



Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

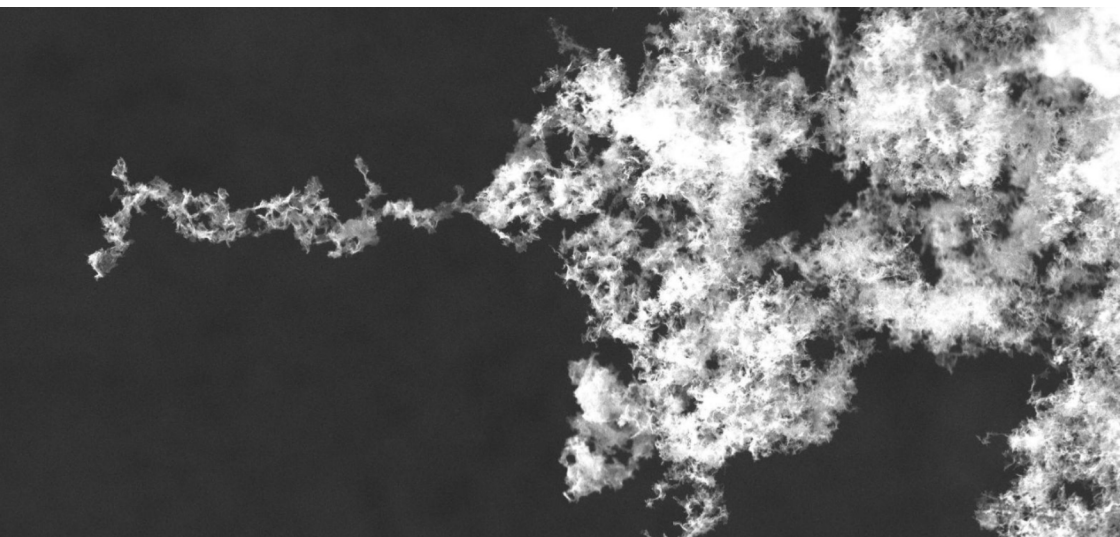
Facultatea de Fizică

Iași, Romania



**Sinteza asistată de plasmă și studiul proprietăților
unor analogi de praf interstelar de tip
carbon amorf hidrogenat**

Rezumatul tezei de doctorat



Ioana Cristina GERBER

Coordonator Științific:

Prof. Dr. Habil. Gabriela BORCIA

Iași, 2022

**UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI
FACULTATEA DE FIZICĂ**

La data de, ora, în sala,
dna. **GERBER M.G. IOANA-CRISTINA** va susține, în ședință publică, teza de
doctorat cu titlul **SINTEZA ASISTATĂ DE PLAMĂ ȘI STUDIUL
PROPRIETĂȚILOR UNOR ANALOGI DE PRAF INTERSTELAR DE TIP
CARBON AMORF HIDROGENAT** în vederea obținerii titlului științific de doctor în
domeniul **ȘTIINȚE EXACTE - FIZICĂ**.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Prof. univ. dr. Diana MARDARE,

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, România

Conducător științific:

Prof. univ. dr. habil. Gabriela Borcia,

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, România

Referenți:

Prof. univ. dr. Cristian FOCȘA,

Universitatea din Lille, Franța

C.S. I dr. Bogdana MITU,

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltate pentru Fizică Laserilor, Plasmai și Radiației
(INFLPR), București, România

Conf. univ. dr. habil. Ionuț TOPALĂ,

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, România

Teza poate fi consultată la Biblioteca Facultății de Fizică.

Mulțumiri

Această teză a fost realizată în cadrul Laboratorului de Fizica Plasmei, Facultatea de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași. În cadrul experimentelor s-a utilizat infrastructura Facultății de Fizică precum și a Centrului Integrat de Studii în Știința Mediului pentru Regiunea de Dezvoltare Nord-Est (CERNESIM), din cadrul Departamentului de Științe Exacte și Științe ale Naturii a Institutului de Cercetare Interdisciplinară (ICI) al Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași.

O parte din experimentele prezentate au fost realizate prin colaborări cu Institutul Național de Fizică și Inginerie Nucleară „Horia Hulubei” (IFIN-HH) și Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației (INFLPR), Măgurele, România; PhLAM - laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (Unité Mixte de Recherche 8523, CNRS et Université de Lille) și PC2A - laboratoire PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (Unité Mixte de Recherche 8522, CNRS et Université de Lille), Lille, Franța.

Datorită finanțării oferite de acțiunea COST CM1401, Our Astrochemical History, a fost posibilă colaborarea cu Institutul de Structura Materiei din cadrul CSIC, Madrid, Spania, precum și participarea la conferința European Week of Astronomy and Space Science, Liverpool, Marea Britanie.

Dezvoltarea metodei de sinteză s-a realizat în baza finanțării de către Agenția Spațială Română (ROSA) a proiectului ROSA STAR_C3-2016_CDI 486: Sinteza analogilor de praf interstelar folosind metode cu plasmă, prin programul STAR (2017-2018).

Această cercetare a folosit spectrele în domeniul infraroșu puse la dispoziție în bazele de date NASA/IPAC Infrared Science Archive și NASA/IPAC Extragalactic Database, arhive finanțate de Administrația Națională pentru Aeronautică și Spațiu și operate de Institutul de Tehnologie din California.

Mulțumesc comisiei de îndrumare pentru cunoștințe împărtășite, sfaturi, sugestii și răbdare, în special Prof. Dr. habil. Gabriela Borcia, în calitate de coordonator, pentru discuțiile minuțioase, criticile constructive precum și încrederea acordată în dezvoltarea acestei teme de cercetare.

Mulțumesc în special grupului din cadrul Laboratorului de Fizica Plasmei format din Dr. Ionuț Topală, Dr. Ilarion Mihăilă, Dr. Valentin Pohoăț și Dr. Cătălin Agheorghiesei. M-ați primit cu brațele deschise în cerul vostru, încă din timpul practicii de laborator din anul întâi. Am intrat în acest laborator un boboc cu ochi mari, cu multe întrebări și lacune și m-ați făcut să înțeleg și să apreciez ce înseamnă cercetarea și pasiunea pentru știință. Mulțumesc pentru tratamentul colegial oferit, pentru sfaturile de viață și de carieră, încurajarea de a-mi spune punctul de vedere dar și pentru pauzele mult apreciate și mult prea multele cafele și produse de patiserie care au contribuit la realizarea acestei lucrări.

Aș dori de asemenea să mulțumesc colegilor, în special Delia, Bianca, Adina, Ștefan și Alex, dar nu numai, pentru atmosfera plăcută și discuțiile purtate, indiferent de gradul de productivitate al acestora.

În final, aș dori să mulțumesc părinților mei și surorii mele, Simina, pentru încurajare și pentru susținere. Ultima dar nu cea din urmă mulțumire merge către Daniel și Puffy, care m-au auzit vorbind singură cu teza sau cu datele prelucrate atât de des, încât probabil știu la fel de multe ca mine despre acest subiect.

Cuprins

Introducere	1
I. Carbonul. Noțiuni fundamentale și importanță în astrofizică	3
I.1. Atomul de carbon. Chimia carbonului	
I.2. Structuri și materiale pe bază de carbon	
I.3. Importanța carbonului în astrofizică	3
II. Metode de sinteză a materialelor pe bază de carbon	6
II.1. Sinteza formelor alotrope ale carbonului	
II.2. Sinteza compușilor pe bază de carbon cu importanță în astrofizică	6
III. Metode de analiză a materialelor	
III.1. Metode de analiză morfologică și a proprietăților de suprafață	
III.2. Metode de analiză structurală	
IV. Surse de plasmă utilizate în sinteza analogilor de praf interstelar	7
IV.1. Descărcarea cu barieră dielectrică (DBD)	7
IV.2. Depunere prin ablație laser (PLD)	9
V. Rezultate experimentale	12
V.1. Proprietăți morfologice și de suprafață	12
V.1.1. Profilometrie optică	
V.1.2. Microscopie electronică de baleiaj	12
V.1.3. Microscopie electronică de transmisie	14
V.1.4. Metoda unghiului de contact	
V.2. Analiză structurală	17
V.2.1. Spectroscopie de absorbție în infraroșu cu transformată Fourier	17
V.2.2. Spectroscopia fotoelectronilor de radiație X	
V.2.3. Spectroscopie Raman	
V.2.4. Spectrometrie de masă	20
VI. Procesarea energetică a compușilor obținuți în DBD	23
VI.1. Iradiere cu fascicul de electroni cu energia de 5 keV	
VI.2. Iradiere cu fascicul de electroni cu energia de 6 MeV	
VI.3. Iradiere cu fascicul de protoni cu energia de 3 MeV	23
VII. Implicații în astrofizică ale rezultatelor obținute	25
Concluzii	28
Referințe	31
Anexa 3. Diseminarea activității desfășurate în cadrul studiilor	35

Introducere

Când discutăm despre mediul interstelar (ISM) ne referim la materia ce umple spațiile din univers ce nu sunt ocupate de stele. Atât regiunile dense ale acestuia, cât și cele difuze indică prezența particulelor de praf interstelar.¹⁻³ Praful interstelar este o componentă proeminentă în mediul interstelar,¹⁻⁵ discurile circumstelare,⁶ miezul norilor moleculari,⁷ materia eliminată de nave,⁸ nebuloasele proto-planetare,⁹ și multe altele. Importanța prafului interstelar reiese din numeroasele procese mediate de acesta, de la formarea stelelor și a cometelor, controlul temperaturii mediului interstelar, reprocesarea radiației din domeniul vizibil și ultraviolet și reemiterea acesteia în infraroșu etc.

Sinteza materialelor în plasmă generate în amestec de hidrocarburi este o componentă importantă a astrofizicii de laborator, ramură a astrofizicii ce urmărește verificarea și explicarea observațiilor astronomice, corelarea acestora cu fenomene cunoscute. Aceste experimente, împreună cu studiile teoretice, pot corobora observațiile astronomice și duce la o înțelegere mai bună a modului de interacțiune a particulelor în mediul interstelar și, în ultimă instanță, a modului de formare a universului.¹⁰⁻¹²

Până în prezent este cunoscută abundența în mediul interstelar a compușilor pe bază de carbon și silicați.^{13,14} Îmbunătățirea spectrelor înregistrate a permis identificarea cu precizie a unor benzi spectrale caracteristice ISM, printre care și a unei serii de benzi atribuite grupurilor pe bază de carbon, și anume: 217,5 nm, 3,4 μm, 6,8 μm și 7,2 μm.¹⁵ Aceste semnături sunt atribuite în principal carbonului alifatic, mai precis modurilor de oscilație de tip de întindere și deformare a legăturilor dintre acesta și atomi de hidrogen.¹⁶ De aceea se consideră că particulele de praf interstelar ar fi, în principal, carbon amorf hidrogenat (HAC).¹⁷ Semnăturile carbonului aromatic ce reies în urma studierii emisiei în infraroșu a unor regiuni au dus la studierea lanțurilor policiclice aromatice hidrogenate (PAH) drept candidați pentru praful interstelar.¹¹

Necesitatea acestor experimente provine din nevoia de a înțelege mecanismul de formare, transformările fizico-chimice suferite de aceste particule în mediul interstelar și, ulterior, modul în care pot acestea să ducă la formarea de noi corpuri astrale. Momentan, posibilitatea de a produce în laborator acești compuși analogi cu praful interstelar este puternic limitată.

Studiul compușilor pe bază de carbon analogi celor din mediul interstelar este un domeniu în continuă expansiune, în care sunt implicate multe grupuri de cercetare.^{16,18-20} Sinteza se realizează prin diverse metode, iar în Laboratorul de Fizica Plasmei din cadrul Facultății de Fizică a Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași utilizăm trei dintre acestea: descărcarea cu barieră dielectrică în amestec de heliu cu hidrocarburi,²¹ descărcarea de radiofrecvență în amestec de heliu și hidrocarburi și depunere prin ablație laser a unei ținte de carbon în atmosferă de heliu. În literatura de specialitate, descărcarea de radiofrecvență în cuplaj inductiv sau capacitiv a fost cea mai intens studiată până la momentul actual.^{19,22,23}

În acest context, studiul prezentat în această teză a urmărit obținerea de analogi de praf interstelar pe bază de carbon prin două metode de sinteză, respectiv, descărcarea cu barieră dielectrică și ablația laser. Descărcarea cu barieră dielectrică reprezintă o metodă nouă de sinteză cu rezultate promițătoare în direcția sintezei unui analog de praf interstelar.²¹ Depunerea prin ablație laser cu țință de carbon reprezintă o metodă de sinteză cunoscută deja în literatura de specialitate,²⁴⁻²⁶ iar în acest studiu metoda a fost aplicată cu modificări în protocolul experimental.

Pentru analiza compușilor obținuți și compararea acestora cu spectrele observaționale obținute din ISM s-au utilizat metodele de analiză a materialelor enumerate mai jos, principiile fizico-chimice aflate la baza acestor metode, precum și aspectele urmărite prin utilizarea lor fiind detaliate în cadrul capitolului al treilea.

- Metode de analiză a morfologiei și proprietăților de suprafață:
 - profilometrie optică;
 - microscopie electronică de baleiaj;
 - microscopie electronică de transmisie;
 - metoda unghiului de contact.
- Metode de analiză structurală:
 - spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier;
 - spectroscopia fotoelectronilor de radiație X;
 - spectroscopie RAMAN;
 - spectrometrie de masă.

Capitolul al patrulea face o prezentare sintetică a metodelor de depunere studiate, cu accent pe parametri de descărcare și procedurile de depunere. În al cincilea capitol sunt discutate informațiile oferite de fiecare metodă de analiză utilizată și modul în care acestea contribuie la imaginea de ansamblu asupra produsului obținut.

Cel de-al șaselea capitol prezintă o direcție nouă de experimente, încă în dezvoltare în cadrul laboratorului, și anume procesarea energetică a produșilor și urmărirea modificărilor suferite de aceștia, atât la nivel morfologic, cât și structural.

În final, capitolul al șaptelea se concentrează pe condensarea acestor informații în vederea comparării cu informațiile existente în literatura de specialitate și semnificația în astrofizică a materialului obținut.

I. Carbonul. Noțiuni fundamentale și importanță în astrofizică

I.3. Importanța carbonului în astrofizică

În Calea Lactee mediul interstelar se poate împărți în două tipuri de regiuni: zone fierbinți (ex. gaz coronal - $\sim 10^5$ K) și zone reci (nori difuzi și nori moleculari - ~ 10 K). Zonele reci sunt de interes în astrochimie deoarece reprezintă centrul formării prafului interstelar.²⁷ S-a constatat că abundența elementelor variază puternic de la o direcție de observare în spațiu la alta. De exemplu, siliciu lipsește în 99% din direcțiile de observație, iar carbonul din aproximativ jumătate din ele.²⁸

Descoperirea unui semnal cu lungimea de undă 217,5 nm a încurajat studierea unor particule grafitice.²⁹ Semnalul este foarte puternic, indicând o abundență ridicată a particulelor grafitice responsabile pentru apariția acestuia.³⁰ În ziua de astăzi, însă, este universal acceptat faptul că modelul grafitului nu explică această semnătură, deoarece particulele de praf analog obținute în laborator au un semnal ce se apropie ușor de valoarea de 217,5 nm pe măsură ce scad în dimensiune, dar încă nu explică complet acest semnal.³¹⁻³³

În consecință, s-a luat în considerare și prezența moleculelor de carbon aromatic policiclic hidrogenat (PAH), deoarece atomii de carbon sunt distribuiți similar grafitului și prezintă absorbție în regiunea 220 nm.³⁴ Prezența PAH-urilor justifică, de asemenea, o serie de semnături spectrale în regiunea infraroșu, și anume: 3,3, 6,2, 7,6, 8,6, 11,3 și 12,7 μm . Aceste semnături nu sunt prezente după toate direcțiile de observație în care este prezent carbonul, dar, în regiunile în care sunt prezente pot fi responsabile de până la 20% din emisia totală în infraroșu.³⁵

Semnătura spectrală cea mai importantă pentru compușii pe bază de carbon din mediul interstelar este banda de la 3,4 μm , ce corespunde oscilațiilor legăturilor C-H din hidrocarburi. Aceasta fiind uneori grupată cu semnătura de la 3,3 μm , corespunzătoare compușilor aromatici, a dus la nașterea unor contradicții cu privire la abundența relativă a compușilor aromatici și alifatici din ISM.³⁵

Componenta alifatică predominantă în majoritatea spectrelor observaționale este omniprezentă în toate zonele bogate în carbon, atât din Calea Lactee, cât și în galaxiile apropiate.^{2,3,36-41} De asemenea, s-a observat că semnătura spectrală de la 3,4 μm este însoțită de cele mai multe ori de alte două semnale la 6,8 și 7,2 μm .⁴² Un exemplu de spectru observațional, caracteristic Sagittarius A*, având aceste semnături spectrale, este prezentat în Figura I.3.1.

