



**Universitatea Națională de Știință și  
Tehnologie POLITEHNICA BUCUREȘTI  
(UNSTPB)**



**Școala doctorală de inginerie și aplicații  
de lasere și acceleratori**

**Teză de doctorat  
Rezumat**

**Cosmin Mihai JALBĂ**

---

**Specii grafenice  
pentru experimentele de accelerare a particulelor  
cu laserul de clasă PW**

**BUCHAREST 2024**



<b>Cuvânt înainte</b>	<b>5</b>
<b>Introducere</b>	<b>6</b>
<b>Capitolul 1 - Cadrul și scopul lucrării</b>	<b>9</b>
<b>Capitolul 2 - Prezentare generală a interacțiunii laserului ultracurt (fs) și a laserelor ultrarapide (PW) cu materia solidă</b>	<b>12</b>
<b>Capitolul 3 - Specii de grafen pentru aplicații ELI-NP</b>	<b>15</b>
<b>Capitolul 4 - Rezultate experimentale - GIC - materiale derivate din grafen. Provocări ingineresti și științifice</b>	<b>17</b>
<b>Capitolul 5 - Discuții, concluzii și urmări preconizate</b>	<b>18</b>



## Cuvânt înainte

Crearea laserilor de mare putere și puls ultracurt, pe baza ideilor introduse de Donna Strickland și Gérard Mourou în anii '80 (Nobel pentru fizică, 2018), a folosit o tehnică de amplificare a pulsurilor ultracurte (**chirped pulse amplification** - *amplificare prin derivă de frecvență*), care a deschis orizont nou aplicațiilor ce decurg din interacția laserului cu materia. Procedul conduce la intensități de circa  $10^{21}$  W/cm<sup>2</sup>, creând un câmp de cercetare neexplorat încă, numit „**fizică a câmpurilor înalte**”.

Această nouă modalitate de exploatare a laserului s-a pus în practică ca tehnologie de lucru avangardistă în proiectul ELI-NP din cadrul IFIN-HH, prin construcția unei facilități care asigură funcționarea laserului în clasa PW (10-15 PW, obținuți deja în experimentele de comisionare-punere în funcțiune și calibrare).

Lucrarea de față s-a realizat în efortul intern al ELI-NP de a identifica materiale cu care să interacționeze laserul nou creat spre a obține aplicații de anvergură, deocamdată aflate în faza de predicție. În contextul obligatoriu format din laser de putere PW ce nu s-a mai folosit pe scară largă, aplicații sub formă de idei creatoare și încercări, fără un scop practic bine definit încă, precum și în condiții de laborator uzuale, folosite la realizarea de materiale utile respectivei interacții laser-materie, s-a confinat structura tezei prezente, care este o contribuție a autorului, în condițiile astfel precizate. Avem așadar de a face cu o problemă de optim, anume realizarea practică și caracterizarea unor materiale cerute expres (în mod particular grafenă), care să fie supuse unei interacțiuni cu laserul PW de puls *fs*, necunoscut practic prin efectele sale, în vederea obținerii unui spectru imaginat de aplicații, care sigur exclude microelectronica (în sensul de obținere a grafenei de calitate excepțională), însă include tratamentele medicale revoluționare, în afară de acestea, toate celelalte utilizări posibile nefiind setate irevocabil.

În abordarea generală, o problemă de optimizare constă în maximizarea/minimizarea unei funcții reale, prin alegerea sistematică a valorilor de intrare, dintr-o mulțime permisă, urmată de calculul respectivei funcții. Așa fiind pusă problema, doctorandul a identificat nișa materialelor pe bază de grafenă, cât mai reproductibile cu putință, având costuri scăzute, căci interacția cu laserul este distructivă, permițând timpi de obținere rezonabili, realizându-se cantități suficiente pentru evenimentele de interacție laser-materie, prezentând parametri calitativi (dimensiune, suprafață, defecte) atât cât este necesar aplicațiilor deocamdată imaginate.

Sigur că teza și eforturile aferente trebuie continuate prin îmbunătățirea reproductibilității materialului, simularea computațională a posibilelor efecte, în vederea proiectării unor posibile aplicații aferente tehnologiei viitorului, ce așteaptă contribuții pe măsură.

## Introducere

A te afla în proiectul ELI-NP al IFIN HH este o provocare fără echivalent în activitatea profesională a oricărui tânăr. Cu atât mai mult, când faci parte din colective formate din personalități importante ale spectrului științific și tehnologic, profesioniști, de renume, și te găsești ca absolvent de Fizică în fața etapei de învățare numite doctorat.

Într-un astfel de context novator, alegerea temei nu poate fi o problemă înșurmontabilă, însă urmărirea cu consecvența a realizării sale devine adevăratul test. Deoarece, nici măcar mentorii nu își pot imagina multiplele și încă invizibilele posibilități de exploatare ale unei astfel de investiții grandioase.

Și atunci, ca proaspăt absolvent, te trezești în față cu o întreagă activitate pusă sub semnul optimizării, căci este necesar ca simultan să înveți lucruri pe care poate nici cei cu mai multă experiență decât tine nu le stăpânesc perfect, dar și să fii util eforturilor de grup ce urmăresc de multe ori scopuri pe de-a-ntregul futuriste.

Problemele de optimizare, de maxim și minim, deși antice, au reușit prin evoluția lor să fie totdeauna contemporane cu fiecare epocă. Cum optimizarea „funcției reale” se face printr-o alegere sistematică a valorilor dintr-o mulțime permisă, alegere urmată de calculul respectivei funcții, este important de a seta contextul explicit care limitează alegerile cerute.

În această situație, definită prin constrângeri, se caută **optimul, adică cea mai bună soluție dintre cele posibile**, cea care satisface țelurile așteptate, mărginite de circumstanțe, deoarece este larg acceptat că **scopul setează și limitele**.

Circumstanțele în care s-a confinat lucrarea vin din următoarele considerații:

1. Experimentele se desfășoară în cadrul laserului de clasă PW de la ELI-NP, utilizând respectivele condiții tehnice și tehnologice, fiind proiectate just pentru acesta. (detaliile instalației urmează)

2. Laserul de 10-15 PW și puls de femtosecundă este o noutate tehnologică mondială, efectele așteptate se constituie într-o clasă nemaiîntâlnită până acum, deci experiențele prealabile ale interacțiunii laser-materie nu sunt decisive, ci informative. Astfel că materialele supuse impactului cu radiația trebuie să țină seama de întregul palier teoretic prealabil avut la dispoziție, de aceea lucrarea necesită un excurs în cunoașterea interacției laser-materie, de apariție și comportament al plasmelor create ca urmare a respectivei interacții, cu tot cortegiul de formule și explicații teoretice. Notele anexate lucrării fac parte tocmai din efortul de a da o cunoaștere amănunțită, fără ca să se lunece în divagații depărtate de subiect.

3. Materialul care urmează să fie supus impactului cu radiația va avea la bază grafena. Aceasta este o cerință apriori, impusă, în sensul ei desfășurându-se cercetarea. Însă și grafena, la rândul său, este o specie chimică de excepție, prin formidabilele proprietăți mecano-termo-electrice pe care le exhibă. Dar, în egală măsură, este un material care nu a dat până acum nici pe departe aplicațiile formidabile pretinse a se dezvolta pe unicele sale proprietăți miraculoase. Ceea ce dă naștere unei chestiuni mai subtile, similare epistemologic cumva, unei probleme spinoase din trecut, reluată „cu succes” și în prezent: **cercetarea fundamentală nu este orientată spre un scop definit**. Altfel, așa cum spunea Costin D. Nenițescu, am avea de a face cu o enormă greșeală, căci alchimia

a reprezentat exact așa ceva, încercări care au măcinat mințile și energiile multor oameni valoroși, pe sute de ani, cu efecte nule în plan practic. Așa cum alchimia constituie cel mai elocvent exemplu al ineficienței unei cercetări fundamentale orientate spre un scop practic, dar lipsită de un fundament teoretic, tot astfel pura realizare a unor materiale sofisticate, fără un scop precizat, se poate considera o neîmplinire, dacă nu este dublată de o minimă încercare teoretică pentru lămurirea multiplelor chestiuni discutabile.

4. O altă constrângere majoră vine din aceea că experimentele imaginate conduc la distrugerea materialelor produse, materialele, așadar, trebuie să aibă costuri mici de producere, să aibă un timp de realizare rezonabil de scurt și să se producă în cantități suficiente experimentelor succesive, în stil industrial, în condiții normale de laborator.

Tocmai lipsa de scalabilitate a tuturor procedurilor de obținere a materialelor pe bază de grafenă este ceea ce reprezintă curentul advers dorințelor de mai sus. ***Regula de aur a tehnologiei este că o creștere exponențială a dimensiunii trebuie să aibă în echivalent o creștere doar polinomială a complexității.***

Producția de grafenă, chiar pe scară mică, contrazice regula, ceea ce ne arată că nu se cunoaște încă o reală tehnologie industrială pentru aceasta, încercările fiind, de fapt, mai mult sau mai puțin căutări.

