

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201208242

www.whxb.pku.edu.cn

酞菁铅在石墨烯表面吸附行为的拉曼光谱研究

凌 曦 张 锦*

(北京大学化学与分子工程学院, 北京大学纳米化学研究中心, 北京 100871)

摘要: 利用石墨烯增强拉曼散射效应可以获得与石墨烯接触的某些分子的拉曼增强信号, 并且对于不同的分子或振动模, 其拉曼增强因子不同. 根据这一特征, 本工作利用拉曼光谱技术对石墨烯表面上酞菁铅(PbPc)分子 Langmuir-Blodgett (LB)膜在退火过程中吸附构型的变化进行了跟踪研究. 发现随着退火温度的升高, 石墨烯表面上 PbPc 分子的拉曼信号经历了一个先增强后减弱的过程, 在升华温度点附近强度达到最大, 表明 PbPc 发生了由直立向平躺取向的转变; 同时, 在 PbPc 分子升华温度点附近, 由于对称性破坏导致散射截面低的振动模出现, 并且该振动模强度随着退火温度的进一步升高而增强, 表明非平面的 PbPc 分子受石墨烯 π - π 相互作用的影响而形变加剧, 向平面结构转变; 在更高的退火温度下, 则出现一些不属于 PbPc 分子的拉曼振动峰, 表明 PbPc 分子在石墨烯表面由 Pb(II)被还原成 Pb(0).

关键词: 石墨烯; 酞菁铅; 石墨烯增强拉曼散射; 分子形变

中图分类号: O647

Investigation of the Adsorption Behavior of PbPc on Graphene by Raman Spectroscopy

LING Xi ZHANG Jin*

(Center for Nanochemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: Using graphene-enhanced Raman scattering, the Raman signals of molecules attached to graphene can be obtained. For different molecules and vibrational modes, the enhancement factors are different. Here, we have investigated the variation in the adsorption behavior of lead phthalocyanine (PbPc) Langmuir-Blodgett (LB) films on graphene under annealing using Raman spectroscopy. With increasing annealing temperature, it was found that the Raman intensity of the PbPc molecules first increased and then decreased. At the sublimation temperature, the enhanced Raman signal was the strongest, indicating that the orientation of the PbPc molecules had changed from perpendicular to parallel to the graphene surface. As the annealing temperature was increased towards the sublimation temperature, some vibrational modes with low Raman scattering cross-section appeared, and they were enhanced at higher temperatures. This indicates that the PbPc molecules are deformed due to π - π interactions with graphene, and change their structure from nonplanar to planar. When the annealing temperature was increased even further, some new vibrational modes appeared, which can be attributed to the reduction of Pb(II) to Pb(0) in the PbPc molecules.

Key Words: Graphene; PbPc; Graphene enhanced Raman scattering; Molecular deformation

Received: July 16, 2012; Revised: August 23, 2012; Published on Web: August 24, 2012.

* Corresponding author. Email: Jinzhang@pku.edu.cn; Tel/Fax: +86-10-627571157.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51121091, 50972001, 21129001) and Ministry of Science and Technology of China (2011CB932601, 2011YQ3012402).

国家自然科学基金(51121091, 50972001, 21129001)和科技部项目(2011CB932601, 2011YQ3012402)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

石墨烯增强拉曼散射(GERS)效应是指与石墨烯接触的部分分子其拉曼信号被增强的效应。¹ 其增强因子依赖于分子振动模,通常为几至几十倍,且受分子与石墨烯间距离、² 分子取向、³ 石墨烯费米能级位置、⁴ 以及激发波长等因素的影响。由于石墨烯具有完美的二维平面结构、化学惰性,可通过 $\pi-\pi$ 相互作用稳定分子以及可见光区高透过率等特点,⁵⁻⁷ 前期的研究表明,GERS的增强机制是不受电磁增强机制干扰的化学增强机制。¹⁻⁴ 而传统的基于粗糙金属基底表面增强拉曼散射(SERS)体系往往是一个电磁增强和化学增强机制共存的体系,给SERS增强机制的研究带来了极大的不便。尤其是在分子取向的研究中,传统SERS体系由于难以获得取向一致的分子结构,很难对增强效果的分子取向依赖性等进行研究。基于石墨烯基底的GERS体系为分子取向的研究提供了很大便利,主要体现在:(1) 石墨烯具有表面平整的特征,便于形成取向一致的分子结构;(2) 石墨烯具有化学惰性及稳定分子的作用;(3) 通过GERS效应可以获得极少量分子的拉曼信号。由于化学增强程度主要依赖于探针分子与基底之间的相互作用,⁸⁻¹³ 因此,利用GERS体系,我们可以通过拉曼信号的变化对分子在石墨烯表面的取向或吸附行为的变化进行研究。