Există în continuare numeroase probleme ce nu au răspuns. Nu se cunoaște natura exactă a mediului interstelar și originea lui, după cum nici modul în care acesta influențează procesele interstelare nu este înțeles complet. Nu există o explicație demonstrabilă experimental pentru banda de la 217,5 nm. Nu se cunoaște originea și nici natura benzilor interstelare difuze ce interferă cu spectrele observaționale în mod continuu. Cel mai important, nu se știe ce dimensiuni și ce compoziție chimică exactă au particulele de praf interstelar detectate.

Materialele produse în laborator ce prezintă proprietăți caracteristice prafului interstelar sunt foarte importante în înțelegerea informațiilor oferite de spectrele în infraroșu.

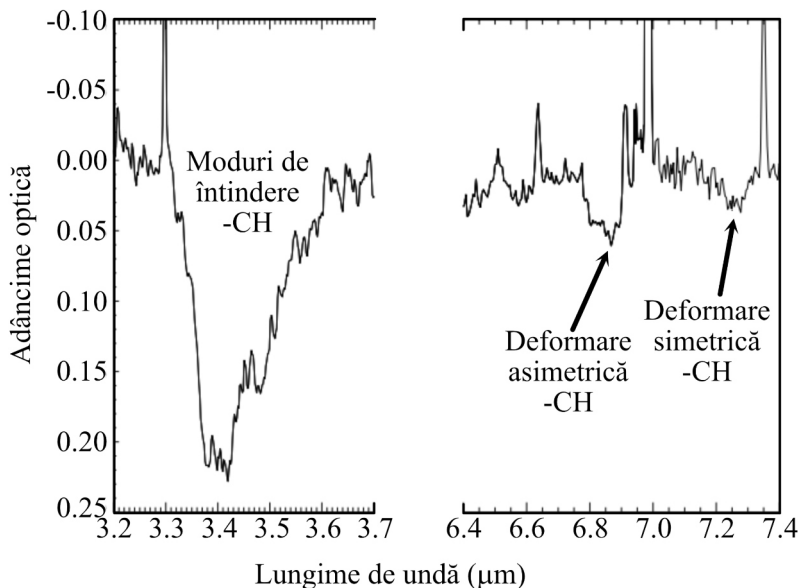


Figura I.3.1. Absorbția identificată în Sgr A* specifică modului de oscilație de întindere C-H ($3,4 \mu\text{m}$) și modului de oscilație de deformare C-H ($6,85$ și $7,25 \mu\text{m}$). Imagine adaptată după Chiar et al. 2000.⁴²

Cu toate că toate grupurile de cercetare consideră acest carbon din mediul interstelar ca existând sub formă de HAC,⁴³ nu există o structură clară determinată și, prin definiție, denumirea de HAC include o gamă extrem de largă de de materiale pe bază de carbon, de la filme polimerice până la DLC, fiecare cu variații în raportul H/C și conținutul de atomi de carbon hibridizați sp^2 , respectiv sp^3 .⁴⁴⁻⁴⁶

În spațiu, prezența benzii de la $3,4 \mu\text{m}$ s-a observat în regiuni diverse, precum mediul interstelar din Calea Lactee și galaxiile vecine,^{39,47,48} nebuloase protoplanetare,³⁸ sau chiar pe suprafața sau în urma cometelor și meteoriților.⁴⁹⁻⁵³ Evident, procesele la care sunt supuse materialele în oricare din aceste trei situații sunt complet distincte, de aici reieșind și importanța înțelegerii mecanismelor implicate în formarea acestor compuși, precum și efectul proceselor energetice sau termice la care sunt supuși.^{54,55}

Din punct de vedere morfologic, s-a ajuns la concluzia că aceste particule nu sunt perfect sferice.³⁵ Dar aceasta este singura informație concretă până la momentul actual. Teoriile cu privire la morfologie se îndreaptă către ambele extreme, fie considerând particulele compacte și relativ fine, compuse dintr-un amalgam de structuri suprapuse asemenea foilor de ceapă, sau agregate rarefiate cu structură poroasă, cum se poate vedea în Figura I.3.2.

Chiar dacă formațiunea ar avea inițial o structură compactă, se consideră că amorfizarea ei se datorează radiației cosmice și interacțiunii cu alte particule. Radiația cosmică poate avea un efect de pulverizare sau gravură asupra suprafeței acesteia. Coliziunea cu alte particule de praf poate duce la diverse scenarii, în funcție de tipul ciocnirilor: coagularea sau alipirea celor două particule, separarea în fragmente sau vaporizarea la momentul impactului, sau chiar formarea de cratere dacă particula incidentă este semnificativ mai mică decât particula țintă.⁵⁶

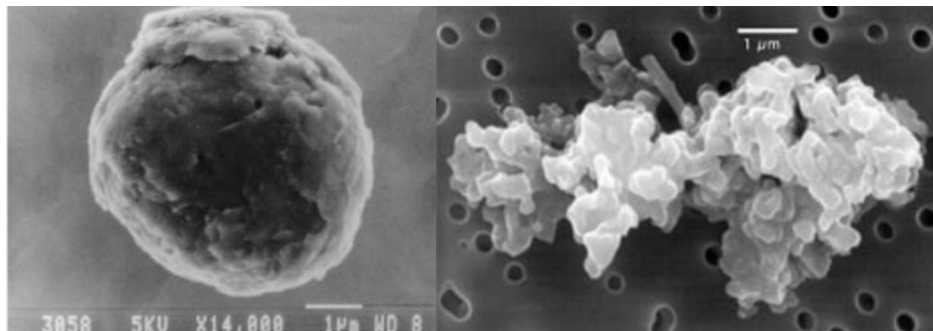


Figura I.3.2. Particulă de grafit cu structură tip foi de ceapă cu diametrul de 5 μm (stânga). Particulă de praf interplanetar culeasă din stratosferă, cu diametru de 10 μm. Fotografie de S. Amari, E.K. Jessberger și Don Brownlee, preluate din D.T. Draine, 2010.³⁵

II. Metode de sinteză a materialelor pe bază de carbon

II.2. Sinteza compușilor pe bază de carbon cu importanță în astrofizică

În ceea ce privește obținerea de produși analogi cu praful interstelar, mecanismul principal de producere a acestora în laborator este condensarea în fază gazoasă. La momentul actual, plasma este considerată cea mai bună metodă de a sintetiza analogii de praf interstelar.¹⁵ Principalii parametri utilizați și produsul rezultat fiind prezentate sintetic în Tabelul II.2.1. În cazul tuturor metodelor raportate, toți compușii prezintă cel puțin semnătura spectrală de la 3,4 μm .

Tabelul II.2.1. Metode de sinteză a analogilor de praf interstelar

Metodă de sinteză	Gaz Presiune	Produs	Autori
Descărcare în microunde	CH_4 5,33 mbar	Film cu granule (1-5 nm)	Sakata & Wada, 1987. ⁶⁷
Ablație Laser	H_2 < 1,5 mbar	PAH+ insule HAC (1-5 nm)	Scott & Duley, 1996. ²⁴
Descărcare DC	CH_4 0,3 mbar	Film HAC (200-300 nm)	Furton et al., 1999. ⁶⁴
Descărcare RF în cuplaj capacitiv	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar/N/O}_2$ 0,1 mbar	Nanoparticule HAC	Kovacevic et al., 2005. ¹⁶
Descărcare în microunde	$\text{C}_4\text{H}_6 + \text{CH}_4 + \text{Ar}$ 0,01 mbar	Film HAC (7-10 μm)	Godard et al., 2011. ⁶⁶
Ablație Laser	$\text{He} + \text{H}_2$ 4,5 mbar	Particule HAC KBr , CaF_2	Gadallah et al., 2012. ⁶⁸
Descărcare cu barieră dielectrică	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{He}$	Film HAC (0.5-37 μm)	Mori et al., 2016. ⁶⁹
Descărcare RF în cuplaj inductiv	$\text{CH}_4 + \text{He}$ 0,3 mbar	Film HAC (380 - 1540 nm)	Pelaez et al., 2018. ¹⁹
Descărcare pulsată	C_2H_2 , C_5H_8 , Ar	Particule grafitice compacte	Gunay et al., 2018. ⁷⁰

IV. Surse de plasmă utilizate în sinteza analogilor de praf interstelar

IV.1. Descărcarea cu barieră dielectrică (DBD)

Prima sursă de plasmă utilizată este o descărcare cu barieră dielectrică (DBD), prezentată în Figura IV.1.1.²¹ În interiorul incintei, doi electrozi de aluminiu (7 cm lungime, 5 cm lățime) dispuși pe plăci dielectrice (1 mm grosime) sunt amplasați plan-paralel cu o distanță de 5 mm între ei.

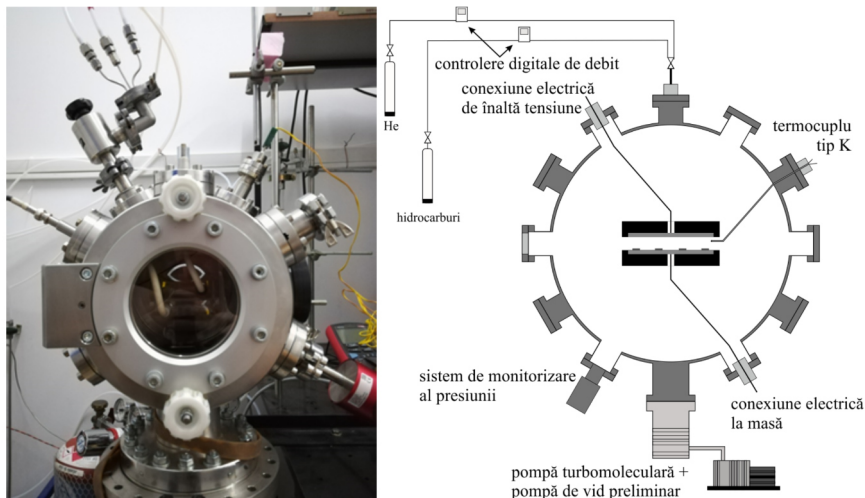


Figura IV.1.1. Descărcare cu barieră dielectrică: fotografie a incintei (stânga), descrierea schematică a incintei (dreapta).

Principalii parametri ai descărcării sunt prezentați în Tabelul IV.1.1. Pentru o imagine mai clară asupra formei tipice a curentului și tensiunii în cazul utilizării butanului, în Figura IV.1.2 se poate vedea o reprezentare detaliată a acestora. Experimentele prezentate se vor concentra pe depunerile utilizând butan (puritate 2,5) ca precursor, testele preliminare arătând că acesta prezintă cel mai bun randament în timpul depunerii, din punctul de vedere al cantității de material obținut. Pe parcursul celor 6 ore de depunere se observă o creștere a presiunii și a temperaturii din incintă. temperatura prezintă o variație de 6-8 grade în primele 2 ore, după care se observă numai o creștere ușoară de aproximativ două grade în următoarele 4 ore.

La utilizarea DBD se obțin două tipuri de produși: în cazul substratului de siliciu se formează un film de HAC neomogen, iar în cazul substratului de carbon flexibil se obțin particule de praf, cu dimensiuni variabile, de la zeci de micrometri până la conglomerate milimetrice, ambele prezentate în Figura IV.1.3. Studiul urmărește în principal produsul obținut pe substratul de carbon flexibil (GoodFellow), grosime 0,5 mm, puritate 99,8%.

Tabel IV.1.1. Parametrii de lucru DBD.

Tensiune	7-8 kV; impulsuri rectangulare
Durata pulsului	500 ns
Frecvență	1 kHz
Tipuri substrat	Si, NaCl, grafit flexibil
Presiune	600 Torr
Gaz de lucru	85% He (4.6) + 15% hidrocarburi
Timp de depunere	6 ore

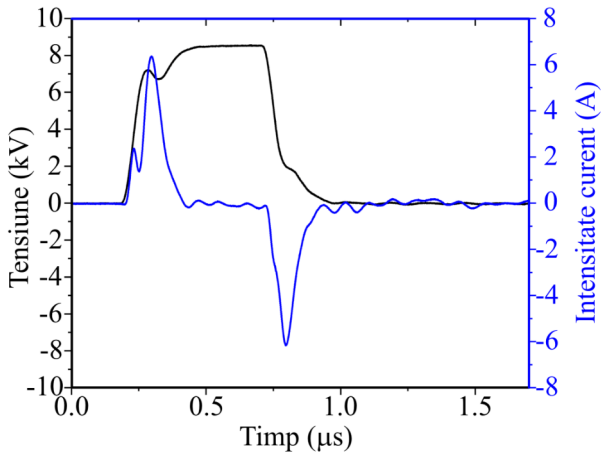


Figura IV.1.2. Forme tipice de curent și tensiune pentru DBD, folosind amestec de heliu și butan.

Obținerea acestui material strict pe substratul de grafit flexibil a fost atribuită proprietăților conductoare ale acestuia, ce favorizează formarea filamentelor. Utilizând o microbalanță, s-a estimat o cantitate medie de produs obținut pe fiecare substrat de aproximativ 1,2 mg/30 mm². Densitatea produsului, determinată prin urmărirea flotabilității în diverși solvenți nepolari, a fost estimată la aproximativ 0,95 g/cm³.

Rata de depunere este aproximativ liniară pe parcursul primelor 3 ore de depunere, ulterior observându-se o ușoară scădere a acesteia. În Figura IV.1.4 se pot observa o serie de cadre reprezentative din primele 3 ore de depunere. Toate analizele prezentate în această lucrare au fost realizate *ex-situ*.

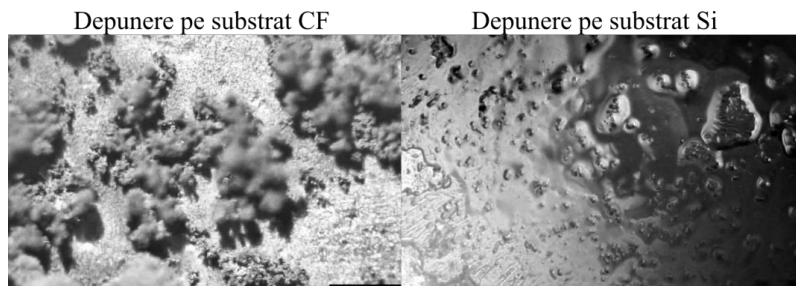


Figura IV.1.3. Tipuri de produși obținuți în DBD, imagine la microscop, mărire $\times 10$.

