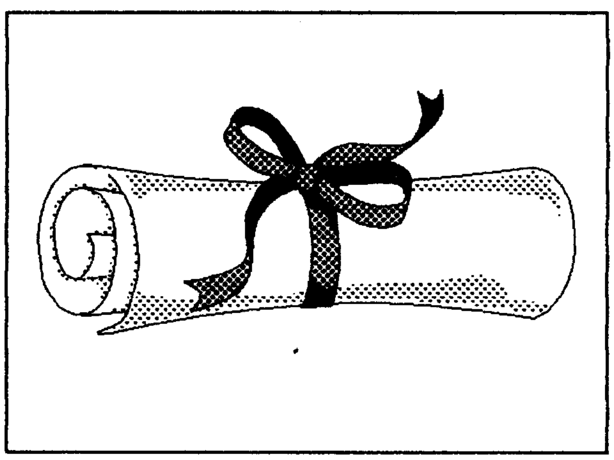
DIPLOMSKI RAD

SOLITONI I VEZANA EKSITONSKA STANJA U MOLEKULARNIM LANCIMA NA $T \neq 0$



STRIBER JOAKIM

APRIL 1994, NOVI SAD

*Zahvaljujem se dr. Mariju Škrinjaru
na pomoći prilikom izrade ovoga rada.*

Striber Joakim

UNIVERZITET U NOVOM SADU

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Vrsta rada : diplomski rad
Autor : Striber Joakim
Mentor : dr.Mario Škrinjar
Naslov rada: Solitoni i vezana eksitonska stanja u molekularnim lancima na $T \neq 0$

Jezik izvoda : Srpski
Zemlja publikovanja : SR Jugoslavija
Uže geografsko područje : Vojvodina
Fizički opis rada : pet poglavlja
Predmetna odrednica / Ključne reči:
eksitoni, renoramalizovani eksitoni, fononi, Paulioni, ekvivalentni hamiltonijan, efektivni hamiltonijan, koherentna spinska stanja, vezana eksitonska stanja, bi eksitacije, solitoni, fononski pomeraj.

Izvod :Analizirana su eksitonska pobudjenja u molekularnim lancima na $T \neq 0$, renormalizovana eksiton-fonon interakcijom. Eksitoni se tretiraju kao Paulioni (u dvonivovskoj šemi) i koristi se analogijom sa magnetnim lancima za S=1/2. Koristeći rezultate dobijene pomoću Bete-ansatza date su energije vezanih eksitonskih stanja u "ekvivalentnom spinskom lancu". U kontinualnoj aproksimaciji analizirana su solitonska pobudjenja u molekularnom lancu, i data je njihova energija u zavisnosti od impulsa i srednje vrednosti broja pobudjenja. Analiza rezultata data je na primeru α-helix-a.

Članovi komisije :

Predsednik :dr. Stanoje Stojanović, profesor, PMF Novi Sad
član :dr. Darko Kapor, profesor, PMF Novi Sad
član :dr. Mario Škrinjar, profesor, PMF Novi Sad

S A D R Ž A J :

U V O D

Problem prenosa energije u molekularnim lancima (koji je tesno povezan sa problemom prenosa energiije u mnogim biohemijskim procesima) u poslednje vreme vezuje se sa pojmom Davidovskog solitona [1] kao eksitaciju koja zbog svojih specificnih osobina, može služiti kao model za prenos energije duž lanca bez disperzije.
U ovom radu analiziraćemo ovaj problem koristeći činjenicu da su optička pobudjenja u molekularnim lancima (u dvonivoskoj šemi) Paulioni, za razliku od Davidovskog prilaza, gde se ona aproksimiraju bozonima. S obzirom da se Pauli-operatori mogu izraziti preko spinskih operatora za S=1/2 u radu ce takodje biti istaknuta analogija izmedju molekularnih i magnetnih lanaca.

a) Eksitoni u molekularnim kristalima i Davidovski solitoni

Optičko pobudjivanje molekula (atoma, jona) u kristalima se vrši fotonima i tom prilkom se može izazvati elektronski prelaz u molekulu (atomu, jonu) iz osnovnog u pobudjeno stanje, pri čemu elektron predje u provodnu a šupljina ostane u valentnoj zoni. Elektron i šupljina mogu ostati vezani, i takvo pobudjenje jeste eksiton. U molekularnim kristalima elektron i šupljina ostaju vezani na istom čvoru rešetke i čine eksitone malog radijusa ili Frenkel-ove eksitone, koje ćemo proučavati u ovom radu. Drugi granični slučaj eksitona velikog radijusa imamo u poluprovodničkim kristalima (eksitoni Vanie-Mota), gde su elektron i šupljina slabo vezani i na srednjim rastojanjima koja su za red ili dva veća od konstante rešetke.

Prilikom pobudjivanja molekulskih kristala, eksitoni, koji pretstavljaju kvante pobudjenja, se ne zadržavaju na jednom molekulu već se prenose na sve ostale budući da molekuli kristala medjusobno interaguju (u našem slučaju dipol-dipol interakcija). Zbog ovoga eksiton se tretira kao kvant pobudjenja celog kristala i on prenosi energiju kroz kristal.
Uzmimo sada u razmatranje jedostavni molekularni lanac sa po jednom molekulom po čvoru sa konstantom rešetke a. Takodje pretpostavimo da je prvi eksitirani nivo dovoljno udaljen od drugih nivoa tako da ih možemo zanemariti, te tako dobijamo dvonivovsku šemu sa energetskom razlikom Δ.

Hamiltonijan kristala u aproksimaciji dvočestične interakcije ima oblik:

$$\hat{H}=\sum_{\vec{n}}\hat{H}_{\vec{n}}+\frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}}\hat{V}_{\vec{n}\vec{m}} \qquad \text{(a1)}$$

gde je $\hat{H}_{\vec{n}}$ - hamiltonijan izolovanog molekula a $\hat{V}_{\vec{n}\vec{m}}$ - interakcija izmedju molekula na čvorovima $\vec{n}$ i $\vec{m}$.

Ovaj hamiltonijan se može izraziti preko operatora $\hat{a}^{+}_{\vec{n}f}$ i $\hat{a}_{\vec{n}f}$ koji kreiraju odnosno anihiliraju elektron na čvoru $\vec{n}$ u kvantnom stanju f. Ovi operatori zadovoljavaju fermionske komutacione relacije uz dopunski uslov :

$$\sum_{f}\hat{a}^{+}_{\vec{n}f}\hat{a}_{\vec{n}f}=1 \qquad \text{(a2)}$$

Ovaj uslov se uvodi kada se u analizi uzima ponašanje samo jednog elektrona.
Hamiltonijan izražen preko ovih operatora dobija oblik [2)]:

$$\hat{H}=\sum_{\vec{n}f}E_{f}\vec{a}^{+}_{\vec{n}f}\vec{a}_{\vec{n}f}+$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{\substack{\vec{n},\vec{m}\\ f,f',f'',f'''}}V_{\vec{n}\vec{m}}\hat{a}^{+}_{\vec{n}f}\hat{a}^{+}_{\vec{m}f'}\hat{a}_{\vec{m}f''}\hat{a}_{\vec{n}f'''}$$
$$V_{\vec{n}\vec{m}}(f,f',f'',f''')=$$
$$=\int d\xi_{\vec{n}}d\xi_{\vec{m}}\varphi^{*}_{f}(\xi_{\vec{n}})\,\varphi^{*}_{f'}(\xi_{\vec{m}})\,V_{\vec{n}\vec{m}}*$$
$$*\varphi_{f''}(\xi_{\vec{m}})\,\varphi_{f'''}(\xi_{\vec{n}}) \qquad \text{(a3)}$$

