



**UNIVERSITATEA “ALEXANDRU IOAN CUZA” IAȘI
FACULTATEA DE FIZICĂ**

Rezumatul tezei de doctorat

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL SISTEMELOR DE
PARTICULE PARȚIAL ORDONATE PRIN
METODE OPTICE ȘI SPECTRALE**

Conducător științific:

Prof.univ.dr. Dana Ortansa Dorohoi

Doctorand:

Ciobanu Magdalena (căs. Postolache)

IAȘI, 2010

În atenția

.....

Vă facem cunoscut că în data de **18 decembrie 2010**, ora 9:00, în Amfiteatrul IV13, doamna **Ciobanu Magdalena (căs. Postolache)** va susține, în ședință publică, teza de doctorat:

“Contribuții la studiul sistemelor de particule parțial ordonate prin metode optice și spectrale”

în vederea obținerii titlului științific de doctor în domeniul fundamental **Științe Exacte**, domeniul **Fizică**.

Comisia de examinare a tezei:

Prof.univ.dr. Dumitru Luca

Președinte

Decanul Facultății de Fizică

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași

Prof.univ.dr. Dana Ortansa Dorohoi

Conducător Științific

Facultatea de Fizică

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași

Prof.univ.dr. Simion Aștilean

Referent

Facultatea de Fizică

Universitatea „Babeș Bolyai” Cluj Napoca

CP-I dr. Silvia Ioan

Referent

Institutul de Chimie Macromoleculară

„Petru Poni” Iași

Prof.univ.dr. Dorina Creangă

Referent

Facultatea de Fizică

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași

Vă invităm pe această cale să participați la ședința publică de susținere a tezei.

*Mulțumesc conducătorului științific, prof. univ. dr. Dana-Ortansa Dorohoi,
pentru suportul logistic, indicații și sprijinul moral
oferite pe parcursul programului de doctorat.*

*Mulțumesc comisiei de examinare a tezei pentru sprijinul și încrederea acordată
în calitate de referenți.*

CUPRINSUL TEZEI

Introducere	1
Partea I - Studiu de literatură	4
Cap.1. Stadiul actual al cercetărilor privind proprietățile sistemelor parțial ordonate ...	4
1.1. Descrierea noțiunii de sistem parțial ordonat și a relației de ordonare a moleculilor	4
1.2. Caracterizarea stării de parțială ordonare în lichide	5
1.2.1. Caracterizarea stării lichide	5
1.2.2. Forțe intermoleculare în lichide	10
1.2.3. Mișcarea termică în lichide	12
1.3. Caracterizarea stării de parțială ordonare în cristale lichide	14
1.3.1. Scurt istoric al descoperirii cristalelor lichide	14
1.3.2. Descrierea cristalelor lichide	16
1.3.3. Clasificarea cristalelor lichide	18
1.3.4. Structura cristalelor lichide	19
1.3.4.1. Structura cristalelor lichide termotrope	20
1.3.4.2. Structura cristalelor lichide liotrope	31
1.3.5. Proprietăți ale cristalelor lichide	33
1.3.5.1. Polimorfismul	33
1.3.5.2. Anizotropia și parametrul de ordonare al moleculelor.....	34
1.3.5.3. Birefrința optică	36
1.3.5.4. Puterea rotatorie la cristale lichide nematice	38
1.3.5.5. Reflexia selectivă	40
1.3.5.6. Efecte de ordonare la cristale lichide nematice	42
1.4. Bibliografie	46
Partea a II-a - Contribuții proprii privind studiul ordonării parțiale în medii condensate	49
Cap.2. Determinarea birefrinței cristalelor lichide liotrope folosind spectrul canelat	49
2.1. Introducere	49
2.2. Determinarea birefrinței din spectrul canelat folosind maxime și minime consecutive	52

2.3. Determinarea birefringenței din spectrul canelat folosind două minime și maximumul dintre ele	58
2.4. Calculul erorilor pentru determinarea birefringenței	66
2.5. Efectul unui câmp electrostatic extern asupra gradului de ordonare al unui cristal lichid liotrop (PPMAECOBA în TCM)	69
2.6. Simularea spectrului canelat pentru un strat anizotrop de acid poli(fenil)metacrilic PPMAECOBA în tetraclorură de metan (TCM)	74
2.7. Efectul câmpului electrostatic extern asupra unui cristal lichid liotrop	82
2.8. Bibliografie	89
Cap.3. Parțiala ordonare în medii lichide	92
3.1. Structura, stabilitatea și aplicabilitatea ilidelor	92
3.2. Modelul soluțiilor cu trei componente	95
3.3. Caracterizarea sferelor de solvatare ale unor molecule dipolare spectral active în solvenți binari	101
3.4. Descrierea gradului de ordonare al foliilor de alcool polivinilic printr-o metodă spectrală	114
3.5. Bibliografie	124
Concluzii generale	126
ANEXA - Metode de obținere și analiză a radiațiilor total polarizate	128
A.1. Polarizarea luminii la unghi Brewster	128
A.2. Polarizarea luminii prin dicroism	131
A.3. Tratarea matricială a luminii polarizate	132
A.4. Studiul polarizării luminii prin simulare pe calculator. Polarizarea luminii prin reflexie	141
A.5. Schimbarea stării de polarizare a radiațiilor optice vizibile în procesul de propagare prin straturi anizotrope	151
A.6. Bibliografie	156
Lista de lucrări publicate	158

Introducere

Lucrarea este organizată pe două părți și prezintă aspecte teoretice și practice care sunt rezultatul studiilor bibliografice, completate cu cercetări, experimente, explicații proprii, atât la nivel general cât și la nivel de detaliu. Noțiunile teoretice discutate sunt apoi susținute prin aplicații practice concrete.

Tematica urmărită se bazează pe studiul sistemelor parțial ordonate, evidențiind relația de ordine existentă între moleculele sistemelor studiate, interacțiunile dintre molecule, modul de aranjare al moleculelor în diferite situații și distanța pe care relația de ordine poate fi pusă în evidență.

Prima parte, formată din **capitolul 1** al lucrării se ocupă de stadiul actual al cercetărilor privind proprietățile sistemelor parțial ordonate și debutează, în primul subcapitol, cu o descriere a acestor sisteme urmărind ordinea structurală tridimensională și parțială la lichide și cristale lichide. Este caracterizată starea lichidă, având în vedere gradul de ordonare spațială (pozițională și orientatională) a moleculelor, s-a arătat că intensitatea forțelor intermoleculare variază cu distanța dintre sistemele atomice, forțele fiind de atracție, de repulsie și de transfer de sarcină.

Partea a II-a prezintă contribuții proprii privind studiul ordonării parțiale în medii condensate.

Capitolul 2 al lucrării este dedicat determinării birefringenței la un cristal lichid liotrop folosind spectrul canelat și studiului influenței câmpurilor electrice externe și a temperaturii asupra acesteia.

Având la baza experimentele lui Tsvetkov și colab., s-au făcut măsurători folosind o celulă de tip sandwich în care s-a introdus cristalul lichid. S-a aplicat acestei celule, un câmp electric extern, perpendicular pe direcția de propagare a luminii. Stratul anizotrop format a fost introdus între polarizorii în cruce într-o astfel de poziție încât axa optică face un unghi de 45° cu direcția de transmisie a polarizorilor. Spectrul canelat al PPMAECOB A în TCM a fost înregistrat într-un câmp electrostatic și într-un câmp electric alternativ care acționează perpendicular pe direcția de propagare a luminii.

Experimentele lui Tsvetkov și cele descrise mai sus evidențiază o descreștere a gradului de ordonare a lanțurilor laterale ale polimerului într-un câmp electric alternativ exterior de frecvență ridicată, fenomen explicabil prin vâscozitatea ridicată a mediului.

Echilibrul dintre fazele ordonată și dezordonată din cristalele lichide liotrope este influențat de temperatură. Valorile temperaturii de tranziție care influențează gradul de ordonare al cristalului lichid de PPMAECOB A în TCM au fost determinate în absența și în

prezența unui câmp electrostatic extern de $7,14 \cdot 10^4 \text{V/m}$. Influența temperaturii asupra gradului de ordine este relevantă de liniile din spectrul de vibrație ale CH_2 din infraroșu, din domeniul $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ ale spectrelor FTIR (Transformata Fourier în infraroșu). Temperatura poate să dezorganizeze stratul de cristal lichid în absența câmpului electrostatic, iar în prezența câmpului electric extern temperatura tranziției principale de fază crește. Câmpul electrostatic extern exercită o acțiune suplimentară de ordonare prin interacțiuni cu catenele laterale dipolare ale polimerului.

Măsurătorile au evidențiat o creștere a gradului de ordonare a cristalului lichid liotrop PPMAECOBA în TCM în prezența câmpului electrostatic extern.

Apoi s-a prezentat simularea spectrului canelat pentru un strat anizotropic de acid poli(fenil)metacrilic PPMAECOBA) în tetraclorură de metan (TCM) folosind o reprezentare 3-D în Matlab. Metoda propusă permite stabilirea compoziției spectrale pentru o grosime dată a stratului anizotropic. De asemenea, poate fi determinată grosimea stratului de cristal lichid pentru care se obțin canale sau maxime ale radiației monocromatice.

În **capitolul 3** a fost studiată parțiala ordonare în soluții lichide, discutându-se despre structura, stabilitatea și aplicabilitatea ilidelor folosite în diferiți solvenți pentru a induce o creștere a gradului de ordonare. S-a determinat experimental diferența energiilor de interacțiune dintre perechile de molecule formate dintr-o moleculă spectral activă și una de solvent activ, respectiv molecula spectral activă și solventul inactiv în soluții ternare, pentru diferite tipuri de molecule spectral active și tipuri diferite de solvenți activi și inactivi.

Drept molecule spectral active s-au folosit compuși zwitterionici.

Ordonarea parțială a mai fost pusă în evidență și în cazul foliilor de polivinil, printr-o metodă spectrală. S-a constatat că la foliile colorate prin introducerea ilidelor cicloimonium, gradul de ordonare crește, lanțurile laterale ale polimerului se orientează în prezența acestor ilide, fapt demonstrat prin măsurarea birefringenței, a dicroismului și a gradului de ordonare funcție de gradul de etirare al foliilor vopsite.

Anexa lucrării conține o serie de rezultate obținute în urma studiului unor *metode de obținere și de analiză a radiațiilor total polarizate*.

Este prezentată tratarea matricială a luminii polarizate, în care starea de polarizare a luminii este complet determinată de amplitudinile relative și de fazele acestor componente. De asemenea, se prezintă polarizarea luminii prin reflexie, în cazul incidenței brewsteriene din punct de vedere teoretic, apoi cu ajutorul unui program, scris în limbaj C, denumit POLAR, se simulează cu ajutorul calculatorului comportarea luminii polarizate prin reflexie.

Partea I - Studiu de literatură

Cap. 1. Stadiul actual al cercetărilor privind proprietățile sistemelor parțial ordonate

1.1. Descrierea noțiunii de sistem parțial ordonat și a relației de ordonare a moleculelor

O serie întreagă de experiențe efectuate cu corpuri aflate în diverse stări de agregare au pus în evidență faptul că moleculele oricărui corp, indiferent de starea de agregare, se află într-o mișcare de agitație permanentă, dezordonată, numită *agitație termică*. Ceea ce diferă însă de la o stare la alta este **relația de ordine** existentă între moleculele corpului și distanța pe care aceasta poate fi pusă în evidență [1].

Ordinea în lichide este o **ordine locală**, intermediară între cea a solidelor și a gazelor. Din punct de vedere structural, putem considera lichidul ca având niște centre locale, în jurul cărora se așează ordonat particule pe distanța a câteva raze moleculare, centre care au o mișcare de translație. Ordinea translațională se strică și se reface în mod continuu, ca și când centrul de ordine ar difuza în interiorul lichidului [2],[3].

Toate aceste substanțe caracterizate de o **ordine structurală parțială**, așa cum sunt lichidele și cristalele lichide, vor fi referite în continuare cu numele generic de **sisteme parțial ordonate**, iar modelele și proprietățile lor fizico-chimice constituie obiectul de studiu al capitolelor care urmează [6].

1.2. Caracterizarea stării de parțială ordonare în lichide

Pentru descrierea stării lichide se pot lua în calitate de parametri de comparație următoarele mărimi fizice: densitatea, volumul molar, căldurile specifice la volum constant, coeficienții de difuzie, coeficienții de compresibilitate, tipurile de interacțiuni.

În lichide apar fenomene de *tensiune superficială*. Substanțele tensioactive pot fi *ordonate* conform legii lui Traube [7], care arată că tensioactivitatea unei substanțe este cu atât mai pronunțată cu cât această substanță conține mai multe grupări hidrofobe.

Studiul stării lichide a fundamentat teoria roiurilor cu care se explică structura și proprietățile lichidelor [4]. În lichide se produc orientări și asocieri ale particulelor, constituindu-se în unități structurale denumite microroiuri sau grupe cibotactice.

Forțele intermoleculare în lichide sunt cauzate de interacțiunile dintre sarcinile electrice ale sistemelor atomice. Ele sunt deosebit de puternice în mediile condensate - lichide și solide - și se diminuează odată cu trecerea la gazele reale. Intensitatea forțelor

intermoleculare variază cu distanța care separă sistemele atomice, scăzând odată cu creșterea distanței. Forțele intermoleculare sunt *de atracție*, *de repulsie* și cu *transfer de sarcină*.

Experimentele de împrăștiere a radiațiilor X pe probe lichide au evidențiat existența unor regiuni de “*ordine locală*” în lichide, regiuni caracterizate prin dispunere ordonată a particulelor pe distanțe de ordinul de mărime al diametrelor sistemelor atomice.

Structurile locale ordonate sunt stabile în intervale de timp foarte mici, după care ordinea se strică, apar noi centre de ordine, în jurul cărora se dispun ordonat particulele componente ale lichidului.

1.3. Caracterizarea stării de parțială ordonare în cristale lichide

Lichidele anizotrope se caracterizează printr-o ordine moleculară care poate fi translațională, rotațională sau trans-rotațională. Ordinea translațională este condiționată de forma nesferică sau alungită a moleculelor care alcătuiesc mezofaza. Structura moleculară constituie un criteriu de bază în categorisirea mezofazelor ca lichide anizotrope sau cristale lichide.

Trăsătura caracteristică a cristalelor lichide este prezența ordinii orientatională la distanță în aranjarea moleculelor constituente și uneori pozițională - care poate fi unidimensională, bidimensională sau tridimensională

Marea majoritate a cristalelor lichide au molecule în formă de baghetă și, datorită formei lor, în cazul unui material trebuie luate în considerare două tipuri de ordonare:

- Ordonarea de poziție – asemenea celei caracteristice stării solide în care atomii, ionii sau moleculele nu se pot mișca liber, singurele lor mișcări fiind vibrațiile termice în jurul unei poziții de echilibru [5].;
- Ordonarea orientatională - depinde de forma moleculelor și arată dacă, în cea mai mare parte, acestea sunt îndreptate în aceeași direcție sau nu.