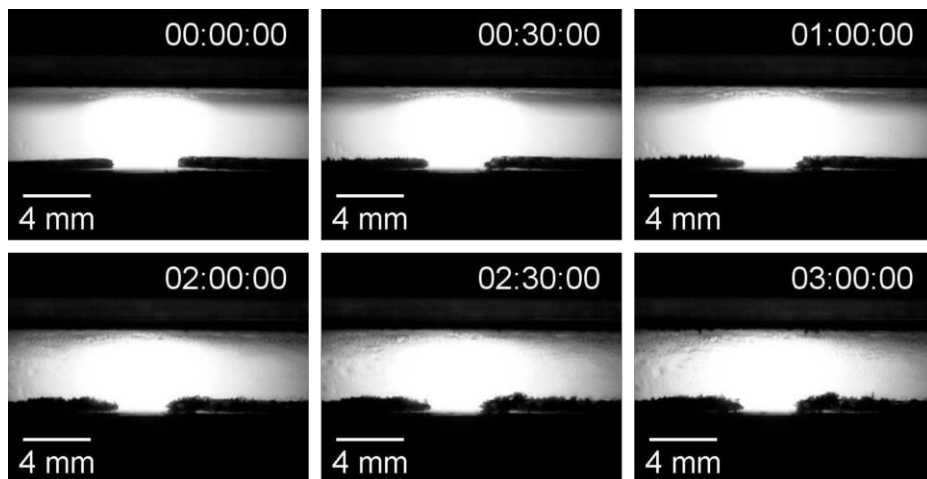


Figura IV.1.4. Secvențe din primele trei ore de depunere. Imagini obținute cu o cameră de tip CMOS, prin fereastra laterală a incintei.

IV.2. Depunere prin ablație laser (PLD)

O altă metodă de sinteză în laborator a analogilor de praf interstelar a utilizat plasma de ablație laser cu țintă de carbon pirolitic. O reprezentare schematică a instalației experimentale poate fi observată în Figura IV.2.1.

La porturile incintei din oțel inoxidabil sunt atașate pompele de vid și sistemul de alimentare cu gaz. În cadrul experimentelor s-a utilizat a treia armonică a unui laser Nd:YAG în regim de nanosecundă (355 nm , 5 ns , 10 Hz , fluență $0,87\text{ J/cm}^2$).

Distanța dintre țintă și substrat a fost de 5 cm . În experimentele inițiale (metoda 1), s-au utilizat substraturi de carbon flexibil și siliciu, prinse într-o mască ce asigură o zonă de depunere circulară, cu diametrul de 1 cm . Deoarece natura substratului nu afectează proprietățile materialului, pentru depunerile ulterioare s-a utilizat substratul de siliciu.

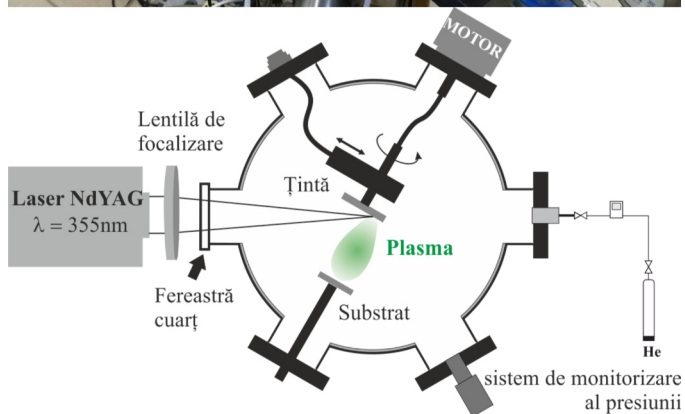
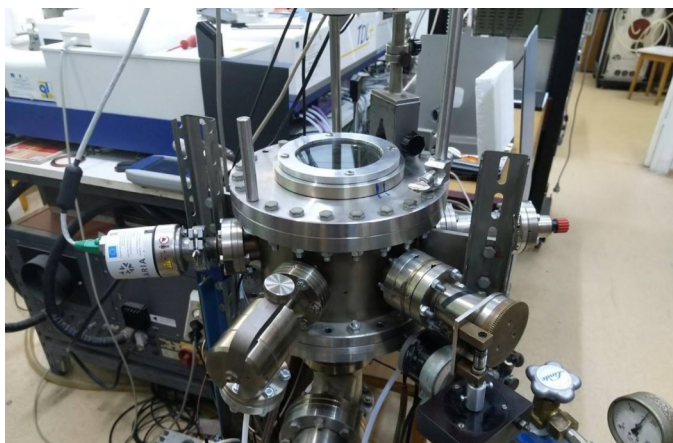


Figura IV.2.1. Incintă pentru ablația laser: fotografie a incintei (sus), descrierea schematică a sistemului de ablație laser (jos).

Substratul de siliciu a fost așezat într-o matrice de 3x3 (metoda 2), fiecare substrat având dimensiunea de 1x1 cm². În cazul matricei, întreaga suprafață a substratului a fost acoperită cu produsul depus. Exemple de probe obținute în urma depunerii pot fi observate în Figura IV.2.2.

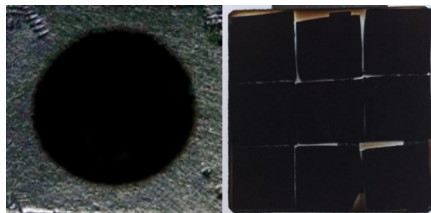


Figura IV.2.2. Produs obținut în PLD pe substrat de carbon flexibil (stânga) și siliciu, probe amplasate în matrice 3x3 (dreapta).

În cazul PLD, depunerea este relativ omogenă, ocupând integral suprafața substratului. Substratul utilizat a fost inițial carbonul flexibil, însă, în urma testelor s-a constatat că produsul își păstrează morfologia indiferent de natura substratului, după cum se poate observa în Figura III.1.3. Cantitatea depusă pe substrat este sub limita de detecție cu precizie a microbalanței digitale de laborator (precizie 0,1 mg), în consecință nu se pot face determinări gravimetrice.

Notă: Pentru o diferențiere mai ușoară a probelor și metodelor de depunere aferente probelor analizate, în capitolele următoare se vor folosi abrevierile prezentate în Tabelul IV.2.1.

Tabelul IV.2.1. Corespondența dintre particularitățile de depunere și abrevierile aferente.

Metodă de depunere	Abreviere
DBD pe substrat de carbon flexibil	DBD-CF
DBD pe substrat de siliciu	DBD-Si
PLD, metoda 1, substrat CF	PLD-CF
PLD, metoda 2, substrat siliciu	PLD-Si

V. Rezultate experimentale

V.1. Proprietăți morfologice și de suprafață

V.1.2. Microscopie electronică de baleiaj

Pentru analiza morfologică a probelor s-a utilizat microscopul electronic de baleiaj Quanta FEI 250, din cadrul Laboratorului de analize fizico-chimie al Centrului Integrat de Studii în Știința Mediului pentru Regiunea de Dezvoltare Nord-Est (CERNESIM), din cadrul Institutului de Cercetare Interdisciplinară (ICI) al Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași. Imaginile au fost achiziționate de către drd. Laurențiu Șoroagă, laborant CERNESIM.

Proprietățile conductive ale produsului depus și ale substratului permit funcționarea sursei de electroni la tensiuni de până la 30 kV fără a indica semne de încărcare locală și fără apariția artefactelor în procesul de achiziție a imaginilor.

Analiza SEM a substratului CF arată că acesta este constituit dintr-o serie de foi subțiri, presate împreună. S-au urmărit diferențele în morfologia produsului obținut la diferiți timpi de depunere. Pentru depunerea de 30 de minute, materialul depus pe substrat nu este vizibil cu ochiul liber. La margine se observă apariția unui strat de fulgi ce acoperă substratul. Densitatea mai mare din această regiune corespunde zonei de formare a filamentelor de descărcare. În cazul depunerii de 3 ore, se observă formarea unor conglomerate pe suprafața substratului. Acestea sunt relativ mici și nu foarte bine conturate.

Pentru o depunere standard de 6 ore, cu imaginea SEM tipică prezentată în Figura V.1.2.1, se observă o definire mult mai clară a conglomeratelor formate din fulgii observați anterior. De asemenea, se poate observa în continuare acea pătură fină de fulgi pe suprafața substratului și două tipuri distincte de morfologii ale conglomeratelor formate.

Formațiunile compacte, prezentate în imaginile de sus din Figura V.1.2.1, au un aspect globular și apar la marginea substratului. Acestea se formează, cel mai probabil, drept consecință a filamentelor de descărcare ce tind să rămână localizate în zonele respective pe parcursul depunerii. Celelalte imagini pun în evidență modul de organizare al fulgilor de dimensiuni micrometrice în celelalte zone ale substratului, fiind clar aspectul pufos al depunerii, cu un profil de creștere aerat. O imagine mai clară a acestor fulgi, precum și modul special de interconectare al acestora se observă în extremitatea substratului.

Pentru proba PLD-CF, reamintim prezența unei depuneri subțiri, nedetectată prin profilometrie optică. În cazul analizei SEM se observă o mică diferență de contrast între substratul CF și regiunea depusă, evidențiată în imaginile de sus din Figura V.1.2.2, dar, din nou, produsul depus este atât de subțire, încât defectele din substrat sunt observabile prin proba propriu-zisă.

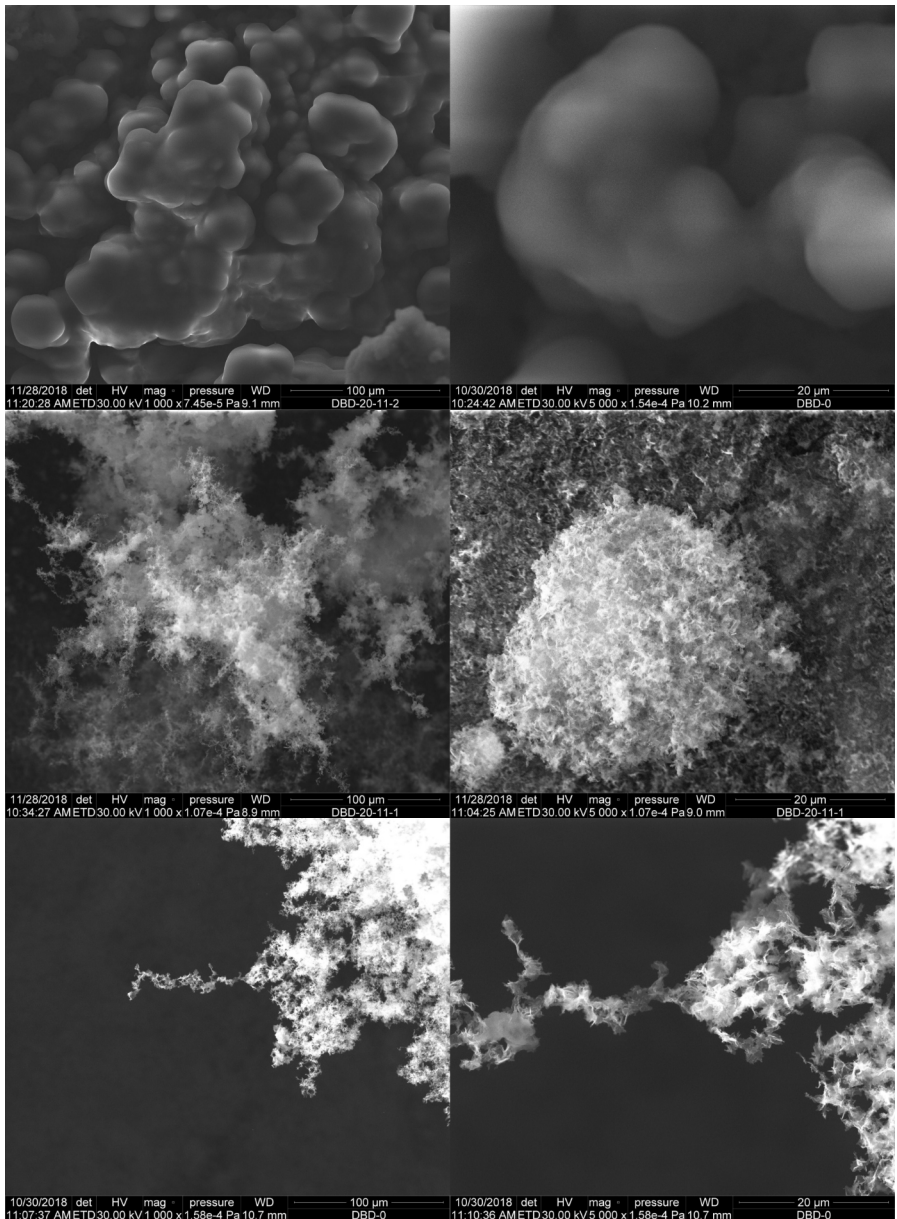


Figura V.1.2.1. Imagini SEM ale probei DBD-CF.

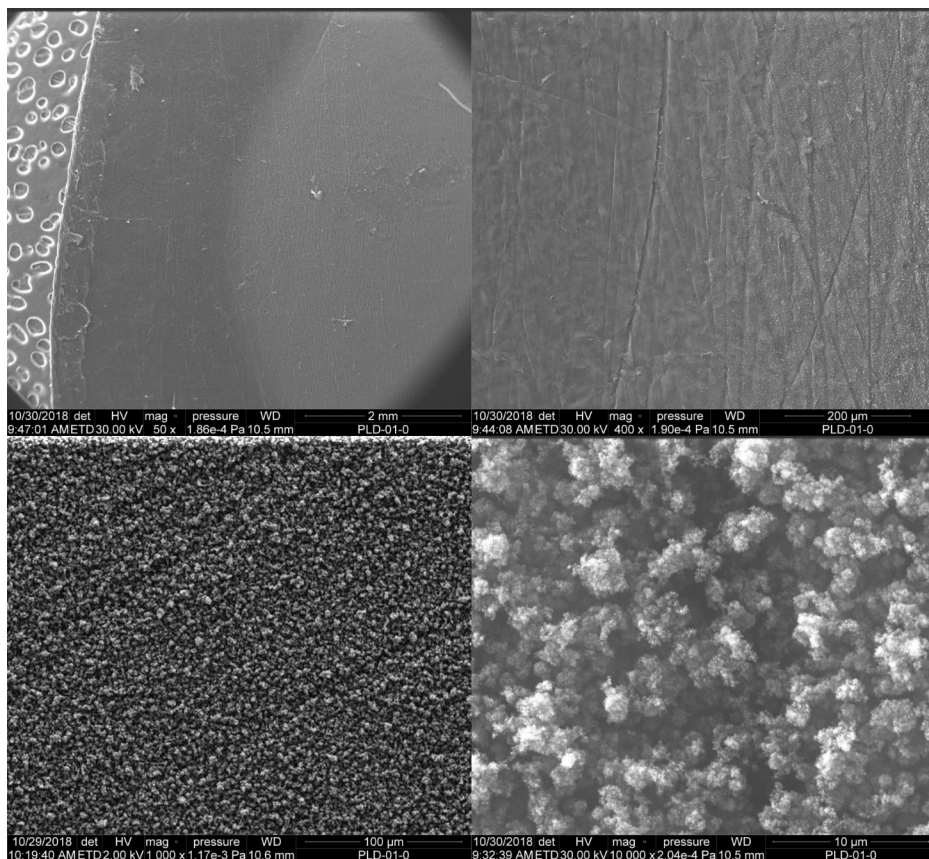


Figura V.1.2.2. Imagini SEM ale probei PLD-CF.

La nivel micrometric, imaginile indică o structură poroasă. Fragmentele din carbon ajunse pe substrat formează o rețea de conglomerate cu un aspect de “cauliflower” și dimensiuni submicrometrice.