5. În fine, lipsa unor aplicații bine-definite este o constrângere de importanță majoră. Iar cercetarea aplicativă „în general” este un concept fără sens. Greșeala se poate corecta, non-sensul nu. ***În lipsa aplicației identificate, a necesității corect definite, dezvoltarea este îndoielnică, aceasta putând merge doar până în punctul unde speculația s-ar desprinde de experiment.*** De exemplu, „fenomenul de tranzistor”, poate una dintre cele mai mari descoperiri ale secolului al XX-lea, deși a fost înțeles în laboratoarele Bell în 1947, prima sa utilizare practică a venit din cerința unei mărunte firme de proteze auditive (*Sonotone 1010*) în anul 1952. Și numai începând cu acel umil moment, pentru o cerință evident derizorie față de enormul potențial de aplicație, a apărut pe piață tranzistorul comercial (*TR-1*), la prețul piperat, echivalent astăzi cu 700\$. Fără respectiva cerință minimală, dar clară, totul ar fi rămas într-o perpetuă cercetare, sugerându-se, ca de obicei în astfel de situații „*că există un potențial uriaș!*”.

Astfel prezentându-se condițiile inițiale ale lucrării de doctorat, anume circumstanțele prezentate mai sus, **teza nu putea conține decât o problemă de optimizare**, căci mulțimea variabilelor în discuție, dificultatea cuantificării acestora, lipsa unei posibilități de parametrizare a funcției care maximizată/minimizată să se apropie de optim, toate acestea cereau cu stringență să existe **alegeri semnificative**, justificate prin argumentele de mai sus, prin literatura aferentă și prin diversele experimente de laborator. Analizele de optim, în condițiile date, au îndreptat lucrarea spre realizarea unor materiale grafenice prin metode de intercalare a grafitului și de exfoliere ulterioară, urmată de caracterizări corespunzătoare XPS, SEM/EDS, AFM și de explicații teoretice aferente, spre a găsi procedura repetabilă de obținere a materialului dorit, de calitate rezonabilă, de costuri acceptabile și în cantități suficiente posibilelor experimente cu laserul PW. Pe baza acestora, rafinările ulterioare, simulările computaționale și, de ce nu, impactul concret al radiației laser asupra materialelor realizate, pot să conducă la identificarea de efecte repetitive, cuantificabile, omogene,

prin care imaginarea unor aplicații practice să treacă din domeniul dorinței în cel al necesității. Condiționalitățile enumerate mai înainte sunt tot atâtea provocări simultane, așa că le-am dedicat câte un capitol din teză fiecareia. Prin urmare:

- **Capitolul 1** se ocupă de identificarea parametrilor definatorii ai locului de cercetare impus, ELI-NP, folosind pentru aceasta inclusiv unele stimulente intelectuale notabile, aflate în „Cartea Albă a fizicii nucleare de la ELI-NP, IFIN-HH”. Un interviu imaginar pe subiect permite punerea în lumină a câtorva aspecte clarificatoare într-o manieră mai puțin uzuală configurației dogmatice a unei lucrări obișnuite de doctorat.

- **Capitolul al 2-lea** se ocupă de fizica interacției radiație laser-materie, în acord cu cea de-a doua provocare listată, căci fără o înțelegere a fenomenelor fizice la nivel științific minimal, experimentele cu un laser de putere nemaiîntâlnită nu au șansa unei orientări tehnologice.

- În același raționament, **Capitolul al 3-lea** este dedicat materialelor carbonice, cu accent pe grafenă și pe diversele procedee de obținere a materialelor impuse prin temă. Survolul este absolut necesar rezolvării problemei de optim, așa cum considerăm că este întreprinderea din prezenta teză.

- **Capitolul al 4-lea** prezintă efectiv cele mai importante rezultate din multele experimente realizate, tocmai pentru a se adresa respectivei confinări cu cerințe explicite. Rezultatele experimentelor și caracterizările aferente sunt însoțite de unele considerații teoretice care caută să dea mai multă substanță viitoarelor posibile dezvoltări.

- În fine, ultima provocare, lipsa aplicațiilor bine definite, este abordată în **Capitolul al 5-lea**, de concluzii și dezvoltări ulterioare, care creionează o procedură de urmat, astfel încât materialele realizate să fie de folos proiectelor practice din domeniile considerate.

În scopul păstrării fluidității textului și al concentrării cât mai exacte pe temă, s-a întocmit o bogată secțiune de **Note**, în care au fost detaliate calcule ce pot părea uneori excesive, din dorința de a pune la dispoziție toți pașii unui raționament, lucru mai rar în lucrările de acest tip și care sperăm să fie înțelese ca o dovadă de autenticitate.

Un **Glosar de termeni** întregește lucrarea, pentru a nu lăsa descoperită folosirea noțiunilor particulare temei, ce poate nu sunt familiare cititorilor.



## Capitolul 1

Acest capitol se ocupă de identificarea parametrilor definatorii ai locului de cercetare impus, ELI-NP, folosind pentru aceasta inclusiv unele stimulente intelectuale notabile, aflate în „Cartea Albă a fizicii nucleare de la ELI-NP, IFIN-HH”. Un interviu imaginar pe subiect permite punerea în lumină a câtorva aspecte clarificatoare într-o manieră mai puțin uzuală configurației dogmatice a unei lucrări obișnuite de doctorat.

O referință orientativă semnificativă pentru subiectul nostru este declarația oficială făcută recent de Biroul de fizică a Energiei Înalte al Departamentului de Energie al SUA, care afirmă că, „în timp ce se desfășoară multe cercetări în domeniul laserelor de putere medie-înaltă pentru aplicații industriale sau militare, cerințele unice, unice impuse de factorii științifici pentru lasere, care sunt necesare, duc la un program de management al resurselor care vizează domenii de cercetare și dezvoltare ultrarapide cu laser.”

Realizarea laserelor de mare putere este urmărită cu rigurozitate în Europa, care a dezvoltat un proiect multinațional numit Extreme Light Infrastructure (ELI), constând în prezent din ELI-ALPS (Attosecond Light Pulse Source, în Ungaria), axat pe impulsuri ultracurte (atto-secunde) pentru a explora interacțiunile dinamice în chimie, știința materialelor și biologie, ELI-NP (Fizica nucleară, în România), axat pe generarea de surse de raze  $\gamma$  ultra-luminoase, pentru a explora interacțiunea radiației electromagnetice cu nucleele atomice, ELI-BL (Beamlines, în Republica Cehă), organizate pentru generarea de sisteme laser armonice înalte, cu viteză mare de repetiție de 1-10 TW pentru a obține fascicule de electroni de foarte înaltă calitate pentru a conduce lasere cu electroni liberi (FEL), precum și ca și pentru sursele de raze X și  $\gamma$  de înaltă energie care utilizează lasere de clasă PW pentru a genera fascicule de ioni pentru aplicații medicale. Mai mult, sunt explorate noi fenomene, prin înțelegerea structurii vidului, folosind densități de putere peste  $10^{23}$  W/cm<sup>2</sup>. Această sursă de știri evidențiază așteptarea că „laserele să devină esențiale pentru acceleratoarele moderne de înaltă performanță” și, în continuare, „pe această presupunere se bazează speranța că generațiile viitoare de acceleratoare vor folosi laserele ca sursă de energie, permițând științei să atingă noi orizonturi în ordinele de mărime ale fenomenelor, spre regiunile attosecundă, angstrom și teravolt.”

Laserele au deja o istorie lungă de utilizare ca „părți ale acceleratoarelor”, surse de lumină avansate (experimente de generare a fasciculului pompă-sondă), ca surse de particule prin fotoemisie sau fotoionizare și în manevre la nivel de femtosecundă și diagnosticare a fasciculului. Cu toate acestea, aplicațiile acceleratoare au nevoi care sunt esențiale și complet diferite, iar laserele de telecomunicații, aplicațiile de apărare și securitate sunt, de asemenea, în general în decalaj cu noile idei din domeniu.

Prin urmare, aplicațiile viitoare ale acceleratoarelor trebuie să îndeplinească mai multe caracteristici, cum ar fi:

- putere de vârf mare (multă energie în impuls foarte scurt);
- putere medie mare (multe impulsuri/secunda);
- eficiență electrică ridicată („priză de perete”)

„Puterea de vârf ridicată permite cercetări de teren ultra-înalte, crescând înțelegerea fundamentală a interacțiunilor lumină-materie, deschizând noi direcții pentru accelerarea particulelor. Puterea medie mare este esențială pentru a obține o luminozitate medie ridicată și surse de lumină cu luminozitate ridicată în coliziunile cu fascicul de particule. Eficiența prizei de perete este esențială pentru funcționarea rentabilă a laserelor și a instalațiilor care le susțin”. În toate cazurile, calitatea fasciculului, reglabilitatea, stabilitatea și fiabilitatea sunt de o importanță capitală. Sarcinile principale de dezvoltare pentru tehnologia laser accelerator au fost, de asemenea, identificate ca:

1. găsierea unui set de aplicații cheie ale tehnologiei laser legate de funcționarea acceleratorului și importante pentru oportunitățile științifice pe care le-ar putea crea;
2. evaluarea laserului necesar pentru activarea aplicațiilor;
3. identificarea decalajelor tehnice între capacitățile actuale și performanța necesară aplicațiilor tehnologiei laser.

Identificarea aplicațiilor cheie necesită dezvoltarea tehnologiilor laser care pot fi împărțite în două categorii. Una este dezvoltarea unor sisteme cu rate importante de repetiție și putere medie uriașă necesară pentru chimie, fizică, biologie și medicină, altele fiind dezvoltarea de surse laser de mare intensitate, pentru descoperirea de noi fenomene fizice, oferind acces la explorarea regimurilor fizice, neaccesibile de către alte mijloace.

