

Abstrakt

Efekt monovrstevného grafénu (SLG) na Ramanova spektra ftalocyaninu volné báze (H_2Pc) v hybridních systémech sklo/SLG/ H_2Pc byl systematicky zkoumán z chemického a spektroskopického pohledu. Kombinací elektronových absorpčních spekter, Ramanových spekter na pěti excitačních vlnových délkách (532, 633, 647, 785 a 830 nm) a excitačních profilů Ramanových pásů H_2Pc bylo stanoveno pravděpodobné složení tří studovaných systémů: hybridní systém I sestává patrně z dvojvrstvy molekul H_2Pc , systém VI z monovrstvy a systém X z mírně přeuspěšně monovrstvy zmíněných molekul. Při micro-Ramanově spektrálním mapování všech tří vzorků byly pozorovány pásy H_2Pc (a SLG) na všech pěti excitačních vlnových délkách. V případě referenčních systémů HOPG/ H_2Pc (HOPG = vysoce uspořádaný pyrolytický grafit), připravených shodným způsobem jako odpovídající vzorky SLG/ H_2Pc , však byly pásy H_2Pc pozorovány pouze při excitačích 633 a 647 nm. Vzájemné porovnání Ramanových excitačních profilů všech tří vzorků SLG/ H_2Pc vedlo k odhalení selektivního zesílení normalizovaných Ramanových intenzit v případě excitace monovrstevních systémů vlnovou délkou 830 nm. Bylo zjištěno, že tato excitační vlnová délka odpovídá vypočtenému energetickému rozdílu mezi Fermiho hladinou SLG a nejnižším neobsazeným molekulovým orbitalem (LUMO) H_2Pc . Intenzitní nárůst byl připsán jevu známému pod zkratkou GERS (grafénem zesílený Ramanův rozptyl), konkrétně mechanismu založeném na foto-indukovaném přenosu náboje. Druhý mechanismus GERS byl pozorován při excitačích 633 a 647 nm, kde také docházelo k zesílení Ramanova signálu H_2Pc , což bylo přiřazeno příznivým změnám v elektronových absorpčních spektrech H_2Pc způsobených pravděpodobně slabou interakcí mezi Fermiho hladinou SLG a nejvýše obsazeným molekulovým orbitalem (HOMO) H_2Pc . Tento mechanismus se dále podařilo alespoň přibližně kvantifikovat: GERS faktory zesílení byly stanoveny na 13-33 v případě excitace 633 nm a 6-33 pro 647 nm. Ftalocyanin volná báze byl shledán jako velmi vhodná molekula pro studium GERS, a to především díky jeho planárnímu aromatickému charakteru, D_{2h} symetrie molekuly a vhodné poloze jeho HOMO a LUMO, které se nacházejí pod a nad Fermiho hladinou SLG.

Klíčová slova: ftalocyanin volná báze, monovrstevný grafén, Ramanova spektroskopie, grafénem zesílený Ramanův rozptyl, H_2Pc , SLG, GERS