



MINISTERUL CERCETĂRII ȘI INOVĂRII
INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE CONDENSATĂ
– INCEMC – TIMIȘOARA
300569, Timișoara, str. Dr. Aurel Păunescu Podeanu, nr.144,
Tel./Fax: 0256 222119 / 0256 201382, e-mail: incemc@incemc.ro



Raport Științific și Tehnic

Contract de cercetare PED123/2017

„FOTOVOLTAICE CU GRAFENĂ-DUBLĂ FULLERENICĂ”

Director de proiect: Prof. dr. dr.-habil. CS1 Mihai V. PUTZ

Anul 2017

Context și Misiune

Cadrul demonstrativ experimental pentru conceperea și producerea fotovoltaielor cu dublă grafenă (FG2PV) având la bază fulerena este susținut pe deplin de facilitățile de top în nano-științe oferite de către Laboratorul de Energii Regenerabile – Fotovoltaic (LERF) din cadrul INCEMC-Timișoara.

Proiectul este susținut de rezultate recente foarte promițătoare privind obținerea experimentală și confirmarea grafenelor pe bază de fulerenă ozopolimerică, cât și de predicția computațională a îmbogățirii semnalelor cuantice (de către bondon pentru straturile de grafenă și de către bondot pentru inter-straturile de grafenă), datorită propagării topo-defectelor (defecte topologice) pe grafenă, care similar fotovoltaielor, pot fi declanșate de către interacțiunea cu lumina.

Se estimează faptul că proiectul va oferi un salt științific în domeniul fotovoltaielor cu puncte cuantice, atâta timp cât atacă o rută inovativă la nivel regional, național și internațional, inclusiv prin angajarea nanostructurilor de carbon “verzi” (cum este în mod natural grafena) cu nano-tehnicile și sistemele din energii regenerabile, în special cele solare.

Principalele direcții de cercetare pentru 2017

1. Studii topologice ale monostratului de grafenă și a precursorilor acestuia, în principal experimentale (prin morfologia HRTEM), cu o referință de calcul fiabilă (grafurile chimice ale celulelor și super-celulelor grafenice);
2. Obținerea de semnale metrologice sistematice (spectre Raman, AFM) pentru monostratul de pudră grafenică obținut prin ruperea fullerenei la temperatură controlată;
3. Anticiparea proprietăților fotovoltaiice din semnalele măsurate la punctele 1 și 2 de mai sus, prin angajarea quasi-particulelor cuantice, și anume bondonii formați pe mono-straturile grafenice;
4. Explorarea aplicației verzi a monostraturilor grafenice prin proprietățile sale bondonice controlate de la precedentul punct 3.

Progresul Științific

Topologia structurală și morfologia HRTEM a pudrei grafenice

Foile grafenice sunt rețele bi-dimensionale, în care atomii de Carbon reprezintă principalele vârfuri ale structurii. Aceste “foi” reprezintă structurile de bază ale fullerenei și ale altor nano-structuri de carbon (cilindrii, elipse etc.), cât și structura de bază a nanoconurilor. Nanoconurile sunt de fapt rețele infinite de carbon construite prin adăugarea infinită a celulelor hexagonale cu vârfuri de Carbon la o celulă carbonică pentagonală. Structurile pot fi considerate hidrocarburi policiclice aromatice infinite de mari [1].

Pentru o mai bună înțelegere a evaluării topologice a grafenei, vom realiza în cele ce urmează câteva calcule pentru un fragment de grafenă. Fragmentul va fi evaluat ca fragment “închis” (**Figura nr. 1**) și fragment “deschis” (**Figura nr. 2**).

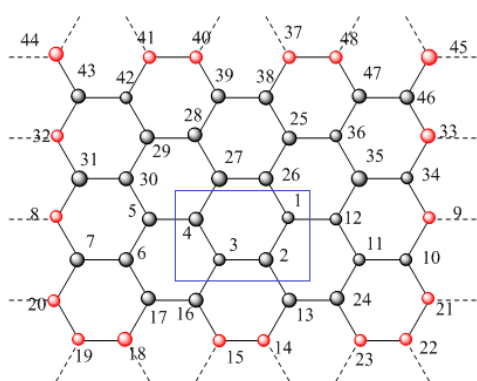


Figura 1. Fragment de grafenă închis. Cele patru vârfuri plasate în dreptunghiul albastru formează unitatea care poate fi traslatată în graf; vârfurile marginale colorate deschis sunt conectate cu corespondentele lor de pe partea opusă a rețelei neîmpăturate [2,3]

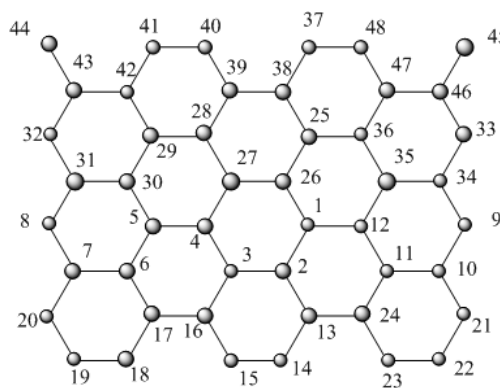


Figura 2. Fragment de grafenă deschis [2,3]

Ideea “compactității topologice” menționată de Ori, O., Putz, M.V. și colaboratorii [2,3] s-a demonstrat a fi respectată în cele două exemple de mai sus. Deci, structurile chimice sunt mai compacte și probabil se va dovedi că vor fi cu atât mai stabile cu cât indicele Wiener descrește:

$$W(G, n) = \frac{1}{2} \sum_{ij} d_{ij}(1)$$

unde $i, j = 1, \dots, n$ și d_{ij} reprezintă calea cea mai scurtă dintre vârfurile i și j (cel mai mic număr de muchii care le unesc) [4,5].

Pe de altă parte, reprezentarea duală a grafenei poate fi utilizată atunci când se studiază topologia fulleranelor sau a rețelelor de grafenă tip “fagure de miere” cu defecte cum ar fi inserția de pentagoane/heptagoane în rețeaua hexagonală, izomerizări ale rețelei prin redistribuirea muchiilor între vârfuri. Alături de metodele de colorare (colorarea reprezentării duale a celulelor – ca în **Figurile 3 și 4** – albastru pentru hexagoane, roșu pentru pentagoane și verde pentru heptagoane), reprezentarea duală facilitează studiile topologice sau studiarea propagării

defectului într-o rețea. Redistribuirea muchiilor între vârfurile neconectate inițial va rearanja proximitatea (conectivitatea) celulelor, ceea ce poate fi extrem de bine remarcat în rețeaua duală.