V.1.3. Microscopie electronică de transmisie

Analiza TEM a particulelor din DBD-CF s-a realizat în cadrul PhLAM - laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (Unité Mixte de Recherche 8523, CNRS et Université de Lille) - de către dr. Dumitru Duca. Pentru analiză s-a utilizat microscopul electronic prin transmisie Tecnai G².

Produsul depus a fost transferat pe grila de cupru prin frecarea acesteia pe suprafața probei. Imaginile TEM arată produsul ca fiind compus din numeroase foi subțiri împachetate, ce dau aspectul de fulgi observat la analiza SEM. Acești fulgi sunt compuși din aproximativ 10-15 straturi de carbon, asemănător grafitului. Straturile se observă cel mai bine la zonele de împachetare, evidențiate în Figura V.1.3.1. Aceste straturi au grosimi de aproximativ 4-5 nm.

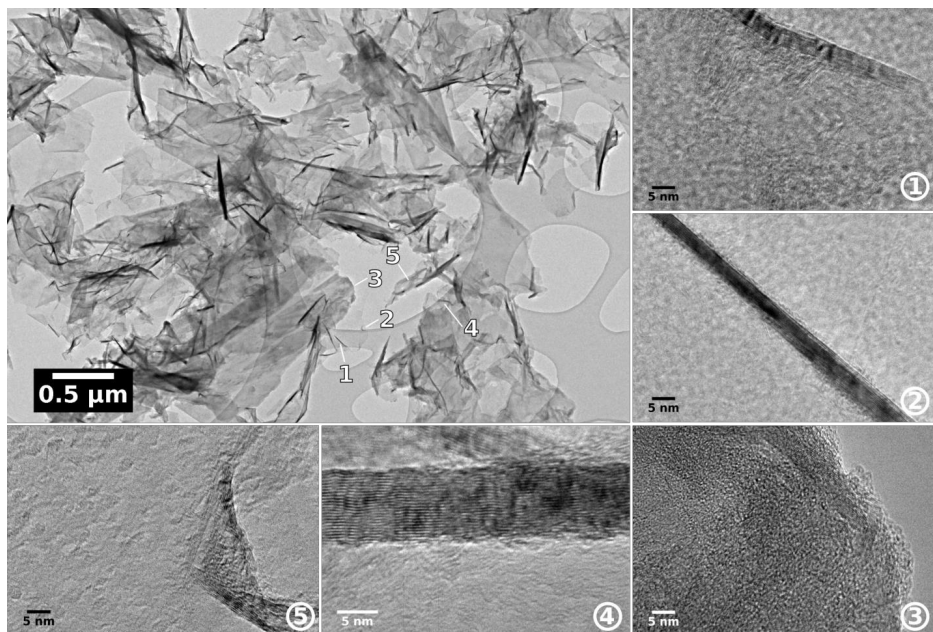


Figura V.1.3.1. Detalii TEM ale probei DBD-CF.

Se observă, de asemenea, anumite structuri circulare predominant spre extremitatea straturilor subțiri de carbon, cu diametre cuprinse între 1 și 2,5 nm. Cu toate acestea, datorită unui contrast scăzut, acestea au fost vizibile în mare parte pe marginile straturilor observate. Aceste structuri, cu un diametru cuprins între 1 și 2,5 nm, pot corespunde fullerenele (de exemplu, C_{60} - C_{80}). S-a înregistrat și difractograma electronilor prin integrarea radială a figurii de difracție, permițând astfel calcularea distanțelor interplanare. Valoarea obținută, 3,35 Å, este în bună corelație cu măsurătorile efectuate pe imaginile TEM. Majoritatea semnalelor detectate corespund grafitului, iar poziția exactă a acestora depinde de dimensiunea conglomeratelor.

În cadrul unei serii de experimente ulterioare, s-a utilizat microscopul electronic FEI Titan, capabil să ofere informații la nivel atomic, aflat tot în cadrul PhLAM - laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (Unité Mixte de Recherche 8523, CNRS et Université de Lille) - operat de către dr. Dumitru Duca. Microscopul a fost utilizat în modul de transmisie cu scanare (STEM). Măsurătorile au permis studierea unui fulg individual. Straturile pot fi observate cu ușurință în locurile în care foile se pliază și au o grosime de aproximativ 4-5 nm, coroborând măsurătorile anterioare. Este prezentă și o fază amorfă, însă, datorită contrastului scăzut, a fost posibilă observarea imaginii doar pe marginile fulgilor. Concentrând analiza pe o regiune în care sunt straturile vizibile, prezentată în Figura V.1.3.2, regăsim din profilul acesteia o distanță interplanară de 3,2 Å. Profilul arată că această regiune conține 13 straturi de carbon. Această valoare este în acord cu valorile raportate în literatură pentru grafit, precum și cu cea obținută din difractograma (3,35 Å).

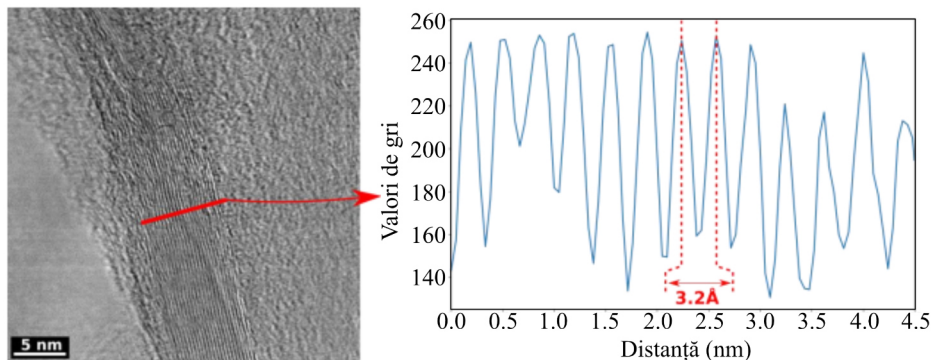


Figura V.1.3.2. Secțiune transversală a zonei de împachetare și profilul de gri utilizat în determinarea distanțelor interplanare, proba DBD-CF.

Structura foilor individuale a fost observată utilizând imagini STEM de înaltă rezoluție, prezentate în Figura V.1.3.3. Imaginile STEM pot fi procesate pentru a evidenția structura foilor de grafit. Procedura presupune achiziția difractogramei electronilor și transformata Fourier aferentă acesteia. Prin aplicarea unui filtru trecere-bandă, se asigură eliminarea efectivă a zgomotului, selectând astfel doar semnalul corespunzător rețelei periodice de atomi. Pentru obținerea imaginii finale, se calculează transformata Fourier inversă. Imaginea prelucrată arată clar structura de tip fagure a foii de grafit, cu distanța dintre atomii de carbon apropiată de cea raportată în literatură, de 140 pm.

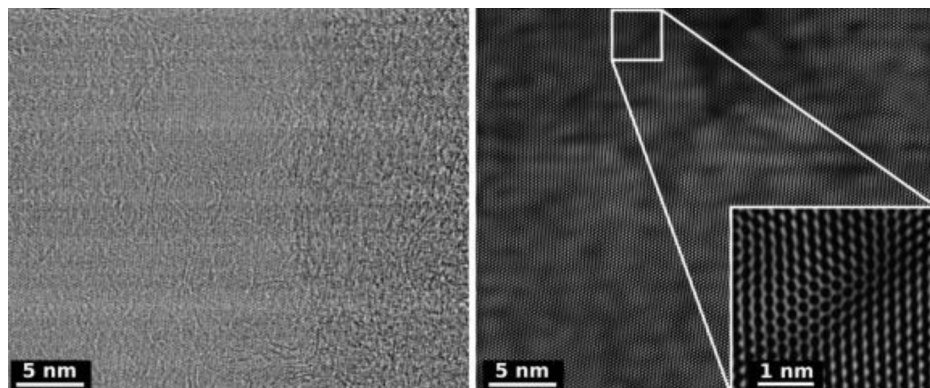


Figura V.1.3.3. Regiunea utilizată pentru achiziția de imagini STEM de rezoluție înaltă și imaginea rezultată din difractograma electronilor, proba DBD-CF.

V.2. Analiză structurală

V.2.1. Spectroscopie de absorbție în infraroșu cu transformată Fourier

Măsurătorile au fost realizate utilizând spectrometrul Jasco FT/IR-4700 cu echipat cu modulul ATR-Pro One. Aparatul se află în dotarea Laboratorului de Fizica Plasmei al Facultății de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași.

Pentru probele DBD și probele PLD obținute prin prima metodă s-a utilizat tehnica reflexiei totale atenuate (ATR). Pentru această metodă am utilizat cristalul de germaniu, transparent în IR, cu duritate și indice de refracție mare, $n = 4$. Metoda asigură un unghi de incidență de 45° și permite analiza unei regiuni circulare cu diametru de 2,5 mm. Pentru probele PLD obținute prin metoda a doua s-au achiziționat spectre în transmisie și reflexie speculară. Spectrele integrale achiziționate pentru toate aceste probe sunt prezentate în scop comparativ în Figura V.2.1.1. Linia de bază s-a fixat urmând același protocol pentru toate probele, cu 10 puncte unite printr-o linie curbă de tip *spline*.

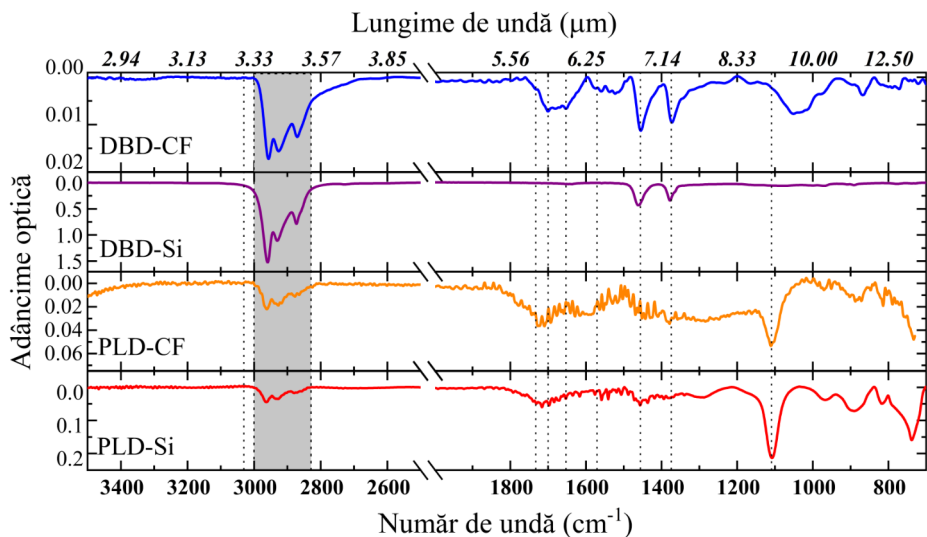


Figura V.2.1.1. Spectre în infraroșu pentru probele analizate în acest studiu.

Tabelul V.2.1.1. detaliază identificarea semnăturilor spectrale prezente în spectre, precum și probele care prezintă aceste semnături. Se poate observa faptul că toate probele prezintă semnături spectrale caracteristice prafului interstelar. O particularitate a produsului obținut în ambele metode de sinteză este absența semnăturilor aromatice în spectrul general, raportate de către alte grupuri de cercetare.^{17,45,57,63,71,72} Pentru analizele FTIR ulterioare s-au utilizat probele DBD-CF și PLD-CF.

Banda de la 3,4 μm, caracteristică modurilor de oscilație ale legăturilor -C-H, este banda care oferă cele mai multe informații cu privire la material, mai exact, referitor

la încadrarea acestuia în diagrama ternară despre care s-a discutat în secțiunea I.3.. Pentru a analiza informațiile oferite de această bandă, am realizat deconvoluția acesteia, utilizând cinci componente cu profil de funcții Gauss:

- 2960 cm^{-1} - 2956 cm^{-1} - întinderea asimetrică a $-\text{CH}_3$,
- 2935 cm^{-1} - 2925 cm^{-1} - întinderea asimetrică a $-\text{CH}_2$,
- 2911 cm^{-1} - 2898 cm^{-1} - rezonanță Fermi,
- 2872 cm^{-1} - 2868 cm^{-1} - întinderea simetrică a $-\text{CH}_3$,
- 2853 cm^{-1} - 2842 cm^{-1} - întinderea asimetrică a $-\text{CH}_2$.

Tabel V.2.1.1. Identificarea grupurilor din spectrele FTIR.

Număr de undă (Lungime de undă)	Tip de legătură	DBD	PLD
3050 cm^{-1} (3,28 μm)	= C-H mod oscilație aromatic	Nu	Nu
3000 - 2800 cm^{-1} (3,4 μm)	-C-H mod oscilație alifatic	Da	Da
1460 cm^{-1} (6,85 μm)	-CH ₂ - mod forfecare	Da	Semnal în zgomot
1375 cm^{-1} (7,25 μm)	-CH ₃ mod îndoire	Da	Semnal în zgomot

Semnalul corespunzător rezonanței Fermi este, de fapt, a doua armonică a modurilor de îndoire a $-\text{CH}_2$ în moleculele alifactice (din lanțuri alchilice). Deși majoritatea grupurilor de cercetare nu utilizează acest semnal în deconvoluție, există unele grupuri care explică în detaliu raționamentul din spatele includerii acestui semnal.^{48,63} Studiind deconvoluțiile realizate, atât cu, cât și fără semnalul de rezonanță Fermi, s-a constatat că absența acestuia a dus la imposibilitatea fitării corecte a benzii 3,4 μm prezente în probele obținute în laborator. Pentru discuțiile ulterioare cu privire la informațiile oferite de această bandă, trebuie luat în calcul și semnalul corespunzător întinderii legăturii olefinice C=C, prezentă la 1680 cm^{-1} - 1648 cm^{-1} , cu o ușoară influență a semnalului pentru legături C=O, aflat la 1710 cm^{-1} .

Toate aceste semnale sunt utilizate în literatură în determinarea rapoartelor CH_2/CH_3 , a raportului H/C, respectiv pentru determinarea fracțiilor de atomi de carbon sp^2 , sp^3 și hidrogenului din probă. Există în literatură metode de calcul al acestor valori, fiecare urmărind algoritmi de calcul asemănători, dar cu mici ajustări/corecții care pot duce la rezultate extrem de variate.^{48,73,74} La aceste metode se adaugă și variații date de utilizarea sau nu a semnalului de rezonanță Fermi în calcule, precum și de aplicarea sau nu a unei corecții RMN propusă de Jacob et al.⁷⁵

Corecția de adâncime de penetrare a unei evanescente în probă a fost aplicată

înmulțind datele de interes cu un factor de 0,57. Spectrele au fost înregistrate ca valori ale transmitanței (T) și apoi, pentru intervalele spectrale selectate, spectrele au fost convertite în valori ale absorbției (A). În procedeul folosit se urmărește abordarea dezvoltată de Chiar (2013) pentru calcularea compoziției atomice.⁷³ Astfel, numărul de atomi de carbon hibridizați sp^3 se estimează din semnalele pentru întinderea asimetrică a CH_2 și CH_3 .

Există, de asemenea, o a doua metodă de calcul pentru raportul H/C, propusă de Mennella, relație validă doar dacă H/C se află în intervalul [0,3, 1].⁷⁴

În cazul probelor DBD-CF, deconvoluția este prezentată în Figura V.2.1.2.. Se pot observa cele cinci semnale menționate anterior și un semnal larg de intensitate mică, caracteristic legăturilor -CH din aldehide. De asemenea, în secțiunea a doua a graficului se poate vedea semnalul caracteristic legăturii olefinice C=C.

