

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

Примљено:	- 2. јула 1993.
Орг. јед.	Број
03	102/4

Mr. Željko Škrbić

EKSPERIMENTALNA I TEORIJSKA ISTRAŽIVANJA DIELEKTRIČNE PERMEABILNOSTI POLIMERA

докторска дисертација у предмету хемија полимерних материјала

дипломски рад
Doktorska Disertacija
докторске дисертације

Када до међународног научног савета на Универзитету у Новом Саду предлог професору Јовану Ђорђевићу Јовану, који је организатор издавач и програмирајући чланак ове дисертације да издаје докторску дисертацију и објави њену. Овој дисертацији да је у складу са уставом о научним радом и кандидатском позицијом.

Рад јављајује се професор Јовану Ђорђевићу као координатору рада и тима и тима ради да је докторска дисертација објављена у складу са докторским радом.

За Техничку мјузикаду објављује саветник докторске дисертације доктор Јован Ђорђевић.

Novi Sad, 1993.

Izradu ove disertacije od početka je pratio niz nesretnih okolnosti koje su sprecavale kontinuiran rad. Eksperimentalna istraživanja su započela nabavkom izuzetno vredne i osjetljive opreme za dielektrična merenja. Instalacija i uhodavanje opreme je zahtevalo dosta vremena i tek nakon te faze moglo se pristupiti merenju. Kada je završena jedna faza merenja i podaci sakupljeni, ukraden je deo opreme, tačnije rečeno računar, u čijoj je memoriji ostao dobar deo merenja. Ovo je onemogućilo dalja eksperimentalna istraživanja, tako da je disertacijom obuhvaceno samo ono što je u tom trenutku bilo moguce. Istovremeno doslo je do blokade priliva novih naučnih informacija iz oblasti spektroskopije polimera, pa je, kao izvor saznanja o onome sto se radi iskoriscena postojeća literatura. I pored svega rad na disertaciji je priveden kraju, mada je planirano da eksperimentalni deo rada bude siri u smislu broja različitih tipova polimera.

Za uspešno okončanje rada na disertaciji veliku zahvalnost prvenstveno dugujem prof.dr Bratislavu Tošiću. Njegovo znanje iz oblasti teorijske fizike i nove ideje u primeni na polimerne materijale u svakom čoveku moraju da pokrenu stvaralačke snage i želju za daljim usavršavanjem. U momentima malodušnosti i sumnje u uspešan rezultat rada uvek je bio tu da mi pruži podstrek i da pozitivan impuls za nastavak započetog posla.

Zahvalnost dugujem i prof.dr Vladimиру Divjakoviću koji me je prvi uveo u svet polimera i pružio osnovna saznanja iz ove oblasti istraživanja.

Mislim da se numerički proračuni ne bi mogli završiti bez nešebične pomoći doc.dr Jaroslava Slivke, čije je poznavanje tehničke programiranja rezultiralo izuzetno dobrim programima za usaglašavanje teorije i eksperimenta. Ovim putem želim da mu se zahvalim na uloženom trudu i kolegijalnoj pomoći.

Zahvaljujem se prof.dr Draganu Stoiljkoviću na korisnim savetima u toku rada, kao i na izuzetno stručnoj recenziji završene disertacije.

Za tehničku opremu disertacije zahvalnost dugujem tehničkom saradniku Savi Božiću.

S A D R Ž A J

U V O D.....	1
--------------	---

I G L A V A

Uticaj strukture na dielektrična svojstva polimera.....	6
---	---

II G L A V A

MIKROTEORIJA DIELEKTRIČNE PERMEABILNOSTI

1a. Uvodna razmatranja.....	13
1b. Veza izmedu vektorskog potencijala i spoljašnjih struja.....	15
1c. Neravnotežna srednja vrednost vektorskog potencijala i Grinova funkcija elektromagnetskog polja.....	17
1d. Neravnotežna srednja vrednost operatora vektorskog potencijala izražena preko mikrokarakteristika materijalne sredine.....	21
2a. Model za dielektričnu permeabilnost polimera.....	28
2b. Izraz za dielektričnu permeabilnost u konfiguracionom prostoru.....	31
2c. Statistička srednja vrednost preskoka pobudjenja.....	36
2d. Preskok kao srednji slobodni put pobudjenja.....	44
2e. Srednja vrednost dielektrične permeabilnosti po normalnoj raspodeli.....	47
2f. Srednja vrednost dielektrične permeabilnosti u oblasti niskih frekvencija.....	53

III G L A V A

EKSPERIMENT I DISKUSIJA REZULTATA

1. Postavka i cilj eksperimenta.....	55
2. Uzorci i kriterijumi za njihov izbor.....	56
3. Tehnika merenja dielektrične permeabilnosti.....	57
4. Uredaj za merenje dielektrične permeabilnosti.....	58
5. Uskladivanje eksperimentalnih podataka sa matematičkim modelom i diskusija rezultata.....	62

Z A K L J U Č A K.....	74
------------------------	----

D O D A T A K

A1. Voltera-ova jednačina sa separabilnim jezgrom.....	77
A2. Integrali tipa $\int_a^x \frac{e^{ikx}}{k^2 \pm k_o^2} dk$	84
A3. Generalisani Poasonovi integrali.....	89
A4. Funkcija greške kompleksnog argumenta.....	94
A5. Izvod integrala $I(x) = \int_a^x dt \varphi(t)$ i neke primene na funkciju greške.....	95
A6. Rešavanje transcedentne jednačine oblika: $\frac{1}{z^2} + \ln z = \ln z_o$	97
A7. Eksperimentalni podaci o merenju dielektrične permabilnosti uzoraka PU, PP, PHB i PHB/HV	104
L I T E R A T U R A.....	106

U V O D

Izučavanje polimera ni do današnjeg dana nije stiglo u fazu nekih opštih koncepcija i opštih pravila kojima bi se moglo formulisati njihovo ponašanje u smislu fizičko-hemijskih osobina. Ovo je potpuno razumljivo jer su se polimeri pojavili kao tehnološki produkt sa nizom korisnih osobina [1]. Zbog ove široke mogućnosti primene novih polimernih materijala došlo je do prave poplave rada koji spadaju u domen ili tehnologije ili ispitivanja materijala. Ovi radovi su radeni po pravilu: sintetizovati materijal sa unapred zadatim fizičkim i hemijskim osobinama. Za relativno kratko vreme sintetizovano je veoma mnogo novih polimera. Potpuno je razumljivo da u ovakvoj situaciji dugo nije moglo da se odredi kojoj oblasti nauke priključiti izučavanje polimera, da li tehnologiji, hemiji ili fizici. Smatra se da se segmenti makromolekula predstavljaju specifičnu česticu, a oblik kretanja segmenta specifičan oblik kretanja, tako da se nauka o polimerima svrstava u posevnu naučnu disciplinu. Hemija ima svoju oblast ispitivanja (spajanje i rastavljanje atoma i atomskih grupa), fizika svoju (statičko ponašanje makromolekula, fazne prelaze) itd.

Prva istraživanja polimera u okvirima fizike odnosila su se na proučavanje njihove strukture i mehaničkih osobina i to u prvom redu elastičnih osobina. Nešto kasnije počela su izučavanja dinamike, transportnih i termodinamičkih osobina. U prvoj fazi razvijani su eksperimentalni metodi. Korišćeni su metodi rendgeno strukturne analize [2-7], difrakcije neutrona [8-9], rasejanje svetlosti [10] itd. Rezultati eksperimentalnih istraživanja inicirali su odgovarajuće teorijske analize i metodološke prilaze. Prva teorijska istraživanja vršena su na bazi Fejmanovih dijagrama i funkcionalnih integrala. Osnovni rezultati ovih metoda dati su u [11]. U sledećoj etapi teorijskih istraživanja primat su preuzeли numerički metodi [12], koji su dali niz korisnih rezultata, ali su pri tome imali parcijalan karakter, tj. na osnovu ovih analiza teško se moglo doći do nekih opštih zakonitosti.

U današnje vreme veoma se često eksploatiše ideja o analogiji između termodinamičkog ponašanja polimera i kritičnih pojava kod faznih prelaza druge vrste. Koristi se razvoj Landaua po parametru

uredenosti [13], teorija kritičnih koeficijenata i renormalizacije grupe [14] i ideje skejlinga [15-17]. Svi ovi prilazi predstavljaju značajan doprinos fundiranju teorije polimera i dovodenju niza fenomena u polimerima na zajednički imenitelj, što i jeste osnovni cilj formulisanja neke fizičke teorije.

Pored pomenutih radova vezanih za skejling i teoriju kritičnih fenomena, treba pomenuti i radove u vezi sa ravnotežnim osobinama polimera koji su izloženi u [18]. Takođe su značajni radovi koji se odnose na transportne osobine [19-21].

Na kraju ovog kratkog pregleda teorijskih dostignuća u izučavanju polimera treba napomenuti da su istraživanja helikoidalnih struktura (belančevine sa ATP grupama) danas veoma popularna i da teorija ovih struktura stiče karakter jedne opšte teorije. Razlog za ovo je veoma jednostavan: helikoidalne strukture su translaciono invarijantne, pa se na njih mogu primeniti metodi izučavanja kristalnih struktura. Posebno interesovanje u ovoj oblasti izazivaju solitoni u α -heliksima i njima je posvećen niz radova [22-31].

Iz izloženog se vidi da se u teorijskim analizama polimera koristi veoma širok spektar metoda teorijske fizike. Osnovni razlog za ovo je veoma velika strukturalna raznolikost polimera, pa se moraju koristiti metodi teorije kristala, tečnih fluida, tečnih kristala i amorfnih struktura. Velika vecina polimera nije translaciono invarijantna (impuls se ne održava), pa se zbog toga često koristi ideja slučajnih (haotičnih) skokova i različitih raspodela za usrednjavanje fizičkih karakteristika po slučajnim skokovima. Ove ideje i rezultati njihove primene izloženi su u [32-33]. Interesantni su radovi u kojima se osobine polimera izučavaju metodom molekulskih orbitala [34-35], kao i rad [36] u kome se neki polimeri tretiraju kao magnetni-feritni materijali.

Što se tiče istraživanja u oblasti dielektrične spektroskopije polimera, može se reći da su ona uglavnom imala za cilj definisanje dielektričnih gubitaka u funkciji temperature i frekvencije polja. Iz ovih podataka može se izvući zaključak o pokretljivosti makromolekula, bolje rečeno o delovima makromolekula (segmenata). Uglavnom su se ova istraživanja ograničavala na rastvore polimera, jer dielektrična spektroskopija "bulk" polimera (polimera u masi) postavlja pred istraživača čitav niz nepremostivih teškoća. Veoma

malo radova se bavi problematikom temperaturske zavisnosti dielektrične permabilnosti, odnosno nalaženjem opšte teorije koja bi važila za širok polimernih materijala. Upravo iz tih razloga ova disertacija ima za cilj eksperimentalno i teorijsko istraživanje dielektričnih osobina polimera. Osnovnu teškoću teorijske analize predstavlja odsustvu translacione invarijantnosti kod većine polimera, pa se standardni prilazi u izučavanju dielektrične permeabilnosti [37-41] ne mogu striktno primeniti. Prilikom opisivanja dielektričnih karakteristika polimera najčešće se koriste formule u kojima je zanemarena prostorna disperzija [42], što je i razumljivo, jer kvazi-impuls ne predstavlja "dobar kvantni broj" upravo zbog odsustva translacione invarijantnosti. Ovakav prilaz je dobar jer eliminiše strukturne probleme, ali ima jedan bitan nedostatak koji se sastoji u tome da u njegovim okvirima ne može da se opiše temperaturska zavisnost dielektrične permeabilnosti, koja je za polimere i raznovrsna i tipična.

U disertaciji je predložen model za teorijsko opisivanje dielektrične permeabilnosti polimera. Osnove ovog modela su sledeće:

a) polimer se razmatra kao jednodimenziona struktura ili preciznije: svakom polimeru se pridružuje ekvivalentna jednodimenziona struktura. Osnovni elementi ekvivalentne jednodimenzione strukture su individualizovani segmenti odredene dužine koji su međusobno povezani interakcionim silama. U izvesnom smislu ovi segmenti imaju ulogu elementarne čelije jednodimenzione strukture.

b) Pretpostavlja se da u ekvivalentnoj jednodimenzionoj strukturi pod dejstvom spoljašnjih polja nastaju elementarna pobudnja koja imaju kolektivni karakter. Potrebno je istaći uz ovu pretpostavku, da zbog odsustva translacione invarijantnosti dolazi do haotičnih (slučajnih) skokova elementarnih pobudnja kroz strukturu.

c) Da bi se izbegla zavinost dielektrične permeabilnosti od impulsa, jer on ne može da bude relevantna karakteristika strukture koja nije translaciono invarijantna, standardni izraz za dielektričnu permeabilnost u kome je ova funkcija frekvencije i impulsa, prevodi se Furije transformacijama u konfiguracioni pros-

tor. Na ovaj način dielektrična permeabilnost postaje funkcija slučajnih preskoka elementarnih pobudjenja.

d) Za srednju vrednost slučajnih preskoka elementarnih pobudjenja formulisana su tri modela u kojima se oni izražavaju preko strukturnih i dinamičkih parametara ekvivalentne strukture i predstavljaju funkciju temperature. Jedan od modela zasnovan je na principu neodredenosti energija-vreme i kao takav je verovatno najopštiji. Drugi model može da se primeni na nepolarne polimere i zasnovan je na pretpostavci da elementarno pobudenje tokom kretanja delimično ili potpuno polarizuje sredinu. Treći model može se primeniti na kristalne (ili delimično kristalne) polimere i u ovom modelu preskok pobudjenja predstavlja srednji slobodni put između dva sudara.

e) Izraz za dielektričnu permeabilnost, koji je (kao što je napomenuto) funkcija preskoka pobudjenja usrednjava se po normalnoj raspodeli sa maksimumom na srednjem preskoku. Na taj način dolazi se do dielektrične permeabilnosti koja je zavisna od frekvencije i temperature.

Dobijeni teorijski izrazi za dielektričnu permeabilnost testirani su eksperimentalno u niskofrekventnim električnim poljima. Preciznije, testiran je samo njen realni deo. Podešavanjem parametara nadena je veza između eksperimentalno odredene temperaturske zavisnosti dielektrične permeabilnosti i odgovarajućeg teorijskog izraza. Analiziran je polaran i amorfni polimer (poliuretan), zatim polaran i delimično kristalan biopolimer i nepolaran i delimično kristalan izotaktni poliropilen. Od nabrojanih uzoraka interesantan je (sa ekološke tačke gledišta) biorazgradljiv poli- β -hidroksibutirat (PHB) i kopolimer poli- β -hidroksivalerat (PHB/HV). To su materijali veoma interesantni za istraživanje zbog veoma brze kristalizacije i niza drugih fizičko hemijskih svojstava. Ispostavilo se da za pomenute tri grupe polimera, a na osnovu tri modela srednjeg preskoka, postoji zadovoljavajuće slaganje teorije i eksperimenta. Ovakvim poređenjem teorije i eksperimenta dobijeni su podaci o dipolnim momentima prelaza u pomenutim tipovima polimera, kao i podaci o tome kakvi su strukturni elementi ekvivalentne jednodimenzione strukture. Eksperimentalna provera ovako dobijenih podataka nekim drugim metodama (npr. rendgeno struktturnom

analizom) predstavlja bi (u slučaju pozitivnog rezultata), punu potvrdu ispravnosti predloženog modela.

Plan izlaganja u disertaciji je sledeći. U prvoj glavi izložene su opšte karakteristike polimernih dielektrika sa posebnim osvrtom na njihove dielektrične osobine. U drugoj glavi dati su teorijski osnovi modela za nalaženje dielektrične permeabilnosti polimera. Prvi deo druge glave sadrži opštu teoriju tenzora dielektrične permeabilnosti za translaciono invarijantne strukture. U drugom delu druge glave izraz za dilektričnu permeabilnost prilagođen je translaciono neinvarijantnim strukturama i to na način koji je napred opisan, tj. formulisana je ekvivalentna struktura i model za srednje preskoke. U trećoj glavi dat je opis eksperimenta, navedeni su eksperimentalni rezultati i izvršeno je poređenje teorije i eksperimenta.

Da bi se izbegla digresija u izlaganju, čitav niz komplikovanih matematičkih operacija grupisan je u Dodatku disertacije.

I GLAVA

Uticaj strukture na dielektrična svojstva polimera

U čvrstim telima naelektrisanje se jonima (elektrolitička ili jonska provodnost) i elektronima (elektronska provodnost). Polimerni materijali se najčešće koriste kao dielektrici, mada se u poslednje vreme dosta istražuju provodni polimeri i polimerni poluprovodnici [42].

Ispitivanje dielektričnih svojstava polimera nema za cilj samo primenu u industriji izolatora, već se ovim otvara novo polje za izučavanje strukture polimera. U osnovna električna svojstva polimernih dielektrika mogu se ubrojati:

- specifična električna provodnost (ili otpornost)
- električna jačina (jacina na električni probor)
- dielektrična permeabilnost
- dielektrični gubici

Specifični električna provodnost polimera (ili specifična otpornost), kao i kod nepolimernih materijala, zavisi od koncentracije slobodnih nosioca naelektrisanja i njihove pokretljivosti. Glavni nosioci naelektrisanja u polimerima su joni, dok je koncentracija slobodnih elektrona mala. Izvor slobodnih jona su najčešće niskomolekularne primeće i aditivi. Sam makromolekulski lanac ne učestvuje u prenosu nakelektrisanja. ali svojom pokretljivošću može da pospeši ili smanji pokretljivost slobodnih jona. Povišenjem temperature pokretljivost makromolekula postaje veća i specifična provodnost ζ raste po eksponencijalnom zakonu [43].

$$\zeta = A e^{-\frac{U}{RT}}$$

I 1.

Ovde je A-koeficijent koji malo zavisi od temperature, U-energija aktivacije, R-univerzalna gasna konstanta i T apsolutna temperatura.

U električnim poljima reda 10^7 - 10^8 V/m sa povišenjem napona dolazi do naglog porasta elektronske provodnosti i za određenu vrednost napona, struja kroz materijal postaje izuzetno velika što izaziva *proboj dielektrika*.

Pri unošenja polimera u električno polje javlja se polarizacija polimera i odgovarajući dipolni moment. Ukupni dipolni moment jednak je sumi momenata u posmatranoj zapremini polimera. Dipoli mogu biti permanentni i indukovani. Ako u okviru glavnog makromolekulskog lanca ili na mestu bočnih grupa postoje polarne veze onda se radi polaranom polimeru, odnosno takav polimer poseduje permanentne dipole. Polarizacija polarnih polimera često se naziva *orientaciona polarizacija* i nastaje kao posledica postavljanja permanentnih dipola u pravcu spoljašnjeg polja [44].

U promenljivim električnim poljima polarizacija je u direktnoj vezi sa relativnom dielektričnom permeabilnošću:

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$$

I 6.

Realni deo izraza I 6. jednak je odnosu kapaciteta kondenzatora između čijih obloga se nalazi posmatrani materijal i kapaciteta kondenzatora sa vakuumom između obloga ($\epsilon = C/C_0$). Ova veličina se često naziva samo dielektrična permeabilnost ili dielektrična konstanta.

Polimeri koji ne poseduju polarne veze pripadaju grupi nepolarnih polimera i kod njih se dipolni moment javlja kao posledica razdvajanja centara pozitivnog i negativnog nanelektrisanja, što znači da dipol postoji samo dok je uključeno spoljašnje električno polje. Polarizacija ovog tipa se naziva još i *deformaciona* ili *indukovana polarizacija*. Veličina električne polarizacije \vec{P} upravo je srazmerna jačini spoljašnjeg električnog polja \vec{E} , a konstanta srazmernosti χ (dielektrična propustljivost) zavisi od dielektrične permeabilnosti ($\chi = 1 + \epsilon$). Zavisnost \vec{P} od \vec{E} data je izrazom:

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E}$$

I 2.

gde je ϵ_0 dielektrična permeabilnost vakuma.

U dielektričnoj spektroskopiji niskomolekularnih gasova ili

rastvora, polarni molekuli se kao celine orijentisu u spoljašnjem polju. Termičko kretanje omogućava da polarni molekuli bez prisustva spoljašnjeg električnog polja zauzimaju sve moguće (podjednako verovatne) orijentacije. Uključivanje polja rezultira pojavom polarizacije i pri tome se molekuli ponašaju kao krute celine, što ima za posledicu da se sopstveni dipolni moment ne menja u toku termičkog kretanja [45]. Ovakva aproksimacija se ne može prihvati za makromolekulske sisteme, pa čak ni za razblažene polimerne rastvore.

Konformacija makromolekula i odgovarajući efektivni dipolni moment menja se u toku termičkog kretanja pa prema tome makromolekul se ne može posmatrati kao kruta jedinica. Shodno ovakvoj slici, razmatrajući dipolnu orijentaciju u makromolekulskim sistemima, samo neki delovi makromolekula mogu se smatrati za krute jedinice čiji se sopstveni dipolni moment ne menja u toku termičkog kretanja. Nasuprot ovom efektivni dipolni moment sistema očigledno mora da se menja u toku termičkog kretanja. U slučaju da molekul sadrži N polarnih grupa sa konfiguracijom koja se ne menja u toku termičkog kretanja efektivni dipolni moment molekula se može izraziti na sledeći način [46].

$$\mu_{\text{tot}} = \left[\sum_{i=1}^N \mu_{x_i}^2 + \sum_{i=1}^N \mu_{y_i}^2 + \sum_{i=1}^N \mu_{z_i}^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

I 3.

gde su μ_{x_i} , μ_{y_i} i μ_{z_i} komponente momenata duž pravaca x, y i z.

U slučaju da molekul sadrži N polarnih grupa koje mogu slobodno da rotiraju efektivni dipolni moment je [46]:

$$\mu_{\text{tot}}^2 = \sum_{i=1}^N \mu_i^2 + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{s < i}^{s+1} \prod_{k=1}^{s+1} \mu_i \mu_s \cos \theta_k$$

I 4.

gde je θ ugao između momenata "i" i "s". Efektivni dipolni moment molekula veoma snažno zavisi i od konfiguracije, pa recimo u slučaju molekula difluoretilena u cis formi dipolni moment iznosi $2,42 \cdot 10^{-18}$ esj., a trans formi jednak je nuli. Ovo je posledica suprotno orijentisanih dipolnih momenata C-F veza [46].

U slučaju makromolekulskih sistema ova zavisnost je još izra-

ženija. Kod izotaktnih polimera monomerne jedinice (pa prema tome i odgovarajući dipolni momenti) na neki način se regularno redaju što u konačnom dovodi do povećanja efektivnog dipolnog momenta makromolekula. U slučaju ataktnih polimera efektivni dipolni moment je manji zbog haotičnog rasporeda dipolnih momenata molekula.

U kondenzovanoj fazi, pa i u ne suviše razblaženim rastvorima, dipolni momenti molekula ili grupa molekula veoma snažno interaguju i rezultat ove interakcije je smanjenje efektivnog dipolnog momenta. Ovo smanjenje definiše se redupcionim faktorom q_r i dat je izrazom I 5.:

$$q_r = \frac{\mu_{\text{ef(kond)}}^2}{\mu_0^2(\text{gas})}$$

I 5.

gde je $\mu_0(\text{gas})$ efektivni dipolni moment gasne faze, a $\mu_{\text{ef(kond)}}$ efektitivni dipolni moment u kondenzovanoj fazi. Faktor q_r uveo je Kirkvud [47] i odreduje se eksperimentalno. Na žalost, faktor q_r je nemoguće odrediti u masi čistog polimera gde su prisutne veoma snažne dipol-dipol interakcije, a pouzdano odredivanje konformacije molekula pretstavlja dodatnu teškoću. Teškoću predstavlja i nemogućnost odredivanja koji deo makromolekula ostaje krut, a koji pokretan u toku termičkog kretanja.

Na osnovu svega može se reći da za konstantno spoljašnje polje \vec{E} , veličina \vec{P} zavisi od pokretljivosti makromolekula. Postavljanje dipola u pravcu polja uslovljeno je dejstvom medumolekulskih sila, kao i konformacijom makromolekula. Prema tome može se zaključiti da je i dielektrična konstanta u direktnoj vezi sa fizičkim stanjem i gradom polimera i u ovoj činjenici leži odgovor zašto se istraživanje dielektrične permeabilnosti može povezati sa izučavanjem grade polimera.

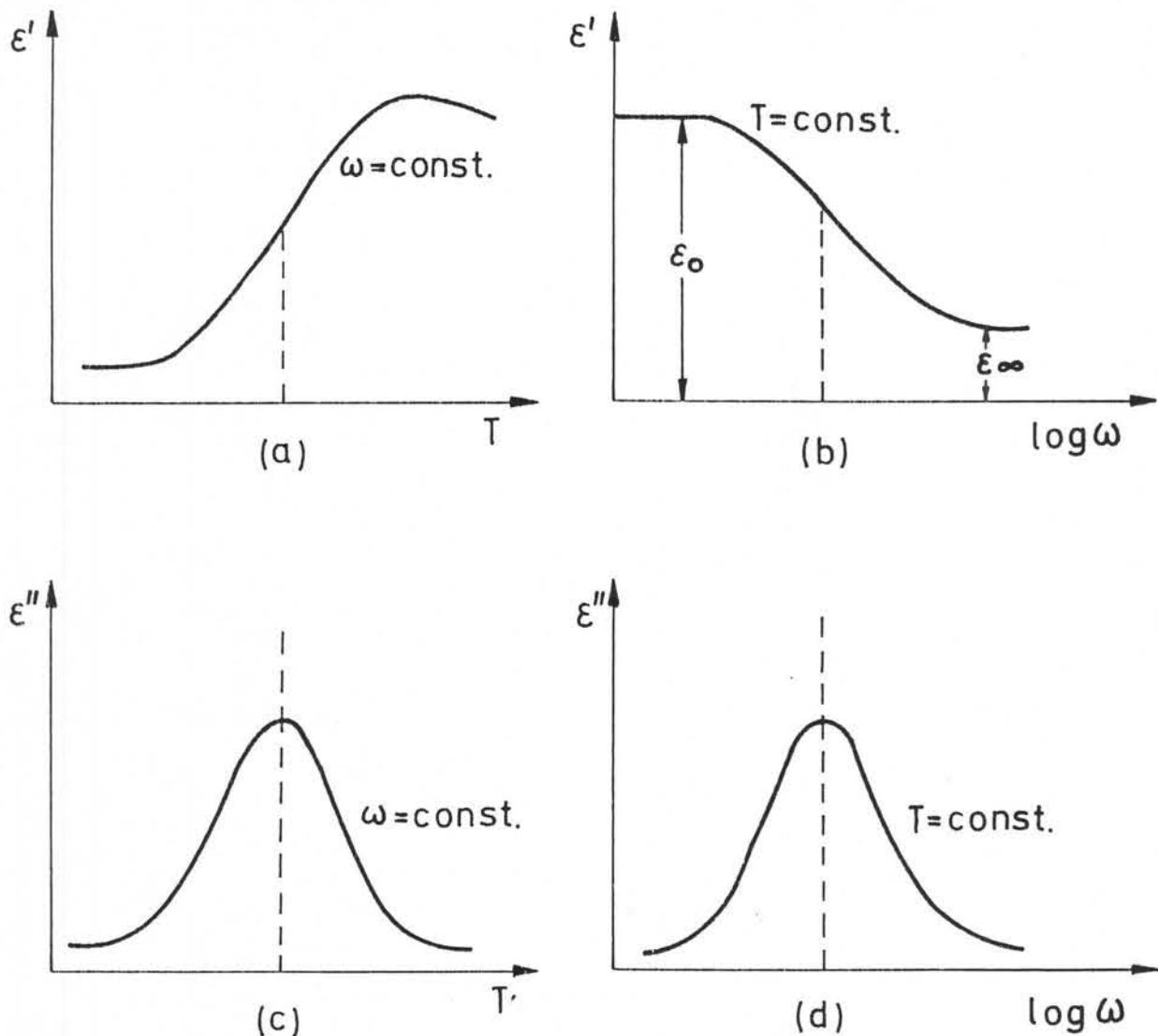
Dielektrični gubici (ϵ'') predstavljaju deo energije električnog polja koja se nepovratno raseje u vidu toplote. Kod polarnih polimera dielektrični gubici ne zavise od frekvencije električnog polja, dok je za nepolarne polimere ova zavisnost linearna po ω [44].

Za polimere je od posebnog značaja relaksacioni karakter orientacione polarizacije, koji je povezan sa obrtanjem permanentnog

dipola u električnom polju. Za obrtanje dipola potrebno je konačno vreme i uspostavljanje orijentacione pozicije zavisi od temperaturе polimera i frekvencije spoljašnjeg polja [44-48]. Na niskim temperaturama pokretljivost lanca je mala i permanentni dipoli ne stizu da prate ritam frekvencije polja, pa se polarni polimer ponaša kao nepolarni (dominantna samo deformaciona polarizacija).

Ovakvo ponašanje polimera postoji i u slučaju vrlo visokih frekvencija pa dielektrična permeabilnost postaje minimalna i jednaka ϵ_{∞} . Nasuprot ovome pri dovoljno visokim temperaturama i niskim frekvencijama dolazi do uspostavljanja potpune orijentacione polarizacije i dielektrična permeabilnost dostiže maksimalnu vrednost ϵ_0 [49, 50].

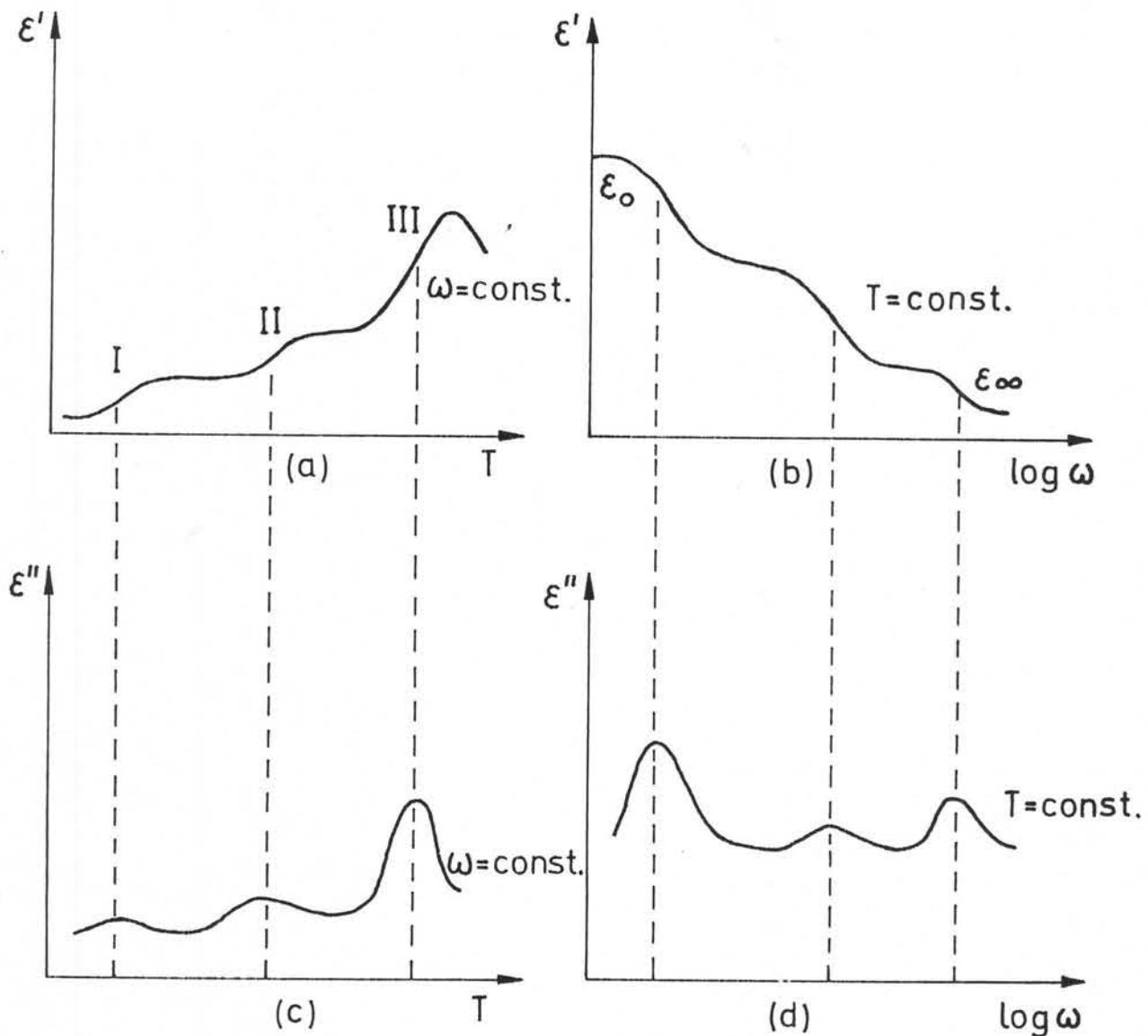
Zavisnost realnog dela kompleksne dielektrične permeabilnosti ϵ' i imaginarnog ϵ'' od temperature i frekvencije [51] prikazana je na slikama 1(a, b, c, d).