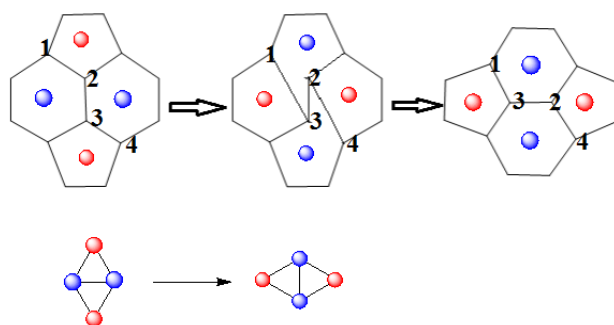


Figura 3. Izomerizarea într-un graf – tipul “comutare 2”/”oglindire diagonală”/”Stone-Wales”. Reprezentarea grafului Direct și Dual (inspirat de Babić, D., Ori, O. și colaboratorii [6,7])

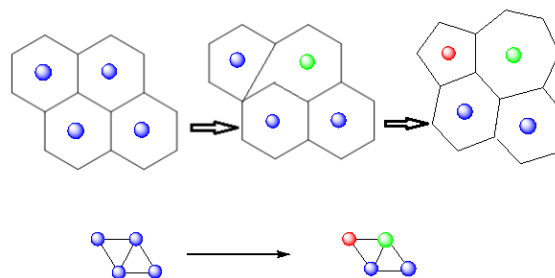


Figura 4. Izomerizarea într-un graf – redistribuirea unei muchii. Reprezentarea grafului Direct și Dual [6,7]

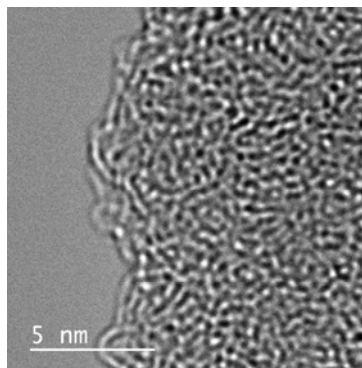
Procesele de coalescență a fullerinelor și nanotuburilor implică de asemenea aceste izomerizări. Transformările de tip Stone-Wales se pot propaga de asemenea într-o structură grafenică, aceste propagări numindu-se unde Stone-Wales [8]. Astfel de mecanisme de izomerizare pot explica în linii mari filmele HRTEM observate care s-au obținut din oxidul de grafenă printr-o nouă metodă utilizând ozopolimerii fullerenei [9-11], după cum sunt prezentate în Figurile din Tabelul 1.

Tabelul 1. Fotografiiile HRTEM pentru principalele probe studiate în cadrul prezentei cercetării PED123 [12].