Astăzi, folosirea laserelor cu energie mare și cu impulsuri foarte scurte devine o rutină, capabile să atingă intensități focalizate, conducând la regimuri relativiste având electronul în câmpul laser cu viteza vibrațională atingând viteza luminii. Astfel de lasere conduc noi domenii ale științei, cum ar fi:

- „- accelerarea electronilor, protonii și ionilor prin câmpuri electrice excitate cu laser;
- generarea de lumină coerentă în câmpurile extreme de raze UV, X și  $\gamma$ ;
- explorarea structurii vidului prin forțele de reacție a radiațiilor și interacțiunile particule-foton de mare intensitate;
- producerea de reacții nucleare.”

Una dintre cele mai încurajatoare aplicații este legată de „acceleratorul medical” (fascicule de protoni/ioni) care poate îmbunătăți tratamentul existent al tumorilor canceroase prin radiații. În comparație cu razele X și razele  $\gamma$ , energia ionică este stocată la adâncime mai mică, spre capătul de penetrare a acestora. Și, în consecință, deteriorarea țesuturilor înconjurătoare poate fi redusă la minimum. De obicei, tratamentul cu protoni/ioni se face în centre specializate, deoarece instalațiile bazate pe ciclotroni sau sincrotroni necesită construcții mecanice cu componente mari, magneți și scuturi de radiații. Acceleratoarele pe bază de laser ar permite un tratament mai compact, deoarece sursa reală de ioni poate fi chiar rotită în jurul pacientului. Sursele actuale de protoni pe bază de laser sunt cu aproximativ un ordin de mărime sub energia particulelor necesară pentru terapie și chiar au o „răspândire” mare a energiei, necesitând magneți colimatori și selectivi din punct de vedere energetic pentru a profita de acuratețea tratamentului vârfului Bragg și capacitatea de a proteja țesutul sănătos. Și aceste lasere nu prezintă încă fiabilitatea și controlul necesar. În ultimii ani, mecanismul de accelerare a presiunii radiației (RPA) devine mai încrezător în capacitatea sa de

a crea o răspândire îngustă a energiei, inclusiv o scalare mult mai eficientă a energiei protonilor folosind energia laser decât anterior. Deși modelele teoretice sunt încă contestate, mecanismul de accelerare este suficient de bine înțeles pentru a permite o estimare a cerințelor laser. Scalarea laserelor PW existente la ratele de repetiție necesare este cea mai mare provocare în prezent, probabil.

Acceleratoarele de particule generează în mod obișnuit fascicule de electroni sau ioni de particule pozitive având o viteză apropiată de viteza luminii, în consecință cu energie cinetică mare. Încărcarea particulelor izolate le permite să fie accelerate în câmpuri electrice. În acceleratoarele de utilizare convențională, câmpurile electrice sunt limitate în cavități, denumirea structurilor metalice goale. Singura modalitate de a crește energia maximă a particulelor este construirea unui accelerator mai lung. Rezultatul este Large Hadron Collider (LHC), folosit pentru cercetările fundamentale în fizică la CERN, lângă Geneva, care are 27 km în circumferință și a costat câteva miliarde de euro.

Sistemele laser de mare putere din zilele noastre pot genera impulsuri laser de zeci de femtosecunde. Astfel de impulsuri pot atinge o putere de la zeci până la mii de terawați. Pentru a accelera plasma laser, impulsurile sunt focalizate într-un loc de câțiva micrometri, comparabil cu dimensiunea unei bacterii. Concentrarea pe o zonă mică, o putere atât de mare creează intensitatea foarte mare necesară.

Scopul tezei de doctorat este investigarea, în special, a posibilelor experimente viitoare cu grafena ca material de impact. Un obiectiv tangibil al experimentelor noastre este îndreptat către interacțiunea laser cu plasma ionică de carbon, foarte utilă în terapia cu particule a tumorilor greu accesibile.

## Capitolul al 2-lea

Tratarea fenomenelor complexe de interacțiune dintre lumina coerentă a laserului și posibilele ținte ale acestuia se poate face doar prin metode de analiză numerică, ceea ce presupune utilizarea unor algoritmi programabili pe calculator („coduri”), care să utilizeze la maxim resursa de calcul hardware disponibilă printr-o cât mai inteligentă, rafinată, metodă de alcătuire a instrucțiunilor de lucru (software) date de programator calculatorului.

De la începuturile existenței calculatorului s-a făcut o distincție clară între partea hardware, respectiv dispozitive electronice (tranzistoare, circuite integrate, microprocesoare) și software-ul, adică necesarele instrucțiuni date acestor dispozitive electronice spre a realiza secvențe de calcul particulare, așa cum în școala elementară învățăm că operațiile din paranteze se fac înaintea celorlalte sau că înmulțirea trebuie realizată înaintea adunării, deci **algoritmul setează priorități**.

Pentru a clarifica relația dintre hard și soft, ceea ce ne va fi util în argumentația nevoii de cunoaștere a teoriei înainte de manevrarea sa tehnologică, să reluăm observația făcută de von Neumann la întrebarea lui Schrödinger, „ce este viața?”, anume că **metabolismul și replicarea** din lumea biologică, oricât de mare ar fi încâlcirea (*intriqué, entanglement*) dintre legăturile lor, sunt logic separabile. Este posibil, așadar, din punct de vedere logic, să postulăm organisme care sunt alcătuite numai din hardware și sunt capabile de metabolism, dar incapabile de replicare. Și este, de asemenea, posibil să postulăm organisme alcătuite din software pur, capabile de replicare, dar incapabile de metabolism. Iar dacă funcțiile vieții sunt separate în acest fel, este de așteptat ca ultimul tip de organism să devină parazit obligatoriu celui dintâi. Organismele care se specializează în replicare tind să fie paraziți, dar gazdele trebuie să existe înaintea paraziților. **Supraviețuirea gazdelor este o condiție prealabilă pentru supraviețuirea paraziților**. Cineva trebuie să hrănească și să crească pentru a oferi adăpost aceluia care doar se reproduc. **„În lumea microbiologiei, ca și în lumea societății omenеști și a economiei, nu putem fi toți paraziți.”**

Această observație se aplică integral raportului dintre hardul și softul calculatorului, dar, mai important pentru demersul nostru, și între baza teoretică (hardware-ul) și soluțiile tehnice/ tehnologice ce decurg din aceasta (software-ul). Tot așa cum programarea pe calculator conține analiza problemei drept hard, iar traducerea acesteia într-un limbaj convențional, aplicabil calculatorului (de exemplu pe 32 biți, pe 64 biți etc.) drept software, întregul excurs de aici este spre a argumenta că, fără o înțelegere teoretică, explicarea modalităților tehnologice rămâne doar o chestiune la nivelul tehnicianului meseriei, indiferent cât de priceput ar fi acesta. De aceea, prezentul capitol, mai „academic”, va fi organizat după cum urmează.

Într-o primă secțiune se dau cele mai importante caracteristici ale plasmei, căci interacția pulsului laser ultra-scurt și de mare intensitate duce la formarea iminentă a plasmei, oricare ar fi ținta supusă bombardamentului său. Chiar dacă anumite lucruri par arhicunoscute pentru specialiști, organizarea lor sistematică și detaliată nu este fără de folos. Așa cum spunea regretatul profesor emerit Octavian Stănășilă, *„cei care știu câte ceva nu se fereșc să fie banali”*. Măcar și pentru faptul că oferă preopinienților posibilitatea unor replici corectoare, contribuind astfel la înțelegerea de ansamblu a fenomenelor fizice.

**Imediat se abordează efectele colective ale electronilor plasmei, inclusiv accelerarea lor, spre a ajunge la accelerarea protonilor din ținte solide, preocuparea experimentală la care participăm în cadrul ELI-NP.** Astfel, mecanismele TNSA și RPA se detaliază corespunzător, cu întregul cortegiu de efecte fizice datorate interacțiunii relativiste a laserului cu plasma, la nivelul intensităților obținute de laserul PW de la ELI-NP.

În situația lucrării noastre, lucrăm cu un laser de puls ultra-scurt, adică durata sa este mai scurtă decât cel mai mare **timp de relaxare** a transferului de energie de la electron la rețea, precum și mai scurt față de conducția de căldură și expansiunea hidrodinamică (practic,  $t_{puls} \approx 100 fs$ ). Ca să existe o astfel de interacțiune laser ultra-scurt-materie, pulsul trebuie să dispună de un **contrast semnificativ** ( $\sim 10^9$ ) între intensitatea sa medie și cea a **pre-pulsului**, ceea ce permite să nu existe practic în domeniul timp un pre-puls sau post-puls care să producă schimbări de fază, de natură să le afecteze pe cele produse de pulsul principal. În afara cazurilor precizate explicit, când intensitatea pulsului în spotul focal ar putea avea o distribuție gaussiană, intensitatea laserului este considerată constantă în tot spațiul spotului focal (deci o **distribuție rectangulară, flat-top-hat**). Pentru a descrie interacția va fi nevoie de un set de parametri incluzând lungimea de undă, energia pulsului și durata acestuia, diametrul spotului, presupunând spotul focal drept cerc. Noțiunile utilizate sunt detaliate în Glosar. Tot acolo se găsesc și caracteristicile fascicului laser.