Slika 1(a, b, c, d). Zavisnost realnog ϵ' i imaginarnog dela ϵ'' , kompleksne dielektrične permeabilnosti od temperaturе i frekvencije [51].

U realnim polimernim sistemima na slikama 1(a, b) može da se više puta javi promena nagiba krive, a na slikama 1(c, d) nekoliko maksimuma. Ovo se može objasniti nezavisnim kretanjem delova lanca sastavljenih od velikog broja monomernih jedinica. Pored kretanja ovako definisanih delova (segmenata) moguće je i kretanje manjih kinetički nezavisnih jedinica (bočne grupe, polarni punioci itd).

Slika 2(a, b, c, d). [51].



Slika 2(a,b,c i d). Zavisnost ϵ' i ϵ'' od temperature i frekvencije sa razdvojenim dipolno segmentalnim (III) i dipolno grupnim oblasstima (I i II) [51].

II GLAVA

Mikroteorija dielektrične permeabilnosti

1a. Uvodna razmatranja

Tenzor dielektrične permeabilnosti predstavlja vezu između vektora električnog polja $\vec{E}(\vec{r}, t)$ i njegove "slike" u materijalnoj sredini tj. vektora električne indukcije $\vec{D}(\vec{r}, t)$. Ova veza u linearnoj aproksimaciji po polju [40], ima blik:

$$D_i(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^t \int d^3 r' \tilde{\epsilon}_{i,j}(\vec{r}-\vec{r}', t-t') E_j(\vec{r}', t')$$

$i, j \in (x, y, z)$

II 1a 1.

Indeksi i i j označavaju projekcije vektora na tri ose Dekartovog sistema, a takođe je usvojena i Ajnštajnova konvencija o sumiranju prema kojoj se sumiranje vrši po ponovljenom indeksu tj.

$$\Lambda_{i,j} b_j = \sum_i \Lambda_{i,j} b_j$$

II 1a 2.

Veza II 1a 1. koja je data preko koordinata i vremena komplikovana je za analizu, pa se zato putem Furije transformacija prelazi u prostor: talasni vektor-frekvencija. Transformacija je data izrazima:

$$D_i(\vec{r}, t) = \int d^3 k D_i(k, t) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$E_j(\vec{r}', t') = \int d^3 k E_j(k, t') e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}'}$$

$$\tilde{\epsilon}_{i,j}(\vec{r}-\vec{r}', t-t') = \int d^3 k \tilde{\epsilon}_{i,j}(k, t-t') e^{i \vec{k} \cdot (\vec{r}-\vec{r}')}$$

II 1a 3.

i dovodi do veze:

$$D_i(\vec{k}, t) = (2\pi)^3 \int_{-\infty}^t dt' \tilde{\epsilon}_{i,j}(k, t-t') E_j(k, t') \quad II 1a 4.$$

Nakon transformacija vreme-frekvencija

$$D_i(\vec{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega D_i(\vec{k}, \omega) e^{-i\omega t}$$

$$E_j(\vec{k}, t') = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E_j(\vec{k}, \omega) e^{-i\omega t'}$$

$$\tilde{\epsilon}_{ij}(\vec{k}, t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{\epsilon}_{ij}(\vec{k}, \omega') e^{-i\omega'(t-t')}$$

II 1a 5.

i uz korišćenje činjenice da je

$$\int_{-\infty}^t dt' e^{-it'(\omega-\omega')} = \int_{-\infty}^t dt' e^{-it'(\omega-\omega'+i\delta)} = \frac{ie^{-it(\omega-\omega')}}{\omega-\omega'+i\delta}$$

II 1a 6.

relacija II 1a 4. postaje:

$$D_i(\vec{k}, \omega) = \epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega) E_j(\vec{k}, \omega)$$

II 1a 7.

gde je:

$$\epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i(2\pi)^3 \tilde{\epsilon}_{ij}(\vec{k}, \omega')}{\omega-\omega'+i\delta} d\omega'$$

II 1a 8.

tenzor dielektrične permeabilnosti u reprezentaciji talasni vektor-frekvencija. Najčešće se ova veličina naziva samo dielektrična permeabilnost.

Relacije II 1a 1. i II 1a 8. nazivaju se materijalne jednačine sredine [52]. Pošto materijalna sredina ima svoje mikrokarakteristike (zakone disperzije elementarnih pobudnja, električno polje elementarne celijske itd.) postavlja se pitanje na koji način se fenomenološka karakteristika $\epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega)$ može izraziti preko pomenu-

tih mikroskopskih karakteristika materijalne sredine. Rešenje ovog problema predložili su Dalošinski i Pitajevski [37]. Ideja je u tome da je fenomenološka vrednost vektorskog potencijala elektromagnetskog polja jednaka neravnotežnoj srednjoj vrednosti operatora vektorskog potencijala, pod uslovom da je materijalna sredina perturbovana slabim spoljašnjim strujama.

Na ovom mestu će u prvom koraku biti data fenomenološka vrednost operatora vektorskog potencijala izražena preko spoljašnjih struja. U drugom koraku biće nadena neravnotežna srednja vrednost vektorskog potencijala u slučaju da je sredina perturbovana slabim strujama. Izjednačavanjem ovako dobijenih vrednosti, tenzor dielektrične permeabilnosti $\epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega)$ biće izražen preko mikroskopskih karakteristika sredine, tj. preko energije elementarnih pobudjenja i lokalnih električnih polja u sredini.

1b. Veza između vektorskog potencijala i spoljašnjih struja

Da bi se pronašla pomenuta veza koriste se Maksvelove jednačine za materijalnu sredinu:

$$\text{rot} \vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} j^{\text{ext}}(\vec{r}, t)$$

II 1b 1.

$$\text{div} \vec{D}(\vec{r}, t) = 4\pi \rho^{\text{ext}}(\vec{r}, t)$$

II 1b 2.

$$\text{rot} \vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

II 1b 3.

$$\text{div} \vec{B}(\vec{r}, t) = 0$$

II 1b 4.

gde je \vec{B} vektor magnetne indukcije, c brzina svetlosti, j^{ext} gustoća spoljašnjih struja i ρ^{ext} gustoća spoljašnjih nanelektrisanja.

Nakon Furije transformacija tipa:

$$\vec{F}(\vec{r}, t) = \int d^3 \vec{k} d\omega e^{i\vec{k}\vec{r} - i\omega t} \vec{F}(\vec{k}, \omega)$$

II 1b 5.

gornji sistem jednačina postaje:

$$\vec{k} \times \vec{B}(\vec{k}, \omega) = - \frac{\omega}{c} \vec{D}(\vec{k}, \omega) + \frac{4\pi}{ic} \vec{j}_{ext}(\vec{k}, \omega)$$

II 1b 6.

$$\vec{k} \cdot \vec{D}(\vec{k}, \omega) = \frac{4\pi}{i} \rho_{ext}(\vec{k}, \omega)$$

II 1b 7.

$$\vec{k} \times \vec{E}(\vec{k}, \omega) = \frac{\omega}{c} \vec{B}(\vec{k}, \omega)$$

II 1b 8.

$$\vec{k} \cdot \vec{B}(\vec{k}, \omega) = 0$$

II 1b 9.

U prilazu Dalošinsksog i Pitajevskog pretpostavlja se da su spoljašnje struje slabe, a da spoljašnjih nanelektrisanja nema, tako da važe uslovi:

$$\vec{k} \cdot \vec{D}(\vec{k}, \omega) = \vec{k} \cdot \vec{B}(\vec{k}, \omega) = 0$$

II 1b 10.

sto znači da vektori \vec{D} i \vec{E} nemaju komponenti u pravcu prostiranja talasa. Takođe je iskorišćena i Lorencova kalibracija polja, koja pretpostavlja da je skalarni potencijal polja $\varphi(\vec{r}, t) = 0$. Tada je vektorski potencijal $\vec{A}(\vec{r}, t)$, povezan sa električnim poljem i magnetnom indukcijom relacijama [53]:

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \text{rot} \vec{A}(\vec{r}, t)$$

II 1b 11.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

II 1b 12.

Ako se kombinuju Maksvelove jednačine II 1b 6. i II 1b. 8 sa materijalnom jednačinom sredine II 1a 7. kao i relacijom II 1b 12. koja u Furije komponentama glasi:

$$E(\vec{k}, \omega) = \frac{i\omega}{c} A(\vec{k}, \omega)$$

II 1b 13.

dolazi se do veze izmedu komponenata vektorskog potencijala i komponenata spoljašnjih struja. Ova veza je oblika:

$$\Delta_{1j}(\vec{k}, \omega) A_j(\vec{k}, \omega) = -\frac{4\pi}{c} j_1^{\text{ext}}(\vec{k}, \omega)$$

II 1b 14.

Tenzor $\Delta_{1j}(\vec{k}, \omega)$ ima oblik:

$$\Delta_{1j}(\vec{k}, \omega) = k^2 \delta_{1j} - k_1 k_j - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{1j}(\vec{k}, \omega)$$

II 1b 15.

Nakon primene inverznog tenzora $\Delta_{1j}^{-1}(\vec{k}, \omega)$ na relaciju II 1b 14. dobija se konačno:

$$A_1(\vec{k}, \omega) = -\frac{4\pi}{c} \Delta_{1j}^{-1}(\vec{k}, \omega) j_j^{\text{ext}}(\vec{k}, \omega)$$

II 1b 16.

Dobijenu fenomenološku veličinu $A_1(\vec{k}, \omega)$ potrebno je izjednačiti sa neravnotežnom srednjom vrednošću operatora \hat{A} u materijalnoj sredini koja je perturbovana slabim spoljašnjim strujama.

1c. Neravnotežna srednja vrednost vektorskog potencijala i Grinova funkcija elektromagnetskog polja

Interakcija elektromagnetskog polja u materijalnoj sredini sa spoljašnjim strujama data je izrazom:

$$\hat{W}(t') = -\frac{1}{c} \int d^3 \vec{r}' \hat{A}_j(\vec{r}', t') j_j^{\text{ext}}(\vec{r}', t')$$

II 1c 1.

Hamiltonian materijalne sredine biće označen sa \hat{H}_s . Ravnotežna srednja vrednost komponente operatora vektorskog potencijala u materijalnoj sredini jednaka je:

$$\langle \hat{A}_i(\vec{r}, t) \rangle = \text{Sp} \left\{ \hat{A}_i(\vec{r}, t) e^{-\frac{F - \hat{H}_s}{\theta}} \right\}$$

II 1c 2.

gde je F slobodna energija sredine, a $\theta = K_B T$ temperatura u energet-

skim jedinicama [54,55].

Kako je operator \hat{A}_i linearni funkcional operatora kreacije i anihilacije (b^+ i b) elementarnih pobudnja u sredini, ravnotežna srednja vrednost data izrazom II 1c 2. jednaka je nuli jer je proporcionalna sa $\langle b^+ \rangle = \langle b \rangle = 0$.

Neravnotežna srednja vrednost operatora \hat{A}_i različita je od nule i može se izraziti preko Grinovih funkcija elektromagnetskog polja. Interakciji II 1c 1. odgovara matrica rasejanja koja je dата као:

$$\hat{S}(t) = T e^{-\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{W}(t')}$$

II 1c 3.

gde je T Dajsonov hronološki operator koji vrši uređivanje operatora po rastućim vremenima [56].

Za datu S matricu, neravnotežna srednja vrednost operatora vektorskog potencijala jednaka je:

$$\langle \hat{A}(\vec{r}, t) \rangle_n = \langle T e^{-\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{W}(t')} \hat{A}_i(\vec{r}, t) T e^{-\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{W}(t')} \rangle$$

II 1c 4.

Ako se S matrica razvije u red do članova linearnim po interakciji W i uzme u obzir da je $\langle \hat{A}_i \rangle = 0$, dolazi se do sledeće relaciјe:

$$\langle A(\vec{r}, t) \rangle_n = \frac{i}{\hbar c} \int d^3 \vec{r}' \int_{-\infty}^t dt' \psi_{ij}^{ext}(\vec{r}-\vec{r}', t-t') \hat{A}_j(\vec{r}', t')$$

II 1c 5.

gde je:

$$\psi_{ij}^{ext}(\vec{r}-\vec{r}', t-t') = \theta(t-t') \langle \hat{A}_i(\vec{r}, t) \hat{A}_j(\vec{r}', t') - \hat{A}_j(\vec{r}', t') \hat{A}_i(\vec{r}, t) \rangle$$

II 1c 6.

i .

$$\theta(t-t') = \begin{cases} 1 & ; \quad t>t' \\ 0 & ; \quad t<t' \end{cases} \quad \text{II 1c 7.}$$

Funkcija ψ je gradijentno neinvarijantna Grinova funkcija elektromagnetskog polja zbog toga što sadrži komponente vektorskog potencijala, a ove nisu gradijentno invarijantne [57]. Da bi se prešlo na gradijentno invarijantnu funkciju po komponentama koristice se sledeća relacija:

$$\hat{E}_i(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_i(\vec{r}, t)$$

II 1c 8.

Primenom operatora $-\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}$ na funkciju ψ dolazi se do:

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \psi_{ij}(\vec{r}-\vec{r}', t-t') = \delta(t-t') \langle \hat{A}_i(\vec{r}, t) \hat{A}_j(\vec{r}', t) - \hat{A}_j(\vec{r}', t) \hat{A}_i(\vec{r}, t) \rangle + \theta(t-t') \langle \hat{E}_i(\vec{r}, t) \hat{A}_j(\vec{r}', t) - \hat{A}_j(\vec{r}', t) \hat{E}_i(\vec{r}, t) \rangle$$

II 1c 9.

Kako je

$$\langle \hat{A}_i(\vec{r}, t) \hat{A}_j(\vec{r}', t) - \hat{A}_j(\vec{r}', t) \hat{A}_i(\vec{r}, t) \rangle = 0$$

II 1c 10.

što se može dokazati razvijanjem \hat{A}_i po fotonskim operatorima sledi

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \psi_{ij}(\vec{r}-\vec{r}', t-t') = \theta(t-t') \langle \hat{E}_i(\vec{r}, t) \hat{A}_j(\vec{r}', t) - \hat{A}_j(\vec{r}', t) \hat{E}_i(\vec{r}, t) \rangle$$

II 1c 11.

Ako se na izraz II 1c 11. primeni operator $-\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}$, i iskoristi relacija:

$$\langle \hat{E}_i(\vec{r}, t) \hat{A}_j(\vec{r}', t) - \hat{A}_j(\vec{r}', t) \hat{E}_i(\vec{r}, t) \rangle = i8\pi\hbar c \delta_i \delta_{ij} (\vec{r}-\vec{r}')$$

II 1c 12.

koja se može izvesti iz razvoja \hat{A} i \hat{E} po fotonskim operatorima,

dobija se konačan rezultat:

$$\frac{\partial^2}{\partial t \partial t'} \psi_{ij}(\vec{r}-\vec{r}', t-t') = i8\pi\hbar c^2 \delta(\vec{r}-\vec{r}') \delta(t-t') \delta_{ij} + c^2 \phi_{ij}(\vec{r}-\vec{r}', t-t')$$

gde je:

$$\phi_{ij}(\vec{r}-\vec{r}', t-t') = \theta(t-t') \langle \hat{E}_i(\vec{r}, t) \hat{E}_j(\vec{r}', t') - \hat{E}_j(\vec{r}', t') \hat{E}_i(\vec{r}, t) \rangle$$

II 1c 14.

gradijentno invarijantna Grinova funkcija elektro magnetnog polja.

Ako se u izrazu II 1c 13. izvrše Furije transformacije prostor-vreme, talasni vektor-frekvencija dobija se sledeća veza između Furije likova gradijentno ne invarijantne funkcije ψ i gradijentno invarijantne funkcije ϕ :

$$\psi_{ij}(\vec{k}, \omega) = 4i\hbar \frac{c^2}{\omega^2} \delta_{ij} + \frac{c^2}{\omega^2} \phi_{ij}(\vec{k}, \omega)$$

II 1c 15.

U izrazu II 1c 5. pređe se na Furije likove veličina \hat{A} , $\hat{\psi}$, \hat{j} i iskoristi činjenica da je:

$$\int dt' e^{-it'(\omega' - \omega)} = \frac{i e^{-it'(\omega' - \omega)}}{\omega' - \omega + i\delta} = i e^{-it'(\omega' - \omega)} \times$$

$$\times \left[\hat{P} \frac{1}{\omega' - \omega} - i\pi \delta(\omega' - \omega) \right] = \pi \delta(\omega' - \omega)$$

II 1c 16.

pri čemu poslednji stav u izrazu II 1c 16 važi ako se radi o integralu analitičke funkcije po frekvenciji. Ovakvim postupkom

II 1c 5. se svodi na:

$$\langle \hat{A}_i(\vec{k}, \omega) \rangle_n = -\frac{i\pi}{\hbar c} \psi_{ij}(\vec{k}, \omega) j_j^{ext}(\vec{k}, \omega)$$

II 1c 17.

Nakon zamene $\psi_{ij}(\vec{k}, \omega)$ iz II 1c 15. u II 1c 17. dolazi se do tražene veze između neravnotežne srednje vrednosti operatora vektorskog potencijala i gradijentno invarijantne funkcije elektro magnetnog polja ϕ .

$$\langle \hat{A}_i(\vec{k}, \omega) \rangle_n = \left[-\frac{4\pi c}{\omega^2} \delta_{ij} + \frac{i\pi c}{\hbar\omega} \phi_{ij}(\vec{k}, \omega) \right] j_j^{ext}(\vec{k}, \omega)$$

II 1c 18.

U sledećem odeljku biće izražena funkcija ϕ preko Grinovih funkcija elementarnih pobudenja u materijalnoj sredini. Na ovaj način će se uključiti mikrokarakteristike sredine u izraz za neravnotežnu srednju vrednost operatora \hat{A} .

1d. Neravnotežna srednja vrednost operatora vektorskog potencijala izražena preko mikrokarakteristika materijalne sredine

Hamiltonian pobudenja u materijalnoj sredini, dat u harmonijskoj aproksimaciji je oblika:

$$\hat{H}_s = \sum_{\vec{n}} \Delta b(\vec{n}, t)^* b(\vec{n}, t) - \sum_{\vec{n} \rightarrow \vec{m}} W(\vec{n} \rightarrow \vec{m}) b(\vec{n}, t)^* b(\vec{m}, t)$$

II 1d 1.

gde su b i b^* operatori kreacije i anihilacije elementarnih pobudenja u sredini. Veličina Δ pretstavlja energiju pobudivanja izolovanog materijalnog objekta u sredini (molekul, atom), dok funkcija $W(\vec{n} \rightarrow \vec{m})$ karakteriše prenos pobudenja od jednog do drugog materijalnog objekta. Materijalna sredina predstavlja diskretan skup materijalnih objekata, pa se umesto kontinualne promenljive \vec{r} mora uvesti diskretan vektor \vec{n} :

$$\vec{n} = a(n_x \vec{i} + n_y \vec{j} + n_z \vec{k})$$

II 1d 2.

gde su n_x, n_y i n_z celi brojevi za:

$$\sum_{n_x} 1 = N_x \quad ; \quad \sum_{n_y} 1 = N_y \quad ; \quad \sum_{n_z} 1 = N_z \quad ; \quad N_x N_y N_z = N$$

II 1d 3.

dok je a neko srednje rastojanje izmedu susednih materijalnih objekata.

Nakon Furije transformacija:

$$b(\vec{n}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{n}} b(\vec{k}, t) ; \quad b^+(\vec{n}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{n}} b^+(\vec{k}, t)$$

II 1d 4.

hamiltonijan sredine se može napisati u obliku:

$$\hat{H}_s = \sum_{\vec{k}} \bar{\epsilon}(\vec{k}) b^+(\vec{k}, t) b(\vec{k}, t)$$

II 1d 5.

gde je:

$$\bar{\epsilon}(\vec{k}) = \Delta - W(\vec{k})$$

II 1d 6.

Operatori b^+ i b zavise od vremena na sledeći način:

$$b^+(\vec{k}, t) = e^{-\frac{\hat{H}_s t}{i\hbar}} b^+(\vec{k}) e^{\frac{\hat{H}_s t}{i\hbar}}$$

$$b(\vec{k}, t) = e^{-\frac{\hat{H}_s t}{i\hbar}} b(\vec{k}) e^{\frac{\hat{H}_s t}{i\hbar}}$$

II 1d 7.

što znači da su izraženi u reprezentaciji interakcije.

Kako je materijalna sredina diskretna moraju se uvesti Grinove funkcije elektromagnetskog polja izražene preko diskretnе promenljive \vec{n} .

$$\phi_{i,j}^d(\vec{n}-\vec{n}', t-t') = \theta(t-t') \langle \hat{E}_i(\vec{n}, t) \hat{E}_j(\vec{n}', t') - \hat{E}_j(\vec{n}', t') \hat{E}_i(\vec{n}, t) \rangle$$

II 1d 8.

Pre nego što se prede na dalju analizu, potrebno je naći vezu izmedu Furije likova $\phi_{i,j}(\vec{k}, \omega)$ i $\phi_{i,j}^d(\vec{k}, \omega)$ pri čemu je:

$$\phi_{i,j}^d(\vec{n}-\vec{n}', t-t') = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \phi_{i,j}^d(\vec{k}, t-t') e^{i \vec{k} \cdot (\vec{n}-\vec{n}')}}$$

II 1d 9.

Na osnovu činjenice da je:

$$\frac{1}{a^3} \int d^3 \vec{r} = \sum_n 1 \quad \text{II 1d 10.}$$

i inverznih Furije transformacija za $\phi_{ij}(\vec{k}, \omega)$ i $\phi_{ij}^d(\vec{k}, \omega)$ dolazi se do veze:

$$\phi_{ij}(\vec{k}, \omega) = a^3 \phi_{ij}^d(\vec{k}, \omega) \quad \text{II 1d 11.}$$

Da bi se našla funkcija ϕ^d izražena preko operatora b^+ i b koristi se razvoj operatora elektromagnetskog polja preko operatora kreacije i anihilacije elementarnih pobudenja u materijalnoj sredini [58]:

$$\hat{E}_i(n, \vec{t}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \left[b(\vec{k}, t) e^{i \vec{k} \cdot \vec{n}} + b^*(\vec{k}, t) e^{-i \vec{k} \cdot \vec{n}} \right] \varepsilon_i(\vec{k}) \quad \text{II 1d 12.}$$

gde je $\varepsilon_i(\vec{k})$ lokalno električno polje elementarne celije materijalne sredine.

Ako se II 1d 12. uvrsti u II 1d 8. i uzme u obzir da je $\langle b(\vec{k}, t) b^*(\vec{q}, t') \rangle = \langle b(\vec{k}, t) b^*(\vec{k}, t') \rangle \delta_{\vec{k}\vec{q}}$, pri čemu je $\langle b(\vec{k}, t) b^*(\vec{k}, t') \rangle$ parna funkcija talasnog vektora \vec{k} dobija se:

$$\phi_{ij}^d(\vec{n}-\vec{n}', t-t') = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i \vec{k} \cdot (\vec{n}-\vec{n}')} \varepsilon_i(\vec{k}) \varepsilon_j(\vec{k}) [G^R(\vec{k}, t-t') + G^A(\vec{k}, t-t')] \quad \text{II 1d 13.}$$

gde je retardovana Grinova funkcija data kao:

$$G^R(\vec{k}, t-t') = \theta(t-t') \langle [b(\vec{k}, t), b^*(\vec{k}, t')] \rangle \quad \text{II 1d 14.}$$

dok avansovana ima oblik:

$$G^A(\vec{k}, t-t') = \theta(t-t') \langle [b^*(\vec{k}, t), b(\vec{k}, t')] \rangle \quad \text{II 1d 15.}$$

S obzirom na izraz:

$$\phi_{ij}^d(\vec{n}-\vec{n}', t-t') = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \phi_{ij}^d(\vec{k}, t-t') e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{n}')} \quad \text{II 1d 16.}$$

vezu II 1d 13. postaje:

$$\phi_{ij}^d(\vec{k}, t-t') = \varepsilon_i(\vec{k}) \varepsilon_j(\vec{k}) [G^R(\vec{k}, t-t') + G^A(\vec{k}, t-t')] \quad \text{II 1d 17.}$$

Nakon Furije transformacija vreme-frekvencija dolazi se do veze između Furije likova:

$$\phi_{ij}^d(\vec{k}, \omega) = \varepsilon_i(\vec{k}) \varepsilon_j(\vec{k}) [G^R(\vec{k}, \omega) + G^A(\vec{k}, \omega)] \quad \text{II 1d 18.}$$

Kombinujući poslednji izraz sa izrazom II 1d 11. dobija se:

$$\phi_{ij}(\vec{k}, \omega) = a^3 \varepsilon_i(\vec{k}) \varepsilon_j(\vec{k}) [G^R(\vec{k}, \omega) + G^A(\vec{k}, \omega)] \quad \text{II 1d 19.}$$

Zamenom II 1d 19. u II 1c 18. dolazi se do:

$$\langle A_i(\vec{k}, \omega) \rangle_n = - \frac{4\pi c}{\omega^2} \delta_{ij} + \frac{i\pi c a^3 \varepsilon_i(\vec{k}) \varepsilon_j(\vec{k})}{\hbar \omega^2} [G^R(\vec{k}, \omega) + G^A(\vec{k}, \omega)] j_j^{\text{ext}}(\vec{k}, \omega) \quad \text{II 1d 20.}$$

Iz ovog izraza se vidi da neravnotežna srednja vrednost operatora vektorskog potencijala sadrži mikrokarakteristike sredine. To su mikro-polja $\varepsilon_i(\vec{k})$ i $\varepsilon_j(\vec{k})$, kao i energije elementarnih po- budenja, koje predstavljaju polove Grinovih funkcija G^R i G^A . U poslednjoj fazi biće nadeni eksplicitni izrazi Grinovih funkcija G^R i G^A [59]. Diferenciranjem po vremenu II 1d 14. dobija se:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [G^R(\vec{k}, t-t')] &= \delta(t-t') \langle [b(\vec{k}, t), b^+(\vec{k}, t)] \rangle + \\ &+ \theta(t-t') \langle \left[\frac{d}{dt} b(\vec{k}, t), b^+(\vec{k}, t') \right] \rangle \end{aligned} \quad \text{II 1d 21.}$$

Kako je:

$$\langle [b(\vec{k}, t), b^+(\vec{k}, t)] \rangle = \langle 1 \rangle = 1 \quad \text{II 1d 22.}$$

i

$$\frac{d}{dt} b(\vec{k}, t) = \frac{1}{i\hbar} [b(\vec{k}, t), H_s(t)] = \frac{1}{i\hbar} \bar{\epsilon}(\vec{k}) b(\vec{k}, t)$$

II 1d 23.

može se dalje pisati:

$$i\hbar \frac{d}{dt} [G^R(\vec{k}, t-t')] = i\hbar \delta(t-t') + \bar{\epsilon}(\vec{k}) G^R(\vec{k}, t-t')$$

II 1d 24.

Posle Furije transformacija vreme-frekvencija dobija se konačno za retardovanu Grinovu funkciju:

$$G^R(\vec{k}, \omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - \omega(\vec{k})} ; \quad \omega(\vec{k}) = \frac{\bar{\epsilon}(\vec{k})}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} [\Delta - W(\vec{k})]$$

II 1d 25.

Na istovetan način za avansovano funkciu se dobija:

$$G^A(\vec{k}, \omega) = - \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega + \omega(\vec{k})} = G^R(\vec{k}, -\omega)$$

II 1d 26.

Kao što se vidi u izrazima za G^A i G^R uključene su energije elementarnih pobudjenja, jer je $\omega(\vec{k}) = \bar{\epsilon}(\vec{k})/\hbar$.

Tek na ovom mestu može da se koristi osnovna ideja Dalošinskog i Pitajevskog, a to je da su fenomenološka i neravnotežna srednja vrednost operatora vektorskog potencijala jednake.

$$A_1(\vec{k}, \omega) = \langle \hat{A}_1(\vec{k}, \omega) \rangle_n$$

II 1d 27.

Na osnovu izraza II 1b 16. i II 1d 20. relacija II 1d 27. postaje:

$$\Delta_{1j}^{-1}(\vec{k}, \omega) = - \frac{c^2}{\omega^2} \delta_{1j} + i \frac{c^2}{\omega^2} \frac{a^3 \epsilon_1(\vec{k}) \epsilon_j(\vec{k})}{4\hbar} [G^R(\vec{k}, \omega) + G^A(\vec{k}, \omega)]$$

II 1d 28.

Pošto tenzor $\Delta_{1j}^{-1}(\vec{k}, \omega)$ sadrži tenzor dielektrične permeabilnosti $\epsilon_{1j}(\vec{k}, \omega)$, relacija II 1d 28. pretstavlja traženu vezu između dielektrične permeabilnosti i mikrokarakteristika sredine.

Relacija II 1d 28. je složena za analizu i zbog toga je po-

trebno njeni uprošćavanje usvajanjem izotropne aproksimacije [55]:

$$\epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega) = \epsilon(\vec{k}, \omega) \delta_{ij}$$

II 1d 29.

i

$$\epsilon_i(\vec{k}) \epsilon_j(\vec{k}) = \epsilon^2(\vec{k}) \delta_{ij}$$

II 1d 30.

kao i prihvatanjem pretpostavke o slaboj prostornoj disperziji [40]

$$k^2 \ll \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon$$

II 1d 31.

Na osnovu navedenih pretpostavki može se pisati:

$$\Delta_{ij}^{-1}(\vec{k}, \omega) = - \frac{c^2}{\omega^2} \epsilon^{-1}(\vec{k}, \omega) \delta_{ij}$$

II 1d 32.

Zamenom II 1d 32. u II 1d 28. dolazi se do sledećeg izraza za dielektričnu permeabilnost:

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} = 1 - i \frac{a^3 \epsilon^2(\vec{k})}{4\hbar} [G^R(\vec{k}, \omega) + G^A(\vec{k}, \omega)]$$

II 1d 33.