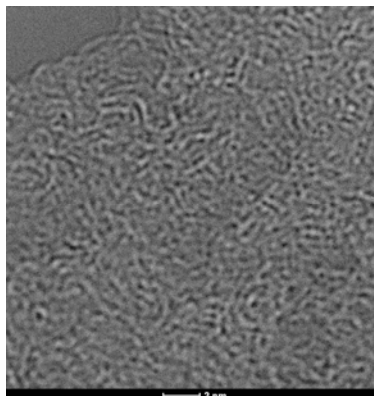
Probă

HRTEM de interes

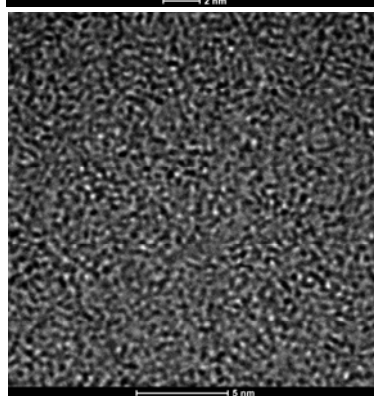
105-30_Pristină GO



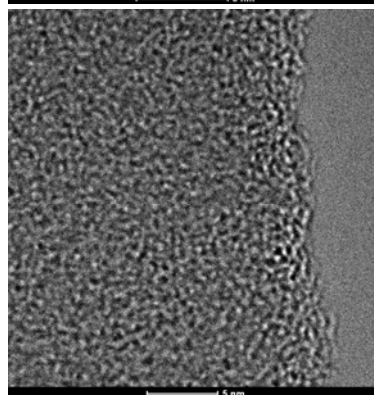
70-39_GO_630_N2



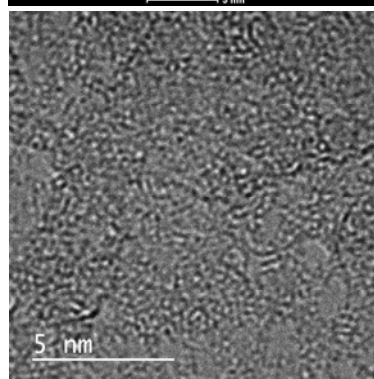
70-39_GO_DSC_350_N2



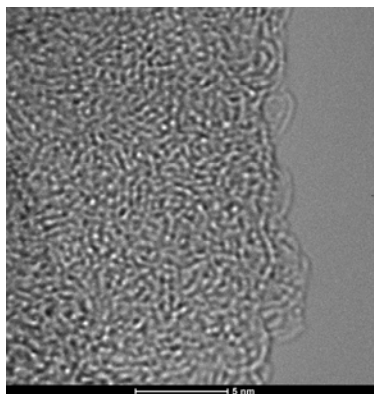
71-39_GO_105-30_DSC_450_N2



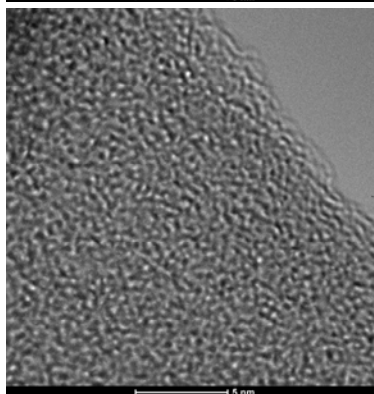
105-30_ref



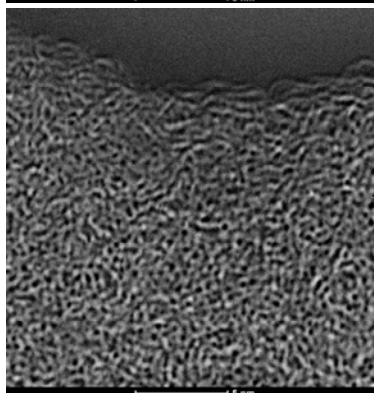
65-34_C70_Ozonidă



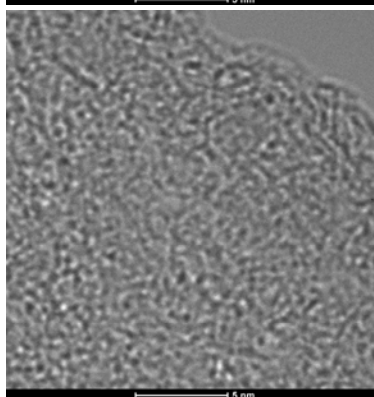
70-39_C70_Ozopolim_350_DSC



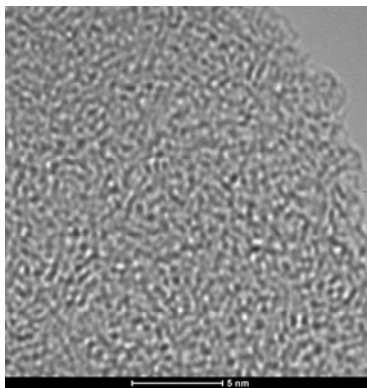
70-39_C70_Ozopolim_350_DSC



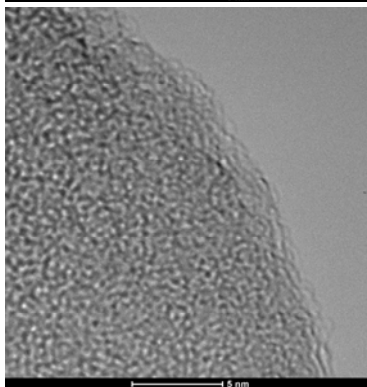
71-39_C60_Ozopolim_450_N2



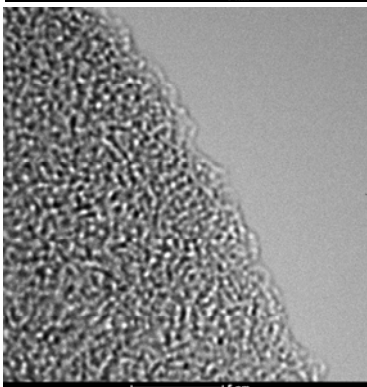
71-39_C60_Ozopolim_450_N2



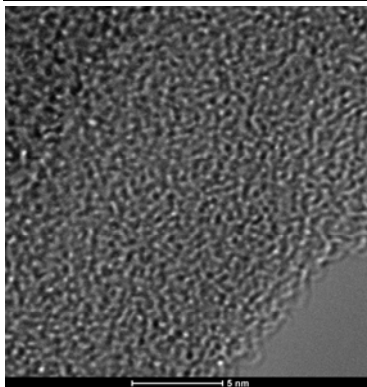
71-39_C60_Ozopolim_630_N2



71-39_C60_Ozopolim_630_N2



77-38_C60_Ozopolim_CHCl3



Diferențele structurale dintre probele din **Tabelul 1** pot fi înțelese din perspectiva formării micro-curenților, cu un mecanism de legătură chimică specială care implică bondonii pe grafenele monostrat [9-11], așa cum este extras din informațiile cuantice spectrale, vezi secțiunea următoare.

Informații spectrale cuantice Raman și fotograme AFM obținute din monostraturile grafenice

Oxidul grafenic este caracterizat de prezența grupărilor hidroxi, epoxi și carboxil, proprietate importantă pentru obținerea unor caracteristici electrice și mecanice mai bune ale materialului. Cu toate că datorită procesului de reducere oxidul grafenic redus are mai puține grupări funcționale decât oxidul grafenic, grupările funcționale menționate mai sus există încă, în concluzie, grafena hidroxi-epoxi funcționalizată și oxidul grafenic sunt același material.

Fulerele ozonizate sau ozopolimerii fulerenei dezvoltati în ultima perioadă conțin de asemenea grupări funcționale oxidate [13]. Acești compuși conțin structuri de grafenă de tip cușcă deschisă care sunt conectate una cu cealaltă prin punți oxigenate, numite "buckybowls" sau foi de grafenă cu structuri tip fulerenă [9].

Fulerele (C60 și C70) și triclorometanul (CHCl₃) utilizate în cadrul experimentelor au fost de calitate analitică, fiind achiziționate de la Sigma Aldrich. Spectrele Raman au fost măsurate la temperatura camerei cu ajutorul sistemului MultiView-2000 (Nanonics Imaging Ltd., Israel), având încorporat un spectrograf tip Shamrock 500i (ANDOR, United Kingdom). Ca sursă de excitare s-a utilizat o lungime de undă a laserului de 514.5 nm (19,437 cm⁻¹), cu un timp de expunere de 20 s.

Spectroscopia Raman este foarte des utilizată pentru a evalua structura cristalului, dezordonarea și defectele. Alte aplicații includ caracterizarea legăturilor conjugate și duble carbon-carbon care au o importanță semnificativă în identificarea grafenei și a altor compuși ai carbonului [14]. Studiile de literatură indică faptul că schimbul energetic al fononului Stokes generat de excitarea laser creează în grafenă trei picuri principale: G localizat la 1580 cm⁻¹, D la 1350 cm⁻¹ și 2D la 2690 cm⁻¹ [15]. Spectrul Raman tipic pentru oxidul de grafenă are picul benzii G la 1590 cm⁻¹ și picul D în jurul valorii de 1350 cm⁻¹. Nano-pereții grafenei au picul benzii G la 1590 cm⁻¹ indicând formarea structurii grafitizate și picul benzii D la 1350 cm⁻¹ corespunzător modului dezordinii induse de fonon [14,16]. În cazul spectrului Raman pentru oxidul de grafenă s-a observat de asemenea că banda G are tendința să se deplaseze spre frecvențe mai înalte în timpul amorfizării grafitului [17].

Pentru probele din **Tabelul 1** spectrele Raman reale au fost obținute în mod corespunzător **Figurii 5**.

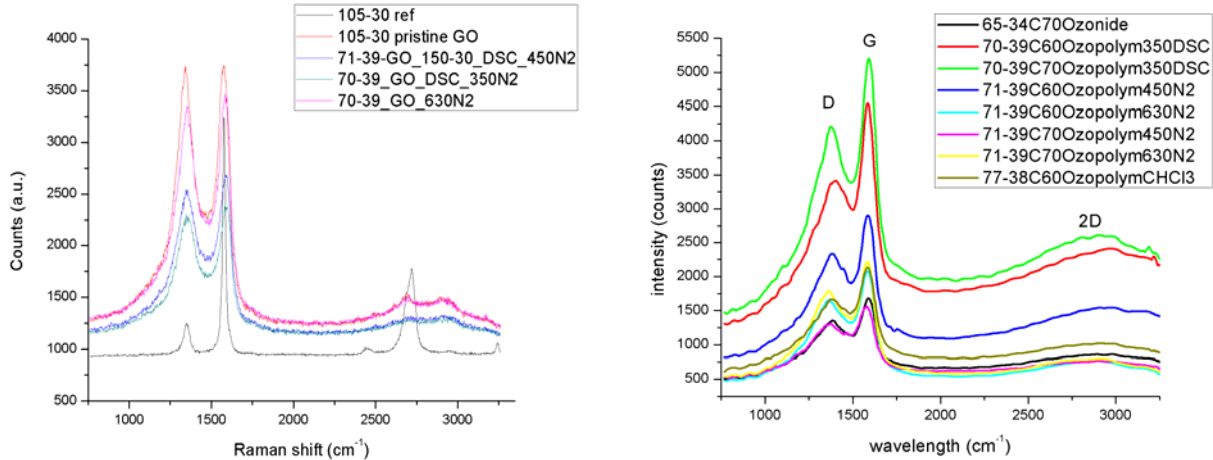


Figura 5. Benzile sistematice Stokes Raman pentru probele grafenice din **Tabelul 1** [18], veki textul pentru detalii

Informația bondonică spectrală a fost extrasă din **Figura 5** cu următorul algoritm cuantic asociat [18]:

- Intensitatea micro-curenților formați

$$I_B[A] = 1.51146 \times 10^{-7} \frac{\Delta \tilde{\nu}_{FWHM} [cm^{-1}]}{IQ^{3/2}}$$

- Factorul cuantic invers [19] are la bază evoluția cuantică observată vs. evoluția cuantică liberă a quasi-particulei bondonice reprezentând legăturile pentru care s-au investigat benzile Raman din **Figura 5**:

$$IQ_{Obs / Libera} = \frac{\left(\frac{Particula}{Unda} \right)_{Evolutia Observata}}{\left(\frac{Particula}{Unda} \right)_{Evolutia Libera}}$$

- Particula observată spectral raportată la natura unei cuantice este exprimată analitic astfel:

$$\left(\frac{Particula}{Unda} \right)_{Evolutia Observata} = \frac{1}{\sqrt{3+2n^2}} \exp\left(\frac{3+n^2}{6+4n^2}\right)$$

- Particula liberă raportată la natura unei cuantice este exprimată analitic astfel:

$$\left(\frac{Particula}{Unda} \right)_{Evolutia Libera} = \frac{1}{\sqrt{3-2n^2}} \exp\left(\frac{3-3n^2}{6-4n^2}\right)$$

Tabelul 2. Rezultatele IQ-Spectrale Raman [18], bazate pe formalismul bondonic IQ spectral pentru benzile din Figurile 5 și 6 pentru probe grafenice din **Tabelul 1**.

Proba	Picuri de interes	$\tilde{\nu}_L$	$\tilde{\nu}_R$	$\tilde{\nu}_0(A_{\max})$	$\Delta\tilde{\nu}_{FWHM}$	IQ	$I_B[\mu A]$
105-30_Pristină GO		1185 1482.5 2454.1	1482.5 1687.5 2957.5	1355 1603.7 2715.2	105.00605 74.07562 268.85261	0.996026 0.998581 0.993539	15.9663 11.2201 41.033
70-39_GO_630_N2	D G 2Da	1095.7 1425.9 2488.5	1623.8 1726.1 2969.5	1341.2 1572.2 2703.4	185.19473 108.71338 233.56015	0.987576 0.99683 0.995067	28.5213 16.51 35.5645
70-39_GO_DSC_350_N2	D G 2Da	1177.2 1519.8 2405	1507.3 1714.8 3135	1359.7 1621.6 2746	124.28282 68.09731 378.50413	0.994486 0.998827 0.987611	18.9413 10.3108 58.2893
71-39_GO_105-30_DSC_450_N2	D G 2Da	1024.6 1452.2 2537.4	1712.3 1712.3 2922.7	1389.4 1593.3 2719.6	250.76054 95.16282 221.70265	0.979185 0.997632 0.995604	39.1164 14.4347 33.7317
105-30_ref	D G 2Db	1255.4 1501.7 2585	1412.4 1667.2 2828.5	1354.2 1579.7 2723.5	49.7069 24.89621 78.73974	0.999103 0.999834 0.999443	7.52312 3.7639 11.9111
65-34_C70_Ozonidă	D G 2Da	981.23 1453 2274	1801.5 1744 3234.6	1396.4 1589 2864.4	364.68625 73.23262 595.36851	0.958361 0.998587 0.97273	58.752 11.0923 93.798
70-39_C60_Ozopolim_350_DSC	D G 2Da	957.45 1562 2821.9	1561.4 1626.4 3089.5	1433.4 1591.4 3400	418.7584 83.42495 34.6314	0.949915 0.998174 0.999931	68.3648 12.644 5.23494
70-39_C70_Ozopolim_350_DSC	D G 2Da	1143.9 1504.1 1751.7	1629.1 1684.2 3500	14115 1591.6 2947.5208	237.339 88.84143 1387.23428	0.999817 0.99793 0.892649	35.8827 13.4698 248.614
71-39_C60_Ozopolim_450_N2	D G 2Da	1156.3 1483.9 2019.1	1606.4 1714 3247.1	1393.9 1586.4 3029.5	188.47564 87.24385 1010.95878	0.98808 0.997991 0.937038	29.0044 13.2264 168.459
71-39_C60_Ozopolim_450_N2	D G 2Da	1196.3 1488.9 2286.7	1531.4 1689 3262.1	1381.3 1593.9 2859.4	188.22045 103.13216 722.95703	0.987895 0.997223 0.960591	28.9733 15.6532 116.065
71-39_C60_Ozopolim_630_N2	D G 2Da	991.23 1466.4 2141.7	1736.5 1701.5 3252.1	1393.9 1588.9 2905.7	296.03025 90.18007 852.38343	0.97168 0.997861 0.948803	46.7141 13.6742 139.401
71-39_C60_Ozopolim_630_N2	D G 2Da	1203.8 1476.4 2119.1	1471.4 1724 3262.1	1361.3 1601.4 2999.5	118.75643 87.05715 927.94724	0.994973 0.998037 0.944183	18.0858 13.1972 152.875
77-38_C60_Ozopolim_CHCl3	D G 2Da	1233.8 1538.9 2051.6	1606.4 1646.5 3232.7	1416.4 1586.4 3038.6	330.79969 80.94357 1474.00425	0.965827 0.99827 0.885308	52.676 12.2661 267.457

- Cu factorul de fluctuație cuantic (n) considerat, respectiv:

$$n_{Obs} = \frac{1}{\tilde{\nu}_0 \sqrt{\frac{1}{\Delta\tilde{\nu}_{FWHM}^2} + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tilde{\nu}_S^2} + \frac{1}{\tilde{\nu}_D^2} + \frac{2}{\tilde{\nu}_S \tilde{\nu}_D} \right) - \frac{1}{\tilde{\nu}_0^2}}}$$

și

$$n_{Libera} = \frac{1}{\tilde{v}_0 \sqrt{\frac{1}{\Delta \tilde{v}_{FWHM}^2} + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tilde{v}_S^2} + \frac{1}{\tilde{v}_D^2} + \frac{2}{\tilde{v}_S \tilde{v}_D} \right)} + \frac{1}{\tilde{v}_0^2}}$$

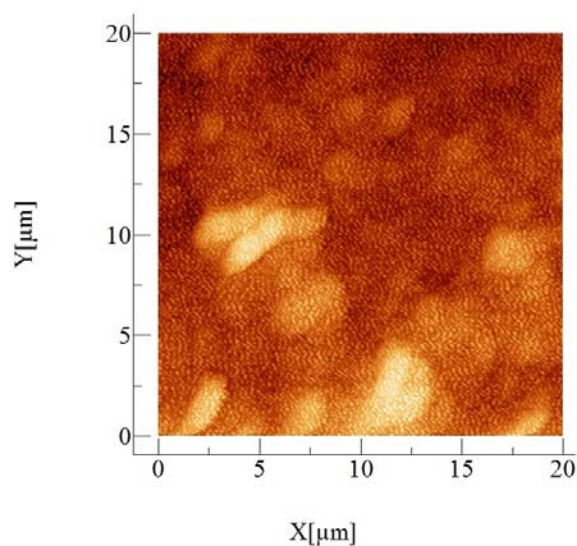
Cu $\tilde{v}_0(A_{\max})$ reprezentând numărul intensității maxime a unei lineare, $\tilde{v}_S, \tilde{v}_D$ - numerele unei de stânga și de dreapta ale benzii spectrale de lucru și $\Delta \tilde{v}_{FWHM}$ - lățimea completă a jumătate din maximul numărului de undă (FWHM) al benzii spectrale în cauză sunt asociate reciproc cu dispersia drumurilor cuantice ale vibrațiilor din interiorul benzii.