Kako po uvedenoj pretpostavci postoje samo dva stanja i to o i f uslov (a2) se svodi na :

$$\hat{a}^{+}_{\vec{n}o}\hat{a}_{\vec{n}o}+\hat{a}^{+}_{\vec{n}f}\hat{a}_{\vec{n}f}=1 \qquad \text{(a4)}$$

Preko operatora $\hat{a}^{+}_{\vec{n}f}$ i $\hat{a}_{\vec{n}f}$ možemo definisati operatore koji kreiraju ili anihiliraju kvante pobudjenja :

$$\hat{P}^{+}_{\vec{n}f}=\hat{a}^{+}_{\vec{n}f}\hat{a}_{\vec{n}o} \quad ; \quad \hat{P}_{\vec{n}f}=\hat{a}^{+}_{\vec{n}o}\hat{a}_{\vec{n}f} \tag{a5}$$

Iz komutacionih ralacija za operatore $\hat{a}_{\vec{n}f}$, $\hat{a}_{\vec{n}f}$ mogu se izvesti komutacione relacije za operatore $\hat{P}^{+}_{\vec{n}f}$, $\hat{P}_{\vec{n}f}$ [2] :

$$[\hat{P}_{\vec{n}}, \hat{P}^{+}_{\vec{m}}] = (1-2\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}})\,\delta_{\vec{n}\vec{m}}$$

$$[\hat{P}_{\vec{n}}, \hat{P}_{\vec{m}}] = [\hat{P}^{+}_{\vec{n}}, \hat{P}^{+}_{\vec{m}}] = 0$$

$$\hat{P}^{2}_{\vec{n}} = \hat{P}^{+2}_{\vec{n}} = 0 \qquad \hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}} = (\hat{a}^{+}_{\vec{n}f}\hat{a}_{\vec{n}f}) = 0 \; ili \; 1 \tag{a6}$$

Indeks f kod operatora je izostavljen kao nebitan za dalju analizu. Operatori $\hat{P}^{+}_{\vec{n}}$, $\hat{P}_{\vec{n}}$ se nazivaju Pauli-operatori.

Ako razvijemo sumu po indeksima f u hamiltonijanu (a3) korišćenjem relacija (a5) i uzevši u obzir da u kristalu postoji centar inverzije koji se poklapa sa centrom inverzije svakog molekula, dobijamo:

$$\begin{aligned}\hat{H}=\hat{H}_{o}&+\sum_{\vec{n}}\Delta\,\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}}+\frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}}C_{\vec{n}\vec{m}}\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{m}}+\\ &+\frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}}D_{\vec{n}\vec{m}}\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}}\hat{P}^{+}_{\vec{m}}\hat{P}_{\vec{m}}+\\ &+\frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}}(F^{*}_{\vec{n}\vec{m}}\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}^{+}_{\vec{m}}+F_{\vec{n}\vec{m}}\hat{P}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{m}})\end{aligned} \tag{a7}$$

Poslednji član se može zanemariti [3], pa konačno dobijamo [2] :

$$\hat{H}=\hat{H}_o+\sum_{\vec{n}}\Delta\,\hat{P}^+_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}}+\frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}}C_{\vec{n}\vec{m}}\hat{P}^+_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{m}}+$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}}D_{\vec{n}\vec{m}}\hat{P}^+_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}}\hat{P}^+_{\vec{m}}\hat{P}_{\vec{m}} \qquad \text{(a8)}$$

Ako zadržimo samo forme drugog reda, uzevši da je $C_{\vec{n}\vec{m}}$ negativno, i računajući interakciju samo najbližih suseda dobijamo hamiltonijan eksitona $\hat{H}_{ex}$ kao razliku celokupnog hamiltonijana i hamiltonijana osnovnog stanja:

$$\hat{H}_{ex}=\hat{H}-\hat{H}_o=\Delta\sum_{\vec{n}}\hat{P}^+_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}}-\sum_{\vec{n}\vec{m}}I\,(\vec{n}-\vec{m})\,*$$
$$*\,(\hat{P}^+_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{m}}+\hat{P}^+_{\vec{m}}\hat{P}_{\vec{n}}) \qquad \text{(a9)}$$

U mnogim slučajevima se teško može objasniti prenošenje ovih pobudjenja odnosno energije kroz molekularne lance. Davidov je prvi pretpostavio da se uvodjenjem solitona mogu rešiti ovi problemi. Naime,kod solitona,koji predstavljaju talasne pakete, pod odredjnim uslovima mogu se efekti disperzije i efekti koji nastaju usled nelinearnosti sredine kompenzovati, tako da se oni kreću kroz sredinu bez promene oblika. I dok se strogo monohromatski talas rasprostire do u beskonačnost, solitoni su lokalizovani u prostoru i kreću se odredjenom brzinom, i na taj način oni mogu prenositi energiju i informaciju kroz sredinu. Osim ovih osobina solitoni koji imaju prirodu talasa imaju neke osobine čestica: ne menjaju se prilikom medjusobnih sudara, a soliton i antisoliton anihiliraju. Tu treba reći da teorija solitona u molekularnim lancima koju je dao Davidov bazira na Frelih-ovom hamiltonijanu gde se molekularne eksitacije tretiraju kao bozoni. Medjutim njihova priroda nije ni bozonska ni fermionska. Mi ćemo uzeti u obzir pravu prirodu ovih eksitacija, zbog čega će se u računima koristiti Pauli-operatori.

b) Solitoni u magnetnim lancima (klasične jednačine-jednačine Landau-Lifšica)

Pošto smo pretpostavili da radimo sa dvonivovskom šemom sistem molekulskih lanaca možemo porediti sa magnetnim sistemima sa spinom 1/2. Osnovnom i pobudjenom stanju molekulskog lanca odgovaraju stanja magnetskih sistema sa projekcijama spina 1/2, odnosno -1/2. Pri tome je za osnovno stanje :

$$\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}}=0 \quad \text{i} \quad \hat{S}^{-}_{\vec{n}}=\hat{P}^{+}_{\vec{n}} \qquad \hat{S}^{+}_{\vec{n}}=\hat{P}_{\vec{n}}$$

$$\hat{S}^{z}_{\vec{n}}=\frac{1}{2}-\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}} \tag{a10}$$

Takodje koristeći definiciju koherentnog spinskog stanja (SCS) za S=1/2, možemo definisati klasične spinove kao srednje vrednosti spinskih operatora. Zatim koristeći proceduru Klaudera [4)] možemo definisati Langranžian sistema opisan s ekvivalentnim hamiltonijanom, odakle možemo dobiti jednačine kretanja u kontinualnoj aproksimaciji (Landau-Lifšica).
Ovo nam može poslužiti za izračunavanje impulsa, magnetnog momenta i energije solitona, što ćemo kasnije uraditi.

1. HAMILTONIJAN EKSITON-FONON INTERAKCIJE

Kod izvodjenja eksitonskog hamiltonijana-(a9) radilo se za slučaj apsolutne nule T=0.Medjutim kada je $T\neq 0$,moramo uzeti u obzir i vibracije molekula i njihov uticaj na hamiltonijan eksitona. Kao prvo, u članu $\sim \hat{P}^+_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}}$ pored razlike energije osnovnog i pobudjenog stanja koju ćemo sada obeležiti sa ε, pojavljuje se i član :

$$D(\vec{n}-\vec{m}) = \langle of|\hat{V}_{\vec{n}\vec{m}}|fo\rangle-\langle oo|\hat{V}_{\vec{n}\vec{m}}|oo\rangle$$

koji predstavlja promenu energije interakcije molekula kristala sa jednom molekulom prelazu u pobudjenom stanju .[5] Prvi član sada ima oblik :

$$\sum_{\vec{n}} (\varepsilon-\sum_{\vec{m}} D(\vec{n}-\vec{m}))\, \hat{P}^+_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}}=\sum_{\vec{n}}\Delta\, \hat{P}^+_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}} \tag{1.1}$$

