitallerinin elektron sayısının n_m kimyasal potansiyele göre değişimi ve aynı ev sahibi orbitallerin manyetik momentin karesinin $(M_m^z)^2$ kimyasal potansiyele göre değişimi gösterilmiştir. $m = 95$ ve 96 ev sahibi orbitallerinin enerji seviyeleri yaklaşık $\mu \approx -7.6$ eV ve -7.5 eV'lerde elektron sayıları 1'dir ve -6.2 eV enerji seviyesinde tam dolu hale geçmişlerdir. Bu ev sahibi orbitallerin -6.2 eV enerji seviyesinde tam dolu gelince manyetik momentleri 0'a düşmüştür. $m = 102$ ev sahibi orbitalin öz enerji seviyesi -6.4 eV'dir ve elektron sayısı 1'dir. Bu ev sahibi orbitalin 1.6 eV öz enerji değerinde tam dolu hale geçmiştir. $m = 102$ ev sahibi orbitalinin -4 eV ile 1.6 eV öz enerji seviyeleri arasında tam dolu olmadığı için hala az da olsa manyetik momente sahiptir. Şekil 6.3 (a)-(c), $m = 95$, 96 ve 102'nci ev sahibi orbitallerinin $Fe(3d)$ orbitalleri ile arasındaki korelasyon fonksiyonunun $M_{\nu}^z M_m^z$ kimyasal potansiyele göre grafikleri gösterilmiştir. $m = 95$ ve 96 ev sahibi orbitaller için yaklaşık $\mu \approx -6$ eV'de antiferromanyetik korelasyonlar bitmiştir. $m = 102$ ev sahibi orbital için ise -4 eV'de antiferromanyetik korelasyonlar yok olmuştur.

Sonuç olarak, deoksi-heme molekülü için $m = 95$, 96'nci ev sahibi orbitallerin $\mu = -6$ eV'de ve $m = 102$ ev sahibi orbitalin $\mu = -4$ eV'de antiferromanyetik korelasyonların bittiği yerlerde Şekil 6.1 (a) ve (b)'de $Fe(3d)$ orbitalleri elektron sayılarının ve manyetik momentlerinin bu değerlerdeki ani artışlara denk gelmektedir. Bu $\mu = -6$ eV ve -4 eV'lerde safsızlık bağıl durumların olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.1: Deoksi-heme molekülü için ortalama-alan yaklaşımı sonuçları. Bu sonuçlar $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 Kelvin (K) parametrelerle elde edilmiştir. (a) Safsızlık atomu olan Fe(3d) orbitalleri elektron sayılarının kimyasal potansiyele göre sonucu. (b) Fe(3d) orbitallerin manyetik momentin karesi ile kimyasal potansiyele göre sonucu. (c) Toplam manyetik momentin karesi kimyasal potansiyele göre sonucu. Bu grafiklerde d değeri yaklaşık olarak 10^{-12} 'den küçük olma koşulunu sağlamasıyla elde edilmiştir. Dikey siyah çizgi en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) seviyesini, dikey kesikli siyah çizgi en düşük boş moleküler orbital (LUMO) seviyesini göstermektedir.



Şekil 6.2: Deoksi-heme molekülü için (a) m 'inci ev sahibi orbitalin elektron sayısının n_m kimyasal potansiyele göre grafiği. (b) m 'inci ev sahibi orbitalin manyetik momentin karesinin $(M_m^z)^2$ kimyasal potansiyele göre grafiği. Bu sonuçlar ortalama-alan yaklaşımı ile bulunmuştur. Bu hesaplarda $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 K parametreler kullanılmıştır. Dikey siyah çizgi ve dikey kesikli siyah çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

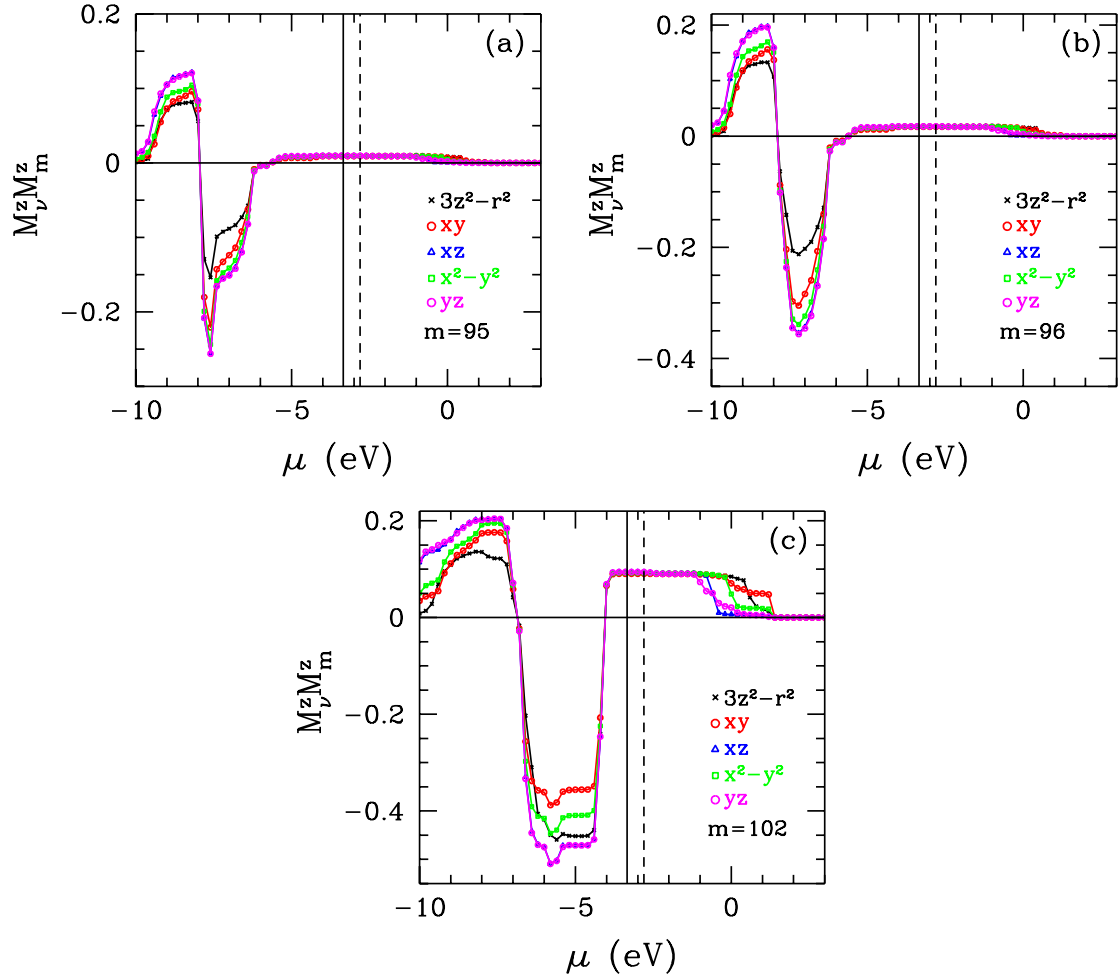
6.2.2 Oksi-heme molekülü için ortalama-alan teorisi sonuçları

Oksi-heme molekülü için ortalama-alan teorisi ile elde edilen safsızlık atomunun elektron sayısı $n_\nu = n_{\nu\uparrow} + n_{\nu\downarrow}$, safsızlık atomunun manyetik momentin karesi $(M_\nu^z)^2$ ve safsızlık atomunun toplam manyetik momentin karesi $(M_T^z)^2$ kimyasal potansiyele (μ) göre değişimleri gösterilmiştir. Safsızlık atomunun manyetik momentini $M_\nu^z = n_{\nu\uparrow} - n_{\nu\downarrow}$ ve safsızlık atomunun toplam manyetik momentini $M_T^z = \sum_{\nu,\nu'} M_\nu^z M_{\nu'}^z$ bu denklem ile elde edilmiştir. Buradaki hesaplamalar ortalama-alan teorisi programı ile denklem (6.15)'deki d değerinin 10^{-12} den küçük olma koşulunu sağlamasıyla elde edilmiştir.

Şekil (6.4)'de oksi-heme molekülü için $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 K için ortalama-alan teorisi sonuçları gösterilmiştir.

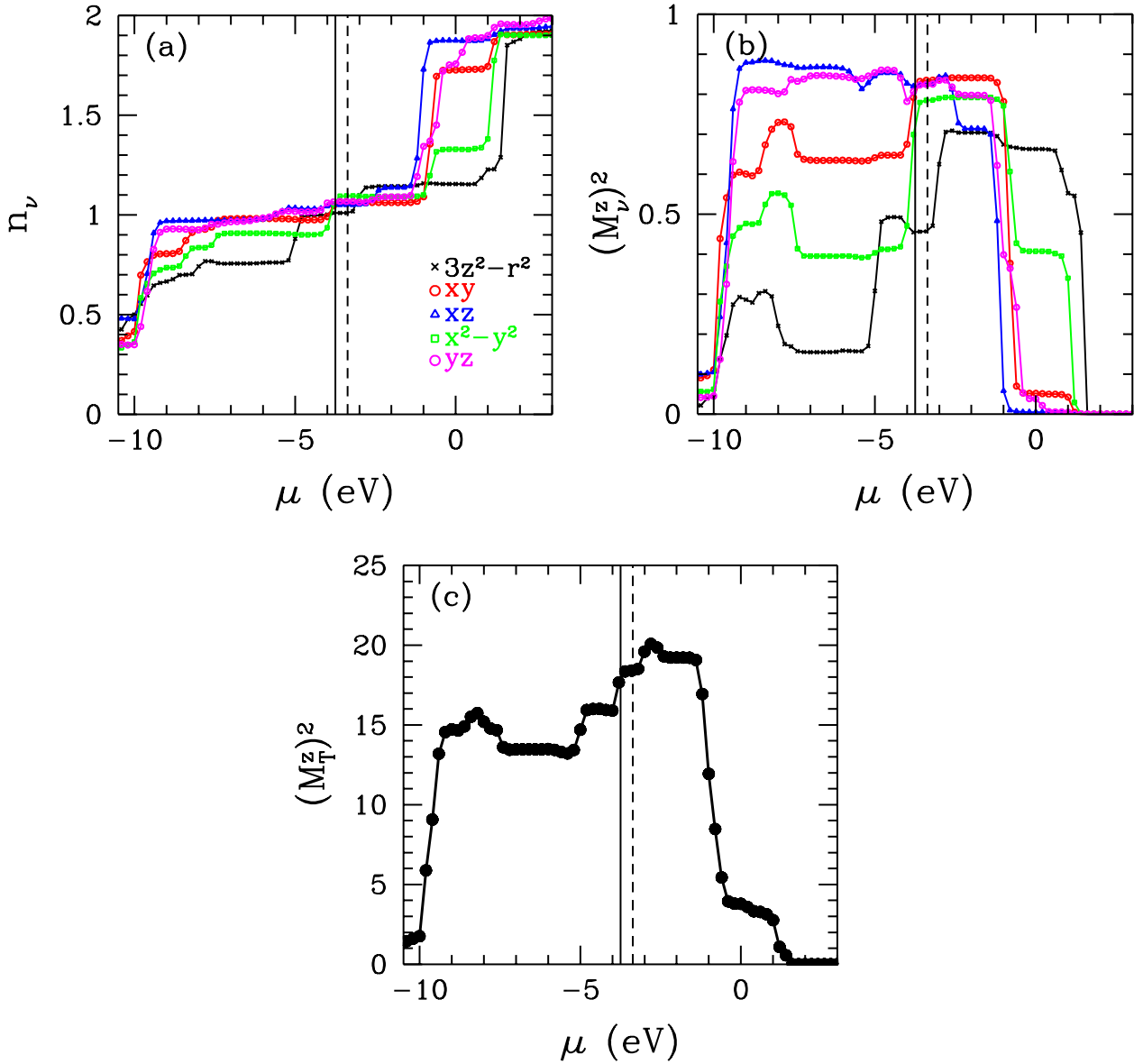
Şekil 6.4(a)'da, $\text{Fe}(3d_{xz})$ ve $\text{Fe}(3d_{yz})$ orbitallerinin elektron sayıları $\mu = -5.6$ eV'de ve $\text{Fe}(3d_{3z^2-r^2})$, $\text{Fe}(3d_{xy})$ ve $\text{Fe}(3d_{x^2-y^2})$ orbitallerinin elektron sayıları ise $\mu = -4$ eV'de 1'e eşittir. $\text{Fe}(3d)$ orbitalleri $\mu = 2$ eV'de tam dolu duruma geçmiştir. $\text{Fe}(3d_{3z^2-r^2})$ orbitalinin elektron sayısı $\mu = -5$ eV'de ani bir artış olmuştur. $\text{Fe}(3d)$ orbitallerin dikey siyah çizgi en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) seviyesinden $\mu = 1$ eV'ye kadar değişim olmamıştır. $\mu = -4$ eV civarında $\text{Fe}(3d_{x^2-y^2})$ ve $\text{Fe}(3d_{xy})$ orbitalleri için safsızlık bağıl durum olduğu gözlenmiştir.