Konačno, ako se u II 1d 33. uvrste izrazi za G^R i G^A dati sa II 1d 25 i II 1d 26 dobija se:

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} = 1 + \frac{a^3 \epsilon^2(\vec{k})}{8\pi\hbar\omega} \left[\frac{1}{1 - \omega(\vec{k})/\omega} - \frac{1}{1 + \omega(\vec{k})/\omega} \right]$$

II 1d 34.

Često se u literaturi [40] nailazi i na sledeći oblik gornjeg izraza:

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} = 1 + \frac{a^3 \epsilon^2(\vec{k}) \omega(\vec{k})}{4\pi\hbar} \frac{1}{\omega^2 - \omega^2(\vec{k})} ; \quad \omega(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} [\Delta - W(\vec{k})]$$

II 1d 35.

Na kraju potrebno je napomenuti da se relacija II 1d 33. može koristiti i u slučaju jednodimenzionalih struktura.

Vektor indukcije \vec{D} je kolinearan sa ortom strukture. Upršavajuća pretpostavka (koja je ekvivalentna sa izotropnom aproksimacijom u trodimenzionom slučaju) je da je i vektor električnog polja \vec{E} približno kolinearan sa \vec{D} . Tada su mešovite komponente tenzora dielektrične permeabilnosti ϵ_{ij} ($i \neq j$) jednake nuli. Ako se ort strukture $\vec{\delta}$ postavi u pravcu telesne dijagonale kocke konstruisane nad vektorima osa \vec{i} , \vec{j} i \vec{k} tj:

$$\vec{\delta} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \quad \text{II 1d 36.}$$

onda su koeficijenti ϵ_{xx} , ϵ_{yy} i ϵ_{zz} medusobno jednaki,

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \epsilon(\vec{k}, \omega) \quad \text{II 1d 37.}$$

a to vodi, uz pretpostavku o slaboj prostornoj disperziji, na izraz II 1d 33. i za jednodimenzionu strukturu.

Mora se istaći da je jednodimenziona struktura jednodimenziona u fizičkom smislu, što znači da je "masivna", ali da joj je dužina daleko veća od linearne karakteristike poprečnog preseka. Otudā se u izrazu II 1d 33. elementarna zapremina a^3 može smatrati kao zapremina oko proizvoljnog materijalnog objekta strukture u kome deluju polja tog istog objekta.

2a. Model za dielektričnu permeabilnost polimera

Opšti rezultat, izведен u prethodnom paragrafu, pokazuje da su komponente tenzora dielektrične permeabilnosti u idealnim strukturama funkcije frekvencije i talasnog vektora. Pošto većina polimera ima narušenu translacionu invarijantnost (spirale, klupka itd.), očigledno je da kvazi impuls \vec{k} ne može biti "dobar kvantni broj" [38] za polimere te ga zbog toga treba eliminisati i umesto njega koristiti konfiguracione promenljive. Na osnovu ovog sasvim opštег i principijelnog zahteva biće formulisan model koji bi trebao da adekvatno (u meri u kojoj je to moguće) reprodukuje dielektrična svojstva polimera.

Osnova modela sastoji se u tome da se realna polimerna struktura zamjenjuje fizički ekvivalentnom jednodimenzionom strukturom. U ovakvoj ekvivalentnoj strukturi treba definisati veličinu analognu konstatnici rešetke u idealnoj jednodimenzionoj strukturi kao i veličinu analognu dužini jednodimenzionog makromolekulskog lanca. Može se poći od pretpostavke da za svaki polimer postoji u fizičkom smislu individualizovani elementi strukture dužine A, koji su međusobno povezani izvesnim silama usled čega dolazi do kolektivizacije pobudenja u polimernoj strukturi. Ti delovi mogu da budu delovi luka ili koraci spirale (ako se radi o spiralnoj konformaciji), pa čak i neki prostorno komplikovaniji oblici. Pomenuta fizička individualizovanost označava svojstvo segmenta da se pobude spoljašnjim dejstvima odredene energije. Tipičan primer za ovo bila bi O-H-O veza kod feroelektrika kod kojih se pobudenje sastoji od tunelovanja protona iz jedne jame simetričnog potencijala u drugu. Ove veze su odgovorne za feroelektrične osobine, ali se može desiti da je njihov raspored takav da u se u okviru trodimenzionalne strukture obrazuje substruktura koja je odgovorna za feroelektrični fenomen. Pri ovome substruktura ima nižu dimenzionalnost, tj. može da bude jedno ili dvodimenzionalna. U modelu koji se korespondira polimerima pretpostavice se da su segmenti relativno mali ($\sim 10 \text{ \AA}$) i mogu se tretirati kao sečice odgovarajućih elementarnih lukova na koje je izdeljena strukturno komplikovana prostorna kriva koja čini konformaciju makromolekula. U modelu se prepostavlja da su pomenute sečice vektori jednakog inten-

ziteta $\vec{A} = A_i \vec{a}_i$. Suma ovih vektora, $\vec{R} = \sum \vec{A}_i$, ima svoj intenzitet $L = |\vec{R}|$. Ekvivalentna jednodimenziona struktura ima dužinu L u kojoj je sadržan odreden broj dužina A . U ovakvoj slici za pravac jednodimenzione strukture uzima se pravac rezultujućeg vektora \vec{R} .

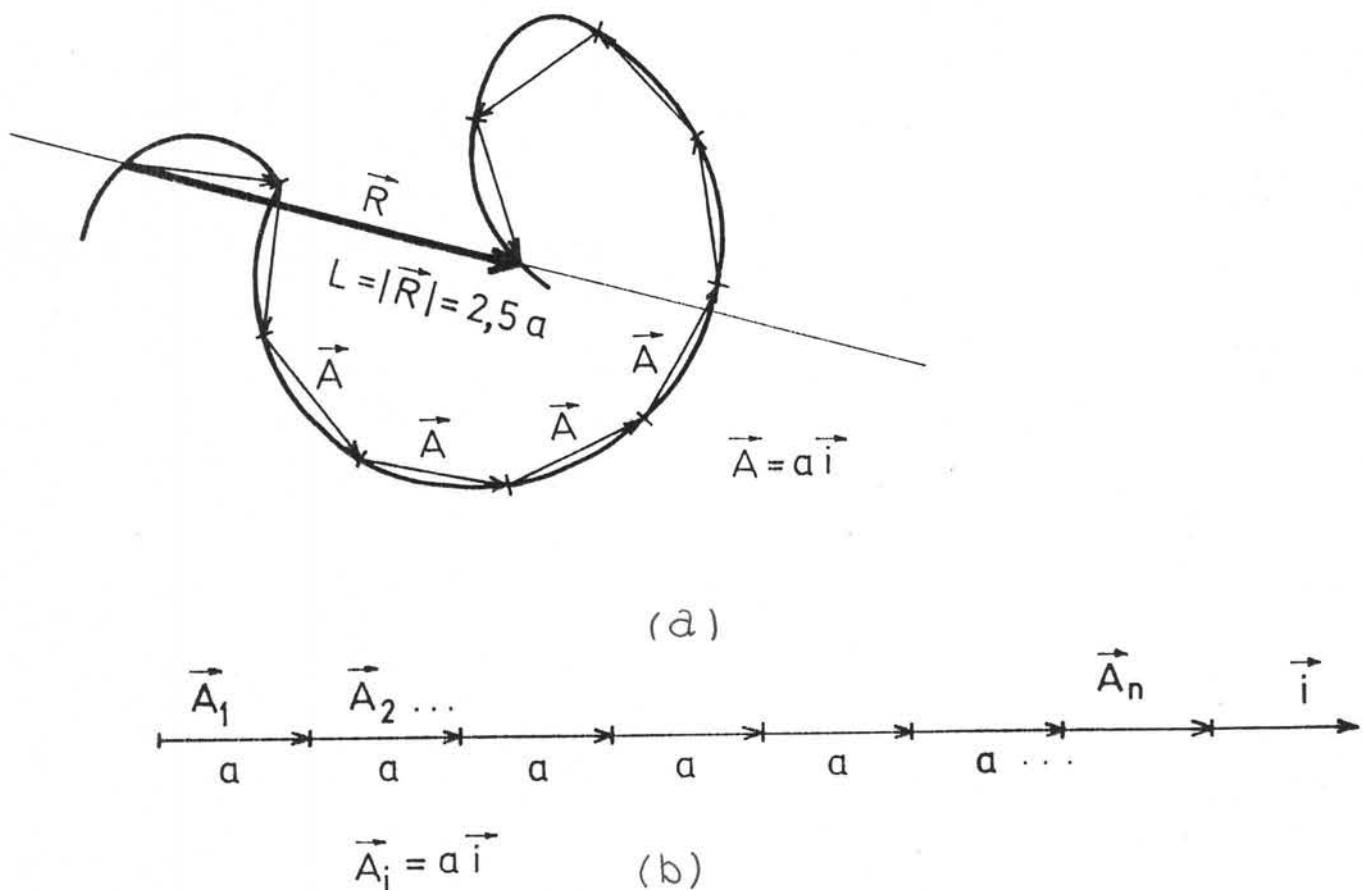
U graničnom slučaju idealne pravolinijske strukture, veličina A bi odgovarala konstanti rešetke a , dok bi L bila dužina pravolinijskog lanca. Na osnovu izložene slike vidi se da odnos L/A opada sa porastom zakrivljenosti konformacije. Na kraju treba reći da se pri ovakovom izboru modela postavlja pitanje samerljivosti L i A , jer je očigledno da A ne mora da se sadrži u L ceo broj puta. Pošto se ovde radi o ispitivanju optičkih (dugotalasnih) fenomena posledice nesamerljivosti neće u daljem biti uzimane u obzir. S druge strane određivanje odnosa L/A na osnovu eksperimentalnih podataka i odgovarajuće teorije za ekvivalentni model može da pruži informaciju o stepenu složenosti konformacije.

Zbog obilja konformacionih formi makromolekulskog lanca veoma je teško analitički odrediti konstante ekvivalentne rešetke i dužine lanca kao što bi se to moglo učiniti na osnovu izložene slike proste lučne forme. Zbog toga će nadalje veličine A i L biti tretirane kao fenomenološki parametri.

Na osnovu izloženog modela postaje očigledno šta treba uraditi sa opštim izrazom za dielektričnu permeabilnost (II 1d 28) koji odgovara idealnim strukturama. Pre svega koristeći Furije transformaciju impuls-prostor treba dielektričnu permeabilnost izraziti kao funkciju frekvencije i položaja x . Na taj način se za polimere izbegava neodgovarajuća karakteristika tj. talasni vektor.

Sledeći korak u formulisanju modela je isključivanje konfiguracione promenljive x iz računa. Ovo isključivanje se vrši na osnovu statističkih zakonitosti. Pošto dielektrična permeabilnost $\epsilon(x, \omega)$ zavisi od dužine preskoka elementarnih pobudjenja po ekvivalentnoj strukturi, na osnovu Boltzmanove statistike se nalazi srednji preskok kao funkcija temperature. Kada se nade veličina srednjeg preskoka izraz za dielektričnu permeabilnost se usrednjava po normalnoj raspodeli čiji se maksimum nalazi na veličini srednjeg preskoka. Na ovaj način dobija se izraz za dielektričnu permeabilnost koja je funkcija frekvencije i temperature i koja sadrži generalno posmatrano samo dva fenomenološka parametra A i L .

Vidjeće se kasnije, a na osnovu eksperimentalnih podataka da dielektrična svojstva polimera mogu da budu uzrokovana različitim tipovima elementarnih pobudnja i različitim tipovima interakcije između individualizovanih segmenata. Poznato je da koeficijenti multipol-multipol interakcije ili izmenskih interakcija do danas u literaturi nisu mogli biti izračunati iako za to postoje teorijski recepti [59]. Zbog toga se oni i u teoriji idealnih struktura koriste kao fenomenološki parametri pa će to biti učinjeno i u okviru predloženog modela. Na slici 3. dat je prikaz predloženog jednodimenzionog modela za slučaj idealne pravolinijske i prostorno zakrivljene konformacije.



Slika 3. Prikaz jednodimenzionog modela (a-prostorno zakrivljena konformacija, b-idealna pravolinijska konformacija)

2b. Izraz za dielektričnu permeabilnost u konfiguracionom
prostoru

S obzirom na model koji je izložen u prethodnom paragrafu i koji polimer zamenjuje ekvivalentnom jednodimenzionom strukturu u analizi dielektrične permeabilnosti polimera poći će se od opšteg izraza (II 1d 28) napisanog za slučaj jednodimenzione strukture. Tada izraz (II 1d 28) u izotropnoj aproksimaciji od tenzorske prelazi u skalarnu formu (II 1d 33):

$$\frac{1}{\epsilon_{k,\omega}} = 1 - i\alpha(G_{k,\omega} + D_{k,\omega})$$

II 2b 1.

Upotrebljene oznake u II 2b 1. su sledeće [60-62]:

$$\alpha = \frac{\vec{D}_{of}^2}{\hbar\tau_0} \quad II 2b 2.$$

gde je \vec{D}_{of} dipolni moment prelaza u izolovanom segmentu pretpostavljenog ekvivalentnog modela, dok je τ_0 efektivna zapremina u kojoj je primetno dejstvo lokalnog električnog polja.

Ako se segment zamisli kao neki složen molekul onda bi τ_0 bilo približno jednakoj zapremini tog molekula.

Retardovana Grinova funkcija G data je izrazom:

$$G_{k,\omega} = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega + i\delta - \omega_k} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \omega_k} + \frac{1}{2} \delta(\omega - \omega_k)$$

$\delta > 0$

II 2b 3.

dok je avansovana funkcija D oblika

$$D_{k,\omega} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{-(\omega + i\delta) - \omega_k} = - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega + \omega_k} - \frac{1}{2} \delta(\omega + \omega_k)$$

$\delta > 0$

II 2b 4.

Ovde je korišćeno poznato pravilo kompleksne analize:

$$\frac{1}{x} = \Pi \frac{1}{x} \pm i\pi\delta(x)$$

Karakteristična frekvencija sistema ω_k zavisi od tipa elementarnih pobudjenja u posmatranom polimeru. Za eksitonske tipove pobudjenja ili za feroelektrična pobudjenja veličina ω_k je oblika:

$$\omega_k = \omega_\Delta + \frac{\hbar}{2m} k^2 ; \quad \omega_\Delta = \frac{\Delta}{\hbar} \quad \text{II 2b 5.}$$

Ovde je Δ energija potrebna da se pobudi izolovani segment, dok je m efektivna masa pobudjenja koja zavisi od interakcija između segmentata i dužine segmenta.

U slučaju da su pobudjenja tipa spinskih talasa u izrazu II 2b 5 se uzima da je $\omega_\Delta = 0$, a za slučaj da pobudjenja imaju linearan zakon disperzije (takav zakon disperzije ima jedna od dve moguće polaritonske grane) veličina ω_k je oblika $\omega_k = u|\vec{k}|$ gde je u fazna brzina polaritonata. U daljem razmatranju će se prepostaviti da su elementarna pobudjenja tipa II 2b 5.

Da bi se, u skladu sa predpostavljenim modelom, izraz za dielektričnu permeabilnost preveo u konfiguracioni prostor, izraz II 2b 1. treba napisati u obliku:

$$\epsilon_{k,\omega} - i\alpha(G_{k,\omega} + D_{k,\omega})\epsilon_{k,\omega} = 1 \quad \text{II 2b 6.}$$

Koristeći formula za Furije transformaciju koordinata-impuls:

$$f_{k,\omega} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dl e^{-ikl} \tilde{f}_\omega(l) \quad \text{II 2b 7.}$$

gde je $l = x - x'$ i karakteriše veličinu preskoka pobudjenja. Izraz II 2b 6. može se napisati u obliku:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dl' e^{-ikl'} \tilde{\epsilon}(l') - i\alpha \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dl' dl'' e^{ik(l'+l'')} \left[\tilde{G}_\omega(l'') + \tilde{D}_\omega(l'') \right] \tilde{\epsilon}(l') = 1 \quad \text{II 2b 8.}$$

Ako se II 2b 8. pomnoži faktorom e^{ikl} i rezultat množenja in-

grali po k dolazi se do sledeće jednačine za određivanje dielektrične permeabilnosti:

$$\tilde{\epsilon}_\omega(1) = 2\pi\delta(1) + \frac{i\alpha}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dl' \left[\tilde{G}_{\omega}(l-l') + \tilde{D}_{\omega}(l-l') \right] \tilde{\epsilon}_\omega(l') \quad \text{II 2b 9.}$$

Koristeći formulu inverzije za II 2b 9.

$$\tilde{f}_\omega(1) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikl} f_{k,\omega} \quad \text{II 2b 10.}$$

odredice se Furije likovi Grinovih funkcija $G_{k,\omega}$ i $D_{k,\omega}$. Ovi likovi su različiti za različite oblasti frekvencije ω .

U oblasti (a) gde je $\omega < \omega_\Delta$ na osnovu II 2b 3, II 2b 4.i II 2b 5. Grinove funkcije G i D se mogu predstaviti u obliku:

$$G_{k,\omega}^{(a)} = \frac{m}{i\pi\hbar} \frac{1}{k^2 + \lambda_\omega^2} + \frac{m}{\hbar} \delta(k^2 + \lambda_\omega^2) \quad \left. \right\} \omega < \omega_\Delta \quad \text{II 2b 11.}$$

$$D_{k,\omega}^{(a)} = \frac{m}{i\pi\hbar} - \frac{1}{k^2 + P_\omega^2} - \frac{m}{\hbar} \delta(k^2 + P_\omega^2) \quad \text{II 2b 12.}$$

gde je:

$$\lambda_\omega = \sqrt{\frac{2m}{\hbar} (\omega_\Delta - \omega)} \quad \text{II 2b 13.}$$

$$P_\omega = \sqrt{\frac{2m}{\hbar} (\omega_\Delta + \omega)} \quad \text{II 2b 14.}$$

U oblasti frekvencija $\omega > \omega_\Delta$ dobijaju se sledeći izrazi:

$$G_{k,\omega}^{(b)} = \frac{m}{i\pi\hbar} \frac{1}{k^2 - Q_\omega^2} + \frac{m}{\hbar} \delta(k^2 - Q_\omega^2) \quad \text{II 2b 15.}$$

}

$\omega > \omega_\Delta$

$$D_{k,\omega}^{(b)} = \frac{m}{i\pi\hbar} \frac{1}{k^2 + P_\omega^2} - \frac{m}{\hbar} \delta(k^2 + P_\omega^2) \quad \text{II 2b 16.}$$

gde je:

$$Q_\omega = \sqrt{\frac{2m}{\hbar} (\omega - \omega_\Delta)} \quad \text{II 2b 17.}$$

Prilikom računanja imaginarnih delova funkcija G i D koriste se kompleksni integrali tipa $\oint_L dz (z^2 + a^2)^{-1}$ i $\oint_L dz (z^2 - a^2)^{-1}$. U oba integrala kontura se zatvara u gornjoj poluravni ako je $L > 0$, a u donjoj ako je $L < 0$ (vidi A2).

Prilikom računanja realnih delova funkcija G i D za δ funkciju se koriste poznati izrazi [63]:

$$\delta(k^2 - k_0^2) = \frac{1}{2|k_0|} [\delta(k - k_0) + \delta(k + k_0)] \quad \text{II 2b 18.}$$

$$\delta(k^2 + k_0^2) = \frac{1}{2|k_0|} [\delta(k - ik_0) + \delta(k + ik_0)] \quad \text{II 2b 19.}$$

Ovde treba napomenuti da se izraz II 2b 18. koristi u celini, dok se od izraza II 2b 19. koristi samo onaj deo koji ima fizičkog smisla, a to znači da daje rezultat, koji pri $|k| \rightarrow \infty$, teži konačnoj vrednosti ili nuli.

Postupajući na opisani način dolazi se do sledećih rezultata:

$$\tilde{G}_\omega^{(a)}(1) = \frac{m}{i\hbar} \frac{e^{-\lambda_\omega |1|}}{\lambda_\omega} + \frac{m}{2\hbar} \frac{e^{-\lambda_\omega |1|}}{\lambda_\omega} \quad \text{II 2b 20}$$

$$\tilde{D}_{\omega}^{(a)}(1) = \frac{m}{i\hbar} \frac{e^{-P_{\omega}|1|}}{P_{\omega}} - \frac{m}{2\hbar} \frac{e^{-P_{\omega}|1|}}{P_{\omega}}$$

II 2b 21.

$$D_{\omega}^{(b)}(1) = D_{\omega}^{(a)}(1)$$

II 2b 22.

$$G_{\omega}^{(b)}(1) = \frac{m}{i\hbar} \frac{\sin Q_{\omega}|1|}{Q_{\omega}} + \frac{m}{\hbar} \frac{\cos Q_{\omega}|1|}{Q_{\omega}}$$

II 2b 23.

gde je

$$l=x-x'$$

II 2b 24

S obzirom na izraze II 2b 20 do II 2b 24 može se zaključiti da integralna jednačina II 2b 9. predstavlja jednačinu sa separabilnim jezgrom i kao takva se može egzaktno rešiti. Pošto jezgro koje predstavljaju funkcije G i D zavisi od modula razlike l-l', jednačina II 2b 9. predstavlja Volteraovu jednačinu sa separabilnim jezgrom. Ovakve integralne jednačine se svode na diferencijalne jednačine. U slučaju koji se analizira dobila bi se diferencijalna jednačina četvrtog reda sa konstantnim koeficijentima. Jednačina ovog tipa može da se reši, ali njen rešenje sadrži četiri proizvoljne funkcije frekvencije ω , što daje previše slobode pri određivanju dielektrične permeabilnosti. Pomenute proizvoljne funkcije mogu se donekle specificirati na osnovu opštih pravila simetrije za dielektričnu permeabilnost, međutim čak i nakon toga stepen proizvoljnosti u daljem definisanju ovih funkcija ostaje velik. U dodatku A1 bice izložen metod tačnog rešavanja jednačine II 2b 9. sa rešenjem koje iz njega proizilazi.

Iz pomenutih razloga (sviše velike proizvoljnosti) ovo egzaktno rešenje neće biti korišćeno. Koristiće se rešenje koje se dobija metodom iteracije i to u prvoj aproksimaciji. Ovakvo rešenje je približno i primena mu je ograničena zahtevom o konvergenciji iteracionog reda, ali ono ne sadrži ni jedan elemenat proizvoljnosti.

Rešenje nulte aproksimacije izraza II 2b 9. je:

$$\tilde{\epsilon}_{\omega}^{(0)}(1) = 2\pi\delta(1)$$

II 2b 25

Ako se u integralu na desnoj strani izraza II 2b 9. umesto $\tilde{\epsilon}_\omega(1)$ uvrsti $\tilde{\epsilon}^{(\circ)}(1)$, dobija se rešenje prve aproksimacije:

$$\tilde{\epsilon}_\omega(1) = 2\pi\delta(1) + i\alpha \left[\tilde{G}_\omega(1) + \tilde{D}_\omega(1) \right]$$

II 2b 26

Ovo rešenje će biti korišćeno u daljem. Dobijeno rešenje II 2b 26. predstavlja dielektričnu permeabilnost po jedinici dužine. Da bi se dobila bez dimenziona dielektrična permeabilnost, treba je pomnožiti dužinom L ekvivalentne jednodimenzionale strukture koja se koristi u predloženom modelu. Nakon množenja sa L izraz II 2b 26. postaje:

$$\epsilon_\omega(1) = 2\pi L\delta(1) + i\alpha L \left[\tilde{G}_\omega(1) + \tilde{D}_\omega(1) \right]$$

$$l=x-x' \quad ; \quad \epsilon_\omega(1) = L \tilde{\epsilon}_\omega(1) \quad \text{II 2b 27.}$$

S obzirom na činjenicu da se koristi iteracioni postupak, nadeni izraz za dielektričnu permeabilnost može se primenjivati samo ako je

$$\alpha L (\tilde{G} + \tilde{D}) \ll 1 \quad \text{II 2b 28.}$$

Odavde se može zaključiti (zbog funkcije \tilde{G}) da dobijeni izraz ne može biti korišćen u blizini rezonantne frekvencije ω_Δ .

2c. Statistička srednja vrednost preskoka pobudenja

Kao što se vidi iz dosadašnjeg izlaganja dielektrične karakteristike sredine izražene su preko retardovanih i avansovanih Grinovih funkcija. Ako operator B^+ kreira pobudjenje, a B ga anihilira onda retardovana Grinova funkcija ima oblik:

$$G(x-x', t-t') = \langle\langle B(x, t) | B^+(x', t') \rangle\rangle$$

t < t'

II 2c 1.

Iz navedenog izraza se vidi da je G matematička forma koja opisuje proces u kome se na mestu x' u trenutku t' stvara pobudjenje koje je potom na mestu x i u trenutku t nestalo. Rastojanje $x-x'$ predstavlja dužinu preskoka datog pobudenja za vreme njegovog trajanja. Grinove funkcije $\tilde{G}_\omega(1) \equiv \tilde{G}_\omega(x-x')$ i $\tilde{D}_\omega(1) \equiv \tilde{D}_\omega(x-x')$ koje su sastavni deo izraza II 2b 27. zavise od dužine preskoka elementarnih pobudenja. Prema formulaciji modela koji je dat u paragrafu II 2a treba naći temperaturski zavisnu srednju dužinu preskoka, pa zatim pomoću njega odrediti oblik normalne raspodele po kojoj se usrednjava dielektrična permeabilnost data izrazom II 2b 27. Zbog toga će ovaj deo biti posvećen određivanju statističke srednje vrednosti preskoka pobudenja. Biće analizirana tri fizički različita pristupa ovom problemu.

U prvom slučaju, kada je sredina slabo polarna ili sasvim ne-polarna, pobudjenje pri svom kretanju može da izazove polarizaciju sredine što sa svoje strane dovodi do pojave interakcije dipol-dipolnog tipa $W(x_1 - x_2)$. Drugim rečima to znači da pobudjenje prilikom svog kretanja "troši" sopstvenu energiju na stvaranje "kvantata interakcije" energije W i ovaj utrošak sopstvene energije bitno definiše dužinu preskoka. Pomenuta polarizacija sredine zahteva nešto detaljnije objašnjenje i izvešće se za slučaj dipol-dipol interakcije. Operator interakcije između dva dipola na rastojanju $|\vec{R}_{12}|$ ima oblik [64]:

$$V_{12} = \frac{\vec{d}_1 \cdot \vec{d}_2}{|\vec{R}_{12}|^3} - 3 \frac{(\vec{d}_1 \cdot \vec{R}_{12})(\vec{d}_2 \cdot \vec{R}_{12})}{|\vec{R}_{12}|^5}$$

II 2c 1a

što se za slučaj najblizih suseda svodi na:

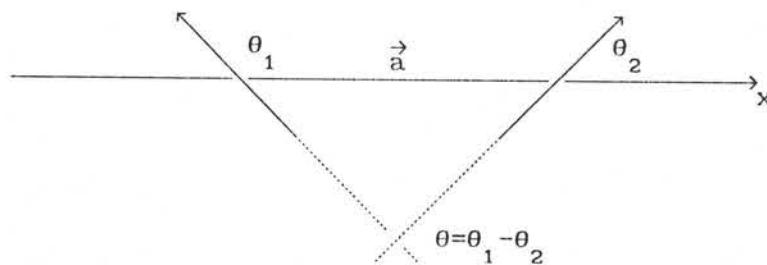
$$V_{12} = \frac{\vec{d}_1 \cdot \vec{d}_2}{a^3} - 3 \frac{(\vec{d}_1 \cdot \vec{R}_{12})(\vec{d}_2 \cdot \vec{R}_{12})}{a^5}$$

II 2c 1b.

gde je a rastojanje izmedu dva susedna dipola \vec{d}_1 i \vec{d}_2 . Ako se pretpostavi da dipoli imaju orijentaciju kao na slici 4. na osnovu naznačene orijentacije izraz II 2c. 2. postaje

$$V_{12} = \frac{d_1 d_2}{a^3} (\cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 - 3 \cos\theta_1 \cos\theta_2)$$

II 2c 1c.



Slika 4. Orijentacija dipola u odnosu na privilegovan pravac x

U slučaju paralelne orijentacije dipola (što bi odgovaralo potpuno polarizovanom sistemu) ima se da je $\theta_1 = \theta_2 \equiv \alpha$, pa je interakcija V:

$$V_{\uparrow\uparrow} = \frac{d_1 d_2}{a^3} (1 - 3 \cos^2 \alpha)$$

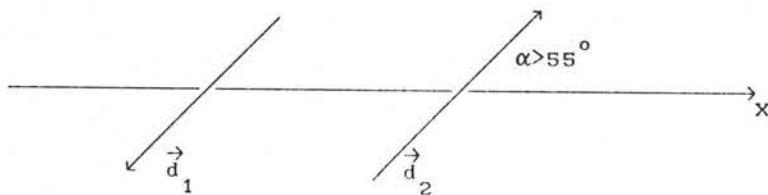
II 2c 1d.

U slučaju antiparalelne orijentacije dipola (potpuno nepolarizovan sistem) izraz za interakciju V se svodi na:

$$V_{\uparrow\downarrow} = - \frac{d_1 d_2}{a^3} (1 - 3 \cos^2 \alpha)$$

II 2c 1e.

Stanje sa antiparalelnom orijentacijom je energetski stabilnije ako je $V_{\uparrow\downarrow} < V_{\uparrow\uparrow}$ što se s obzirom na II 2c 1d. i II 2c 1e. svodi na zahtev da je $\alpha > 55^\circ$ (slika 5.)



Slika 5. Stabilna antiparalelna orijentacija dipola

Kvant pobudnja u nepolarnoj sredini izvodi sistem iz stanja najniže energije (antiparalelni dipoli) u stanje više energije sa paralelnim dipolima. To znači da pobudnje polarizuje sredinu, ali pri tome gubi energiju u iznosu:

$$W = \underset{\downarrow}{V^\uparrow} - V^{\uparrow\uparrow}$$

II 2c 1f.

Sa porastom temperature rastojanje a između dipola raste pa W koje je proporcionalno sa a^{-3} opada. To znači da sa porastom temperaturе utrošak energije W postaje manji, a odgovarajući preskok $|x-x'|$ veći.

Pošto je stvorena interakcija između centara dva susedna segmenta W onda se srednja sila koja deluje između ove dve tačke može pisati u obliku $F=W/A$. Strožije bi bilo da se ne uzima srednja nego stvarna sila $F_R = -\frac{\partial W(x-x')}{\partial(x_1-x_2)}$, ali pošto se nezna analitički oblik funkcije, u daljem će biti korišćen navedeni izraz za srednju силу. Modulo veličine preskoka $|x-x'|$ izraziće se kao celobrojni umnožak dužine segmenta A tj.:

$$\Delta x = |x-x'| = nA \quad ; \quad n=0, 1, 2, 3, \dots$$

II 2c 2.

i tada je utrošena energija pri preskoku n segmenta

$$(\Delta E) = -F\Delta x = -\frac{W}{A} nA = -nW$$

II 2c 3.

Prema Boltzmanovoj statistici [65] verovatnoća preskoka n segmenata data je sa:

$$P_n = \frac{e^{-\beta(\Delta E)_n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\Delta E)_n}} = \frac{e^{-\beta n W}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n W}}$$

II 2c 4.

gde je:

$$\beta = \frac{1}{K_B T} = \frac{1}{\theta}; \quad \text{II 2c 5.}$$

Na osnovu ovoga srednji preskok (u daljem tekstu $l_\theta = |\overline{x}-\overline{x'}|$) nalazi se po obrascu:

$$l_\theta = |\overline{x}-\overline{x'}| = \sum_{n=0}^{\infty} n A P_n = \frac{A \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n W}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n W}}$$

II 2c 6.

