

Chapter 1

Abstract

1.1 English

In this Habilitation thesis I present the most important scientific and professional achievements obtained after my PhD defence in 2009 at West University of Timișoara, in the field of small-angle scattering (SAS) by deterministic fractal systems. The thesis is structured into three main sections, according to the general guidelines provided by National Council for the Recognition of University Degrees, Diplomas and Certificates (CNATDCU). Thus, in the first section the achievements are presented in the context of the current state of the art research in the field of SAS by fractal systems. The relevance and originality of personal contributions to the development of this field are highlighted by providing an authoritative assessment based on the personal publications track record. In the second section I present professional, scientific and academic development plans based on the knowledge and experience gained so far, as well as on the opportunities for young PhD students provided by the international collaborations promoted by Ministry of Research and Innovation (MCI). In the last section, I present a list of references relevant to the first two sections.

Fabrication of new nanomaterials with predefined properties and functions became a fundamental prerequisite for satisfying the increasing needs of modern society. Along with these developments, the structural complexity of these materials has gradually shifted from simple symmetrical geometric shapes such as spheres (e.g. fullerenes) or cylinders (e.g. carbon nanotubes) to multilevel structures where additional symmetries are present across the scales. In this sense, the most common type of symmetry is the self-similarity, where a pattern repeats itself either exactly or statistically under a transformation of scale. The former case give rise to exact-self similar (deterministic) fractals, where the shape of the smaller parts resemble *exactly* the shape of the overall object, while the later one generates structures where only the *statistical properties* remain invariant (random/stochastic fractals).

In such complex materials, quite often the physical properties arise from the interplay between these two competing symmetries. However, the net effects they produce are

not always easy to separate, and therefore understanding the basic correlations between structural and physical properties can become a difficult task. This is mainly due to self-similarity which involves dilation invariance and requires complex experimental techniques such as SAS of neutrons (SANS), X-rays (SAXS) or light (SALS) for systematic investigations, as well as advanced theoretical methods, such as those based on measure theory and fractal geometry for a general description of their structural properties. This situation is very different from those which involve materials containing particles with basic geometrical shapes, and for which the shape can be easily inferred from standard techniques such as microscopy or computed tomography (CT).

Although the phase problem in SAS severely limits the degree of information which can be extracted from experimental data, it is still a widely used technique, sometimes the only possible one, for structural investigations of complex nanomaterials. This is mainly due to the fact that generally the sample does not need an a priori preparation, moreover the measurement can be performed *in situ* or *in vivo*, the obtained information is averaged over a macroscopic volume, SAS can differentiate between various types of scale invariance, i.e. mass versus surface fractals, and in the case of SANS, deuteration method can be used, thus greatly extending the applicability of SAS to biological macromolecules. However, each type of fractal has its own unique features which, as we shall see in the next section, can be exploited to provide additional structural information, by a proper choice of the theoretical model. Thus, this thesis addresses this issue and provides a unified framework of the main theoretical models which I developed for analyzing experimental SAS data from fractal nanostructures. Within the suggested framework, key approaches for extracting structural information with the help of the presented models are investigated and presented in detail. The range of structures which can be analyzed is very large one and include both mass and surface fractals, together with several distinct sub-classes such as fat, multifractals as well as multi-phase fractals. It is shown that the obtained parameters paves the road towards a better understanding of the correlations between geometrical and various electrical, magnetic, transport, mechanical, or optical properties in fractal-based nanomaterials. This has important consequences in the design of complex materials useful for the unprecedented scientific, technological and informational progress which we are witnessing.

Although most of the fractal structures generated by natural processes are random, recent advances in materials science and nanotechnology have allowed scientists and engineers to manufacture various deterministic fractals at nano- and micro-scales. Such structures are tailored for very specific tasks and their tunable geometrical properties play an essential role in improving their performances (mainly mechanical and transport ones) up to few orders of magnitude. We focus here, without losing from generality, on building *deterministic* fractal models, since in a good approximation they can be used to study the properties of random fractals as well. In addition, this approach allows us to derive analytic expressions of various geometrical features determined from SAS data, such as the radius of gyration or the number of objects forming a fractal, and thus it provides us with a very

powerful theoretical tool in structural characterization of the new generation of deterministic nanomaterials.

1.2 Română

În această teză de abilitare prezint cele mai importante realizări științifice și profesionale obținute după susținerea doctoratului în anul 2009 la Universitatea de Vest din Timișoara, în domeniul împrăștierii la unghiuri mici (SAS) pe sisteme fractale deterministice. Teza este structurată în trei secțiuni principale, conform ghidului orientativ elaborat de Consiliul Național de Atestare a Titlurilor, Diplomelor și Certificatelor Universitare (CNAT-DCU). Astfel, în prima secțiune, realizările sunt prezentate în contextul stadiului actual al cercetărilor în domeniul SAS pe sisteme fractale. Relevanța și originalitatea contribuțiilor personale la dezvoltarea acestui domeniu sunt evidențiate prin prezentarea unei evaluări autoritare bazate pe istoricul publicațiilor personale. În cea de-a doua secțiune prezint planuri de dezvoltare profesională, științifică și academică bazate pe cunoștințele și experiența dobândită până acum, precum și pe oportunitățile pentru tinerii doctoranzi oferite prin colaborările internaționale promovate de Ministerul Cercetării și Inovării (MCI). În ultima secțiune prezint o listă de referințe relevantă pentru primele două secțiuni.