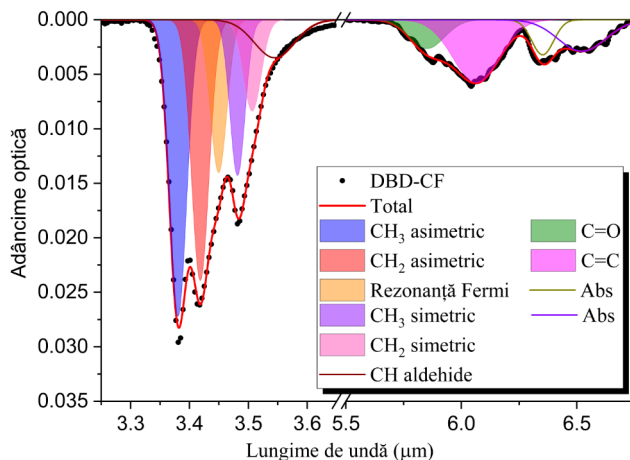


Figura V.2.1.2. Deconvoluția spectrului IR al probei DBD-CF.

Cele mai promițătoare variante de calcul pentru valorile oferite de probele noastre au fost corelate cu rezultatele obținute din analiza ToF-SIMS, detaliată în subcapitolul V.2.4, după cum se poate observa în Tabelul V.2.1.3. Există două rezultate ce se apropie de valorile oferite de ToF-SIMS, și anume metoda Dartois 2007a (cu Fermi) și Mennella 2002. Putem observa obținerea unor rezultate similare în cazul utilizării metodei de calcul Dartois 2007a și a ecuației Mennella. Ecuația Mennella nu oferă informații cu privire la raportul sp^2/sp^3 , deci nu putem obține informații complete cu privire la probele investigate. Efectuând calculul utilizând valorile pentru țăriile benzilor obținute prin metoda Dartois 2007a și introducând în calcul și semnalul corespunzător rezonanței Fermi, obținem un raport H/C apropiat ca valoare, dar și o diferență puternică între rapoartele sp^2/sp^3 , în funcție de utilizarea sau nu a corecției RMN. Deoarece un raport foarte mare sp^2/sp^3 nu se corelează cu rezultatele observate în nicio analiză asupra materialului, metoda de calcul aleasă pentru calculele ulterioare a fost Dartois 2007a, la aria semnalului CH_2 adăugându-se și semnalul rezonanței Fermi, fără nicio corecție RMN aplicată spectrului.

Tabelul V.2.1.2. Valorile obținute pentru rapoartele H/C și sp^2/sp^3 utilizând variantele prezentate anterior, proba DBD-CF.

Variante de calcul	H/C	sp^2/sp^3
Dartois 2007a - cu Fermi	0,63	2,70
Ecuție Mennella 2002	0,79 ± 0,20	-
TOF SIMS	0,78	-

Analiza detaliată a benzii de la 3,4 μm pentru probele PLD-CF, prezentată în Figura V.2.1.3, s-a efectuat utilizând același protocol ca în cazul probelor anterioare. Zgomotul din regiunea 5-10 μm nu a permis deconvoluția benzilor și, implicit, nu s-a putut realiza comparația metodelor de calcul. Spre deosebire de DBD-CF, proprietățile de material al PLD-CF au permis efectuarea analizei prin detecția retroîmprăștierii elastice (ERDA) a particulelor alfa ce a permis estimarea raportului H/C în intervalul 0,08-0,11. Se observă că raportul H/C nu se încadrează în domeniul de aplicabilitate a ecuației Mennella, singura care nu necesită luarea în considerare a semnalelor din regiunea 5-10 μm . Analiza ToF-SIMS sugerează un rezultat similar celui din cazul DBD-CF.

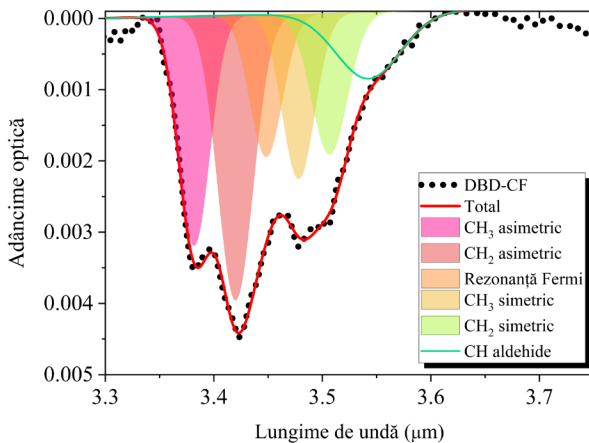


Figura V.2.1.3. Deconvoluția benzii 3,4 μm pentru proba PLD-CF.

V.2.4. Spectrometrie de masă

Analizele L2MS au fost efectuate în cadrul PhLAM - laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (Unité Mixte de Recherche 8523, CNRS et Université de Lille) - de către dr. Dumitru Duca. Măsurătorile L2MS-ToF au fost efectuate cu un spectrometru de masă cu desorbție laser HR-L2MS Fasmatech S & T echipat cu sistem de ghidare cu radiofrecvență și analizor de timp de zbor (ToF).

Spectrele de masă rezultate sunt prezentate în Figura V.2.4.1, atât pentru probele din DBD-CF și PLD-CF, cât și pentru substratul de carbon flexibil. Singurele specii detectate pe substrat sunt grupuri de carbon de tip C_n , cu $n = 5...25$. În ceea ce privește probele, este evidentă prezența grupurilor de carbon de mase mari. Spectrelor probelor li se adaugă și contribuții minore de la specii oxigenate (C_5HO , C_7HO). Proba PLD conține un număr mai mare de grupuri hydrogenate (C_nH , C_nH_2 and C_nH_3). Proba din DBD indică și prezența unei familii de fulerene (C_{56} , C_{60} , C_{64} , C_{66} , C_{68} , C_{70} , C_{72} , C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{88} , C_{90} , C_{94} , C_{98} , C_{102}), precum și a unei serii de fulerene hydrogenate ($C_{86}H$, $C_{94}H$, $C_{104}H$, $C_{106}H$). Spectrele de masă achiziționate în polaritate negativă oferă rezultate similare, cu semnale puternice ale grupurilor de carbon cu încărcare negativă.

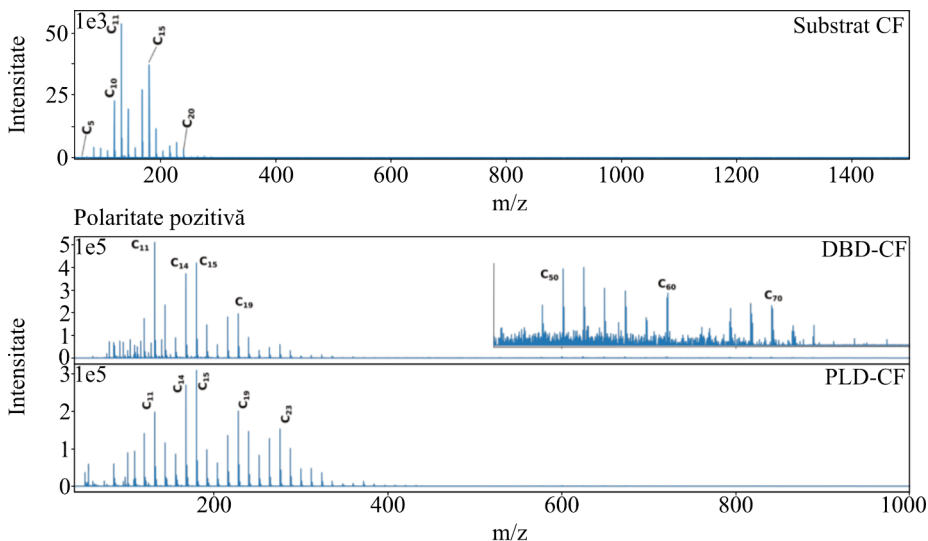


Figura IV.4.1. Spectre de masă pentru substrat CF (sus) și pentru probele DBD-CF și PLD-CF, polaritate pozitivă.

Contribuția substratului la spectrul de masă în domeniul maselor mai mici ($m/z < 300$) este necunoscută. Chiar dacă se ia în considerare influența acestuia, este evident că particulele de analogi de praf pot fi asociate cu particule de carbon de masă mare. Nu a fost identificată nicio semnătură a moleculelor de hidrocarburi aromatice. Se poate concluziona că formarea de PAH-uri nu este favorizată de condițiile noastre de depunere. Aceste rezultate nu sunt pe deplin în acord cu analizele recente ale altor analogi de praf cosmic, obținute prin metode foarte diferite, adică pulverizarea cu magnetron a țintelor de carbon urmată de expunerea la molecule de hidrogen și acetilena.

Analizele TOF-SIMS au fost efectuate în cadrul PC2A - laboratoare PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (Unité Mixte de Recherche 8522, CNRS et Université de Lille) - de către dr. Alessandro Faccineto.

Achizițiile au fost efectuate pe mai multe regiuni de interes pe fiecare probă, în medie între 3 și 5 măsurători. S-a realizat, de asemenea, și o analiză a elementelor constituente principale. Aceasta a avut ca scop atât determinarea unui raport între abundențele elementelor, cât și restrângerea bazei de date pentru identificarea maselor. O identificare preliminară a maselor determinate indică o prezentă semnificativă a lanțurilor moleculare de tipul C_nH_x și, în proporții mult mai mici, grupuri de forma $C_nH_xO_y$.

La momentul actual, cea mai importantă informație oferită de această metodă de analiză este determinarea abundențelor elementare pentru C, H și O prezente în probe. Tabelul V.2.4.1 detaliază măsurătorile realizate pentru proba DBD-CF și proba PLD-CF. Diferența până la valoarea 1 o reprezintă [O]. Valorile obținute pentru H/C în urma analizei ToF-SIMS au fost utilizate în validarea metodelor de calcul prezentate în subcapitolul V.2.1.

Tabelul V.2.4.1. Valorile medii ale abundențelor elementare pentru C și H, în cazul probei DBD-CF și raportul H/C rezultat.

Probă	[H]	[C]	H/C
DBD-CF	0,435 ± 0,009	0,564 ± 0,009	0,771 ± 0,028
PLD-CF	0,439 ± 0,007	0,559 ± 0,007	0,785 ± 0,023

VI. Procesarea energetică a compușilor obținuți în DBD

VI.3. Iradiere cu fascicul de protoni cu energia de 3 MeV

VI.3.1. Dispozitiv experimental

Procesarea energetică cu particule grele s-a realizat utilizând acceleratorul de 3 MV Tandetron™ din cadrul Institutului Național de Fizică și Inginerie Nucleară „Horia Hulubei” (IFIN-HH), Măgurele, România.⁷⁶ Timpul de lucru a fost aprobat de către Program Advisory Committee (PAC), campaniile 2021 și 2022, iar experimentele au fost efectuate sub coordonarea CS III Dr. Mihai Straticiu.

Iradierea cu particule alfa a dus la modificări mult prea mari în probă încă de la doze mici, urmată de curățarea accentuată a substratului spre energii mai mari și chiar fragmentarea substratului la suprafață. Un efect similar l-a avut și iradierea cu protoni la energia de 5 MeV. De aceea, în cele ce urmează s-a ales prezentarea detaliată a iradierii cu protoni cu energia de 3 MeV, urmărindu-se atât modificările la nivelul spectrelor observaționale, cât și la nivel morfologic. În urma iradierilor, probele PLD-Si nu au prezentat nicio diferență la nivel spectral. La nivel morfologic, nu s-au desfășurat analize până la momentul actual.

VI.3.2. Modificarea proprietăților materialelor în urma procesării energetice

În cursul mai multor ședințe de iradieri s-a utilizat o serie de fluențe diferite. Temperatura a fost monitorizată, pe parcursul iradierii atingând valoarea maximă de 390 K, semn că nu are loc și o procesare termică a materialului. Adâncimea de penetrare protonilor a fost aproximată, din măsurători anterioare realizate pe materiale cu proprietăți similare, la o valoare de aproximativ 155 μm . Astfel, putem aproxima transferul liniar de energie în jurul valorii de 19,4 eV/nm. Energia depusă pe unitate de masă a fost calculată, fiind în intervalul $1 \times 10^{13} - 2 \times 10^{15}$ MeV/mg.

Protocolul de manipulare a probelor a dus la absența apei din spectre și a permis astfel realizarea deconvoluției tuturor semnalelor de interes pentru calcularea rapoartelor H/C și sp^2/sp^3 . Rezultatele calculelor sunt prezentate în Tabelul VI.3.2.1. Se observă o ușoară dehidrogenare a probei. Datorită variațiilor în volum a cantității depuse de praf, în cadrul calculelor s-au utilizat valori mediate, rezultate din minimum 5 spectre achiziționate pe probe distincte pentru fiecare fluență.

Din punct de vedere morfologic, s-au urmărit prin imagistică SEM modificările survenite la nivelul probei pentru 3 fluențe diferite: $1,0 \times 10^{14}$ ioni/cm², $1,0 \times 10^{15}$ ioni/cm², $1,0 \times 10^{16}$ ioni/cm². Probele au prezentat semne de încărcare electrostatică în timpul achiziției de imagini, ceea ce a impus utilizarea tensiunii de 1,5 kV pentru imagini generale, imaginile de rezoluție mai mare fiind achiziționate la 30 kV, urmărind constant expunerea pe perioade cât mai mici a probei la fasciculul de electroni.

Probele iradiate cu protoni la energia de 3 MeV sunt prezentate în Figura VI.3.2.1. Se observă o evoluție similară cu cea din cazul iradierii cu electroni prezentată anterior. Odată cu creșterea dozei se observă mai întâi compactarea și topirea locală a materialului și ulterior fragmentarea acestuia.

Tabel VI.3.2.1. Rezultatele prelucrării spectrelor FTIR pentru probele iradiate cu protoni.

Fluență (ioni/cm ²)	H/C	sp ² /sp ³
DBD-CF	0,63	2,70
5,0 × 10 ¹³	0,61	2,91
1,0 × 10 ¹⁴	0,80	2,02
3,0 × 10 ¹⁴	0,45	4,12
6,0 × 10 ¹⁴	0,59	2,95
1,0 × 10 ¹⁵	0,50	3,57
4,0 × 10 ¹⁵	0,43	4,38
1,0 × 10 ¹⁶	0,38	4,84

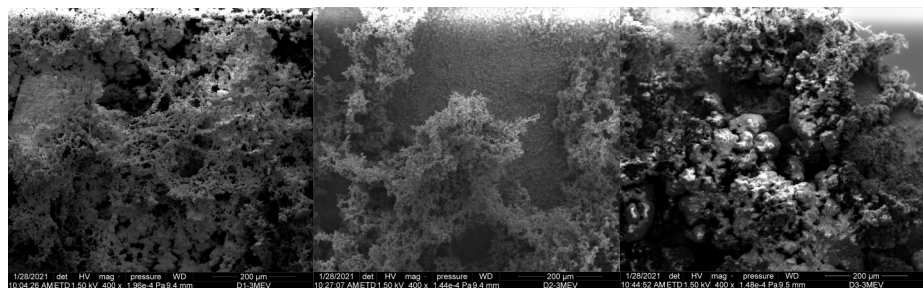


Figura VI.3.2.1. Imagini SEM pentru DBD-CF în urma iradierii cu protoni, 3 MeV.

VII. Implicații în astrofizică ale rezultatelor obținute

Figura VII.1 prezintă spectrele probelor DBD-CF și PLD-CF în comparație cu spectrul observat pentru Sagittarius A*.⁴² Una din problemele principale care trebuie abordate rămâne, totuși, modul de prelucrare a spectrului IR în regiunea 5,5-7,5 μm , regiune unde prezența apei și incertitudinea asupra poziției și formei liniei de bază pot crea probleme în identificarea corectă a benzilor caracteristice.