Da bi dobili hamiltonijan eksiton-fonon interakcije, potrebno je Δ i $I(\vec{n}-\vec{m})$ koji se javljaju u (a9) razviti u red po fononskim pomerajima oko ravnotežnih položaja $\vec{n}$ i $\vec{m}$ (koji predstavljaju položaje molekula u datim čvorovima na T=0). Kako nas zanima samo jednofononska interakcija (dvofononsku ćemo zanemariti) zadržaćemo se samo na prva dva člana razvoja :

$$I(\vec{n}+\vec{u}_{\vec{n}}-\vec{m}-\vec{u}_{\vec{m}}) =$$
$$=I(\vec{n}-\vec{m}) +\nabla I(\vec{n}-\vec{m})\,(\vec{u}_{\vec{n}}-\vec{u}_{\vec{m}})$$

$$D(\vec{n}+\vec{u}_{\vec{n}}-\vec{n}-\vec{u}_{\vec{m}}) =$$
$$=D(\vec{n}-\vec{m}) +\nabla D(\vec{n}-\vec{m})\,(\vec{u}_{\vec{n}}-\vec{u}_{\vec{m}}) \tag{1.2}$$

gde su $\vec{u}_{\vec{n}}$ i $\vec{u}_{\vec{m}}$ odstupanja molekula od ravnotežnih položaja usled toplotnih vibracija i dati su relacijom :

$$\vec{u}_{\vec{n}}=\sum_{\vec{q},\alpha}\left(\frac{\hbar}{2MN\omega_{\vec{q}}}\right)^{\frac{1}{2}}\vec{e}_{\alpha}\left(\hat{b}_{\vec{q}}\exp(i\vec{q}\vec{n})+\right.$$

$$\left.+\hat{b}^{+}_{\vec{q}}\exp(-i\vec{q}\vec{n})\right) \tag{1.3}$$

gde je $\vec{q}$ talasni vektor, $\vec{e}_{\alpha}$ vektor polarizacije, $\hat{b}_{\vec{q}}, \hat{b}^{+}_{\vec{q}}$ operatori anihilacije odnosno kreacije fonona, M-masa molekula, N-broj molekula, $\omega_{\vec{q}}$ - frekvencija vibracija. Indeks polarizacije α u molekularniom lancima uzima samo jednu vrednost pa ga nećemo navoditi.

Uvrstivši (1.1) i (1.2) u (a9), dobijamo :

$$\hat{H}=\Delta\sum_{\vec{n}}\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}}+\sum_{\vec{n}}\nabla\Delta(\vec{n}-\vec{m})(\vec{u}_{\vec{n}}-\vec{u}_{\vec{m}})\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}}-$$

$$-\sum_{\vec{n}\vec{m}}I(\vec{n}-\vec{m})(\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{m}}+\hat{P}^{+}_{\vec{m}}\hat{P}_{\vec{n}})-\sum_{\vec{n}\vec{m}}\nabla I(\vec{n}-\vec{m})*$$

$$*(\vec{u}_{\vec{n}}-\vec{u}_{\vec{m}})(\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{m}}+\hat{P}^{+}_{\vec{m}}\hat{P}_{\vec{n}})$$

odnosno:
$$\hat{H}=\hat{H}_{ex}+\hat{H}^{1}_{i}+\hat{H}^{2}_{i} \tag{1.4}$$

gde je:

$$\hat{H}_{ex}=\sum_{\vec{n}}\Delta\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{n}}-\sum_{\vec{n}\vec{m}}I(\vec{n}-\vec{m})(\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{m}}+\hat{P}^{+}_{\vec{m}}\hat{P}_{\vec{n}})$$

$$\hat{H}^{1}_{i}=-\sum_{\vec{n}\vec{m}}\nabla I(\vec{n}-\vec{m})(\vec{u}_{\vec{n}}-\vec{u}_{\vec{m}})(\hat{P}^{+}_{\vec{n}}\hat{P}_{\vec{m}}+\hat{P}^{+}_{\vec{m}}\hat{P}_{\vec{n}})$$

$$\hat{H}_i^2=\sum_{\vec{n}}\nabla\Delta(\vec{n}-\vec{m})(\vec{u}_{\vec{n}}-\vec{u}_{\vec{m}})\hat{P}_{\vec{n}}^{+}\hat{P}_{\vec{n}}$$

Pošto ćemo razmatrati samo slučaj jake (lokalne) eksiton-fonon interakcije za koju važi $\hat{H}_i^2\gg\hat{H}_i^1$ 1)

izračunaćemo samo $\hat{H}_i^2$ ($\hat{H}_i^1$ se računa na isti način za slučaj kada važi $\hat{H}_i^1\gg\hat{H}_i^2$).

Ako sada uzmemo slučaj najbližih suseda, t.j.

$$\vec{n}-\vec{m}=(n-m)a=\pm a \tag{1.5}$$

i uzmemo u obzir (1.3) i $\alpha=1$ dobijamo

$$\hat{H}_i^2=-\sum_{nq}\left(\frac{\hbar}{2MN\omega_q}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(iqna)(\hat{b}_q+\hat{b}_{-q}^{+})$$

$$*[(1-\exp(-iqa))\nabla D(a)+$$
$$+(1-\exp(iqa))\nabla D(-a)]$$

Kako je: D(a)=D(-a) $\Rightarrow\nabla D(-a)=\dfrac{\partial D(-a)}{\partial(-a)}=-\nabla D(a$

$$\hat{H}_i^2=-\sum_{nq}\left(\frac{\hbar}{2MN\omega_q}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(iqna)\nabla D(a)*$$

$$*(\hat{b}_q+\hat{b}_{-q}^{+})*$$
$$*(1-\exp(-iqa)-1+\exp(iqa))$$

$$\hat{H}_i^2=-\sum_{nq}\nabla D(a)\left(\frac{\hbar}{2MN\omega_q}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(iqna)*$$
$$*(\hat{b}_q+\hat{b}^+_{-q})2\sin(qa)$$

Ako uvedemo oznake:

$$\chi=-\nabla D(n-m)\Big|_{n-m=a}\ ;$$

$$\chi(q)=2i\chi\left(\frac{\hbar}{2MN\omega_q}\right)^{\frac{1}{2}}\sin(qa)$$

konačno dobijamo :

$$\hat{H}_i^2=\sum_{nq}\chi(q)\exp(iqna)\hat{P}^+_n\hat{P}_n(\hat{b}^+_{-q}+\hat{b}_q) \qquad (1.6)$$

Hamiltonijan eksitona za najbliže susede dobijamo iz (a9) i korišćenjem (1.5)

$$\hat{H}_{ex}=\sum_n\Delta\hat{P}^+_n\hat{P}_n-I\sum_n(\hat{P}^+_n\hat{P}_{n+1}+\hat{P}^+_{n+1}\hat{P}_n) \qquad (1.7)$$

2. EKVIVALENTNI HAMILTONIJAN NA TEMPERATURI $T\neq 0$ I EKSITONSKA VEZANA STANJA

Totalni hamiltonijan molekularnih lanaca dobija se kao zbir hamiltonijana eksitona, hamiltonijana eksiton-fonon interakcije i hamiltonijan fonona. Prva dva su data jednačinama (1.6) i (1.7) dok je hamiltonijan fonona dat relacijom [2]:

$$\hat{H}_{ph}=\sum_q \hbar\omega_q \hat{b}_q^+\hat{b}_q \qquad (2.1)$$

dakle, totalni hamiltonijan nam je dat sa :

$$\hat{H}=\Delta\sum_n \hat{P}_n^+\hat{P}_n - I\sum_n (\hat{P}_n^+\hat{P}_{n+1}+\hat{P}_{n+1}^+\hat{P}_n) + \\ +\sum_{nq}\chi(q)\exp(iqna)\hat{P}_n^+\hat{P}_n(\hat{b}_{-q}^+ + \hat{b}_q) + \\ +\sum_q \hbar\omega\hat{b}_q^+\hat{b}_q \qquad (2.2)$$

Kako nije moguće tačno rešiti problem eksiton-fonon interakcije sa hamiltonijanom u gornjem obliku, ovde će se unitarnom transformacijom preći na ekvivalentni hamiltonijan, gde će biti delimično dekuplovani eksitoni i fononi.