Şekil 6.4(b)'de safsızlık atomunun manyetik momentin karesi kimyasal potansiyele göre değişimi gösterilmiştir. Burada, $\text{Fe}(3d_{xz})$ ve $\text{Fe}(3d_{yz})$ orbitallerinin manyetik momentleri $\mu = -2.5$ eV'ye kadar küçük değişimler olmuştur. Bu orbitallerin $\mu = -1$ eV'den sonra elektron sayıları 1'in üzerine çıkmasıyla manyetik momentlerinde hızlı bir azalma olmuştur. $\mu = 1.8$ eV'den sonra bu orbitaller tam dolu olduğu için manyetik momentleri 0'a düşmüştür. $\mu = -4$ eV civarında $\text{Fe}(3d_{x^2-y^2})$ ve $\text{Fe}(3d_{xy})$ orbitalleri elektron sayılarının ani artmasıyla manyetik momentlerinde de artış gözlenmiştir. Enerji aralığında $\text{Fe}(3d_{x^2-y^2})$ ve $\text{Fe}(3d_{xy})$ orbitalleri için safsızlık bağıl durumların olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.3: Deoksi-heme molekülü için (a) $m = 95$, (b) 96 ve (c) 102'nci ev sahibi orbitallerinin Fe(3d) orbitalleri ile arasındaki korelasyon fonksiyonunun $M_\nu^z M_m^z$ kimyasal potansiyele göre grafikleri gösterilmiştir. Bu sonuçlar ortalama-alan yaklaşımı ile bulunmuştur. Bu hesaplarda $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 K parametreler kullanılmıştır. Dikey siyah çizgi ve dikey kesikli siyah çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

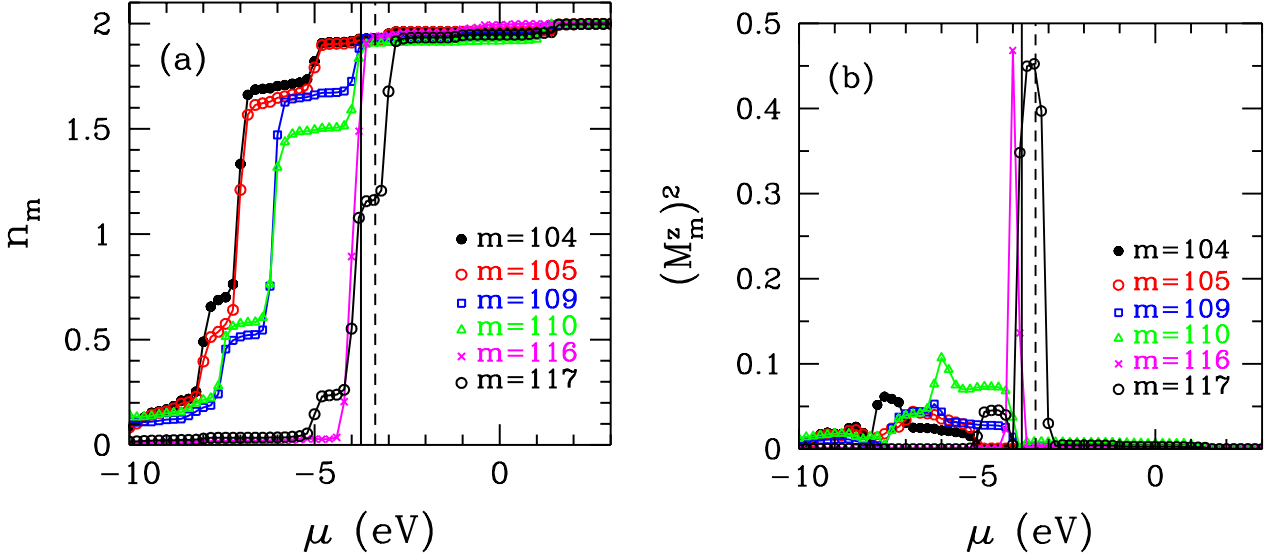
Şekil 6.4(c)'de safsızlık atomunun toplam manyetik momentin karesi kimyasal potansiyele göre değişimi gösterilmiştir. Fe(3d) orbitallerin elektron sayılarının yarı dolu olmasıyla toplam manyetik momentin artışı, tam dolu olmasıyla da düşüşüne neden olmaktadır. Şekil 6.5'de (a) ve (b) sırasıyla $m = 104, 105$,



Şekil 6.4: Oksi-heme molekülü için ortalama-alan yaklaşımı sonuçları. Bu sonuçlar $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 Kelvin (K) parametrelerle elde edilmiştir. (a) Safsızlık atomu olan Fe(3d) orbitalleri elektron sayılarının kimyasal potansiyele göre sonucu. (b) Fe(3d) orbitallerin manyetik momentin karesi ile kimyasal potansiyele göre sonucu. (c) Toplam manyetik momentin karesi kimyasal potansiyele göre sonucu. Bu grafiklerde d değeri yaklaşık olarak 10^{-12} 'den küçük olma koşulunu sağlamasıyla elde edilmiştir. Dikey siyah çizgi en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) seviyesini, dikey kesikli siyah çizgi en düşük boş moleküler orbital (LUMO) seviyesini göstermektedir.

109, 110, 116 ve 117'nci ev sahibi orbitallerinin elektron sayısının n_m kimyasal potansiyele göre değişimi ve aynı ev sahibi orbitallerin manyetik momentin karesinin $(M_m^z)^2$ kimyasal potansiyele göre değişimi

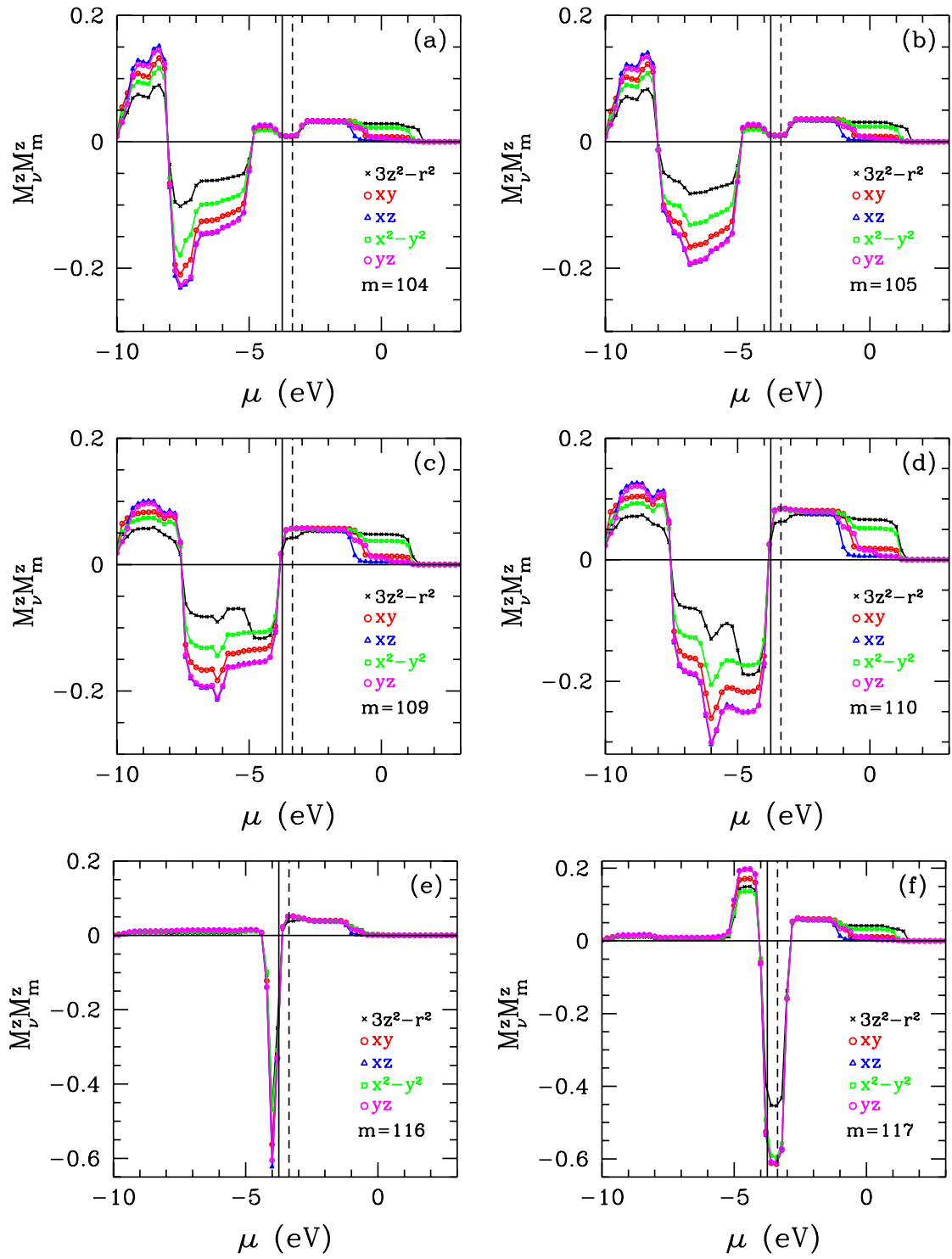
gösterilmiştir. $m = 104$ ve 105 ev sahibi orbitallerinin enerji seviyeleri yaklaşık -7.1 eV 'de elektron sayıları 1'dir ve -5 eV enerji seviyesinde tam dolu hale gelmişlerdir. $m = 109$ ve 110 ev sahibi orbitallerinin enerji seviyeleri yaklaşık -6.1 eV 'de elektron sayıları 1'dir ve -4 eV enerji seviyesinde tam dolu hale geçmişlerdir. $m = 116$ ve 117 ev sahibi orbitallerinin enerji seviyeleri HOMO seviyesinin altında ve yakın yaklaşık -3.95 eV 'de elektron sayıları 1'dir ve sırasıyla -3.6 eV ve -2.8 eV'de tam dolu hale geçmişlerdir. $m = 104$ ve 105 ev sahibi orbitallerinin -5 eV enerji seviyesinde tam dolu hale gelince manyetik momentleri 0'a düşmüştür. $m = 109$ ve 110 ev sahibi orbitallerinin -4 eV enerji seviyesinde tam dolu hale gelmesiyle manyetik momentleri 0'a düşmüştür. $m = 116$ ve 117 ev sahibi orbitallerin sırasıyla -3.6 eV ve -2.8 eV enerji seviyelerinde tam dolu gelince manyetik momentleri 0'a düşmüştür. $m = 116$ ve 117 ev sahibi orbitallerin sırasıyla -4 eV ve -3.4 eV enerji seviyelerinde en yüksek manyetik momente sahiptir. Şekil 6.6 (a)-(f), $m = 104, 105, 109, 110, 116$ ve 117 'nci ev sahibi orbitallerinin Fe(3d) orbitalleri ile



Şekil 6.5: Oksi-heme molekülü için (a) m 'inci ev sahibi orbitalin elektron sayısının n_m kimyasal potansiyele göre grafiği. (b) m 'inci ev sahibi orbitalin manyetik momentin karesinin $(M_m^z)^2$ kimyasal potansiyele göre grafiği. Bu sonuçlar ortalama-alan yaklaşımı ile bulunmuştur. Bu hesaplarda $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 K parametreler kullanılmıştır. Dikey siyah çizgi ve dikey kesikli siyah çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

arasındaki korelasyon fonksiyonunun $M_v^z M_m^z$ kimyasal potansiyele göre grafikleri gösterilmiştir. $m = 104$ ve 105 'inci ev sahibi orbitaller için yaklaşık $\mu = -5$ eV'de, $m = 109$ ve 110 'uncu ev sahibi orbitaller için yaklaşık $\mu = -4$ eV'de, ve $m = 116$ ve 117 'nci ev sahibi orbitalleri sırasıyla $\mu \approx -3.5$ eV ve $\mu \approx -3$ eV'de antiferromanyetik korelasyonlar bitmiştir.