Kako je

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n W} = -\frac{1}{W} \frac{d}{d\beta} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n W}$$

Izraz II 2c 6. može se napisati u obliku:

$$l_\theta = -\frac{A}{W} \frac{d}{d\beta} \ln \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n W} \right]$$

II 2c 7.

Suma u izrazu II 2c 7. predstavlja beskonačno opadajuću geometrijsku progresiju tj.

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n W} = \frac{1}{1 - e^{-\beta W}}$$

II 2c 8.

Nakon zamene II 2c 8. u II 2c 7. za srednju veličinu preskoka se dobija sledeći izraz

$$l_{\theta} = \frac{A}{e^{\frac{W}{\theta}} - 1} ; \quad \theta = K_B T$$

II 2c 9.

Iz dobijenog izraza se vidi da je l_{θ} manje ukoliko je W veće, što potpuno odgovara slici da pobudenje gubi energiju stvarajući kvante energije W , pa mu je preskok manji ukoliko su kvanti (koje stvara) veće energije. Sa porastom temperature dužina preskoka raste, što bi se moglo protumačiti time da kvanti temperature "omekšavaju" strukturu i pobudenje sa porastom deformacije troši manje energije na stvaranje "kvanata interakcije" W .

Drugi prilaz je znatno opštiji i zasniva se na primeni principa neodredenosti prilikom određivanja dužine preskoka pobudenja.

U cilju određivanja dužine ovako definisanih preskoka poći će se od relacije neodredenosti energija-vreme [66].

$$\Delta E \Delta t = \hbar$$

II 2c 10.

Ako se pobudenje kreće brzinom ϑ , onda je vreme $(\Delta t)_n$ za koje se izvrši preskok $|x-x'|$ dato sa

$$(\Delta t)_n = \frac{|x-x'|_n}{\vartheta}$$

II 2c 11.

Ako se ovo uvrsti u relaciju II 2c 10., za promenu energije prilikom preskoka dužine $|x-x'|$ dobija se

$$(\Delta E)_n = -\frac{\hbar \vartheta}{|x-x'|_n}$$

II 2c 12.

Veličine preskoka $|x-x'|_n$ mogu se izraziti preko dužine L ekvivalentne jednodimenzione strukture na sledeći način:

$$|x-x'|_n = \frac{L}{n} ; \quad n=1, 2, 3, \dots$$

II 2c 13.

Kombinovanjem II 2c 12. i II 2c 13. dolazi se do izraza za promenu

energije prilikom preskoka:

$$(\Delta E)_n = \frac{\hbar\vartheta}{L} n \quad ; \quad n=1, 2, 3, \dots$$

II 2c 14.

Na osnovu Boltzmanove statistike, verovatnoća da se izvrši preskok sa promenom energije $(\Delta E)_n$ data je sa:

$$\tilde{P}_n = \frac{e^{-\beta(\Delta E)_n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta(\Delta E)_n}} = \frac{e^{-\beta \frac{\hbar\vartheta}{L} n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar\vartheta}{L} n}}$$

II 2c 15.

Srednja dužina preskoka Δ_θ nalazi se na sledeći način:

$$\Delta_\theta = |x - x'|_n = \frac{L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} e^{-\beta \frac{\hbar\vartheta}{L} n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar\vartheta}{L} n}}$$

II 2c 16.

Ako se suma u brojocu izraza II 2c 16. integrali po β može se zaključiti da je:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} e^{-\beta \frac{\hbar\vartheta}{L} n} = -\frac{\hbar\vartheta}{L} \int d\beta \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar\vartheta}{L} n}$$

pa II 2c 16. sada postaje:

$$\Delta_\theta = \frac{-\hbar\vartheta \int d\beta \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar\vartheta}{L} n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar\vartheta}{L} n}}$$

II 2c 17.

Dalje se prosti nalazi da je:

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h\vartheta}{L} n} = \left[e^{-\beta \frac{h\vartheta}{L}} - 1 \right]^{-1}$$

II 2c 18.

$$\int d\beta \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h\vartheta}{L} n} = \frac{L}{h\vartheta} \ln \left(1 - e^{-\beta \frac{h\vartheta}{L}} \right)$$

II 2c 19.

Na osnovu ovoga za srednji preskok pobudenja se dobija sledeći izraz:

$$\Delta_\theta = -L \left[e^{\frac{V}{\theta}} - 1 \right] \ln \left(1 - e^{-\frac{V}{\theta}} \right)$$

II 2c 20.

gde je:

$$V = \frac{h\vartheta}{L}$$

II 2c 21.

Ovde ϑ predstavlja srednju grupnu brzinu pobudenja ($\vartheta_g = \frac{dE}{dp}$; $p = \hbar k$).

Kako je $E = p^2/2m$ (pri čemu je k talasni vektor), a m efektivna masa pobudenja (data kao $m = \hbar^2/2WA^2$), sledi da je:

$$\vartheta_g = \frac{2WA^2}{\hbar} k$$

Srednja brzina se dobija usrednjavajući k

$$\bar{k} = \frac{\pi}{A} \int_0^{\pi/A} k dk$$

Na osnovu izloženog se dobija da je:

$$\vartheta = \frac{\pi W A}{\hbar} ; \quad V = \frac{\pi W A}{L}$$

II 2c 22.

Kao što se vidi pri $\theta=0$ srednji preskok postaje jednak dužini ekvivalentne jednodimenzione strukture L. Pri $\theta=0$ ekvivalentna jednodimenziona rešetaka ne osciluje, idealna je i pobudena se u njoj kreću bez ikakvog otpora prelazeći celokupnu dužinu L. Kada $\theta \rightarrow \infty$ srednji preskok postaje jednak nuli, jer sa povišenjem temperature deformacije usled oscilovanja su sve veće i pobudenje mora da savladuje veće otpore svom kretanju.

Prema tome može se reći da se preskoci l_θ i Δ_θ potpuno različito ponašaju. Pri porastu deformacije rešetke l_θ raste dok Δ_θ opada. Drugim rečima kod prvog tipa preskoka (l_θ) topotni kvanti stimulišu pokretljivost pobudjenja (povećavaju deformaciju), dok ga kod drugog destimulišu. Posto topotne deformacije strukture stimulišu preskoke pobudjenja tipa l_θ ovi preskoci su i nazvani deformacioni. Preskoci tipa Δ_θ nazivaće se kvantnim jer u osnovi njihovog određivanja leži princip neodređenosti.

2d. Preskok kao srednji slobodni put pobudjenja

Preskoci do sada razmatrani imaju u suštini karakter slučajnih procesa i difuznu prirodu nezavisno od mehanizma koji ih izaziva. U [41] se ističe da u uredenim strukturama preskok pobudjenja nema slučajni karakter, već je strogo definisan parametrima strukture. Ovakav tip preskoka je srednji slobodni put pobudjenja između dva medusobna sudara.

Ovako definisan srednji slobodni put je proporcionalan recipročnoj vrednosti linearne gustine pobudjenja u strukturi. Zbog činjenice da se u jednodimenzionoj strukturi, statistički posmatrano polovina pobudjenja kreće jedan drugom u susret, faktor proporcionalnosti je 2. To znači da je srednji slobodni put dat izrazom:

$$\xi_\theta = \frac{2}{d(\theta)} ; \quad d(\theta) = \frac{N(\theta)}{L}$$

II 2d. 1.

gde je $N(\theta)$ srednji broj pobudenja u dатој jednodimenzionoj strukturi.

Pretpostavimo da pobudenja imaju zakon disperzije oblike:

$$E_k = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

II 2d.2.

i da se podčinjavaju Bose statistici. Tada je:

$$N(\theta) = \sum_k \frac{1}{e^{\frac{E_k}{\theta}} - 1}$$

II 2d.3.

nakon prelaska sa sume na integral po pravilu

$$\sum_k \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-\pi/\Lambda}^{\pi/\Lambda} dk$$

i primene relacije

$$\frac{1}{e^{\frac{E_k}{\theta}} - 1} = \frac{e^{-\frac{E_k}{\theta}}}{1 - e^{-\frac{E_k}{\theta}}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n \frac{E_k}{\theta}}$$

II 2d.4.

izraz II 2d.3. za $N(\theta)$ postaje:

$$N(\theta) = \frac{L}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n\Delta}{\theta}} \int_{-\pi/\Lambda}^{\pi/\Lambda} dk e^{-\frac{n\hbar^2 k^2}{2m\theta}}$$

II 2d.5.

Nakon smene:

$$k \sqrt{\frac{n\hbar^2}{2m\theta}} = x$$

II 2d.5. se svodi na:

$$N(\theta) = \frac{L}{h} \left(\frac{m\theta}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\frac{\Delta}{\theta}}}{n^{1/2}} \operatorname{Erf} \left(\frac{\pi h}{\Delta} \sqrt{\frac{n}{2m\theta}} \right)$$

II 2d. 6.

gde je

$$\operatorname{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt e^{-t^2}$$

II 2d. 7.

funkcija greške [67].

Pošto je efektivna masa m data izrazom $m=h^2/2wA^2$ izraz II 2d. 6. postaje:

$$N(\theta) = \frac{L}{2A\sqrt{\pi}} \left(\frac{\theta}{w} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\frac{\Delta}{\theta}}}{n^{1/2}} \operatorname{Erf} \left(\pi \sqrt{\frac{nw}{\theta}} \right)$$

II 2d. 8.

Odavde je linearna gustina počudenja

$$d(\theta) = \frac{1}{2A\sqrt{\pi}} \left(\frac{\theta}{w} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\frac{\Delta}{\theta}}}{n^{1/2}} \operatorname{Erf} \left(\pi \sqrt{\frac{nw}{\theta}} \right)$$

II 2d. 9.

Ako se ovo uvrsti u izraz za srednji slobodni put (II 2d 1) dobija se konačno:

$$\xi_{\theta} = 4A\sqrt{\pi} \left(\frac{w}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{e^{-n\frac{\Delta}{\theta}}}{n^{1/2}} \operatorname{Erf} \left(\pi \sqrt{\frac{nw}{\theta}} \right) \right]^{-1}$$

II 2d. 10.

Iz dobijenog izraza za srednji slobodni put se vidi da $\xi_{\theta} \rightarrow 0$ kada $\theta \rightarrow 0$ i $\theta \rightarrow \infty$. To znači da ξ_{θ} mora imati maksimum. Na osnovu formule II 2d. 10. može se proceniti da je taj maksimum u okolini temperature $\theta \approx 2\Delta$. Prema tome u intervalu $0 < \theta < 2\Delta$ ξ_{θ} raste sa porastom temperature i ponaša se na izvestan način kao deformacioni preskok, dok u oblasti $\theta > 2\Delta$ opada sa porastom temperature i ima karakter kvantnog preskoka.

2e. Srednja vrednost dielektrične permeabilnosti po normalnoj raspodeli

Prilikom formulisanja modela istaknuto je da će dielektrična permeabilnost polimera biti uzeta kao srednja vrednost po normalnoj raspodeli koja ima maksimum u tački srednjeg preskoka, tj. biće ispitivana dielektrična permeabilnost oblika:

$$\varepsilon_{\omega}(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy N(y, \gamma_{\theta}) \varepsilon_{\omega}(y)$$

II 2e 1.

Ovde je $\varepsilon_{\omega}(y)$ dano izrazom II 2b 27. (u ovom izrazu treba smatrati da je $1 \rightarrow y$), dok je $N(1, \gamma_{\theta})$ normalna raspodela sa maksimumom na srednjem preskoku γ_{θ} . Normalna raspodela ima oblik [68]:

$$N(y, \gamma_{\theta}) \equiv \Pi(y, \gamma_{\theta}) = Ce^{-\frac{(y-\gamma_{\theta})^2}{\lambda^2}}$$

II 2e 2.

Konstanta C se može odrediti iz uslova normiranja raspodele $\int_{-\infty}^{+\infty} dy \Pi(y, \gamma_{\theta}) = 1$, što daje rezultat:

$$C = \frac{1}{\lambda \sqrt{\pi}}$$

II 2e.3.

Parametar λ odrediće se iz opšteg zahteva da je $\varepsilon_{\omega}(\theta) = 1$. Na osnovu izraza II 2b 27. i II 2d 3. ovaj zahtev se svodi na:

$$\frac{2\pi L}{\lambda \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\frac{(y-\gamma_{\theta})^2}{\lambda^2}} \delta(y) = 1$$

što dovodi do transcendentne veze između λ i γ .

$$\frac{1}{\rho} e^{\rho^2} = 2\sqrt{\pi} \frac{L}{\gamma_{\theta}} ; \quad \rho = \frac{\gamma_{\theta}}{\lambda}$$

II 2e.4.

Rezultati analize bitno zavise od velicine ρ i zbog toga ce transcedentna jednačina II 2e.4. biti posebno analizirana u dodatku. U ovom delu smatraće se da je ρ poznato i nastaviće se analiza na opštem planu. Na kraju ovog dela biće navedeni konkretni rezultati za tri srednja preskoka koji su predloženi, a to su l_θ, Δ_θ i ξ_θ .

Sada se može konačno odrediti dielektrična permeabilnost polimera u skladu sa predloženim modelom. Koristeći normalnu raspodelu $\Pi(y, \gamma_\theta)$ dobije se temperaturski zavisna dielektrična permeabilnost, pri čemu ova zavisnost bitno zavisi od tipa preskoka.

Na osnovu rečenog može se pisati:

$$\varepsilon(\omega, \theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \Pi(y, \gamma_\theta) \varepsilon_\omega(y) = 1 + r_\omega(\theta) + i j_\omega(\theta)$$

$$\gamma_\theta \equiv l_\theta, \Delta_\theta, \xi_\theta$$

II 2e.5.

gde je

$$r_\omega(\theta) = i\alpha L \int_{-\infty}^{+\infty} dy \Pi(y, \gamma_\theta) I_m \left[\tilde{G}_\omega(y) + \tilde{D}_\omega(y) \right]$$

II 2e.6.

i

$$j_\omega(\theta) = i\alpha L \int_{-\infty}^{+\infty} dy \Pi(y, \gamma_\theta) R_e \left[\tilde{G}_\omega(y) + \tilde{D}_\omega(y) \right]$$

II 2e.7.

S obzirom na činjenicu da je izraz II 2b 27. dobijen u linearnoj aproksimaciji po malom parametru $\alpha L(\tilde{G} + \tilde{D})$, (zanemaruje se kvadrat ovog malog parametra) izraz II 2e 5. se može napisati u obliku:

$$\varepsilon(\omega, \theta) = 1 + r_\omega(\theta) + i j_\omega(\theta) = \frac{1}{1 - [r_\omega(\theta) + i j_\omega(\theta)]} + O\{[\alpha L(\tilde{G} + \tilde{D})]^2\}$$

II 2e.8.

sto daje:

$$\varepsilon(\omega, \theta) = \varepsilon'(\omega, \theta) + i \varepsilon''(\omega, \theta)$$

II 2e.9.

pri čemu je:

$$\varepsilon'(\omega, \theta) = -\frac{1-r(\theta)}{[1-r(\theta)]^2 + j_\omega^2(\theta)}$$

II 2e 10.

i

$$\varepsilon''(\omega, \theta) = \frac{j_\omega(\theta)}{[1-r(\theta)]^2 + j_\omega^2(\theta)}$$

II 2e 11.

Na osnovu II 2b 20., II 2b 21., II 2e 6., II 2e 7. i A3. za $\omega < \omega_\Delta$ se dobija:

$$r_\omega(\theta) = \frac{1}{2} B \frac{e^{b(1-z)}}{\sqrt{1-z}} \chi_-(z) + \frac{1}{2} Be^{b(1+z)} \chi_+(z)$$

II 2e 12.

a pri tome je:

$$\chi_- = e^{2\rho\sqrt{b(1-z)}} \{1 - \text{Erf}[\rho + \sqrt{b(1-z)}]\} + e^{-2\rho\sqrt{b(1-z)}} \{1 - \text{Erf}[-\rho + \sqrt{b(1-z)}]\}$$

II 2e 13.

i

$$\chi_+ = e^{2\rho\sqrt{b(1+z)}} \{1 - \text{Erf}[\rho + \sqrt{b(1+z)}]\} + e^{-2\rho\sqrt{b(1+z)}} \{1 - \text{Erf}[-\rho + \sqrt{b(1+z)}]\}$$

II 2e 14.

Oznake iskorišćene u II 2e 13 i II 2e 14. su sledeće:

$$z = \frac{\omega}{\omega_\Delta}$$

II 2e 15.

$$B = \mu^2 \frac{e^2 L}{2WA^2} \left(\frac{W}{\hbar\omega_\Delta} \right)^{\frac{1}{2}}$$

II 2e 16.

$$b = b_{\gamma_\theta} = \frac{1}{4\rho_\gamma^2} \frac{\hbar\omega_\Delta}{W} \left(\frac{\gamma_\theta}{A} \right)^2 ; \quad \gamma_\theta \equiv l_\theta, \alpha_\theta, \xi_\theta$$

II 2e 17.

Potrebno je naglasiti da je prilikom dobijanja izraza II 2e 16. i

II 2e 17. za efektivnu masu pobudjenja korišćena relacija

$$m = \frac{\hbar^2}{2WA^2}$$

II 2e 18.

dok je dipolni moment prelaza $|\vec{D}_{0f}|$ uzet u obliku:

$$|\vec{D}_{0f}| = \mu e A$$

II 2e 19.

U vezi sa II 2e 19. treba napomenuti da je $D_{0f} = \int dx \Psi_f^*(x) \epsilon x \Psi_0(x)$, ali da izračunavanje ovakvog integrala do danas u literaturi nije dalo zadovoljavajuće rezultate. Zbog toga je korišćena formula II 2e 19. u kojoj je μ fenomenološki parametar koji je potrebno podesiti na zadanu funkciju.

Funkcija $j_\omega(z)$ je oblika:

$$j_\omega(z) = \frac{1}{4} B \frac{e^{b(1-z)}}{\sqrt{1-z}} \chi_-(z) - \frac{1}{4} B \frac{e^{b(1+z)}}{\sqrt{1+z}} \chi_+(z)$$

II 2e 20.

U slučaju $\omega > \omega_\Delta$ računski postupak je potpuno isti, ali se umesto izraza II 2b 20. i II 2b 21. moraju koristiti izrazi II 2b 22. i II 2b 23. kao i formule iz dodatka A3.16., A3.21. i A3.34.. Na opisani način se dobija:

$$r_\omega(\theta) = \frac{B}{\sqrt{z-1}} e^{-b(z-1)} I_m \{ e^{2\rho i \sqrt{b(z-1)}} \operatorname{Erf}[\rho + i \sqrt{b(z-1)}] \} +$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{B}{\sqrt{z+1}} e^{b(z+1)} [\Omega_+(z) + \Omega_-(z)]$$

II 2e 21.

pri čemu su:

$$\Omega_+(z) = e^{2\rho \sqrt{b(z+1)}} \{ 1 - \operatorname{Erf}[\rho + \sqrt{b(z+1)}] \}$$

II 2e 22.

$$\Omega_-(z) = e^{-2\rho \sqrt{b(z+1)}} \{ 1 - \operatorname{Erf}[-\rho + \sqrt{b(z+1)}] \}$$

II 2e 23.

dok je

$$j_{\omega}(\theta) = \frac{B}{\sqrt{z-1}} e^{-b(z-1)} \cos 2\rho \sqrt{b(z-1)} - \frac{B}{4} \frac{e^{b(z+1)}}{\sqrt{z+1}} [\Omega_+(z) + \Omega_-(z)]$$

II 2e 24.

Kao što se vidi iz formule II 2e 17. veličina b koja se nalazi u svim da sada dobijenim izrazima zavisi od tipa srednjeg preskoka. Zbog toga će na ovom mestu biti navedeni izrazi za b za sva tri korišćena srednja preskoka.

Za deformacioni preskok ρ_{θ} odgovarajuće b ima oblik:

$$b_{\rho_{\theta}} = \frac{1}{4\rho^2} \frac{\Delta}{W} \left[e^{\frac{W}{\theta}} - 1 \right]^{-2} ; \quad \Delta = \hbar \omega_{\Delta}$$

II 2e 25.

U slučaju kvantnih preskoka je

$$b_{\rho_{\theta}} = \frac{1}{4\rho^2} \frac{\Delta}{W} \left[\frac{L}{A} \left(e^{\frac{V}{\theta}} - 1 \right) \ln \left(1 - e^{\frac{V}{\theta}} \right) \right]^2 ; \quad V = \frac{\pi W A}{L}$$

II 2e 26.

Konačno, kada se za preskok uzima srednji slobodni put ξ_{θ} , dobija se:

$$b_{\xi_{\theta}} = \frac{1}{4\rho^2} \frac{\Delta}{W} 16\pi \frac{W}{\theta} Y_{1/2}^{-2}$$

II 2e 27.

gde je:

$$Y_{1/2} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n}} e^{-\frac{n\Delta}{\theta}} \operatorname{Erf} \left(\pi \sqrt{\frac{nW}{\theta}} \right)$$

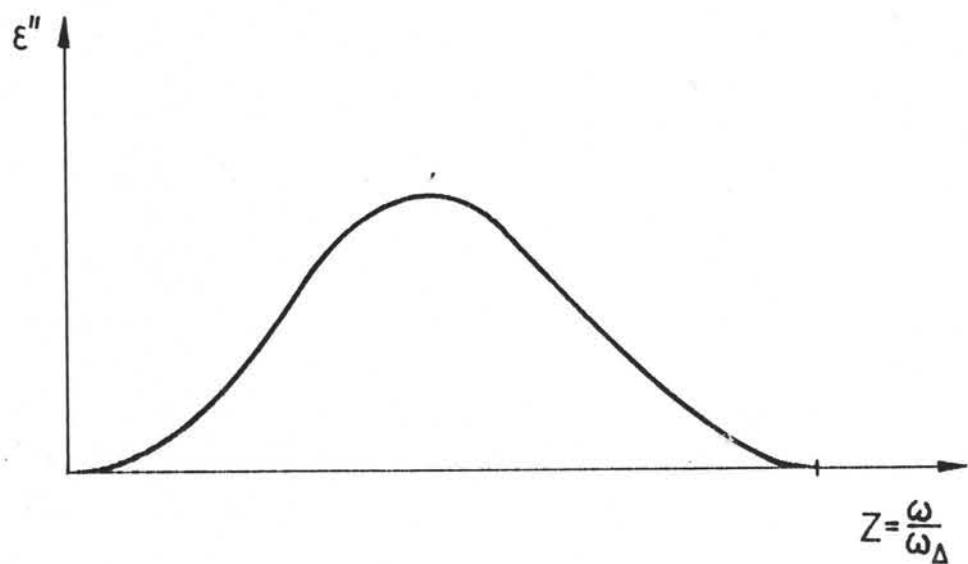
II 2e 28.

Izrazi za ρ_1 , ρ_{α} i ρ_{ξ} se ne mogu eksplicitno navesti, jer predstavljaju rešenja transcedentne jednačine II 2e 4.

Na osnovu dobijenih rezultata (koji će biti korišćeni za analizu dielektrične permeabilnosti) može se lako zaključiti da $\epsilon'(z)$ ima maksimum za $z=0$ i postaje jednaka nuli u tački rezonanse tj. kada je $z=1$. Takođe se vidi da pri $z \rightarrow \infty$ dielektrična permeabilnost

teži jedinici jer je $\epsilon'(\infty)=1$ i $\epsilon''(\infty)=0$.

Što se tiče imaginarnog dela dielektrične permeabilnosti $\epsilon''(z)$, vidi se da je $\epsilon''(0)=\epsilon'(1)=0$, što znači da ova kriva u funkciji bezdimenzione frekvencije z u oblasti $z \in (0,1)$ ima oblik kao na slici 6. što je u skladu sa onim što se navodi u literaturi o dielektričnim osobinama polimernih materijala. Dobijeni rezultati omogućuju da se ispituje zavisnost dielektrične permeabilnosti od frekvencije i temperature i da se ovi rezultati koje daje model uskladaju sa eksperimentom.



Slika 6. Šematski prikaz zavisnosti imaginarnog dela ϵ'' kompleksne dielektrične permeabilnosti (II 2e 11.) u funkciji relativne frekvencije z .

2f. Srednja vrednost dielektrične permeabilnosti u oblasti niskih frekvencija

Opšti izrazi za srednju vrednost dielektrične permeabilnosti nadeni u prethodnom paragrafu veoma su komplikovani čak i za numeričku analizu. S druge strane u eksperimentima se polimerni materijali podvrgaju spoljašnjim poljima čija frekvencija distiže maksimalno 10^5 do 10^9 Hz., a sopstvene frekvencije sistema ω_Δ , bez obzira na tip pobudnja su reda 10^{11} do 10^{15} Hz. Na osnovu ovoga može se zaključiti da relativna frekvencija z u uobičajenim eksperimentima predstavlja veoma malu veličinu reda 10^{-6} do 10^{-7} .

Zbog ovoga je celishodno da se opšti izrazi za srednju dielektričnu permeabilnost nadu u aproksimaciji linearnej po relativnoj frekvenciji z. Uvažavajući navedenu aproksimaciju relacije II 2e 9. i II 2e 10. će tako biti i napisane.

Koristeći formule iz dodatka A5.12.- A5.15. i razvijajući sve ostale funkcije, koje figurišu u II 2d 22. i II 2d 30. (sa tačnošću do prvog stepena z zaključno) dobija se:

$$r(z) = \underset{z \approx 0}{Be^b} (\alpha_1 e^{2\rho\sqrt{b}} + \alpha_2 e^{-2\rho\sqrt{b}}) + O(z^2)$$

II 2f 1.

i:

$$\begin{aligned} j(z) = & \underset{z \approx 0}{\frac{B}{2}} e^b \{ [\beta_1 - \alpha_1 \rho\sqrt{b} - (b - \frac{1}{2})\alpha_1] e^{2\rho\sqrt{b}} + \\ & + [\beta_2 + \rho\sqrt{b} - (b - \frac{1}{2})\alpha_2] e^{-2\rho\sqrt{b}} \} z + O(z^2) \end{aligned}$$

II 2f 2.

Oznake upotrebljene u navedenim izrazima su:

$$\alpha_1 = 1 - \text{Erf}(\rho + \sqrt{b}) \quad ; \quad \beta_1 = \sqrt{\frac{b}{\pi}} e^{-(\rho + \sqrt{b})^2}$$

$$\alpha_2 = 1 - \text{Erf}(-\rho + \sqrt{b}) \quad ; \quad \beta_2 = \sqrt{\frac{b}{\pi}} e^{-(\rho - \sqrt{b})^2}$$

II 2f 3.

Ako se uvedu oznake:

$$U(\theta) = Be^b (\alpha_1 e^{2\rho\sqrt{b}} + \alpha_2 e^{-2\rho\sqrt{b}}) \quad \text{II 2f 4.}$$

$$\nu(\theta) = \frac{B}{2} e^b \left\{ [\beta_1 - \alpha_1 \rho \sqrt{b} - (b - \frac{1}{2}) \alpha_1] e^{2\rho \sqrt{b}} + \right.$$

$$\left. + [\beta_2 + \alpha_2 \rho \sqrt{b} - (b - \frac{1}{2}) \alpha_2] e^{-2\rho \sqrt{b}} \right\}$$

II 2f 5.

za realni i imaginarni deo srednje dielektrične permeabilnosti na niskim frekvencijama dobijaju se sledeći izrazi:

$$\epsilon'(z, \theta) = \frac{1 - \mathcal{U}(\theta)}{z \approx 0 \quad [1 - \mathcal{U}(\theta)]^2 + \nu^2(\theta) z^2} \quad \text{II 2 f6.}$$

$$\epsilon''(z, \theta) = \frac{\nu(\theta) z}{z \approx 0 \quad [1 - \mathcal{U}(\theta)]^2 + \nu^2(\theta) z^2} \quad \text{II 2f 7.}$$

S obzirom da je dielektrična permeabilnost merena pri malim frekvencijama spoljašnjeg polja ($\omega=1$ Hz), odnosno pri malim relativnim frekvencijama z ($z \ll 1$), izrazi II 2f 6. i II 2f 7. se mogu napisati u navedenoj aproksimaciji:

$$\epsilon'(z, \theta) = \frac{1}{z \approx 0 \quad 1 - \mathcal{U}(\theta)} \quad \text{II 2f 8.}$$

$$\epsilon''(z, \theta) = \frac{\nu(\theta) z}{z \approx 0 \quad [1 - \mathcal{U}(\theta)]^2} \quad \text{II 2f 9.}$$

Izraz II 2f 8. u daljem radu je korišćen za podešavanje na eksperimentalne podatke i to za sva tri tipa srednjih preskoka.

GLAVA III

Eksperiment i diskusija rezultata

1. Postavka i cilj eksperimenta

Eksperimentalni deo rada imao je za cilj da utvrdi zavisnost dielektrične permeabilnosti od temperature i frekvencije u polimernim materijalima. U sledećem koraku, dobijene eksperimentalne podatke trebalo je porebiti sa matematičkim modelom, detaljno razrađenim u II glavi i na osnovu najboljeg slaganja teorije i eksperimenta odrediti parametre L , A , W , Δ i μ za idealizovanu strukturu. Dielektrična permeabilnost je merena pri konstantnoj frekvenciji električnog polja, dok je temperatura uzorka menjana. Pošto uredaj za merenje ne poseduje dodatni modul za rad na niskim temperaturama, dielektrična permeabilnost je određivana od sobne temperature pa naviše. Maksimalna temperatura uzorka se menjala od uzorka do uzorka i ni u jednom slučaju nije prelazila temperaturu topljenja. Brzina zagrevanja za sve uzorke bila je $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i smatra se za optimalnu, jer je pri toj brzini zagrevanja preuređenje strukture minimalno. Ako bi se struktura menjala znači da se i parametri L i A tokom merenja menjaju, pa teorijski model za dielektričnu permeabilnost u tom slučaju ne važi. Model ovaj efekat ne razmatra, jer ne uzima u obzir fononski podsistem i interakciju sa fononima. Efekat preuređivanja strukture u toku zagrevanja jasno je uočen kod PHB i PHB/HV i detaljno objašnjen u [69].

U odeljku II 2f rečeno je da se maksimalne frekvencije koje omogućavaju standardni uredaji za dielektričnu spektroskopiju kreću u intervalu od 10^5 - 10^9 Hz, a da su sopstvene frekvencije sistema (bez obzira na tip pobudnja) od 10^{11} do 10^{15} Hz. To znači da je relativna frekvencija z ($z=\omega/\omega_{\Delta}$) koja se nalazi u izrazima II 2f 6. i II 2f 7. mala veličina (10^{-6} - 10^{-7}). Zbog toga ovi izrazi dati u linearnoj aproksimaciji po relativnoj frekvenciji z prelaze u iz-ze II 2f 8 i II 2f 9.

Prema tome, jasno je da merenje dielektrične permeabilnosti čak i na maksimalnim frekvencijama nema fizičkog opravdanja. Uz ovaku konstataciju javila se dilema o izboru frekvencije merenja. Ako se usvoji najniža, a to je 10^{-3} Hz, onda bi to bila i najbolja aproksimacija statickog polja. U tom slučaju opet postoji realna

mogućnost da zbog dugog merenja na nekoj temperaturi dode do izmene strukture. Merenje na višim frekvencijama isključuje ovakvu mogućnost, međutim doprinos člana koji sadrži relativnu frekvenciju z u izrazu II $2f$ 6. ne može se tačno predvideti, iako je vrednost z mala.