酞菁类分子因其具有较高的化学和热稳定性、离域的电子性质和高导电性,在光电功能材料领域被广泛使用。¹⁴⁻¹⁶ 酞菁类分子骨架结构为具有高度对称性的酞菁环,酞菁环是一个具有18个 π 电子的大 π 共轭体系,环内空腔直径约为0.393 nm (不同文献中报道的理论计算结果有所差别),¹⁷ 中心腔内的氢原子可以被多种金属或非金属原子取代,这些金属或非金属元素几乎遍布元素周期表中的各个元素,从而形成一大类结构相似、性质略有不同的酞菁类化合物。酞菁环中的 π 电子几乎均匀地分布在酞菁分子表面,¹⁸ 因而分子中的四个苯环很少发生变形,各个C-N键键长基本相等,整个酞菁环处在同一个平面上,因此其点群对称性为 D_{4h} 。当环中心的氢原子被其它原子取代后,根据取代原子尺寸的大小,金属与酞菁环中心N原子的配位作用会导致环的扩张或收缩,因而使得空腔大小有所改变。¹⁷ 空腔扩张或收缩的程度对酞菁环中C-N振动模的频率影响最大,因而,不同的金属酞菁分子,其C-N振动膜频率具有明显的差别。¹⁷ 最近,以具有平面结构

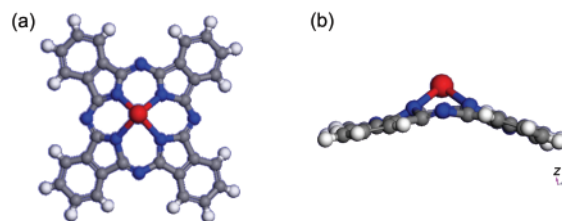


图1 PbPc分子的结构

Fig.1 Structure of a PbPc molecule

(a) top view, (b) side view

的酞菁类分子为探针分子(如酞菁铜分子, CuPc),在GERS体系中,我们报道了通过改变分子构型由直立取向到平躺取向,观察到了化学增强对分子取向的依赖性,并对这一化学增强因子进行了定量研究。³ 对于与石墨烯相互作用不同的酞菁类分子,获得的增强因子大小也不相同,相互作用越强的体系,增强因子也越大。

与CuPc等具有平面结构的分子不同,在酞菁铅(PbPc)分子中由于铅原子较酞菁环空腔大很多,因而铅原子与酞菁环不处于同一平面,且由于铅原子与酞菁环中吡咯环上的氮原子配位相连,导致酞菁环也发生形变,其点群对称性较平面的酞菁类分子低,为 C_{4v} 点群,¹⁹⁻²¹ 其分子结构如图1所示。PbPc作为一种常用的传统光电功能材料受到人们的广泛关注,Munakata小组²²⁻²⁴通过双光子光发射谱的方法对PbPc分子在高定向石墨(HOPG)表面的电子占据态和未占据态位置进行了研究。Papageorgiou等²¹通过光发射谱(PES)的方法表明酞菁类分子与基底表面相互接触时,不仅会产生界面偶极,导致分子能级位置、基底功函数发生变化等,随着温度的升高,甚至有可能使金属酞菁中金属离子被还原。

本工作首先通过Langmuir-Blodgett(LB)技术在石墨烯表面构筑了直立取向的酞菁铅分子,通过退火的方法,改变PbPc分子在石墨烯表面的吸附状态,利用GERS效应,对其吸附行为的变化过程进行了拉曼光谱表征。实验表明,在PbPc分子与石墨烯间 $\pi-\pi$ 相互作用的驱动下,随着退火温度的升高,PbPc分子逐渐由直立取向变为平躺取向,进一步提高温度,非平面的PbPc分子发生形变,向平面结构转变,最终被石墨烯还原。

2 实验部分

首先,通过机械剥离Kish石墨(日本, Covalent Materials Corp.)的方法获得单层石墨烯,并转移至

SiO₂ (300 nm) /Si 基底上. 然后通过光学显微镜和拉曼光谱方法确定石墨烯的层数. PbPc 粉末购于日本东京化成工业株式会社(TCI, 95%纯度), 其LB膜的制备参考文献^{2,3,25}中报道的CuPc LB膜的制备方法, 将PbPc溶解于三氟乙酸/二氯甲烷(CF₃COOH/CH₂Cl₂, 1/10, V/V)混合溶剂中, 配成 $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, PbPc LB膜的制备在一单杆LB膜仪上进行(日本, NIMA Technology, Type: 611, Serial No. 093), 制备时, 滑杆压缩速度为 $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 在表面压为 $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 时采用水平模式将单层膜转移至基底上, 转移时, 基片夹运动速度为 $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