Cristalele lichide (CL) sunt formate din molecule a căror distribuție spațială nu este complet determinată de pozițiile centrelor lor de inerție; pe lângă *ordinea de translație*, un rol important îl are *ordinea de orientare*. În timp ce ordinea de translație poate fi independentă de forma moleculelor, ordinea de orientare depinde de aceasta .

Substanțele care trec în faza de cristal lichid prin modificarea temperaturii sunt cristalele lichide termotrope (CLT), iar cele care trec în faza de cristal lichid prin modificarea concentrației lor în soluție sunt cristalele lichide liotrope (CLL). Cristalele lichide termotrope sunt importante din punct de vedere al cercetărilor fundamentale și al aplicațiilor tehnologice, iar cristalele lichide liotrope joacă un rol important în sistemele biologice și în țesutul viu [6].

Partea a II-a

Contribuții proprii privind studiul ordonării parțiale în medii condensate

Cap.2. Determinarea birefrinței cristalelor lichide liotrope folosind spectrul canelat

2.1. Introducere

În literatura de specialitate au fost prezentate o serie de metode pentru determinarea birefrinței [11]. Birefrința unui strat anizotrop poate fi exprimată prin relația:

$$\Delta n(\lambda) = n_{\perp}(\lambda) - n_{\parallel}(\lambda) \quad (2.1)$$

unde $n_{\perp}(\lambda)$ și $n_{\parallel}(\lambda)$ sunt indicii de refracție ai stratului pentru o radiație plan polarizată cu câmpul electric perpendicular, respectiv paralel la axa optică.

Valorile birefrinței pot fi determinate cu ajutorul unui microscop polarizant cu compensator sau cu un spectofotometru echipat cu un dispozitiv pentru obținerea unui spectru canelat.

Un spectru canelat poate fi obținut cu un dispozitiv optic format din doi polarizori în cruce și un strat subțire anizotrop introdus între ele, orientat cu axa optică la 45° față de direcția de transmisie a polarizorilor [12]. În plus, pentru a determina birefrința a fost utilizat un microscop polarizant cu sistem de compensare.

În continuare se prezintă un studiu asupra birefrinței unui cristal lichid liotrop, un amestec de ester poli-(fenil-metacrilic) al acidului cetiloxibenzoic (PPMAECOBA) în tetraclorură de metan (TCM) (fig.2.1), preparat la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași, la 296 K, prin metoda spectrală [13]. Masa moleculară a PPMAECOBA a fost determinată prin utilizarea fluxului de birefrință și anizotropia optică moleculelor.

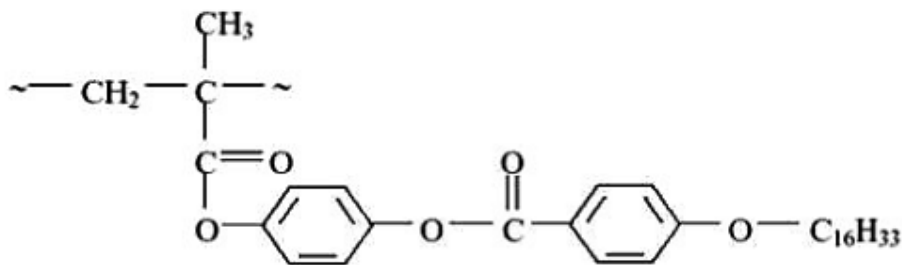


Fig.2.1. PPMAECOBA formula structurală

Metoda folosită în cadrul acestui studiu presupune determinarea numerelor de undă pentru care se înregistrează maxime și minime în spectrul său canelat. Prin această metodă s-a

studiat și dependența birefrinței optice de caracteristicile câmpului electric aplicat. Pentru a putea calcula birefrința cristalului lichid pentru fiecare număr de undă din domeniul vizibil au fost deduse relații polinomiale folosind un program de regresie multiplă.

Structura de cristal lichid al soluțiilor de PPMAECOBA într-un solvent slab cum ar fi TCM a fost explicată prin interacțiunile lanțurilor laterale care conțin grupuri capabile să formeze starea mezomorfă (fig.2.2). Așa cum s-a arătat, atunci când lanțul principal este înfășurat într-un solvent slab termodinamic, gradul de orientare intramoleculară în lanțurile laterale crește ca rezultat al micșorării interacțiunii polimer – solvent în concurență cu interacțiunea dintre lanțurile laterale din interiorul moleculelor de polimer [14].

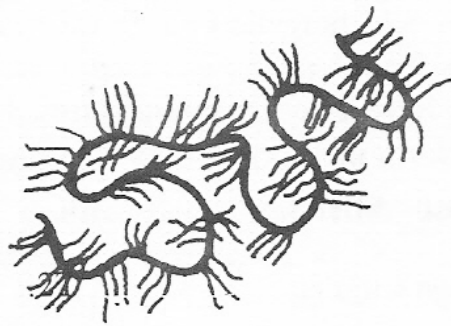


Fig.2.2. Ordonarea dipolară a lanțurilor laterale ale PPMAECOBA în TCM

Problema lanțurilor principale și a celor laterale a polimerilor de cristal lichid atrage numeroase cercetări. Apărând într-un domeniu bine definit de temperatură și concentrație, faza mezomorfă se caracterizează printr-o ordine de orientare într-un domeniu larg chiar dacă nu are o ordine pozițională într-un domeniu la fel de larg. Sistemul format din PPMAECOBA în TCM este un cristal lichid liotrop cu axele de simetrie de-a lungul direcțiilor lanțurilor lungi. Fiind un solvent slab termodinamic, TCM dizolvă numai lanțurile laterale lungi ale polimerului, care devin ordonate printr-un efect dipolar, lanțurile principale ale polimerului păstrându-și forma de inel [15]. Având două inele de fenil, lanțurile laterale lungi determină o fază cristalină lichidă liotropă în PPMAECOBA și TCM printr-o ordonare dipolară a componentelor longitudinale a momentelor dipolare ale lanțurilor laterale.

Apar interacțiuni ale lanțurilor laterale nu numai ale aceleiași molecule, ci și ale unor molecule diferite, determinând o structură supramoleculară în solvenți slab termodinamic. Lanțurile principale ale polimerului pot să nu fie ordonate. În câmpul electric extern, acționând paralel cu direcțiile lanțurilor laterale lungi, ele determină o ordonare suplimentară în lanțurile laterale ale moleculelor. Într-un câmp electric alternativ, gradul de ordonare scade datorită

vâscozității soluției de polimer, care determină un timp de relaxare în ordonarea indusă de interacțiunile intermoleculare [15].

TCM fiind un solvent slab termodinamic nu dizolvă polimerul și lanțurile laterale polare devin orientate printr-un efect dipolar. Grosimea stratului a fost determinată de grosimea celulei care conține soluția anizotropă de PPMACOBA. Geometria celulei utilizate este prezentată în fig.2.3.

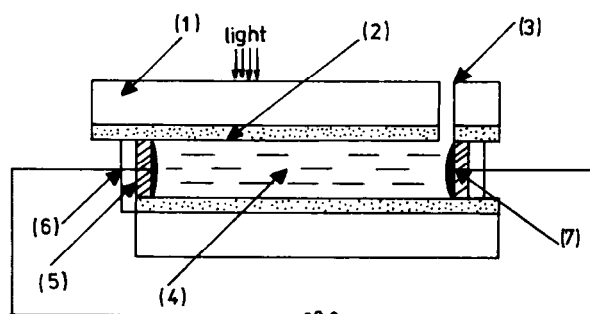


Fig.2.3. Structura celulei sandwich

O astfel de celulă de tip sandwich este formată dintr-un vas de sticlă (1), un strat transparent conductor (2), un orificiu de umplere (3), cristalul lichid (4), un strat de orientare moleculară (5), distanțori (6,7).

Tsvetov și colab. [16], [17] au indicat existența unei acțiuni de ordonare a câmpului electric extern în lanțurile laterale dipolare ale macromoleculelor.

Birefrința determinată pe cale experimentală pentru un strat de o anumită grosime din cristalul lichid liotrop studiat, cu o masă moleculară de 10^7 , plasat într-un câmp electric extern este în concordanță cu datele obținute pe cale teoretică. Valorile cele mai mari ale birefrinței au fost determinate în câmp electrostatic.

2.3. Determinarea birefrinței din spectrul canelat folosind două minime și maximul dintre ele

Un dispozitiv cu un strat anizotrop amplasat în calea fascicului de referință între polarizorii așezați în cruce e caracterizat de un factor de transmisie:

$$T = \frac{1}{2}(1 - \cos 2 \cdot \pi \cdot \bar{\nu} \cdot \Delta n \cdot L), \quad (2.2)$$

dependent de drumul optic $\Delta n L$ și numărul de undă $\bar{\nu}$ al luminii.

În cazul utilizării unui fascicul de lumină echienergetic incident pe dispozitiv, valorile factorului de transmisie sunt direct și indirect dependente de numărul de undă al componentelor luminii și poate varia între 0 și 1 [13].

Conform ecuației (2.2), densitatea de flux este o funcție continuă de numerele de undă ale luminii. Valorile diferenței de fază vor determina valorile maxime, minime și intermediare ale densității fluxului de lumină emergent. Ecuația (2.2), care determină apariția canelurilor, a fost verificată experimental pentru spectrul vizibil pentru care au fost disponibili polarizorii, dar este adevărată și pentru UV și IR.

Ecuația (2.2) a fost stabilită pentru situația în care dispozitivul are polarizorii în cruce. Un spectru canelat poate fi obținut și cu polarizorii având direcții de transmisie paralele, dar în acest caz se obține un spectru complementar celui obținut cu polarizorii în cruce [13].

Birefrința Δn a unui strat anizotropic poate varia de la un canel la altul (fig.2.4). Fie ε variația birefrinței de la un maxim la un minim vecin. Pentru a determina birefrința Δn , dispersia ei ε și numărul canelului, k , se pot utiliza trei ecuații care reprezintă condiția de apariție a două caneluri consecutive și a maximumului dintre ele.

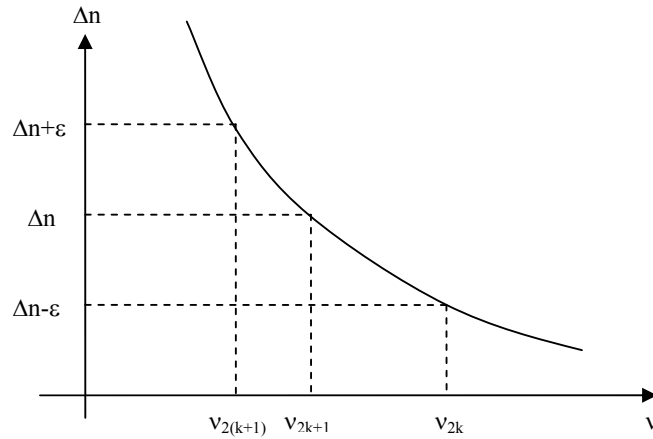


Fig.2.4. Dependența birefrinței de numărul de undă

$$\begin{aligned}
 2\pi\bar{\nu}_{2k}(\Delta n - \varepsilon)L &= 2k\pi \\
 2\pi\bar{\nu}_{2k+1}\Delta n \cdot L &= (2k + 1)\pi \\
 2\pi\bar{\nu}_{2(k+1)}(\Delta n + \varepsilon)L &= 2(k + 1)\pi
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Rezolvând sistemul de ecuații (2.3), rezultă

$$\Delta n = \frac{\bar{\nu}_{2(k+1)} - \bar{\nu}_{2k}}{2 \cdot L \cdot [\bar{\nu}_{2(k+1)}(\bar{\nu}_{2k+1} - \bar{\nu}_{2k}) - \bar{\nu}_{2k}(\bar{\nu}_{2(k+1)} - \bar{\nu}_{2k+1})]}
 \tag{2.4}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2\bar{v}_{2k}L} \left[1 - \frac{(\bar{v}_{2(k+1)} - \bar{v}_{2k})(\bar{v}_{2k+1} - \bar{v}_{2k})}{\bar{v}_{2(k+1)}(\bar{v}_{2k+1} - \bar{v}_{2k}) - \bar{v}_{2k}(\bar{v}_{2(k+1)} - \bar{v}_{2k+1})} \right] \quad (2.5)$$

$$k = \frac{\bar{v}_{2k+1}(\bar{v}_{2(k+1)} - \bar{v}_{2k})}{2[\bar{v}_{2(k+1)}(\bar{v}_{2k+1} - \bar{v}_{2k}) - \bar{v}_{2k}(\bar{v}_{2(k+1)} - \bar{v}_{2k+1})]} - \frac{1}{2} \quad (2.6)$$

Din relațiile (2.4)-(2.6) se poate determina birefrința și dispersia ei dacă se cunoaște grosimea L a stratului anizotrop și numerele de undă ale minimului și maximului consecutive pentru cel puțin trei astfel de valori. Din aceste ecuații rezultă că erorile spectrale în determinarea numărului de undă al canalelor influențează precizia de determinare a birefrinței Δn .

Spectrul canelat obținut într-un câmp electrostatic este arătat în fig.2.5, iar cele obținute în câmp electric alternativ cu frecvențele de 50Hz, 100Hz, 200Hz sunt arătate în fig.2.6.

Numerele de undă din spectrele canelate sunt listate în tab.2.1 pentru câmpul electrostatic și în tab.2.2a,b,c pentru câmpul electric alternativ cu frecvențele 50Hz, 100Hz, 200Hz. Valorile obținute folosind relațiile (2.4) –(2.6) pentru canelul de ordinul k , birefrința Δn și dispersia acestuia ε sunt listate în coloanele 2-5 ale tab.2.1 și tab.2.2a,b,c.

Nr.crt.	$\bar{v}(cm^{-1})$	k	Δn	ε	$[k]$	Δn_c
1	30310				10	0,2357
2	29060					0,2335
3	27780	8,53	0,2219	0,0026	9	0,2314
4	26530					0,2289
5	25250	7,89	0,2261	0,0027	8	0,2263
6	24000					0,2232
7	22710	6,78	0,2168	0,0034	7	0,2202
8	21480					0,2161
9	20200	5,88	0,2123	0,0042	6	0,2122
10	19310					0,2034
11	18350	5,33	0,2159	0,0082	5	0,1946
12	17550					0,1832
13	16650	4,17	0,1900	0,0112	4	0,1716

Tab.2.1. Numerele de undă ale canelurilor și ale maximelor corespunzătoare determinate experimental, în câmp electrostatic

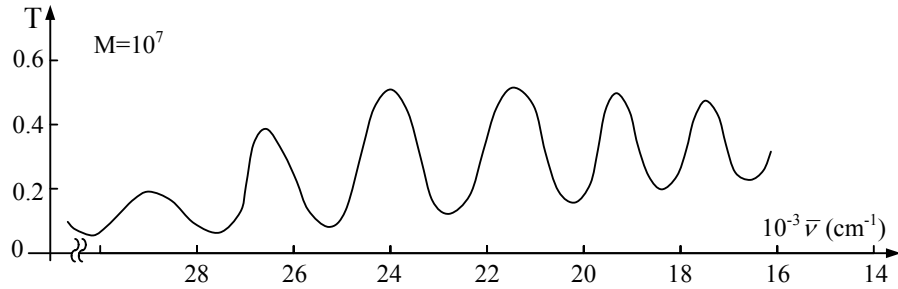


Fig.2.5. Spectrul canelat al unui strat anizotrop de PPMAECOBA în TCM amplasat între polarizorii în cruce, într-un câmp electrostatic de 1.5V/m, $L = 14\mu\text{m}$.