Sonuç olarak, oksiheme molekülü için $m = 104$ ve 105 'inci ev sahibi orbitallerin $\mu = -5$ eV'de, $m = 109$ ve 110 'uncu ev sahibi orbitallerin $\mu = -4$ eV'de, ve $m = 116$ ve 117 'nci ev sahibi orbitallerin sırasıyla $\mu \approx -3.5$ eV ve $\mu \approx -3$ eV'de antiferromanyetik korelasyonların bittiği yerlerde Şekil 6.4 (a) ve (b)'de Fe(3d) orbitalleri elektron sayılarının ve manyetik momentlerinin bu değerlerdeki ani artışlara denk gelmektedir. Bu $\mu = -5$ eV, -4 eV, ≈ -3.5 eV ve ≈ -3 'lerde safsızlık bağıl durumların olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.6: Oksi-heme molekülü için (a) $m = 104$, (b) 105, (c) 109, (d) 110, (e) 116 ve (f) 117'nci ev sahibi orbitallerinin Fe(3d) orbitalleri ile arasındaki korelasyon fonksiyonunun $M_\nu^z M_m^z$ kimyasal potansiyele göre grafikleri gösterilmiştir. Bu sonuçlar ortalama-alan yaklaşımı ile bulunmuştur. Bu hesaplarda $J = 1.3$ eV, $U = 4$ eV ve sıcaklık 700 K parametreler kullanılmıştır. Dikey siyah çizgi ve dikey kesikli siyah çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

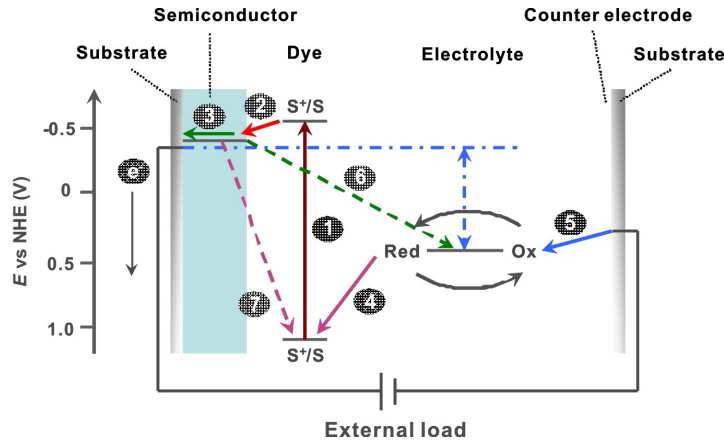
Bölüm 7

Ru atomu içeren boya molekülleri için sonuçlar

7.1 Ru atomu içeren güneş boyları

Boyaya duyarlı güneş pilleri boya molekülleri ile sentezlenmiş bir tür fotovoltaik güneş pilleridir. Bu tür güneş pilleri üretim maliyetinin çok düşük olmasıyla öne çıkar. Başlıca yapısı ışığa duyarlı bir anot ve elektrot arasında konumlandırılan bir yarıiletkenlerden oluşur. Günümüzde bu tür pillere Gratzel pili adı verilmiştir ve Brian O'Regan ve Micheal Gratzel (O'Regan, 1991) tarafından icat edilmiştir.

Boyaya duyarlı güneş pilleri, güneş ışığını soğuran bir boya molekülüyle kaplı, titanyum dioksit nanoparçacıklarından oluşan gözenekli bir katmanı içerir. Güneş ışığı geçirgen olan elektrottan geçip boya katmanına geldiğinde, elektronları uyarıp titanyum dioksit içeren katmana doğru elektrik akımını sağlar. Elektron akımı geçirgen elektroda doğru başladığında enerji yüklemesi gerçekleşir. Elektronlar arka tarafta bulunan metal elektrottan elektroliz kısmına doğru akarlar. Bu kısımda redoks tepkimeleriyle tekrardan boya molekülüne taşınırlar.



Şekil 7.1: Rutenyum atomu içeren boyaya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi

Boyaya duyarlı güneş pillerinde çeşitli boya molekülleri kullanılmaktadır. Kararlı ve verimli bir boya mo-

lekülü bulmak boyaya duyarlı güneş pillerinde karşılaşılan başlıca problemlerdendir. Rutenyum atomu içeren boya molekülleri enerji kazancı açısından oldukça verimli moleküllerdir. Elverişli fotoelektrokimyasal özellikleri ve oksitlenmiş durumlardaki yüksek kararlı yapısı pratik uygulamaları mümkün kılmaya başlamıştır. Kimyasal kararlılığı ve yarıiletken katılarla sağladığı kolay yük transferi özelliklerinin yanında geniş güneş ışığı soğurma ve toplama spektrumuyla, Rutenyum atomu içeren boya molekülleri güneş ışığını çeviren cihazlar için çok iyi bir seçim haline gelmiştir. Güneş ışığı soğurma spektrumu tüm görünür spektrumdan kızıl ötesi bölgeye kadar uzanmaktadır. Rutenyum içeren boya moleküllerinin uyarılmış durum yaşam süreleri de nispeten uzun olduğundan verimlilikleri oldukça yüksektir.

1991 yılında O'Regan Gratzel tarafından ilk olarak rapor edilen rutenyum atomu içeren boya molekülleri %7.1 verimliliğe sahipti. Fakat moleküler yapıları oldukça karışık ve üretimleri zordu. 1993 yılında Nazeeruddin (Nazeeruddin,1993) tarafından daha yüksek verimlilik ve daha basit bir moleküler yapıyla N3 molekülü yayınlandı. Bu molekül %10.3 verimlilikte ve merkezde bir rutenyum atomuna sahiptir.

2005 yılında Nazeeruddin tarafından N719 diye adlandırılan yeni bir boya molekülü yayınlandı (Nazeeruddin,2005). Bu yeni molekül N3 molekülüne benzerliğiyle beraber boyaya duyarlı güneş pillerinde %11 verimliliğe sahiptir. N719 molekülü iki tetra butilamin ve iki H⁺ karşıyonu içerir. N3 molekülü ise dört H⁺ karşıyonu içerir. Bu değişiklik gözenekli titanyum dioksit katmanında farklı ışık soğurma hızlarına yol açar. Bu hız farklı ise N719 molekülünün verimliliğini arttırır. Bu bölümde Ru atomu içeren N719 boya molekülü için yapılan DFT+QMC hesaplarının sonuçları sunulacaktır. Bu boya molekülü için oluşturulan Anderson Hamiltoniyeni'nin parametreleri DFT metodu ile elde edilmiştir. Oluşturulan etkin Anderson Hamiltoniyeni QMC metodu ile çözülmüştür.

Yapılan DFT+QMC hesapları safsızlık bağıl durumlarının Ru içeren N719 boya molekülünde de var olduğunu göstermektedir. Safsızlık bağıl durumlarının bu moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerini belirlemede de önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir.

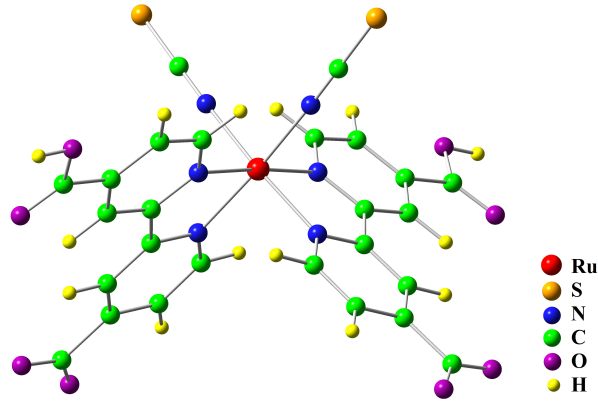
Şimdi N719 boya molekülü için elde edilen DFT ve DFT+QMC sonuçlarına detaylı bir şekilde bakalım.

7.2 Ru atomu içeren N719 boya molekülü için parametrelerin hesaplanması

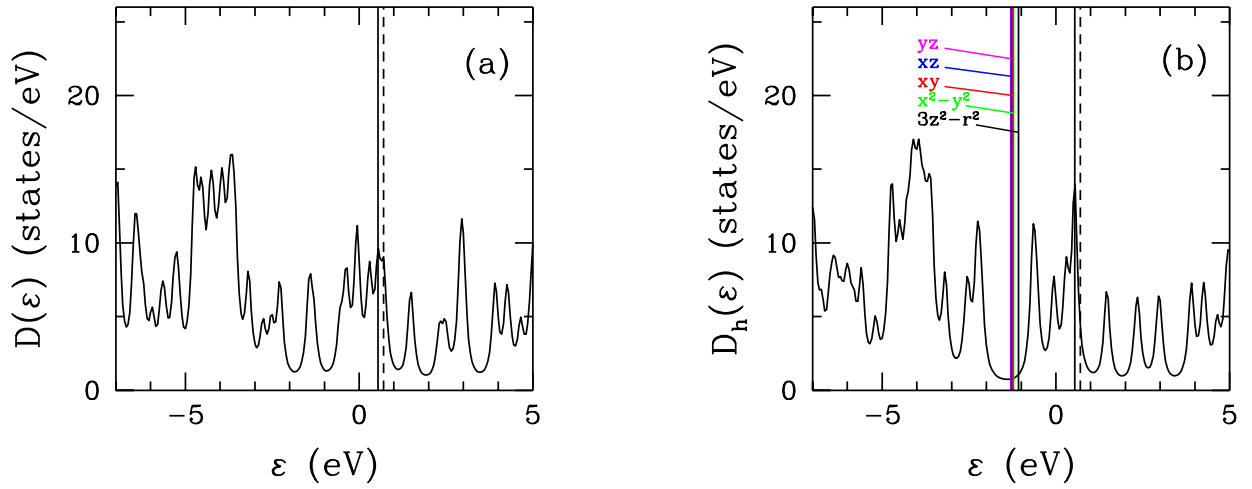
Yapısı Şekil 7.2'de gösterilen N719 molekülünde 57 atom bulunur ve -2 yüklüdür. Molekülün kimyasal formülü $[C_{26}H_{14}N_6O_8RuS_2]^{-2}$. Molekülün atomik koordinatları (Schiffmann, 2010) referanslı makaleden alınmıştır. N719 boya molekülü için oluşturulan Haldane-Anderson modelinin parametreleri Gaussian programı ile BP86 baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Şimdi bu sonuçlara bakalım.

Şekil 7.3(a), N719 molekülü için toplam durum yoğunluğunu $D(\varepsilon)$ göstermektedir. Burada, kalın siyah çizgi DFT ile elde edilen HOMO seviyesi iken kesikli siyah çizgi LUMO seviyesini göstermektedir. N719 boya molekülü için yaklaşık 0.2 eV enerji aralığı bulunmuştur. Bu molekül için ev sahibi orbitallerin durum yoğunlukları $D_h(\varepsilon)$ Şekil 7.3(b) gösterilmektedir. Dikey çizgiler 4d orbitallerinin enerji seviyelerini göstermektedir ve bu orbitallerin enerji seviyeleri birbirine çok yakındır. Yaklaşık -1 eV değerinde 4d orbitallerin enerji seviyeleri bulunmaktadır.