Ekvivalentni hamiltonijan je dat kao :

$$\hat{H}_{eq}=\exp(i\hat{S})\hat{H}\exp(-i\hat{S}) \qquad (2.3)$$

gde je operator $\hat{S}$ dat izrazom:

$$\hat{S}=\sum_{qn}F(q)\hat{P}_m^+\hat{P}_m(\hat{b}_{-q}^+ + \hat{b}_q)\exp(iqma) \qquad (2.4)$$

$$F(q)=-\frac{i\chi(q)}{\hbar\omega_q} \qquad (2.5)$$

$$\chi(q) = 2i\chi\left(\frac{\hbar}{2MN\omega_q}\right)^{\frac{1}{2}}\sin(qa) \qquad (2.6)$$

i zakon disperzije fonona :

$$\omega_q^2 = 4\omega_o^2\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \quad ; \quad \omega_o^2 = \frac{V_o^2}{a^2} \qquad (2.7)$$

Kod izračunavanja ekvivalentnog hamiltonijana će se koristiti osim relacija (a6) i komutacione relacije za Boze operatore :

$$[\hat{b}_k, \hat{b}_l^+] = \delta_{k,l}; \; [\hat{b}_k, \hat{b}_l] = [\hat{b}_k^+, \hat{b}_l^+] = 0 \qquad (2.8)$$

Koristeći relaciju 2) :

$$\begin{aligned} &\exp(i\hat{s})\hat{A}_n\exp(-i\hat{s}) = \\ &= \sum_\nu \frac{(i)^\nu}{\nu!}[\hat{s}[\hat{s}\ldots[\hat{s},\hat{A}_n]\ldots]_\nu = \\ &= \hat{A}_n + i[\hat{s},\hat{A}_n] + \frac{i^2}{2!}[\hat{s},[\hat{s},\hat{A}_n]] + \ldots \end{aligned} \qquad (2.9)$$

transformisaćemo sve operatore u hamiltonijan (2.2).

Direktnim računanjem dobija se :

$$\begin{aligned} &\exp(i\hat{s})\hat{P}_n\exp(-i\hat{s}) = \\ &= \exp(-i\sum_q F(q)(\hat{b}_{-q}^+ - \hat{b}_q)\exp(iqna))\hat{P} \end{aligned} \qquad (2.10)$$

$$\exp(i\hat{S})\hat{P}_n^{+}\exp(-i\hat{S}) = \\ =\exp(i\sum_q F(q)(\hat{b}_{-q}^{+}-\hat{b}_q)\exp(iqna))\hat{P}_n^{+}$$

(2.11)

$$\exp(i\hat{S})\hat{b}_q\exp(-i\hat{S}) = \\ =\hat{b}_q+i\sum_m F(q)\exp(-iqma)\hat{P}_m^{+}\hat{P}_m \tag{2.12}$$

$$\exp(i\hat{S})\hat{b}_q^{+}\exp(-i\hat{S}) = \\ =\hat{b}_q^{+}-i\sum_m F(q)\exp(iqma)\hat{P}_m^{+}\hat{P}_m \tag{2.13}$$

$$\exp(i\hat{S})\hat{P}_n^{+}\exp(-i\hat{S}) * \\ *\exp(i\hat{S})\hat{P}_n\exp(-i\hat{S}) =\hat{P}_n^{+}\hat{P}_n \tag{2.14}$$

$$\exp(i\hat{S})\hat{P}_n^{+}\exp(-i\hat{S})\exp * \\ *(i\hat{S})\hat{P}_{n+1}\exp(-i\hat{S}) =\hat{T}_n\hat{P}_n^{+}\hat{P}_{n+1}$$

(2.15)

gde je $\hat{T}_n$

$$\hat{T}_n=\exp(\sum_q \gamma(q)(\hat{b}_q-\hat{b}_{-q}^{+})\exp(iqna))$$

(2.16)

Koristeći relacije (2.10)-(2.16) za ekvivalentni hamiltonijan dobijamo :

$$\hat{H}_{eq}=\left(\Delta-\frac{\chi^2}{M\omega_o^2}\right)\sum_n \hat{P}_n^+\hat{P}_n+\sum_q \hbar\omega_q \hat{b}_q^+\hat{b}_q-$$

$$-I\sum_n\left(\hat{T}_n\hat{P}_n^+\hat{P}_{n+1}+hc\right)-\frac{\chi^2}{M\omega_o^2}\sum_n \hat{P}_n^+\hat{P}_n\hat{P}_{n+1}^+\hat{P}_{n+1}$$

(2.17)

Uz aproksimaciju da se statistički operator sistema može faktorizovati: $\hat{\varrho}\approx\hat{\varrho}_{ph}\hat{\varrho}_{ex}$ možemo izračunati efektivni eksitonski hamiltonijan kao srednju vrednost po fononskom ansamblu razlike ekvivalentnog hamiltonijana i hamiltonijana fonona :

$$\hat{H}_{eff}=Sp\left(\hat{\rho}_{ph}\left(\hat{H}_{eq}-\hat{H}_{ph}\right)\right) \tag{2.18}$$

gde je:

$$\hat{\rho}_{ph}=\frac{\exp\left(\frac{-\hat{H}_{ph}}{\theta}\right)}{Sp\left(\exp\frac{-\hat{H}_{ph}}{\theta}\right)} \tag{2.19}$$

Kako prvi i poslednji član ekvivalentnog hamiltonijana nemaju članove sa operatorima kreacije i anihilacije fonona,ostaju neizmenjeni (usrednjavanje se vrši baš po fononima, t.j. po vibracijama molekula), ostaje nam da razmotrimo treći član hamiltonijana (2.17) :

$$\ll\hat{T}_n\gg=\overline{T}_n=Sp\left(\hat{\rho}_{ph}\hat{T}_n\right)=\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_q}{kT}\right)\right)$$

$$*\sum_{n=0}^{\infty}\langle n_q|\hat{T}_n|n_q\rangle\exp\left(-\frac{\hbar\omega_q}{kT}n_q\right)$$

Koristeći relaciju za srednje vrednosti fononskih operatora $(\hat{b}_q)^{m_q}(\hat{b}^+_{q'})^{m'_{q'}}$ po fononskim stanjima [5] :

$$\langle n_q|(\hat{b}_q)^{m_q}(\hat{b}^+_q)^{m'_{q'}}|n_{q'}\rangle = =\delta_{m_q,m'_{q'}}\frac{(n_q+m_q)\,!}{n!} \tag{2.20}$$

i jednu modifikaciju Vejlovog identiteta [5] :

$$\exp(\alpha\hat{b}^+_q+\beta\hat{b}_q)=\exp(\beta\hat{b}_q)* *\exp(\alpha\hat{b}^+_q)\exp(\frac{1}{2}\alpha\beta) \tag{2.21}$$

dobijamo :

$$\langle\langle\hat{T}_n\rangle\rangle=\exp(-W(T)) \tag{2.22}$$

gde je :

$$W=\sum_q\frac{2\chi^2}{MN\hbar}\frac{\sin^2 qa(1-\cos qa)}{\omega^3_q}\coth\frac{\hbar\omega_q}{2kT}$$

Efektivni hamiltonijan sa (2.22) i (2.18) dobija oblik :

$$\hat{H}_{eff}=(\Delta-\frac{\chi^2}{M\omega^2_o})\sum_n\hat{P}^+_n\hat{P}_n-\frac{\chi^2}{M\omega^2_o}\sum_n\hat{P}^+_n\hat{P}_n\hat{P}^+_{n+1}\hat{P}_{n+1} -I\exp(-W(T))\sum_n(\hat{P}^+_n\hat{P}_{n+1}+\hat{P}^+_{n+1}\hat{P}_n) \tag{2.23}$$

Ovaj hamiltonijan je polazna tačka za dalje računanje. Ako uzmemo sada relacije (b1) ovaj hamiltonijan možemo pisati kao :

$$\hat{H}_{eff}=\sum_n (\Delta - \frac{\chi^2}{M\omega_o^2})(\frac{1}{2}-\hat{S}_n^z) -$$

$$-I\exp(-W(T))\sum_n (\hat{S}_n^-\hat{S}_{n+1}^+ + \hat{S}_{n+1}^-\hat{S}_n^+) - \quad (2.24)$$

$$-\frac{\chi^2}{N\omega_o^2}\sum_n (\hat{S}_n^z\hat{S}_{n+1}^z - \frac{1}{4})$$

Ovaj poslednji hamiltonijan koristimo kada se služimo analogijom molekularnih sistema sa jednodimenzionalnim magnetnim sistemima.