Nr. crt.	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	k	Δn	ε	$[k]$	Δn_c
1*	29810					0,2276
2	28850				9	0,2228
3*	27900					0,2176
4	26900	7,75	0,2114	0,0054	8	0,2124
5*	26040					0,2057
6	25100	6,87	0,2022	0,0067	7	0,1992
7*	23830					0,1948
8	22500	5,94	0,1931	0,0044	6	0,1905
9*	21130					0,1859
10	19700	5,20	0,1928	0,0043	5	0,1813
11*	18500					0,1737
12	17200	4,15	0,1796	0,0072	4	0,1661
13*	16250					0,1538
14	15150	3,17	0,1617	0,0118	3	0,1414
15*	14100					0,1266

Tabelul 2.2a. Numerele de undă ale canelurilor și ale maximelor corespunzătoare determinate experimental, în câmp electric alternativ, la 50Hz

Nr. crt.	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	k	Δn	ε	$[k]$	Δn_c
1*	29650					0.2048
2	28850				8	0.1981
3*	27950					0.1917
4	26990	7.17	0.1951	0.0063	7	0.1853
5*	25980					0.1787
6	24900	5.18	0.1562	0.0075	6	0.1721
7*	23700					0.1658
8	22400	4.89	0.1626	0.0065	5	0.1594
9*	21070					0.1526
10	19600	3.80	0.1457	0.0073	4	0.1458
11*	18500					0.1351
12	17220	3.08	0.1383	0.0105	3	0.1244
13*	16300					0.1096
14	15100	2.05	0.1118	0.015	2	0.0946
15*	14400					0.0744

Tabelul 2.2b. Numerele de undă ale canelurilor și ale maximelor corespunzătoare determinate experimental, în câmp electric alternativ, la 100Hz

Nr.crt.	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	k	Δn	ε	$[k]$	Δn_c
1*	29000					0.1355
2	27590				5	0.1294
3*	26320					0.1227
4	24900	4.18	0.1271	0.0071	4	0.1147
5*	23450					0.1066
6	21800	3.33	0.1168	0.0075	3	0.0983
7*	20600					0.0867
8	19100	2.34	0.0990	0.0110	2	0.0748
9*	17850					0.0600
10	16140	1.62	0.0847	0.0132	1	0.0443
11*	14750					0.0242

Tabelul 2.2c. Numerele de undă ale canelurilor și ale maximelor corespunzătoare determinate experimental, în câmp electric alternativ, la 200Hz

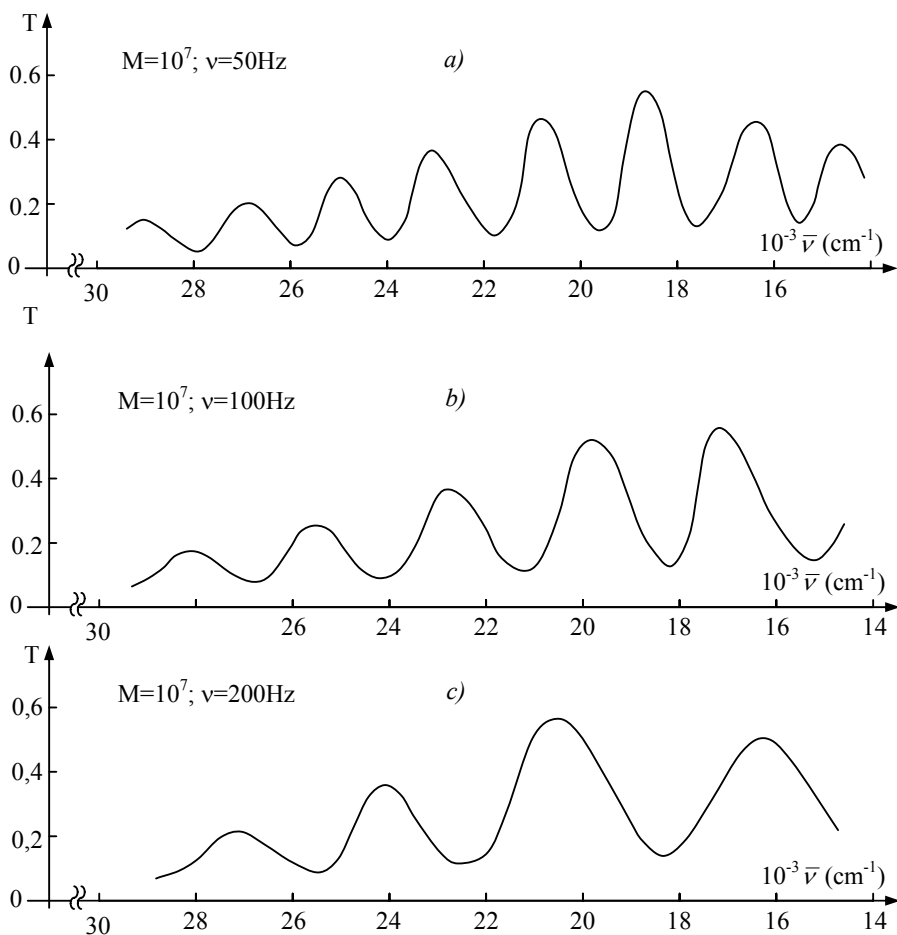


Fig.2.6. Spectrul canelat al unui strat anizotrop de PPMAECOBA în TCM amplasat între polarizorii în cruce, într-un câmp electric alternativ de 1.5V/m, la 50Hz (a), 100Hz (b), 200Hz (c); $L = 14\mu\text{m}$.

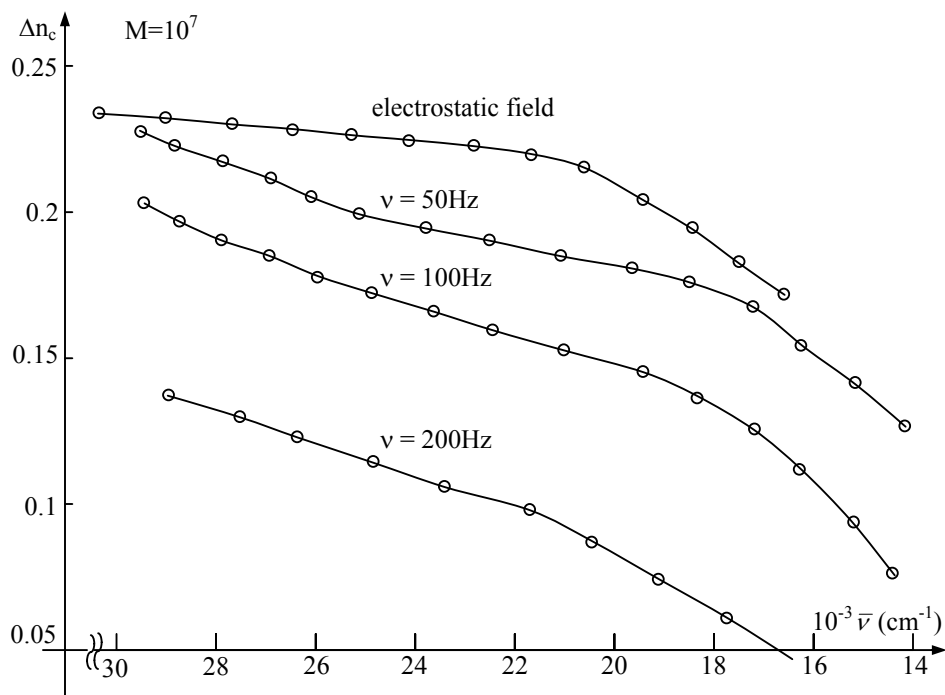


Fig. 2.7. Birefrința Δn_c vs. numerele de undă $\bar{\nu}$ pentru un câmp electrostatic și câmpuri electrice alternative cu frecvențele de 50Hz, 100Hz și 200Hz

Întrucât diferența de fază variază cu 2π de la un canal la altul, ordinea canalelor trebuie să fie estimată prin partea întreagă a lui k [13].

Din partea întreagă a lui k , valorile birefrinței pentru PPMAECOBA în TCM au fost calculate după cum urmează:

$$\Delta n_c = \frac{[k]}{\bar{\nu}L} \quad \text{pentru minime} \quad (2.7)$$

$$\Delta n_c = \frac{[k] + 0.5}{\bar{\nu}L} \quad \text{pentru maxime} \quad (2.8)$$

Dependența birefrinței PPMAECOBA în TCM de numerele de undă ale radiației luminoase este arătată în fig.2.7 [13].

Analizând datele din tab.2.1 și tab.2.2a,b,c și fig.2.7 rezultă următoarele:

1. Valoarea maximă a birefrinței PPMAECOBA în TCM este obținută pentru un câmp electrostatic ce acționează perpendicular pe direcția de propagare a luminii.
2. Micșorarea valorii corespunzătoare a birefrinței Δn într-un câmp electric alternativ indică o vâscozitate ridicată a lanțurilor laterale ale polimerului.

3. O micșorare a birefrinței apare odată cu creșterea frecvenței câmpului electric alternativ.
4. În domeniul vizibil, birefrința descrește odată cu creșterea numerelor de undă ale radiației luminoase. Viteza de descreștere este mai mare în domeniul spectral 20000 – 15000 cm^{-1} în comparație cu domeniul spectral 30000 – 20000 cm^{-1} [13].

Experimentele lui Tsvetkov și cele descrise mai sus evidențiază o descreștere a gradului de ordonare a lanțurilor laterale ale polimerului într-un câmp electric alternativ exterior de frecvență ridicată, fenomen explicabil prin vâscozitatea ridicată a mediului [16],[17].

2.5. Efectul unui câmp electrostatic extern asupra gradului de ordonare al unui cristal lichid liotrop (PPMAECOBA în TCM)

Câmpul electrostatic extern care acționează asupra unui strat de lichid produce, prin interacțiuni bipolare, ordinea orientatională în catenele laterale din PPMAECOBA, așa cum s-a arătat în [9]. PPMAECOBA în TCM este un polimer cu catene moleculare laterale cu proprietăți de cristal lichid liotrop, pentru o concentrație a polimerului în TCM de aproximativ 10^{-2}g/cm^3 [18].

Echilibrul dintre fazele ordonată și dezordonată din cristalele lichide liotrope este influențat de temperatură. PPMAECOBA este un polimer amorf, în TCM fiind orientate numai catenele laterale lungi paralele între ele. Câmpul electrostatic extern menține catenele laterale ordonate, mărinđ temperatura tranziției principale de fază a cristalului lichid.

Valorile temperaturii de tranziție care influențează gradul de ordonare al cristalului lichid de PPMAECOBA în TCM au fost determinate în absența și în prezența unui câmp electrostatic extern de $7,14 \cdot 10^4 \text{V/m}$ [18].

În absența câmpului electrostatic extern, temperatura tranziției principale de fază este de aproximativ $44,5^\circ\text{C}$. La această temperatură, mișcarea termică devine mai energică decât interacțiunile colective de orientare dintre catenele laterale ale polimerului, iar gradul de ordonare al cristalului lichid scade. Mișcarea termică poate să dezorganizeze catenele laterale lungi aliniat de către interacțiunile colective. Gradul de ordonare este influențat și de impurități.

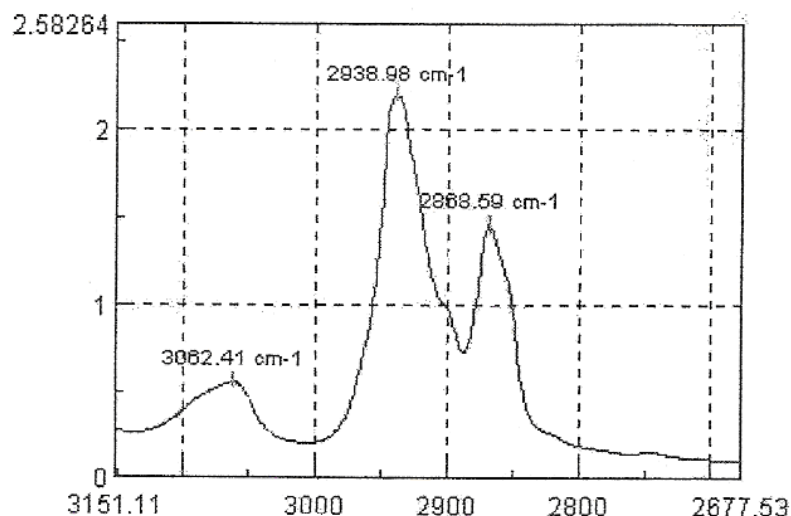


Fig.2.8. Spectrul FTIR cu benzile de vibrație ale catenelor de PPMAECOBA

Cristalul lichid este ținut într-o celulă specială de CaCl_2 , descrisă în paragraful 2.2 (fig 2.4), care poate fi încălzită până la 70°C . Influența temperaturii asupra gradului de ordine este relevantă de liniile din spectrul de vibrație ale CH_2 din infraroșu, din domeniul $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ale spectrelor FTIR (Transformata Fourier în infraroșu). Stratul de cristal lichid anizotrop are o anizotropie intrinsecă, indusă de interacțiunile de orientare colective, precum și de orientarea suplimentară determinată de stratul de lecitină.

Spectrul FTIR a fost înregistrat cu spectrofotometrul FTIR BOMEM BM157. A fost utilizat un controler de temperatură de tipul Unicam Specac Temperature Controller. Spectrul FTIR a fost mediat pe 100 de scanări. Influența solventului a fost eliminată prin scăderea spectrului său din spectrul FTIR al cristalului lichid [9].

Benzile pentru modurile de vibrație simetric și asimetric ale grupărilor CH_2 din catenele laterale lungi de alchil au fost considerate ca fiind indicatori ai gradului de ordonare din cristalul lichid.

Înregistrările au fost făcute în absența și în prezența unui câmp electrostatic extern de aproximativ $7,14 \cdot 10^4 \text{V/m}$. Spectrele au fost înregistrate la diferite temperaturi crescătoare, începând cu $26,5^\circ\text{C}$, fiind prezentate în tab.2.3.

A fost cercetat intervalul spectral $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ din domeniul $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ pentru diferite valori ale temperaturii. Valorile cu indice 0 sunt cele inițiale, după cum urmează: $\nu_0^s = 2868,6\text{ cm}^{-1}$; $\nu_0^{as} = 2938,9\text{ cm}^{-1}$ (fig.2.8).