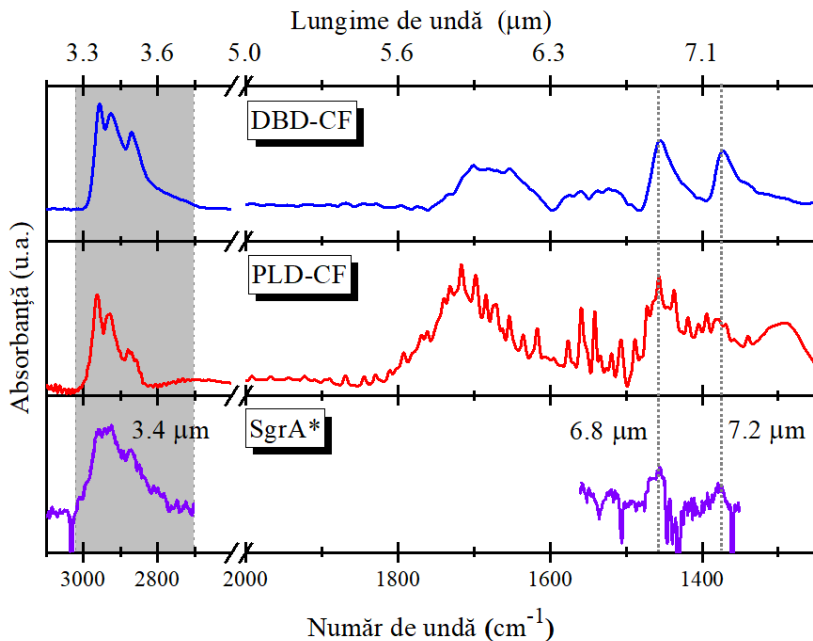


Figura. VII.1. Compararea spectrelor în infraroșu pentru probele DBD-CF și PLD-CF cu spectrul observat pentru Sagittarius A*.

Nu toate spectrele observaționale oferă semnături identice în zonele de interes. De aceea, studiile nu urmăresc neapărat reproducerea completă a spectrelor, ci se axează mai mult pe rapoartele sp^2/sp^3 și H/C, care sunt influențate și de celelalte semnături spectrale ale grupurilor chimice în care se găsește atomul de carbon. Pentru a stabili reperele corecte privind situarea produsului nostru în raport cu produsele descrise în literatura de specialitate, au fost folosite toate rezultatele analizelor FTIR și au fost calculate valorile rapoartelor sp^2/sp^3 și H/C.

Raportarea la literatura de specialitate se face în principal plecând de la conținutul de hidrogen și de la raportul sp^2/sp^3 . Aceste trei mărimi, normalizate la 1, sunt reprezentate de obicei pe diagrame ternare.^{19,48,73} O diagramă ternară prezintă o serie de regiuni cu proprietăți distincte:

- regiunea materialelor lipsite de o structurare netă (“no network”) - caracterizată printr-un conținut ridicat de hidrogen;

- regiunea polimerilor - caracterizată prin valori ale conținutului de atomi de hidrogen și atomi de carbon hibridizați sp^2 și sp^3 favorabile formării polimerilor;
- regiunile din apropierea „vârfurilor” sp^2 și sp^3 - corespunzătoare materialelor cu structură apropiată de cea a grafitului pur și, respectiv, diamantului pur.

Există și restricții specifice ce trebuie luate în considerare, care au fost stabilite prin calcul plecând de la observațiile astronomice și analiza spectrului pentru IRAS 08572+3915, și anume conținutul de hidrogen să aibă valori între 0,19–0,42. Aceste restricții, prezentate sub forma unui domeniu hașurat în Figura VII.2, au permis identificarea unei regiuni la care să fie raportat carbonul amorf hidrogenat produs în laborator.^{19,21,48,73,77} Tot în Figura VII.2 au fost reprezentate și pozițiile candidaților de analogi de praf interstelar raportate de alte grupuri de cercetare.

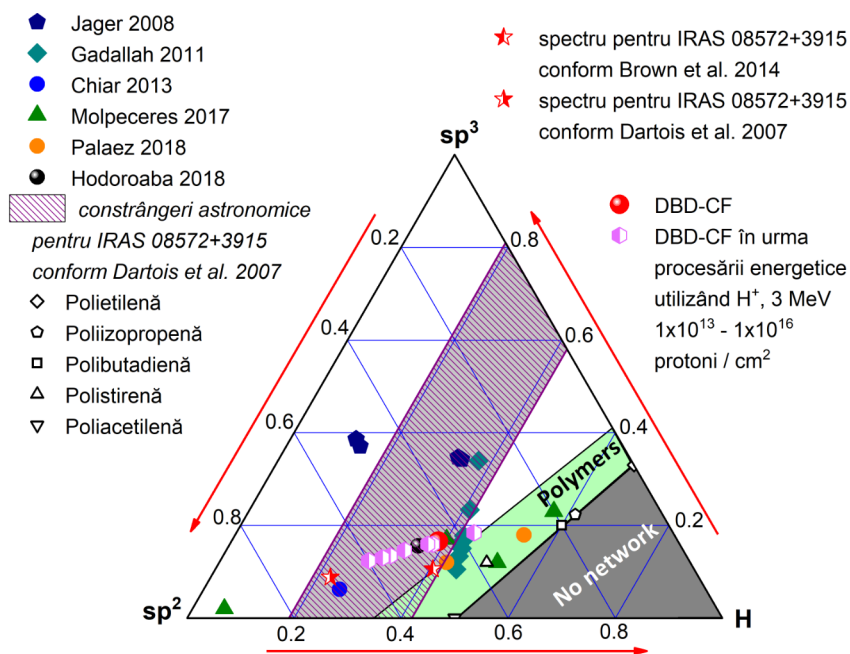


Figura VII.2. Diagrama de fază ternară pentru materialele studiate drept candidați pentru analogi de praf interstelar.^{19,21,26,31,48,70,73}

Pe același grafic se poate observa și dispunerea probelor obținute în acest studiu, atât înainte, cât și după iradierea cu protoni de energie 3 MeV. Putem spune, astfel, că produsul obținut în cazul depunerii DBD este un tip de carbon amorf hidrogenat cu structură alifatică și ușoare contribuții olefinice.

Un alt obiectiv al procesării energetice în cazul analogilor de praf interstelar este determinarea ratelor de distrugere a legăturilor CH alifatiche și compararea acestor rezultate cu durata de viață tipică a unor regiuni din mediul interstelar. În acest sens,

Figura VII.3 avem o reprezentare comparativă cu proba DBD-CF, ca urmare a iradierii cu protoni cu energia de 3 MeV, în care s-a utilizat și fitarea datelor cu cele două modele prezentate în literatură: fitarea exponențială și modelul de recombinare a hidrogenului.^{20,66}

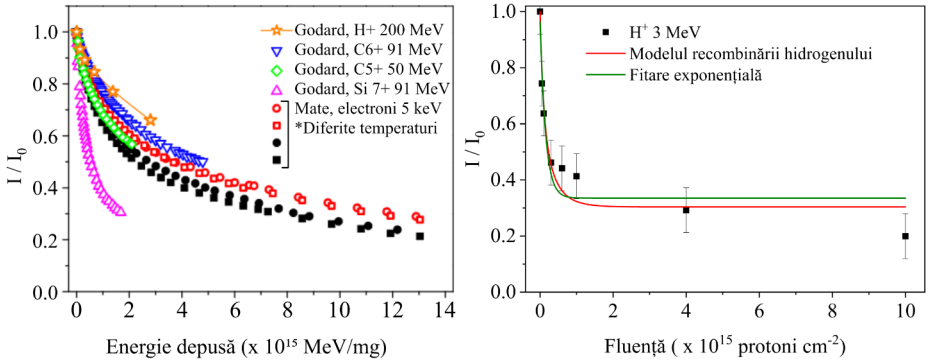


Figura VII.3. Scăderea intensității benzii 3,4 μm în urma procesării energetice, raportată de Mate et al. și Godard et al.,^{20,66} (stânga, experimente in situ) și pentru probele DBD-CF (H^+ , 3 MeV; dreapta, experimente ex situ).

Aceste două metode de fitare, aplicate pentru rezultatele observate în cazul probelor iradiate cu protoni de energie 3 MeV, permit determinarea secțiunii eficace de distrugere (σ_d), în valoare de $2,44 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, conform modelului de recombinare a hidrogenului, și în valoare de $6,57 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, conform fitării exponențiale. Valoarea intensității relative a benzii (I_0/I_f) devine asimptotică în apropierea valorii de 0,3 conform ambelor metode de fitare a datelor, ceea ce conduce la o valoare de 43 \AA^3 pentru volumul de recombinare caracteristic din solid, valoare tipică pentru experimentele de iradiere cu ioni și electroni. Durata caracteristică de distrugere a legăturilor -CH alifatic se calculează ca fiind inversul ratei de distrugere sub acțiunea radiației cosmice. Folosind valorile calculate atât în modelul de recombinare, cât și din fitarea exponențială, obținem valori ale duratelor caracteristice pentru distrugerea legăturilor CH alifatic în intervalul 2 - 10 milioane de ani (Myr), valori mai mici decât durata de viață tipică a regiunilor difuze (100 Myr) sau a norilor denși (30 Myr).⁷⁸ Aceste date ne permit încadrarea rezultatelor în scenariul ce susține probabilitatea ridicată de distrugere a legăturilor -CH sub acțiunea radiației cosmice.

În consecință, este de interes să se discute și să se stabilească în ce măsură diferențele raportate în ratele de distrugere sunt datorate caracteristicilor fizice și structurii moleculare ale diverselor variante de analogi de praf interstelar studiate de diferitele grupuri de cercetare, cumulate cu efectele speciale ale interacțiunii cu particulele de înaltă energie utilizate pentru procesare.

Concluzii

Carbonul este unul dintre cele mai versatile elemente chimice, particularitățile sale chimice și alotropia ducând la o gamă largă de produși pe bază de carbon, cu aplicații într-o multitudine de domenii. Producerea materialelor pe bază de carbon se face prin numeroase metode, cele care folosesc plasma fiind cel mai frecvent utilizate: CVD asistată de plasmă, descărcări cu barieră dielectrică, radiofrecvență, arc electric.

Sintetizarea materialelor pe bază de carbon cu implicații astronomice necesită adaptarea metodelor deja cunoscute, sau chiar dezvoltarea de noi metode, pentru îmbunătățirea calității acestor materiale și a cantităților în care sunt obținute. În ultimul timp, odată cu îmbunătățirea performanțelor observatoarelor astronomice și a sondelor trimise pentru explorarea mediului interstelar, experimentele în acest domeniu s-au dezvoltat semnificativ.^{16,18,19,21,79}

În acest context, această teză propune și descrie două metode de sinteză distincte, respectiv, descărcarea cu barieră dielectrică și depunerea prin ablație laser, pentru obținerea unor produși pe bază de carbon, posibil candidați ca analogi de praf interstelar. Prima metodă de sinteză utilizată este o descărcare cu barieră dielectrică în amestec de 85% He + 15% hidrocarburi la presiunea de 600 Torr. Tensiunea aplicată pe descărcare este sub formă de impulsuri cu amplitudinea de 7-8 kV, durata impulsului de 500 ns și frecvența de 1 kHz. A doua metodă de sinteză utilizată este depunerea prin ablație laser cu țintă de carbon pirolitic, folosindu-se a treia armonică a unui laser Nd:YAG în regim de nanosecundă (355 nm, 5 ns, 10 Hz, fluență 0,87 J/cm²), în atmosferă de He la presiunea de 0,75 Torr.

Profilometria optică arată în cazul probelor DBD-CF, materialul este neomogen, cu o grosime de maximum 500 μm, iar în cazul probelor PLD-CF, materialul depus este mult prea subțire pentru a observa o diferență semnificativă între regiunea centrală și marginea substratului, lipsită de depunere. Analiza SEM a probei DBD-CF confirmă că materialul este neomogen și pune în evidență prezența a două tipuri de morfologii: prima, cu un aspect pufos (“*fluffy*”), a doua, sub forma unor formațiuni globulare compacte amplasate în extremitatea substratului. În cazul probei PLD-CF, depunerea apare sub forma unei rețele de conglomerate cu aspect de “*cauliflower*” și dimensiuni submicrometrice. Imaginile TEM ale probelor DBD-CF arată produsul ca fiind compus din numeroase foi subțiri împachetate, ce dau aspectul de fulgi observat și la analiza SEM. Analiza STEM a permis studierea fulgilor individuali, observându-se prezența straturilor anterior menționate, precum și existența unei faze amorfe pe extremitățile acestora. Prin metoda unghiului de contact s-a pus în evidență caracterul hidrofob al probei DBD-CF, picătura de apă refuzând să se atașeze de materialul depus, precum și caracterul hidrofil al probei PLD-CF, picătura de apă fiind complet absorbită de material.

Analiza FTIR indică prezența semnăturilor spectrale caracteristice prafului interstelar, atât în probele DBD-CF, cât și în cele PLD-CF. Deconvoluția benzii de la 3,4 μm a pus în evidență semnalele corespunzătoare modurilor de oscilație de întindere

simetrică și asimetrică ale legăturii -CH₃, modurilor de oscilație de întindere simetrică și asimetrică ale legăturii -CH₂, precum și rezonanței Fermi. Ariile acestor semnale, împreună cu semnalele corespunzătoare legăturii olefinice C=C, au fost utilizate pentru determinarea rapoartelor CH₂/CH₃, a raportului H/C, respectiv, pentru determinarea fracțiilor de atomi de carbon hibridizați *sp*² și *sp*³ și atomi de hidrogen din probă. În cazul probei PLD-CF, rezultatele nu permit estimarea raportului *sp*²/*sp*³. Analiza XPS a probelor indică prezența unui semnal corespunzător carbonului, însoțit de un semnal de intensitate mai mică corespunzător oxigenului. Conform analizelor, nivelul de oxigen detectat de aparat este de 2-3% pentru proba DBD-CF, 12,8-13% pentru proba PLD-CF și 9-10% pentru proba PLD-Si. Utilizând spectroscopia Raman, s-a studiat sensibilitatea probelor DBD-CF la radiația laser, spectrul obținut la 0,5% din putere indicând apariția fluorescenței, spectrul fiind chiar asemănător cu cel al grafitului. În cazul probelor PLD-CF s-a constatat un profil similar, banda G fiind mult mai proeminentă, fiind cel mai probabil influențată de substrat. Analiza L2MS evidențiază prezența grupurilor de carbon de mase mari. Spectrelor probelor li se adaugă și mici contribuții minore de la specii oxigenate (C₅HO, C₇HO). Analiza ToF-SIMS indică o prezență semnificativă a lanțurilor moleculare de tipul C_nH_x și, în proporții mult mai mici, grupuri de forma C_nH_xO_y. Analiza elementală a oferit informații cu privire la abundența carbonului, hidrogenului și oxigenului în probe. Abundențele carbonului și hidrogenului permit calcularea raportului H/C, obținându-se H/C=0,771 ± 0,028, în cazul DBD-CF, și H/C=0,785 ± 0,023, în cazul PLD-CF.

Analizele demonstrează că produșii sintetizați au proprietăți care corespund cerințelor îndeplinite de către materialele candidate ca analogi de praf interstelar, având semnăturile spectrale necesare în infraroșu, morfologia “*fluffy*” căutată în literatură etc. Cel mai potrivit material sintetizat în laborator pentru a fi candidatul ideal pentru acești analogi îl reprezintă compusul obținut în descărcarea cu barieră dielectrică, acesta având o structură “*fluffy*”, un spectru IR mai curat, cu benzi ușor de identificat, și o concentrație scăzută de oxigen.