Sada možemo koristiti rezultate bazirane na postavci Betea, (ili kako se još zove Bete-ansatzu) 6,7) da bi analizirali spektar renormalizovanog pobudjenog sistema.

Takodje uvešćemo oznake :

$$g=\frac{\chi^2}{N\omega_o^2 J}\,;\, J=I\exp(-W(T))$$

Za energiju m vezanih ekscitacija sa momentom p dobija se

za :1) $g>1$, $g=\cosh\alpha$

$$\varepsilon_m(p_\nu)=m\varepsilon_o+J\sinh\alpha\,\frac{\cosh(m\alpha)-\cos p_\nu}{\sinh(m\alpha)}$$

i za $g<1$:2) $g=\cos\theta\,;\, o<\theta<\frac{\pi}{2}$

$$\varepsilon_m(p_\nu)=m\varepsilon_o+J\sin\theta\,\frac{\cos m\theta-\cos p_\nu}{\sin m\theta} \quad (2.25)$$

gde je m=1,2,... i,

$$p_\nu = \frac{\pi}{N}\nu ; \nu = o, \pm 1, \pm 2, \ldots (\hbar = 1, a = 1)$$

Iz ovih izraza sledi da je za m=1 energija ε jedne eksitacije (renormalizovana zbog eksiton-fonon interakcije) ima crveni pomak u odnosu na energiju ε_{ex} neperturbovane eksitacije :

$$\varepsilon_1 = \Delta - Jcosp - \frac{\chi^2}{M\omega_o^2} \qquad (2.26a)$$

$$\varepsilon_{ex} = \Delta - 2Icosp \qquad (2.26b)$$

za $J \simeq 2I$ dobijamo vrednost (za T=0) :

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_{ex} \simeq - \frac{\chi^2}{M\omega_o^2} \qquad (2.26c)$$

Dalje, možemo proceniti izraz za energiju bi-eksitacije (m=2) i pokazati da pretstavlja stabilno stanje vezanih eksitacija t.j. vredi :

$$\varepsilon_2(p) \le \varepsilon_1(p_1) + \varepsilon_2(p_2), \qquad (2.27)$$

ako je totalni moment sistema isti u oba slučaja :

$$p = p_1 + p_2$$

Uzevši u obzir (2.6) i (2.7) dobijamo :

$$\varepsilon_2(p) = 2\varepsilon_o + \frac{J}{g}\left(g^2 - \cos^2\frac{p}{2}\right) \qquad (2.28)$$

Uslov za stabilnost bi-eksitacije je :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2(p) - \min(\varepsilon_1(p_1) + \varepsilon_2(p_2)) \le 0 \qquad (2.29)$$

gde drugi član na desnoj strani pretstavlja dno dvo-eksitacijskog kontinuuma.
Lako možemo dobiti da je :

$$\Delta\varepsilon=-\frac{J}{g}(1-\cos\frac{p}{2})^2<0 \qquad (2.30)$$

za $g>1$ ili $g<1$; tako da u oba slučaja imamo da je bi-eksitacija stabilna eksitacija.

Zadnja relacija implicira da se vezana stanja formiraju u sistemu za bilo koje $g>0$ (privlačna interakcija). Ovo važi kada se eksitacije tretiraju kao Paulioni koji su ekvivalentni fermionima u jednodimenzionim sistemima. [3] U tom smislu stvaranje vezanih stanja za bilo koju malu konačnu privlačnu interakciju možemo smatrati analogom Kuperovom sparivanju u sistemu elektrona.

U narednom paragrafu pokazaćemo da postoji veza izmedju vezanih eksitonskih stanja (kvazi spinskih) i klasičnih solitona (u ekvivalentnim spinskim lancima).

3. SOLITONI U MOLEKULARNIM LANCIMA NA $T\neq 0$

Klasične spinove definisaćemo kao srednje vrednosti spinskih operatora, po koherentnim spinskim stanjima (SCS) $|\alpha>$ za S=1/2. [8)]

$$|\alpha> = \prod_n |\alpha_n>;$$

$$|\alpha_n> = \frac{1}{(1+|\alpha_n|^2)^{\frac{1}{2}}} \exp(\alpha_n \hat{S}_n)\,|o>_n \tag{3.1}$$

sa parametrizacijom :

$$\alpha_n = \tan\frac{\theta_n}{2}\exp(i\phi_n) \tag{3.2}$$

Za spin 1/2 relaciju (3.1) možemo pisati kao :

$$|\alpha_n> = \cos\frac{\theta_n}{2}|o>_n + \exp(i\phi_n)\sin\frac{\theta_n}{2}|1>_I$$

gde je: $$|o> = |\uparrow> \qquad |1> = |\downarrow> \tag{3.3}$$

Na osnovu ovoga možemo izračunati $<S_n^{\pm}>, <S_n^z>$ pri čemu treba uzeti u obzir da je :

$$<\alpha_n| = {}_n<o|\cos\frac{\theta_n}{2} + {}_n<1|\sin\frac{\theta_n}{2}\exp(-i\phi_I$$

$$S_n^+ = <\alpha_n|\hat{S}_n^+|\alpha_n> = \frac{1}{2}\sin\theta_n \exp(i\phi_n)$$

$$S_n^- = \langle \alpha | \hat{S}_n^- | \alpha \rangle = \frac{1}{2} \sin\theta_n \exp(-i\phi_n)$$

$$S_n^z = \langle \alpha | \hat{S}_n^z | \alpha \rangle = \frac{1}{2} \cos\theta_n$$

Sada ćemo izračunati Lagranžijan koristeći sledeću proceduru [4,10] :

$$L = \langle \alpha | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \alpha \rangle - \langle \alpha | \hat{H} | \alpha \rangle \quad = L_t - \mathbf{H} \qquad (3.4)$$

$$L_t = [_n\langle 1 | \sin\frac{\theta_n}{2} \exp(-i\phi_n) +$$
$$+ \langle o | \cos\frac{\theta_n}{2}]\, i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\cos\theta_n | o \rangle_n +$$
$$+ \sin\frac{\theta_n}{2} \exp(-i\phi_n)\, |1\rangle] =$$
$$= \frac{\hbar}{2} \sum_n (1 - \cos\theta_n)\, \dot{\phi}_n$$