Prin creșterea temperaturii a fost evidențiată o creștere a numerelor de undă pentru benzile corespunzătoare vibrațiilor simetrice și asimetrice ale grupărilor CH_2 .

t [°C]	Câmp electric extern ($7,14 \cdot 10^4$ V/m)			
	absent	prezent	absent	prezent
	Δv (simetric CH ₂)		Δv (asimetric CH ₂)	
26,5	0,000	0,037	0,000	0,000
27,5	0,096	0,099	0,000	0,096
29,5	0,115	0,099	0,000	0,096
31,5	0,115	0,099	0,127	0,206
33,5	0,097	0,111	0,127	0,206
35,5	0,230	0,111	0,127	0,220
37,5	0,230	0,111	0,235	0,220
40,5	0,326	0,111	0,344	0,330
42,5	0,749	0,420	0,977	0,536
43,5	1,344	0,617	1,574	0,839
45,5	3,571	1,506	3,185	1,747
47,5	4,378	2,493	4,922	3,260
50,5	4,685	3,690	6,479	4,470
53,5	4,685	3,801	6,615	4,690
57,5	4,800	3,925	6,786	4,800
61,5	4,781	3,930	6,786	4,800

Tab.2.3. Dependența benzilor de vibrație simetrice și asimetrice de temperatură, în absența și în prezența unui câmp electrostatic de $7,14 \cdot 10^4$ V/m

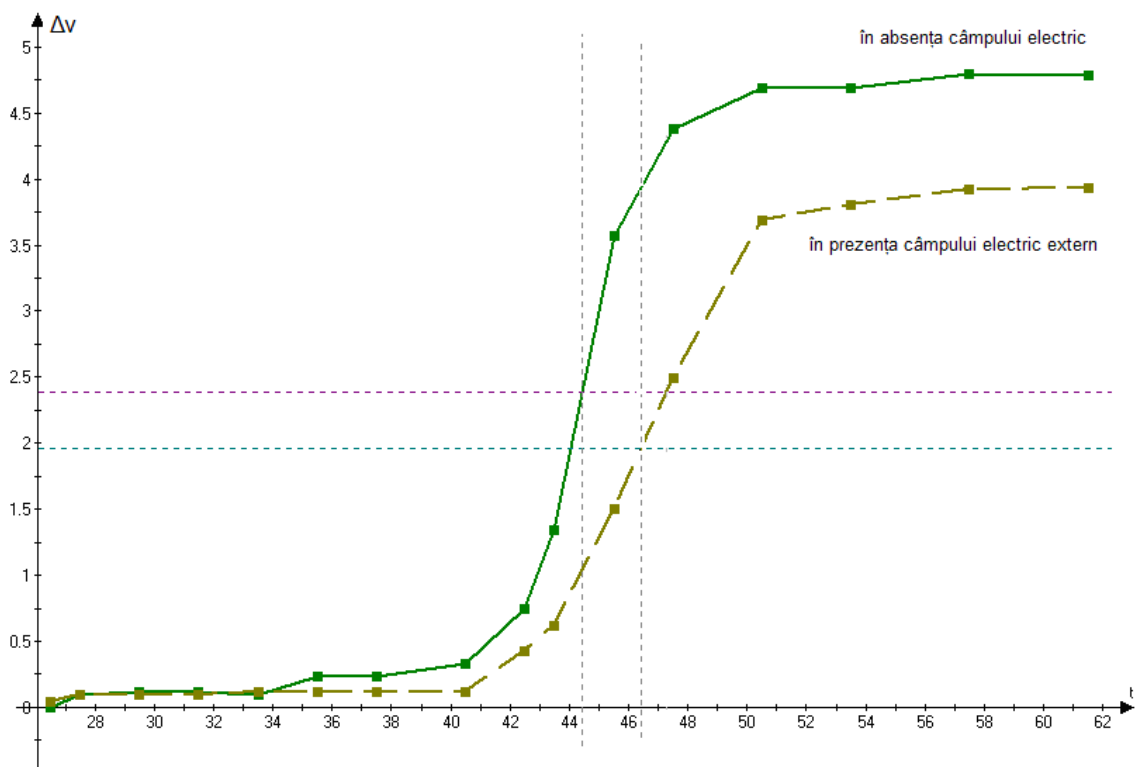


Fig.2.9. Saltul spectral pentru benzile de vibrație simetrice ale CH₂ în raport cu temperatura, în absența și în prezența câmpului electric extern

Dependența de intervalul de temperatură a numerelor de undă ale benzilor de vibrație simetrică ale lanțurilor de alchil CH_2 ale PPMAECOBA în absența și în prezența câmpului electrostatic extern sunt prezentate în fig.2.9.

Schimbările bruște ale valorilor numerelor de undă dovedesc schimbări în gradul de ordonare a catenelor laterale ale polimerului, indicând tranziția principală de la faza mai ordonată la cea dezordonată [19].

Tranziția principală de fază este foarte rapidă. Temperatura tranziției principale de fază ar putea fi definită de temperatura la care numărul subsistemelor ordonate este egal cu numărul celor dezordonate.

Temperatura tranziției principale de fază în cele două cazuri considerate poate fi determinată cu precizie la mijlocul distanței dintre cele două porțiuni orizontale ale curbelor $\Delta \nu(t)$ din graficele din fig.2.9.

Când este aplicat un câmp electrostatic extern de $7,14 \cdot 10^4 \text{V/m}$, gradul de ordonare al catenelor crește și temperatura tranziției principale crește de la $44,5^\circ\text{C}$ la circa $46,5^\circ\text{C}$, așa cum se observă din fig.2.9.

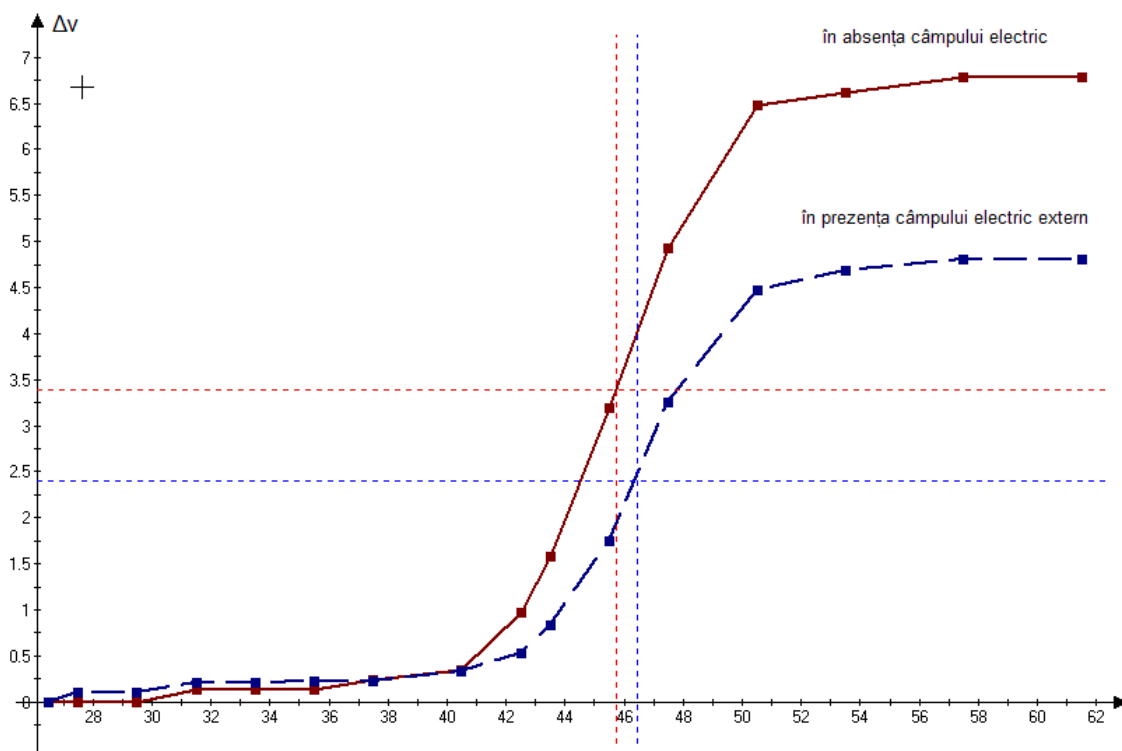


Fig.2.10. Saltul spectral pentru benzile de vibrație asimetrice ale CH_2 în raport cu temperatura, în absența și în prezența câmpului electric extern

În mod similar, dependența de intervalul de temperatură a numerelor de undă ale benzilor de vibrație asimetrică ale lanțurilor de alchil CH₂ ale PPMAECOBA în absența și în prezența câmpului electrostatic extern sunt prezentate în fig.2.10.

Când este aplicat un câmp electrostatic extern de $7,14 \cdot 10^4 \text{V/m}$, gradul de ordonare al catenelor crește și temperatura tranziției principale crește de la 45,5°C la circa 46,5°C, așa cum se observă din fig.2.10.

Atât din fig.2.9, cât și din fig.2.10, se constată că tranziția principală de fază are loc la o temperatură mai mare în prezența decât în absența câmpului electrostatic extern, de circa 46,5°C.

2.6. Simularea spectrului canelat pentru un strat anizotropic de ester poli(fenil)metacrilic al acidului cetiloxibenzoic (PPMAECOBA) în tetraclorură de metan (TCM)

Valorile birefrinței Δn în spectrul vizibil al esterului poli(fenil)metacrilic al acidului cetiloxibenzoic (PPMAECOBA) în tetraclorură de metan (TCM) s-a determinat din spectrul canelat al straturilor subțiri, așa cum s-a descris în paragraful 2.2. Compoziția spectrală a luminii emergente pe un dispozitiv format dintr-un strat subțire de cristal lichid situat între doi polarizori în cruce este investigat folosind o reprezentare 3-D în Matlab. Metoda propusă permite stabilirea compoziției spectrale pentru o grosime dată a stratului anizotropic. De asemenea, poate fi determinată grosimea stratului de cristal lichid pentru care se obțin minime sau maxime ale radiației monocromatice.

Spectrul canelat [13],[20] se obține reprezentând factorul de transmisie al dispozitivului ca funcție de numărul de undă și birefrință sau ca funcție de grosimea stratului anizotropic și birefrință.

$$T = \frac{1}{2}(1 - \cos \Delta\Psi) \quad (2.9)$$

Au fost realizate reprezentări 3D pentru cristale lichide cu valori cunoscute ale birefrinței în domeniul vizibil (determinate experimental). Graficele obținute pot fi utilizate pentru a varia nuanța și strălucirea culorii dacă se modifică birefrința prin aplicarea unui câmp electric extern pe straturile protectoare conținând stratul de cristal lichid [21].

Relația (2.9) a fost utilizată pentru a calcula în Matlab matricea factorului de transmisie $T(\bar{\nu}, \Delta n)$ pentru o grosime dată a stratului de cristal lichid L , și respectiv $T(\Delta n, L)$ - pentru un număr de undă dat. Drept urmare, a fost obținută câte o reprezentare grafică 3D pentru fiecare din cele două matrici menționate mai sus, folosind funcția *mesh* din Matlab [21].

În acest studiu s-a utilizat cristalul lichid liotropic PPMAECOPA în TCM ($10^{-2}g/cm^3$), pentru care s-a dispus de informații suficiente despre birefrința în spectrul vizibil [13],[22].

Graficele 3D obținute pentru $\Delta n \in [0.1, 0.3]$, $\nu_0 \in [15000, 25000]cm^{-1}$ pentru $L=7\mu m$, $L=10\mu m$ și $L=14\mu m$ sunt prezentate în fig.2.11. Valorile numărului de undă și ale birefrinței pentru care sunt obținute canelurile pot fi stabilite din figurile corespunzătoare pentru fiecare grosime.

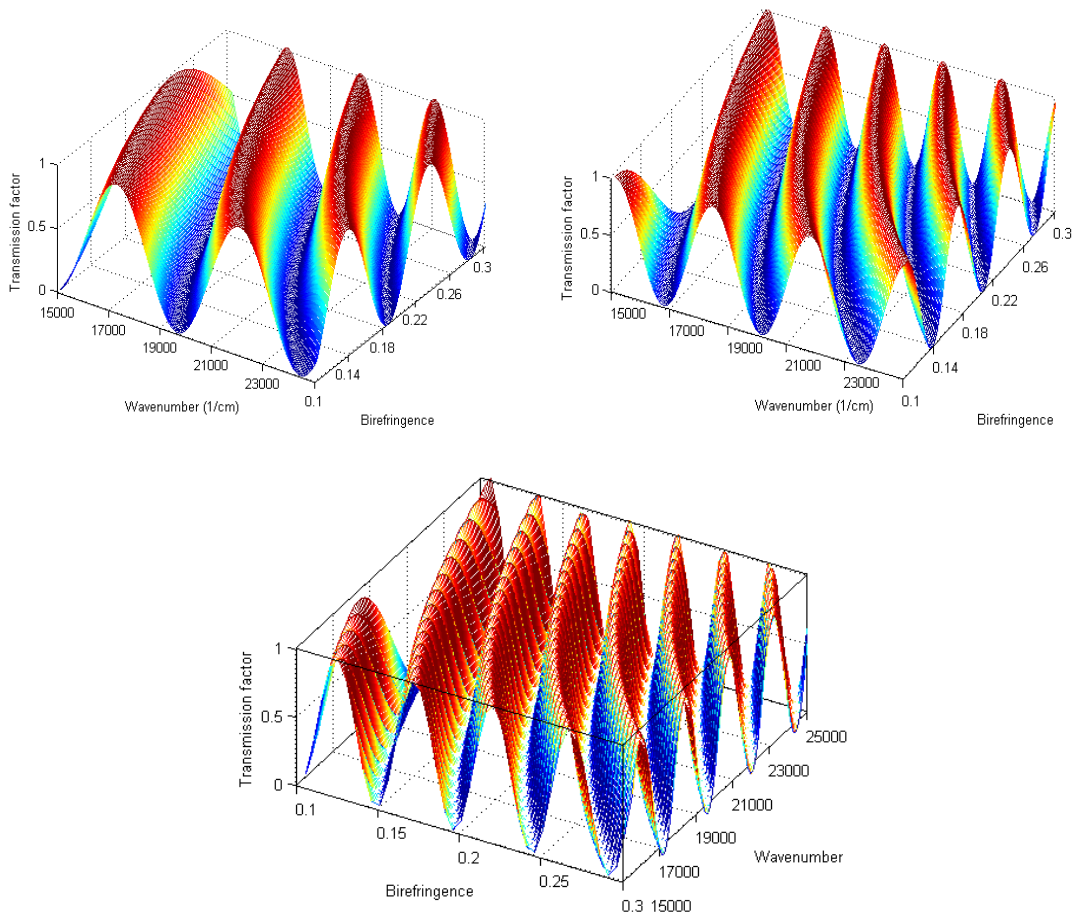


Fig.2.11. Factorul de transmisie (T) vs. birefrința (Δn) și numărul de undă (ν_0) pentru o grosime dată a stratului de cristal lichid ($L = 7, 10$ și $14 \mu m$)

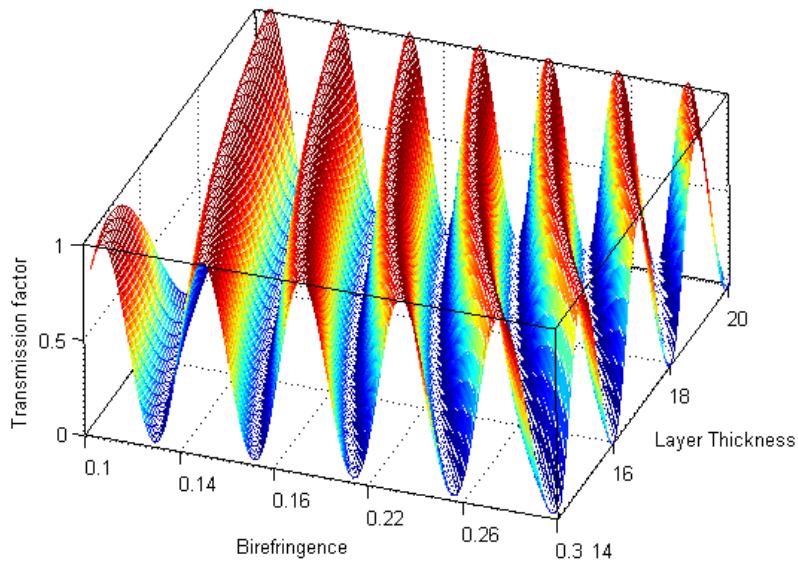


Fig.2.12. Factorul de transmisie (T) vs. birefrință (Δn) și grosimea stratului de cristal lichid (L) pentru un număr de undă dat ($\nu_0 = 16969.28 \text{ cm}^{-1}$)

Pentru radiația galbenă a unei lămpi cu Na ($\nu_0 = 16969.28 \text{ cm}^{-1}$), $\Delta n \in [0.1, 0.3]$ și $L \in [14, 20] \mu\text{m}$, graficul 3D obținut pentru factorul de transmisie al dispozitivului este ilustrat în fig.2.12. Din acest grafic se poate stabili grosimea stratului de cristal lichid pentru care un anumit material (cu o birefrință dată Δn) determină numărul dorit de caneluri în radiația monocromatică [21].