拉曼光谱测量在Horiba HR800拉曼光谱仪(法国JobinYvon)上进行, 光栅刻线为 600 mm^{-1} , 实验所用激发光源为He-Ne 632.8 nm激光器. 激光通过100倍物镜聚焦到样品表面, 激光光斑直径约为 $1 \mu\text{m}$, 激光功率控制在1 mW左右, 以避免激光加热效应等对样品的损坏. 拉曼信号峰的峰位及峰强采用洛仑兹峰进行拟合来获得. 为了进行紫外-可见光谱测试, 在铜箔基底上用化学气相沉积(CVD)方法生长大面积的石墨烯, 将其转移至双抛石英(其可见光透过率高达99%)基底上, 实验上采用的紫外-可见光谱仪型号为PerkinElmer Lambda-950(美国).

3 结果与讨论

3.1 PbPc LB膜的制备及表征

图2是PbPc LB膜的表面压-面积(π -A)曲线及其退火前后的紫外-可见吸收光谱图. 从图2(a)的 π -A曲线可知, 当压力为 $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, LB膜为凝聚膜阶段, 形成的LB膜中单个PbPc分子所占面积

约为 0.6 nm^2 , 表明PbPc分子以约 75° 的倾斜角组装在基底表面. 比较石墨烯上LB膜退火前后的紫外-可见吸收光谱(退火过程在 $250 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (标准状况下)氩气保护下进行, 退火温度为 250°C , 恒温时间为10 min), 从图2(b)中的虚线可知, PbPc LB膜表现出了典型的可见光区域的Q带吸收和紫外区域的B带吸收, 且其Q带吸收由于Jahn-Teller扭曲效应裂分为2个吸收峰.²⁶ Q带吸收起源于分子的 π - π^* 跃迁, 位于高能区的吸收带(Q1)通常被认为是酞菁类分子聚集产生的, 位于低能区的吸收带(Q2)通常被认为是单个的酞菁类分子产生的,^{27,28} 因而, 根据两个裂分峰的强弱可以判断分子聚集状态的变化. 对于退火前的PbPc分子, 如虚线所示, 位于高能区的Q1吸收较位于低能区的Q2吸收强, 表明PbPc分子间主要以聚集的状态存在; 经过 250°C 退火后, 如图2(b)中实线所示, Q1吸收减弱, 而Q2吸收增强, 表明以单个PbPc分子形式存在的分子数目增多. 由于PbPc分子与石墨烯均具有大 π 共轭结构, 两者间的 π - π 相互作用使PbPc分子由直立变为平躺取向, 而稳定在石墨烯表面.³ 此外, Q1和Q2吸收峰的位置在PbPc LB膜退火后发生了位移, Q1向高能量位移, 是由于PbPc晶型结构发生变化引起的,²⁹ 而Q2向低能量位移, 表明PbPc分子与石墨烯平躺接触导致其能级位置发生位移, π - π^* 跃迁能降低.³

3.2 PbPc LB膜退火过程的拉曼光谱表征

对PbPc LB膜进行退火, 退火过程仍在 $250 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 氩气保护下进行, 恒温10 min后降至室温, 取出样品, 采集石墨烯区域PbPc分子的拉曼光谱图. 图3(a)为同一片石墨烯上PbPc分子经历从低

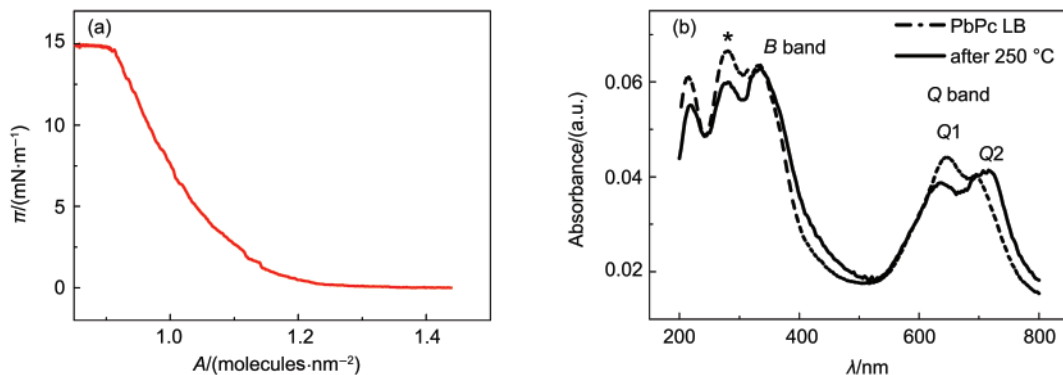


图2 (a) PbPc LB膜的表面压-面积(π -A)曲线; (b) PbPc LB膜 250°C 退火前(虚线)后(实线)的紫外-可见吸收光谱图
Fig.2 (a) Surface pressure-area (π -A) curve of the LB film of PbPc; (b) the ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectra of PbPc before (dotted line) and after (solid line) annealing at 250°C

The peak marked by "*" is the absorption from graphene.