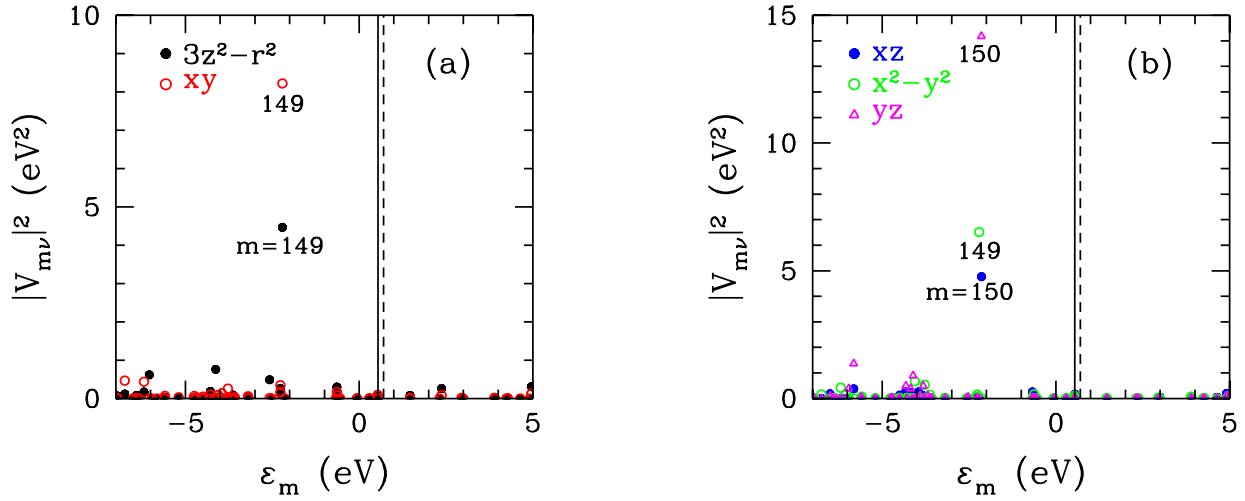
N719 boya molekülünün Ru(4d) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının $|V_{mv}|^2$ ev sahibi orbitalleri öz enerji durumlarına göre grafiği Şekil 7.4 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Buradan görüleceği üzere, $m = 149$ ve 150 'nci ev sahibi orbitalleri Ru(4d) orbitalleri ile en yüksek hibridizasyona sahiptir.



Şekil 7.2: $[\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_8\text{RuS}_2]^{-2}$ kimyasal formiline sahip N719 boya molekülünün atomik yapısı.



Şekil 7.3: (a) N719 molekülü için Gaussian programı kullanılarak DFT ile elde edilen toplam durum yoğunluğu $D(\varepsilon)$. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. (b) Etkin Haldane-Anderson modeli için ev sahibi durumlarının yoğunluğu $D_h(\varepsilon)$. Burada, dikey renkli çizgiler Ru(4d) orbitallerinin enerji seviyelerini göstermektedir.



Şekil 7.4: Ev sahibi öz durumlar $|u_m\rangle$ ve $Ru(4d_\nu)$ NAO durumları $|\phi_{d\nu}\rangle$ arasındaki hibridizasyon matris elemanlarının karesinin $|V_{m\nu}|^2$ m'inci ev sahibi öz durumunun enerjisine göre grafiği. (a) ve xy orbitalleri için (b) ve yz orbitalleri için hibridizasyon değerlerini göstermektedir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. DFT sonuçları $m = 149$ ve 150 'inci ev sahibi orbitallerinin en yüksek hibridizasyon değerlerine sahip olduklarını göstermektedir.

7.2.1 Ru atomu içeren N719 boya molekülü için DFT+QMC sonuçları

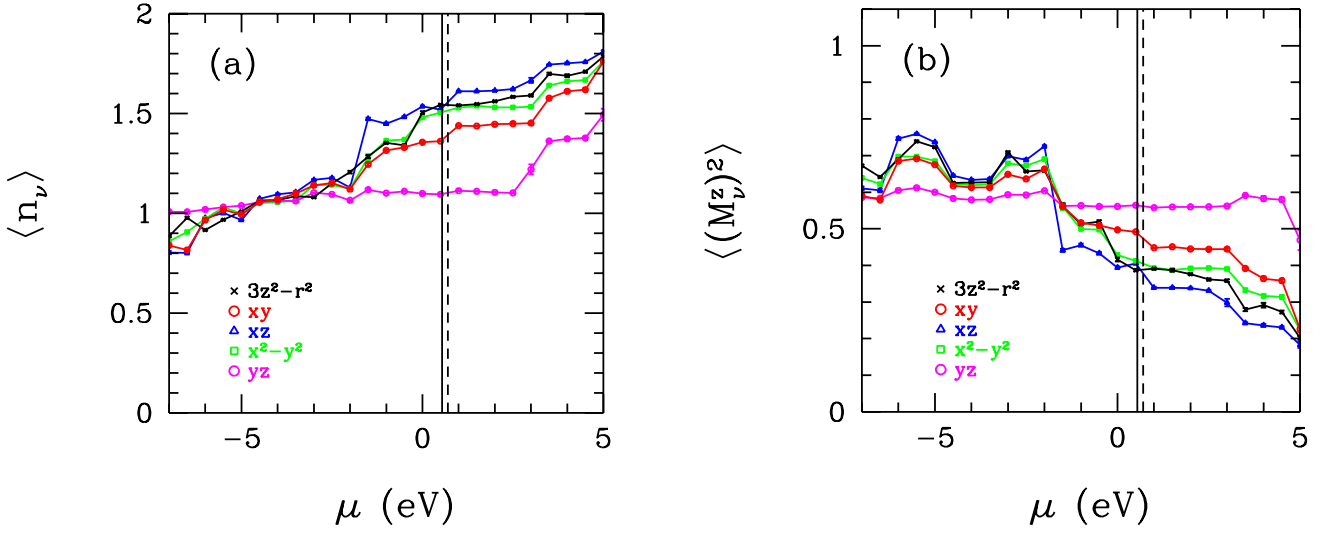
Bu bölümde Ru içeren N719 boya molekülü için DFT+QMC sonuçları sunulacaktır. Bu hesaplarda $U = 4$ eV, $J = 1$ eV'dir. Sıcaklık $T = 700$ K'dir.

Şekil 7.5 (a) ve (b) sırasıyla $Ru(4d)$ orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ ve manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimini göstermektedir. Burada görüleceği üzere $Ru(4d)$ orbitali dışındaki d orbitallerinin elektron sayılarında benzer değişimler görülmektedir. $\mu \approx -2$ eV'ye kadar orbitallerin elektron sayıları yaklaşık olarak 0.5 elektron artmıştır. $\mu \approx -2$ eV'de xz orbitalinin elektron sayısında ani bir artış olmuştur. Aynı şekilde $Ru(4d_{yz})$ NAO'nun $\langle n_\nu \rangle$ değerinde $\mu \approx 3$ eV değerinde bir sıçrama görülmektedir. Kimyasal potansiyelin değişimiyle orbitallerin elektron sayıları düzenli olarak artmaya devam etmiş ve $\mu \approx 5$ eV'de tam dolu duruma geçmişlerdir.

Şekil 7.5 (b)'de manyetik momentlerinde elektron sayılarında görülen küçük artış ve azalışlardan dolayı değişimler olduğu görülmektedir. xz orbitalinde elektron sayısındaki ani artıştan dolayı $\mu \approx -2$ eV'de manyetik momentinde ani bir azalma olmuştur. yz orbitalinin manyetik momenti için ise $\mu \approx 3$ eV'de hafif bir artışın ardından azalma başlamıştır. Orbitallerin tam dolu duruma geçmesiyle manyetik momentleri de 0'a yaklaşmıştır.

$Ru(4d)$ orbitallerini toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ μ 'ye göre değişimi Şekil 7.6 (a)'da gösterilmektedir. Buradan görüleceği üzere $\langle n_d \rangle$ değeri $4d$ orbitallerinin dolmasıyla sürekli olarak artmaktadır. $\mu \approx -2$ eV'de $4d$ orbitallerinin toplam elektron sayısında ani bir artış görülmüştür. Bunun sebebi Şekil 7.5(a)'dan da görüleceği üzere xz orbitalindeki ani artıştır. $\mu \approx 3$ eV'ye kadar $\langle n_d \rangle$ 'de düzenli bir artış görülürken bu noktada yz orbitalinin elektron sayısındaki sıçramadan dolayı bir $\langle n_d \rangle$ 'de de hızlı bir atlama olmuştur.

Şekil 7.6 (b)'de $Ru(4d)$ orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele göre değişimi gösterilmektedir. Toplam elektron sayısındaki artış ile azalma gösteren $4d$ orbitalleri toplam manyetik momentleri $\mu \approx -2$ eV'de hızlı bir düşüşe sahiptir. Bunun nedeni bu noktada $\langle n_d \rangle$ değeri



Şekil 7.5: (a) QMC ile elde edilen Ru(4d _{ν}) doğal atomik orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) Ru(4d _{ν}) doğal atomik orbitallerdeki manyetik momentin karesinin $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV içindir. Sıcaklık $T = 700$ K'dir.

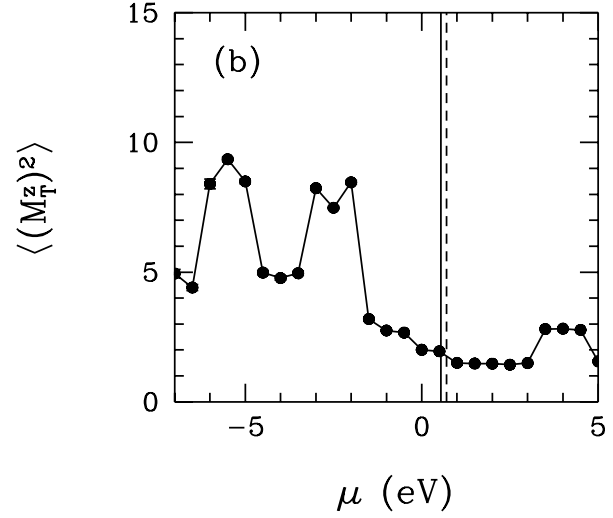
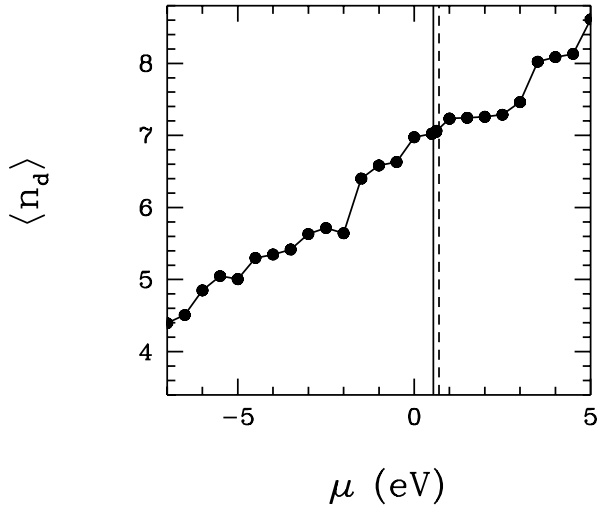
rinde görülen ani artıştır. Bu noktadan sonra düzenli olarak azalmaya devam eden $\langle (M_\nu^z)^2 \rangle$ $\mu \approx 3$ eV'de hafif bir artış göstermektedir. Şekil 7.5 (a) ve (b)'ye göre bu enerji seviyesinde yz orbitalinin elektron sayısının arttığı ve manyetik momentinde de hafif bir artışın görülmüştür. Bu da $\mu \approx 3$ eV'de safsızlık bağlı durumu oluşmuş olabileceği anlamına gelmektedir. Buna tam karar verebilmek için ev sahibi orbitaller ile olan korelasyon ilerleyen bölümde incelenecektir.

Şekil 7.7(a) N719 molekülünün ev sahibi orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ μ 'ye göre değişim grafiğidir. DFT ile bulunan enerji aralığında ev sahibi orbitallerin elektron sayısında artış devam etmiştir. Bunun sebebi enerji aralığında ev sahibi enerji seviyelerinin olmasıdır. Molekülün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle$ kimyasal potansiyele göre değişimi Şekil 7.7(b)'de görülmektedir. N719 molekülü için toplam elektron sayısı 326'dır ve bu değer $\mu = 0.63$ eV'de elde edilmiştir. Bu enerji seviyesi N719 molekülü için DFT+QMC ile bulunan HOMO seviyesidir. Şekil 7.6'e göre bu μ değerinde Ru(4d) orbitalleri için $\langle n_d \rangle = 6.8$ 'dir.