Vom considera în principal interacțiunea din medii puternic absorbante, acolo unde energia laserului se absoarbe într-un strat subțire, de circa zeci de  $nm$ , mult mai mic decât diametrul spotului focal, prin urmare aproximările 1D pe care le facem vor fi valabile în cele mai multe dintre cazurile considerate. Deoarece pulsul laser este considerat mai scurt și decât **timpul de expansiune**, materialul de interacție cu laserul din stratul epidermic rămâne intact pe durata interacției și încă mult după finele pulsului, chiar și în cazul în care densitatea de energie o depășește pe cea necesară ablației. Așadar, chiar și materialele cel mai puternic perturbate de interacție rămân să aibă o densitate apropiată de cea inițială (astfel că mișcarea hidrodinamică poate fi ignorată). Totuși, la intensități mari, proprietățile materiale și optice se schimbă rapid în fazele timpurii ale pulsului. În cele ce urmează vom considera o interacțiune auto-suficientă, adică cele două efecte, câmpul electric laser asupra materiei și materia asupra câmpului electric, se consideră a fi simultane. În consecință, ecuațiile cuplate ale câmpului dependent de timp și ale materialului descriu toate transformările materiale.

**Să începem prin a identifica fenomenele fizice cărora trebuie să le dăm explicație la întâlnirea pulsului ultra-scurt al laserului, având intensitate mai mare de  $10^{18} W/cm^2$  spre a fi siguri de existența ionizării, cu ținte de densitatea solidului.** Cunoaștem că, înaintea pulsului propriu-zis laser, se transmite așa-numitul pre-puls, o manifestare de neocolit a laserului, al cărui pedestal de joasă intensitate, împreună cu frontul de atac al pulsului propriu zis datorat emisiei spontane amplificate (ASE), duc la formarea unei preplasme. Așadar, urmează că pulsul principal întâlnește la frontul țintei o plasmă preîncălzită și puternic ionizată, în care electronii vor fi accelerați la viteze ce se apropie de viteza luminii, tocmai de către câmpul acestei lumini laser, făcând ca mișcarea respectivilor să fie dominată de efecte relativiste.

O parte importantă din energia pulsului laser este astfel convertită în energie cinetică a electronilor relativişti, aceştia fiind expulzaţi din zona focală a pulsului, fiindcă asupra lor acţionează forţa ponderomotoare a laserului, şi în acest mod lăsând în spatele lor o sarcină spaţială de ioni pozitivi ce se află în apropierea suprafeţei frontale a ţinte. Respectivii electroni, care au căpătat energii cinetice de mai mulţi MeV, pot să se propage prin materialul întregii ţinte. Ajungând în zona posterioară a acesteia, electronii ies din ţintă, generând astfel un câmp puternic al separării de sarcină spaţială la faţa posterioară. Aşadar există două separări de sarcină produse de interacţia energetică a pulsului laser cu ţinta, la faţa şi la partea din spate a acesteia. Ambele câmpuri, născute în zonele respective de separare de sarcină, variază pe o scară a timpului mult mai lungă decât **perioada laser** şi astfel domină mişcarea electronică. Tocmai aceste câmpuri cvasi-statice au capacitatea de a accelera ionii până la energii cinetice de MeV, în ciuda masei comparativ enorme a acestora faţă de electroni.

**Este evident acum că o înţelegerea a mecanismelor de accelerare a ionilor la cele două feţe ale ţinte cere cunoaşterea modului în care pulsul laser interacţionează cu plasma laserului.**

## Capitolul al 3-lea

Cunoaștem organisme biologice care trăiesc doar pe Pământ, planetă formată din roci, unde condițiile fizice permit existența moleculelor organizate în lanțuri lungi, molecule formate din atomi individuali puși laolaltă de forțele Coulomb. Legăturile au loc atunci când atomii individuali sunt suficient de aproape încât electronii de valență ai fiecărui atom să poată interacționa cu groapa de potențial a nucleului atomului vecin, comparabilă ca energie cu groapa de potențial a propriului nucleu atomic. În legătura covalentă, electronii de valență ai fiecărui atom umplu în mod simultan benzile de valență ale ambilor atomi din legătură. În consecință, energia de legătură a unei legături moleculare biatomice este comparabilă cu energia de legătură a electronilor de valență ai atomului. Legătura moleculară covalentă carbon-carbon formează baza tuturor organismelor biologice cunoscute. O legătură covalentă C-C are o energie de legătură de aproximativ 4 eV. Atomul individual în legătură cu cel mai apropiat vecin este legat de alți atomi din structuri moleculare mai mari, folosind mult mai puțină energie. De exemplu, în grafit, planurile adiacente ale atomilor de carbon sunt legate de un potențial de energie de doar circa 0,05 eV/atom de carbon.

În consecință, marile structuri moleculare pot sta într-o stare structurală stabilă numai la temperaturi și presiuni joase. Suprafața Pământului, la o temperatură medie de  $\approx 300$  K și o presiune medie de 1 atm = 0,1 MPa, este ideală pentru existența structurilor moleculare mari și stabile. Materia pe care o întâlnim în experiența de zi cu zi este cea în care atomii neutri sunt aranjați în diferite structuri moleculare întinse. Cea mai mare parte din materia vizibilă din univers – de la cea din adâncul planetei noastre, la cea din stele – se găsește la temperaturi mult mai ridicate și la presiuni mult mai mari decât ce resimțim. La aceste temperaturi sau presiuni înalte nu pot exista structuri moleculare mari, necesare organismelor biologice. Există însă și stări ale materiei, pe care, datorită experienței noastre sărace, le considerăm „exotice”, cum ar fi plasma, de fapt aceasta fiind materialul ubicuu al Universului.

Numim așadar „**condiții extreme**”, ceea ce nu se află în obișnuința noastră existențială, desigur o simplă prelungire a aroganței specifice omului, în fapt omenirea, biologia Pământului, fiind singurele condiții extreme ale unui Univers rece și întunecat.

În ultima jumătate de secol oamenii au putut crea condițiile fizice pentru temperaturi și presiuni înalte. Inventarea și dezvoltarea armelor nucleare în anii 1940 a susținut cercetarea asupra materiei în condiții extreme. O cantitate mare din această cercetare a rămas ascunsă pentru o perioadă lungă de timp, astfel că progresul nu a fost vizibil. Însă ulterior, cercetări paralele au dus la o creștere importantă a cercetării asupra proprietăților și comportamentului materialelor sub acțiunea condițiilor extreme de mediu, fiind astfel necesar a se crea o nouă clasă de cercetare în științele naturale. O abordare importantă a reprezentat-o prototiparea și construirea de diferite tipuri de instrumente, dispozitive, care pot concentra energie într-o formă controlată pentru a permite investigarea experimentală a materiei aflate în condiții extreme. Acestea includ laserul de mare putere, acceleratoarele de particule etc. În paralel, s-au realizat instrumente de diagnosticare care pot măsura procesele fizice în timpi foarte mici și în condiții ostile de temperatură/presiune. Investigațiile experimentale au deschis un orizont nou asupra proceselor fizice diferite de experiența obișnuită, mare parte din munca teoretică fiind dedicată înțelegerii acestora. Mai importantă a fost

combinarea dintre multe procese fizice complexe, care prezintă provocări semnificative în modelarea matematică. S-a realizat o dezvoltare în paralel a calculatoarelor de viteze și performanțe ridicate, împreună cu tehnicile numerice și computaționale, a codurilor care pot simula combinarea acestor procese fizice complexe. Datorită sinergiei dintre experiment, teorie și calcul s-a ajuns la un avans tehnologic important în zonele noi ale fizicii. Ca să putem utiliza termenul de „condiții extreme” trebuie să ne întrebăm cât de mare să fie densitatea de energie a materiei pentru a o clasifica astfel. Convenția acceptată de comunitatea științifică a fost că „energie înaltă” înseamnă o densitate de energie mai mare de  $100 \text{ kJ cm}^{-3}$ , care corespunde la o presiune de 1 Mbar. Aceasta pare o limită arbitrară și exclude „materia densă caldă”, care este materie la presiuni mai mici de 1 Mbar, dar se află totuși într-o stare diferită de materia la temperaturi și presiuni standard ( $T = 300 \text{ K}$  și  $P = 1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$ , numită **stare STP**). În STP, electronii sunt legați în atomi și posedă o căldură electronică specifică neglijabilă, comparativ cu căldura specifică atomică,  $3N_A k_B$ , cu  $N_A$  numărul lui Avogadro. Vom prefera așadar termenul de „**fizică extremă**”, fizicii proprietăților și comportamentului materiei la temperaturi și presiuni mult mai mari decât cele din STP. În regimul fizicii extreme, energiile interne sunt mult mai mari decât energiile de legătură tipice, astfel încât atomilor le-au fost expulzați o parte din electroni (dacă nu toți), sau aceștia au fost comprimați împreună atât de aproape, că stările de ocupare ale electronilor sunt diferite de cele ale atomilor în formă izolată. În materia condițiilor extreme de mediu electronii și ionii nelegați trebuie tratați ca fluide separate, câteodată cu temperaturi diferite și, astfel, căldura specifică electronică nu mai este neglijabilă.

Materia în condiții extreme este în mod tipic într-o stare plasmatică, cu toate că particulele încărcate din plasmă pot fi într-o formă ordonată și pot avea caracteristicile unui solid. Interacțiunile dintre electronii plasmatici și ioni definesc proprietățile și comportamentul materiei. Materia sub acțiunea condițiilor extreme include toată materia vizibilă din univers, aflată la distanță de suprafețele planetelor formate din roci, precum și toată materia creată de dispozitivele de energie concentrată, cum ar fi laserii de mare putere.