Producerea de nanomateriale noi cu proprietăți și funcții predefinite a devenit o premisă esențială pentru satisfacerea nevoilor crescânde ale societății moderne. Acest proces a determinat o evoluție a complexității structurale a acestor materiale, de la simple forme geometrice simetrice, cum ar fi sfere (ex. fulerene) sau cilindrii (ex. nanotuburi de carbon), la structuri ierarhice, în care se manifestă tipuri suplimentare de simetrie la diferite scări. În acest sens, cel mai comun tip de simetrie este auto-similaritatea (eng. self-similarity), și în care o structură se repetă fie exact, fie statistic sub acțiunea unei transformări de scală. Dacă în primul caz, aceste transformări dau naștere la fractali auto-similari (deterministici), unde forma părților componente sunt similare cu forma obiectului inițial, în cel de-al doilea caz, se generează structuri în care numai proprietățile statistice rămân invariante, dând naștere la fractali aleatorii (stocastici).

În astfel de materiale complexe, destul de des se întâmplă ca proprietățile fizice să rezulte din interacțiunea acestor două simetrii concurente. Cu toate acestea, efectele nete pe care le produc nu sunt întotdeauna ușor de separat și, prin urmare, înțelegerea corelațiilor fundamentale între proprietățile structurale și cele fizice poate deveni o sarcină dificilă. Acest lucru se datorează în principal proprietății de auto-similaritate, și care implică invarianța la dilatație și necesită tehnici experimentale complexe cum ar fi SAS cu neutroni (SANS), raze X (SAXS) sau lumină (SALS) pentru investigații sistematice, precum și metode teoretice avansate cum ar fi cele bazate pe teoria măsurii și geometria fractală pentru o descriere generală a proprietăților structurale. Această situație este opusă celei care implică materi-

ale ce conțin particule cu forme geometrice simple și pentru care forma poate fi cu ușurință dedusă din tehnici standard, cum ar fi microscopia sau tomografia computerizată (CT).

Cu toate că problema fazei în SAS limitează semnificativ gradul de informație care poate fi extras din datele experimentale, aceasta este totuși o tehnică larg răspândită, uneori oferind singura posibilitate pentru investigațiile structurale ale nanomaterialelor complexe. Acest lucru se datorează în principal faptului că, în general, sistemele de investigat nu au nevoie de o pregătire *a priori*, chiar mai mult, măsurătorile pot fi efectuate *in situ* sau *in vivo*. De asemenea informațiile obținute sunt mediate pe un volum macroscopic, SAS poate să diferențieze diferitele tipuri de invarianțe de scară, și anume între fractali de masă și respectiv cei de suprafață, iar în cazul folosirii tehnicii de SANS, metoda de deuterare poate fi utilizată, extinzând astfel într-o mare măsură aplicabilitatea SAS la macromoleculele biologice. Cu toate acestea, fiecare tip de fractal are propriile caracteristici unice care, după cum vom vedea în secțiunea următoare, pot fi utilizate pentru a furniza informații structurale suplimentare, printr-o alegere adecvată a modelului teoretic. Astfel, în această teză prezint într-un cadru unificat principalele modele teoretice pe care le-am dezvoltat pentru analiza datelor experimentale de SAS pe nanostructuri fractale. De asemenea, în cadrul propus, sunt investigate și prezentate în detaliu abordări-cheie utile pentru extragerea informațiilor structurale din modelele prezentate. Gama de structuri care poate fi analizată este una foarte mare și include fractali de masă și de suprafață, împreună cu numeroase subclase distincte, cum ar fi fractali grași (eng. fat fractals), multifractali, precum și fractali multifazici. Se arată că parametrii obținuți furnizează oportunități pentru o mai bună înțelegere a corelațiilor dintre proprietățile geometrice și diferite proprietăți electrice, magnetice, de transport, mecanice sau optice în nanomaterialele bazate pe structuri fractale. Acest lucru are consecințe importante în proiectarea de materiale complexe utile pentru progresul științific, tehnologic și informațional fără precedent la care asistăm.

Deși majoritatea structurilor fractale generate de procesele naturale sunt de tip aleatoriu, progresele recente în domeniul științei materialelor și al nanotehnologiei au permis producerea de diferite tipuri de fractali deterministici la scara nano/micro-metrică. Astfel de structuri sunt adaptate pentru aplicații specifice iar proprietățile lor geometrice reglabile joacă un rol esențial în îmbunătățirea performanțelor lor (în principal cele mecanice și de transport) până la câteva ordine de mărime. În această teză se prezintă, fără a pierde din generalizare, caracteristicile modelelor fractale *deterministice*, deoarece, într-o bună aproximație, acestea pot fi folosite și pentru a studia proprietățile fractalilor aleoari. În plus, această abordare ne permite să derivăm expresii analitice ale diferitelor caracteristici geometrice determinate din datele SAS, cum ar fi raza de rotație sau numărul de obiecte care formează fractalul, și astfel ne oferă un cadru teoretic foarte util în caracterizarea structurală a noii generații de nanomateriale deterministice.