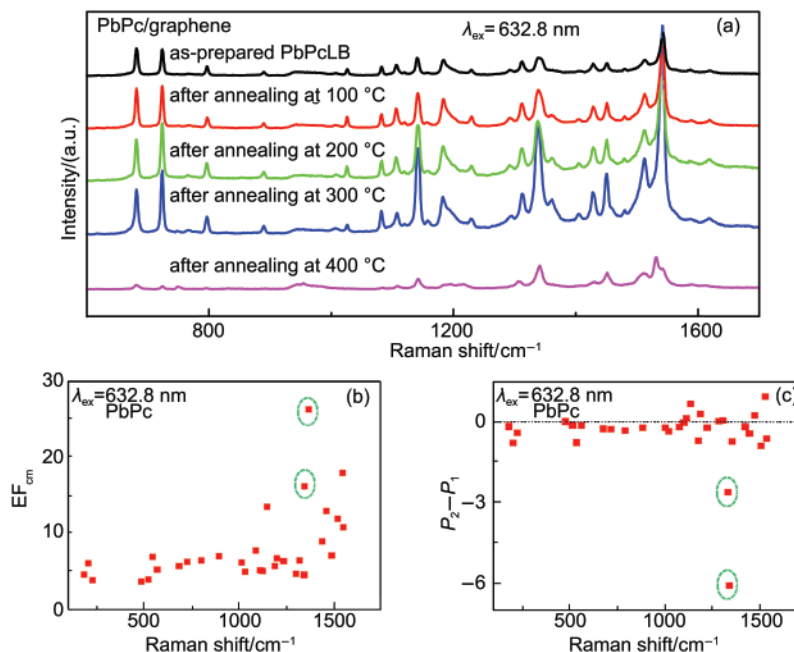


图3 (a)不同退火温度后PbPc LB膜在石墨烯上的拉曼光谱图; (b) 300 °C退火后各个振动模的拉曼增强因子(EF); (c) 300 °C退火后各个振动模的拉曼位移变化(P_2-P_1)

Fig.3 (a) Raman spectra of PbPc LB film/graphene annealing at different temperatures; (b) Raman enhancement factors (EF) with the different vibrational modes of PbPc after annealing at 300 °C; (c) shift of the Raman frequency (P_2-P_1) with the different vibrational modes of PbPc after annealing at 300 °C

温到高温退火后的系列拉曼光谱图。可见,随着退火温度的升高,石墨烯上PbPc分子的拉曼信号呈现先增强后减弱的趋势,并在其升华温度附近(300 °C)达到最强。在前期的工作中,³这一现象被归因于分子取向变化导致的GERS效应的变化。最近通过改变激发波长,分析拉曼激发轮廓的方法,发现GERS效应中的电荷转移机制属于基态电荷转移机制。⁵电荷转移的发生不仅需要满足能量的匹配,对能级轨道的方向和对称性也具有要求。平躺取向的PbPc分子与石墨烯间由于满足轨道相互平行,轨道重叠最大,电荷转移更易发生,且平躺取向分子与石墨烯间的距离也较直立取向更小,因而平躺取向的分子在GERS效应的作用下拉曼信号增强更大。在PbPc分子升华温度附近时(约300 °C),大部分分子均发生脱附,只剩下与石墨烯直接接触的PbPc分子,由于 $\pi-\pi$ 相互作用需要更大的脱附能,此时,平躺取向的分子数目最多,每个分子对拉曼信号的贡献达到最大,因而拉曼信号最强。采用前期工作中介绍的方法,³可以计算获得PbPc分子平躺时的GERS增强因子大小。³图3(b)和3(c)分别为300 °C退火后不同振动模的拉曼增强因子和拉曼位移变化,可见,其增强因子大小具有振动模依赖性,各个

振动模的增强因子大小及归属情况如表1所示。³⁰此外,为了便于之后比较,表2中列出了具有平面结构的CuPc分子LB膜在300 °C退火后的不同振动模的拉曼增强因子和拉曼位移变化。