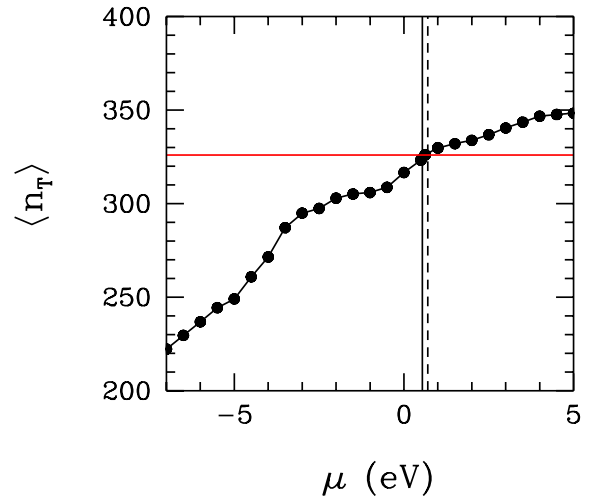
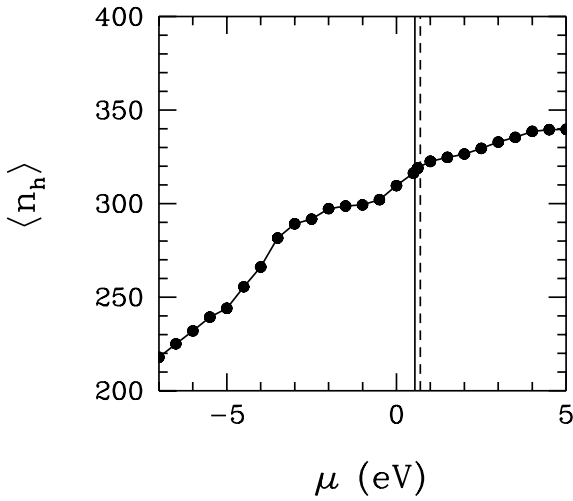
DFT+QMC hesapları ile elde edilen HOMO seviyesinde Ru(4d) orbitalleri arasındaki korelasyon fonksiyonu $\langle M_\nu^z M_\nu^z \rangle$ Şekil 7.8'de gösterilmektedir. Buradan görüleceği üzere, Ru(4d) orbitalleri arasında anti-ferromanyetik korelasyonlar oluşmuştur. Bu da molekülün düşük manyetizasyona sahip olmasına ve de düşük spine sahip olmasına neden olmaktadır.

$\mu = 0.63$ eV değerinde Ru(4d) orbitallerinin elektron sayıları $\langle n_\nu \rangle$ ve etkin manyetik momentleri M_ν^{eff} sırasıyla Şekil 7.9 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Buradan görüleceği üzere Ru(4d) orbitallerinin elektron sayıları 1'den büyüktür ve en çok elektron sayısına xz orbitali sahiptir. Bu orbital en düşük M_ν^{eff} değerine sahiptir.

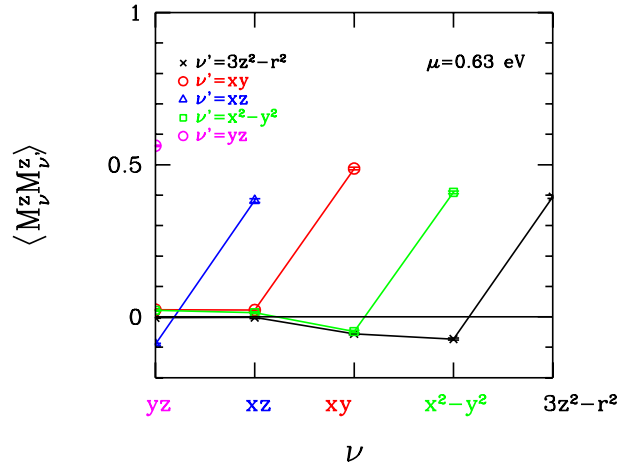
Şekil 7.10 Ru(4d) orbitalleri ile en yüksek hibridizasyon değerine sahip ev sahibi orbitalleri $m = 149$ ve 150'nin NAO ağırlıklarını göstermektedir. Buradan görüleceği üzere bu orbitaller Ru atomunun çevresindeki N atomlarının p ve s orbitallerinden katkılar almaktadır. Bu da Ru(4d) orbitallerinin çevre N atomlarının orbitalleri ile etkileşim olduğu anlamına gelmektedir.



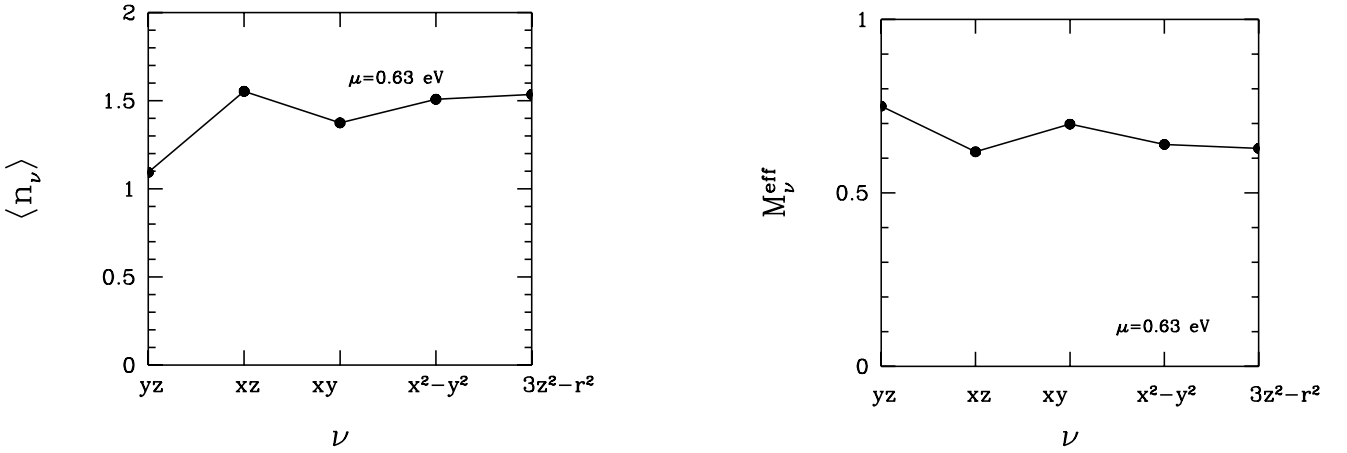
Şekil 7.6: (a) N719 boya molekülünde Ru(4d) orbitallerinin toplam elektron sayısının $\langle n_d \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. (b) N719 boya molekülünde Ru(4d) orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_T^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimidir. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV değerleri için yapılmıştır. Sıcaklık $T = 700$ K'dir.



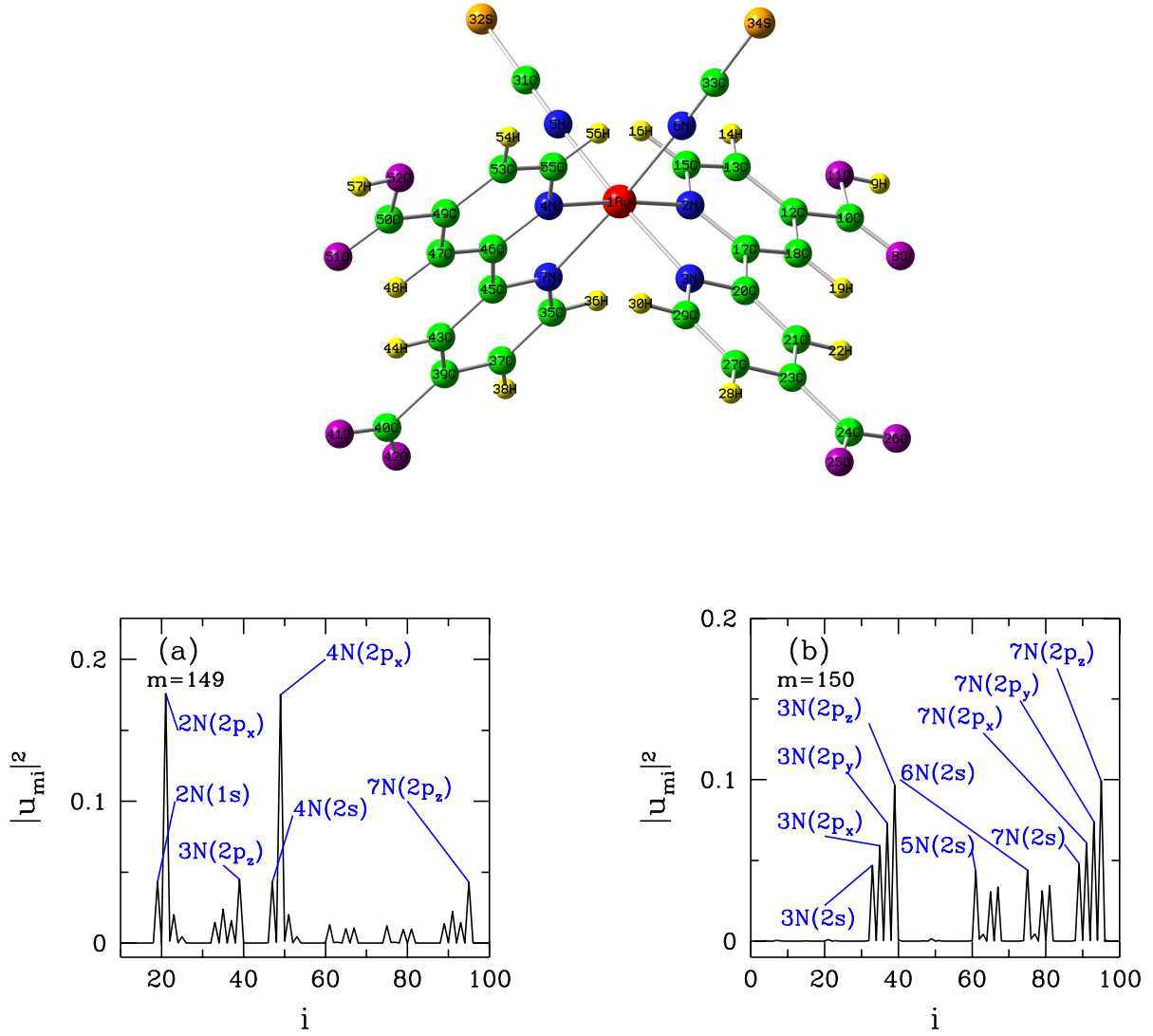
Şekil 7.7: (a) N719 boya molekülü için ev sahibi toplam elektron sayısının $\langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. (b) N719 boya molekülünün toplam elektron sayısının $\langle n_T \rangle = \langle n_d \rangle + \langle n_h \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre değişimi. Bu molekül için Fermi seviyesinde $n_T = 326$ 'dır. Siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV içindir. Sıcaklık $T = 700$ K'dir.



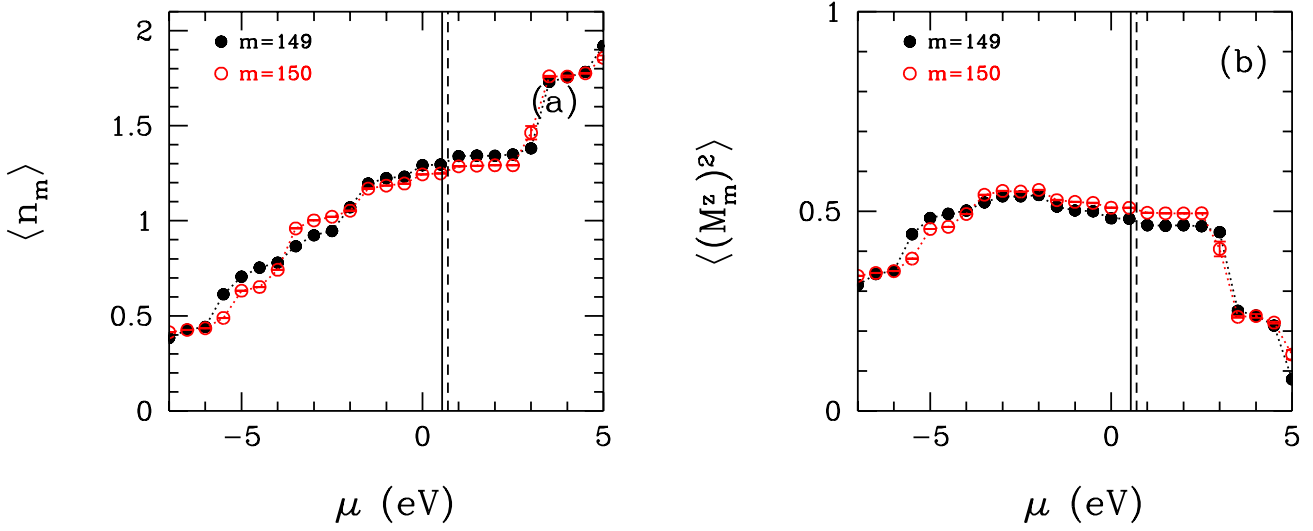
Şekil 7.8: N719 boya molekülünde Ru(4d) orbitalleri arası manyetik korelasyonun $\langle M_\nu^z M_{\nu'}^z \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = 0.63$ eV için gösterimi. Bu grafikte, ν ve ν' Ru(4d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV değerleri için yapılmıştır.