Da bi dobili $\mathbf{H}$, koristićemo (2.24) uvodeći oznake :

$$\Delta - \frac{\phi^2}{M\omega_o^2} = \varepsilon_o ; \ \frac{\phi^2}{M\omega_o^2} \frac{1}{I} = \frac{J_z}{I} = g ;$$
$$; J = I\exp(-W(T)) ; \mathbf{H} = \langle \alpha | H_{eff} | \alpha \rangle$$

$$\langle\alpha|\hat{S}^{-}_{n+1}\hat{S}^{+}_{n}|\alpha\rangle=\frac{1}{2}\sin\theta_{n+1}\exp(-i\phi_{n+1})*$$
$$*\frac{1}{2}\sin\theta_{n}\exp(i\phi_{n})=\frac{1}{4}\sin\theta_{n}\sin\theta_{n+1}*$$
$$*\exp(i(\phi_{n}-\phi_{n+1}))$$
$$\langle\alpha\hat{S}^{-}_{n}\hat{S}^{+}_{n+1}|\alpha\rangle+\langle\alpha|\hat{S}^{-}_{n+1}\hat{S}^{+}_{n}|\alpha\rangle=\frac{1}{4}\sin\theta_{n}*$$
$$*\sin\theta_{n+1}(\exp(i(\phi_{n+1}-\phi_{n}))+$$
$$+\exp(-i(\phi_{n+1}-\phi_{n})))=$$
$$=\frac{1}{4}\sin\theta_{n}\sin\theta_{n+1}\cos(\phi_{n+1}-\phi_{n})$$
$$\langle\alpha|\hat{S}^{z}_{n}\hat{S}^{z}_{n+1}|\alpha\rangle=\langle\alpha|\hat{S}^{z}_{n}|\alpha\rangle\langle\alpha|\hat{S}^{z}_{n+1}|\alpha\rangle=$$
$$=\frac{1}{2}\cos\theta_{n}\frac{1}{2}\cos\theta_{n+1}=\frac{1}{4}\cos\theta_{n}\cos\theta_{n+1}$$

konačno dobijamo :

$$\mathbf{H}=\frac{\varepsilon_{o}}{2}\sum_{n}((1-\cos\theta_{n})-\frac{J}{4}\sum_{n}(\sin\theta_{n}\sin\theta_{n+}$$
$$*\cos(\phi_{n+1}-\phi_{n})+g(\cos\theta_{n}\cos\theta_{n+1}-1)))$$

(3.5)

Na ovaj način smo dobili hamiltonijan molekularnog lanca koji je analogan hamiltonijanu magnetnih sistema.
U magnetnim sistemima na T=0 imamo sve spinove orijentisane u odredjenom pravcu (osnovno stanje).

Na $T\neq 0$ (usled vibracije molekula ili drugih pobudjenja) dolazi do otklona spinova. Ovaj otklon karakterišemo uglom θ .Kada nema pobudjenja (osnovno stanje) θ je jednako nuli, a za pobudjeno stanje imamo neko $\theta\neq 0$.
Ovo pobudjenje se prenosi sa molekula na molekul, i dobijamo takozvani talas zaljuljanih spinova.

U daljem razmatranju uzećemo kao da se radi o izotropnom lancu za koji je g=1.
Da bi sada odredili impuls-p, magnetni moment-M i energiju-E solitona, prvo ćemo preći na kontinualnu aproksimaciju i u njoj izraziti hamiltonijan $\mathbf{H}$.

Sve funkcije ćemo aproksimirati s tačnošću do $\sim a^2$:

$$f(n\pm a) \Rightarrow f(x\pm a) \approx f(x) \pm a f_x + \frac{a^2}{2} f_{xx}$$

Kao rezultat dobijamo :

$$\mathbf{H} = \frac{\varepsilon_o}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}(1-\cos\theta)\,\frac{dx}{a} + \frac{J}{4}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{a^2\theta_x^2}{2} + \frac{a^2\phi_x^2}{2}\sin^2\theta\right)\frac{dx}{a} \tag{3.6}$$

Hamiltonove jednačine pišemo za konjugovane promenljive :

$$\phi(x,t)\,,\ \frac{1}{2}\cos\theta(x,t)$$

s time da ćemo tražiti varijacije :

$$\frac{1}{2}\frac{d\phi}{dt} = \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta(\cos\theta)} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial(\cos\theta)} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial(\cos\theta)_x}\right) \tag{3.7}$$

$$\frac{d\frac{1}{2}\cos\theta}{dt} = \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta\phi} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial\phi} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial\phi_x}\right) \tag{3.8}$$

Ovde ćemo prvo uvesti smenu :

$$u=\cos\theta;\theta_x=-\frac{u_x}{(1-u)^2}$$

$$\mathbf{H}=\frac{\varepsilon_o}{2}\int(1-u^2)\frac{dx}{a}+ \tag{3.9}$$

$$+\frac{Ja^2}{8}\int\left(\frac{u_x^2}{1-u^2}+(1-u^2)\phi_x^2\right)\frac{dx}{a}$$

Hamiltonove jednačine sada postaju :

$$\frac{d\phi}{dt}=-\varepsilon_o-\frac{Ja^2}{2}\left(\frac{uu_x^2}{(1-u^2)^2}+\frac{u_{xx}}{1-u^2}+u\phi_x^2\right)$$

$$\frac{1}{2}\frac{du}{dt}=2\left(\phi_x(1-u^2)\right)_x\frac{Ja^2}{4}$$

Sada ćemo preći sa promenljive x na promenljivu $\xi=x-vt$ .U tom sistemu posmatrač je vezan za sistem koji se kreće brzinom v, odnosno ako uzmemo za v brzinu pobudjenja t.j. solitona, posmatrač se kreće zajedno sa solitonom.

$$\frac{d}{dt}=\frac{d\xi}{dt}\frac{d}{d\xi}=-v\frac{d}{d\xi};\frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial\xi}$$

Integralivši drugu hamiltonovu jednačinu sledi :

$$\int\frac{1}{2}\frac{du}{dt}d\xi=-\frac{1}{v}\int\frac{du}{d\xi}d\xi=$$

$$=\int2\left(\phi_\xi(1-u^2)\right)_\xi\frac{Ja^2}{4}d\xi$$

Odavde dobijamo : $$\phi_\xi=\frac{v}{\Gamma}\frac{1}{1+\cos\theta}\,;\Gamma=\frac{Ja^2}{2}$$

Ako sada uvedemo smenu :

$$\phi(\xi,t)=\Omega t+\hat{\phi}(\xi)$$

možemo pisati :

$$\phi_\xi=\frac{\partial\phi}{\partial\xi}=\frac{\partial\hat{\phi}(\xi)}{\partial\xi}=\frac{d\hat{\phi}(\xi)}{dt}\,;$$

$$\frac{d\phi}{dt}=\Omega+\frac{d\hat{\phi}}{dt}=\Omega-v\frac{d\hat{\phi}}{d\xi}=\Omega-v\phi_\xi$$

Pošto je :

$$u_x=u_\xi=-\theta_\xi\sin\theta\,;u_{\xi\xi}=-\theta_{\xi\xi}\sin\theta-\theta_\xi^2\cos\theta$$

Desna strana iz prve hamiltonove jednačine je :

$$\frac{uu_\xi^2}{(1-u^2)^2}+\frac{u_\xi}{1-u^2}=\frac{\theta_\xi^2\sin^2\theta\cos\theta}{\sin^2}-$$
$$-\frac{\theta_{\xi\xi}\sin\theta}{\sin^2\theta}-\frac{\theta_\xi^2\cos\theta}{\sin^2\theta}=-\frac{\theta_{\xi\xi}}{\sin\theta}$$

Uzevši u obzir prvu hamiltonovu jednačinu dobijamo :

$$\Omega-v\phi_\xi=-\varepsilon_0-\Gamma\left(-\frac{\theta_{\xi\xi}}{\sin\theta}+\cos\theta\phi_\xi^2\right)$$

$$\theta_{\xi\xi}=\frac{\Omega+\varepsilon_o}{\Gamma}\sin\theta-\frac{v^2}{\Gamma^2}\frac{\sin\theta}{(1+\cos\theta)^2}$$