在化学增强机制中,一方面,与基底相互作用越强的振动模,被增强倍数越大;另一方面,由于分子与基底相互作用导致分子发生形变,对称性被破坏,也会对拉曼信号强度产生影响或导致一些非拉曼活性模变为拉曼活性模。在前期报道的平面酞菁类分子中,³由于 π 电子和孤对电子在化学增强机制中起着重要的作用,与其相关的振动(如酞菁环中杂氮原子相关的振动)体现出较大的增强,且由于这些酞菁分子与石墨烯具有平面结构,相互作用导致的形变较小,各个振动模在取向变化前后的拉曼位移基本不发生变化(以CuPc为例,如表2所示),且其增强最大的振动模为与杂氮原子相关的C-N伸缩振动模(如表2中1530.8 cm^{-1} 振动模,其增强倍数为43.2)。而在PbPc分子中,增强最大的振动模位于1360 cm^{-1} 左右,是与吡咯环上C-N相关的振动模,其增强因子约为26,而并非与杂氮原子相关的C-N伸缩振动模(1536.6 cm^{-1}) (其增强倍数为17)。此外,其他与吡咯环上C-N相关的振动模也发生了

表1 PbPc 分子各个振动模在取向变化后的拉曼位移变化、增强因子及振动模的指认

Table 1 Raman shift change, Raman enhancement factors, and assignment of the vibrational modes of PbPc molecule after changing the orientation to the lying-down

Raman shift/cm ⁻¹	P_2-P_1	EF	Symmetry assignment ³⁰	Vibrational assignment ³⁰
184.3	-0.19	4.2	B_1	
205.8	-0.78	5.7	B_1	
228.9	-0.41	3.5	A_1	bre., PbN ₁ sy. str., N ₂ C sy.B
482.4	-0.02	3.2	B_1	Ben sw., CC N ₂ C PbN ₁ B
520.4	-0.15	3.5	B_1	
540.5	-0.77	6.5	B_2	
566.4	-0.15	4.8	A_1	bre., PbN ₁ sy. str., CC sy.B,
680.9	-0.27	5.3	A_1	N ₂ C CC sy.B, CN ₁ PbN ₁ CC str., CH IPB
722.8	-0.28	5.9	B_2	N ₁ C sy. B, PbN ₁ CC CN ₁ str.
796.6	-0.34	6.1	A_1	PbN CN CC CH OPB, CC CN PbN str.
888.81	-0.23	6.6	B_1	
1008.2	-0.23	5.8	B_1	PbN ₁ sy.B, CC CN str.
1025.3	-0.37	4.5	E	
1081.8	-0.21	7.4	B_1	PbN ₁ N ₂ C sy.B, CN ₁ CC str., CH IPB
1106.0	-0.05	4.8	A_1	PbN ₁ CN CC str., N ₁ C sy.B, CH IPB
1120.1	0.10	4.7	E	CH IPB, PbN CN CC str.
1141.4	0.65	13.2	B_2	PbN ₁ CN ₁ CC str., CH IPB
1182.7	-0.70	5.3	B_1	CC CN str., PbN ₁ N ₂ C sy.B, CH IPB
1193.6	0.27	6.4	E	
1228.8	-0.23	6.0	B_2	PbN CN ₁ CC str., CH IPB
1291.4	0.01	4.3	A_1	PbN CN CC sy.str., CN ₂ sy.B
1311.7	0.03	6.1		
1335.2	-2.59	4.1	E	Ben CC asy. str., CH IPB, CC CN str.
1338.6	-5.98	15.9	E	Ben CC asy. str., CH IPB, CC CN str.
1360.4	-0.74	26.1	B_2	CC CNstr., CH IPB
1428.6	-0.21	8.6	B_2	CH IPB, CC str.
1450.5	-0.43	12.7	B_1, E	CH IPB, CC str.
1479.3	0.21	6.7	A_1	CN CC str., CN ₁ sy. B, CH IPB
1511.2	-0.88	11.6		
1536.5	0.90	17.7	B_2	CN CC str., CN ₁ sy. B
1541.2	-0.64	10.5		

* Ben: benzene; IPB: in-plane bending; OPB: out-of-plane bending; str.: stretching; exp.: expanding; sw.: swing; sy.: symmetry; asy.: asymmetry; bre.: breathing; N₁: nitrogen atom joined to the central metal; N₂: nitrogen atom not joined to the central metal