Kompromisno rešenje je merenje na nižim frekvencijama, ali ipak dovoljno visokim da bi se izbegla promena strukture. Usvojena je frekvencija od 1 Hz koja nije tako dobra, ali ipak prihvatljiva aproksimacija statičkog polja. Pouzdniji zaključak o eventualnoj izmeni strukture mogao bi se dati tek na osnovu dodatnih rendgenskih snimaka pre i nakon grejanja uzorka.

2. Uzorci i kriterijum za njihov izbor

Za proveru matematičkog modela odabrana su četiri uzorka polimernih materijala. Osnovni kriterijum za izbor bili su struktura i polarnost. Kao predstavnici pojedinih grupa polimera izabrani su poliuretan (PU) kao visoko polaran i po strukturi amorfni materijal, zatim izotaktni polipropilen (PP) kristalan i nepolaran, kao i dva uzorka biopolimera (PHB i kopolimer PHB/HV sa 22% HV). Uzorci PHB i PHB/HV pripadaju grupi polarnih (ali znatno manje polarnosti od PU) i kristalnih polimera.

PP pripremljen je u istraživačkoj laboratoriji fabrike "HIPOL" Odžaci, a uzorak PU u laboratoriji za polimere Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu.

Biopolimer PHB i PHB/HV dobijen je iz laboratorije ICI, Velika Britanija, a priprema uzorka je uradena na Institutu za fiziku u Novom Sadu. PHB i PHB/HV je materijal koji brzo kristališe u formi sferulita velikih dimenzija i brzina rasta sferulita jako zavisi od temperature [70]. Zbog toga su uzorci PHB i PHB/HV pripremani rastvaranjem polimernog praha u hloroformu, pa nakon toga je ostavljeno da rastvarač ispari na 6 °C. Na ovaj način dobijali su se tanki filmovi ($\approx 0,7$ mm). Detaljniji podaci o uzorcima PP, PHB i PHB/HV dati su u [70,71], a važniji za dalju analizu u tabeli 1.

Tabela 1. Osnovni podaci o uzorcima

uzorak	X_c (%)	ϵ na 20 °C
PU	—	8,28
PP	70	2,21
PHB	81	2,48
PHB/(22% HV)	63	2,27

Podaci za X_c u tabeli 1. odnose se na stepen kristalnosti određen rendgenskom metodom, a ϵ je dielektrična permeabilnost uzorka.

3. Tehnika merenja dielektrične permeabilnosti

Tehnike merenja dielektrične permeabilnosti su relativno strog datuma i uglavnom se zasnivaju na merenju kapaciteta kondenzatora između čijih se obloga nalazi ispitivani materijal [72]. Dielektrična spektroskopija (kako se najčešće naziva ova oblast ispitivanja materijala) ima prevashodni zadatak nalaženje zavisnosti dielektrične permeabilnosti i dielektričnih gubitaka u funkciji temperature i frekvencije. Dielektrični spektrometri novije generacije omogućavaju primenu spoljašnjeg električnog polja čija se frekvencija može menjati u širokom intervalu (10^{-3} - 10^9 Hz), uz istovremeno termičko tretiranje uzorka. To znači da je moguće merenje dielektrične permeabilnosti izotermno, ili kontrolisanim grejanjem (hladenjem) željenom brzinom uz istovremeno održavanje konstantne ili promenljive frekvencije električnog polja.

Može se reći da se dielektrična analiza praktično svodi na merenje dve osnovne električne veličine: električnog kapaciteta i električne provodnosti iz kojih je zatim moguće odrediti dielektričnu permeabilnost i faktor gubitaka. Ove dve veličine se mere tako što se uzorak postavlja između dve elektrode (obloge ravnog pločastog kondenzatora) na koje se priključuje napon konstantne amplitudе.

Unutar obloga uspostavlja se električno polje kao posledica priključenog napona. Ovo električno polje uzrokuje električnu polarizaciju po zapremini uzorka, pri čemu se polarizacija menja u

ritmu napona. Veličina električne polarizacije je u direktnoj vezi sa vrednošću dielektrične permeabilnosti, dok je fazni pomeraj između struje kroz uzorak i priključenog napona proporcionalan faktoru dielektričnih gubitaka (ϵ'').

Za slučaj ravnog pločastog kondenzatora realni i imaginarni deo dielektrične permeabilnosti se mogu izraziti kao [73].:

$$\epsilon' = \frac{C d}{\epsilon_0 A} \quad \text{III 1.1.}$$

$$\epsilon'' = \frac{d}{G A 2\pi f \epsilon_0} \quad \text{III 1.2.}$$

gde je C kapacitet, d debљina uzorka, ϵ_0 dielektrična permeabilnost vakuma, A površina elektroda, G električna provodnost uzorka i f frekvencija polja. Kapacitet C i provodnost G se mogu izračunati na osnovu izraza [73]:

$$C = \frac{I}{U} - \frac{\sin \delta}{2\pi f} \quad \text{III 1.4.}$$

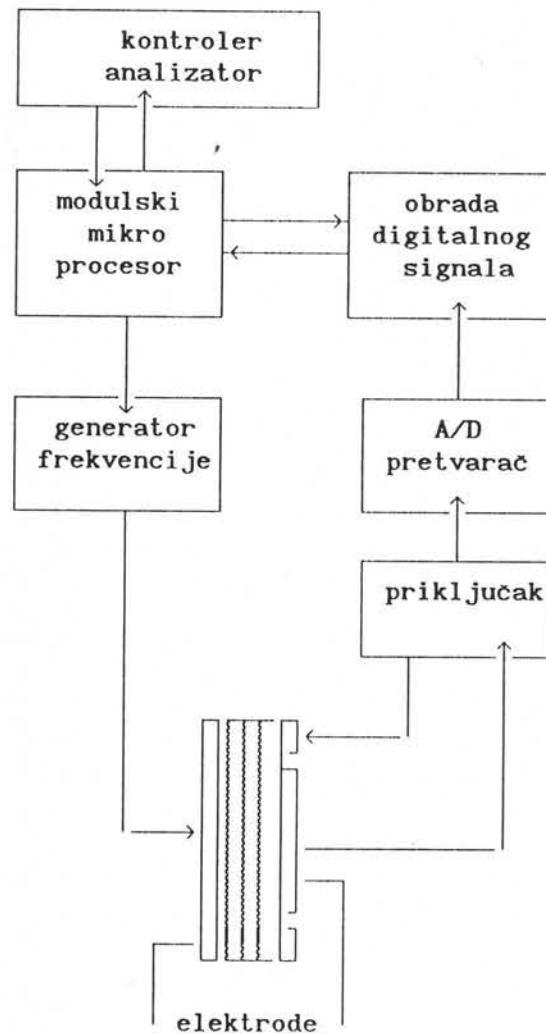
$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \cos \delta \quad \text{III 1.5.}$$

pri čemu je I izmerena struja kroz uzorak, U priključeni napona na oblogama kondenzatora i δ fazni pomeraj između struje i napona.

4. Uredaj za merenje dielektrične permabilnosti

Jedan na kome je merena dielektrična permeabilnost je potpuno automatizovan dielektrični spektrometar marke DEA 2970 proizvođača DU POINTS INSTRUMENTS. Osnovni delovi uređaja su modul sa komorom za termičko tretiranje uzorka i elektrode između kojih se postavlja ispitivani materijal (slika 7 i 8.). Prateća elektronika obezbeđuje stabilnost priključenog napona i temperature na kojoj se vrši merenje. Personalni računar povezan sa spektrometrom služi da se preko njega kontroliše merenje, a nakon toga da se sakupljeni podaci obrade. Osnovni tehnički podaci o uređaju su sledeći:

<i>temperaturski opseg.....</i>	<i>-150-500⁰C</i>
<i>optimalna brzina grejanja uzorka.....</i>	<i>0,01-5⁰C</i>
<i>optimalna brzina hladjenja uzorka.....</i>	<i>0,01-10⁰C</i>
<i>izotermска stabilnost.....</i>	<i>± 0,2⁰C</i>
<i>frekventni opseg.....</i>	<i>0,003-10⁵ Hz</i>
<i>maksimalan broj predodređenih frekvencija u eksperimentu.....</i>	<i>28</i>
<i>napon na elektrodama.....</i>	<i>1±0,001 V</i>
<i>osetljivost merenja dielektrične permeabilnosti.....</i>	<i>0,01</i>
<i>relativna greska merenja dielektrične permeabilnosti.....</i>	<i>±5 %</i>
<i>dimenzije uzorka</i>	
a) <i>dužina.....</i>	<i>25 mm</i>
b) <i>sirina.....</i>	<i>25 mm</i>
c) <i>minimalna debљina.....</i>	<i>-</i>
d) <i>maksimalna debљina.....</i>	<i>0,75 mm</i>



Slika 7. Šema spektrometra DEA 2970

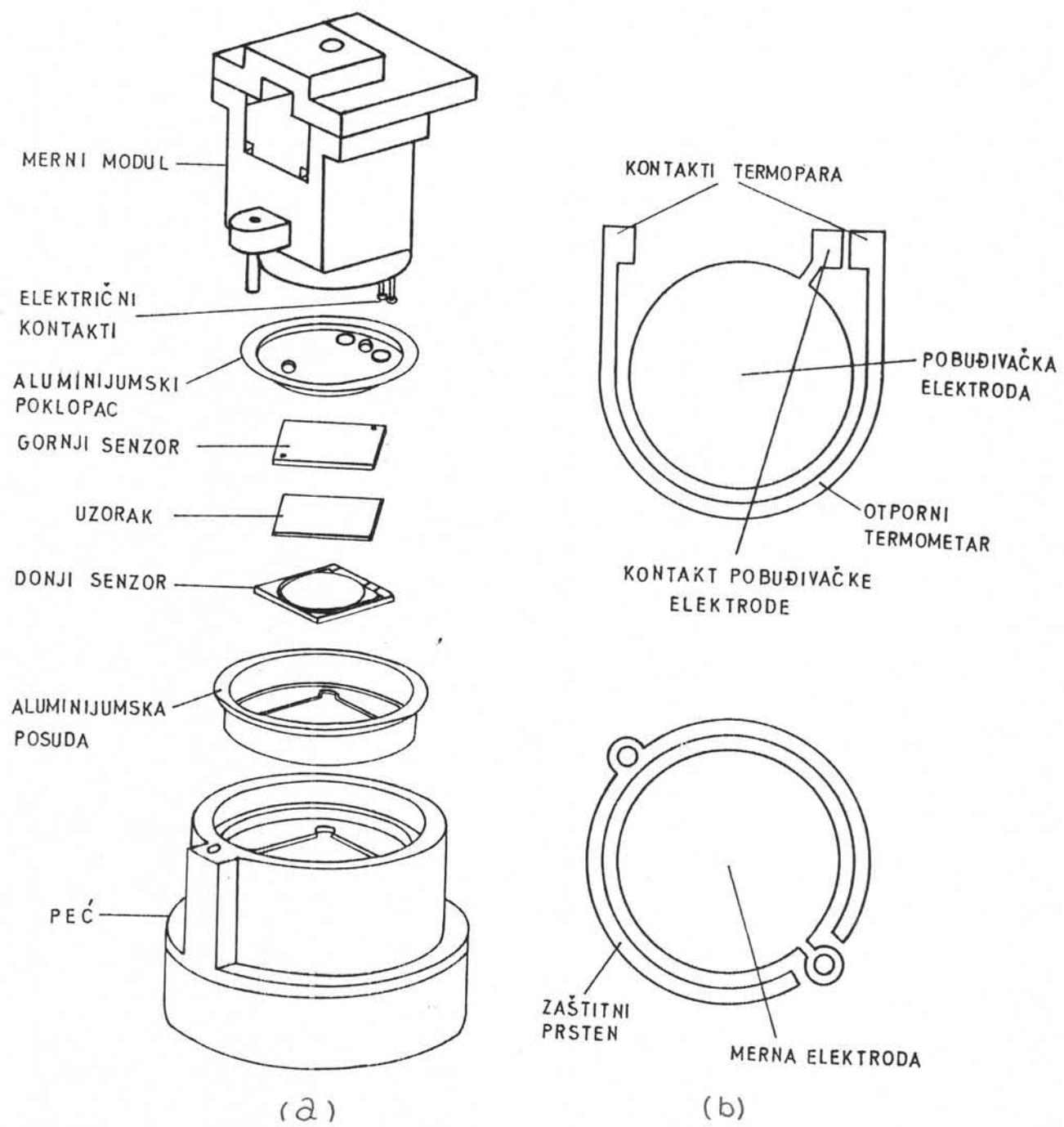
Komponenta sistema kontroler-analizator je primarna veza operatora sa modulom i omogućava da se eksperiment kreira i startuje kao i da se dobijeni podaci analiziraju i obrade.

Modulski mikroprocesor je osnovni deo modulske elektronike. Zadatak mu je da kontroliše osnovne funkcije instrumenta uključujući i matematičke operacije sa podacima i komunikaciju sa kontrolerom.

Generator frekvencije ima zadatak da obezbedi čist sinusni napon koji se dovodi na elektrode za merenje.

Merne elektrode predstavljaju najosetljiviji deo uređaja, jer moraju da obezbede idealan kontakt sa ispitivanim uzorkom. Nači-

njene su od zlata koje je posebnim postupkom naparavanja nanešeno na ravne porcelanske pločice (slika 8b). Pored elektroda na pločice su ugradeni i kontakti termopara za merenje temperature uzorka.



Slika 8. Merni modul (a), i elektrode (b) uređaja DEA 2970

**5. Uskladivanje eksperimentalnih podataka sa matematičkim modelom
i diskusija rezultata**

Matematički model za dielektričnu permeabilnost prepostavlja da se realna polimerna struktura zamenjuje fizički ekvivalentnom jednodimenzionom strukturom u kojoj postoji mogućnost kolektivizacije elementarnih pobudnja. Uskladivanje modela i eksperimenta na različitim polimernim strukturama daje mogućnost da se utvrdi uticaj strukture polimera na dielektrične osobine. Radi bolje preglednosti u tabeli 2. su dati teorijski izrazi za dielektričnu permeabilnost, koji su poređeni sa eksperimentom.

Tabela 2. Teorijski izrazi za dielektričnu permeabilnost

$\epsilon = \frac{1}{1 - u(\theta)}$		
$u(\theta) = Be^b (\alpha_1 e^{2\rho\sqrt{b}} + \alpha_2 e^{-2\rho\sqrt{b}})$		
$B = \frac{\mu^2 e^2 L}{2WA^2} \left(\frac{W}{\Delta} \right)^{\frac{1}{2}}$		
tip preskoka	b	ρ
deformacioni	$\frac{1}{4\rho^2} \frac{\Delta}{W} \left[e^{\frac{W}{\theta}} - 1 \right]^{-2}$	$\rho = 2,07 - 0,15 \frac{\theta}{W}$
kvantni	$\frac{1}{4\rho^2} \frac{\Delta}{W} \left[\frac{L}{A} \left(e^{\frac{V}{\theta}} - 1 \right) \ln \left(1 - e^{\frac{V}{\theta}} \right) \right]^{-2}$	$\rho = 2,83 V^{0,13}$
srednji slobodni put	$\frac{1}{4\rho^2} \frac{\Delta}{W} 16\pi \frac{W}{\theta} \left[\sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-\frac{n\Delta}{\theta}} \operatorname{Erf} \left(\pi \sqrt{\frac{nW}{\theta}} \right) \right]^{-2}$	$\rho = 1,63 + 0,05 \frac{\theta}{W}$

Uskladivanje eksperimenta i teorije uradeno je na računaru, a matematički postupak u osnovi je metod najmanjih kvadrata. U prvom

koraku bilo je potrebno zadati početne vrednosti svih parametara, teorijske funkcije, a iterativnim postupkom dobile su se konačne vrednosti. Postupak uskladivanja je raden dok se nije dobila minimalna vrednost standardne greške regresije σ . Ova veličina odgovara standardnoj devijaciji merenih vrednosti oko "srednje vrednosti", koju predstavljaju vrednosti teorijske funkcije i jednaka je:

$$\sigma = \left\{ \frac{\sum (\epsilon_{\text{exp}} - \epsilon_{\text{rac}})^2}{n} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Drugi kriterijum, koji definiše kvalitet uskladivanja je indeks korelacije između eksperimentalnih i izračunatih vrednosti za dielektričnu permeabilnost $[R(\epsilon_{\text{exp}}, \epsilon_{\text{rac}})]$. Ovaj koeficijent teži jedinici sa povećavanjem tačnosti uskladivanja.

Mada na prvi pogled izgleda veoma jednostavno podesiti funkciju na pet parametara, potrebno je istaći da se njihove vrednosti nisu mogle zadavati potpuno proizvoljno. Procena početnih vrednosti parametara odmah je pokazala da urednost strukture ima dominantan uticaj. To znači da su se vrednosti parametara L i A morale zadavati vodeći računa o stepenu kristalnosti iz tabele 1. Za dobro uredene strukture odnos L/A morao bi biti veći nego za slabije uredene. Pogrešna procena početnih vrednosti ovih parametara davala je veoma loše slaganje (velike vrednosti σ i male vrednosti indeksa R), teorijske i eksperimentalne krive. Takođe tip preskoka elementarnih pobudjenja je od posebnog značaja, jer loše odabran preskok ne daje skoro nikakvo slaganje, bez obzira na vrednosti parametara L i A. Procena početnih vrednosti za W i Δ izvršena je na osnovu do sada poznatih podataka o mogućim tipovima pobuđenja. Početne vrednosti parametara W i Δ trebalo bi budu bar približno istog reda veličine sa odgovarajućim iz literature [74]. Parametar μ ima uticaj isključivo na brojnu vrednost teorijske funkcije, a ne i na njeno ponašanje u odgovarajućem temperaturskom intervalu. Vrednost parametra μ birana je tako, da prva iteracija daje ϵ_{rac} istog reda veličine kao i ϵ_{exp} .

Nakon odabranih početnih vrednosti parametara pokušalo se da se primenom mehanizma svih navedenih preskoka (kvantni, deformacioni i srednji slobodni put) objasni ponašanje dielektrične per-

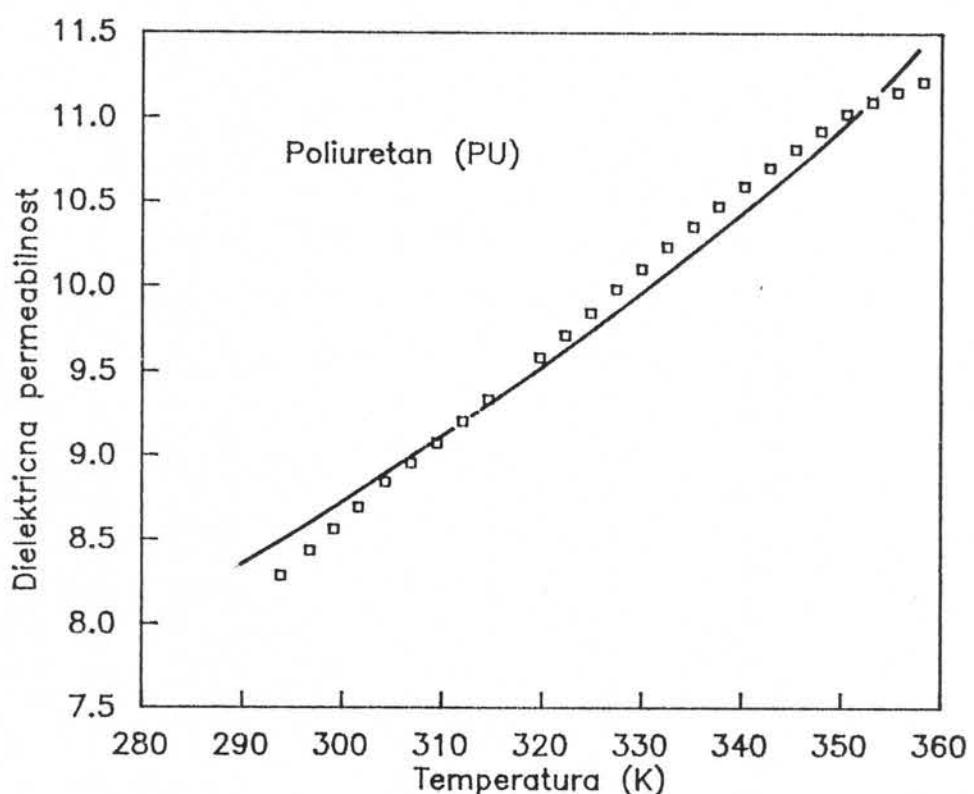
meabilnosti u funkciji temperature pri konstantnoj frekvenciji.

Za svaki od navedenih uzoraka učinjeno je mnogo pokušaja primenom predloženih tipova preskoka i pokazalo se da ne postoji opšti pristup za sve navedene uzorke. Naprimer teorijski izraz dobijen na osnovu kvantnih preskoka (tabela 2.), za uzorak PHB i PHB/HV davao je skoro linearu zavisnost od temperature. Istovremeno eksperiment pokazivao da se radi o kvadratnoj zavisnosti ili čak zavisnosti nekog višeg stepena od T.

Za poliuretan koji je tipičan predstavnik amorfnih polimera dobro slaganje teorije i eksperimenta (slika 9) dobilo se primenom mehanizma kvantnih preskoka i to za sledeći skup vrednosti parametara teorijske funkcije, standardne greške regresije σ i indeksa korelacije R:

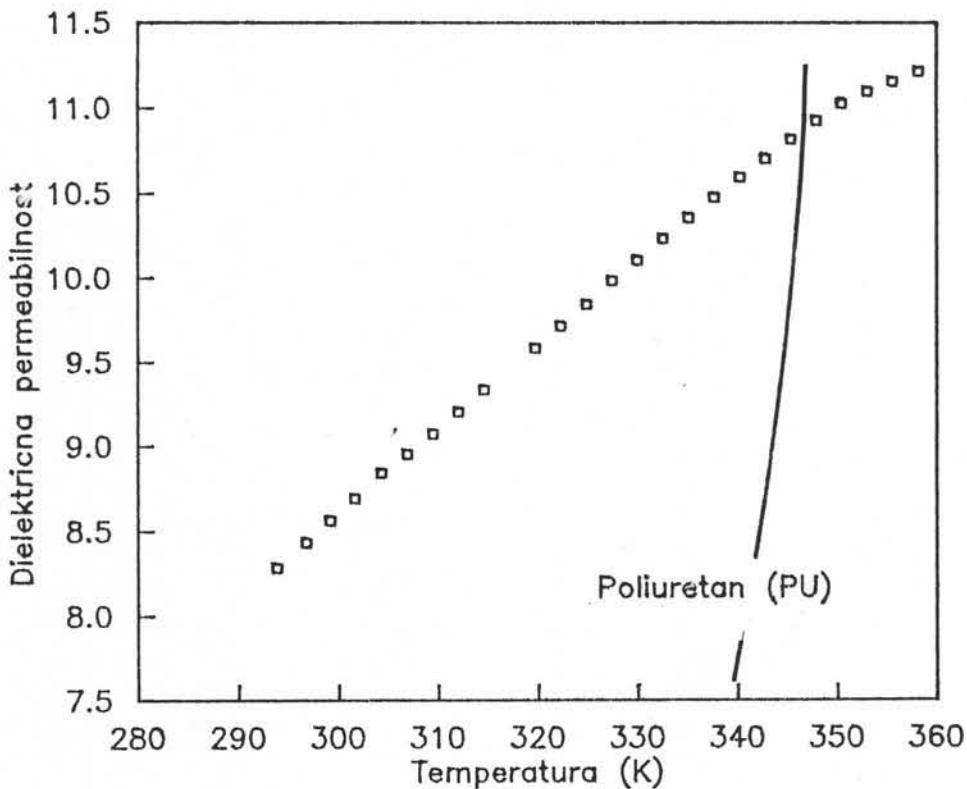
$$\begin{array}{lll} \Delta=1 \text{ K}_\text{B} & \Lambda=3,05 \pm 0,02 \text{ \AA} & \sigma=0,47 \\ W=138 \text{ K}_\text{B}, & L=2,25 \pm 0,02 \text{ \AA} & R=0,96 \\ E=\Delta+2W=277 \text{ K}_\text{B} & \mu=0,031 \pm 0,001 & \end{array}$$

Na energetskoj skali ovakva pobudnja leže u oblasti energija fe-
rolektrika pomerajnog tipa [74]. S druge strane odnos $L/\Lambda \approx 1$ ukazuje na punu amorfnost ove strukture. Slaganje teorije i eksperimenta na osnovu vrednosti za σ i R u ovom slučaju može smatrati dobrim. Standardna greška regresije $\sigma=0,47$, približno je jednaka sistematskoj grešci eksperimentalne vrednosti $0,05\epsilon_{\text{exp}}$ za skoro sve izmerene vrednosti (relativna sistematska greška merenja 5%). Može se zaključiti da mehanizam kvantnih preskoka, koji je slučajnog karaktera, daje dobro slaganje za slabo uredene strukture kao što je PU.



Slika 9. Slaganje teorijske i eksperimentalne krive za PU
(mehanizam kvantnih preskoka)
(□-eksperiment; puna linija-teorijska kriva)

Jedan od neuspelih pokušaja uskladivanja teorije i eksperimenta je primena mehanizma srednjeg slobodnog puta na PU. I pored toga što se odnos L/A menjao u veoma širokom intervalu nije se moglo postići bolje slaganje od onog koje je prikazano na slici 10.



Slika 10. Neuspeo pokušaj primene mehanizma srednjeg slobodnog puta na uzorak PU.

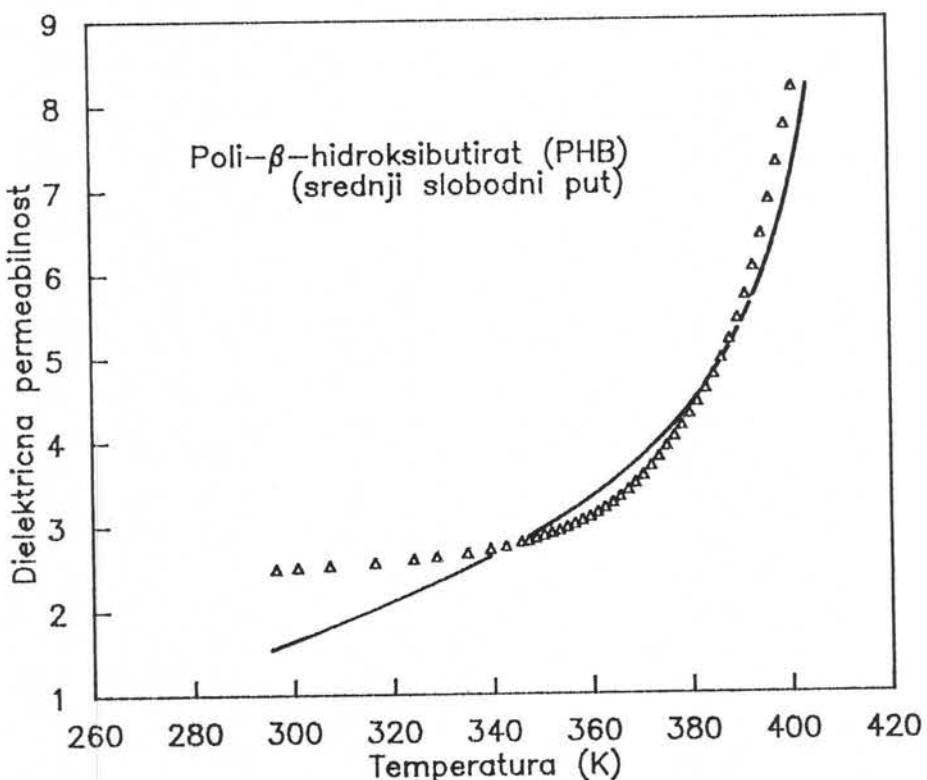
Za uzorak biopolimera PHB najbolje slaganje eksperimenta i teorije (slika 11) dobijeno je primenom mehanizma srednjeg slobodnog puta za sledeće vrednosti parametara, standradne greške σ i indeksa korelacije R:

$$\begin{array}{lll}
 \Delta=100 \text{ K}_\text{B} & A=21,43 \pm 0,1 \text{ \AA} & \sigma=0,37 \\
 W=50 \text{ K}_\text{B} & L=214,30 \pm 0,01 \text{ \AA} & R=0,97 \\
 E=\Delta+2W=200 \text{ K}_\text{B} & \mu=0,061 \pm 0,001 &
 \end{array}$$

Na osnovu vrednosti za Δ i W može se zaključiti da u ovakovom tipu polimernog materijala nastaju pobudjenja koja odgovara energetskoj skali feroelektrika tipa "ureden-neureden". Na primer kod jedinjenja KH_2PO_4 temperatura prelaza je $T_c=123 \text{ K}$ [75], što odgovara veličini $\Delta=100 \text{ K}_\text{B}$. Takođe je poznato da su interakcije između

O-H-O veza znatno manje od Δ (3-10 puta) [76-79], što je opet u dobroj saglasnosti sa dobijenom vrednošću za W . Odnos parametara $L/A=10$ pokazuje na osnovu predloženog modela da se radi o dobro uredenoj strukturi što se može videti iz podatka o visokoj kristalnosti (tabela 1.).

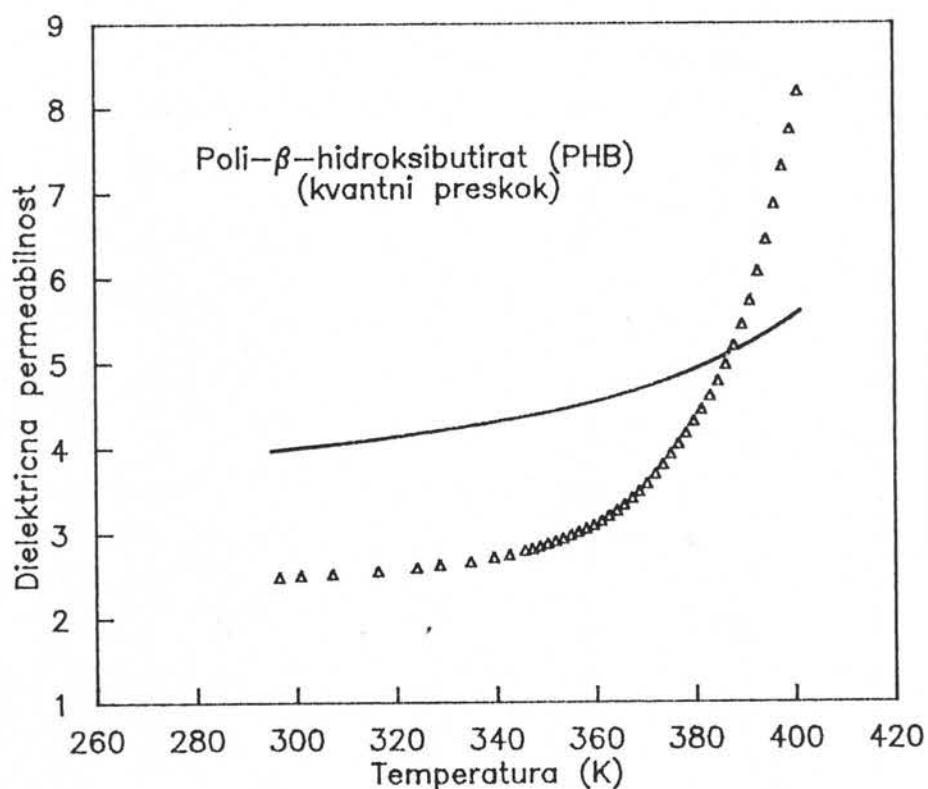
Rezultat uskladivanja za uzorak PHB daje standardnu grešku regresije $\sigma=0,37$ i nešto je veća nego sistematska greška $0,05\epsilon_{exp}$ eksperimentalnog merenja ($0,12$ za najmanju vrednost ϵ_{exp}). Pošto je dielektrična permeabilnost merena samo jednom ne zna se slučajna greška, koja bi u svakom slučaju povećala ukupnu grešku eksperimentalnog merenja. U tom slučaju σ bi bilo približno jednak ili čak i manje od ukupne eksperimentalne greške. Na osnovu iznetog može se zaključiti da se radi o zadovoljavajućem slaganju teorije i eksperimenta.