Uvodeći smenu $\theta=2\beta$ dobijamo :

$$\beta_{\xi\xi}=\frac{\Omega+\varepsilon_0}{\Gamma}\sin\beta\cos\beta-\frac{v^2}{\Gamma^2}\frac{\sin\beta}{4\cos^3\beta}$$

Uzevši da je :

$$\beta_{\xi\xi}=\frac{d\beta_\xi}{d\xi}=\frac{d\beta}{d\xi}\frac{d\beta_\xi}{d\beta}=\beta_\xi\frac{d\beta_\xi}{d\beta}$$

i prointegralivši dobijamo :

$$\beta_\xi^2=\frac{\Omega+\varepsilon_o}{\Gamma}\sin^2\beta-\frac{v^2}{\Gamma^2}\frac{1}{4\cos^2\beta}+C$$

C izračunamo iz graničnih uslova: $\beta=0$, $\beta_\xi=0$ za $\xi=\infty$

$$\Rightarrow C=\frac{v^2}{4\Gamma^2}\qquad \beta_\xi^2=\frac{\Omega+\varepsilon_0}{\Gamma}\sin^2\beta-\frac{v^2}{4\Gamma^2}\frac{\sin^2\beta}{\cos^2\beta}$$

Sada možemo izračunati i Ω ,ako znamo da je za $\beta_{max}=\beta_o;\ \beta_\xi=0$.

(β_o ili $\frac{\theta_o}{2}$ polovina otklona spina od položaja u osnovnom stanju).

$$\frac{\Omega+\varepsilon_o}{\Gamma}=\frac{v^2}{4\Gamma^2}D^2;\ D=\frac{1}{\cos\beta_o}$$

Za β_ξ možemo pisati :

$$\beta_\xi=\frac{v}{2\Gamma}\frac{\sin\beta}{\cos\beta}\,(D^2\cos^2\beta-1)^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{(3.10)}$$

Sada možemo preći na računanje impulsa koji je definisan

kao:
$$p=\frac{\hbar}{2a}\int_{-\infty}^{\infty}(1-\cos\theta)\,\phi_\xi d\xi \qquad \textbf{(3.11)}$$

Ako je $d\xi=\frac{d\xi}{d\beta}d\beta=\beta_\xi^{-1}d\beta$,(3.11) postaje

$$p=2\frac{\hbar}{2a}\int_{o}^{\beta_o}2\sin^2\beta\,\frac{2\Gamma}{v}\frac{\cos\beta}{\sin\beta}*$$
$$*\frac{1}{(D^2\cos^2\beta-1)^{\frac{1}{2}}}\frac{v}{\Gamma}\frac{1}{2\cos^2\beta}d\beta$$

(potintegralna funkcija je parna zbog čega sa granice

integrala $\Big|_{-\beta_o}^{\beta_o}$ prelazimo na $2\Big|_{o}^{\beta}$)

$$p=\frac{2\hbar}{2}\int_{\beta_o}^{o}\frac{\sin\beta}{\cos\beta\,(D^2\cos^2\beta-1)^{\frac{1}{2}}}d\beta$$

uvodeći smenu $D^2\cos^2\beta-1=t^2$,dobijamo rešenje :

$$p=\arctan(D^2x^2-1)^{\frac{1}{2}}$$

koje ćemo pisati u obliku :

$$\sin\frac{pa}{2\hbar}=\sin\beta_o=\varphi_o$$

(3.12)

φ_o je amplituda solitona.

Magnetni moment solitona se definiše kao :

$$M=\langle\alpha|\sum_n\left(\frac{1}{2}-\hat{S}_n^z\right)|\alpha\rangle$$

ili u kontinualnoj aproksimaciji

$$M=\frac{\hbar}{2a}\int_{-\infty}^{\infty}(1-\cos\theta)\,d\xi$$

Primenjujući isti postupak i uvodeći istu smenu kao kod prethodnog integrala dobijamo :

$$M=-\frac{\hbar\Gamma}{aV}4\sin\beta_o\cos\beta_o \qquad (3.13)$$

Da bi našli vezu izmedju β i ξ koristićemo (3.10) koju ćemo integraliti :

$$\int\frac{\cos\beta\,d\beta}{\sin\beta\,(D^2\cos^2\beta-1)^{\frac{1}{2}}}=\int d\xi\,\frac{2\Gamma}{V}$$

uvodeći smenu $\sin\beta=\frac{1}{x}$, dobijamo integral :

$$\frac{2\Gamma}{V}\xi=-\int\frac{dx}{(x^2(D-1)-1)^{\frac{1}{2}}}$$

čije je rešenje :

$$\cosh\frac{2\Gamma}{v}\frac{\sin\beta_o}{\cos\beta_o}\xi=\frac{\sin\beta_o}{\cos\beta_o}\xi+C$$

za $\xi=0 \quad \cosh a\xi=1 \Rightarrow C=0$ pa je

$$\frac{\sin\beta_o}{\sin\beta}=\cosh\frac{2\Gamma}{v}\frac{\sin\beta_o}{\cos\beta_o}\xi \tag{3.14}$$

koristeći smene : $\theta=2\beta;\ \xi=x-vt;$

$$\varphi_o=\sin\frac{pa}{2\hbar};\ l_o=\frac{aM}{\varphi_o^2};\ l_o$$ -dimenzija solitona,

dobijamo :

$$\cos\theta(x,t)=1-\frac{\varphi_o^2}{2}\cosh^{-2}\frac{2(x-vt}{l_o} \tag{3.15}$$

Energiju E dobijamo integraljenjem hamiltonijana (3.6) :

$$E=\frac{1}{a}\frac{\varepsilon_o}{2}\int_{-\infty}^{\infty}(1-\cos\theta)\,d\xi+$$

$$+\frac{Ja}{8}\int_{-\infty}^{\infty}(\theta_\xi^2+\phi_\xi^2\sin^2\theta)\,d\xi$$

Prvi integral je jednak $M\varepsilon_o$,dok drugi integral rešavamo na sledeći način:

$$\theta_\xi^2+\phi_\xi^2\sin^2\theta=\frac{V^2}{\Gamma^2}D^2\sin^2\beta$$

$$2\frac{Ja}{8}\int_{\beta_o}^{o}\sin^2\beta\,\frac{\cos\beta}{\sin\beta}\,\frac{1}{(D^2\cos^2\beta-1)^{\frac{1}{2}}}\,*$$

$$*\frac{V}{\Gamma}D^2 2\,d\beta=\frac{Ja}{2}\int_{\beta_o}^{o}\frac{V}{\Gamma}D^2\frac{\sin\beta\cos\beta}{(D^2\cos^2\beta-1)^{\frac{1}{2}}}\,c$$

uvodeći smenu $(D^2\cos^2\beta-1)^{\frac{1}{2}}=x^2$ i koristeći relacije (3.12) i (3.13) konačno dobijamo :

$$E=M\varepsilon_o+\frac{J}{M}\left(1-\cos\frac{pa}{\hbar}\right) \tag{3.16}$$

Odmah se vidi da je izraz za energiju solitona isti kao za energiju vezanog stanja m-eksitacija (2.25) za slučaj g=1, ako je broj M kvantovan, t.j. ako uzima cele brojeve (klasični moment $M=\frac{1}{2a}\int(1-\cos\theta)\,dx$ ne mora biti celi broj) : M=m ; m=1,2,... **(3.17)**

Taj odnos je ustvari Bor-Zomerfildova poluklasična kvantizacija. Za kompletnu analogiju izmedju solitona i energije stanja vezanih eksitacija, potrebno je još izvršiti "box kvantizaciju" momenta p (ili k) (De Brogl eva kvantizacija) za česticu u lancu dužine

$$L=Na\,;\,k_\nu=\frac{\pi}{Na}\nu\,;\,\nu=0,\pm1,\ldots,\pm\frac{1}{2}N \tag{3.18}$$

(izbor ν definiše prva Briulenova zona).