Din aceste reprezentări se poate găsi, pentru fiecare strat de cristal lichid (având o dispersie a birefrinței cunoscută) numerele de undă ale radiațiilor monocromatice corespunzătoare canelurilor, intensității maxime a radiației, sau valorilor intermediare dorite ale intensității radiației. Conform cu noțiunile teoretice menționate anterior, se poate stabili starea de polarizare a radiațiilor monocromatice corespunzătoare minimelor și maximelor intensității [21].

Programul de simulare permite schimbarea limitelor birefrinței și/sau grosimii stratului pentru a obține un număr mic de caneluri în spectrul vizibil. Drept urmare, se poate modifica compoziția spectrală a luminii emergente din dispozitivul descris anterior.

Cap.3. Parțiala ordonare în medii lichide

În acest capitol s-a studiat parțiala ordonare în soluții lichide ternare formate dintr-o moleculă spectral activă (ilidele cycloimmonium) și molecule de solvenți binari. Ilidele cycloimmonium au benzi de absorbție electronică în UV și în vizibil. Benzile de absorbție electronică în UV apar ca rezultat al tranziției de la $\pi \rightarrow \pi^*$ localizate în heterociclu sau în substituenții carbanioni. Banda de absorbție electronică în vizibil a ilidelor cycloimmonium a fost atribuită unui transfer de sarcină intramolecular (ICT) de la carbanion la heterociclu de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ [29],[30],[31]. În cadrul tezei ee propune o metodă de determinare a diferenței dintre energia de interacțiune dintre o moleculă spectral activă și o moleculă de solvent de tip s_2 , respectiv s_1 . De asemenea, s-a studiat influența ilidelor cycloimmonium asupra gradului de ordonare a foliilor polimere în procesul de etirare.

3.3. Caracterizarea sferelor de solvatare ale unor molecule dipolare spectral active în solvenți binari

Fie o moleculă spectral activă, s_1 o moleculă a solventului activ și s_2 o moleculă a solventului inactiv din punctul de vedere al interacțiunilor intermoleculare. Concentrația moleculelor spectral active în soluțiile studiate este foarte mică (10^{-5} mol/l).

Solventul este obținut din diferite rapoarte volumetrice ale celor doi solvenți. Fie x_1 și x_2 rapoartele maselor molare ale celor doi solvenți în soluție, iar p_1 și p_2 masele medii ale solvenților activ, respectiv inactiv în prima sferă de solvatare ale moleculei spectrale activ.

În modelul soluției ternare se stabilește următoarea relație [32],[33]:

$$\ln \frac{x_1}{1-x_1} = \ln \frac{p_1}{1-p_1} - \frac{w_2 - w_1}{kT} \quad (3.1)$$

În relația (3.1), termenii w_1 și w_2 sunt energiile potențiale de interacțiune dintre o moleculă spectral activă și o moleculă de tip s_1 , respectiv s_2 . Masa medie statistică a solventului activ în prima sferă de solvatare poate fi exprimată ca o funcție de v_1 și v_2 , numerele de undă ale benzii electronice de absorbție înregistrate în soluțiile binare obținute în fiecare tip de solvent, iar v_t în soluția ternară, obținut în amestecul de solvenți.

$$p_1 = \frac{v_t - v_2}{v_1 - v_2} \quad (3.2)$$

$$p_1 + p_2 = 1 \quad (3.3)$$

Fracțiile molare au fost estimate cu relația:

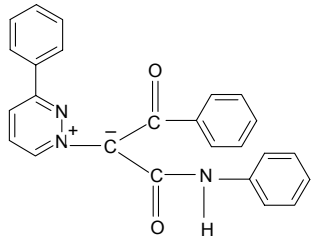
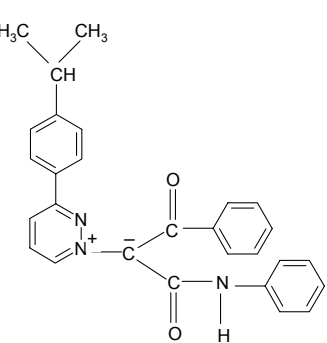
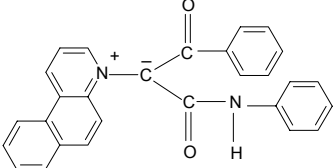
$$x_1 = \frac{\frac{C_1 V \rho_1}{M_1}}{\frac{C_1 V \rho_1}{M_1} + \frac{C_2 V \rho_2}{M_2}} \quad (3.4)$$

În (3.4) V este volumul soluției, $C_j, j = 1,2$ sunt rapoartele volumetrice, $\rho_j, j = 1,2$ - densitatea solventului j , iar $M_j, j = 1,2$ este masa molară a solventului j . Fracțiile molare ale celor doi solvenți satisfac relația (3.5):

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (3.5)$$

Dacă relația (3.1) este aplicabilă pentru soluția ternară studiată și interacțiunile intermoleculare în solventul inactiv ar fi neglijate, se poate estima energia w_1 dintre o pereche $a - s_1$ a soluției și moleculele de solvent activ [33].

Drept molecule spectral active s-au folosit următorii compuși zwitterionici [34],[35],[36],[37],[38]: 3-phenyl-pyridazinium-anilido-benzoyl-methylid (I_1), 3-cumyl-pyridazinium-anilido-benzoyl-methylid (I_2) și benzo-[f]-quinolinium-anilido-benzoyl-methylid (I_3) (tab.3.1).

I ₁		3-phenyl-pyridazinium anilido-benzoyl methylid
I ₂		3-cumyl-pyridazinium anilido-benzoyl methylid
I ₃		Benzo-[f]-quinolinium anilido-benzoyl methylid

Tab.3.1. Caracteristicile structurale ale ilidelor cycloimmonium studiate

Solvenții utilizați, special pregătiți, au fost achiziționați de la firma Merck. Spectrul electronic a fost înregistrat cu un spectrofotometru Specord UV VIS, folosind un sistem de achiziție de date [35]. Concentrațiile volumetriche au fost utilizate pentru obținerea soluțiilor, iar fracțiile molare ale celor doi solvenți au fost estimate cu relația (3.4).

Masele medii ale moleculelor s_1 și s_2 în prima sferă de solvatare ale moleculei spectral active au fost estimate cu relațiile (3.1) și (3.2).

Datele privind fracțiile molare x_1 și x_2 ale solventului protic într-o soluție ternară (calculată din rapoartele volumetriche ale celor doi solvenți în soluțiile ternare) și masele statistice medii ale solventului protic în prima sferă de solvatare a moleculei spectral active (calculate folosind relația 3.1 și numerele de undă obținute experimental privind maximul benzii de transfer de sarcină intramolecular) pentru compușii spectral activi $I_1 - I_3$ în cele trei amestecuri de solvenți sunt prezentate în tab.3.2 – tab.3.4.

În fig.3.1-3.3 sunt ilustrate dependențele dintre $\ln \frac{x_1}{1-x_1}$ și $\ln \frac{p_1}{1-p_1}$. Pantele dreptelor

(1) sunt aproape egale cu unitatea pentru soluțiile având ca solvent protic un alcool și diferă de unitate atunci când solventul protic este un acid.

$C_1\%$	x_1	P_1			$w_2 - w_1 (\times 10^{-21} J)$		
		I_1	I_2	I_3	I_1	I_2	I_3
0	0	0	0	0	5,147	3,8126	7,3399
5	0,053	0,298	0,244	0,221			
10	0,109	0,473	0,341	0,362			
25	0,263	0,668	0,563	0,634			
50	0,517	0,706	0,722	0,862			
75	0,763	0,908	0,856	0,962			
100	1	-	-	-			

Tab.3.2 Frațiile molare pentru solventul activ în soluție ternară de acid propionic + cloroform + I_j ($j = 1, 2, 3$) și masa ei medie statistică în prima sferă de solvatare.

În tab.3.2 sunt prezentate concentrațiile volumetriche ($C_1\%$), fracțiile molare x_1 pentru solventul activ (acid propionic) în soluțiile ternare: acid propionic + cloroform + I_j ($j = 1, 2, 3$), ponderea statistică medie P_1 a solventului activ în prima sferă de solvatare și energia de interacțiune w_1 în perechea formată de o moleculă de acid propionic și o moleculă de ilidă.

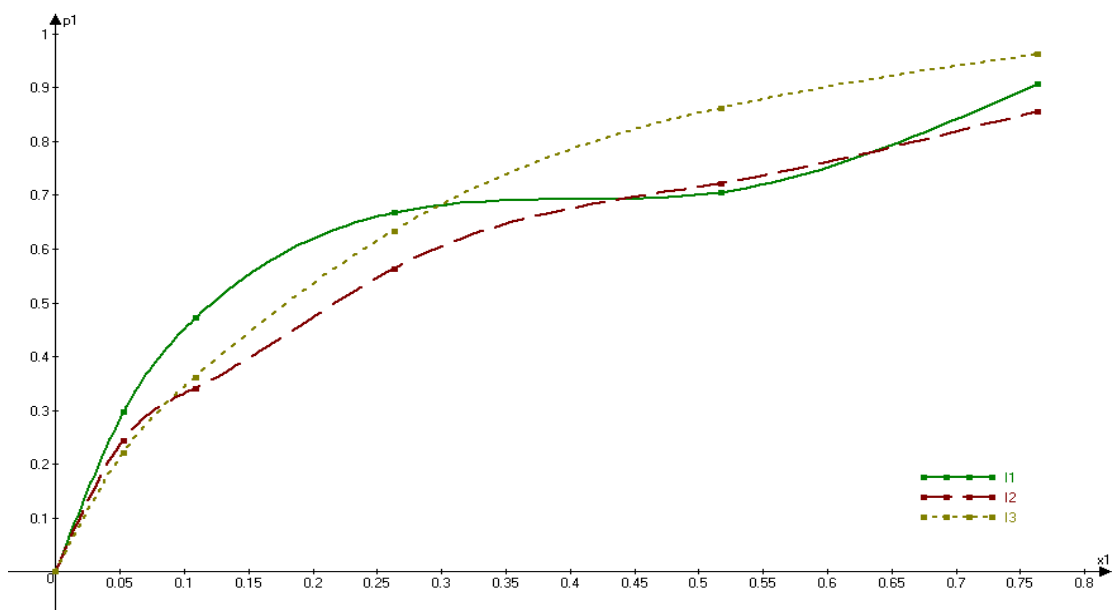


Fig. 3.1. p_1 vs. x_1 in solventul binar acid propionic + cloroform.

Curbele obținute sunt deasupra bisectoarei primului cadran al planului (x_1, p_1) , ceea ce ne permite să afirmăm că soluția este neomogenă, în prima sferă de solvatare, concentrația solventului protic p_1 depășește concentrația x_1 din restul soluției.

Ilidele sunt compuși care pot forma legături de hidrogen intermoleculare cu moleculele solventului protic. În jurul complexului format prin legatura de hidrogen se formează prima sferă de solvatare în care sunt mai multe molecule protice, comparativ cu restul soluției, așa cum rezulta din Fig. 3.1.

Diferența $p_1 - x_1$ este mai mare pentru concentrații mai mici ale solventului protic ($x_1 < 0,3$) și scade pe măsura creșterii lui x .

Ilidele I_1 și I_2 se comportă similar în acest amestec de solvenți. Explicația ar putea fi faptul că zona legaturii ilidice are structura chimică identică în cazul celor două ilide. La ilida I_3 , tendința de saturare în solvent protic apare la concentrații mai mari ale solventului protic.

$C_1\%$	x_1	P_1			$w_2 - w_1 (\times 10^{-21} J)$		
		I_1	I_2	I_3	I_1	I_2	I_3
0	0	0	0	0	7,17199	5,763	7,9381
5	0,025	0,124	0,180	0,135			
10	0,052	0,268	0,260	0,245			
25	0,141	0,438	0,460	0,520			
50	0,330	0,699	0,727	0,790			
75	0,597	0,915	0,847	0,910			
100	1	-	-	-			

Tab.3.3. Frațiile molare pentru solventul activ în soluție ternară de octanol + 1,2-diclorețan +

I_j ($j = 1, 2, 3$) și masa ei medie statistică în prima sferă de solvatare.

În tab.3.3. sunt prezentate concentrațiile volumetrice ($C_1\%$), fracțiile molare x_1 pentru solventul activ (octanol) în soluțiile ternare: octanol + 1,2-diclorețan + I_j ($j = 1, 2, 3$), ponderea statistică medie P_1 a solventului activ în prima sferă de solvatare și energia de interacțiune w_1 în perechea formată de o moleculă de octanol și o moleculă de ilidă.