Micro-curenții obținuți în interiorul monostraturilor de grafenă prin prezenta teorie cuantică bondonică pentru probele din **Tabelul 1** sunt reprezentate sistematic în **Tabelul 2**.

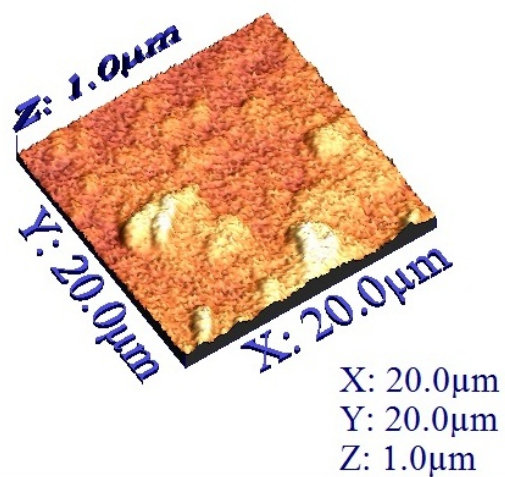
Fenomenologia fizică cuantică a micro-curenților obținuți (ultima coloană) din **Tabelul 2** este cel mai promițător rezultat obținut până acum în acest proiect, deoarece este puternic dependentă și variază pe structura grafenică în cauză. Acest fapt se poate baza pe prima linie de cercetare științifică din prezentul proiect, și anume înțelegerea rolului defectelor topologice vs. defecte structurale, izomerizarea topologică și propagarea internă (formarea micro-curenților) în cadrul rețelei grafenice.

Linia de studiu imediat următoare propusă va fi combinarea rotațiilor Stone-Wales din supercelulele grafenice și a propagării acestora prin măsurători sistematice realizate cu Microscopul de Forță Atomică (AFM), **Figura 6**, efectuate pe probe relevante, acolo unde apare curentul cuantic maxim.

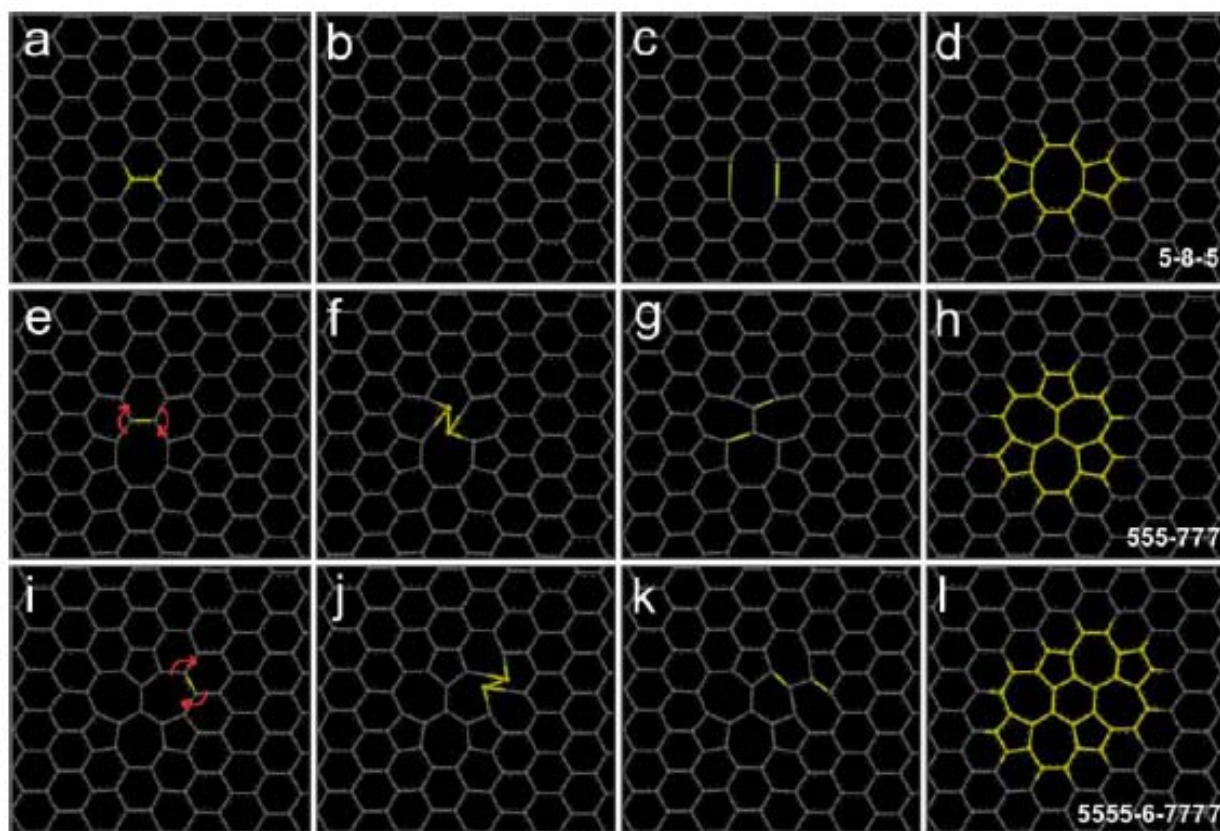
Defectele topologice vs. cele structurale pe monostratul grafenic și pe sistemele cu straturi multigrafenice pot fi totuși utilizate cu succes în aplicații ale tehnologiei verzi, ca baze pentru materiale non-toxice pe bază de carbon, după cum se va vedea în următoarea secțiune.



Imaginea AFM a probei 1 în Tabelul 1 [20].



Imaginea 3D a probei 1 (din Tabelul 1) în apă [20].



Evoluția izomerizării Stone-Wales 585 prin tranzițiile legăturilor grafenice interioare [21].

Figura 6. Traseul fenomenologic explicativ pentru impuritățile observate la AFM în cazul probei grafenice cu defecte determinate topologic în rețeaua grafenică prin rotația tranziției de fază Stone-Wales a auto-izomerizării interioare.