Şekil 7.9: (a) N719 boya molekülünde Ru(4d) orbitallerinin elektron sayılarının $\langle n_\nu \rangle$ kimyasal potansiyel $\mu = 0.63$ eV için gösterimidir. (b) N719 boya molekülünde Ru(4d) orbitallerinin etkin manyetik momentlerini M_ν^{eff} kimyasal potansiyel $\mu = 0.63$ eV için göstermektedir. Bu grafiklerde, ν Ru(4d) orbitalleridir. Hesaplar, $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV değerleri için yapılmıştır.



Şekil 7.10: m 'nci ev sahibi orbitalin NAO ağırlığının $|u_{mi}|^2 = |\langle \tilde{\phi}_i | u_m \rangle|^2$ ev sahibi NAO değeri i 'ye göre grafikleridir. Burada, (a) $m = 149$ ve (b) 150 'dir.



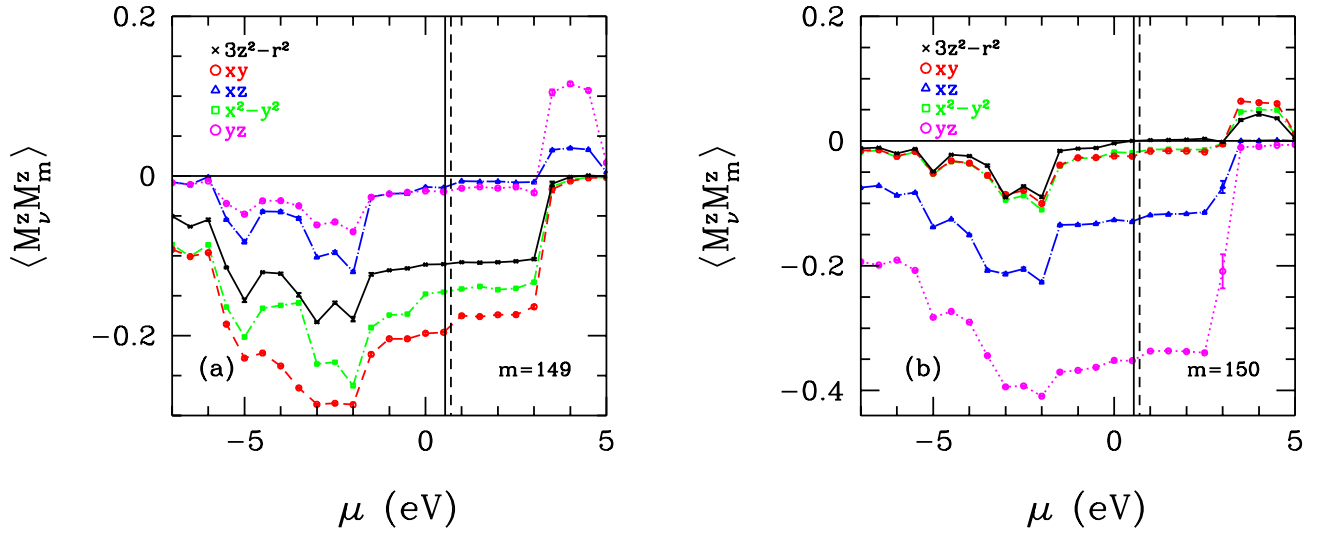
Şekil 7.11: (a) m 'nci ev sahibi orbitalin elektron sayısının $\langle n_m \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. (b) m 'nci ev sahibi orbitalin manyetik momentinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

$m = 149$ ve 150 'nci ev sahibi orbitallerinin elektron sayılarını $\langle n_m \rangle$ ve manyetik momentlerinin karesinin $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ μ 'ye göre değişimi Şekil 7.11 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Bu 149 ve 150 'nci ev sahibi orbitallerin enerji seviyeleri sırasıyla -2.28 eV ve -2.14 eV'dir. Şekil 7.11 (a)'ya göre μ bu ev sahibi orbitallerin enerji seviyelerine eşitken $\langle n_m \rangle$ değerleri 1 'e yakındır. μ değerlerinin artırılmasıyla ev sahibi orbitallerinin elektron sayıları da düzenli olarak artmıştır. Fakat μ değeri ev sahibi öz enerjilerini çok üzerinde olmasına rağmen mesela $\mu = 2$ eV'de bu orbitaller tam dolu değildir. $\mu \approx 3$ eV'de elektron sayılarında ani bir artış görülmüş ve $\mu \approx 5$ eV'de orbitaller tam dolu duruma geçmiştir.

Şekil 7.11(b)'de $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ 'nin μ 'ye göre değişimine baktığımızda ev sahibi orbitallerin öz enerji seviyelerinde en yüksek manyetik moment değerine sahip olduklarını görebiliriz. -2 eV $< \mu < 2$ eV aralığında manyetik momentlerde değişim olmazken $\mu \approx 3$ eV'de elektron sayılarında görülen ani artış ile $\langle (M_m^z)^2 \rangle$ 'de de ani bir azalma görülmüştür. Orbitallerin tam dolu duruma geçmesiyle manyetik momentler de 0 ' yaklaşmıştır.

m 'nci ev sahibi orbital ile Ru($4d$) orbitalleri arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonun μ 'ye göre değişimi Şekil 7.12'de gösterilmektedir. DFT+QMC ile elde edilen HOMO seviyesi $\mu = 0.63$ eV'de $m = 149$ 'un xy ile $m = 150$ 'nin yz ile en yüksek antiferromanyetik korelasyona sahip olduğu görülmektedir. Bu da Şekil 7.4'e göre ev sahibi orbitallerin en yüksek hibridizasyona sahip olduğu $4d$ orbitalleridir. HOMO seviyesinin üzerinde hala antiferromanyetik korelasyonların devam ettiği görülmektedir ve bu korelasyonlar $\mu \approx 3$ eV'de kaybolmaktadır. Şekil 7.5'ten gördüğümüz üzere bu enerji değeri Ru($4d_{yz}$) orbitalinin dolmaya başladığı ve manyetik momentini azalmaya başladığı yerdir. $\mu \approx 3$ değerinde ev sahibi- $4d$ antiferromanyetik korelasyonların çökmeye başlaması bu enerji seviyesinde safsızlık bağıl durumlarının varlığını göstermektedir.

HOMO seviyesinin üzerinde safsızlık bağıl durumlarının dolu olmaması Ru içeren N719 boya moleküllerinin oksiheme moleküllü ile benzer manyetik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Metalproteinler ve metaloenzimlerde bulunan safsızlık bağıl durumlarının Ru içeren N719 boya moleküllerinde de görülmüş olması bu proje kapsamında çalışılan moleküllerin ortak özellikleri oldukları söylenebilir.



Şekil 7.12: m 'nci ev sahibi orbital ile Ru($4d_\nu$) NAO'ları arasındaki manyetik korelasyon fonksiyonunun $\langle M_\nu^z M_m^z \rangle$ kimyasal potansiyele μ göre grafiği. Burada sonuçlar ev sahibi orbitalleri (a) $m = 149$ ve (b) 150 için gösterilmiştir. Bu hesaplarda $U = 4$ eV ve $J = 1$ eV olarak alınmıştır. Ayrıca, siyah dikey kalın çizgi ve kesikli çizgi sırasıyla HOMO ve LUMO seviyelerini göstermektedir.

Bölüm 8

Sonuçlar

Bu projede metaloenzimlere örnek olarak vitamin B₁₂'nin formlarından CNCbl molekülünün elektronik ve manyetik özellikleri ilk olarak sadece orbital içi Coulomb etkileşimlerini içeren Haldane-Anderson modeli çerçevesinde HF+QMC ve DFT+QMC teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Bu sonuçlar, projenin çıktısı olarak makale şeklinde yayınlanmıştır (Kandemir,2016; Mayda 2016). Daha sonra, orbitaller arası Coulomb etkileşimleri eklenerek model gerçekçi bir hale getirilmiştir. Oluşturulan bu yeni model, vitamin B₁₂'nin kofaktörü olan CNCbl, MeCbl ve AdoCbl için DFT+QMC tekniği ile çözülmüş ve bu moleküllerin elektronik ve manyetik özellikleri elde edilmiştir.

Haldane-Anderson modeline orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin eklenip modelin daha gerçekçi hale getirilmiş olması bir metaloprotein olan hemoglobin molekülüne çalışmamızı sağlamıştır. DFT+QMC tekniği ile, deoksi-heme ve oksiheme moleküllerinin elektronik ve manyetik özellikleri incelenmiş; hemoglobin molekülünde görülen yüksek-spin durumundan düşük spin durumuna geçiş mekanizması açıklanmıştır.

Hemoglobin molekülü için ortalama alan yaklaşımı kullanılarak hesaplar yapılmıştır. Fakat, bu yaklaşım küçük J değerleri için çalışmamıştır. Bu da bu moleküller için DFT+QMC gibi kesin çözümler veren tekniklerin kullanılması gerektiğini göstermiştir.

Bunların ardından, elektronik yapı olarak metaloenzimlere ve metaloproteinlere benzerlik gösteren ve organik güneş pillerinde kullanılan rutenyumlu boyaların elektronik ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Bu molekül de DFT+QMC yöntemi ile orbitaller arası Coulomb etkileşimlerinin hesaba katıldığı Haldane-Anderson modeli kullanılarak çalışılmıştır.

Tüm bu moleküller için yapılan hesaplar, geçiş elementi içeren organik moleküllerde safsızlık bağılı durumu adında yeni bir halin var olduğunu göstermiştir. Safsızlık bağılı durumları bazı moleküllerde HOMO seviyesinin altındayken bazı moleküllerde HOMO seviyesinin üstünde bulunmuştur. Bu yeni hallerin dolu olup olmamasının moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerini etkilediği net bir şekilde görülmüştür.

Birleştirilmiş DFT+QMC tekniğinde, Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan korelasyonlar yaklaşım yapılmaksızın hesaba katılmaktadır. Fakat, geleneksel band yapısı hesaplama yöntemi olan DFT'de, elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimleri yaklaşım yapılarak kullanılmaktadır, ve görülmüştür ki; moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerini belirlemede önemli rol oynayan safsızlık bağılı durumları DFT yöntemi ile elde edilememektedir. Bu da Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan korelasyonların geçiş elementi içeren organik moleküllerin elektronik özelliklerinde ne kadar belirleyici olduğunu göstermektedir. Elektron korelasyonlarının çok önemli olmasından dolayı bu moleküllerin kuvvetli etkileşen elektron

sistemleri arasında sayılması gerektiğini önermekteyiz.

Biz bu projede, metaloenzimlere örnek olarak vitamin B₁₂ molekülüne, metaloproteinlere örnek olarak hemoglobin molekülüne ve Ru içeren organik boyalara çalıştık. Fakat, vücudumuzda bu moleküller ile benzer elektronik yapılara sahip ve işlevsel olarak çok önemli olan birçok molekül vardır. Çalıştığımız moleküller için gözlenen elektronik korelasyonların benzer geçiş metali içeren başka organik moleküllerde de önemli rol oynayacağını düşünüyoruz.

Doğada var olmayan ve geçiş metali içeren organik moleküller laboratuvar ortamında sentezlenebilirler. Bu sentezlenen moleküllerden nanoteknoloji, biyoteknoloji alanlarında istifade edilebilir. Bu tür yeni moleküllerin sentezlenmesinde yaptığımız DFT+QMC hesapları yol gösterici nitelikte olacaktır.

Çalıştığımız moleküllerin her birinde safsızlık bağıl durumlarının varlığını gördük. Birçok organik molekülde safsızlık bağıl durumlarının önemi olacağını öngörüyoruz. Bunun yanı sıra, birçok ilaç geçiş elementi içermektedir. İlaç dizaynında safsızlık bağıl durumlarının varlığının göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Bu da ancak DFT+QMC gibi korelasyonların tam olarak hesaba katıldığı teorik çalışmalarla mümkün olabilir.

Aşağıda öncelikler Bölüm 8.1'de, vitamin B₁₂ molekülü için elde edilen HF+QMC ve DFT+QMC sonuçları özetlenecektir. Bu sonuçlar makale olarak basılmıştır (Kandemir 2016; Mayda, 2016). Orbitaler arası Coulomb etkileşimlerinin hesaba katıldığı Haldane-Anderson modeli çerçevesinde DFT+QMC tekniği ile elde edilen sonuçlar makale olarak yazım aşamasındadır (Mayda, 2017(b)).