Slika 11. Slaganje teorijske i eksperimentalne krive za PHB
(mehanizam srednjeg slobodnog puta)
(Δ-eksperiment; puna linija-teorijska kriva)

Na uzorak PHB primjenjen je i mehanizam kvantnog preskoka, ali najbolje slaganje koje se moglo postići (koje ni u kom slučaju ne

može da zadovoljava) prikazano je na slici 12.



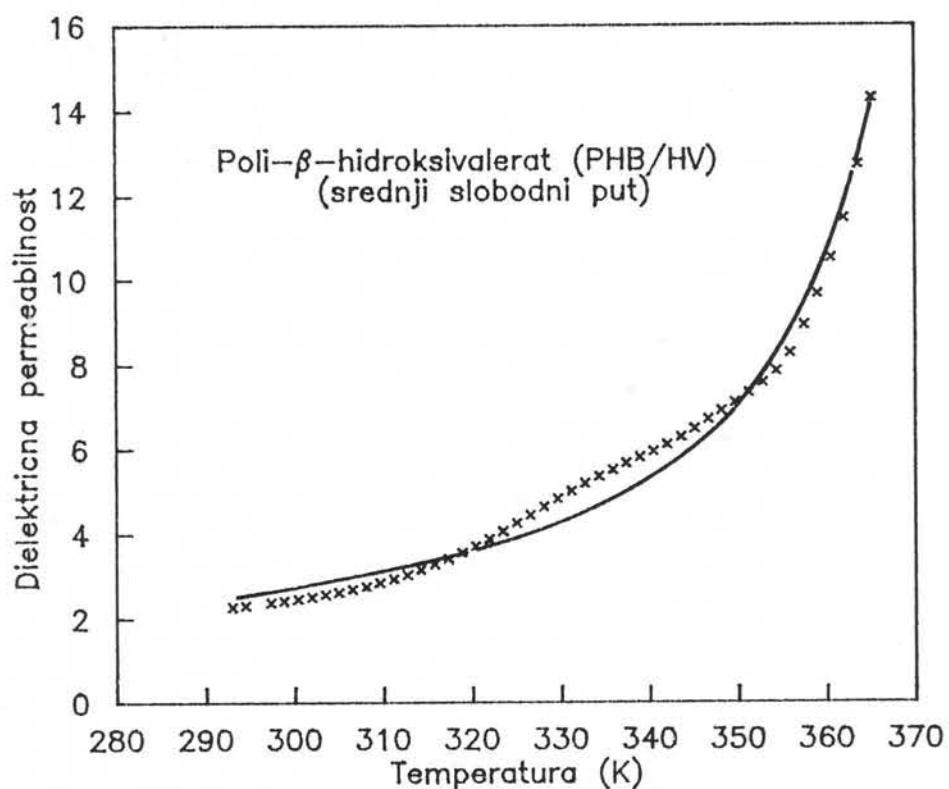
Slika 12. Primena mehanizma kvantnog preskoka na uzorak PHB

Vrlo sličan po strukturi je biopolimer PHB/HV. Kao što se moglo i očekivati i u ovom slučaju je bio podesan mehanizam srednjeg slobodnog puta, a optimalno uskladivanje sa teorijskom krivom (slika 13.) je dobijeno za sledeće vrednosti parametara, standardne greške regresije i indeksa korelacije:

$$\begin{array}{lll} \Delta=100 \text{ K}_\text{B} & \Lambda=14,55 \pm 0,02 \text{ \AA} & \sigma=0,36 \\ W=50 \text{ K}_\text{B} & L=130,95 \pm 0,02 \text{ \AA} & R=0,99 \\ E=\Delta+2W=200 \text{ K}_\text{B} & \mu=0,055 \pm 0,001 & \end{array}$$

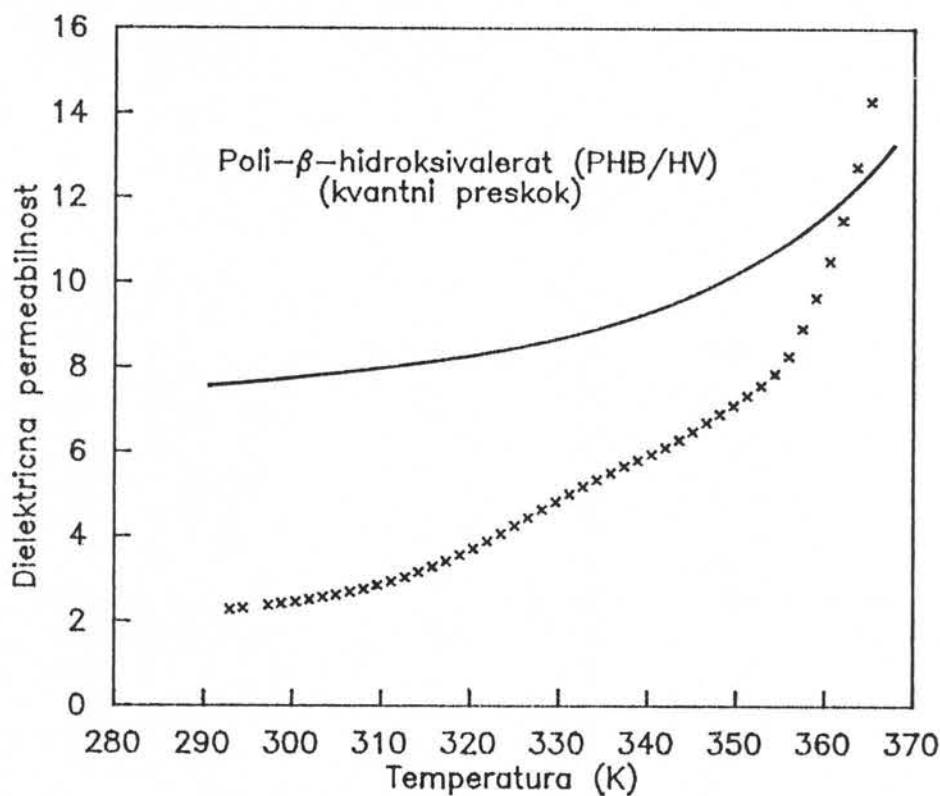
Očigledno je na osnovu dobijenih vrednosti da su za dielektrične karakteristike odgovorna pobudjenja slična feroelektričnim pobudnjima tipa "ureden-neureden". Odnos $L/\Lambda=9$ pokazuje da je uredenost strukture manja (tabela 1. manji stepen kristalnosti) nego kod uzorka PHB. I u ovom slučaju σ je veće od najmanje sistematske

greške (0,11), ali isti komentar može da se prihvati kao i u prethodnom slučaju. Prema tome slaganje teorije i eksperimenta je zadovoljavajuće.



Slika 13. Slaganje teorijske i eksperimentalne krive za PHB/HV
(mehanizam srednjeg slobodnog puta)
(x-eksperiment; puna linija-teorijska kriva)

Pokušano je sa primenom kvantnog mehanizma na uzorak PHB/HV, ali kao i u prethodnim slučajevima neodgovaraajući mehanizam nije mogao da zadovoljavače slaganje. Najbolje slaganje koje se postiglo u ovom slučaju prikazano je na slici 14. Kao i kod uzorka PHB, teorijska funkcija nema tako brz rast, kako to zahtevaju eksperimentalni podaci.



Slika 14. Primena mehanizma kvantnog preskoka na uzorak PHB/HV

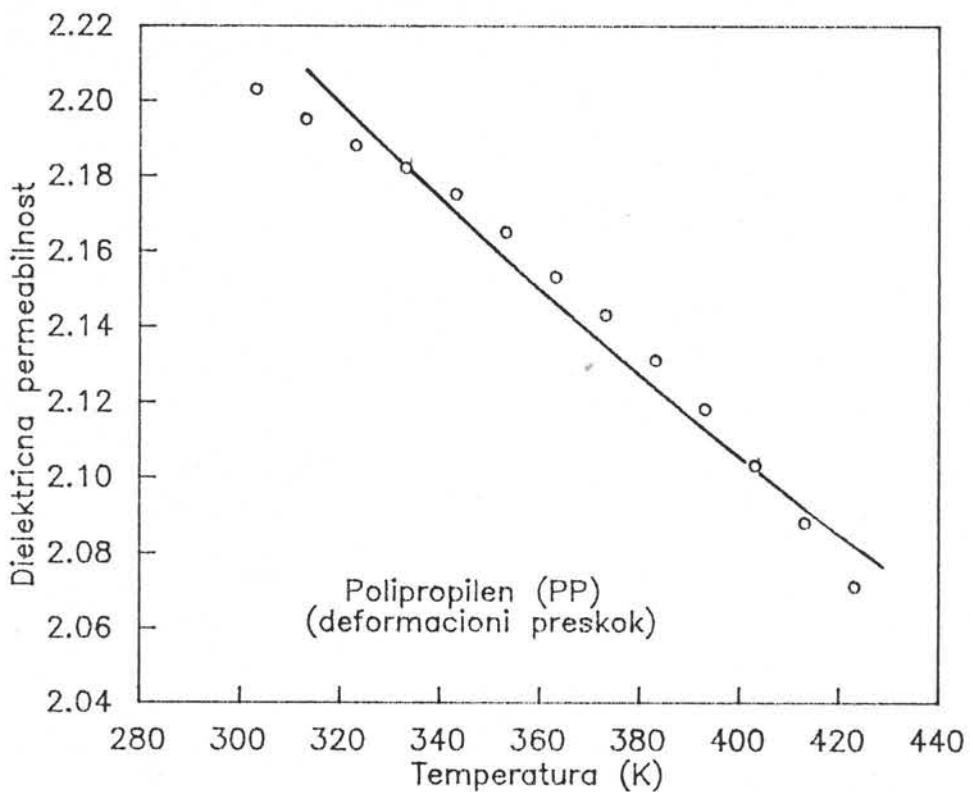
Za uzorak PP (koji je nepolaran i delimično kristalian polimer) eksperiment pokazuje da dielektrična permeabilnost opada sa porastom temperature u intervalu od 300-440 K. Već je bilo reči da polarnost sredine može da nastane kao posledica premeštanja pobudjenja sa jednog mesta strukture na drugo i pri tome se stvaraju kvanti multipol-multipol interakcije. Pobudenje pri tome gubi energiju na stvaranje ovih kvanata, pa je na osnovu ove slike i definisan deformacioni preskok. Deformacioni preskok raste sa porastom temperature. Ovo se može objasniti slabljenjem veza izmedu segmenata, pa se na polarizaciju sistema troši manje energije. Sa druge strane sistem se spontano vraća u nepolarizovano stanje, jer je to stanje niže energije (inače ne bi bio u startu nepolaran). Pri višim temperaturama energetski razmak izmedu pobudjenog i osnovnog stanja je manji i sistem se brže i lakše vraća u osnovno stanje (pri tome je verovatnoća da se sistem pri povratku zadrži na nakon primesnom ili drugom nivou minimalna). Ovo ukazuje

da topotni kvanti "omekšavaju" strukturu slabeci veze i pri tome podsticu depolarizaciju sistema. Ovo ima za posledicu opadanje dielektrične permeabilnosti sa porastom temperature.

Na osnovu ovakve predstave za PP, pretpostavljen je mehanizam deformacionih preskoka i izvršeno je uskladivanje teorije i eksperimenta (slika 15.). Rezultat uskladivanja daje sledeći skup vrednosti parametara, standardne greške σ i indeksa korelacije R:

$$\begin{array}{lll} \Delta=0,5 \text{ K}_B & A=10,80 \pm 0,1 \text{ \AA} & \sigma=0,12 \\ W=130 \text{ K}_B & L=64,82 \pm 0,1 \text{ \AA} & R=0,97 \\ E=\Delta+2W=260,5 \text{ K}_B & \mu=0,007 \pm 0,001 & \end{array}$$

Dobijeni podaci pokazuju da elementarna pobudenja u PP pripadaju onoj oblasti energetske skale kojoj pripadaju i feroelektrici "pomerajnog" tipa. S druge strane mala vrednost Δ pokazuje da je sistem praktično rotaciono invarijantan, pa bi trebalo razmisiliti o tome da pobudenja u PP odgovaraju sistemu vezanih rotatora. Odnos $L/A \approx 6$ (manji nego za PHB i PHB/HV, a veći je nego za PU), samo donekle pokazuje ispravnost usvojenog mehanizma. U principu bi morao biti izmedu vrednosti za PHB/HV i PHB. Standardna greška regresije ($\sigma=0,12$) je približno jednaka sistematskoj grešci merenja (0,11), pa se slaganje teorije i eksperimenta može smatrati dobro.



Slika 15. Slaganje teorijske i eksperimentalne krive za PP
 (mehanizam deformacionog preskoka)
 (○-eksperiment; puna linija-teorijska kriva)

Na uzorak PP moguće je primeniti samo mehanizam deformacionih preskoka, jer on jedini daje opadajuću teorijsku funkciju. Preostala dva mehanizma (kvantni i srednji slobodni put) pokazuju da dielektrična permeabilnost raste sa porastom temperature.

Na kraju, mogu se proceniti temperature faznih prelaza u ispitivanim uzorcima. Uobičajeno je da se temperatura faznog prelaza proceni na osnovu jednakosti srednje energije topotnih kvanata na temperaturi faznog prelaza i energije potrebne za pobudenje izolovanog segmenta predloženog modela. Kako su strukture jednodimenzijsne, srednja energija topotnih kvanata na temperaturi prelaza T_c je:

$$\epsilon = \frac{1}{2} K_B T_c$$

III 4.1.

Ako se ova energija izjednači sa E dobija se za T_c :

$$T_c = \frac{2E}{K_B}$$

III 4.2.

Na osnovu izraza III 4.2. procenjene temperature faznih prelaza su za PU oko 550 K, za PHB i PHB/HV oko 400 K i za PP oko 530 K. Da ne bi došlo do nesporazuma ovde se misli na fazni prelaz kod koga inicijalna elementarna pobudjenja prestaju da se pojavljaju u sistemu. Ilustracije radi, zna se da na Kiri temperaturi kod feromagnetika $T_{cQ} = I/K_B$, gde je I integral izmene, isčezavaju spinski talasi koji predstavljaju elementarna pobudjenja za $T < T_{cQ}$.

Z A K L J U Č A K

U disertaciji je učinjen pokušaj da se analiza dielektričnih svojstava polimera maksimalno uopšti u metodološkom smislu. Na osnovu poređenja teorijskog prilaza i odgovarajućih eksperimentalnih rezultata, može se zaključiti da je visok stepen uopštavanja postignut korišćenjem ideje da se dielektrična permeabilnost izračunava kao srednja vrednost po normalnoj raspodeli koja ima maksimum na srednjoj statističkoj vrednosti preskoka elementarnih pobudenja.

Izvesno narušenje pomenute opštosti nastaje zbog toga što se, bar prema dobijenim rezultatima, ne može formulisati jedinstven tip srednjeg preskoka za sve tipove polimera. Nezavisno od toga, rezultati rada pokazuju da se polimeri mogu podeliti na nekoliko klasa, pri čemu svakoj klasi odgovara poseban tip srednjeg preskoka.

U disertaciji je pokazano da se srednji kvantni preskok može uzeti kao realna osnova za opisivanje dielektrične permeabilnosti amorfno-polarnih polimera.

Za klasu delimično kristalnih-nepolarnih polimera najadekvatniji opis dielektričnih svojstava postiže se primenom mehanizma deformacionih preskoka. Ovaj pristup se zasniva na ideji da elementarno pobudenje u toku kretanja kroz strukturu vrši istovremeno i njenu polarizaciju.

Za slučaj klase delimično kristalnih-polarnih polimera ispostavilo se da srednji slobodni put između dva sudara elementarnih pobudenja, uzet kao srednji preskok, dovodi do najboljeg slaganja teorije i eksperimenta.

Navedene klase obuhvataju veoma širok krug polimera. Za klase koje ne pripadaju navedenim trebalo bi verovatno tražiti neke druge mehanizme srednjeg preskoka ili, eventualno, kombinovati usrednjavanje dielektrične permeabilnosti po već navedenim srednjim

preskocima. Zavisno od strukture ovih polimera, ukupna dielektrična permeabilnost mogla bi se dobiti kao suma srednjih po delovima ekvivalentne dužine makromolekulskog lanca, pri čemu bi svaki deo ekvivalentne dužine imao osobine napred navedene tri klase.

Važno je istaći da je poređenje teorije i eksperimenta vršeno nelinearnim metodom najmanjih kvadrata. Moglo bi se pomisliti da ovakav prilaz dopušta da se za svaki tip polimera postiže zadovoljavajuće slaganje teorije i eksperimenta, bez obzira na izabrani tip srednjeg preskoka. Ovo međutim nije istina. I pored svih pokušaja, za amorfne-polarne polimere, nije se mogao naći odgovarajući skup parametara koji bi zadovoljio eksperiment, ako se koristio deformacioni preskok ili srednji slobodni put. To takođe važi i za ostale klase izabranih polimera. Za ovo je utrošeno mnogo vremena, a s obzirom da bi navedenje svih ovih pokušaja u tekstu disertacije zahtevalo puno prostora, zaključno izlaganje je mesto gde to treba posebno podvući.

U teorijskim analizama je pretpostavljeno da elementarna pobudjenja nastaju kolektivizacijom pobudjenja jednog izolovanog segmenta, a to znači da pobudjenja imaju gep i kinetičku energiju koja nastaje usled prenosa sa segment na segment. Ovaj model elementarnih pobudjenja pokazao se kao opravdan u smislu zadovoljavajuće reprodukcije temperaturskog ponašanja dielektrične permeabilnosti. Za ovako odabran tip elementarnih pobudjenja, došlo se do zaključka da su pobudjenja u polimerima na energetskoj skali "ureden-neureden i pomerajnih feroelektrika. Takođe je potrebno podvući da približno isto mesto na energetskoj skali zauzimaju i pobudjenja u feromagnetskim materijalima. Navedene analogije ne bi trebalo prihvati kao zatovu činjenicu da se kroz polimere prostiru elementarna pobudjenja feroelektričnog tipa ili pobudjenja tipa spinskih talasa. Zaključak dobijen u disertaciji odnosi se isključivo na energetsku skalu. Bilo šta više od toga zahtevalo bi posebna eksperimentalna istraživanja, koja nisu vezana za merenje dielektrične permeabilnosti. To bi mogao i biti predmet daljih istraživanja. Ova ispitivanja bila bi recimo rendgeno-struktturnog tipa gde bi se ispitivalo da li polimer sadrži podstrukture sačinjene od O-H-O, N-H-N ili nekih drugih veza koje su tipične za pojavu spontane električne polarizacije. Proučavanje faznih prelaza mogla bi takođe da ra-

svetle problem tipa elementarnih pobudenja koja se prostiru kroz polimernu strukturu. Rezultati koji su ovde dobijeni, sužavaju do nekla polje traganja za informacijom o karakteru elementarnih pobudenja u polimerima.

Što se tiče ispitivanja dielektričnih osobina, dalje eksperimentalne analize zahtevale bi proveru zavisnosti ovih osobina od frekvencije. Teorijski izrazi su dati u disertaciji, ali bi ovakva ispitivanja zahtevala uredaj sa znatno višim frekvencijama polja nego onaj sa kojim se raspolagalo. Ovo bi takođe trebalo da bude predmet daljih istraživanja.

D O D A T A K

A1. Voltera-ova jednačina sa separabilnim jezgrom

Prilikom analize dielektrične permeabilnosti u odeljku 2b II glave došlo se do integralne jednačine za dielektričnu permeabilnost. Naglašeno je da jednačina ima separabilno jezgro, ali da je ta jednačina Voltera tipa zbog toga što pri konstantnim granicama integrala jezgro jednačine zavisi od apsolutne vrednosti razlike argumenta [80].

Ako se u izraz II 2b 9. uvrsti II 2b 20 i II 2b 21. dobija se jednačina za određivanje dielektrične permeabilnosti koja se šematski može prikazati na sledeći način :

$$\psi(x) = f(x) + A \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-|x-t|} \psi(t) + B \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-|x-t|} \psi(t)$$

A1.1.

Ovde je funkcija $f(x)$ realna funkcija. Veličine a i b su takođe realne, ali su funkcije parametra ω . Koeficijenti A i B su kompleksne funkcije parametra ω tj.

$$A = A(\omega) = A'(\omega) + iA''(\omega) = A' + iA''$$

A1.2.

$$B = B(\omega) = B'(\omega) + iB''(\omega) = B' + iB''$$

A1.3.

i $\psi(x)$ je kompleksna funkcija koja se može predstaviti kao:

$$\psi(x) = U(x) + iV(x)$$

A1.4.

Pošto u oblasti $t < x$ moduo $|x-t| \rightarrow x-t$, a u oblasti $t > x$ moduo $|x-t| \rightarrow -(x-t)$ jednačina A1.1. se može pisati

$$\psi(x) = f(x) + A e^{-ax} \int_{-\infty}^x dt e^{at} \psi(t) + A e^{bx} \int_x^{\infty} dt e^{-at} \psi(t) +$$

$$+ Be^{-bx} \int_{-\infty}^x dt e^{bt} \psi(t) + Be^{bx} \int_x^{\infty} dt e^{-bt} \psi(t)$$

A1.6.

Sada je pogodno uvesti funkcije

$$C_1(x) = \int_{-\infty}^x dt e^{at} \psi(t) ; \quad C_1'(x) = e^{ax} \psi(x)$$

$$C_2(x) = \int_x^{\infty} dt e^{-at} \psi(t) ; \quad C_2'(x) = -e^{-ax} \psi(x)$$

$$C_3(x) = \int_{-\infty}^x dt e^{bt} \psi(t) ; \quad C_3'(x) = e^{bx} \psi(x)$$

$$C_4(x) = \int_x^{\infty} dt e^{-bt} \psi(t) ; \quad C_4'(x) = -e^{-bx} \psi(x)$$

A1.7.

pa se jednačina A1.6. može napisati u obliku

$$\psi(x) = \tilde{M}(x) + N(x)$$

A1.8.

gde je

$$\tilde{M}(x) = f(x) + Ae^{-ax} C_1(x) + Ae^{ax} C_2(x)$$

A1.9.

$$N(x) = Be^{-bx} C_3(x) + Be^{bx} C_4(x)$$

A1.10.

U jednačini A1.9. pogodno je uvesti još jednu novu funkciju

$$M = \tilde{M} - f$$

A1.11.

tada A1. 9. postaje:

$$M(x) = Ae^{-ax} C_1(x) + Ae^{ax} C_2(x)$$

A1.12.

Ako se izraz A1.12 diferenciara po x dobija se

$$M(x) = -aAe^{-ax}C_1(x) + aAe^{ax}C_2(x)$$

A1.13.

Diferenciranje relacije A1.13. po x daje jednačinu:

$$M''(x) = a^2Ae^{-ax}C_1(x) + a^2Ae^{ax}C_2(x) - 2aA\psi(x)$$

A1.14.

Iz jednačina A1.12. i A1.13. odreduju se funkcije $C_1(x)$ i $C_2(x)$:

$$C_1(x) = \frac{aM(x) - M'(x)}{2aA} e^{ax} \quad A1.15.$$

$$C_2(x) = \frac{aM(x) + M'(x)}{2aA} e^{-ax}$$

A1.16.

Nakon zamene A1.15. i A1.16. u A1.14. dolazi se do diferencijalne jednačine

$$M'' - a^2M = -2aA\psi$$

A1.17.

Jednačina A1.10. ima potpuno istu strukturu kao i A1.12. pa se identična procedura svodi na

$$N'' - b^2N = -2bB\psi$$

A1.18.

Dakle potrebno je rešavati sistem diferencijalnih jednačina A1.17. i A1.18., koji se s obzirom na činjenicu da je $\psi(x) = M(x) + N(x) + f(x)$ svodi na:

$$M'' - (a^2 - 2aA)M = -2aAN - 2aAf$$

A1.19.

$$N'' - (b^2 - 2bB)N = -2bBM - 2bBf$$

A1.20.

Jednačina A1.19. se dva puta diferencira po x i postaje

$$M''' - (a - 2aA)M'' = -2aAN'' - 2aAf''$$

A1.21.

Ako se iz A1.20 u A1.21 uvrsti N dobija se

$$M''' - (a^2 - 2aA)M'' - 4abABM = -2aA(b^2 - 2bB)N + 4abABf - 2aAf''$$

A1.22.

Iz A1.19 je

$$N = -\frac{1}{2aA}M'' + \frac{a^2 - 2aA}{2aA}M - f$$

A1.23.

Uvrštavanjem ovog izraza za N u A1.22. dolazi se do nehomogene diferencijalne jednačine četvrtog reda oblika

$$M''' - 2RM'' + SM = F(x)$$

A1.24.

gde je

$$R = \frac{a^2 + b^2 - 2aA - 2bB}{2}$$

A1.25

$$S = ab(ab - 2aB - 2bA)$$

A1.26

$$F = 2aA(b^2 f - f'')$$

A1.27.

Da bi se rešila nehomogena jednačina A1.24. potrebno je prethodno rešiti njen homogeni deo

$$M_h''' - 2RM_h'' + fM_h' = 0$$

A1.28.

Ova jednačina se rešava uobičajenom smenom $M_h = e^{\lambda x}$ pri čemu se za određivanje parametra λ dobija bikvadratna jednačina

$$\lambda^4 - 2R\lambda + S = 0$$

A1.29.

sa rešenjima

$$\lambda_{1,2} = \pm \sqrt{R + \sqrt{R^2 - S}}$$

$$\lambda_{3,4} = \pm \sqrt{R - \sqrt{R^2 - S}}$$

A1.30.

Rešenje jednačine A1.28. se može napisati u obliku

$$M_h = \sum_{\nu=1}^4 D_\nu(\omega) M_{h\nu} ; \quad M_{h\nu} = e^{\lambda \nu x} ; \quad \nu = 1, 2, 3, 4$$

A1.31.

gde su $D_\nu(\omega)$ proizvoljne funkcije učestanosti. Pošto je poznato rešenje homogenog dela jednačine A1.24. ona se dalje rešava metodom varijacije konstanti, tj. njeno rešenje se traži u obliku

$$M = \sum G_\nu(x) M_{h\nu}$$

A1.32.

U skladu sa metodom varijacije konstanti može se pisati

$$M' = \sum_{\nu=1}^4 G_\nu'(x) M_{h\nu}' ; \quad \sum_{\nu=1}^4 G_\nu'(x) M_{h\nu}' = 0 \quad A1.33.$$

$$M'' = \sum_{\nu=1}^4 G_\nu''(x) M_{h\nu}'' ; \quad \sum_{\nu=1}^4 G_\nu''(x) M_{h\nu}'' = 0 \quad A1.34.$$

$$M''' = \sum_{\nu=1}^4 G_\nu'''(x) M_{h\nu}''' ; \quad \sum_{\nu=1}^4 G_\nu'''(x) M_{h\nu}''' = 0 \quad A1.35.$$

$$M'''' = \sum_{\nu=1}^4 G_\nu''''(x) M_{h\nu}'''' + \sum_{\nu=1}^4 G_\nu'(x) M_{h\nu}''' = 0 \quad A1.36.$$

Ako se izrazi A1.33.- A1.36. uvrste u A1.24. dobija se:

$$\sum_{\nu=1}^4 G_\nu(x) (M_{h\nu}'''' - 2RM_{h\nu}'' + SM_{h\nu}') + \sum_{\nu=1}^4 G_\nu'(x) M_{h\nu}''' = F$$

i pošto je $M_{hv}''' - 2RM_{hv}'' + SM_{hv}=0$, dolazi se do četvrtog uslova za određivanje funkcije $G_v(x)$

$$\sum_{v=1}^4 G_v'(x) M_{hv}''' = F$$

A1.37.

Iz izraza A1.33, A1.34, A1.35 i A1.37. nalaze se funkcije $G_v'(x)$, a integracijom dobijenih izraza same funkcije $G_v(x)$. Rezultat ukazane procedure je sledeći

$$G_1(x) = g_1(\omega) + \int dx \frac{F(x) W_{11}(x)}{W(x)} \equiv g_1(\omega) + V_1(x) \quad A1.38.$$

$$G_2(x) = g_2(\omega) + \int dx \frac{F(x) W_{12}(x)}{W(x)} \equiv g_2(\omega) + V_2(x) \quad A1.39.$$

$$G_3(x) = g_3(\omega) + \int dx \frac{F(x) W_{13}(x)}{W(x)} \equiv g_3(\omega) + V_3(x) \quad A1.40.$$

$$G_4(x) = g_4(\omega) + \int dx \frac{F(x) W_{14}(x)}{W(x)} \equiv g_4(\omega) + V_4(x) \quad A1.41.$$

U dobijenim izrazima g_1, g_2, g_3 i g_4 su proizvoljne konstante integracije koje zavise od parametara ω , dok je Vronskijeva determinanta oblika

$$W(x) = \begin{vmatrix} M_{1h} & M_{2h}' & M_{3h}'' & M_{4h}''' \\ M_{1h}' & M_{2h}'' & M_{3h}''' & M_{4h}^{(4)} \\ M_{1h}'' & M_{2h}''' & M_{3h}^{(4)} & M_{4h}^{(5)} \\ M_{1h}''' & M_{2h}^{(4)} & M_{3h}^{(5)} & M_{4h}^{(6)} \end{vmatrix}$$

a kofaktori Vronskijeve determinante dati su sa

$$W_{11}(x) = \begin{vmatrix} M'_{2h} & M'_{3h} & M'_{4h} \\ M''_{2h} & M''_{3h} & M''_{4h} \\ M'''_{2h} & M'''_{3h} & M'''_{4h} \end{vmatrix}; \quad W_{12}(x) = - \begin{vmatrix} M'_{1h} & M'_{3h} & M'_{4h} \\ M''_{1h} & M''_{3h} & M''_{4h} \\ M'''_{1h} & M'''_{3h} & M'''_{4h} \end{vmatrix}$$

$$W_{13}(x) = \begin{vmatrix} M'_{1h} & M'_{2h} & M'_{4h} \\ M''_{1h} & M''_{2h} & M''_{4h} \\ M'''_{1h} & M'''_{2h} & M'''_{4h} \end{vmatrix}; \quad W_{14}(x) = - \begin{vmatrix} M'_{1h} & M'_{2h} & M'_{3h} \\ M''_{1h} & M''_{2h} & M''_{3h} \\ M'''_{1h} & M'''_{2h} & M'''_{3h} \end{vmatrix}$$

A1.43.