Procesarea energetică utilizând un fascicul de electroni cu energia de 5 keV nu a produs modificări la nivelul probelor DBD-CF. Pentru experimente au fost selectate probe DBD-Si, substratul permițând realizarea măsurărilor *in situ* și compararea rezultatelor cu cele obținute anterior de către grupul de cercetare de la Madrid pe probe obținute în descărcare de radiofrecvență. Pe de altă parte, utilizarea unui fascicul de electroni cu energia de 6 MeV a dus la modificări mult prea rapide asupra probelor DBD-CF, chiar și pentru durate ale iradierilor de ordinul zecilor de secunde. În experimentele care au urmat, procesarea energetică cu un fascicul de protoni cu energia de 3 MeV a arătat o scădere a intensității benzii IR de la 3,4 μm, precum și dehidrogenarea și grafitizarea probelor DBD-CF. Probele PLD-CF nu au arătat modificări spectrale până la momentul actual. Aceste studii vor continua, utilizând diverse tipuri de fascicule energetice.

În încheiere, în cadrul implicațiilor în astrofizică ale rezultatelor obținute au fost subliniate similitudinile spectrale ale produșilor sintetizați în laborator cu o serie de spectre observaționale. Au fost calculate, de asemenea, duratele de distrugere rezultate

în urma procesării energetice, obținându-se valori de $1-2 \times 10^6$ ani în regiunile difuze și $1-4 \times 10^6$ ani în norii denși din spațiul interstelar.

În concluzie, luând în considerare rezultatele prezentate și comparând caracteristicile compușilor obținuți în laboratorul nostru cu datele colectate prin observații astronomice, rezultă că probele au caracteristici care permit încadrarea acestora ca analogi de praf interstelar pe bază de carbon. Desigur, după cum s-a discutat, punctual, pe parcursul caracterizării materialului, există în continuare o serie de semne de întrebare și probleme întâmpinate în investigarea caracteristicilor de material. Pentru o înțelegere mai completă a acestor produși sunt necesare studii suplimentare, care să includă și analize complementare celor deja desfășurate. De asemenea, în cazul probelor PLD se va urmări și o rafinare a metodei de sinteză, pentru a putea utiliza informațiile oferite de spectrele FTIR în calcularea exactă a rapoartelor H/C și sp^2/sp^3 .

De asemenea, este necesară continuarea experimentelor de procesare energetică a compușilor obținuți, utilizând mai multe tipuri de fascicule de diverse energii și cu diverse particule grele sau electroni, pentru a obține o fitare cât mai corectă a ratelor de distrugere și pentru a putea compara acțiunea diverselor tipuri de particule asupra compușilor obținuți.

Următoarea etapă în acceptarea acestor compuși ca analogi de praf interstelar va consta în compararea și identificarea sistematică a spectrelor observaționale ce pot fi cel mai corect approximate cu rezultatele obținute în laborator. Aici ne referim în principal la compararea semnăturilor spectrale, a rapoartelor H/C și sp^2/sp^3 , la identificarea efectelor iradierii asupra lor și compararea cu transformările suferite de praful interstelar sub acțiunea radiației cosmice.

Referințe

1. Sandford SA, Allamandola LJ, Tielens A. The interstellar CH stretching band near 3.4 microns—Constraints on the composition of organic material in the diffuse interstellar medium. *Astrophys J.* 1991.
2. Pendleton YJ, Sandford SA. Near-infrared absorption spectroscopy of interstellar hydrocarbon grains. *Astrophys J.* 1994.
3. Whittet DCB, Boogert ACA, Gerakines P 7a, Schutte W, Tielens A, De Graauw T, et al. Infrared spectroscopy of dust in the diffuse interstellar medium toward Cygnus OB2 No. 12. *Astrophys J.* 1997;490(2):729.
4. Spoon HWW, Moorwood AFM, Pontoppidan KM, Cami J, Kregel M, Lutz D, et al. Detection of strongly processed ice in the central starburst of NGC 4945. *Astron Astrophys Suppl Ser.* 2003;402(2):499–507.
5. Mason RE. Hydrocarbon Dust Absorption In Seyfert Galaxies And Ultraluminous Infrared Galaxies. *Astrophys J.* 2004;613:770–80.
6. Gauger A, Gail HP, Sedlmayr E. Dust formation, growth and evaporation in a cool pulsating circumstellar shell. *Astron Astrophys.* 1990.
7. Neckel T, Staude HJ. Temporal changes of the IRS 5 jet in L1551. *Astrophys J.* 1987.
8. Gehrz RD, Truran JW, Williams RE, Starrfield S. Nucleosynthesis in Classical Novae and Its Contribution to the Interstellar Medium. *PASP.* 1998 Jan 1;110(743):3.
9. Woolf NJ, Ney EP. Circumstellar infrared emission from cool stars. *Astrophys J.* 1969;
10. Kovacevic E, Berndt J, Mutschke H, Stefanovic I, Winter J, Boufendi L, et al. The Perspectives of Laboratory Dusty Plasmas for the Applications in Astrophysics. In: *AIP Conference Proceedings.* AIP; 2008. p. 117–20.
11. Joblin C, Tielens AGGM, Draine BT. Astronomical Models of PAHs and Dust. *European Astronomical Society Publications Series.* 2011 Jan;46:29–42.
12. Brucato JR, Nuth JA, Apai D, Lauretta DS. Laboratory studies of simple dust analogs in astrophysical environments. In: *Protoplanetary Dust: Astrophysical and Cosmochemical Perspectives.* Cambridge University Press; 2010. p. 128–60.
13. Thomas KL, Blandford GE, Keller LP, Klock W, McKay DS. Carbon abundance and silicate mineralogy of anhydrous interplanetary dust particles. *Geochim Cosmochim Acta.* 1993;57:1551–66.
14. Krugel E. *An Introduction to the Physics of Interstellar Dust.* Taylor & Francis; 2007. 408 p.
15. Pendleton YJ, Allamandola - The Astrophysical Journal LJ, 2002. The organic refractory material in the diffuse interstellar medium: Mid-infrared spectroscopic constraints. iopscience.iop.org. 2002;138:75–98.
16. Kovacëvić E, Stefanovic I, Berndt J, Pendleton YJ, Winter J. A Candidate Analog for Carbonaceous Interstellar Dust: Formation by Reactive Plasma Polymerization. *ApJ.* 2008 Dec 19;623(1):242.
17. Molpeceres G, Timón V, Jiménez-Redondo M, Escribano R, Maté B, Tanarro I, et al. Structure and infrared spectra of hydrocarbon interstellar dust analogs. *Phys Chem Chem Phys.* 2017 Jan 4;19(2):1352–60.
18. Herrero VJ, Maté B, Molpeceres G, Jiménez-Redondo M, Tanarro I. Spectroscopy of Interstellar Carbonaceous Dust. In: Muñoz Caro GM, Escribano R, editors. *Laboratory Astrophysics.* Cham: Springer International Publishing; 2018. p. 159–71.
19. Peláez RJ, Maté B, Tanarro I, Molpeceres G, Jiménez-Redondo M, Timón V, et al. Plasma generation and processing of interstellar carbonaceous dust analogs. *Plasma Sources Sci Technol.* 2018 Mar 14;27:035007.

20. Maté B, Molpeceres G, Jiménez-Redondo M, Tanarro I, Herrero VJ. High energy electron irradiation of interstellar carbonaceous dust analogs: Cosmic ray effects on the carriers of the 3.4 μm absorption band. *Astrophys J.* 2016 Nov 1;831(1).
21. Hodoroaba B, Gerber IC, Ciubotaru D, Mihaila I, Dobromir M, Pohoata V, et al. Carbon fluffy aggregates produced by helium - hydrocarbon high pressure plasmas as analogs to interstellar dust. *Mon Not R Astron Soc.* 2018 Sep 13.
22. Hamdan A, Al Makdessi G, Margot J. Synthesis of amorphous hydrogenated carbon thin films by magnetized radio-frequency discharge in argon-acetylene mixture at very low gas pressure. *Thin Solid Films.* 2016 Jan 29;599:84–97.
23. Gavilan L, Le KC, Pino T, Alata I, Giuliani A, Dartois E. Polyaromatic disordered carbon grains as carriers of the UV bump: Far-UV to mid-IR spectroscopy of laboratory analogs. *Astron Astrophys Suppl Ser.* 2017 Aug 3.
24. Scott A, Duley WW. The Decomposition of Hydrogenated Amorphous Carbon: A Connection with Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *ApJ.* 1996 Dec 1;472(2):L123.
25. Mennella V, Brucato JR, Colangeli L. Activation of the 3.4 micron band in carbon grains by exposure to atomic hydrogen. *Astrophys J.* 1999.
26. Jäger C, Mutschke H, Henning T, Huisken F. Spectral Properties of Gas-phase Condensed Fullerene-like Carbon Nanoparticles from Far-ultraviolet to Infrared Wavelengths. *ApJ.* 2008 Dec 10;689(1):249.
27. Williams DA. The Interstellar Medium: An Overview. *Solid State Astrochemistry.* 2003. 1.
28. Mutschke H. Optical Properties of Interstellar Dust from Cosmic Dust Analogs Studied in the Lab. *Proceedings of Science.*
29. Stecher TP, Donn B. Graphite and Interstellar Extinction. Vol. 7, *International Astronomical Union Colloquium.* 1965. p. 5–10.
30. Draine BT. *Physics of the Interstellar and Intergalactic Medium.* Princeton University Press; 2010. 560 p.
31. Gadallah KAK, Mutschke H, Jäger C. UV irradiated hydrogenated amorphous carbon (HAC) materials as a carrier candidate of the interstellar UV bump at 217.5 nm. *Astron Astrophys Suppl Ser.* 2011 Apr;528:A56.
32. Blanco A, Bussoletti E, Colangeli L. Hydrogenated amorphous carbon grains and the 2175 Å interstellar hump. *Astrophys J.* 1991.
33. Stefanovic I. Dust plasma analogue for interstellar 217.5 nm extinction. *Serbian Astronomical Journal.* 2008;177:47–52.
34. Mallocci G, Mulas G, Cecchi-Pestellini C, Joblin C. Dehydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and UV bump. *Astron Astrophys Suppl Ser.* 2008 Oct 1;489(3):1183–7.
35. Draine BT. *Observed Properties of Interstellar Dust.* 2010 Apr 20; Institute for Physics and Mathematics of the Universe (IPMU), University of Tokyo.
36. Butchart I, McFadzean AD, Whittet DCB, Geballe TR, Greenberg JM. Three micron spectroscopy of the galactic centre source IRS 7. *Astron Astrophys.* 1986;154:L5–7.
37. Rawlings MG, Adamson AJ, Whittet DCB. Infrared and visual interstellar absorption features towards heavily reddened field stars. Vol. 341, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society.* 2003. p. 1121–40.
38. Chiar JE, Pendleton YJ, Geballe TR, Tielens AG. Near-infrared spectroscopy of the protoplanetary nebula CRL 618 and the origin of the hydrocarbon dust component in the interstellar medium. *Astrophys J.* 1998 Nov 1;507(1 Pt 1):281–6.
39. Imanishi M. The 3.4- μm absorption feature towards three obscured active galactic nuclei. *Mon Not R Astron Soc.* 2002 Apr 4;319(1):331–6.
40. Imanishi M, Dudley CC. Energy diagnoses of nine infrared luminous galaxies based on 3–4 micron spectra. *Astrophys J.* 2000 Dec 20;545(2):701–11.

41. Imanishi M, Dudley CC, Maloney PR. Infrared 3–4 μm Spectroscopic Investigations of a Large Sample of Nearby Ultraluminous Infrared Galaxies. *ApJ*. 2006 Jan 20;637(1):114.
42. Chiar JE, Tielens A, Whittet DCB, Schutte WA, Boogert ACA, Lutz D, et al. The composition and distribution of dust along the line of sight toward the galactic center. *Astrophys J*. 2000;537(2):749.
43. Duley WW, Williams DA. A 3.4 μm absorption band in amorphous carbon: implications for interstellar dust. *Mon Not R Astron Soc*. 1983 Nov 1;205(1):67P – 70P.
44. Jones AP, Duley WW. The structure and evolution of hydrogenated amorphous carbon grains and mantles in the interstellar medium. *Q J R Astr Soc*. 1990.
45. Ristein J, Stief RT, Ley L, Beyer W. A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion. *J Appl Phys*. 1998 Oct 1;84(7):3836–47.
46. Schultrich B. Hydrogenated amorphous carbon films (a-C:H). In: *Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2018. p. 111.
47. Pendleton YJ, Allamandola LJ. The Organic Refractory Material in the Diffuse Interstellar Medium: Mid-Infrared Spectroscopic Constraints. *Astrophys J Suppl Ser*. 2002 Jan;138(1):75–98.
48. Dartois E, Geballe TR, Pino T, Cao AT, Jones A, Deboffle D, et al. IRAS 08572+3915: constraining the aromatic versus aliphatic content of interstellar HACs. *Astron Astrophys Suppl Ser*. 2007;463(2):635–40.
49. Ehrenfreund P, Robert F. Comparison of interstellar and meteoritic organic matter at 3.4 microns. *Astronomy*. 1991
50. Matrajt G, Muñoz Caro GM, Dartois E, d’Hendecourt L, Deboffle D, Borg J. FTIR analysis of the organics in IDPs: Comparison with the IR spectra of the diffuse interstellar medium. *Astron Astrophys*. 2005 Apr;433(3):979–95.
51. Sandford SA, Aléon J, Alexander CMO, Araki T, Bajt S, Baratta GA, et al. Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science*. 2006;314(5806):1720–4.
52. Muñoz Caro GM, Dartois E, Nakamura-Messenger K. Characterization of the carbon component in cometary Stardust samples by means of infrared and Raman spectroscopy. *Astron Astrophys*. 2008 Jul;485(3):743–51.
53. Lantz C, Brunetto R, Barucci MA, Dartois E, Duprat J, Engrand C, et al. Ion irradiation of the Murchison meteorite: Visible to mid-infrared spectroscopic results. *Astron Astrophys Suppl Ser*. 2015 May;577:A41.
54. Martínez L, Santoro G, Merino P, Accolla M, Lauwaet K, Sobrado J, et al. Prevalence of non-aromatic carbonaceous molecules in the inner regions of circumstellar envelopes. *Nat Astron*. 2020 Jan;4(1):97–105.
55. Santoro G, Martínez L, Lauwaet K, Accolla M, Tajuelo-Castilla G, Merino P, et al. The Chemistry of Cosmic Dust Analogues from C, C₂, and C₂H₂ in C-Rich Circumstellar Envelopes. *Astrophys J*. 2020 Jun 1;895(2).
56. Draine BT. Interstellar Dust Grains. *Annu Rev Astron Astrophys*. 2003 Sep 1;41(1):241–89.
57. Reynaud C, Guillois O, Herlin-Boime N, Rouzaud JN, Galvez A, Clinard C, et al. Optical properties of synthetic carbon nanoparticles as model of cosmic dust. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2001 Mar 15;57(4):797–814.
58. Biennier L, Georges R, Chandrasekaran V, Rowe B, Bataille T, Jayaram V, et al. Characterization of circumstellar carbonaceous dust analogues produced by pyrolysis of acetylene in a porous graphite reactor. *Carbon N Y*. 2009 Nov 1;47(14):3295–305.
59. Fulvio D, Góbi S, Jäger C, Kereszturi Á, Henning T. Laboratory Experiments on the Low-temperature Formation of Carbonaceous Grains in the ISM. *ApJS*. 2017 Nov 22;233(1):14.
60. Mennella V, Brucato JR, Colangeli L. Carbon and silicate grains in the laboratory as analogues of cosmic dust. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2001 Mar 15;57(4):787–95.