Bölüm 8.2'de, deoksi- ve oksiheme molekülleri için yapılan DFT+QMC hesaplarının sonuçları özetlenecektir. Burada, safsızlık bağıl durumlarının dolu olup olmamasının yüksek-spin durumundan düşük-spin durumuna geçiş mekanizmasında önemli olduğu vurgulanmış ve bu mekanizma özetlenmiştir. Bu sonuçlar, makale olarak yazım aşamasındadır (Mayda, 2017(a)).

Son olarak, Bölüm 8.3'te organik güneş pillerinde kullanılan ve Ru atomu içeren boyaların çalışma mekanizması anlatılmaktadır. Yapılan hesaplar safsızlık bağıl durumlarının bu moleküllerde de var olduğunu ve elektronik özelliklerinde önemli rol oynadığını göstermiştir. Bu sonuçlar makale olarak yazım aşamasındadır (Mayda,2017(c)).

8.1 Vitamin B₁₂ molekülünün elektronik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi

Projenin bu kısmında, metaloenzimlerden vitamin B₁₂'nin formları olan CNCbl, MeCbl ve AdoCbl moleküllerinin elektronik ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

İlk olarak, CNCbl molekülünün küçültülmesiyle elde edilen $1m-[Co^{III}(\text{corrin})-CN^+$ molekülünün elektronik yapısı çok-orbitalli ve sadece orbital için Coulomb etkileşimlerini U içeren Anderson modeline eşlenmiştir. Bu molekül için Hartree-Fock yaklaşımı ile Anderson modeli parametreleri elde edilmiş ve oluşturulan etkin Anderson Hamiltoniyeni birleştirilmiş HF+QMC tekniği ile çözülmüştür. Bu hesaplar farklı U değerleri için yapılmıştır ve deneyle uyumlu, enerji aralığı ile Co(3d) toplam elektron sayısının $U = 36$ eV'de bulunduğu görülmüştür. Bu U değeri kullanılarak Co(3d) orbitalerinin elektron sayıları hesaplanmış ve orbitaler arasındaki korelasyonlar incelenmiştir. Sonuçlar, HF yaklaşımı ile elde edilen enerji aralığının, HOMO-LUMO arasında oluşan yeni enerji durumları ile nasıl azaldığını göstermiştir. HOMO seviyesinin hemen üstünde tam dolu Co t_{2g} orbitaleri oluşurken, LUMO seviyesinin hemen altında safsızlık bağıl durumları oluşmuştur. Safsızlık bağıl durumları, Co e_g orbitaleri ile ev sahibi orbitalerin güçlü

hibridizasyonları sonucunda oluşmuşlardır. Bunların yanı sıra, Co e_g orbitallerinin çevre ev sahibi orbitaller ile antiferromanyetik korelasyonlara sahip oldukları görülmüştür. Bu korelasyonların safsızlık bağıl durumlarının dolmasıyla hızlı bir şekilde kayboldukları gözlenmiştir. Haldane-Anderson modeli çerçevesinde HF+QMC tekniği kullanılarak $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{corrin})\text{-CN}^+$ molekülünün elektronik ve manyetik özellikleri için elde edilen tüm bu sonuçlar makale olarak basılmıştır (KANDEMİR, 2016).

Daha sonraki aşamada, bütün CNCbl molekülünün elektronik ve manyetik korelasyonları, birleştirilmiş DFT+QMC tekniği kullanılarak çok orbital ve sadece orbital için Coulomb etkileşimlerini içeren Haldane-Anderson modeli çerçevesinde incelenmiştir. Bu molekül için etkin Anderson Hamiltoniyeni parametreleri DFT kullanılarak elde edilmiştir. HF+QMC hesaplarında $U = 36$ eV olarak alınmışken DFT+QMC hesaplarında $U = 4$ eV olarak hesaplarda kullanılmıştır. Bunun nedeni, HF+QMC'de orbital içi Coulomb etkileşimlerinin perdelenmemiş olması ve sade Coulomb matris elemanlarının kullanılmasıyla, DFT+QMC'de orbital içi Coulomb etkileşimlerinin uzun-mesafe perdeleme etkilerinden dolayı renormalize olduğunun farz edilmesidir. DFT+QMC hesaplarına bakıldığında, LUMO seviyesinin hemen üstünde safsızlık bağıl durumlarının oluştuğu gözlenmiştir. HF+QMC sonuçlarından olduğu gibi, DFT+QMC sonuçları da Co(3d) orbitalleri ile yüksek hibridizasyona sahip ev sahibi orbitaller arasında antiferromanyetik korelasyonların oluştuğunu göstermektedir. Safsızlık bağıl durumlarının dolmasıyla, bu korelasyonların hızlı bir şekilde kaybolduğu görülmüştür. CNCbl molekülünün elektronik özelliklerinin DFT+QMC yöntemi ile Anderson modeli çerçevesinde incelendiği sonuçlar makale olarak (MAYDA,2016) basılmıştır.

Şimdiye kadar sunulan hesaplarda, Haldane-Anderson modeli sadece orbital içi Coulomb etkileşimlerini içermekteydi. Daha gerçekçi bir model elde etmek için Anderson Hamiltoniyeni'ne orbitaller arası Coulomb etkileşimleri de eklenmiş ve QMC simülasyonları için kullanılan Hirsch-Fye algoritması bu terimler için tekrar düzenlenmiştir. CNCbl molekülü için Anderson Hamiltoniyeni parametreleri DFT kullanılarak elde edilmiştir. Daha sonra, bu molekülün elektronik özellikleri ve manyetik korelasyonları DFT+QMC tekniği ile orbitaller arası Coulomb etkileşimlerini de içeren Haldane-Anderson modeli çerçevesinde incelenmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki; orbitaller arası etkileşimlerin hesaba katılmasıyla safsızlık bağıl durumları kaybolmamıştır ve yüksek hibridizasyona sahip ev sahibi orbitaller ile Co(3d) orbitalleri arasındaki antiferromanyetik korelasyonlar etkilenmemiştir. Hund etkileşim terimi J 'nin safsızlık bağıl durumları üzerine etkisini görmek için farklı J değerleri için simülasyonlar yapılmıştır. Bu hesaplar, safsızlık bağıl durumu konularının (frekanslarının) J 'ye bağıl olduğunu göstermiştir.

Vitamin B_{12} molekülünü diğer kofaktörleri olan MeCbl ve AdoCbl molekülleri için orbitaller arası etkileşimleri içeren Haldane-Anderson modeli için DFT+QMC hesapları yapılmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki; bu moleküllerde de safsızlık bağıl durumları vardır ve moleküllerin manyetik özelliklerini belirlemede önemli rol oynamaktadır. MeCbl ve AdoCbl moleküllerinin ikisinde Co(3d) orbitalleri düşük manyetizasyona sahiptir. Bunun yanı sıra 3d orbitalleri arasında antiferromanyetik korelasyonlar gelişmektedir. 3d ile ev sahibi orbitaller arasında da antiferromanyetik korelasyonların var olduğu bulunmuştur. Tüm bunlar, MeCbl ve AdoCbl moleküllerinin düşük-spin durumuna sahip olmalarına neden olmaktadır.

Vitamin B_{12} molekülünün kofaktörleri için yapılan hesapların sonuçları analiz edilmiştir ve bu sonuçlar için makale yazım aşamasındadır. (Mayda, 2017(b))

8.2 Hemoglobin molekülü için DFT+QMC sonuçları: yüksek-spin den düşük-spine geçiş mekanizması

Projenin bu bölümünde, hemoglobin molekülünün elektronik ve manyetik özellikleri, çok-orbitalli ve orbitaller-arası Coulomb etkileşimlerini de içeren Haldane-Anderson modeli çerçevesinde DFT+QMC tekniği kullanılarak incelenmiş ve hemoglobinde görülen yüksek-spin durumundan düşük-spin durumuna geçiş mekanizması açıklanmıştır.

Hemoglobin molekülünde görülen yüksek-spin durumundan düşük-spin duruma geçiş mekanizmasının açıklaması bu sonuçlar dahilinde şu şekildedir: Oksi-heme molekülünde Fe(3d) orbitalleri ile ev sahibi orbitalleri arasında antiferromanyetik korelasyonlar görülür. Hund etkileşimi, Fe(3d) orbitalleri arasında ferromanyetik korelasyonların oluşmasını ve bu orbitallerin yüksek spine sahip olmasını sağlar. Fakat, ev sahibi ile 3d orbitalleri arasında görülen AF korelasyonlar, Hund etkileşmesinden kaynaklanan ferromanyetik korelasyonları bastırır ve Fe(3d) orbitallerinin toplam manyetik momentlerinin azalmasına neden olur. Bu da oksiheme molekülünün düşük-spin durumuna sahip olmasının açıklar. Deneysel resmin aksine hemoglobinde düşük spin durumu, Fe(3d) orbitallerinin tam dolu olmalarından değil ev sahibi ile 3d orbitaller arasındaki AF korelasyonların Fe(3d) orbitallerindeki ferromanyetik korelasyonların azaltmasından dolayı görülmektedir.

Deoksi-heme molekülünde O₂ molekülünün olmamasıyla, Fe atomu N atomlarının oluşturduğu porifrin tabakasından 0.4 Angstrom kadar uzaklaşır. Bu durum, Fe(3d) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasındaki hibridizasyonun değerlerinin azalmasına neden olur. Böylece, Fe(3d) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasında varolan antiferromanyetik korelasyonlar azalır. Fe(3d) orbitalleri arasında yüksek ferromanyetik korelasyonların görüldüğü deoksi-heme molekülü yüksek-spin durumuna sahip olur.

Bu mekanizmanın anlaşılma aşamasında öncelikle, deoksi-heme molekülü için $U = 4$ eV olduğu ve Hund etkileşim terimlerinin $J = 0.9$ eV ve $J = 1.1$ eV olduğu QMC simülasyonları yapılmıştır. Bu simülasyonlarda, Fe(3d) orbitalleri arasında ferromanyetik korelasyonların olduğu ve bu korelasyonların, Hund etkileşiminin artırılmasıyla arttığı görülmüştür. Ayrıca, deoksi-heme molekülünde HOMO seviyesinin altında safsızlık bağıl durumlarının olduğu ve safsızlık bağıl durumlarının yerlerinin, Hund etkileşim teriminin farklı değerleri ile değiştiği görülmüştür. Fe(3d) orbitalleri ile yüksek hibridizasyona sahip ev sahibi orbitaller arasında antiferromanyetik korelasyonlar gözlemlenmiş ve bu korelasyonların safsızlık bağıl durumlarının dolmasıyla kaybolduğu görülmüştür.

Oksi-heme molekülü için de $U = 4$ eV olduğu ve Hund etkileşim terimlerinin $J = 0.9$ eV ve $J = 1.1$ eV olduğu QMC simülasyonları yapılmıştır. $J = 0.9$ eV için oksiheme molekülünde, Fe(3d) orbitalleri arasında antiferromanyetik korelasyonlar olduğu görülmüştür. Hund etkileşim teriminin 1.1 eV'ye çıkarılmasıyla bu antiferromanyetik korelasyonlar kaybolmuş ve Fe(3d) orbitalleri arasında sadece ferromanyetik korelasyonlar olduğu görülmüştür. $J = 0.9$ eV ile yapılan hesaplarda, oksiheme molekülünde safsızlık bağıl durumlarının HOMO seviyesinin üstünde olduğu fakat J değerinin artırılmasıyla safsızlık bağıl durumlarının HOMO seviyesinin altına kaydıkları görülmüştür. Oksi-heme molekülünde, safsızlık bağıl durumları HOMO seviyesinin altına kaydığında Fe(3d) orbitalleri arasındaki ferromanyetik korelasyonların arttığı ve molekülün daha yüksek spin değerine sahip olduğu görülmüştür. Bu da, hemoglobinde, safsızlık bağıl durumlarının yeri ile spin geçiş mekanizması arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir. Bunların yanı sıra, Fe(3d) orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasında antiferromanyetik korelasyonların olduğu görülmüştür. Bu korelasyonların bittiği noktalar safsızlık bağıl durumlarının dolmaya başladığı noktalar. J değerinin değiştirilmesiyle antiferromanyetik korelasyonların sönüdüğü noktaların da kaydığı görülmüştür.