De aceea am analizat în prealabil interacțiunea laserului cu materia și crearea de plasmă în experimentele de la ELI-NP, întrucât ne aflăm în zona „condițiilor extreme”, a „fizicii extremelor”, care, probabil, are nevoie și de materiale noi spre a fi mai bine înțeleasă. De aici apetența pentru grafenă, materialul atât de laudat pentru performanțele sale mecanice, electrice și termice, dar încă fără aplicații semnificative.



## Capitolul al 4-lea

Obiectivul principal al lucrărilor de cercetare experimentală a fost axat pe identificarea și dezvoltarea unei metode rentabile de sinteză a filmelor de grafenă folosind compușii intercalați ai grafitului (GIC), potrivită pentru aplicațiile laserului de mare putere. Ceea ce interesează în esență în cercetarea noastră este realizarea unei metode de optim, în care foile de grafenă să fie de o calitate acceptabilă (aplicațiile nu sunt microelectronice, deci utilizarea CVD ar fi nerezonabilă), pentru aplicații cu laser PW. În acest scop, condițiile de mediu nu pot fi altele decât cele standard (de exemplu, fără lucru în camera de vid), timpul de obținere trebuie să fie acceptabil de lung (adică destul de scurt), iar suprafața foliei, precum și cantitatea de folie, trebuie să fie mai mare decât ceea ce se poate obține prin CVD, întrucât materialul grafenic urmează să fie supus unor experimente complet distructive, evenimentele tehnologice, prin configurația lor, fiind costisitoare. Deoarece în aplicațiile viitoare, precum și în experimentele noastre, conductivitatea rămâne un parametru important, căci proprietățile electronice conduc la caracterizări spectrometrice ce iau în considerare energiile de legare, vom acorda mai multă atenție acestei proprietăți. Doi compuși GIC diferiți ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  – GIC și  $\text{FeCl}_3$ -GIC) au fost investigați pentru identificarea celei mai fiabile metode de dezvoltare a filmelor de grafenă. În acest scop, s-a acordat o atenție deosebită selecției precursorilor de grafit, intercalanților ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  și  $\text{FeCl}_3$ ) și procesului de exfoliere.

## Capitolul al 5-lea

Am subliniat în mod explicit că lucrarea de față își propune să contribuie la identificarea și chiar proiectarea unei metode de optim care să adune cerințe științifice și practice pentru realizarea unei interacțiuni controlabile și previzibile a laserelor de impuls PW și femtosecundă cu materiale pe bază de grafenă. Am justificat abordarea prin două considerente diferite și anume:

1. Teza ar trebui să folosească în mod explicit experimentelor pe laserul ELI-NP, și nu pentru lasere în general. Materialele de grafenă folosite trebuie să fie produse prin procese industriale la scară largă, deoarece experimentele sunt toate distructive, dar mai ales pentru că se caută aplicații revoluționare, cu mare impact asupra lumii de astăzi.

2. Condițiile experimentale din laboratoarele ELI-NP permit interacțiunea unui anumit tip de radiație laser cu foile de grafenă, cu materiale carbonice. Prin urmare, configurația existentă ar trebui utilizată pentru experimente care urmează să fie proiectate în viitorul apropiat.

Pe lângă aceste cerințe generale, trebuie să ne ocupăm și de condițiile particulare ale momentului cercetării, anume de incompletitudinea evaluării a ceea ce ar putea face un laser cu o asemenea configurație în viața reală, precum și de deficitul de soluții (dacă nu lipsa totală) de a da valoare aplicativă materialelor (teoretic) excepționale, numite generic grafenă. Imposibilitatea definirii cu precizie a aplicațiilor avute în vedere pare să provină și din hipnoza pe care o provoacă cercetătorului calitățile multiple ale grafenei, atât de senzaționale încât par a fi aplicabile la o multitudine de aplicații concrete, dar de fapt, în ciuda anilor scurși de la explozia de interes pentru materialul în cauză, succesele la nivel mondial sunt mai puțin decât modeste. Din toate aceste motive, căutăm în excursul nostru o cale de mijloc, care nici să nu ruineze vreo posibilă aplicație prin restrângerea tratamentului, dar și să ofere șanse reale de realizări practice dincolo de domeniul speculației. Problema acută este de a construi un program util din ceea ce s-a obținut și, în același timp, de a face din el un plan pentru viitor pentru obținerea experimentelor dorite în condițiile potrivite. În acest context, necesitatea de a înțelege cât mai profund posibil în ambele domenii ale experimentului, emisia de radiații laser bine identificate, precum și comportamentul unui anumit tip de materie (grafenă) în beneficiul aplicațiilor din procesul de identificat, devine obligatorie. Lucrul se poate realiza prin cunoașterea mai bună a zonei generale de interacțiune laser-materie, precum și printr-o cercetare atentă, riguroasă, a domeniului materialelor grafitice, inclusiv efectuarea de experimente proprii, cele care permit construirea încrederii în observațiile relevante și profesionale din literatură. Afirmarea de mai sus justifică insistența asupra a ceea ce a fost prezentat teoretic în capitolele 1, 2 și 3, dar conturează în același timp o agendă pentru viitor. În esență, lucrarea promovează justificarea unor idei generale care urmează.

1. Aplicațiile utile necesită rezolvarea provocărilor industriale.

Întrucât dorim să producem produse utilizabile, trebuie să respectăm două principii fundamentale ale tehnologiei industriale:

- o creștere exponențială a dimensiunii trebuie să fie însoțită de o creștere polinomială a complexității (material, proces etc.);

- pentru a beneficia de proprietățile unui material/produs, acesta trebuie să fie corect incorporat într-un dispozitiv gazdă.

În cazul grafenei realizate sub formă de plachete cu raport de aspect mare și suprafață mare, oricât de bună ar fi calitatea, dacă aceste nanoplachete nu sunt distribuite corect în formula finală luată în considerare, nu se va obține niciun beneficiu semnificativ. Respectiva caracteristică generală se propagă până la proprietățile pe care le prezentăm mai jos în funcție de importanța lor în aplicațiile industriale luate în considerare.

Producerea grafenei de înaltă calitate prin utilizarea unor proceduri fiabile, repetabile, ecologice și ieftine este o condiție prealabilă pentru atingerea proprietăților fascinante ale acestui material în industrie. Au fost descrise metode de producție bazate pe utilizarea compușilor intercalați necovalent în grafenă, supuși unor condiții de expansiune, cum ar fi șocuri cu microunde, urmate de exfoliere, conducând la materiale grafenice cu puține straturi. Putem obține fie amestec apos de grafenă, pulbere liberă, fie suspensie, indiferent de abordarea etapei de exfoliere.

Agenții tensioactivi pot ajuta la dispersarea formând astfel cernelurile de grafenă. Pentru extinderea la producția de masă, parametrii procesului trebuie să fie simpli, eficienți și ieftini. Cu toate acestea, metodele prezentate în literatură, inclusiv în literatura de brevete, sunt bune numai în laborator și nu sunt aplicabile la scară industrială. Extinderea la scară largă este greu de conceput cu proceduri complicate, cu reacții în mai multe etape, mai ales că în unele cazuri anumite metode sunt periculoase în sine și pot provoca chiar explozii, necesitând măsuri suplimentare de protecție, care cresc costurile. Dar există și alte multe probleme de chimie experimentală, una deosebit de importantă fiind conținutul de specii de oxigen din compusul intercalat.

2. Este foarte probabil că ELI-NP nu va folosi dispozitive grafenice produse în propriile laboratoare, totuși o expertiză reală a ceea ce se întâmplă cu acele materiale trebuie să fie în lotul cercetătorului ELI-NP. Astfel efortul experimental prezentat în teză devine de înțeleș.

Întrucât teza de doctorat face astăzi parte dintr-un proces de învățare accentuată, de nișă, nu este o certificare a calităților de inovator ale producătorului, doctorandul este obligat să îndrepte munca spre multă parte teoretică și analiză a literaturii exorbitante, evitând inovația și speculația meschină din marginea unor articole, utile poate pentru o firmă industrială specializată în dispozitive grafenice. Vorbim despre propriile noastre experimente, realizate în mare parte inspirându-se din literatura disponibilă, de unde necesitatea de a prezenta in-extenso baza lor teoretică.

Din studiul nostru rezultă următoarele observații generale, care în același timp formează baza unui viitor program de continuare a cercetării de față:

1. Metodele de laborator nu se pot aplica producției în masă (pentru materiale grafenice), deoarece conțin prea multe reacții în etape cu proceduri complicate.