61. Jäger C, Huisken F, Mutschke H, Llamas Jansa I, Henning T. Formation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons And Carbonaceous Solids In Gas-Phase Condensation Experiments. *ApJ*. 2009 Apr 17;696(1):706.
62. Dartois E, Charon E, Engrand C, Pino T, Sandt C. Mechanochemical synthesis of aromatic infrared band carriers - The top-down chemistry of interstellar carbonaceous dust grain analogues. *Astron Astrophys Suppl Ser*. 2020 May;637:A82.
63. Dartois E, Muñoz Caro GM, Deboffle D, Montagnac G, d'Hendecourt L. Ultraviolet photoproduction of ISM dust - Laboratory characterisation and astrophysical relevance. *Astron Astrophys Suppl Ser*. 2005;432(3):895–908.
64. Furton DG, Laiho JW, Witt AN. The Amount of Interstellar Carbon Locked in Solid Hydrogenated Amorphous Carbon. *ApJ*. 1999 Dec 1;526(2):752.
65. Maté B, Tanarro I, Moreno MA, Jiménez-Redondo M, Escribano R, Herrero VJ. Stability of carbonaceous dust analogues and glycine under UV irradiation and electron bombardment. *Faraday Discuss*. 2014;168:267–85.
66. Godard M, Féraud G, Chabot M, Carpentier Y, Pino T, Brunetto R, et al. Ion irradiation of carbonaceous interstellar analogues - Effects of cosmic rays on the 3.4 μm interstellar absorption band. *Astron Astrophys Suppl Ser*. 2011 May;529:A146.
67. Goto M, Maihara T, Terada H, Kaito C, Kimura S, Wada S. Infrared spectral sequence of quenched carbonaceous composite subjected to thermal annealing. *Astron Astrophys Suppl Ser*. 2000;141(1):149–56.
68. Gadallah KAK, Mutschke H, Jäger C. Mid-infrared spectroscopy of UV irradiated hydrogenated amorphous carbon materials. *544, Astronomy & Astrophysics*. 2012. A107.
69. Mori T, Sakurai T, Sato T, Shirakura A, Suzuki T. Growth process of hydrogenated amorphous carbon films synthesized by atmospheric pressure plasma enhanced CVD using nitrogen and helium as a dilution gas. *Jpn J Appl Phys*. 2016 Mar 16;55(4):045503.
70. Günay B, Schmidt TW, Burton MG, Afşar M, Krechkivska O, Nauta K, et al. Aliphatic hydrocarbon content of interstellar dust. *Mon Not R Astron Soc*. 2018;479(4):4336–44.
71. Pino T, Dartois E, Cao AT, Carpentier Y, Chamailé T, Vasquez R, et al. The 6.2 band position in laboratory and astrophysical spectra: a tracer of the aliphatic to aromatic evolution of interstellar carbonaceous dust. *Astron Astrophys Suppl Ser*. 2008;490(2):665–72.
72. Carpentier Y, Féraud G, Dartois E, Brunetto R, Charon E, Cao AT, et al. Nanostructuring of carbonaceous dust as seen through the positions of the 6.2 and 7.7 μm AIBs. *Astron Astrophys Suppl Ser*. 2012 Dec;548:A40.
73. Chiar JE, A G G, Adamson AJ, Ricca A. The Structure, Origin, And Evolution Of Interstellar Hydrocarbon Grains. *ApJ*. 2013 May 24;770(1):78.
74. Mennella V, Brucato JR, Colangeli L, Palumbo P. CH bond formation in carbon grains by exposure to atomic hydrogen: The evolution of the carrier of the interstellar 3.4 micron band. *Astrophys J*. 2002;569(1):531.
75. Jacob W, Möller W. On the structure of thin hydrocarbon films. *Appl Phys Lett*. 1993 Sep 27;63(13):1771–3.
76. Burducea I, Straticiuc M, Ghiță DG, Moșu DV, Călinescu CI, Podaru NC, et al. A new ion beam facility based on a 3MV Tandron™ at IFIN-HH, Romania. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 2015 Sep 15;359:12–9.
77. Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B Condens Matter*. 2000 May 15;61(20):14095–107.
78. Jones AP, Tielens AGGM, Hollenbach DJ, McKee CF. Grain destruction in shocks in the interstellar medium. *Astrophys J*. 1994 Oct;433:797.
79. Gavilan L, Alata I, Le KC, Pino T, Giuliani A, Dartois E. VUV spectroscopy of carbon dust analogs: contribution to interstellar extinction. *Astron Astrophys Suppl Ser*. 2016 Feb;586:A106.

Anexa 3. Diseminarea activității desfășurate în cadrul studiilor

A3.1. Articole publicate

În tematica tezei:

1. Hodoroaba B, **Gerber IC**, Ciubotaru D, Mihaila I, Dobromir M, Pohoata V, et al. Carbon “fluffy” aggregates produced by helium– hydrocarbon high-pressure plasmas as analogues to interstellar dust. *Mon Not R Astron Soc* 2018;481(2):2841–50. **FI=5.231, AIS=1.351. (nr. citări: 2)**
2. **Gerber IC**, Chiper A, Pohoata V, Mihaila I, Topala I. Comparative study of 3,4 micron band features from carbon dust analogues obtained in pulsed plasmas. *Proc Int Astron Union*. 2019 Apr;15(S350):237–40.

În domeniul fizica plasmei:

1. Schmidt M, Hahn V, Altrock B, Gerling T, **Gerber IC**, Weltmann K-D, von Woedtke Th. Plasma-Activation of Larger Liquid Volumes by an Inductively-Limited Discharge for Antimicrobial Purposes. *Applied Sciences* 2019;9(10):2150. **FI=2.474, AIS=0.351. (nr. citări: 16)**
2. **Gerber IC**, Mihaila I, Pohoata V, Topala I. Evolution of Electrical and Optical Parameters of a Helium Plasma Jet in Interaction With Liquids. *IEEE Trans Plasma Sci*. 2021;49(2), 557-562. **FI=1.222, AIS=310. (nr citări: 1)**

A3.3. Participări la conferințe

A3.3.1. Prezentări orale

În tematica tezei:

- *Conferințe internaționale:*

1. **Gerber IC**, Chiper A Pohoata V, Mihaila I, Topala I. Comparative study of 3,4 micron band features from carbon dust analogs obtained in pulsed plasmas at low and atmospheric pressure. IAU S350, 14-19 Aprilie 2019, Cambridge, Marea Britanie.
2. **Gerber IC**, Chiper AS, Mihaila I, Pohoata V, Topala I. Plasma synthesis of interstellar dust analogs. TIM 19 Physics Conference, 27-29 Mai 2019, Timisoara, Romania.
3. **Gerber IC**, Mihaila I, Soroaga LV, Chiper AS, Pohoata V, Topala I, Interstellar carbonaceous dust analogs obtained in plasma. Morphology and chemical characterization. In: CPPA 2019, XVIIIth International Conference on Plasma Physics and Application 20th–22nd June 2019, Iași, Romania.
4. **Gerber IC**, Mihaila I, Pohoata V, Topala I., FTIR investigations of hydrogenated amorphous carbon deposited using Dielectric Barrier Discharge, Second International Conference on Advances in Plasma Science and Technology (ICAPST), 27-29 May, 2021, India.
5. **Gerber IC**, Soroaga LV, Mihaila I, Pohoata V, Andrei RF, Iancu D, et al., Energetic Processing of Interstellar Dust Analogs Obtained in Dielectric Barrier Discharge, 19th International Conference On Plasma Physics And Applications, August 31 – September 03, 2021, Magurele, Bucharest, Romania.
6. Topala I, **Gerber IC**, Mihaila I, Dobromir M, Pohoata V. Atmospheric pressure plasma synthesis of carbon nano-flakes, 13th International Conference on Physics of Advanced Materials, September 24-30, 2021, Sant Feliu de Guixols, Spain.

- **Conferințe naționale:**

1. **Gerber IC**, Hodoroaba B, Ciubotaru D, Chiper AS, Pohoata V, Mihaila I, Topala I. Synthesis of Interstellar Carbon Dust Analogs using Plasma Based Processes. In: TIM 18 Physics Conference, PhD Conference, May 24-26, Timisoara, Romania, 2018.
2. **Gerber IC**, Mihaila I, Soroaga LV, Chiper AS, Pohoata V, Topala I, Borgia G. Analiza fizico-chimică a analogiilor de praf interstelar obținuți prin sinteză în plasmă la presiune atmosferică, a III-a ediție a Conferinței Naționale a Doctoranzilor de la Facultățile de Fizică din cadrul Universităților din Consorțiul Universitaria, 22-23.10.2020.

În domeniul fizica plasmei:

- **Conferințe internaționale:**

1. Mihai CT, Mihaila I, **Gerber IC**, Gherghel D, Vochita G, Anastassiou C, Topala I, Cold atmospheric plasma as an associative agent for chemotherapy of breast cancer, In: CPPA 2019, XVIIIth International Conference on Plasma Physics and Application 20th–22nd June 2019, Iași, Romania.
2. **Gerber IC**, Pohoata V, Topala I, Mihaila I, Soroaga L, Pirim C, et al., Interstellar Dust Analogs Obtained in Dielectric Barrier Discharge. Synthesis and Characterisation, European Conference on Laboratory Astrophysics, Linking Dust, Ice and Gas in Space, 26 September - 1 October, 2021, Anacapri, Capri Island, Italy.

- **Conferințe naționale:**

1. Mihai CT, Ciubotaru D, **Gerber IC**, Mihaila I, Topală I. Evaluarea potențialului antitumoral al plasmei reci produsă la presiune atmosferică, Zilele Medicamentului, Ed. a XXVI-a, 29-31 Martie 2018, Iasi, Romania.

A3.3.2. Prezentări poster

În tematica tezei:

- **Conferințe internaționale:**

1. **Gerber IC**, Ciubotaru D, Hodoroaba B, Chiper AS, Pohoata V, Mihaila I, Topala I. Morphological characterization of interstellar dust analogs obtained in plasma. In: Programme of European Week of Astronomy and Space Science, 3-6 April 2018, Liverpool, UK.
2. Hodoroaba B, Ciubotaru D, **Gerber IC**, Chiper AS, Pohoata V, Mihaila I, Topala I. Diagnostics of He-C3H8 plasmas during the synthesis of interstellar carbon dust analogs. In: Programme of European Week of Astronomy and Space Science, 3-6 April 2018 Liverpool, UK.
3. **Gerber IC**, Hodoroaba B, Ciubotaru D, Chiper AS, Pohoata V, Mihaila I, Topala I. Interstellar Carbon Dust Analogs Obtained Using Plasma Based Processes. In: Books of Abstracts, Our Astro-Chemical History: Past, Present, and Future, 10-14 September 2018, Assen, Netherlands.

În tematici conexe domeniului de activitate:

- **Conferințe internaționale:**

1. **Gerber IC**, Mihai CT, Gorgan L, Ciorpac M, Nita A, Pohoata V, Mihaila I, Topala I. Air dielectric barrier discharge plasma sources for in vitro cancer studies. In: 5th International Workshop on Plasma for Cancer Treatment, March 20-21, 2018, Greifswald, Germany. 2018.
2. Ciubotaru D, **Gerber IC**, Mihaila I, Topala I. Investigations of a helium plasma jet in interaction with biological liquids. In: 5th International Workshop on Plasma for Cancer Treatment, March 20-21, 2018, Greifswald, Germany. 2018.

3. **Gerber IC**, Topala I, Borcia G, Time-space evolution of pulsed dielectric barrier discharge in presence of fiber-based woven substrate, In: CPPA 2019, XVIIIth International Conference on Plasma Physics and Application 20th–22nd June 2019, Iași, Romania.

4. **Gerber IC**, Mihaila I, Topala I. Helium Plasma Jet: Evolution of Electrical Parameters with Treatment Time, 1st Training School Fundamental aspects on Plasma Medicine, 14-16 February 2022, Caparica, Portugal.

- **Conferințe naționale:**

1. Nita A, Mihai C, Topala I, **Gerber IC**, Stache B, Paviliuc R, Savin MS, Gorgan DL. Evaluation of cytotoxicity and genotoxicity of cold plasma on in vitro cell models. Sesiunea de Comunicări Științifice Ecologia și Protecția Ecosistemelor, Ediția a XII-a, 2 – 4 Noiembrie 2017, Bacau, Romania.

A3.4. Alte activități

A3.4.1. Membru în proiecte de cercetare și diseminare a rezultatelor cercetării

1. **Doctorand:** Proiect ROSA STAR_C3-2016_CDI 486: Sinteza analogilor de praf interstelare folosind metode cu plasmă; finanțat de Agenția Spațială Română (ROSA), programul STAR (2017-2018).

2. **Doctorand:** Proiect PN-III-P4-ID-PCE-2016-0355: Instabilități electrostatice în plasmă magnetizată și nemagnetizată de temperatură joasă (INSTAPLAS); finanțat de Ministerul Educației, programul PN III PCE (2019).

3. **Doctorand:** Proiect DoReMi-Ro, nr. 954638: DOing REsearch at MIldnight in ROmania, finanțat de Comisia Europeană, Programul Horizon 2020 (2020).

4. **Asistent de cercetare științifică:** Proiect OpeningUpScience, nr. 101036006/2021: Opening Up Science, European Researchers Night; finanțat de Comisia Europeană, Programul Horizon 2020 (2021).

5. **Expert prelucrare date statistice:** Proiect CNFIS-FDI-2022-0553: Dezvoltarea relațiilor interinstituționale și a parteneriatelor cu mediul economico-social prin corelarea ofertei educaționale cu cererea pieței muncii, consilierea și orientarea în carieră; finanțat de Ministerul Educației, Consiliul Național pentru Finanțarea învățământului Superior (CNFIS) (2022).

A3.4.2. Mobilități

1. **Cost Short Term Scientific Mission** - Instituto De La Estructura De La Materia (IEM - CSIC), Madrid, Spania, Februarie 2018 – Martie 2018, Acțiunea COST CM1401 - Our Astro-Chemical History.

A3.4.3. Participări proiecte, workshop-uri, școli de vară

1. Membru grup țintă în calitate de Doctorand Antreprenor

Denumire Proiect: Doctoranzi Și Cercetători Postdoctorat Pregătiți Pentru Piața Muncii

Instituție: Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Finanțare: POCU-123623

Perioada: Octombrie 2019 - Iunie 2021

2. Online Standardization Training Course 2020

Instituție: ESA Academy, Agenția Spațială Europeană

Perioada: 28 Septembrie – 07 Octombrie 2020

3. 1st Training School on Fundamental aspects on Plasma Medicine

Instituție: NOVA School of science and Technology, Caparica, Portugalia

Perioada: 14-16 Februarie 2022

A3.4.4. Premii

1. **Premiul I - Best Oral Presentation**, CPPA 2019, XVIIIth International Conference on Plasma Physics and Application 20th–22nd June 2019, Iași, Romania: Gerber IC, Mihaila I, Soroaga LV, Chiper AS, Pohoata V, Topala I, Interstellar carbonaceous dust analogs obtained in plasma. Morphology and chemical characterization.

A3.4.5. Carieră și acțiuni de voluntariat

1. **Membriu comitet de organizare**: CPPA 2019, XVIIIth International Conference on Plasma Physics and Application 20th–22nd June 2019, Iași, Romania.

2. **Voluntar Noaptea Cercetătorilor 2018-2019**: Noaptea Europeană a Cercetătorilor, Handle with Science, HSciRO, finanțat prin programul Horizon 2020, GA nr. 818795/2018.

3. **Reprezentant al doctoranzilor** în cadrul Consiliului Facultății de Fizică (2019-2022).

4. **Reprezentant interimar al doctoranzilor** în cadrul CSUD (2022).

5. **Asistent Universitar Asociat**: Facultatea de Fizică, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, disciplina Practică de laborator (Februarie-Iulie 2021).

6. **Asistent de Cercetare Științifică**: Centrul CERNESIM, Departamentul de Științe Exacte și Științe ale Naturii, Institutul De Cercetări Interdisciplinare, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași (Feb 2021-prezent).