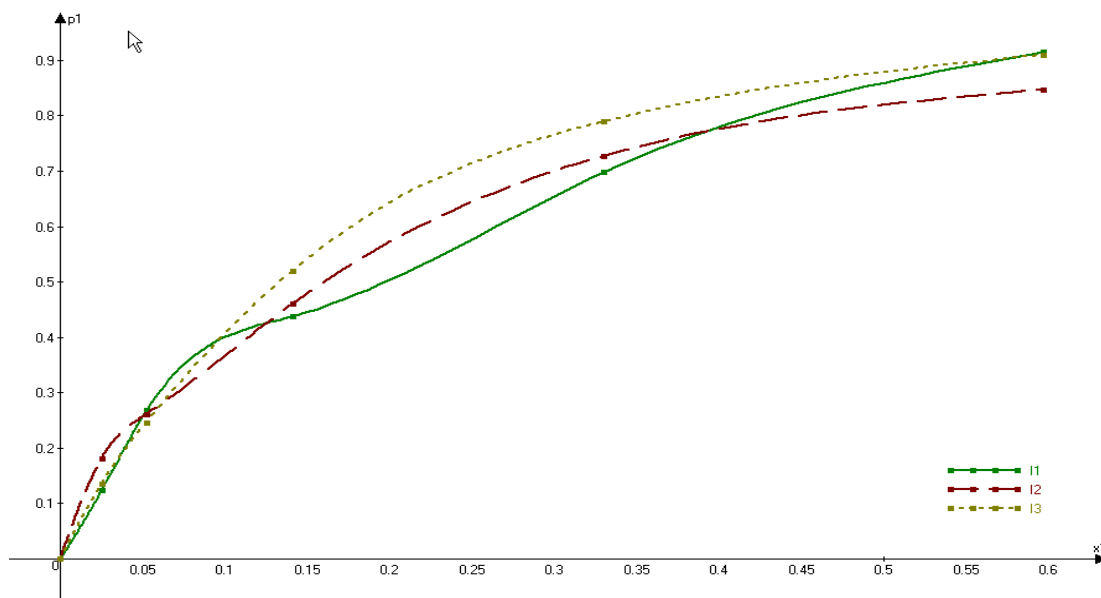


Fig. 3.2. p_1 vs. x_1 în solventul binar octanol + 1,2 dichloroethane

Și în Fig.3.2 se remarcă o anomalie în completarea primei sfere de solvatare a compusului I_1 cu solvent hidroxilic. În cazul acestui amestec creșterea lui p_1 este mai accentuată pentru $x_1 < 0,15$, apoi creșterea lui p_1 este mai lentă. O relativă saturare cu molecule protice se produce la cele mai mici concentrații în cazul compusului I_2 , ca și în cazul amestecului discutat mai înainte.

$C_1\%$	x_1	P_1			$w_2 - w_1 (\times 10^{-21} J)$		
		I_1	I_2	I_3	I_1	I_2	I_3
0	0	0	0	0	4,5351	4,1417	2,6988
5	0,064	0,111	0,114	0,089			
10	0,126	0,265	0,265	0,194			
25	0,303	0,609	0,588	0,419			
50	0,566	0,841	0,806	0,722			
75	0,796	0,908	0,904	0,897			
100	1	-	-	-			

Tab.3.4. Frațiile molare pentru solventul activ în soluție ternară de 1,2 – propan-diol + benzen + I_j ($j = 1, 2, 3$) și masa ei medie statistică în prima sferă de solvatare.

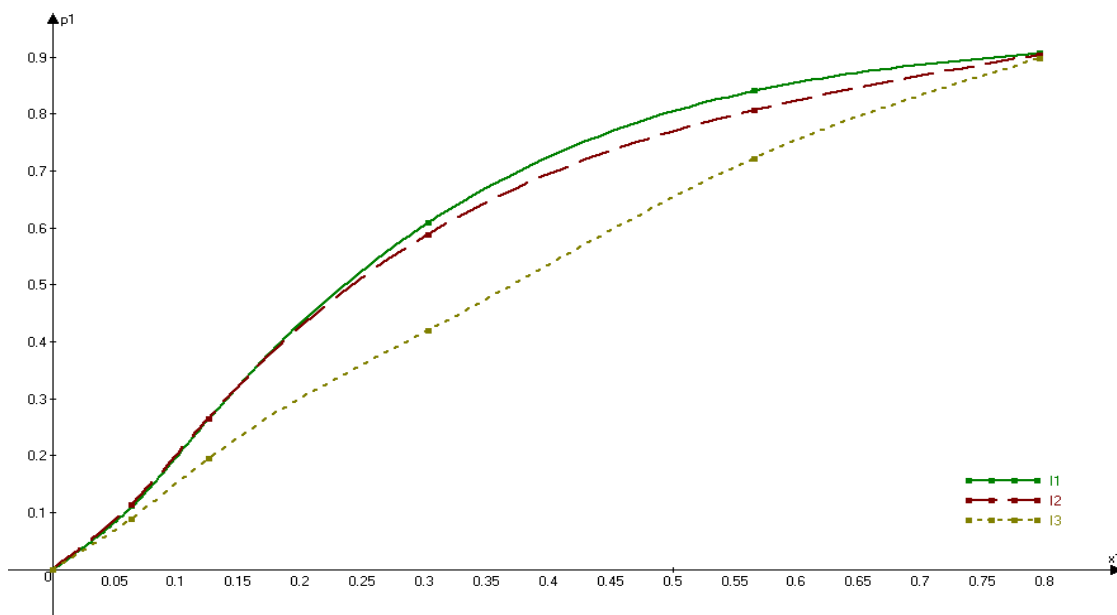


Fig. 3.3. p_1 vs. x_1 în solventul binar 1,2 - propanediol + benzen

În tab.3.4. se prezintă concentrațiile volumetrice ($C_1\%$), fracțiile molare x_1 pentru solventul activ (1,2-propan-dioli) în soluțiile ternare: 1,2 – propan-dioli + benzen + I_j ($j = 1, 2, 3$), ponderea statistica medie p_1 a solventului activ în prima sferă de solvatare și energia de interacțiune w_1 în perechea formată de o moleculă de 1,2-propan-dioli și o moleculă de ilidă.

Din Fig.3.3 rezultă o mai mică concurență a solventului protic pentru ocuparea locurilor din vecinătatea moleculei spectral active în cazul ilidei care conține benzo-[f]-quinolinium în calitate de cation. S-ar părea că volumul mai mare al cationului nu înlesnește formarea a două legături de hidrogen la carbanion, fapt care ar putea favoriza legarea prin punți de hidrogen a moleculelor diolului, ceea ce ar putea micșora densitatea de molecule protice din jurul moleculei de ilidă.

Din datele din tab.3.2-3.4 se poate estima diferența $w_2 - w_1$. Datele pentru $w_2 - w_1$ au fost estimate pentru $T = 20^\circ\text{C}$ ($kT = 4,0474 \times 10^{-21}$ J). Ținând cont de rezultatele obținute de Abe în a cărei teorie numărul de molecule ce compun prima sferă de solvatare este aproximat de 4π , se poate estima energia de interacțiune dintre o moleculă spectral activă și prima ei sferă de solvatare [33]. Intensitatea redusă a interacțiunilor intermoleculare determină apariția unor schimbări rapide în prima sferă de solvatare a moleculelor spectral active datorită mișcării browniene, astfel încât numărul N_1 variază în timp ce numărul N este constant. Deplasările spectrale măsurate în soluții ternare depind de valorile medii ale numerelor N_1 și N_2 .

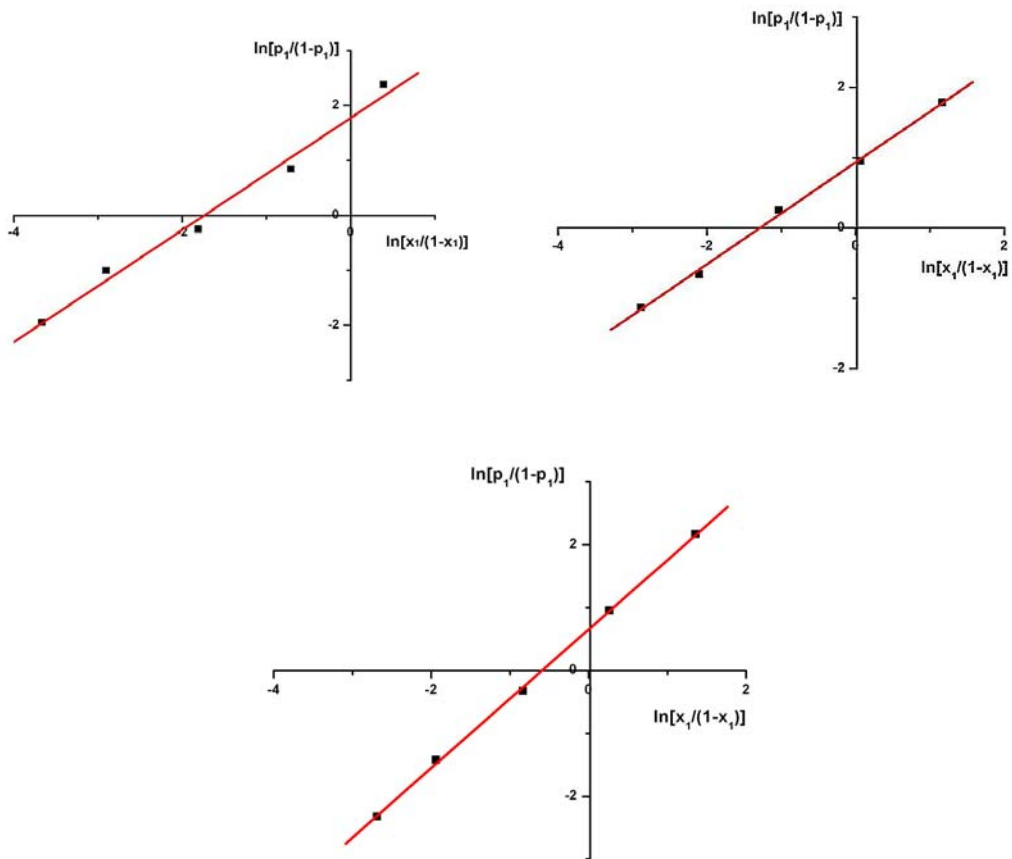


Fig.3.4. Dependența $\ln \frac{p_1}{1-p_1}$ de $\ln \frac{x_1}{1-x_1}$ pentru I₁ în soluție ternară de: octanol + dicloretan;
acid propionic + cloroform; propandiol + benzen

Dependențele reprezentate în fig. 3.4, pentru fiecare ilidă sunt drepte cu panta unitară iar modelul descris mai sus este aplicabil pentru datele spectrale măsurate.

Modelul celular al soluțiilor cu trei componente poate fi aplicat la ilidele cycloimmonium în solvent binar în care solventul activ este unul protic [39]. Diferența dintre energiile de interacțiune a perechilor de molecule $a-s_1$ și $a-s_2$ a fost estimată de la tăietură la origine și apoi a fost estimată energia de interacțiune dintre moleculele spectral active și primele lor sfere de solvatare [33].

Din studiul spectral al soluțiilor ternare de ilide cycloimmonium rezultă că structura primului înveliș molecular din jurul moleculei spectral active este mult diferită în comparație cu restul soluției, în special la concentrații reduse ale solventului activ în solventul binar.

3.4 Descrierea gradului de ordonare al foliilor de alcool polivinilic printr-o metodă spectrală

Foliile polimere devin anizotrope prin întindere în condiții de încălzire uniformă, astfel lanțurile polimere sunt ordonate de-a lungul direcției de întindere [19], iar folia polimeră devine echivalentă cu un strat cristalin anizotrop. Alcoolul polivinilic este un foarte bun solvent pentru moleculele dipolare sub formă de bastonașe cum sunt cele ale ilidelor cycloimmonium. Ilidele cycloimmonium (I_1, I_2, I_3) au fost dizolvate în alcoolul polivinilic și apoi a fost depus un strat subțire de soluție pe o placă de sticlă. Foliile au fost uscate și supuse unui proces de întindere la căldură (etirare). Prin etirare, moleculele sub formă alungită devin paralele cu lanțurile polimerice.

S-a studiat dependența birefrinței Δn , a dicroismului D , a gradului de ordonare g funcție de gradul de întindere (etirare) a foliilor γ și birefrința Δn funcție de gradul de ordonare g . Dicroismul a fost estimat prin următoarea relație:

$$D = \frac{A_p - A_n}{A_p + A_n} \quad (3.6)$$

În relația (3.6) A_p și A_n reprezintă absorbanta în maximul benzii de absorbție electronică pentru orientarea paralelă respectiv perpendiculară ale intensității câmpului electric relativ la direcția de întindere [40]. Gradul de orientare al moleculelor din foliile întinse poate fi estimat prin relația:

$$g = \frac{C_0}{C} = \frac{2D}{3-D} \quad (3.7)$$

În relația (3.7) D este dicroismul, C_0 reprezintă concentrația moleculelor orientate cu axa lungă la direcția de întindere și C reprezintă concentrația totală. Valorile birefrinței măsurate folosind un compensator Babinet etalonat pentru linia galbenă a Na ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$) în funcție de gradul de etirare Δn (γ) pentru APV simplu și pentru foliile colorate cu cele trei ilide sunt date în tabelul următor.

γ	Δn			
	APV	I_1	I_2	I_3
1	0,0026	0,0040	0,0038	0,0030
1,5	0,0065	0,0096	0,0078	0,0069
2	0,0094	0,0142	0,0130	0,0108
2,5	0,0132	0,0193	0,0175	0,0152
3	0,0172	0,0237	0,0211	0,0193
3,5	0,0211	0,0266	0,0249	0,0228
4	0,0240	0,0272	0,0261	0,0248
4,5	0,0250	0,0280	0,0270	0,0261
5	0,0261	0,0285	0,0275	0,0267

Tab.3.5. Valorile birefrinței pentru diferite grade de etirare: Δn (γ)

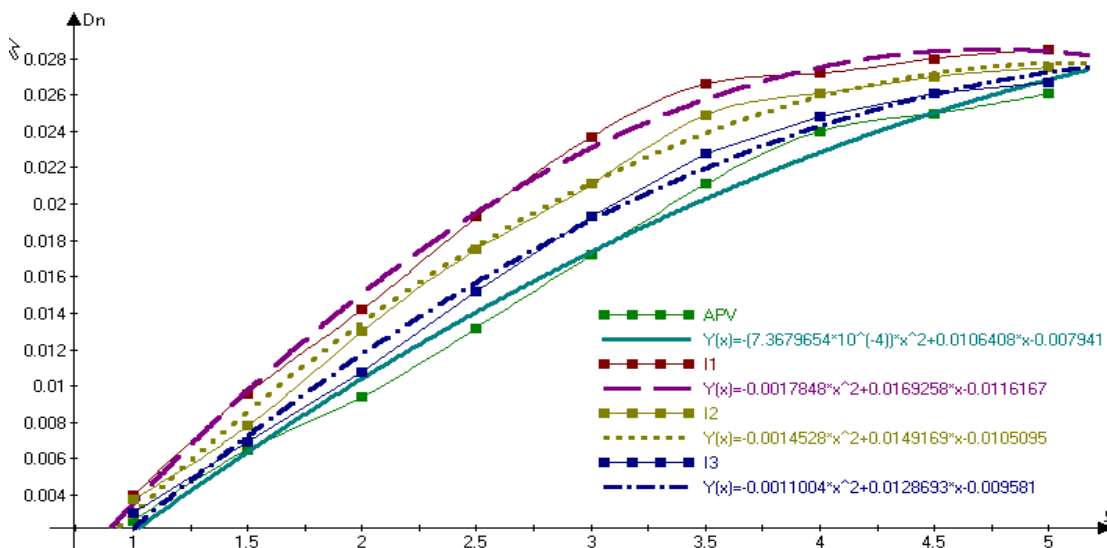


Fig.3.5. Dependența birefrinței la diferite grade de etirare $\Delta n(\gamma)$ la folia de APV respectiv foliile colorate

Pentru același grad de etirare, birefrința foliei de APV suport este mai mică decât a foliilor vopsite prin introducerea ilidelor piridaziniu. Se poate afirma că piridazinium-ilidele utilizate la vopsirea foliilor facilitează orientarea lanțurilor laterale ale polimerului. Capacitatea de ordonare este specifică fiecărei ilide și nu depinde de gradul de etirare.

$$\text{Relația: } \Delta n(I_1) > \Delta n(I_2) > \Delta n(I_3) \quad (3.8)$$

este valabilă oricare ar fi gradul de etirare din domeniul analizat. De asemenea se constată o tendință de saturare a efectului de orientare, care conduce la următoarea relație:

$$\Delta n(I_1) \approx \Delta n(I_2) \approx \Delta n(I_3) \quad (3.9)$$

În concluzie, piridazinium ilidele facilitează în mod specific orientarea lanțurilor polimerice în procesul de etirare.