2. Expansiunea rezultată din exfoliere prezintă o formă de instabilitate termică, ducând la modificări ale proprietăților electronice și mecanice de-a lungul axei cristalografice  $c$ , destul de semnificative. De obicei, instabilitatea termică apare într-un fluid încălzit de jos în sus, adică un strat orizontal de fluid are un fund mai fierbinte decât partea de sus. Iar starea fundamentală este în repaus, cu fluidul puțin sub cel greu (evident foarte asemănător cu tratamentul pe care îl suferă stratul intermediar de microunde). Având o diferență de temperatură de-a lungul stratului suficient de mare, putem depăși efectele de stabilizare a vâscozității, precum și conductivitatea termică prin

destabilizarea plutirii, în consecință, rezultă instabilitatea inversă ca formă de convecție termică. Instabilitatea convectivă actuală ar putea fi diferită de convecția liberă, adică în cazul plăcii verticale fierbinți, unde echilibrul hidrostatic este imposibil. De fapt, o bază cu convecție liberă poate fi ea însăși instabilă. Confruntarea cu fenomene instabile este o problemă de o dificultate excepțională. De aceea este necesară modelarea teoretică și computațională, fără de care rămânem la nivelul explicațiilor euristice. Fenomenele instabile au ca rezultat modificări semnificative ale proprietăților electrice și mecanice pe o distanță lungă de direcție cristalografică, chiar dacă fenomenul este utilizat în mod avantajos în unele aplicații practice. Pe lângă instabilitatea grosimii probei, există și instabilitatea concentrației intercalate. S-a constatat că exfolierea este reversibilă pentru necompuși diluați. Oricum, în cazul compușilor concentrați, în timpul exfolierii ar putea exista o expansiune mare și violentă care să fie însoțită de deformații considerabile ce devin permanente, în consecință la răcirea ulterioară compusul rămâne expandat. Astfel, reversibilitatea exfolierii depinde de concentrația intercalatului. Reversibilitatea compușilor diluați permite numeroase aplicații practice ale fenomenului de exfoliere.

3. Este nevoie de experimente mai precise care să reunească lecțiile învățate despre tratarea precursorilor (fulgi de grafit natural, HOPG, GO), interacțiunile acceptoare, metodele de intercalare (chimice, electrochimice), expansiunea (iradierea cu microunde). Îmbunătățirile propuse pentru fiecare dintre categoriile enumerate sunt prezentate ca program de acțiune preliminară.

4. De asemenea, este necesar să se dezvolte o platformă computațională pentru analiza diferitelor tehnici, care să poată oferi o caracterizare consistentă a proprietăților materialului intercalat și exfoliat. Sinteza de mai sus a concluziilor lucrării permite validarea acțiunilor care trebuie întreprinse, conducând la identificarea soluției de optim pentru materialele grafitice necesare experimentelor ELI-NP, sub forma unor procedee tehnologice de sinteză, analiză și caracterizare. Astfel, în acord cu punctul 2 de mai sus, o abordare teoretică aprofundată este obligatorie pentru a stăpâni în mod adecvat cel puțin unele dintre posibilele evenimente care apar în instabilitatea termică din timpul expansiunii GIC. Punctul 4 ne arată că unificarea analizelor rezultatelor experimentale va fi direcția principală în determinarea căror tehnici de caracterizare vor fi abordate, în ce ordine, cu ce parametri, astfel încât agregarea datelor să urmeze ceea ce este strict necesar pentru calificarea experimentelor. Primul punct necesită rafinarea procedurilor de laborator însoțite de analize computaționale, astfel încât să poată fi dezvoltată o metodă viabilă pentru un sistem industrial, care se concentrează pe randamente și costuri.

În ceea ce privește al treilea punct, îl detaliem mai jos, tocmai pentru că teza de doctorat permite identificarea pașilor de clarificare care ar trebui să continue experimentele de față. Înainte, merită să rezumam concluziile finale ale ambelor rezultate experimentale.

Astfel încât, pentru identificarea metodei optime de producere a filmului de grafenă în funcție de configurația problemei inițiale, au fost investigați amănunțit doi compuși GIC: pe baza  $H_2SO_4$  și  $FeCl_3$ . Au fost studiate în consecință trei procese principale: precursor, intercalant și exfoliere.

### **Experimentul $H_2SO_4$ -GIC**

1. Dezvoltarea unei metode rentabile a folosit materiale disponibile cu impact redus asupra mediului, pe deplin potrivite pentru producția de volum mare.

2. Metoda de sinteză chimică începe cu grafit care conține mai multă hibridizare  $sp^2$  decât ( $sp^3+CH$ ) și are o concentrație mai mică de oxigen.

3. Exfolierea se prepară în sinteză într-o singură etapă de grafit intercalat cu  $H_2SO_4$  ( $H_2SO_4$ -GIC), cu  $KMnO_4$  ca agent oxidant și specii reactive cu  $H_2O_2$ .

4. Am aflat că există o limită a contribuțiilor de deplasare a carbonului peste care intercalarea chimică-exfolierea devine dificilă. Astfel, proba cu  $sp^2/(sp^2 + sp^3 + CH)$  de aproximativ 77% și cu o concentrație mai mică de oxigen în probă (< 12%) a oferit o calitate minimă observată pentru ca exfolierea intercalată să se producă cu ușurință.

5. Apoi am îmbunătățit procesul de exfoliere folosind ultrasunete în peroxid de hidrogen concentrat ( $H_2O_2$  30%). Probele selectate au fost optimizate ca parametri ai procesului de exfoliere: timpul de sonicare, concentrația soluției GIC (prin controlul cantității de peroxid de hidrogen și apă ultrapură), numărul de diluții și etapele succesive de sonicare.

6. Astfel, am dezvoltat o modalitate previzibilă și reproductibilă de exfoliere care are și un control bun al procesului (elementul cheie este tranziția rapidă de fază, realizată prin expunerea GIC la radiații cu microunde, energia fiind livrată direct către țintă prin radiația cu viteza luminii, cu tratament mai controlat al exfolierii).

7. Microscopia SEM confirmă morfologia foilor de grafenă obținute după tratamentul cu microunde ca fiind aproape transparentă. AFM a arătat foi de grafenă individuale (identificate ca duble/triple) cu grosimi de 1,9 - 2,6 nm.

### **Experimentul $FeCl_3$ -GIC**

8. În acest experiment, am evaluat doi parametri importanți din punct de vedere industrial și chimic, suprafața specifică și volumul de expansiune. În metoda termică, creșterea suprafeței și a porozității este o reflectare a expansiunii cantităților gazoase și a exfolierii foilor de grafenă - presiunea generată de straturile intermediare gazoase fiind forța motrice majoră care duce la o expansiune rapidă și explozivă. Ar trebui luați în considerare diferiți factori în expansiunea iradierii cu microunde.

9. Modificările alternante ale câmpului electric produc rotații, vibrații și oscilații ale momentelor dipolare, care la rândul lor generează energie și căldură, permițând o stare de activare a moleculelor într-un timp foarte scurt. Din combinarea acestor efecte rezultă expansiunea explozivă a GIC-urilor sub iradierea cu microunde.

10. La pasul de intercalare nu am putut găsi  $FeCl_3$ , nici măcar o parte din descompunerea sa elementară. În consecință, explicăm că exfolierea se bazează pe expansiunea datorată ionilor din acidul sulfuric utilizat în sinteză. Oferim, de asemenea, o speculație despre ceea ce se poate întâmpla din cauza posibilei reversibilități a exfolierii incomplete, care ar trebui evaluată în experimente ulterioare.

11. Dacă continuăm pe această cale chimică, trebuie să găsim un solvent (a) capabil să dizolve „suficient”  $FeCl_3$  anhidru, (b) fiind o bază mai slabă decât suprafața grafitului, astfel încât  $FeCl_3$  să se poată muta spontan din complexul solvat pe suprafața grafitului. și (c) compatibil cu

orice oxidant puternic pe care ar trebui să-l folosim pentru a genera sarcini pe suprafața grafitului. Cel mai probabil trebuie să trecem la fază gazoasă, deoarece  $\text{FeCl}_3$  lichid are o gamă foarte îngustă de stabilitate la temperatura camerei fără a utiliza un sistem presurizat, iar  $\text{FeCl}_3$  solid nu este de folos în acest caz.

În ciuda rezultatului relevant al ambelor experimente, este destul de prematur să se aleagă o cale față de o alta, deoarece sunt necesare clarificări mai profunde după modelarea proceselor. În consecință, programul teoretic și practic de continuare este prevăzut în lucrare. Reținem pașii imediați importanți. Procesul se va baza pe:

- utilizarea precursorilor ca fulgi de grafit, HOPG și GO;
- intercalatul va fi de tip acceptor:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și  $\text{FeCl}_3$ ;
- metodele de sinteză se vor baza pe oxidări chimice și electrochimice;
- extinderea GIC-ului sintetizat se va face cu ajutorul radiației cu microunde;

În această configurație, acțiunile ulterioare vizează:

A. dispersie îmbunătățită după exfoliere, stabilitatea acesteia incluzând dispersibilitatea în solvenți, obținând simultan o bună dispersie și conductivitate prin evitarea oxidării planului bazal GIC. Acestea necesită tratarea prealabilă a precursorului, de exemplu prin funcționalizarea marginilor de grafit înainte de intercalare (grafit oxidat selectiv de margini).

B. Îmbunătățirea GIC prin utilizarea temperaturii de încălzire și a post-tratamentului GNS;

C. Deplasarea grupărilor funcționale care conțin oxigen din GO prin iradiere cu microunde într-o atmosferă de hidrogen;

D. Perfecționarea procesului de exfoliere printr-o mai bună aliniere pe axa cristalografică  $c$ ;

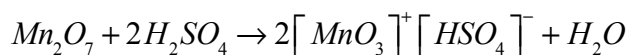
E. O comparație a metodei electrochimice adresată celor două interstraturi menționate pentru a facilita procesul decizional de identificare a metodei industriale.