较强的变化, 如位于 1340 cm⁻¹ 左右的振动模, 这一振动模在取向变化后向低波数位移了 6 cm⁻¹, 如图 3 (b, c) 中虚线圈所示. 这一现象表明, PbPc 分子发生由直立到平躺取向变化后, 对吡咯环的对称性破坏影响更大. 对于平躺于石墨烯表面的 PbPc 分子, 可能采取 Pb 原子朝外(O)或朝内(I)两种方式. 在 O 构型中, Pb 原子及与其相连的吡咯环距离石墨烯平面更远; 在 I 构型中, Pb 原子与石墨烯直接接触, 吡咯环与石墨烯距离更近. 当 PbPc 分子与石墨烯发生 $\pi-\pi$ 相互作用时, PbPc 分子倾向于由非平面结构向平面结构发生形变. 可见, 在形变过程中, O 结构中吡咯环的形变较 I 结构中更大. 据此, 我们推测, PbPc 分子在石墨烯上平躺时采取的是 Pb 原子朝外

的构型, 即 O 构型. 这与文献中报道的 PbPc 分子在高定向石墨(HOPG)表面采取 Pb 原子朝外的平躺构型是一致的.¹⁹

对于一个具有 C_{4v} 点群对称性的本征 PbPc 分子, 共包含 165 个振动模³⁰, 其表达如下:

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{PbPc})=22A_1(\text{IR, Ra})+41E(\text{IR, Ra})+21B_1(\text{Ra})+21B_2(\text{Ra})+19A_2$$

其中, A_1 和 E 模既是红外活性, 又是拉曼活性; B_1 和 B_2 模为拉曼活性, A_2 模既不是红外活性, 也不是拉曼活性. 而实际情况中, 往往由于形变等因素使对称性破坏, 导致一些非拉曼活性的振动模变为拉曼活性模. 此外, 若分子发生化学结构的变化, 还可能导致新的振动模产生. 以平面酞菁为探针分子的石墨

表2 CuPc 分子各个振动模在取向变化后的拉曼位移变化、增强因子及振动模的指认³
 Table 2 Raman shift change, Raman enhancement factors, and the assignment of the vibrational modes of CuPc molecule after changing the orientation to the lying-down³

P_1 (RT)	P_2 (after annealing at 300 °C)	P_2-P_1	EF	Symmetry assignment and mode description
233.0	233.1	0.1	3.5	B_{2g} , macrocycle bending
255.3	256.2	0.9	3.9	A_{1g} , in-phase isoindole
483.8	483.2	-0.6	1.7	A_{2g} , out-of-plane pyrrole ring vibration
679.0	680.3	1.3	6.0	A_{1g} , macrocycle breathe symmetrically
747.2	746.9	-0.3	9.5	B_{1g} , deformation of the macrocycle
951.9	952.2	0.3	4.7	B_{2g} , specific deformation of the macrocycle
1106.1	1107.1	1.0	3.0	B_{1g} , antisymmetric vibration of isoindole ring
1140.4	1141.6	1.1	25.9	B_{2g} , deformation of the isoindole ring system
1307.0	1308.1	1.0	5.2	B_{1g} , antisymmetric vibration of isoindole ring
1341.8	1341.9	0.1	24.1	A_{1g} , symmetric vibration of isoindole ring
1453.8	1452.4	-1.4	10.8	B_{2g} , deformation of the isoindole ring system
1530.8	1530.7	0.0	43.2	A_{1g} , symmetric stretching motion of isoindole groups

烯增强拉曼散射体系中, 在退火取向变化过程中, 我们没有观察到新的振动模出现, 且各个振动模的拉曼位移也基本不发生变化.³ 与此不同的是, 在非平面结构的PbPc分子体系中, 不仅出现了如前所述部分振动模位移变化较大的情况, 还观察到了一些新的振动模. 如图4(a)所示, 当退火温度升高至300 °C时, 在766、749 cm^{-1} 处出现明显的新峰; 进一步升高退火温度至400 °C, 此时, 原有的拉曼特征峰信号强度由于分子数目的减少均降低, 749 cm^{-1} 处的新峰却进一步被增强. 同样, 在图4(b)中, 在高波数区域1531 cm^{-1} 处也出现新峰, 在退火温度高于300 °C后反而增强.

对实验中观察到的新峰进行归属,³⁰ 766 cm^{-1} 振动模对称性被指认为E, 该振动模既是红外活性也是拉曼活性的, 但拉曼活性强度相对很弱, 因而在退火前的拉曼光谱图中, 没有观察到该振动模; 退

火后, 该振动模信号出现. 一方面, 由于平躺取向的PbPc分子的GERS效应更强; 另一方面, 形变下分子对称性发生变化, 由于红外活性振动的部分变为拉曼活性, 导致拉曼信号强度增强. 随着温度的升高, 形变程度越大, 该振动模强度增加. 749 cm^{-1} 振动模对称性被指认为 B_2 , 这一振动模虽然为拉曼活性模, 但其强度很弱, 几乎观察不到. 而在GERS体系中, 一方面, 300 °C退火后分子变为平躺取向, GERS效应增强导致该振动模被观察到; 另一方面, 当退火温度从300 °C升高至400 °C时, 虽然平躺取向的分子数目是减少的, 其强度却表现出增强, 表明PbPc分子在石墨烯表面发生了由非平面结构向平面结构的转变, 如图5中B至C结构的转变.