γ	D		
	I ₁	I ₂	I ₃
1	0,08	0,08	0,06
1,5	0,33	0,28	0,20
2	0,43	0,37	0,29
2,5	0,495	0,436	0,36
3	0,526	0,495	0,42
3,5	0,56	0,530	0,47
4	0,582	0,560	0,516
4,5	0,595	0,580	0,544
5	0,607	0,592	0,571

Tab.3.6. Valorile dicroismului la diferite grade de etirare D(γ)

Valorile dicroismului funcție de gradul de etirare D(γ) pentru foliile colorate sunt prezentate în tab.3.6.

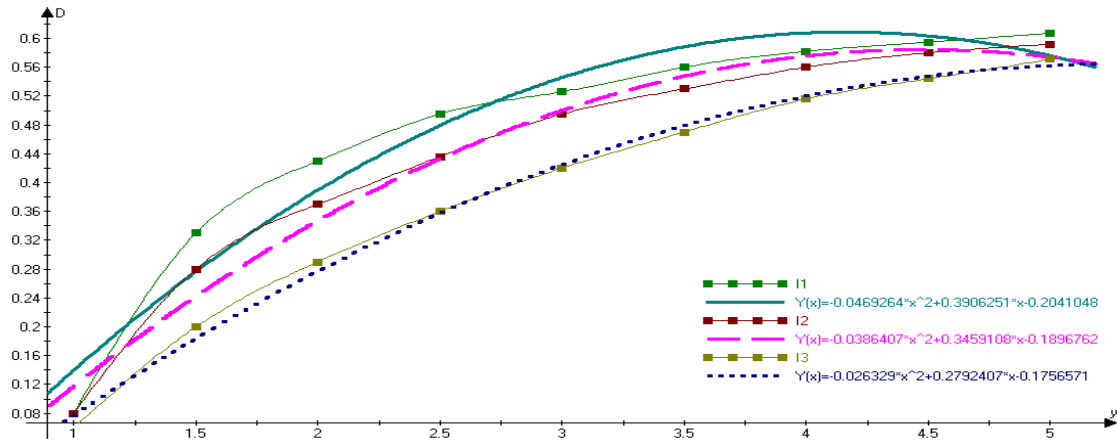


Fig.3.6. Dependenta microismului la diferite grade de etirare $D(\gamma)$ la foliile colorate

Din reprezentările grafice prezentate în fig.3.6 se constată o creștere a microismului odată cu creșterea gradului de etirare. Această creștere este facilitată în mod diferit de cele trei ilide, întrucât există relația: $D(I_1) > D(I_2) > D(I_3)$ (3.10)

Diferențele dintre valorile microismului foliilor colorate cu cele trei ilide scad pe măsura creșterii gradului de etirare. Valorile gradului de ordonare funcție de gradul de etirare $g(\gamma)$ pentru foliile colorate sunt redată în tabelul 3.7.

γ	g		
	I_1	I_2	I_3
1	0,057	0,057	0,041
1,5	0,247	0,206	0,143
2	0,335	0,281	0,214
2,5	0,395	0,340	0,273
3	0,425	0,395	0,326
3,5	0,459	0,429	0,372
4	0,481	0,459	0,415
4,5	0,495	0,480	0,443
5	0,507	0,492	0,461

Tab.3.7. Valorile gradului de orientare la diferite grade de etirare $g(\gamma)$

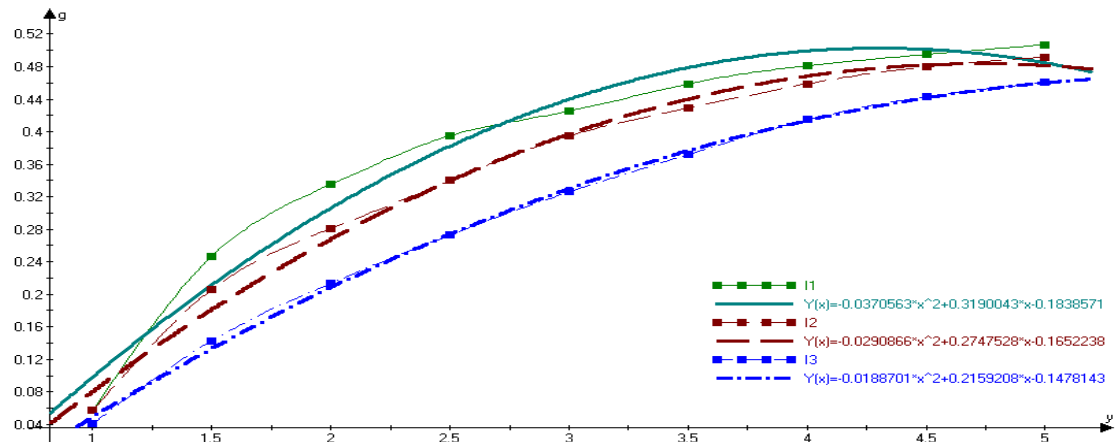


Fig.3.7. Dependenta gradului de ordonare la diferite grade de etirare $g(\gamma)$ la foliile colorate

Gradul de ordonare al moleculelor dicoice în foliile polimere depinde atât de gradul de etirare, cât și de structura piridaziniu-ilidelor. Pentru orice grad de etirare există relația:

$$g(I_1) > g(I_2) > g(I_3) \quad (3.11)$$

Studiul în paralel a dependenței $\Delta n(\gamma)$ și $D(\gamma)$ reflectă faptul că efectul de facilitare a creșterii gradului de orientare a piridazinium ilidelor în raport cu substratul simplu de APV este mai ușor de evidențiat prin măsurarea dicoismului, decât prin măsurarea birefrinței. Efectul este mai pronunțat la I_1 și mai puțin pronunțat la I_3 , lucru care poate fi observat în fig.3.8.

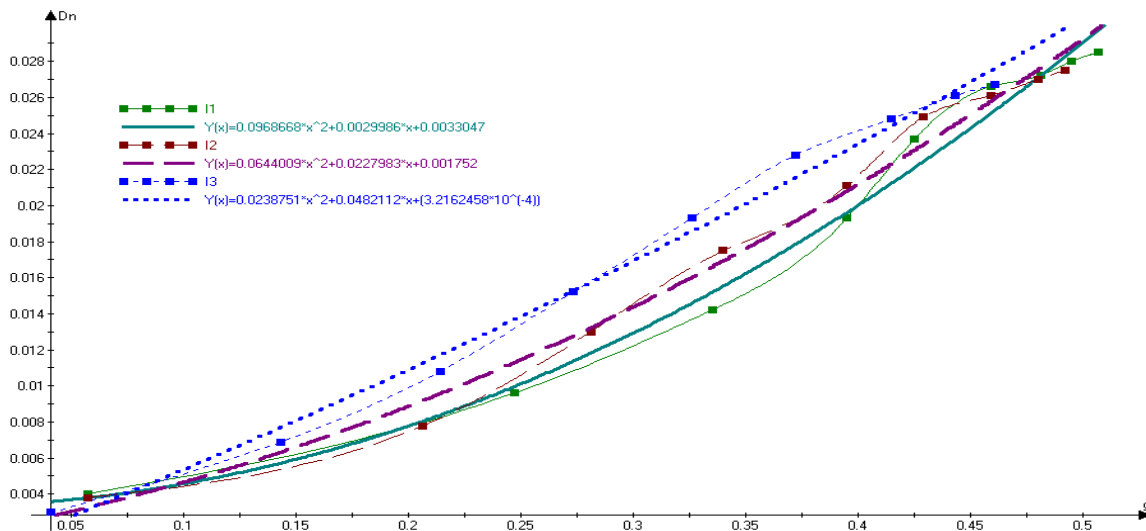


Fig.3.8. Dependența birefrinței de gradul de ordonare $\Delta n(g)$ la foliile colorate

Capacitatea de ordonare este specifică fiecărei ilide și nu depinde de gradul de etirare.

Utilizarea piridazinium-ilidelor la vopsirea foliilor de polimer crește orientarea lanțurilor laterale ale polimerului care poate fi pusă în evidență, atât prin măsurarea birefrinței cât mai ales prin valorile dicoismului în funcție de gradul de etirare.

Concluzii generale

Așa cum s-a arătat în cadrul tezei, ordonarea parțială a sistemelor de particule componente induce modificări ale proprietăților mediilor. Metodele de investigare a sistemelor de particule parțial ordonate avute în vedere au fost cele optice și spectrale și au vizat cristalele lichide, foliile polimere anizotrope, precum și soluțiile cu trei componente.

Mediile anizotrope transparente, prin diferența de fază pe care o introduc între raza ordinară și cea extraordinară, pot cauza schimbarea stării de polarizare a radiației luminoase total polarizate, obținându-se radiații liniar polarizate sau radiații circular sau eliptic polarizate. Cercetările efectuate în această direcție au vizat studiul proprietăților electro – optice ale unor medii anizotrope: birefrința, dicroismul, factorul de transmisie, precum și efectul câmpurilor electrostatice sau a câmpurilor electrice alternative asupra acestor proprietăți, în cazul cristalelor lichide.

De asemenea, mediile anizotrope netransparente pot absorbi diferit radiațiile luminoase, lucru care poate fi investigat prin studiul spectrelor de absorbție a radiațiilor luminoase total polarizate care se propagă prin mediul anizotrop.

În acest context, principalele contribuții aduse de teză referitoare la metodele optice de investigare a sistemelor de particule parțial ordonate sunt următoarele:

- Determinarea experimentală și evidențierea unei dependențe liniare a inversului pasului sau a lungimii de undă corespunzătoare maximului reflexiei selective în funcție de temperatură, pentru un cristal lichid (nonanoat de colesteril), înafara zonelor de tranziție de fază.
- Stabilirea unei metode și realizarea unor experimente de determinare a dependenței de numărul de undă a birefrinței unui cristal lichid (PPMAECOBA în TCM) din spectrul canelat folosind două minime și maximul dintre ele. Cristalul lichid a fost supus atât unui câmp electrostatic cât și a unor câmpuri electrice alternative cu frecvențe de 50Hz, 100Hz și 200Hz.
- Determinarea experimentală a dependenței de temperatură a numerelor de undă ale benzilor de vibrație simetrică și asimetrică CH_2 din lanțurilor de alchil ale PPMAECOBA în absența și în prezența unui câmp electrostatic extern și determinarea temperaturii la care are loc schimbarea de fază în fiecare caz.
- Simularea spectrului canelat pentru un strat anizotrop de ester poli(fenil)metacrilic al acidului cetiloxibenzoic (PPMAECOBA) în tetraclorură de metan (TCM) prin

reprezentări 3D ale factorului de transmisie în funcție de birefrință și grosimea stratului de cristal lichid plasat între doi polarizori în cruce, pentru o radiație monocromatică.

- Simularea spectrului canelat pentru un strat anizotrop de ester poli(fenil)metacrilic al acidului cetiloxibenzoic (PPMAECOBA) în tetraclorură de metan (TCM) prin reprezentări 3D ale factorului de transmisie în funcție de birefrință și numărul de undă al radiației, pentru diferite grosimi ale stratului de cristal lichid plasat între doi polarizori în cruce.
- Determinarea experimentală și reprezentarea 3D a dependenței birefrinței unui strat anizotrop de cristal lichid (PPMAECOBA în TCM) plasat între doi polarizori în cruce de numărul de undă al radiației luminoase și de intensitatea câmpului electrostatic extern.
- Simularea spectrului canelat pentru un strat anizotrop de ester poli(fenil)metacrilic al acidului cetiloxibenzoic (PPMAECOBA) în tetraclorură de metan (TCM) prin reprezentări 3D ale factorului de transmisie în funcție de birefrință și de intensitatea câmpului electrostatic extern, pentru o grosime dată a stratului de cristal lichid plasat între doi polarizori în cruce.
- Interpretarea fizică dată comportării lanțurilor principale și ale celor laterale ale ester poli(fenil) metacrilic al acidului cetiloxibenzoic (PPMAECOBA) în tetraclorură de metan (TCM) sub acțiunea câmpurilor externe electrostatice și alternative.
- Determinarea experimentală a diferenței energiilor de interacțiune dintre perechile de molecule formate dintr-o moleculă spectral activă și una de solvent activ, respectiv molecula spectral activă și solventul inactiv în soluții ternare, pentru diferite tipuri de molecule spectral active și tipuri diferite de solvenți activi și inactivi.
- Determinarea experimentală a dependenței birefrinței, dicroismului și gradului de ordonare de gradul de etirare al foliilor polimere de alcool polivinilic (APV) simple și vopsite cu trei cicloimonium ilide pentru a pune în evidență efectul de ordonare suplimentară indus de cicloimonium ilide la contactul cu substratul de APV.
- Realizarea unui program de simulare a polarizării luminii prin reflexie și de determinare a unghiului Brewster pentru diferite medii, care permite studierea fenomenului de polarizare și a altor fenomene altfel imposibil de observat cu ochiul liber și de analizat din cauza frecvențelor ridicate de oscilație ale intensității câmpului electric din domeniul vizibil (Anexă).