Aceste direcții nu sunt doar direcții viitoare, ci sunt prezentate aici în succesiune. Deci, detaliind cele de mai sus

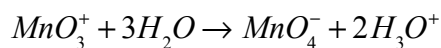
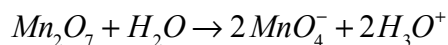
A. „Sigilarea” marginilor grafitului pentru a fi lipsite de oxigen în planul bazal (= defecte) - oxidare la margini înainte de intercalare și (grafit oxidat selectiv pe margini = EOG). Discutăm și o idee utilă în realizarea de cantități mari de foi de grafenă. Metoda de exfoliere fizică stimulează producția de cantități mari de grafenă fără defecte, în multe situații. Pe de altă parte, soluția care folosește GO, monostrat de carbon foarte dispersabil (2D), care conține grupe funcționale oxigen, îmbunătățește dispersabilitatea GO în solvenți (datorită tocmai grupărilor funcționale oxigen), dar în același timp duce la o scădere a rGO performanță în aplicații de bază. Metoda grafenei oxidate selectiv la margini (EOG) ar fi modalitatea de a îmbunătăți stabilitatea dispersiei după exfoliere.

Evident, grupările carboxil sunt generate în principal de GO pe margini, iar grupările hidroxil și grupările epoxidice sunt generate în principal de planul bazal al oxidului de grafenă. În consecință, prin introducerea de grupări carboxil la marginile de grafit și utilizarea reactivității marginilor rezultate, mai mari în comparație cu planul bazal, face ca stabilitatea dispersiei să fie îmbunătățită fără a distruge starea de conjugare. Într-o lucrare de pionierat s-a demonstrat că metoda Hummers de obținere a oxidului de grafenă poate fi împărțită în două etape secvențiale prin utilizarea materialelor de oxidare și a mediilor lichide în fiecare pas. Iată cum:

Pasul de oxidare I



Pasul de oxidare II



Permanganatul de potasiu ( $KMnO_4$ ), introdus în acid sulfuric, este transformat în heptoxid de mangan ( $Mn_2O_7$ ) și ion trioxid de mangan ( $MnO_3^+$ ). Acești oxizi manganici oxidează întregul grafit și produc GO în timpul primei etape de oxidare. După adăugarea apei, oxidanții din prima etapă de oxidare sunt îndepărtați și ionul permanganat ( $MnO_4^-$ ), care este principalul oxidant al etapei II de oxidare, se formează într-un mediu apos acid. Identificarea acestor etape distincte de oxidare a făcut posibilă verificarea faptului că se poate omite etapa I a metodei Hummers și se poate aplica doar etapa II timp de câteva ore pe grafitul brut. Rezultatele sugerează că a doua etapă de oxidare nu produce oxid de grafit suplimentar din grafit brut, deoarece stratul interior de grafit neexpus nu se oxidează în timpul acestei etape. Fenomenele apar astfel ca urmare a schimbării oxidantului de la heptoxid de dimagneziu ( $Mn_2O_7$ ) la ion permanganat ( $MnO_4^-$ ) și a mediului solvent de la  $H_2SO_4$  la  $H_3O^+$  și  $H_2O$ . Schimbarea mediului de oxidare la aciditate mai scăzută și dezintercalarea  $H_2SO_4$  determină apariția oxidării la marginile de grafit, care sunt mai reactive decât planul bazal. Această observație permite o nouă strategie, omițând prima etapă de oxidare, care favorizează oxidarea completă a grafitului (metoda Hummers) tocmai pentru a evita partea interioară a oxidării grafitului. Realizarea experimentală a metodei Hummers astfel modificată a presupus izolarea influenței celei de-a doua etape de oxidare în obținerea GO, pentru care condițiile etapei I și ale oxidării principale, înainte de adăugarea apei, au fost strict controlate pentru a fi aceleași pe întreaga probă: două ore la  $350^\circ C$ . Variabilele experimentale doar controlate au fost durata timpului de oxidare din etapa II și temperatura acestuia. La compararea celor două etape de oxidare (I și II) s-a observat că tendința de deteriorare a GO a fost aceeași. Pe de altă parte, schimbările structurale și producția de exfoliere au arătat aspecte diferite în etapele I și II. Prin urmare, s-a concluzionat că cele două etape de oxidare participă la controlul caracteristicilor GO prin mecanisme diferite. Pe baza acestor rezultate experimentale, se sugerează că în timpul celei de-a doua etape de oxidare a metodei Hummers există două mecanisme: scindarea oxidativă a dublelor legături  $C=C$  cu permanganat, producând grupe funcționale carbonil (derivați cetonă și carboxilat) și hidroliza catalizată acidă a epoxizi, producând grupări hidroxil. Ioni de permanganat disociază legăturile duble  $C=C$  în grupări carbonil  $C=O$  prin compusul ester al manganului ciclic ca intermediar (deși nu se poate separa din punct de vedere tehnic) la pH foarte scăzut, deși oxidează  $C=C$  în dioli vicinali (= compus organic care conține doi hidroxil. grupuri) la pH moderat sau ridicat. Acest mecanism asigură acizii carboxilici la marginile foilor GO prin scindarea legăturilor duble  $C=C$  sau a enolilor. Starea de oxidare din etapa II este foarte acidă, adesea prelungită la

temperatură ridicată, îndeplinind astfel foarte bine criteriile de apariție a mecanismului de clivaj oxidativ.

EOG are un raport  $I_D/I_G$  redus (până la 0,33) pe plan bazal; Raportul  $I_D/I_G$  (1,08) la margini, acestea fiind complet diferite de FOG (grafen complet oxidat)  $\sim 1,05$ , pentru întreaga suprafață și  $\sim 0,05$  la grafitul brut. Astfel, prin metoda inovatoare prezentată de oxidare selectivă a marginilor plăcilor de grafit s-a evitat oxidarea planului de masă, generând grupuri funcționale de oxigen doar la marginea grafitului. Acesta este un pre-tratament înainte de procesul de intercalare.

B. GNS de înaltă calitate poate fi produs utilizând iradierea cu microunde în starea solidă pentru amestecul GO - GNS în atmosferă de hidrogenată. Într-un astfel de amestec, GNS acționează ca susceptori eficienți, având o suprafață specifică mare și un raport C/O corespunzător. Atmosfera hidrogenată este bună pentru creșterea calității GNS, deoarece promovează reducerea GO și previne formarea de defecte în GNS. Sinteza iradierii MW a stării solide este rapidă, curată, convenabilă și, în cele din urmă, un proces scalabil pentru fabricarea GNS de înaltă calitate.

C. Îmbunătățirea calității foilor de grafenă înseamnă, dacă acestea sunt utilizate în alte aplicații decât microelectronica, excluderea pe cât posibil a grupărilor funcționale care conțin oxigen. Acest lucru se poate face prin iradierea MW a unui amestec de oxid de grafit și foi de grafenă, în stare solidă, într-o atmosferă de hidrogen. Amestecul de foi de grafenă acționează ca susceptori eficienți de microunde, oferind încălzire suficient de rapidă pentru a exfolia GO. Atmosfera hidrogenată joacă rolul important de a reduce oxidul, prevenind formarea defectelor în grafen. Cele mai frecvent utilizate materiale susceptoare pentru placarea dispozitivelor cu microunde sunt diferite forme de carbon (carbon, grafit etc.) și carburi de siliciu (SiC) care pot rezista la temperaturi peste 2000° C. Susceptorii sunt utilizați sub formă de plăci sau pulbere. În timpul exfolierii termice a GO, grupurile funcționale GO se pot descompune în CO<sub>2</sub>, acest gaz ducând la expansiune între foile de grafenă, producând o adevărată exfoliere. De ce este importantă încălzirea rapidă pentru exfolierea termică cu succes a GO? La o viteză de încălzire peste 2000°C/min, rata de descompunere a grupurilor funcționale care conțin oxigen (GO) depășește rata de difuzie a gazelor evaluate, conducând astfel la o creștere suficient de rapidă a presiunii care poate depăși forțele vdW dintre foile de grafenă GO. De ce este importantă atmosfera de hidrogen? Atmosferele de hidrogen tind să formeze H<sub>2</sub>O în loc de CO<sub>2</sub> (datorită grupelor funcționale GO care conțin oxigen), ceea ce previne formarea de goluri și defecte care ar apărea ca urmare a pierderii atomilor de carbon.

D. Studii ample au arătat că alinierea cristalografică a axelor *c* ale diferiților grăunți minimizează interfața dintre grăunți, dacă fiecare grăunte se alungește de-a lungul lui *c*. Fără aliniere, stresul exercitat de un grăunte asupra altuia este suficient pentru a face imposibilă exfolierea, așa cum se observă din comportamentul compușilor bazați pe grafit izotrop și fibre grafice. O comparație interesantă a comportamentului de exfoliere între grafitul pirolitic și grafitul pirolitic înalt orientat (HOPG) arată că există o expansiune de 380% în grafitul pirolitic și 850% în HOPG. Prin urmare, tendința spre exfoliere crește odată cu creșterea perfecțiunii alinierii cerealelor de-a lungul direcției *c*.



E. Comparație din electrochimie - Comportamentul comparativ al speciilor intercalate  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{FeCl}_3$  în grafit. Aceste specii au fost alese pentru intercalare, deoarece se știe că produc cele mai joase structuri de domeniu (adică cele mai subțiri foi de grafenă posibile) și cea mai bună stabilitate. Fără a re-explica metodele de sinteză a GIC (transportul vaporilor, metoda termică, oxidarea chimică și tehnica electrochimică), nu am făcut decât să evidențiem, în trecut, caracteristicile importante care le definesc, diferențierea lor.