当退火温度升高至400 °C后, 高频区域1531 cm^{-1} 处出现新的振动模, 对其进行归属, 发现并不属于PbPc的特征振动, 这表明PbPc分子发生了化学

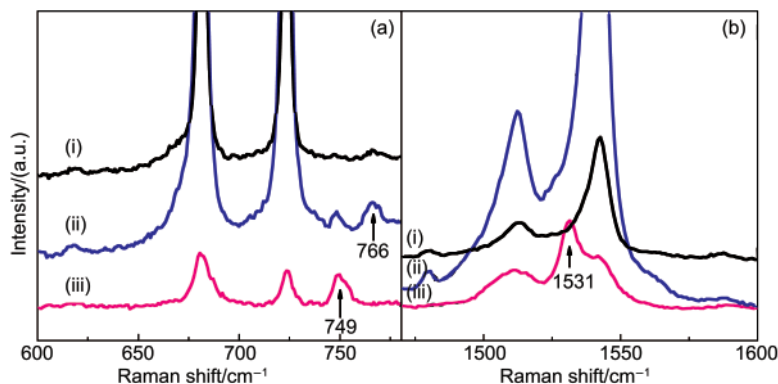


图4 PbPc LB膜(i)及其在300 °C (ii)和400 °C (iii)退火后的拉曼光谱图比较
 Fig.4 Comparison of the zoom in Raman spectra of the PbPc LB film (i), after annealing at 300 °C (ii) and 400 °C (iii)
 (a) low frequency region; (b) high frequency region

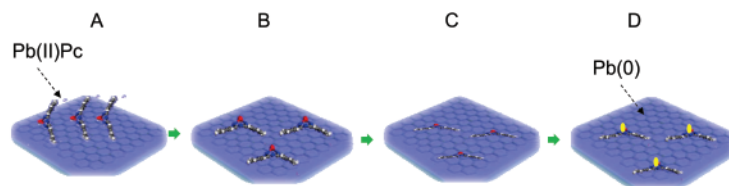


图5 随着退火温度的升高 PbPc LB膜在石墨烯表面吸附行为变化示意图

Fig.5 Schematic illustration of the change of the adsorption behavior of PbPc molecule on graphene during annealing

结构的变化,而我们注意到PbPc原有的振动模均存在,表明其酞菁环骨架结构并未破坏.结合石墨烯的特征,其表面是一个“电子的海洋”,具有一定的氧化性.³¹一方面,当PbPc分子发生形变后,Pb原子与石墨烯距离很近,可以被石墨烯还原;另一方面,PbPc分子中二价Pb离子被还原后,Pb原子不再与酞菁环形成配位作用,酞菁环空腔的形变和张力可以得到释放而趋于平面结构,便于通过 $\pi-\pi$ 相互作用稳定在石墨烯表面.因而,无论从热力学或动力学的角度,PbPc在石墨烯表面均易被还原.在酞菁类化合物中,1531 cm^{-1} 附近的振动模通常被归属于杂氮原子C—N伸缩振动,是与石墨烯表面相互作用最强的振动模.一方面,这个振动模的拉曼位移与空腔大小极为相关,¹⁷PbPc分子由于Pb原子尺寸较 H_2Pc 空腔大很多,使得空腔扩张,被还原后,空腔尺寸变小;另一方面,被还原后分子的点群对称性发生改变.这两个因素是导致1531 cm^{-1} 新峰出现的主要原因.同时,在平面的酞菁分子中,如CuPc分子,对应的C—N伸缩振动模出现的位置即为1531 cm^{-1} ,而Cu原子酞菁铜尺寸与非金属酞菁(H_2Pc)空腔尺寸相当,因而其酞菁环空腔尺寸较PbPc小很多.这进一步表明PbPc分子中心二价Pb离子被石墨烯还原,并脱离酞菁环中心,酞菁环张力释放,空腔变小,如图5中C至D结构的转变.不仅对于1531 cm^{-1} 振动模,对于前面提到的749 cm^{-1} 振动模,虽然其可以归因于PbPc分子的拉曼活性模,对于被还原后的酞菁分子,也具有该频率附近的振动模,因而,在温度升高至400 $^{\circ}\text{C}$ 后,该振动模强度较300 $^{\circ}\text{C}$ 时更强,与PbPc分子被还原也有关.此外,需要说明的一点是,前期工作中,³在其它平面金属酞菁分子中并没有观察到类似的拉曼光谱特征变化,主要有以下两个原因:(1)平面金属酞菁在与石墨烯相互作用过程中形变较小;(2)平面金属酞菁被还原后环内空腔大小变化较小.