Progresul Tehnic: Aplicații verzi

Semiconductori Grafenici Fotovoltaici

Grafenul sub forma unei rețele de tipul fagurelui de miere format din atomi de carbon având grosimea de un atom, prezintă caracteristici optice și electrice extraordinare, cum ar fi mobilitatea sa electronică ridicată (de 100 de ori mai mare decât cea a siliconului). Din acest motiv, grafenul constituie un material atractiv pentru aplicații în dispozitivele fotovoltaice. Cu toate acestea, atunci când sunt corespunzător încorporate, calitatea extrem de conductoare afectează în mod negativ eficiența în ciclul de viață al fotovoltaicelor. Provocarea actuală este aceea de a concepe și exploata *semiconductorul-grafenă* (SG) cu conductivitate controlată care să asigure conversia energiei dorite și de asemenea să mențină un timp de utilizare îndelungat al fotovoltaicelor. În consecință, au fost studiate și propuse două noi forme de grafenă, ca noi clase de semiconductori n-dopați și p-dopați, producându-se astfel e-SG (semiconductorul grafenic de tip electron, bazat pe Grafena *defectivă topologică*, așa cum apare prin rotațiile topologice inerente de tip Stone-Wales în Grafena 0-G pristină) și h-SG (semiconductorul grafenic de tip gol, atunci când este prezentă grafenă *defectivă structurală*), vezi **Figura 7** [22].

Page | 12

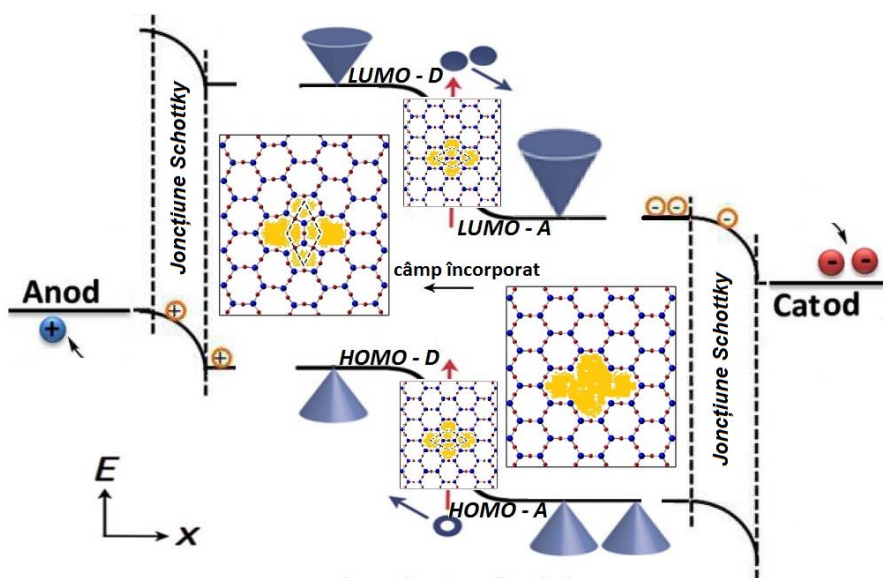


Figura 7. Reprezentarea schematică a mecanismului de generare a fotocurentului fotovoltaic prin heterojoncțiunea donor-interstrat-acceptor pe bază de grafen utilizând formele izomorfe ale stărilor grafenei defective topologice vs. grafena defectivă structurală recombine în regiunea de inter-strat de grafena pristină [22]

Astfel, noile sisteme fotovoltaice controlate pot fi compuse din straturi variabile de pristină și grafene semiconductoare, trecând de la generația clasică de fotovoltaice cu heterojoncțiuni bazate pe semiconductori de tipul i-/p-/n- la generația nouă de fotovoltaice controlate de tipul e-/h-SG bazate pe semiconductori grafenici defectivi – pentru o utilizare de lungă durată. Eficiența materialelor fotovoltaice cu heterojoncțiuni 0-G, e-SG și h-SG va fi explorată în continuare prin utilizarea metodelor chimiei cuantice computaționale.

Mașini moleculare activate de lumină

Un alt studiu fascinant legat de fotovoltaice, pornește pe de-o parte de la caracteristicile principale ale mașinilor moleculare, iar pe de altă parte de la aplicabilitatea integralei Fredholm în electrochimie, cu scopul de a realiza modele electrochimice cuantice cu aplicabilitate în domeniul mașinilor moleculare [23], și reprezintă o parte dintr-o serie de studii referitoare la acest subiect. În acest scop, se observă faptul că reactivitatea chimică poate fi exprimată ca o legătură între electronegativitate, numărul de electroni/sarcini schimbate/purtate/transportate (N) și energia totală a sistemului, în evoluție dinamică sub potențialul V , respectiv prin ecuația diferențială $\chi = -(\partial E / \partial N)_V$ și/sau prin forma sa integrală $E = - \int \chi(N)_V dN$. Pe această cale, procesele electrochimice complementare, spre exemplu procesele care au loc la interfața electrodică (cum ar fi procesele de depunere, coroziune, oxidare, reducere etc.) și fenomenele care au loc în soluția de electrolit (difuzia, dispersia, procesele de recombinații etc.), pot fi interschimbate și/sau controlate separate (vezi **Figura 8** [24]).

Page | 13

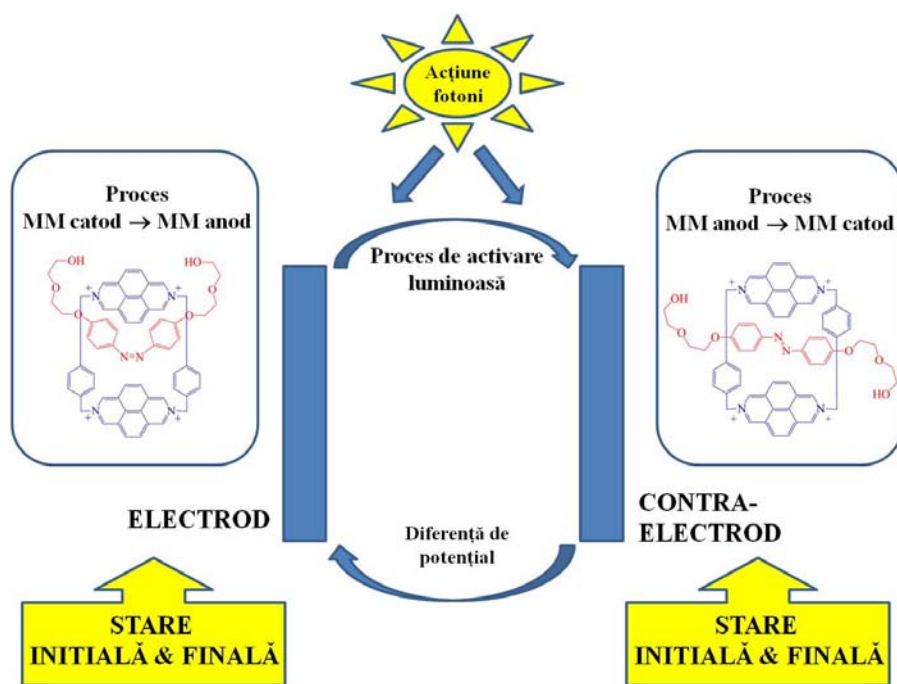


Figura 8. Integrarea modulelor 1 (corespondența dintre formulările prin ecuații diferențiale și ecuații integrale ale reactivității chimice conduse de electronegativitate) & 2 (aplicarea codului integral electrochimic - reactivitate chimică în modelarea proceselor moleculare ciclice) într-un model electro-foto-chimic [24]

Prin utilizarea acestei scheme de corespondență, rescriind legile fundamentale ale electrochimiei în termeni de electronegativitate, sunt stabilite așa-numitele *legi ale reactivității electrochimice modulare*. În mod remarcabil, un asemenea control modular al proceselor electrochimice aplicat în cazul mașinilor moleculare auto-organizate poate controla și eventual îmbunătăți ciclul de viață al fotovoltaicelor, prin proiectarea corespunzătoare a unei *mașini fotovoltaice electro-moleculare modulare* a cărei electrochimie internă să fie controlată modular. Astfel, conexiunea cu mașinile moleculare foto-active declanșate de către straturile duble

grafenice intercalate utilizate ca electrozi și contraelectrozi (adică grafene topologice vs. grafene structural defective) reprezintă următoarea provocare pentru etapa de cercetare din anul 2018 a prezentului proiect experimental.