Bu hesapların sonuçları analiz edilmiştir ve makale yazım aşamasındadır. (Mayda, 2017(a))

8.3 Ru atomu içeren boya molekülleri için DFT+QMC sonuçları

Elektronik yapı olarak metaloproteinlere ve metaloenzimlere benzeyen ve organik güneş pillerinde kullanılan Ru içeren N719 boya molekülü için DFT+QMC hesapları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki; N719 boya molekülleri de tıpkı metaloproteinler ve metaloenzimler gibi safsızlık bağıl durumlarına sahiptir. Ru içeren N719 boya molekülleri için safsızlık bağıl durumlarının HOMO seviyesinin üzerinde ve elektronlar ile dolu olmadıkları görülmüştür. Ayrıca bu moleküller için yapılan DFT+QMC HOMO seviyesini $\mu = 0.63$ eV'de bulmuştur. Bu yeni HOMO seviyesinde molekülün elektron sayısı 6.8 ve manyetik momenti 1.41'dir. Bu sonuçlar Ru içeren N719 molekülünün düşük spine sahip olduğunu göstermektedir. Molekül için $4d$ orbitalleri ile ev sahibi orbitaller arasındaki korelasyonlar antiferromanyetikdir. Bunun yanı sıra $4d$ orbitalleri arasında antiferromanyetik korelasyonların var olduğu görülmüştür.

Bu hesapların sonuçları analiz edilmiştir ve makale yazım aşamasındadır.(Mayda, 2017(c))

KAYNAKÇA

- [1] Anderson, P. W. 1961. "Localized magnetic states in metals". *Physical Review*, 124(1), 41.
- [2] Anisimov, V. I., Zaanen, J., Andersen, O. K. 1991. "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I". *Physical Review B*, 44(3), 943.
- [3] Becke, A. D. 1988. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Physical Review A*, 38(6), 3098.
- [4] Brown K. L. 2005. "Chemistry and enzymology of vitamin B₁₂" *Chemical Review*, 105, 2075.
- [5] Bulut, N, Tanikawa, K., Takahashi, S., Maekawa, S. 2007. "Long-range ferromagnetic correlations between Anderson impurities in a semiconductor host: Quantum Monte Carlo simulations", *Physical Review B*, 76, 045220.
- [6] Chen, H., Ikeda-Saito, M., and Shaik, S. 2008. "Nature of the Fe-O₂ Bonding in Oxy-myoglobin: Effect of the Protein". *Journal of the American Chemical Society*, 130(44), 14778-14790.
- [7] Czyzyk, M. T., Sawatzky, G. A. 1994. "Local-density functional and on-site correlations: the electronic structure of La₂CuO₄ and LaCuO₃". *Physical Review B*, 49(20), 14211.
- [8] Firth, R.A., Hill, H.A.O., Pratt, J.M., Williams, R.J.P., Jackson, W.R. 1967. "The Circular Dichroism and Absorption Spectra of Some Vitamin B12 Derivatives". *Biochemistry*, 6(7), 2178-2189.
- [9] Frisch, M. J., Trucks, G.W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., and Fox, D. J.: *Gaussian 09, Revision D. 01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [10] Glendening, E. D., Badenhoop J. K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Landis, C. R., and Weinhold, F. 2013. *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison.

- [11] Haldane F. and Anderson P. 1976. "Simple Model of Multiple Charge States of Transition-metal Impurities in Semiconductors", *Physical Review B*, 13, 2553-2559.
- [12] Hirsch, J. E., Fye R. M. 1986. "Monte Carlo Method for Magnetic Impurities in Metals", *Physical Review Letters*, 56, 23, 2521-2524.
- [13] Ichimura, M., Tanikawa, K., Takahashi, S., Baskaran, G., Maekawa, S. 2006. *Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology*. World Scientific.
- [14] Jensen, F. 2007. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley.
- [15] Kandemir, Z., Mayda, S., Bulut, N. 2016. "Electronic structure and correlations of Vitamin B₁₂ studied within the Haldane-Anderson impurity model", *European Physical Journal B*, 89, 113.
- [16] Kandemir Z. 2013. "Mapping of the Electronic Structure of Metalloproteins onto Multi-orbital Anderson Model Using the Density Functional Theory", (Yüksek Lisans Tezi), İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [17] Karolak, M., Ulm, G., Wehling, T., Mazurenko, V., Poteryaev, A., Lichtenstein, A. 2010. "Double counting in LDA+ DMFT—the example of NiO". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 181(1), 11-15.
- [18] Kohn, W., and Sham, L. J. 1965. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Physical Review*, 140, 4A, A1133.
- [19] Kornobis, K., Kumar, N., Wong, B. M., Lodowski, P., Jaworska, M., Andruniow, T., Ruud, K., and Kozłowski, P. M. 2011. "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(7), 1280-1292.
- [20] Krautler B., Arigoni D., Golding B.T. 1998. *Vitamin B₁₂ and B₁₂ proteins*. Wiley.
- [21] Kunes, J., Anisimov, V. I., Lukoyanov, A. V., Vollhardt, D. 2007. "Local correlations and hole doping in NiO: A dynamical mean-field study". *Physical Review B*, 75(16), 165115.
- [22] Maekawa S., 2006. *Concepts in Spin Electronics*, Oxford University Press, Oxford U.K.
- [23] Mayda, S., Kandemir, Z., Bulut, N. 2016. "Electronic structure of Cyanocobalamin: DFT+QMC study", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29(8).
- [24] Mayda, S., Kandemir, Z., Bulut, N. 2017(a). "Mechanism for high-spin to low-spin transition in ha-

emoglobin with O₂ binding". (yazım aşamasında)

[25] Mayda, S., Kandemir, Z., Bulut, N. 2017(b). "Existence of correlated electronic states in cobalamins: DFT+QMC results for an extended Haldane-Anderson model". (yazım aşamasında)

[26] Mayda, S., Öztarhan G., Kandemir, Z., Bulut, N. 2017(c). "Electronic correlations in ruthenium-based organic dyes for solar cells". (yazım aşamasında)

[27] Mebs, S., Henn, J., Dittrich, B., Paulmann, C., and Luger, P. 2009. "Electron densities of three B₁₂ vitamins". *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(29), 8366-8378.

[28] McClure, D. S. 1960. "Electronic structure of transition-metal complex ions". *Radiation Research Supplement*, 2, 218-242.

[29] Nazeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Muller, E., Liska, P., Gratzel, M. 1993. "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X= Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes". *Journal of the American Chemical Society*, 115, 6382-6390.

[30] Nazeeruddin, M. K., De Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G., Liska, P., and Gratzel, M. 2005. "Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers". *Journal of the American Chemical Society*, 127(48), 16835-16847.

[31] Ohno, H., Munekata, H., Penney, T., Von Molnar, S., Chang, L. L. 1992. "Magnetotransport properties of p-type (In, Mn) As diluted magnetic III-V semiconductors". *Physical Review Letters*, 68(17), 2664.

[32] Ohno, H., Shen, A., Matsukura, F., Oiwa, A., Endo, A., Katsumoto, S., Iye, Y. 1996. "(Ga, Mn) As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs". *Applied Physics Letters*, 69(3), 363-365.

[33] O'regan, B., Gratzel, M. 1991. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized". *Nature*, 353(6346), 737-740.

[34] Park, S. Y., Yokoyama, T., Shibayama, N., Shiro, Y., and Tame, J. R. 2006. "1.25 Å resolution crystal structures of human haemoglobin in the oxy, deoxy and carbonmonoxy forms". *Journal of Molecular Biology*, 360(3), 690-701.

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

- [36] Perdew, J. P. 1986. "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas", *Physical Review B*, 33, 12, 8822.
- [37] Pratt, J.M. 1972. *Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂*. Academic Press.
- [38] Randaccio, L., Furlan, M., Geremia, S., Slouf, M., Srnova, I., Toffoli, D. 2000. "Similarities and differences between cobalamins and cobaloximes. Accurate structural determination of methylcobalamin and of LiCl- and KCl-containing cyanocobalamins by synchrotron radiation". *Inorganic Chemistry*, 39(15), 3403-3413.
- [39] Reed, A. E., Curtiss, L. A., Weinhold, F. 1988. "Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint". *Chemical Review* 88(6), 899-926.
- [40] Rovira, C., Ballone, P., Parrinello, M. 1997. "A density functional study of iron-porphyrin complexes". *Chemical Physics Letters*, 271(4), 247-250.
- [41] Rovira, C., Kozłowski, P. M. 2007. "First principles study of coenzyme B₁₂. Crystal packing forces effect on axial bond lengths". *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(12), 3251-3257.
- [42] Şaşıoğlu, E., Galanakis, I., Friedrich, C., Blügel, S. 2013. "Ab initio calculation of the effective on-site Coulomb interaction parameters for half-metallic magnets.", *Physical Review B*, 88, 134402.
- [43] Scheidt, W. R., Reed, C. A. 1981. "Spin-state/stereochemical relationships in iron porphyrins: implications for the hemoproteins", *Chemical Reviews*, 81(6), 543-555.
- [44] Schiffmann, F., VandeVondele, J., Hutter, J., Wirz, R., Urakawa, A., Baiker, A. 2010. "Protonation-dependent binding of ruthenium bipyridyl complexes to the anatase (101) surface". *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(18), 8398-8404.
- [45] Shin, S., Harada, Y., Tikushima, T., Taguchi, M. "Soft X-ray emission spectroscopy of heme proteins".
- [46] Slater, J. C., 1951. "A simplification of the Hartree-Fock method", *Physical Review*, 81(3), 385.
- [47] Stich, T.A., Brooks, A.J., Buan, N.R., Brunold, T.C. 2003. "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.
- [48] Tomoda, Y., Bulut, N. Maekawa, S. 2009. "Inter-impurity and impurity–host magnetic correlations in semiconductors with low-density transition–metal impurities", *Physica B: Condensed Matter*, 404, 1159-1168.

[49] Weber, C., O'Regan, D. D., Hine, N. D., Littlewood, P. B., Kotliar, G., Payne, M. C. 2013. "Importance of many-body effects in the kernel of hemoglobin for ligand binding", *Physical Review Letters*, 110, 10, 106402.

[50] Weiss, J. J. 1964. "Nature of the iron–oxygen bond in oxyhaemoglobin". *Nature*, 203(4941), 183-183.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. NEJAT BULUT
Proje No:	113F242
Proje Başlığı:	Geçiş Elementi İçeren Moleküllerin Elektronik Özelliklerinin Kuantum Monte Carlo Metodu Ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramını Kullanarak İncelenmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. FEN F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/02/2014 - 15/02/2017
Onaylanan Bütçe:	208910.0
Harcanan Bütçe:	160945.36
Öz:	<p>Bu projede, metaloproteinlerin, metaloenzimlerin ve rutenyum atomu içeren boya moleküllerinin elektronik yapısı ve korelasyonları genişletilmiş Haldane-Anderson modeli ile incelenmiştir. Bu modelin parametreleri Hartree-Fock (HF) yaklaşımı ya da yoğunluk fonksiyoneli teoremi (DFT) yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Metaloenzimlere örnek olarak Co atomu içeren vitamin B12 molekülüne ve metaloproteinlere örnek olarak Fe atomu içeren hemoglobin molekülüne çalışılmıştır. DFT+QMC yöntemi ile vitamin B12, hemoglobin ve Ru içeren boya moleküllerinin elektronik ve manyetik özellikleri tam olarak elde edilmiştir. Sonuçlar, metaloproteinlerde ve metaloenzimlerde safsızlık bağılı durumu olarak adlandırılan yeni elektronik hallerin var olduğunu göstermiştir. Safsızlık bağılı durumlarının elektron ile dolu olup olmaması moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerini tamamen kontrol etmektedir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Metaloproteinler, Metaloenzimler, Anderson modeli, Kuantum Monte Carlo simülasyonları
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	<ol style="list-style-type: none">1- Electronic structure and correlations of vitamin B12 studied within the Haldane-Anderson impurity model (Makale - İndekli Makale),2- Correlated electronic states in metalloproteins and metalloenzymes (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),3- Vitamin B12'nin elektronik yapısı ve manyetik özellikleri: DFT+QMC çalışması (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),4- Hemoglobinde yüksek-spinden düşük-spine geçiş mekanizması (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),5- Electronic structure of vitamin B12 within the framework of the Haldane-Anderson impurity model (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),6- Correlated electronic states in metalloproteins and metalloenzymes (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),7- INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THE RUTHENIUM DYES USED IN SOLAR CELLS BY COMBINING HARTREE-FOCK THEORY WITH THE QUANTUM MONTE CARLO TECHNIQUE (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi),8- Electronic Structure of Cyanocobalamin: DFT+QMC Study (Makale - İndekli Makale),