Bibliografie selectivă

1. Georgescu, I., Petrea., I., Borșan, D., *Fizica stării lichide*, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1982
2. Urquidi, J, Cho, C. H., Singh, S., Robinson, G. W., *Temperature and pressure effects on the structure of liquid water*, Journal of Molecular Structure, Vol. 485-486, 363-371, 1999
3. Dorohoi, D., *Fizica stării lichide*, Ed. Gama, Iași, 1996
4. Mușcutariu, I., *Cristale lichide și aplicații*, Ed. Tehnică București, 1981.
5. Moțoc., C., Mușcutariu, I., *Introducere în fizica cristalelor lichide*, Ed. Facla, Timișoara, 1986
6. Dumitrașcu, I., Dorohoi D.O., *Proprietăți optice ale mediilor cu ordonare parțială. Aplicații*, Editura Tehnopres, Iași, 2009
7. Dorohoi D.O., *Elemente de fizică și biofizică*, Editura tehnică Științifică și didactică Cermi, Iași, 2003
8. Postolache, M., **Postolache, M.**, Picoș, S., Dorohoi, D.O., *Partially Ordered Systems Of Particles Studied By Optical And Spectral Means*, Lucrările Conferinței Internaționale Interdisciplinare “Creativitatea în știință și tehnică” (CDROM), București (2005), ISBN 973-663-165-6
9. Dorohoi, D., Horga, I., Dumitrașcu, I., **Postolache, M.**, Dulcescu, M., *Order-Disorder In Lyotropic Liquid Crystals Placed In External Electric Fields*, Analele Universității “Dunărea de Jos”, Galați, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Fasc. II, Supplement, pag. 101-106, XXIII(XXVIII) 2005
10. Dorohoi, D., Postolache, M., **Postolache, M.**, *Birefringence Dispersion Of Poly (Phenyl Methacrylic) Ester of Cetyloxybenzoic Acid In Tetrachloromethane, Determined From Channelled Spectra*, Journal of Macromolecular Science – Physics, B40(2), pp. 239-249 (2001)
11. Towne, D.H., *Wave Phenomena*, Addison –Wesley, 1967
12. Pop, V., Dorohoi, D., Crânceanu, E., Journal of Macromolecular Science – Physics, 33, 373- 385, 1984
13. Dorohoi, D.O., **Postolache, M.**, Postolache, M., Birefringence dispersion of poly(phenyl) metacrylic ester of cetyloxybenzoic acid in tetrachloromethane, determined from channeled spectra , Journal of Macromolecular Science – Physics, B 40 (2), 239, 2001

14. McArdle, C.B., (Ed.) *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, Blackie: Blasgow, 1989
15. Nasta, L., Frunză, S., Cianga, L., Tonitza, O., **Postolache, M.**, Dorohoi, D.,
Birefringence of Poly(phenyl Methacrylic) Esther of Cetylbenzoic Acid In Solutions,
Analele Științifice ale Univ. „Al.I.Cuza”, XLIV, 121-128, 1997-1998
16. Tsvetkov, V.N., Riumtsev, E.J., Shtennicova, I.N., Korneeva, E.V., Krentsel, B.A.,
Amerik, Yu. B., Eur. Polym. J. 1973, 9, 481-492
17. Bata, L., *Advances in Liquid Crystal Research and Applications*, vol.2, Pergamon
Press, Oxford, 1973
18. Dumitrașcu, I., Dumitrașcu, L., Dorohoi, D.O., *The influence of the external field on
the birefringence of nematic liquid crystal layers*, Journal of Optoelectron and
Advanced Materials, 8(3)1028, 2006
19. Hurduc, N., Pavel, D., *Cristale lichide polimere*, Ed. Junimea, Iași, 1999
20. Pop, V., Dorohoi, D.O., Angheluță, E., Journal of Macromolecular Science – Physics,
B 33, 337, 1994
21. Baran, J., Postolache, M., **Postolache, M.**, *Channeled spectra simulation of an
anisotropic poly-(phenylmethacrylic) ester of cetyloxybenzoic acid in
tetrachloromethane*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, pp.1529-
1532, Vol. 8, No. 4, August 2006
22. Picoș, S., Amarandei, I., Diaconu, I., Dorohoi, D., J. Optoelectron. Adv. Mater.
7(2),787, 2005
23. Dorohoi, D.O., *Fizica stării lichide*, Ed.Gama, Iași, 2005
24. Buka, A., Eder, N., Pesch, W., *Convective Patterns in Liquid Crystals Driven by
Electric Field. An Overview of the Onset Behavior*, Research EU Grant EU-HPRN-CT
00312, 2002
25. **Postolache, M.**, Postolache, M., Dorohoi D.O., *Lyotropic liquid crystal in external
electrostatic fields*, Optoelectronics And Advanced Materials – Rapid Communications
4 (1): 93 – 96 2010, ISSN 1842 – 6573
26. **Postolache M.**, Postolache M., Dorohoi D.O., *Spectral composition of light emerging
from an anisotropic layer between crossed polarizers, investigated using 3-D
representation in Matlab*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Tomul LVI(LX),
Fasc.3, 125-133, 2010
27. Rogojanu, A., **Postolache, M.**, Dorohoi, D.O., *Liquid Crystalline Phase of Polymeric
Esters of Alkoxybenzoic Acid in Tetrachloromethane*, MATERIALE PLASTICE , 47,
Nr. 2 , p.282-285, 2010

28. Dorohoi, D., Nasta, L., Cotlet, M., Frunză, S., Tonița, O., *Analele Științifice ale Univ. „Al.I.Cuza”*, T.VII.(1), p.83 -90, 1990
29. Dorohoi, D., Surpățeanu, G., Mihul, C., *An. Șt. Univ. Al.I.Cuza, Iași*, T. XX 1 (1974) 59
30. Dorohoi, D., *Contributions to the study of intermolecular interactions by spectral means*, PhD Thesis, Al.I.Cuza University, Iași, 1977
31. Dorohoi, D., Holban, V., *Intermolecular interactions in some pyridazinium ylides solutions*, *Journal of Molecular Structures*, 293 (1–3) (1993) 133
32. Dorohoi, D., *Electric dipole moments of the spectrally active molecules estimated from the solvent influence on the electronic spectra*, *Journal of Molecular Structure* 792–793 (2006) 86–92
33. Dorohoi, D, Avadanei, M, **Postolache, M.**, *Characterization of the solvation spheres of some dipolar spectrally active in binary solvents*, *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications* 2 (8):511- 515, 2008
34. Zugrăvescu, I., Petrovanu, M., *N-Ylid Chemistry*, Mc Graw-Hill, New York, 1976
35. Dorohoi, D., *Electronic spectroscopy of N-ylids*, *Journal of Molecular Structure* 704 (2004) 31–43
36. Dorohoi, D., Lupu, E., Tri, M.V., *An. Șt. Univ. Al. I.Cuza, Iași*, T. XXII (1976) 35
37. Petrovanu, M., Dorohoi, D., Tri, M.V., *An. Șt. Univ. Al. I.Cuza, Iași*, T. XXII 1976, 41
38. Dorohoi, D., Partenie, D., *The spectroscopy of the Cycloimmonium Ylides*, *Journal of Molecular Structures*, 293 (1–3) (1993) 129
39. Gheorghieș, C., Gheorghieș, L., Dorohoi, D., *Solvent influence on some complexes realized by hydrogen bond*, *Journal of Molecular Structure* 887 (2008) 122–127
40. Delibaș, M., *Optică și spectroscopie*, Ed. Universității „Al. I. Cuza”, Iași, 1993
41. Filoti, S., Dorohoi, D., **Postolache, M.**, Cotlet, M., Delibaș, M., G. Singurel, 3 +3 *Dipolar thermal dimerization of 3-p-chlorophenyl pyridazinium benzoyl methylid spectral and theoretical aspects*, *An. Șt. Univ. Al.I.Cuza, Iași*, T. XLVII, s. Fizică (2000) 89

Lista de lucrări publicate

Lucrări publicate în reviste ISI

1. Dorohoi, D.O., Postolache, M., **Postolache, Magdalena**, Birefringence dispersion of poly(phenyl) metacrylic ester of cetyloxybenzoic acid in tetrachloromethane, determined from channeled spectra, JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE- PHYSICS 40(2):239-249 2001, ISSN 0022-2348
2. Baran, J., Postolache, M., **Postolache, Magdalena**, Channeled spectra simulation of an anisotropic poly (phenyl metacrylic) ester of cetyloxybenzoic acid in tetrachloromethane, JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS 8 (4):1529-1532 2006, ISSN 1454-4164
3. Dorohoi, D.O., Avadanei, M., **Postolache, Magdalena**, Characterization of the salvation spheres of some dipolar spectrally active in binary solvents, OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS 2 (8):511- 515 2008, ISSN 1842 -6573
4. **Postolache, Magdalena**, Postolache, M., Dorohoi D.O., Lyotropic liquid crystal in external electrostatic fields, OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS 4 (1): 93 – 96 2010, ISSN 1842 – 6573
5. Rogojanu, A., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi, D.O., Liquid Crystalline Phase of Polymeric Esters of Alkoxybenzoic Acid in Tetrachloromethane, MATERIALE PLASTICE , 47, Nr. 2 , p.282-285, 2010

Lucrări publicate în reviste non-ISI

1. Postolache, M., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi, D.O., Study of light polarization using computer simulation. The polarisation of the reflected light, Balkan Physics Letters, BPL (Proc. Suppl.), BPU-4, 725-728 (2000)
2. Postolache M., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi, D.O, Matrix representation of the polarized light , Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Tomul LII(LVI), Fasc 3-4, 2006
3. **Postolache Magdalena**, Postolache, M., Dorohoi, D.O., Spectral composition of light emerging from an anisotropic layer between crossed polarizers, investigated using 3-D representation in Matlab, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Tomul LVI(LIX), Fasc 3, 2010, 125-135, ISSN 1244- 7863
4. Dorohoi, D.O., Horga, E.I., Ailioaie, L., **Postolache, Magdalena**, Main refractive indices of biaxial crystalline layers interferometrically estimated, Analele Universitatea “Dunărea de Jos” Galați, Fascicula II, anul XXII(XXVII), 2004, 45-49, ISSN1221-4531
5. Dorohoi, D.O., Horga, I., Dumitrașcu, I., **Postolache, Magdalena**, Dulcescu, M., Order – disorder in lyotropic liquid crystals placed in external electric field, Analele

Universitatea “Dunărea de Jos” Galați, Fascicula II, anul XXIII(XXVIII), 2005, 101-106, ISSN1221-4531

6. Dumitrașcu, I., Dulcescu, M., **Postolache, Magdalena**, David, A., Albu, R., Necula, A.M., Dorohoi, D.O., Drug influence on the stability of the phospholipids membranes, Analele Universitatea “Dunărea de Jos” Galați, Fascicula II, anul XXIII(XXVIII), 2005, 207- 212, ISSN1221-4531
7. Postolache, M, Obreja Ursu, L., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi, D.O., A Study Of The Stretching Effect On The Anisotropy Of Polymer Foils, Buletinul Institutului Politehnic din Iași (submitted 2010)
8. Postolache M., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi, D., Studiul polarizării luminii cu ajutorul calculatorului. Polarizarea prin reflexie. Determinarea unghiului Brewster, Revista Științifică “ V.Adamachi”, Vol. III, Nr.1, ianuarie – martie 2000
9. Dorohoi, D., Melniciuc, P.N., Anton, F., Marciuc, M., **Postolache, Magdalena**, Metamerismul în Restaurare, Revista Științifică “ V.Adamachi”, Vol. IX, Nr.1, ianuarie – martie 2001
10. Nasta, L., Frunză, S., Ciangă, L., Tonița, O., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi, D., Birefringence of poly(phenyl)metacrylic ester of cetyloxybenzoic acid in solutions, Analele Științifice Universitatea”A.I.Cuza” Iași, Tomul VIII, 1998,121-128
11. Filoti,S., Dorohoi, D., **Postolache, Magdalena**, Cotlet, M., Delibaș M., Singurel G., ,3 +3 Dipolar thermal dimerization of 3-p-chlorophenyl) pyridazinium benzoyl methylid spectral and theoretical aspects, Analele Științifice Universitatea”A.I.Cuza” Iași, Tomul VIII, s.Fizica, 1999
12. S. Filoti, D. Dorohoi, **Postolache, Magdalena**, Cotlet, M. Delibaș, G. Singurel, Analele Științifice Universitatea”A.I.Cuza” Iași, Tomul XLVII, 2000,89
13. Rogojanu, A., Angheluță, E., **Postolache Magdalena**, Dorohoi, D.O., Fresnel coefficients at a separation surface between isotropic and anisotropic homogeneous media, Technical sciences, ISSN 1843- 6722, 2007, 142-145

Lucrări susținute la conferințe naționale și internaționale

1. A III-a Conferință Națională de Fizică Aplicată, Iași, România, 19-20 noiembrie 2010, Postolache, M, Obreja Ursu, L., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi, D.O., A Study Of The Stretching Effect On The Anisotropy Of Polymer Foils
2. International Scientific Conference Design, technology & management in manufacturing, Iași, România, 14-16 mai 2010, **Postolache Magdalena**, Postolache, M., Dorohoi, D.O., Spectral composition of light emerging from an anisotropic layer between crossed polarizers, investigated using 3-D representation in Matlab
3. A XX-a sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară “Petru Poni”, Progrese în Știința compușilor organici și macromoleculari, Iași, 27- 30

- septembrie 2006, Postolache, M., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi D.O Simularea spectrului canelat al unui crystal lichid liotrop în vederea evidențierii acțiunii câmpului electrostatic extern asupra parametrului de ordonare, P.II-28
4. Workshop on Fundamental and Applied Research in Physics, 30 octomber 2004, Postolache M., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi, D.O., Mathematical approach for polarized light simulation, P.Op.12
 5. A X-a sesiune de comunicări științifice ci participare internațională – Leadership și management la orizonturile secolului al XXI-lea, Sibiu, 24-26 noiembrie 2005, Dumitrașcu, I., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi, D.O.,Parametri optici ai unor cristale lchide;
 6. International conference on fundamental and applied research in physics, FARPhys 2005, 26- 29 october, Iasi, România, Postolache M., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi, D.O România, Influence of the thickness of an anisotropic layer of of poly(phenyl)metacrylic ester of cetyloxybenzoic acid in tetrachloromethane, on its channeled spectra, P-66
 7. A IX sesiune de comunicări științifice cu participare internațională Știința și învățământul fundamente ale sec al XXI-lea, Sibiu, 26 noiembrie 2004, Postolache M., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi, D.O., Mathematical approach for polarized light simulation in didactical purposes;P-16,
 8. PhD students Workshop on fundamental and Applied research in 23 -26 octombrie 2009, **Postolache Magdalena**, Postolache, M., Dorohoi, D.O.,Statistic methods for studying the composition of the first solvation sphere of a spectrally active molecule in ternary solution,
 9. National Conference on Applied Physics, Dunarea de Jos University Galați, June 3-4, Galați, România, Dorohoi, D.O., Horga, I., Dumitrașcu, I., **Postolache, Magdalena**, Dulcescu, M., Order – disorder in lyotropic liquid crystals placed in external electric field
 10. National Conference on Applied Physics, Dunarea de Jos University Galați, June 3-4, Galați, România. Dumitrașcu, I., Dulcescu, M., **Postolache, Magdalena**, David, A., Albu, R., Necula, A.M., Dorohoi, D.O., Drug influence on the stability of the phospholipids membranes
 11. A XXVIII – a Conferință Națională Fizica și tehnologiile educaționale moderne, Iași, 20 mai 2000, Postolache, M., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi D.O Studiul polarizării luminii cu ajutorul calculatorului.Determinarea unghiului Brewster
 12. XXV European Congres on Molecular Spectroscopy, Coimbra – Portugal, 27 august – 1 september 2000, Postolache, M., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi D.O.,The birefringence from channeled spectra of poly (phenyl metacrylic) ester of cetyloxybenzoic acid in tetrachloromethane in an external alternate electric field P-15
 13. Conference on isotropic and molecular processes, September 23 -25 ,1999 Cluj-Napoca, Dorohoi, D., **Postolache, Magdalena**, Ionescu, D., Dimitriu, D.,Dipole moments and

polarizabilities in the excited states of some carbanion disubstituted pyridinium ylids,
PM30

14. 4th General Conference of the Balkan Physical Union, 22- 25 August, 2000, Veliko Turnovo, Bulgaria, Postolache, M., **Postolache, Magdalena**, Dorohoi D.O., Study of light polarization using computer simulation. The polarization of the reflected light, P17 - 006