Concluzii și Perspective pentru 2018

Page | 14

Evaluarea topologică a moleculelor este importantă în mod deosebit în cazul structurilor mari, unde atomii constituenți prezintă conexiuni sofisticate. În fapt, studiile topologice sunt primele studii care încearcă să explice sau să anticipeze proprietățile fizico-chimice ale moleculei și/sau eventuala sa activitate biologică. Alotropii carbonului cum sunt foile grafenice, fullerenele și derivatele fulleranelor sunt molecule care prezintă un număr mare de atomi conectați între ei într-o rețea complicată, cu modele de conexiune similare materialului cristalin și cu posibile defecte structurale. În acest context apare acum în mod clar faptul că în cazul acestor structuri se poate vorbi de o dimensionalitate spațială care se referă la geometria spațială a moleculelor, dar și despre o dimensionalitate Wiener care se referă la ”gradul de conectare” al unui atom și la implicarea sa în rețele atomice de tipul „capete deschise” sau „capete închise”: un graf cu „capete închise” prezintă mai mulți (sau toți) atomi cu aceeași simetrie topologică, aceasta însemnând că structura are o compactitate crescută și o stabilitate energetică mai ridicată.

În termeni de reactivitate chimică, cu cât compactitatea moleculară este mai mare cu atât molecula este mai inertă. Acest principiu se poate aplica de asemenea și pentru atomii „interni” sau „marginali” dintr-o moleculă. Atomii marginali dintr-o moleculă pot fi mai ușor substituiți sau derivatizați decât cei „ascunși”. În fullerene și nanotuburi, structurile nu prezintă doar celule hexagonale de tip „fagure de miere”, ci și structuri pentagonale, pentru ca structura să se închidă și să se asemeze spațial cu o „cușcă” sau cu un „cilindru”; prin urmare pentru oxizii grafenici și grafenele derivate din ruperea controlată a fulleranelor [9-11] autorii Ref. [3] descriu posibilitățile izomerizării intrastructurale care se poate propaga într-o direcție specifică, cu schimbarea pozițiilor legăturii (muchiei) și reformarea modelelor celulei nu doar local, ci în întreaga moleculă. Acestea sunt confirmate pe larg prin înregistrarea experimentală a unei serii de filme HRTEM asociate [12]. Astfel, studiile topo-structurale vor continua să reprezinte o metodă matematică structurală de evaluare și interpretare a morfologiei observate la materialele bazate pe carbon în general, și la straturile și multistraturile grafenice în special.

Din fericire acest cadru de lucru general se poate combina cu particula quasi-cuantică *bondonică* recent propusă [26] care modelează câmpul chimic de legătură pe monostraturile grafenice (vezi analiza spectrelor Raman și AFM vs. evoluția Stone-Wales 585 prezentate mai sus), în cadrul prezentului proiect fiind ulterior (în anul 2018) generalizată la *bondots* – particulele legăturii *coerente* ale punctelor cuantice din materia condensată, multigrafena incluzivă pornind de la studiile de caz pe bi-strat la începutul anului 2018, în primă instanță eventual remodelând electronica prin promovarea semiconductorilor grafenici (vezi secțiunea de mai sus, cât și **Figura 9**) și apoi *grafentronica*.

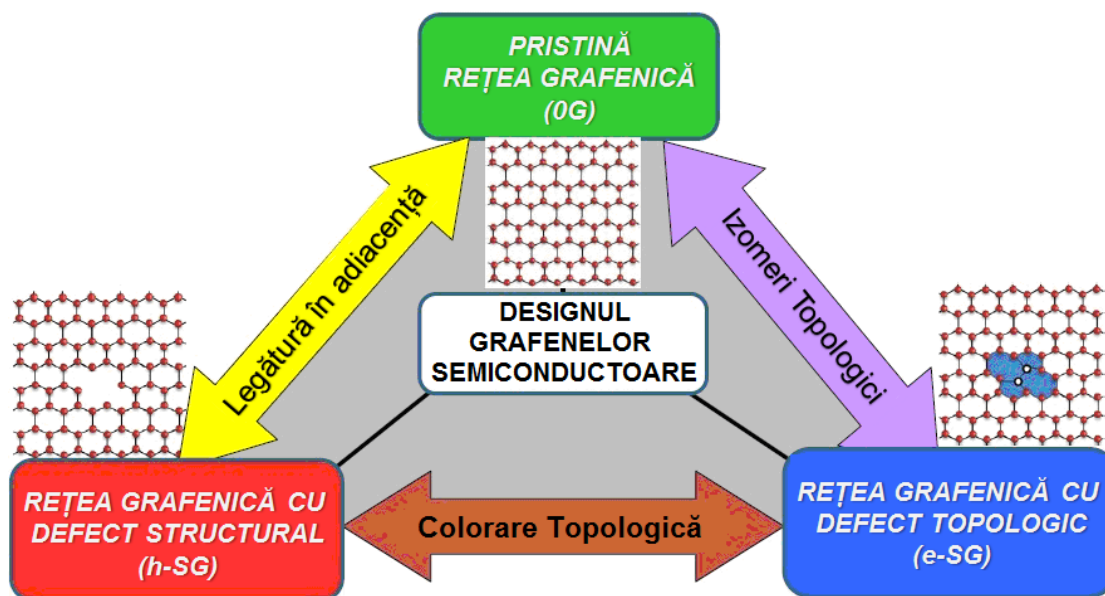


Figura 9. Inter-relația conceptuală și structurală dintre trei forme de grafenă utilizate în legarea sistemelor de semiconductori grafenici, cu evidențierea operațiunilor fizico-chimice prin care o formă trece în cealaltă [22, 25]

Având în vedere faptul că potențialul senzitor al punctelor cuantice (QD) pentru celulele solare este deja demonstrat, prezenta abordare cu puncte cuantice *duble* (bondotică) – DQD poate determina creșterea (cel puțin dublarea) performanței fotovoltailor solare cu materiale energetice care implică un asemenea de mecanism.