Ako se A1.38.- A1.41 uvrste u A1.32 funkcija $M(x)$ se može napisati u obliku:

$$M(x) = g_1(\omega)M_{1h} + g_2(\omega)M_{2h} + g_3(\omega)M_{3h} + g_4(\omega)M_{4h}$$

A1.43a.

$$+ M_{1h}V_1(x) + M_{2h}V_2(x) + M_{3h}V_3(x) + M_{4h}V_4(x)$$

Nalaženjem ove funkcije praktično je završeno rešavanje integralne jednačine A1.1. Dalji put do konačnog rešenja je jasan: funkcija $N(x)$ nalazi se iz A1.23 pri čemu je M dato sa A1.43. Pošto je nadena funkcija N , tražena funkcija ψ se dobija kao

$$\psi = M + N + f$$

A1.44

Kao što se vidi iz izloženog, (a to je napomenuto u odeljku II 2b), egzaktno rešenje za dielektričnu permeabilnost sadrži četiri proizvoljne funkcije frekvencije, koje unose suviše visok stepen proizvoljnosti pri specificiranju rešenja. Zbog toga je u disertaciji korišćeno približno rešenje dobijeno metodom iteracije.

A2. Integrali tipa

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ikx}}{k^2 \pm k_o^2} dk$$

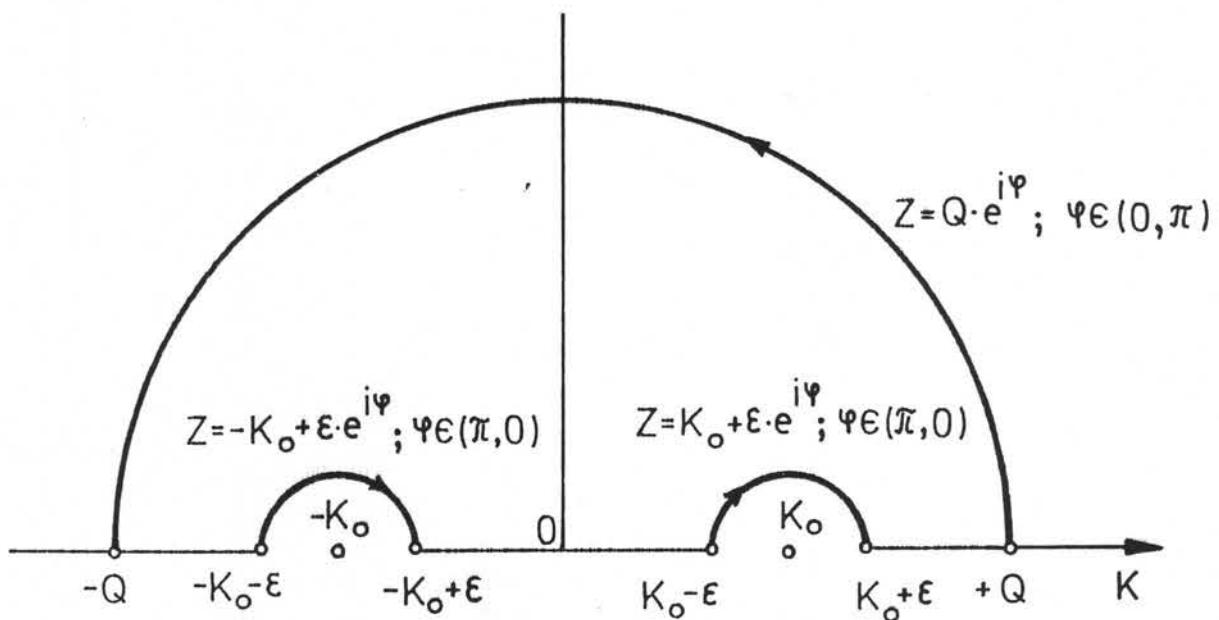
Da bi se odredila vrednost integrala

$$I_- = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ikx}}{k^2 - k_o^2} dk \quad A2.1$$

treba posmatrati konturni integral

$$J_- = \oint_L \frac{e^{izx}}{z^2 - k_o^2} dz \quad A2.2$$

gde je z kompleksna promenljiva. Ovde treba razlikovati dva slučaja: ako je $x > 0$ konturu L treba zatvoriti u gornjoj poluravni, dok za $x < 0$ kontura se zatvara u donjoj poluravni. Za $x > 0$ kontura ima oslik (slika 16.)



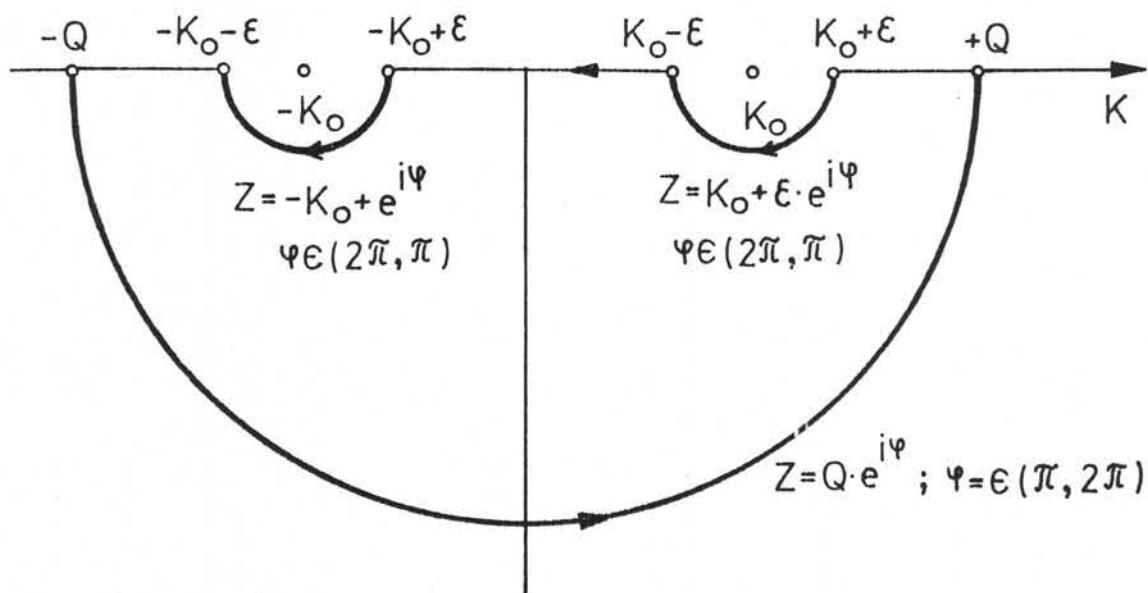
Slika 16. Zatvaranje konture pri rešavanju konturnog inte-

grala $J_- = \oint_L \frac{e^{izx}}{z^2 - k_o^2} dz$ u gornjoj poluravni ($x > 0$)

Kako navedena kontura ne sadrži singularitete, integral J_{\perp} uzet po ovoj konturi ravan je nuli. Koristeći relaciju $J_{\perp}=0$ i rastavljajući J_{\perp} na integral po realnoj osi na dva integrala po krugovima poluprečnika ϵ i integral po velikom krugu poluprečnika Q , dolazi se do relacije u kojoj je suma pomenutih integrala jednaka nuli. Integral po velikom krugu sadrži faktor $e^{-Qx \sin \varphi}$. Sva tri faktora u eksponentu su pozitivna, jer je u intervalu $\varphi \in (0, \pi)$ funkcija $\sin \varphi$ pozitivna. Ako se pusti da $Q \rightarrow \infty$ i $\epsilon \rightarrow 0$ integral po velikom krugu postaje ravan nuli, a relacija $J_{\perp}=0$ svodi se na

$$\int_{x>0}^{+\infty} \frac{e^{ikx}}{k^2 - k_0^2} = \frac{\pi}{k_0} \operatorname{Sin}(k_0 x) \quad \text{A2.3}$$

Ukoliko je $x < 0$ kontura se zatvara u donjoj poluravni (slika 17.)



Slika 17. Zatvaranje konture pri rešavanju konturnog inte-

grala $J_{\perp} = \oint_L \frac{e^{izx}}{z^2 - k_0^2} dz$ u donjoj poluravni ($x < 0$)

Za naznačenu konturu važi da je $J_{\perp}=0$. Rastavljanje integrala J_{\perp} vrši se kao i u prethodnom slučaju. Integral po velikom krugu proporcionalan je kao i ranije $e^{ixQ \sin \varphi}$, pri čemu je zbog $x < 0$ i

$\text{Sin}\varphi < 0$ za $\varphi \in (0, 2\pi)$ proizvod $xQ\text{Sin}\varphi$ pozitivan. Ako se pusti da $Q \rightarrow \infty$ i $\varepsilon \rightarrow 0$ integral po velikom krugu postaje jednak nuli, a preostali integrali daju rezultat

$$\underset{x < 0}{I_-} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ikx}}{k^2 - k_o^2} dk = \frac{\pi}{k_o} \text{Sin}(k_o |x|) \quad \text{A2.4}$$

Na osnovu A2.3 i A2.4 može se konačno pisati da je:

$$\underset{-\infty}{I_-} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ikx}}{k^2 - k_o^2} dk = - \frac{\pi}{k_o} \text{Sin } k_o |x| \quad \text{A2.5.}$$

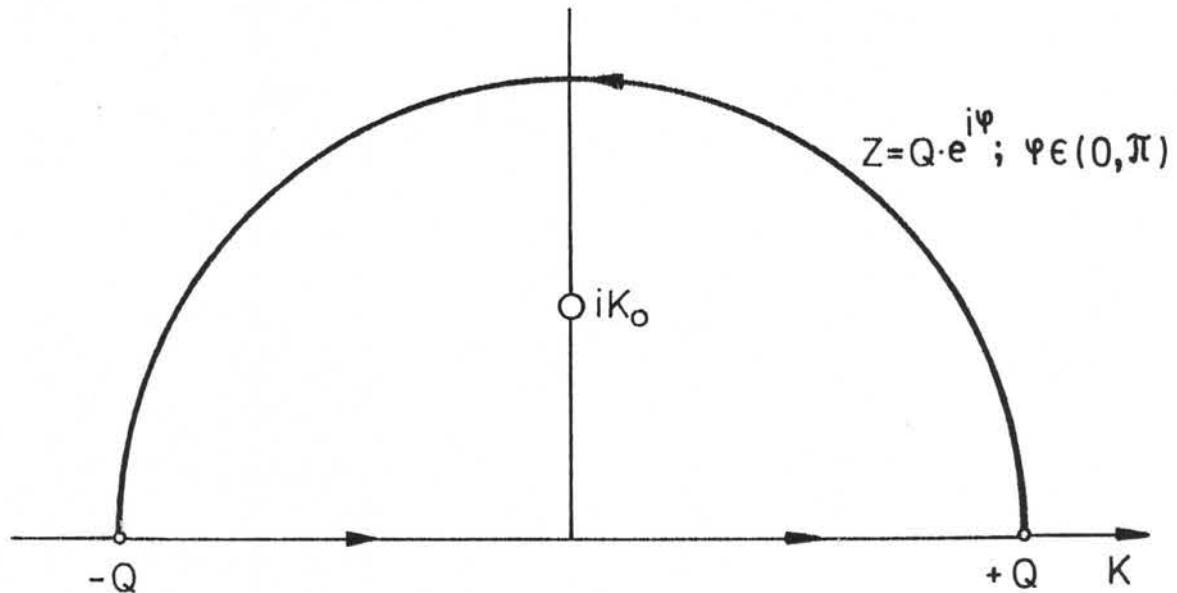
Da bi se odredila vrednost integrala

$$\underset{-\infty}{I_+} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ikx}}{k^2 + k_o^2} dk \quad \text{A2.6.}$$

posmatra se konturni integral

$$\underset{L}{J_+} = \oint_L \frac{e^{ixz}}{z^2 + k_o^2} dz \quad \text{A2.7.}$$

Ako je $x > 0$ kontura L se zatvara u gornjoj poluravni da bi se integral po velikom krugu izgubio. Kontura ima oblik (slika 18)



Slika 18. Zatvaranje konture pri rešavanju konturnog integrala

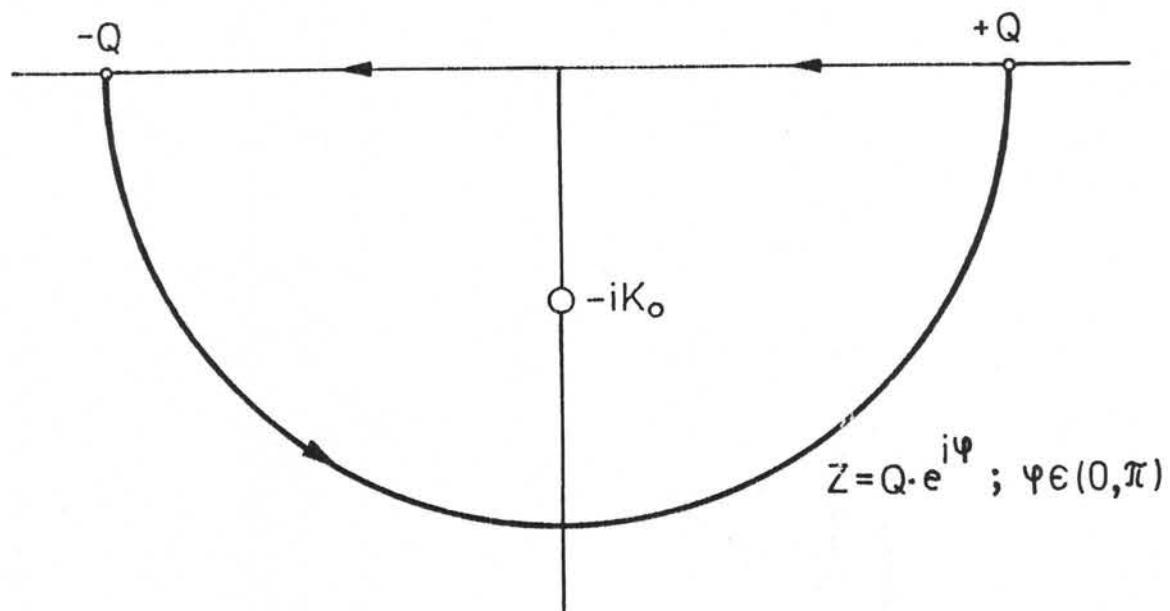
$$J_+ = \oint_L \frac{e^{izx}}{z^2 + k_o^2} dz \text{ u gornjoj poluravni } (x>0).$$

Za naznačenu konturu (s obzirom na činjenicu da pri $x>0$) integral po velikom krugu postaje jednak nuli, za $Q \rightarrow \infty$ može se odmah pisati:

$$I_+ = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ikx}}{k^2 + k_o^2} dk = 2\pi i \operatorname{Res}_{z=ik_o} \frac{e^{ikz}}{z^2 + k_o^2} = \frac{\pi}{k_o} e^{-xk_o}$$

A2.8

Ako je $x<0$ kontura se zatvara u donjoj poluravni (slika 19.)



Slika 19. Zatvaranje konture pri rešavanju konturnog integ-

$$\text{rala } J_+ = \oint_L \frac{e^{ixz}}{z^2 + k_o^2} dz \text{ u donjoj poluravni } (x < 0).$$

može se pisati:

$$I_+ = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ikx}}{k^2 + k_o^2} dk = -2\pi i \operatorname{Res}_{z=-ik_o} \frac{e^{ikz}}{z^2 + k_o^2} = \frac{\pi}{k_o} e^{-xk_o}$$

A2.9.

Dobijeni rezultati A2.8 i A2.9 mogu se napisati u obliku jedinstvene formule:

$$I_+ = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{e^{ikx}}{k^2 + k_o^2} = \frac{\pi}{k_o} e^{-k_o |x|} \quad \text{A2.10.}$$

A3. Generalisani Poasonovi integrali

Na ovom mestu će biti nadene vrednosti sledećih generalisanih Poasonovih integrala

$$I_E = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{(x-a)^2}{b^2} - c|x|} \quad A3.1.$$

$$I_c = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{(x-a)^2}{b^2}} \cos(cx) \quad A3.2.$$

$$I_s = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{(x-a)^2}{b^2}} \sin c|x| \quad A3.3$$

Integral A3.1 može se napisati kao

$$I = I^{(1)} + I^{(2)} \quad A3.4.$$

gde je

$$I_E^{(1)} = \int_{-\infty}^0 dx e^{-\frac{(x-a)^2}{b^2} + c|x|} \quad A3.5.$$

$$I_E^{(2)} = \int_0^{\infty} dx e^{-\frac{(x-a)^2}{b^2} - c|x|} \quad A3.6.$$

Nakon smene $(x-a)/b=y$ navedeni integrali postaju:

$$I_E^{(1)} = \int_{-\infty}^{a/b} dy e^{-y^2 + bcy + ac} \quad A3.7$$

$$I_E^{(2)} = \int_{-a/b}^{\infty} dy e^{-y^2 - bcy - ac} \quad A3.8.$$

Kako je $-y^2 + bcy + ac = -(y - bc/2)^2 + (b^2 c^2 + 4ac)/4$ i
 $-y^2 - bcy - ac = -(y + bc/2)^2 + (b^2 c^2 - 4ac)/4$ integrali A3.7 i

A3.8 postaju

$$I_E^{(1)} = b e^{(b^2 c^2 + 4ac)/4} \int_{-\infty}^{-\frac{a}{b}} dy e^{-(y - bc/2)^2} \quad A3.9.$$

$$I_E^{(2)} = b e^{(b^2 c^2 - 4ac)/4} \int_{-\frac{a}{b}}^{\infty} dy e^{-(y + bc/2)^2} \quad A3.10.$$

Ako u A3.9. uvedemo smenu $y - bc/2 = -z$, a u A3.10. smenu $y + bc/2 = z$ integrali respektivno postaju

$$I_E^{(1)} = b e^{(b^2 c^2 + 4ac)/4} \int_{bc/2 + a/b}^{\infty} dz e^{-z^2} \quad A3.11.$$

$$I_E^{(2)} = b e^{(b^2 c^2 - 4ac)/4} \int_{bc/2 - a/b}^{\infty} dz e^{-z^2} \quad A3.12.$$

Ako se iskoristi formula $\int_{\xi}^{\infty} = \int_{\xi}^{\infty} - \int_0^{\infty}$ i činjenica da je $\int_0^{\infty} dz e^{-z^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ može se pisati

$$I_E^{(1)} = b \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{(b^2 c^2 + 4ac)/4} \left[1 - \operatorname{Erf} \left(\frac{bc}{2} + \frac{a}{b} \right) \right] \quad A3.13.$$

$$I_E^{(2)} = b \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{(b^2 c^2 - 4ac)/4} \left[1 - \operatorname{Erf} \left(\frac{bc}{2} - \frac{a}{b} \right) \right] \quad A3.14.$$

gde je:

$$\operatorname{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt e^{-t^2}; \quad \operatorname{Erf}(-x) = -\operatorname{Erf}(x) \quad A3.15.$$

poznata funkcija greške. Zamenom A3.13 i A3.14 u A3.4 dobija se

$$I_E = \frac{b\sqrt{\pi}}{2} e^{-b^2 c^2/4} \{ e^{ac} [1 - \operatorname{Erf}(\frac{bc}{2} + \frac{a}{b})] + e^{-ac} [1 - \operatorname{Erf}(\frac{bc}{2} - \frac{a}{b})] \}$$

A 3.16.

Integral A3.2. može se pisati u obliku

$$I_c = \tilde{I}_c^* + \tilde{I}_c \quad \text{A3.17}$$

gde je

$$\tilde{I}_c = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-(x-a)^2/b^2 + i cx} \quad \text{A3.18.}$$

Posle smene $(x-a)/b=y$ dobija se

$$\tilde{I}_c = \frac{b}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2 + ibcy + iac} \quad \text{A3.19.}$$

kako je $-y^2 + ibcy + iac = -(y - \frac{ibc}{2})^2 - \frac{b^2 c - 4iac}{4}$ dalje sledi da je

$$\tilde{I}_c = \frac{b}{2} e^{-\frac{b^2 c^2 - 4iac}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-(y - \frac{ibc}{2})^2}$$

što se nakon smene $y - \frac{ibc}{2} = z$ svodi na

$$\tilde{I}_c = \frac{b\sqrt{\pi}}{2} e^{-\frac{b^2 c^2}{4} + iac} \quad \text{A3.20.}$$

Ako se ovaj rezultat uvrsti u A3.17. dobija se

$$I_c = b\sqrt{\pi} e^{-\frac{b^2 c^2}{4}} \cos(ac) \quad \text{A3.21.}$$

Integral A3.3 predstaviće se kao:

$$I_s = \tilde{I}_s^* + \tilde{I}_s \quad \text{A3.22}$$

gde je

$$\tilde{I}_s = \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-(a-x)^2/b^2 + i c |x|} \quad A3.23.$$

Dati integral takođe treba razbiti na dva dela

$$\tilde{I}_s = \tilde{I}_s^{(1)} + \tilde{I}_s^{(2)} \quad A3.23.a$$

gde su:

$$\tilde{I}_s^{(1)} = \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^0 dx e^{-(a-x)^2/b^2 - i c |x|} \quad A3.24.$$

$$\tilde{I}_s^{(2)} = \frac{1}{2i} \int_0^{\infty} dx e^{-(a-x)^2/b^2 + i c |x|} \quad A3.25.$$

Posle smene $(x-a)/b=y$ navedeni integrali se svode na

$$\tilde{I}_s^{(1)} = \frac{b}{2i} \int_{-\infty}^{-a/b} dy e^{-y^2 - ibcy - iac} \quad A3.26.$$

$$\tilde{I}_s^{(2)} = \frac{b}{2i} \int_{-a/b}^{\infty} dy e^{-y^2 + ibcy + iac} \quad A3.27.$$

pošto je $-y^2 - ibcy - iac = -(y + \frac{ibc}{2})^2 - \frac{b^2 c^2 + 4iac}{4}$

i $-y^2 + ibcy + iac = -(y - \frac{ibc}{2})^2 - \frac{b^2 c^2 - 4iac}{4}$

formule A3.26. i A3. postaju:

$$\tilde{I}_s^{(1)} = \frac{b}{2i} e^{-\frac{b^2 c^2 + 4iac}{4}} \int_{-\infty}^{-a/b} dy e^{-(y + \frac{ibc}{2})^2} \quad A3.28.$$

$$\tilde{I}_s^{(2)} = \frac{b}{2i} e^{-\frac{b^2 c^2 - 4iac}{4}} \int_{-a/b}^{\infty} dy e^{-\left(y - \frac{ibc}{2}\right)^2} \quad A3.29.$$

U prvom integralu izvrši se smena $y + ibc/2 = -z$, a u drugom $y - ibc/2 = z$ pa se dobija

$$\tilde{I}_s^{(1)} = \frac{b}{2i} e^{-\frac{b^2 c^2 + 4iac}{4}} \int_{a/b - ibc/2}^{\infty} dz e^{-z^2} \quad A3.30.$$

$$\tilde{I}_s^{(2)} = \frac{b}{2i} e^{-\frac{b^2 c^2 - 4iac}{4}} \int_{-a/b - ibc/2}^{\infty} dz e^{-z^2} \quad A3.31.$$

Uvodeći funkcije grešaka dobija se sledeći rezultat:

$$\tilde{I}_s^{(1)} = \frac{b\sqrt{\pi}}{4i} e^{-\frac{b^2 c^2 + 4iac}{4}} \left[1 - \text{Erf}\left(\frac{a}{b} - i\frac{bc}{2}\right) \right] \quad A3.32.$$

$$\tilde{I}_s^{(2)} = \frac{b\sqrt{\pi}}{4i} e^{-\frac{b^2 c^2 - 4iac}{4}} \left[1 - \text{Erf}\left(\frac{a}{b} + i\frac{bc}{2}\right) \right] \quad A3.33.$$

Ako se A3.33. i A3.32 uvrste u A3.24. a, dobijeni rezultat u A3.22. dilazi se do rezultata:

$$I_s = \frac{b\sqrt{\pi}}{2i} e^{-\frac{b^2 c^2}{4}} \left[e^{iac} \text{Erf}\left(\frac{a}{b} + i\frac{bc}{2}\right) - e^{-iac} \text{Erf}\left(\frac{a}{b} - i\frac{bc}{2}\right) \right] = \\ = b\sqrt{\pi} e^{-\frac{b^2 c^2}{4}} \text{Im} \left[e^{iac} \text{Erf}\left(\frac{a}{b} + i\frac{bc}{2}\right) \right] \quad A3.34.$$

A4. Funkcija greške kompleksnog argumenta

U proračunu dielektrične konstante polimera javlja se funkcija greške kompleksnog argumenta (videti A3.34.). Na ovom mestu biće dano pravilo za nalaženje ovakve funkcije greške.

Funkcija greške kompleksnog argumenta može se napisati u obliku [81]:

$$\operatorname{Erf}(\alpha+i\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha+i\beta} dx e^{-x^2} \quad \text{A4.1.}$$

Prilikom izračunavanja ove funkcije mora se poći od izraza:

$$e^{-x^2} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{n!} \quad \text{A4.2}$$

Uko se izraz A4.2 integrali u granicama od 0 do $\alpha+i\beta$ i pomnoži sa $2/\sqrt{\pi}$ dobija se:

$$\operatorname{Erf}(\alpha+i\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{\alpha+i\beta} dx x^{2n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)n!} (\alpha+i\beta)^{2n+1} \quad \text{A4.3.}$$

Kompleksan broj $\alpha+i\beta$ može se napisati u obliku:

$$(\alpha+i\beta) = R e^{i\varphi} ; \quad R = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} ; \quad \varphi = \arctg \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{A4.4.}$$

Na osnovu ovog sledi da je:

$$(\alpha+i\beta)^{2n+1} = R^{2n+1} e^{i(2n+1)\varphi} = R^{2n+1} [\cos(2n+1)\varphi + i \sin(2n+1)\varphi]$$

A4.5.

Nakon uvrštavanja A4.5 u A4.3. dobija se:

$$\operatorname{Erf}(\alpha+i\beta) = \operatorname{Re}[\operatorname{Erf}(\alpha+i\beta)] + i \operatorname{Im}[\operatorname{Erf}(\alpha+i\beta)] \quad \text{A4.6.}$$

gde su:

$$\operatorname{Re}[\operatorname{Erf}(x+i\beta)] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)n!} R^{2n+1} \cos((2n+1)\varphi)$$

A4.7.

i

$$\operatorname{Im}[\operatorname{Erf}(x+i\beta)] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)n!} R^{2n+1} \sin((2n+1)\varphi)$$

A4.8.

$f(x)$

A5. Izvod integrala $I(x) = \int_a^x dt \varphi(t)$ i neke primene na funkciju greske

Izvod funkcije zadate integralom

$$I(x) = \int_a^x dt \varphi(t)$$

A5.1

trazi se na osnovu opste definicije izvoda

$$I'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{I(x+\Delta x) - I(x)}{\Delta x}$$

A5.2

gde je

$$I(x+\Delta x) = \int_a^{x+\Delta x} dt \varphi(t)$$

A5.3.

Kako je Δx mala velicina, funkcija $f(x+\Delta x)$ se moze aproksimativno pisati kao:

$$f(x+\Delta x) = f(x) + \Delta x f'(x) + \frac{1}{2} (\Delta x)^2 f''(x)$$

U datom razvoju zadrzan je clan proporcionalan $(\Delta x)^2$ da bi bilo uočljivo da taj clan ne daje nikakve doprinose izvodu funkcije $I(x)$.

Na osnovu proste relacije $\int_A^{B+C} dt = \int_A^B dt + \int_B^{B+C} dt$ gde se uzima $A=a$; $B=f$;

$C=\Delta x f + \frac{1}{2} (\Delta x)^2 f''$ izraz A5.2 postaje:

$$I'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta x} \int_{f(x)}^{f(x) + \Delta x f'(x) + \frac{1}{2}(\Delta x)^2 f''(x)} dx \quad A5.5.$$

Primitivna funkcija funkcije φ označiće se sa ϕ što znači da je

$$\phi' = \varphi \quad A5.6.$$

Na osnovu ovoga izraz A5.5. se može pisati kao:

$$I'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta x} \{ \phi[f(x) + \Delta x f'(x) + \frac{1}{2}(\Delta x)^2 f''(x)] - \phi[f(x)] \} \quad A5.7.$$

Funkcija ϕ se zatim razvije u red

$$\phi[f(x) + \Delta x f'(x) + \frac{1}{2}(\Delta x)^2 f''(x)] \approx \phi[f(x)] + [\Delta x f'(x) + \frac{1}{2}(\Delta x)^2 f''(x)] \phi'[f(x)] \quad A5.8.$$

Ako se A5.8. uvrsti u A5.7. i pusti da $\Delta x \rightarrow 0$ dolazi se do rezultata

$$I'(x) = f'(x) \phi'[f(x)]$$

što se s obzirom na A5.6. svodi na

$$I'(x) = f'(x) \varphi[f(x)] \quad A5.9.$$

Dobijena relacija biće iskorišćena za razvijanje funkcije greške u Maklorenov red. U paragrafu II 2e javila se potreba da se funkcija greške tipa $Erf[\sqrt{a(1+x)} + b]$ razviju u Maklorenov red sa tačnošću do prvog stepena x zaključno. Drugim rečima bila je potrebna aproksimativna formula

$$Erf[\xi(x)] \approx \{Erf[\xi(x)]\}_{x=0} + X\{Erf[\xi(x)]\}_{x=0} \quad A5.10.$$

Prvo će biti razvijena u red funkcija $Erf[\sqrt{a(1+x)} + b]$. Na osnovu A5.9. može se pisati

$$\operatorname{Erf}[\sqrt{a(1+x)} + b] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} [\sqrt{a(1+x)} + b]' e^{-[\sqrt{a(1+x)} + b]^2} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{a}{1+x}} e^{-[\sqrt{a(1+x)} + b]^2}$$

Odakle sledi:

A5.11.

$$\left\{ \operatorname{Erf}[\sqrt{a(1+x)} + b] \right\}_{x=0}' = \sqrt{a/\pi} e^{-(\sqrt{a+b})^2}$$

Pošto je $\left\{ \operatorname{Erf}[\sqrt{a(1+x)} + b] \right\}_{x=0}' = \operatorname{Erf}(\sqrt{a+b})$ na osnovu A5.11. i opštег razvoja A5.10. sledi da je ,

$$\operatorname{Erf}[b + \sqrt{a(1+x)}] \approx \operatorname{Erf}(b + \sqrt{a}) + \sqrt{a/\pi} e^{-(b + \sqrt{a})^2} X$$

A5.12.

A6. Rešavanje transcedentne jednačine oblika $\frac{1}{z^2} + \ln(z) = \ln(z_0)$

U odeljku II 2e usvojeno je da se dielektrična permabilnost, kao funkcija frekvencije i temperature, uzme kao srednja vrednost po normalnoj raspodeli koja ima maksimum na srednjem preskoku γ_θ . Širina ove raspodele (grupisanost rezultata oko srednjeg preskaka) definiše parametar λ koji se odreduje iz transcedentne jednačine:

$$\frac{1}{\rho} e^{\rho^2} = 2\sqrt{\pi} \frac{L}{\gamma_\theta} ; \quad \rho = \frac{\gamma_\theta}{\lambda} \quad \text{A 6.1.}$$

Treba napomenuti da je pri manjim vrednostima λ normalna raspodela uža, t.j. rezultati su bolje grupisani oko γ_θ .

Na ovom mestu će se detaljnije razmatrati rešavanje transcedentne jednačine A 6.1. za koju je pogodno uvesti smenu:

$$z = \frac{\lambda}{\gamma_\theta} \quad \text{A 6.2.}$$

nakon čega se A 6.1. svodi na:

$$z \exp(1/z^2) = z_0$$

A 6.3.