Iz jednačine za φ_o i I_o , vidimo da je na granicama prve Briulenove zone

$k=\pm\frac{\pi}{a}$; $l_o=ma$; $\varphi_o^2=1$ t.j. klasična dimenzija solitona poklapa se s konstanama kristalne mreže multiplikovanih sa brojem eksitovanih molekula (broj rotiranih spinova u magnetnom lancu). U centru Briulenove zone za k=0 vidimo da l_o divergira i $\varphi_o^2\to 0$ što znači da solitonska eksitacija postaje delokalizovana t.j.prelazi u nelokalizovano spinsko stanje.

Na kraju, potražimo srednju vrednost relativnog fononskog pomeraja $\hat{\rho}_n$, definisanog :

$$\hat{\rho}_n=-\frac{1}{a}\,(\hat{u}_{n+1}-\hat{u}_n)$$

$$\hat{\rho}_n=-\frac{1}{a}\sum_q\left(\frac{\hbar}{2MN\omega_q}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(iqna)\,*\qquad(3.19)$$
$$*\,(\exp(iqa)-1)\,(\hat{b}_q+\hat{b}^+_{-q})$$

Ako sada uzmemo unitarnu transformaciju $\hat{S}$ i usrednjimo po fononskom ansamblu i koherentnim spinskim stanjima dobijamo :

$$\langle\hat{\rho}_n\rangle=\frac{\chi}{aMv_0^2}\,(\langle\alpha|\hat{P}_n^+\hat{P}_n|\alpha\rangle+$$
$$+\langle\alpha|\hat{P}^+_{n+1}\hat{P}_{n+1}|\alpha\rangle)\sum_q\exp\left(-\frac{\hbar\omega_q}{kT}n_q\right)*$$
$$*\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_q}{kT}\right)\right)^{-1}$$

U kontinualnioj aproksimaciji je

$$\hat{P}^{+}_{n+1}\hat{P}_{n+1} \approx \hat{P}^{+}_{n}\hat{P}_{n};\ \langle\alpha|\hat{P}^{+}_{n}\hat{P}_{n}|\alpha\rangle =$$
$$=\langle\alpha|\frac{1}{2}-\hat{S}^{z}_{n}|\alpha\rangle = \frac{1}{2}(1-\cos\theta)$$
$$\rho(x,t) = -\frac{\chi}{aMv_o^2}(1-\cos\theta(x,t)) \tag{3.20}$$
$$\rho(x,t) = -\frac{2\chi}{aM_o^2}\left(\frac{\varphi_o^2}{\cosh^2\frac{2}{l_o}(x-vt)}\right)$$

Pomeraj molekula je dat relacijom :

$$u(x,t) = -\int_{-\infty}^{+\infty}\rho(x,t)\,dx \tag{3.21}$$

integraljenjem dobijamo :

$$u(x,t) = u_o\tanh\frac{2}{l_o}(x-vt) \tag{3.22}$$

gde je: $$u_o = \frac{a\chi}{Mv_o^2}ma$$

Vidimo da pomeraj molekula iz ravnotežnog položaja, koji je posledica eksiton-fonon interakcije, i ima oblik kinka čiji se centar kreće brzinom v, kao i pobudjenje molekula (relativni položaj ϱ ima oblik "zvonastog" solitona).

Istu situaciju imamo i u Davidovskom prilazu, dok ćemo osnovne razlike izmedju ova dva prilaza ovom problemu analizirati u zaključku.

4. DISKUSIJA REZULTATA I ZAKLJUČCI

U radu su analizirana eksitonska pobudjenja u molekularnom lancu na temperaturi $T \neq 0$ renormalizovana eksiton-fonon interakcijom. Za razliku od uobičajenog (Davidovskog) prilaza, gde se eksitoni aproksimiraju bozonima, mi smo ih tretirali kao Paulioni (za dvonivovsku šemu), što nam je omogućilo da uspostavimo analogiju sa magnetnim lancima za spin S=1/2. Na taj način smo dobili energije vezanih eksitonskih stanja u ekvivalentnom spinskom lancu, koristeći rezultate dobijene pomoću Bete-ansatza. U kontinualnoj aproksimaciji dobili smo solitonska pobudjenja u molekularnom lancu i izračunali njihovu energiju u zavisnosti od impulsa i srednje vrednosti broja pobudjenja u lancu (što je analogno magnetizaciji u magnetnim lancima).Porebno je napomenuti da energija (solitona) (3.16) pretstavlja energiju čitavog sistema do koje se došlo usrednjavanjem ekvivalentnog hamiltonijana po fononskom ansamblu i koherentnim spinskim stanjima. Energija zavisi od temperature preko člana J=Iexp(-W(T)). U intervalu od 0K do 300K ta promena je mala, tako da je ovo rešenje dobro definisano. Pri tome ne možemo "odvojiti" deo solitonske energije koji potiče od eksitonskog podsistema od energije fononskog podsistema. Drugim rečima solitoni u ovoj aprksimaciji (suprotno Davidovskoj slici)pretstavljaju eksitaciju čitavog sistema čija je energija data sa (3.16) t.j. nisu dvokomponentni.

Sada možemo videti kakve su posledice ovakvog pristupa. Uzećemo za primer α -helix koji je najznačajniji pretstavnik proteina, i soliton kao moguću kolektivnu eklsitaciju u njemu. Za slučaj α -helix-a numeričke vrednosti za parametre koji karakterišu soliton su sledeće :

$$\chi=(4-8)\,10^{-11}N$$
$$M=2*10^{-25}kg$$
$$I=7,8\,cm^{-1}=1,4*10^{-22}J$$
$$W=13\,Nm^{-1} \qquad (Mv_o^2=Wa^2)$$
$$\Delta=\varepsilon_q=0,205\,eV=1650\,cm^{-1}$$

dalje, za g dobijamo :

$$g=\frac{\chi^2}{JM\omega_o^2}\simeq\frac{\chi^2}{2IW}=0,6-2$$

(vidimo da se ovo dobro slaže sa našom pretpostavkom da je $g\approx 1$).

Takodje treba reći da je veoma važna činjenica da se ovde radi o vezanim eksitonskim stanjima koja mogu biti opisana kao solitoni, ili kako ih se može nazvati multi kvantni solitoni. Posebno je interesantan slučaj dvokvantnog solitona [11] koji ima energiju (aproksimativno uzeto $\approx 2\varepsilon_1$) veoma blizu energiji koja se oslobadja prilikom hidrolize adenozin trifosfata u adenozin difosfat (oko 0,43eV).
Ovo bi bio jedan mogući biološki proces koji se može, bar približno objasniti solitonskim mehanizmom. Svakako da u tom pravcu ostaje još mnogo toga da se uradi.

Koriščena literatura :

1. A.S.Davidov : "Solitoni u molekulima kristala"
Kijev " Dumka " (1985).

2. Dr. Bratislav Tošić : "Statistička fizika"
Novi Sad institut za fiziku (1978).

3. Agranovič : "Teorija eksitonov"
Moskva "Nauka" (1968).

4. Klauder J.R.Ann.Phys, N. Y. 11 123 (1960).

5. A.S.Davidov : "Teorija molekuljarnih eksitonov"
Moskva "Nauka" (1968).

6. Johnson J.D. and Bonner J.C.Phys.Rev.
Lett. 44 616 (1980).

7. Hodgson R.P. and Parkinson J.B., J.Phys.C :
Solid State Phys 17 3223 (1984).

8. Radcliffe J.M., J.Phys.A : Math.Gen. 4 313 (1981).

9. Perelomov A :Generalized Coherent States
and "Their Application" (Berlin: Springer) (1985).

10. Mead L.R. and Papanicolaou M., Phys.Rev.B. 28 1633 (1983).

11. M.J.Škrinjar, D.V.Kapor and S.Stojanović
J.Phys.: Condens.Matter 2 1549 (1990).