Metoda termică se realizează de obicei în fiole de sticlă sigilate, în care grafitul și intercalatul sunt plasate separat. Se obține o energie de activare suficientă pentru a declanșa intercalarea la o presiune de vapori de temperatură înaltă - datorită condițiilor chimice dure de preparare, a duratei, a dificultăților de obținere a produselor omogene în cantități mari, metoda nu este practică pentru industrie, în ciuda obținerii bine definite. etapele GIC.

Oxidarea chimică implică fie oxidarea intercalată cu specii în soluție, fie utilizarea unui agent oxidant specific ca agent auxiliar. GIC rezultat constă adesea din etape neuniforme, din cauza eficienței slabe de intercalare și stoichiometriei necontrolabile.

Deocamdată, cea mai potrivită tehnică de sinteză a GIC, din punct de vedere calitativ și cantitativ, rămâne electrochimia. Aceasta pentru că dă naștere unor structuri uniforme obținute pentru diferite etape, reacții rapide de orice grad care ar putea fi ușor controlate prin rafinarea parametrilor electrochimici.

Cele două variante de GIC analizate în lucrare sunt ambele de tip acceptor, iar în cazurile prezentate procesul electrochimic poate fi împărțit în trei etape relativ distincte: oxidarea grafitului la anod, introducerea de intercalate între straturile de grafit, formarea schelă, a structurii intercalate. GIC astfel sintetizat urmează stadiul de expansiune, expansiune în direcția grosimii materialului (axa cristalografică c), realizată fie prin încălzire rapidă, fie prin iradiere cu radiații de microunde. GIC extins este obținut prin expulzarea straturilor intermediare și șoc termic. Sublinierea este deosebit de utilă, deoarece în propriile experimente cu  $\text{FeCl}_3$ , detectarea finală a elementelor intercalate a fost practic imposibilă, din cauza cantităților mici relevate de aparat, creând nedumerire de moment. Rezultatul tratamentelor este un grafit expandat (EG) poros, spongios, asemănător acordeonului, care poate fi apoi exfoliat în nanoplachete de grafit (GND) sau foi de nanografenă. Sinteza de succes a unor astfel de foi este evaluată la nivel global prin investigarea raportului de aspect al foilor de grafenă (dependent direct de performanța expansiunii și exfolierii), cu pașii de sinteză respectivi la rândul lor afectați de eșalonarea GIC, speciile intercalate și tehnicile de expansiune.

În faza de caracterizare, tehnicile standard utilizate sunt:

- XRD pentru determinarea indicelui scalar GIC;
- SEM pentru morfologiile probelor la diferite etape de sinteză;
- HRTEM pentru analiza dimensiunii particulelor și a grosimii foilor obținute;
- Analiza BET pentru suprafața și volumul porilor (tehnică de adsorbție de N).

În difractogramele XRD, pentru aceeași etapă a ambilor compuși GIC, s-a obținut o grosime sandwich  $d_s = 7,95 \text{ \AA}$  pentru  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (valoarea literaturii =  $8 \text{ \AA}$ ), în timp ce pentru  $\text{FeCl}_3$   $d_s = 9,63 \text{ \AA}$  (vs.  $9,40 \text{ \AA}$ ). Pentru a face o comparație adecvată, trebuie să înțelegem efectele eșafodării asupra

comportamentului de expansiune al GIC (reamintim că efectul numit eșafodare este descris de secvența obișnuită de stivuire a intercalatelor din galeriile grafitice, domeniul 5 însemnând că intercalatul ocupă galerii fiecare al 5-lea strat de grafit). Tocmai expulzarea intercalațiilor la încălzire face ca GIC să sufere o expansiune dramatic anizotropă, ducând la formarea unei structuri poroase, precum burduful unui acordeon de lăută, un obiect cu o suprafață mare. Deci, cu cât indicele domeniului GIC este mai mic (deci intercalarea mai frecventă), cu atât suprafața este mai mare și cu atât volumul porilor este mai mare. Pentru că pe lângă volumul porilor mai există un parametru relevant pentru porozitatea materialului, volumul de dilatare. Vom compara comportamentul  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -GIC și  $\text{FeCl}_3$ -GIC pe baza: a) efectului de intercalare, b) efectului tehnicilor de expansiune.

a) Pe baza rezultatelor experimentale, la același nivel de scalare, grafitul expandat cu  $\text{FeCl}_3$  a avut o suprafață și un volum al porilor mai mari decât EG cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aceasta înseamnă o posibilă exfoliere mai bună a  $\text{FeCl}_3$ -GIC. De unde aceasta diferență? În  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -GIC, ceea ce a fost intercalat a fost acid sub formă de straturi lichide care conțineau ionii orientați aleatoriu. S-a constatat că densitatea intercalatului este mai mare decât cea a acidului sulfuric original, astfel că stratul 2D de acid a fost „stors” între cei din grafit, condensarea lui producând o scădere a volumului său la aceeași masă dispersată. Deci, înălțimea stratului a fost mai mică (8Å). Dar în  $\text{FeCl}_3$ -GIC s-a constatat că structura clorurii a rămas practic aceeași ca în  $\text{FeCl}_3$ -GIC original, densitatea nu a crescut, grosimea sandwich-ului  $\text{FeCl}_3$   $d_s$  cu  $\sim 9,4$  Å mai mare decât în  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -GIC.

Pe de altă parte, înainte de intercalare, suprafața grafitului natural era netedă, cu margini rotunjite și nu era vizibilă nicio separare între straturile grafitice de-a lungul marginilor. După intercalare, în ambele cazuri de intercalare, GIC-ul a arătat planuri bazale mult mai aspre: cu margini abrupte și „delaminate” unele de altele. Și aici diferența dintre cele două GIC poate fi văzută în mod explicit, deoarece planul bazal al  $\text{FeCl}_3$ -GIC este mai dur, ca urmare a exfolierii parțiale care are loc tocmai din cauza distanței mai mari  $d_s$ . O exfoliere mai bună a  $\text{FeCl}_3$ -GIC produce foi de grafenă transparente (adică mai subțiri), unde s-au găsit margini abrupte fără linii paralele indică existența grafenului uni-strat.

b) În ceea ce privește tehnicile de expansiune, putem spune că atât modificările suprafeței specifice, cât și ale volumului de expansiune pentru EG depind liniar de temperatura cuptorului (la tratarea termică), totuși, folosind cuptorul cu microunde, la o putere de 650W cel mai mare randament dintre acești parametri a fost găsit. Și comparând cele două tehnici, cea care folosește iradierea cu microunde a arătat cea mai semnificativă creștere a suprafeței specifice și a volumului de expansiune.

Una dintre cele mai larg acceptate teorii astăzi este că aceste creșteri sunt o reflectare a creșterii, expansiunii cavitațiilor de gaz și exfolierea foilor de grafenă. În metoda termică, forța motrice pentru expansiunea rapidă este dată de presiunea generată de stratul intermediar gazos. Dar în expansiune sub acțiunea microundelor există mai mulți factori de luat în considerare. Și anume că moleculele de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  intercalate sunt dipolare, cu frecvențe vibraționale asemănătoare cu vibrația cu microunde a câmpului electromagnetic. Tocmai aceste modificări alternante ale câmpului pot produce rotații, vibrații și oscilații rapide ale momentelor dipolare, care generează căldură și energie, permițând activarea moleculelor într-un timp scurt. Aceste efecte combinate duc la o

expansiune mai explozivă decât încălzirea furnalului. Impactul puternic al expansiunii face ca părțile fragile ale EG să fie separate, rezultând o suprafață mai mare cu o reducere generală corespunzătoare a dimensiunii particulelor.

Tema tezei a fost tratată în condițiile provocatoare și simultan severe ale faptului că laserul ELI-NP, de o putere fără precedent, este în prezent evaluat pentru aplicațiile pe care le-ar putea avea, îmbunătăți sau servi. Materialul discutat, grafena, nu are încă aplicabilitate industrială, în ciuda calităților sale teoretice și experimentale excepționale. Programul de cercetare nu vizează în primul rând dezvoltarea anumitor materiale specificate sau aplicații imediat implementabile. De aici și necesitatea unei abordări de optim, în care tot ceea ce este cunoscut și evaluat să i se acorde probabilitate egală, în timp ce alte considerații să fie ponderate în conformitate cu așteptările actuale.

Într-o astfel de configurație, au fost efectuate experimente specifice și analize teoretice asupra interacțiunii laser-materie ELI-NP, cu rezultatele prezentate. Din fericire, acestea permit elaborarea unui viitor program, care să avanseze pe linia avută în vedere, fără a exclude vreo variantă de succes, dar limitată la proceduri care au șanse reale, pe baza unei literaturi științifice care îndeamnă în respectivele direcții.

Viitorul program de acțiune este detaliat și conține atât componente teoretice de mare importanță, cât și obiective practice imediate legate de rezultatele obținute. Din aceste puncte de vedere, teza de doctorat este un document al eforturilor constante de a descifra un domeniu care este, dacă nu incert, cel puțin insuficient evaluat și prezis, oferind totodată o foaie de parcurs pentru atingerea unor obiective precise utile oricărei dezvoltări ulterioare a câmpului.