Primenom operacije logaritmovanja na izraz A 6.3. dolazi se do re-lacije:

$$\frac{1}{z^2} + \ln(z) = \ln z_0$$

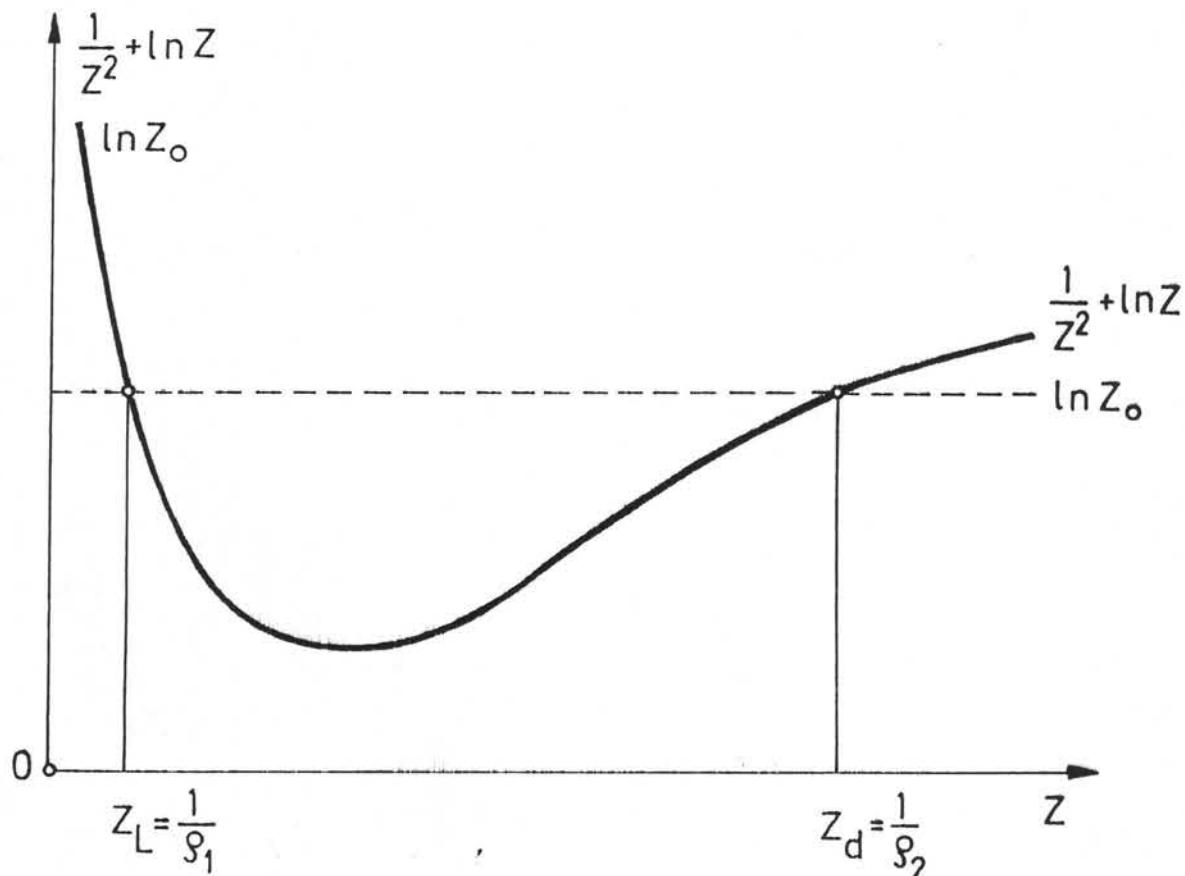
A 6.4.

Nadalje će se ispitivati funkcija:

$$f(z) = \frac{1}{z^2} + \ln(z)$$

A 6.5.

Funkcija je definisana za $z > 0$ i nema nula, dok za $z \rightarrow 0$ i $z \rightarrow +\infty$ teži beskonačnosti. To znači da funkcija $f(z)$ ima jedan pozitivan minimum koji se dobija rešavanjem jednačine $f'(z) = 1/z - 2/z^3$. Rešavanjem se dobija da su koordinate pomenutog minimuma u tački $M(\sqrt{2}, \ln\sqrt{2e})$. Rešenja transcendentne jednačine A 6.4 su apsise preseka krive $f(z)$ i prave linije $\ln(z_0)$, kao što je prikazano na slici 20.



Slika 20. Grafički prikaz rešenja transcendentne jednačine
 $1/z^2 + \ln z = \ln z_0$

Kao što se da videti u opštem slučaju dobijaju se dva rešenja za λ . Takođe se vidi da jednačina nema rešenja ako je $\ln(z_0) < \ln(\sqrt{2}e)$ i da ima samo jedno rešenje u specijalnom slučaju, $(\ln z_0) = \ln(\sqrt{2}e)$. Navedeni uslovi se mogu izraziti u nešto kompaktnoj formi:

$$\frac{L}{\gamma_\theta} > \sqrt{e/2\pi}; \text{ postoje dve vrednosti za } \lambda \quad A 6.6.$$

$$\frac{L}{\gamma_\theta} = \sqrt{e/2\pi}; \text{ postoji samo jedno rešenje za } \lambda \quad A 6.7.$$

i konačno ako je

$$\frac{L}{\gamma_\theta} < \sqrt{e/2\pi} \quad A 6.8.$$

ne postoji rešenje za λ , tj. ceo prilaz naveden u odeljku II 2e. ne može biti primjenjen. Tada bi trebalo koristiti usrednjavanje po nekoj drugoj raspodeli.

U slučaju deformacionog preskoka može se pisati:

$$\gamma_\theta = \frac{A}{e^{\frac{W}{\theta}} - 1}$$

pa je:

$$z_0^{\text{def}} = 2\sqrt{\pi} \frac{L}{A} \left(e^{\frac{W}{\theta}} - 1 \right) \quad A 6.9.$$

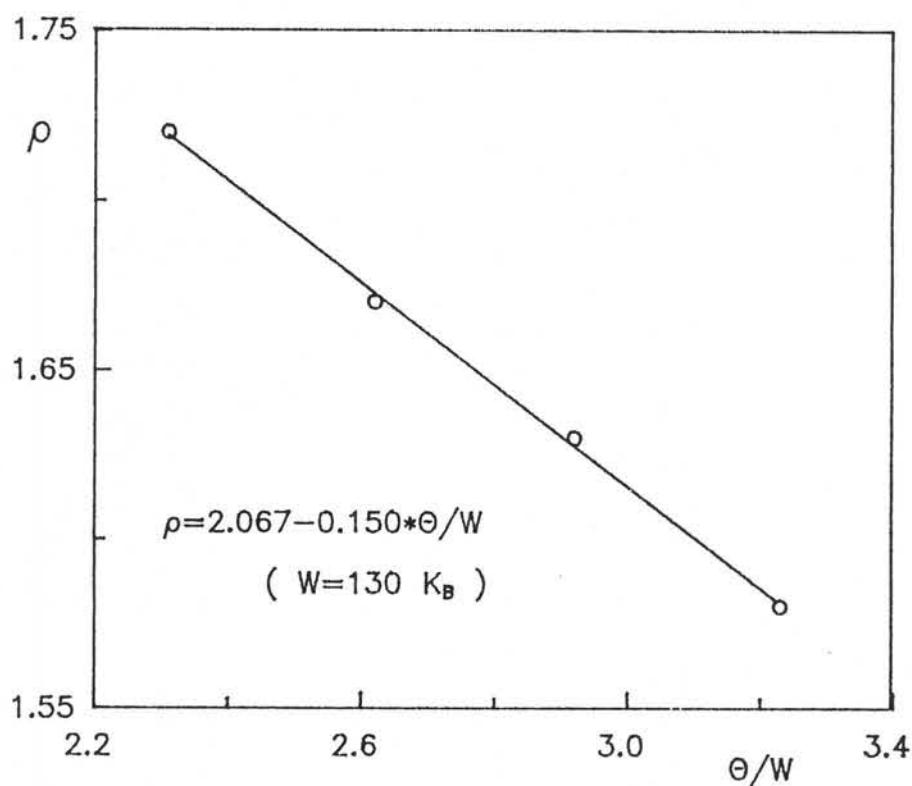
Na osnovu ovog, u slučaju deformacionog preskoka transcedentana jednačina A 6.4. postaje:

$$\frac{1}{z_{\text{def}}} + \ln(z_{\text{def}}) = \ln \left[2\sqrt{\pi} \frac{L}{A} \left(e^{\frac{W}{\theta}} - 1 \right) \right] \quad A 6.10.$$

Treba napomenuti da se u intervalu temperatura primjenjenih u eksperimentu ($T \in (300, 440 \text{ } ^\circ\text{K})$) rešenja transcedentne jednačine ponašaju kao linearna funkcija oblika:

$$\frac{1}{z_{\text{def}}} = \rho_{\text{def}} = a_{\text{def}} \frac{\theta}{W} + b_{\text{def}} \quad A 6.11.$$

sto je i prikazano na slici 21.



Slika 21. Rešenje transcendentne jednačine, ρ u funkciji temperature, pri konstantnoj energiji $W=130 \text{ K}_B$ (deformacioni preskok)

U navedenom intervalu temperatura lako se može naći srednja vrednost za ρ i ta je vrednost ulazila u teorijsku funkciju prilikom fitovanja podataka za mehanizam deformacionih preskoka.

U slučaju kvantnih preskoka ima se:

$$\gamma_{\theta} = - L(e^{\frac{v}{\theta}} - 1) \ln(1 - e^{-\frac{v}{\theta}}) ; \quad v = \frac{\pi W A}{L}$$

pa je

$$z_0^q = - \frac{V}{2\sqrt{\pi}} \left(e^{-\frac{\theta}{V}} - 1 \right)^{-1} \ln^{-1} \left(1 - e^{-\frac{V}{\theta}} \right) \quad A 6.12.$$

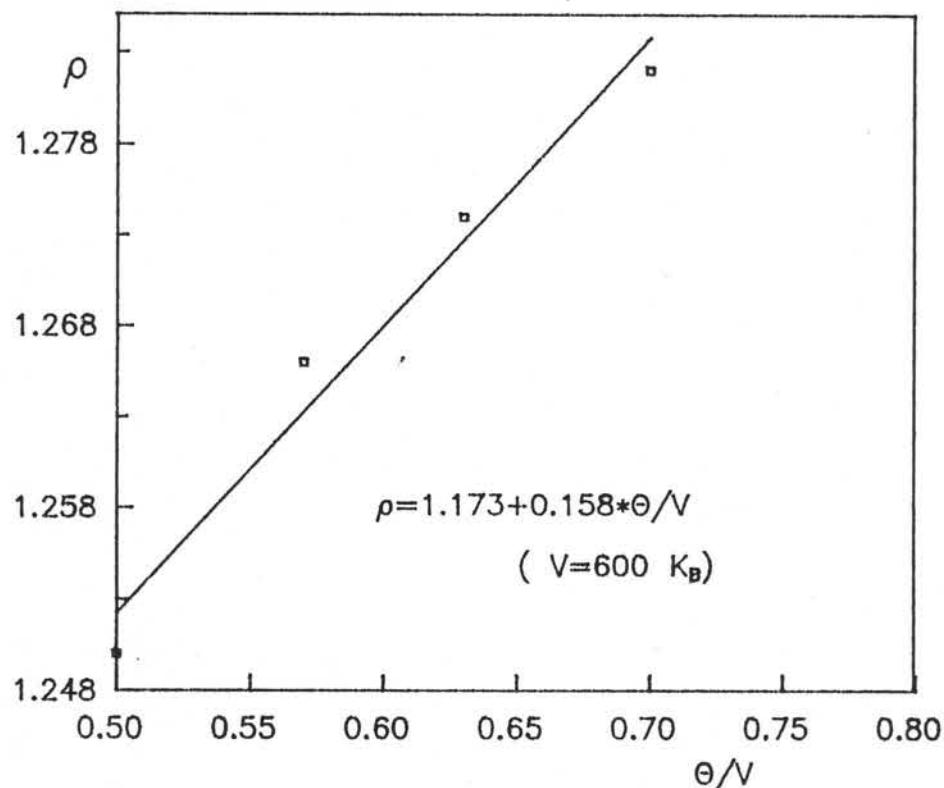
Transcedentna jednačina u ovom slučaju postaje:

$$\frac{1}{z_q^2} + \ln(z_q) = \ln \left[- \frac{V}{2\sqrt{\pi}} \left(e^{-\frac{\theta}{V}} - 1 \right)^{-1} \ln^{-1} \left(1 - e^{-\frac{V}{\theta}} \right) \right] \quad A 6.13.$$

I u ovom slučaju u navedenom intervalu temperatura rešenja transcedentne jednačine su linearna funkcija oblika:

$$\frac{1}{z_q} = \rho_q = b_q + a_q \frac{\theta}{V} \quad A 6.14.$$

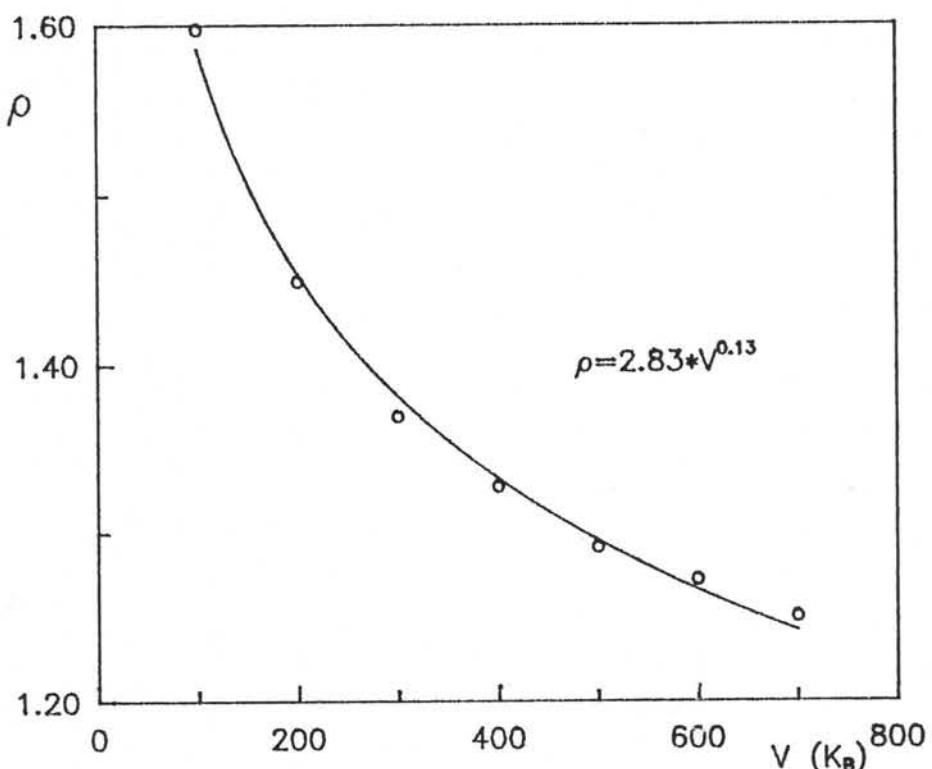
kao što je prikazano na slici 22.



Slika 22. Rešenje transcedentne jednačine ρ u funkciji temperature pri konstantnom parametru V (kvantni pres.)

Prilikom fitovanja podataka (u slučaju kvatnih preskoka) bolji rezultat se dobijao ako se u teorijsku funkciju za dielektričnu

konstantu ne uvrštava srednja vrednost ρ , nego eksponencijalna funkcija po V dobijena metodom najmanjih kvadrata. Ova funkcija prikazana je na slici 23.



Slika 23. Zavisnost rešenja transcendentne jednačine ρ od parametra V (kvantni preskok).

Konačno za slučaj preskoka kao srednjeg slobodnog puta ima se

$$\gamma_{\theta} \equiv \xi_{\theta} = 4A\sqrt{\pi} \left(\frac{W}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{n\Delta}{\theta}}}{\sqrt{n}} \operatorname{Erf}\left(\pi\sqrt{nW/\theta}\right) \right]^{-1}$$

pa je transcendentna jednačina data kao:

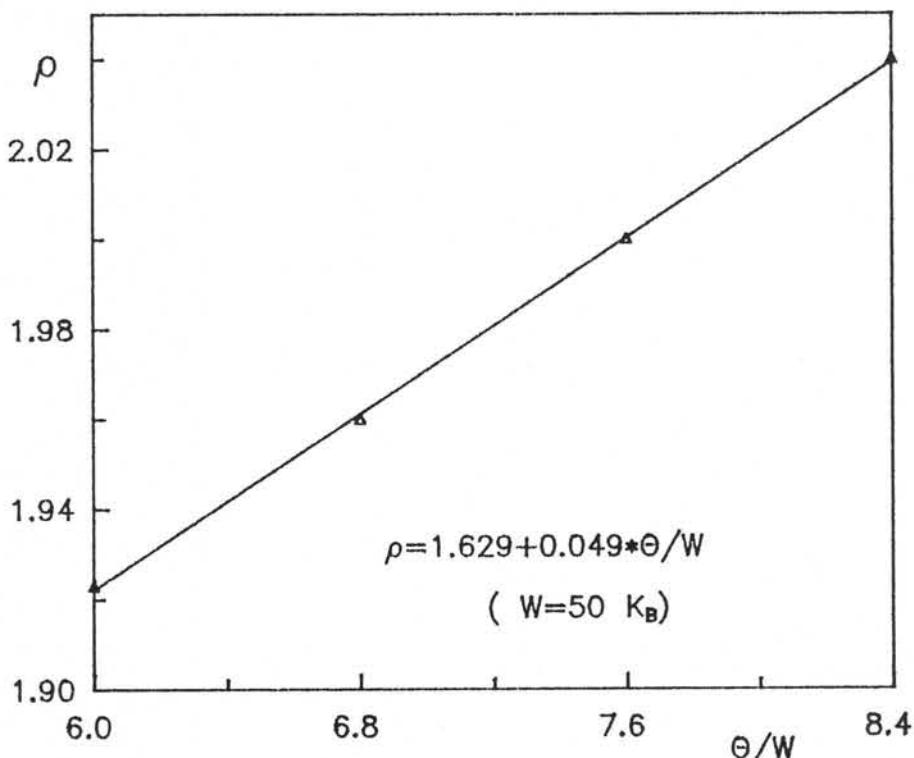
$$\frac{1}{z_{ssp}^2} + \ln(z_{ssp}) = \ln\left\{\frac{L}{2A}\left(\frac{\theta}{W}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{n\Delta}{\theta}}}{\sqrt{n}} \operatorname{Erf}\left(\pi\sqrt{nW/\theta}\right) \right]^{-1} \right\}$$

A 6.15.

I u ovom slučaju održava se linearnost rešenja transcedentne jednačine oblika:

$$\frac{1}{z_{ssp}} = \rho_{ssp} = a_{ssp} \frac{\theta}{W} + b_{ssp} \quad A 6.16.$$

Ova funkcionalna zavisnost prikazana je na slici 24.



Slika 24. Zavisnost rešenja transcedentne jednačine u funkciji temperature, pri konstantnoj energiji $W=50 \text{ K}_B$ (srednji slobodni put).

Prilikom fitovanja u ovom slučaju najbolji rezultat se dobijao kada se u teorijskoj funkciji za dielektričnu permeabilnost za ρ uzimala srednja vrednost u datom intervalu temperatura.

Na kraju je potrebno istaći da se od dva moguća rešenja transcedentne jednačine uvek uzimalo levo rešenje koje daje veće vrednosti za ρ (odnosno manje vrednosti parametra λ) što odgovara užoj normalnoj raspodeli, odnosno većoj grupisanosti rešenja oko srednjeg preskoka.

A7. Eksperimentalni rezultati merenja dielektrične permeabilnosti

Tabela 3. Rezultati eksperimentalnih merenja

PU		PP	
T (K)	ϵ	T (K)	ϵ
293,86	8,28	303,15	2,20
296,79	8,43	313,15	2,19
299,19	8,56	323,15	2,18
301,66	8,69	333,15	2,18
304,35	8,84	343,15	2,17
306,95	8,95	353,15	2,16
309,50	9,07	363,15	2,15
312,06	9,20	373,15	2,14
314,62	9,33	383,15	2,13
319,75	9,58	393,15	2,11
322,30	9,71	403,15	2,10
324,89	9,84	413,15	2,08
327,43	9,98	423,15	2,07
329,97	10,10		
332,54	10,23		
335,12	10,35		
337,68	10,47		
340,26	10,59		
345,40	10,81		
347,94	10,92		
353,08	11,09		
355,60	11,15		
358,18	11,21		

Tabela 4. Rezultati eksperimentalnih merenja

PHB		PHB/(22%HV)	
T (K)	ϵ	T (K)	ϵ
296.51	2.48	292.94	2.27
300.83	2.50	294.45	2.30
307.20	2.52	297.31	2.37
316.33	2.55	298.75	2.41
324.05	2.59	301.93	2.50
328.67	2.62	304.96	2.61
334.80	2.66	308.03	2.75
339.44	2.71	309.59	2.84
342.56	2.74	312.7	3.03
345.64	2.79	315.77	3.28
347.18	2.81	317.32	3.41
354.91	2.97	320.37	3.71
356.45	3.01	325.01	4.25
357.99	3.05	328.1	4.63
361.06	3.14	332.74	5.18
365.69	3.33	335.84	5.50
367.25	3.41	338.94	5.80
370.33	3.58	342.03	6.10
373.49	3.80	345.11	6.48
376.60	4.04	348.15	6.90
379.67	4.31	349.67	7.10
381.29	4.45	352.79	7.57
384.56	4.78	355.92	8.27
387.81	5.19	357.49	8.92
389.44	5.44	360.56	10.50
391.03	5.72	362.03	11.46
392.67	6.06	363.61	12.73
394.30	6.44	365.15	14.29
395.91	6.86	366.66	15.95
397.56	7.30		
399.15	7.74		
400.77	8.18		

L I T E R A T U R A

- [1] G.M. Bartenev, S.Ya. Frenkel, *Fizika polimerov*, "KHIMIYA", Lenigrad, (1990)
- [2] Marshall W., Lovesey S., *Theory of Neutron Scattering*, Oxford University Press., London, (1971)
- [3] Maconnachie A., Richards R.W., *Polymer*, 19, 739 (1978)
- [4] Stacy K.A., *Light scattering in Physical Chemistry*, Academic Press, New York, (1956)
- [5] Toshio K., Yuko Y., Akihiro S., and Porter S.R., *Journal of App. Polymer Sci.*, Vol 43, 429 (1991)
- [6] G.C. Rutledge and U.W. Suter, *American Chemical Society, Macromolecules*, Vol 24., No 8., 1934 (1991)
- [7] Mitsuyoshi F., T.Wakino, *Journal of App. Polymer Sci.*, Vol 43, 97 (1991)
- [8] J.M. Shultz, J.S. Lin, and W. Hendricks, *Journal of Polym. Sci., Pol. phys. edition*, Vol 19, 609 (1981)
- [9] A.J. Willis, G. Capaccio, and I.M. Ward, *Journal of Polym. Sci., Pol. phys. edition*, Vol 18, 493 (1980)
- [10] A. Weidinger, and P.H. Hermans, *Macromol. Chem.*, Vol 50, 98 (1961)
- [11] Edwards S.F., *Fluides Moleculaires*, eds. R. Balian., G. Weill, Gordon and Breach, New York, (1976)
- [12] Domb C., *Adv. Chem. Phys.*, 15, 229 (1969)
- [13] Landau L.D., ZHETF, T 7., 18 (1937)
- [14] Stanley H.E., *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, London, (1972)
- [15] De Gennes P.G., *Phys. Lett.*, 381, 339 (1972)
- [16] De Gennes P.G., *Riv. Nuovo Cimento*, 7, 363 (1977)
- [17] De Gennes P.G., *Idei skeilinga v fizike polimerov*, MIR, Moscow, (1982)
- [18] Flory P., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1971)
- [19] Ferry J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, (1970)
- [20] Stockmayer W.H., *Fluides Moleculaires*, eds. R. Balian., G. Weill, Gordon and Breach, New York, (1976)
- [21] Jaessley W., *Adv. Polym. Sci.*, 16, (1974)

- [22] Davydov A.S., *Solitony v molekulyarnikh sistemakh*, Naukovaa dumka, Kiev, (1984)
- [23] Davydov A.S., *Biologyia i kvantovaya mehanika*, , Naukova dumka, Kiev, (1979)
- [24] Davydov A.S., *Phys. Scr.*, 20, (1979)
- [25] Davydov A.S., *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 138 (1982)
- [26] Scott A.C., *Phys. Rew.*, A 26, (1982)
- [27] Scott A.C., *Phys. Scr.*, 29, (1984)
- [28] Scott A.C., *Davydov's Solitons*, Phys. Reporst, 217, No 1., 1 (1992)
- [29] B.S.Tošić, Lj.Mašković and D.V.Kapor, G.Knežević, D.Ćirić, *Physica A* 186, (1992)
- [30] B.S.Tošić, Lj.Mašković, M.Škrinjar, D.Kapor, and G.Knežević, *J.Phys.: Condensed Matter* 3, (1991)
- [31] Ichinose S., *Phys. Stas. Sol(b).*, Vol. 164, No 1., (1991)
- [32] Rapaso E.P., S.M. de Oliveira, Nemirovsky A.M., and M.D. Coutinho, *American Journal of Physics*, Vol. 59, No 7., (1991)
- [33] I.M. Lifshitz ., A.Yu. Grosberg, A.R. Khohlov, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 50., No 3., (1978)
- [34] Norman March., and Mario Tosi, *Liquid Crystals and Low-Dimensional Solids*, Edited by Plenum Press, New York and London, (1984)
- [35] J. Ladik, S.Suhai, and M.Seel, *Biopolymer Electronic Phenomena*, Edited by Norman March., and Mario Tosi, Plenum Press, New York and London, (1984)
- [36] Gang Su, De-sheng Xue, Fa-Shenl, and Mo-Lin Ge, *Phys.Stat.Sol(b)*, Vol. 166, No 2., (1991)
- [37] I.E.Dzhaloshinskii, L.P. Pitaevskii, ZHETF, 36, (1959)
- [38] V.M. Agranovich, *Theory of Excitons*, Moscow, (1978)
- [39] A.S. Davydov, *Teoriya molekulyarnikh eksitonov*, Moskva, (1968)
- [40] V.M Agranovich, V.L.Ginzburg, *Kristallooptika s uchetom prostranstvennoi dispersii i teoriya eksitonov*, Moskva, (1965)
- [41] V.M Agranovich, M.D.Galanin, *Perenos energii elektronogo vozbuždeniya v kondensirovanykh sredakh*, Moskva, (1978)
- [42] A.J.Heeger, S.Kivelson, J.R.Shriffer, *W.,P., SU.*, Vol. 60.,No 3. (1988)
- [43] G.M.Bartenev, S.Ya.Frenkel, *Fizika polimerov*, Leningrad, (1990)

- [44] I. I. Perepecho, *An Introduction to Polymer Physics*, Mir Publishers, Moscow, (1981)
- [45] G. Frelih, *Teoriya dielektrikov*, Moskva, (1960)
- [46] P. Hedvig, *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, Akadémiai kiadó, Budapest, (1977)
- [47] J. Kirkwood, *J.Chem.Phys.*, Vol 7., (1939)
- [48] Sazkhin B. I., *Elektroprovodnost polimerov*, Leningrad, (1965)
- [49] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier Publ. (1972)
- [50] M. G. Mc Crum, B. E. Read, and G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, London, (1967)
- [51] A. A. Tager, *Fizikokhimiya polimerov*, MIR, Moskva, (1978)
- [52] M. M. Bredov, V. V. Rumyancev, I. N. Toptygin, *Klasicheskaya elektrodinamika*, MIR, Moskva, (1985)
- [53] Yu. Novozhilov, Yu. A. Yappa, *Elektrodinamika*, MIR, Moskva, (1978)
- [54] D. N. Zubarev, *Neravnovesnaya statisticheskaya termodinamika*, Moskva, (1971)
- [55] B. Tošić, *Statistička fizika*, Novi Sad, (1978)
- [56] A. A. Abrikosov, L. P. Dyalošinskij, I. E. Gorkov, *Metody kvantovoj teorii polja v statisticheskoj fizike*, GIFML, Moskva, (1962)
- [57] V. M. Agranovich, L. N. Ovander, B. S. Toshich, *ZHETF* 50, (1966)
- [58] N. N. Bogolyubov, *Lekcii po kvantovoj statistike*, Naukova dumka, Kiev, (1949)
- [59] C. V. Tyablikov, *Metody kvantovoj teorii magnetizma*, NAUKA, Moskva, (1965)
- [60] V. M. Agranovich, Yu. V. Konobeev, *FTT* 6, (1964)
- [61] R. P. Djaic-Jovanović, D. Lj. Mirjanić, B. Nikin, J. Šetrajčić, and B. S. Tošić, *J.Phys.C: Solid State Phys.* 20, 5585 (1987)
- [62] U. Kozmidis-Luburić, B. S. Tošić, *Physica A* 153, 266, (1988)
- [63] A. S. Davydov, *Kvantovaya mehanika*, GIFML, Moskva, (1963)
- [64] I. E. Tamm, *Osnovy teorii elektrichestva*, NAUKA, Moskva, (1966)
- [65] L. D. Landau, E. M. Lifshic, *Statisticheskaya fizika*, GIFML, Moskva, (1964)
- [66] L. I. Šif, *Kvantna mehanika*, pr. sa engl., V. Karadžić, Beograd, (1977)
- [67] E. Yanke, F. Emde, *Specijalnije funkcii*, Mir, Moskva, (1977)
- [68] G. Korn, T. Korn, *Spravočnik po matematike*, Nauka, Moskva, (1970)
- [69] A. J. Owen, J. Heinzel, Ž. Škrbić and V. Divjaković, *Polymer*, Vol 33.

7., 1563 (1992)

- [70] Ž.Škrbić, V.Divjaković, Z.Petrović, *Zbornik rad.*, GUMIPLAST, Sarajevo, 125 (1990)
- [71] D.Stoiljković, V.Milenković, V.Divjaković i Ž.Škrbić, *Zbornik rad.*, GUMIPLAST, Sarajevo, 119 (1990)
- [72] G.Kämpf, *Characterization of Plastics by Physical Methods*, Hanser Publishers, New York, (1986)
- [73] C.Marcoizi and Philip Gill, *TA Instruments*, New Castle, DE 19720
- [74] V.G.Vaks, *Vvedenie v mikroskopicheskuyu teoriyu segnetoelektrikov*, Nauka, Moskva, (1973)
- [75] E.Nakamura, T.Mitsui, J.Furuichi, *J.Phys.Soc.Jap.*, 18, 1477, (1963)
- [76] P.G. de Gennes, *Sol.st.comm.*, 1. 132, (1963)
- [77] M.Tokunaga, T.Matsubara, *Prog.Theor.Phys.*, 35., 581, (1966)
- [78] R.Blinc, D.Hadzi, *Mol.Phys.*, Vol 1., 391., (1958)
- [79] D.V.Kapor, B.S.Tošić, *Phys.A* 103, 609., (1980)
- [80] V.I.Smirnov, *Kurs vysshej matematiki*, Tom IV, MIR, Moskva, (1957)
- [81] I.I.Privalov, *Vvedenie v teoriyu funkciij kompleksnogo peremennogo* Nauka, Moskva, (1977)