Bibliografie

1. Iijima, S. (1980) Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy, *Journal of Crystal Growth*, 50(3), 675-683.
2. Cataldo, F.; Ori, O.; Graovac, A. (2013) Graphene topological modifications. In: *Advances in Chemical Modeling (Chemistry Research and Applications)* Putz, M.V. Ed., Nova, New York, 3, 241–260.
3. Bumbăcilă B., Ori O., Cataldo F., Putz M.V. (2017) Topological Modeling of Carbon Nano-Lattices, *Current Organic Chemistry* 21 000-000; DOI: 10.2174/1385272821666170428123839; (ISI Impact Factor ~ 2); URL: <http://www.eurekaselect.com/152007>.
4. Ori, O.; Cataldo, F.; Vukičević, D.; Graovac, A. (2010) Wiener Way to Dimensionality, *Iranian Journal of Mathematical Chemistry*, 1(2), 5-15.
5. Mohar, B.; Pisanski, T. (1988) How to compute the Wiener index of a graph, *Journal of Mathematical Chemistry*, 2(3), 267-277.
6. Ori, O.; Putz, M.V.; Gutman, I.; Schwerdtfeger, P. (2014) Generalized Stone-Walls Transformations for Fullerene Graphs Derived from Berge's Switching Theorem. In: *Ante Graovac – Life and Works* Gutman, I.; Pokrić, B.; Vikičević, D. (Eds.), Mathematical Chemistry Monographs, 16, University of Kragujevac, Chapter 5, Part C, 259-272.

7. Babić, D.; Bassoli, S.; Casartelli, M.; Cataldo, F.; Graovac, A.; Ori, O.; York, B. (1995) Generalized Stone-Walls transformations, *Molecular simulation*, 14, 395-401.
8. Ori, O.; Cataldo, F.; Putz, M.V. (2011) Topological Anisotropy of Stone-Wales Waves in Graphenic Fragments, *International Journal of Molecular Sciences*, 12, 7934-7949.
9. Cataldo F., Putz M.V., Ursini O., Angelini G., Garcia-Hernandez A., Manchado A. (2016) A New Route to Graphene Starting from Heavily Ozonized Fullerenes: Part 1 – Thermal Reduction under Inert Atmosphere. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 24 (1), 52-61; DOI: 10.1080/1536383X.2015.1101535.
10. Cataldo F., Putz M.V., Ursini O., Angelini G., Garcia-Hernandez A., Manchado A. (2016) A New Route to Graphene Starting from Heavily Ozonized Fullerenes: Part 2 – Oxidation in Air. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 24 (1), 62-66; DOI: 10.1080/1536383X.2015.1110697.
11. Cataldo F., Putz M.V., Ursini O., Angelini G., Garcia-Hernandez A., Manchado A. (2016) A New Route to Graphene Starting from Heavily Ozonized Fullerenes: Part 3 – An Electron SPIN Resonance Study. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 24(3), 195-201; DOI: 10.1080/1536383X.2015.1113524.
12. Putz M.V., Taranu B., Balcu I., Cataldo F. Quantum particles on graphenic systems. Part 3. *Bondons by TEM morphology, Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures (FNCN)*. in preparation, to be submitted.
13. Cataldo, F. (2003) Structural Analogies and Differences Between Graphite Oxide and C60 and C70 Polymeric Oxides (Fullerene Ozopolymers), *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, 11(1), 1-13.
14. Kudin, K.N., Ozbas, B., Schniepp, H.C., Prud'homme, R.K., Aksay, I.A., Car, R. (2008) Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(1), 36-40.
15. Childres, I., Jauregui, L.A., Park, W., Cao, H. and Chen, Y.P. (2013) Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. In *Developments in Photon and Materials Research*, Jang J.I. (Ed.), Nova Science Publishers, New York, 19, 1-20.
16. Hiramatsu, M., Kondo, H. and Hori, M. (2013) Graphene Nanowalls. *Nanotechnology and Nanomaterials*. In: *New Progress on Graphene Research*, Gong J.R. (Ed.), 9, 235-260, DOI: 10.5772/51528.
17. Kim, K.S., Zhao, Y., Janget, H. (2009) Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457, 706-710.
18. Putz M.V., Svera P., Putz A.M., Cataldo F. Quantum particles on graphenic systems. Part 2. Bondons by absorption Raman spectra, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures (FNCN)* submitted, to be accepted (ISI Impact Factor ~ 1.35).
19. Putz A.M., Putz M.V. (2012) Spectral Inverse Quantum (Spectral-IQ) Method for Modeling Mesoporous Systems. Application on Silica Films by FTIR. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(12) 15925-15941; DOI:10.3390/ijms131215925.
20. Putz M.V., Iorga M.I., Svera P., Novaconi S., Cataldo F. Quantum particles on graphenic systems. Part 4. *Bondots by photovoltaic metrology*. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures (FNCN)*, in preparation, to be submitted.
21. Putz M.V., Ori, F., Et Al. Quantum particles on graphenic systems. Part 5. Semiconductor Graphenes by Topological Defects. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures (FNCN)*, in preparation, to be submitted.

22. Buzatu D.L., Mirica M.C., Putz M.V. (2017) Semiconductor Graphenes for Photovoltaics. In: *Nearly Zero Energy Communities, Proceedings of the Conference for Sustainable Energy (CSE) 2017*, Visa I., Duta A. (Eds.), Springer Proceedings in Energy, 348-363, DOI 10.1007/978-3-319-63215-5_25; Hardcover ISBN:978-3-319-63214-8; eBook ISBN:978-3-319-63215-5. Springer International Publishing AG 2018 (Cham, Switzerland); URL: <http://www.springer.com/gp/book/9783319632148>
23. Venturi M., Iorga M.I., Putz M.V. (2017) Molecular devices and machines: hybrid organic-inorganic structures, *Current Organic Chemistry*, 21 000-000; DOI: 10.2174/1385272821666170531121733; (ISI Impact Factor ~ 2); URL: <http://www.eurekaselect.com/152818>.
24. Iorga M.I., Mirica M.C., Putz M.V. (2017) Modular Electrochemical Reactivity for Photovoltaics' Machines. In: *Nearly Zero Energy Communities, Proceedings of the Conference for Sustainable Energy (CSE) 2017*. Visa I., Duta A. (Eds.), Springer Proceedings in Energy, 405-420, DOI 10.1007/978-3-319-63215-5_25. Hardcover ISBN:978-3-319-63214-8; eBook ISBN:978-3-319-63215-5. Springer International Publishing AG 2018 (Cham, Switzerland); URL: <http://www.springer.com/gp/book/9783319632148>
25. Putz M.V., Buzatu D.L., Mirica M.C., Ori O. Quantum particles on graphenic systems. Part 1. Roadmap to semiconductor based graphenes, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures (FNCN)*, submitted, to be accepted (ISI Impact Factor ~ 1.35);
26. Putz M.V., Cimpoeșu F., Ferbințeanu M. *Structural Chemistry: Principles, Methods, And Case Studies On The Molecular And Nanoscale* (2017/2018) Springer Verlag, Dordrecht, NL, E-Book ISBN: 978-3-319-55875-2; Hard-Book ISBN: 978-3-319-55873-8; pp. ~ 800+index; URL: <http://www.springer.com/gp/book/9783319558738>