4 结论

以非平面的PbPc分子作为探针,在退火温度升高过程中,利用石墨烯增强拉曼散射效应,对其在石墨烯表面的吸附行为进行了跟踪.结果表明,随着退火温度的升高,PbPc分子LB膜在石墨烯表面发生了如图5所示的变化:(1)分子取向由直立变为Pb离子朝外的平躺取向,导致PbPc分子石墨烯增强拉曼散射信号增强;(2)由于PbPc分子与石墨烯之间强烈的相互作用,PbPc分子发生形变,趋向于与石墨烯表面平行接触,导致对称性破坏,从而对一些振动模拉曼散射截面产生较大影响(如766、749 cm^{-1})和一些振动模的较大位移(如1340 cm^{-1});(3)Pb(II)Pc在较高温度下被石墨烯还原成Pc和零价Pb原子,由于新物种的形成,新的拉曼特征振动模出现并且随退火温度的升高而增强(749、1531 cm^{-1}).

References

- (1) Ling, X.; Xie, L. M.; Fang, Y.; Xu, H.; Zhang, H. L.; Kong, J.; Dresselhaus, M. S.; Zhang, J.; Liu, Z. F. *Nano Lett.* **2010**, *10* (2), 553. doi: 10.1021/nl903414x
- (2) Ling, X.; Zhang, J. *Small* **2010**, *6* (18), 2020. doi: 10.1002/sml.201000918
- (3) Ling, X.; Wu, J. X.; Xu, W. G.; Zhang, J. *Small* **2012**, *8* (9), 1365. doi: 10.1002/sml.v8.9
- (4) Xu, H.; Xie, L. M.; Zhang, H. L.; Zhang, J. *ACS Nano* **2011**, *5* (7), 5338. doi: 10.1021/nn103237x
- (5) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. *Nature* **2005**, *438* (7065), 197.
- (6) Geim, A. K. *Science* **2009**, *324* (5934), 1530. doi: 10.1126/science.1158877
- (7) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (3), 183. doi: 10.1038/nmat1849
- (8) Jensen, L.; Aikens, C. M.; Schatz, G. C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (5), 1061. doi: 10.1039/b706023h
- (9) Otto, A.; Futamata, M. *Top Appl. Phys.* **2006**, *103*, 147. doi: 10.1007/3-540-33567-6
- (10) Arenas, J. F.; Soto, J.; Pelaez, D.; Fernandez, D. J.; Otero, J. C. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *104* (5), 681. doi: 10.1002/(ISSN)1097-461X

- (11) Kambhampati, P.; Child, C. M.; Foster, M. C.; Campion, A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (12), 5013. doi: 10.1063/1.475909
- (12) Morton, S. M.; Jensen, L. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2009**, 238.
- (13) Persson, B. N. J.; Zhao, K.; Zhang, Z. Y. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (20), 207401. doi: 10.1103/PhysRevLett.96.207401
- (14) Mukherjee, B.; Mukherjee, M. *Org. Electron.* **2009**, *10* (7), 1282. doi: 10.1016/j.orgel.2009.07.006
- (15) Papageorgiou, N.; Salomon, E.; Angot, T.; Layet, J. M.; Giovanelli, L.; Le Lay, G. *Progress in Surface Science* **2004**, *77* (5–8), 139. doi: 10.1016/j.progsurf.2005.01.001
- (16) Xiao, K.; Liu, Y. Q.; Huang, X. B.; Xu, Y.; Yu, G.; Zhu, D. B. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (35), 9226. doi: 10.1021/jp0349379
- (17) Tackley, D. R.; Dent, G.; Smith, W. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3* (8), 1419.
- (18) Liu, Z.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Jiang, J. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, *67* (5), 1232. doi: 10.1016/j.saa.2006.10.013
- (19) Kera, S.; Fukagawa, H.; Kataoka, T.; Hosoumi, S.; Yamane, H.; Ueno, N. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (12), 121305. doi: 10.1103/PhysRevB.75.121305
- (20) Papageorgiou, N.; Mossoyan, J. C.; Mossoyan-Deneux, M.; Terzian, G.; Janin, E.; Gothelid, M.; Giovanelli, L.; Layet, J. M.; Le Lay, G. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *162*, 178. doi: 10.1016/S0169-4332(00)00189-6
- (21) Papageorgiou, N.; Salomon, E.; Angot, T.; Layet, J. M.; Giovanelli, L.; Lay, G. L. *Progress in Surface Science* **2004**, *77*, (5–8), 139. doi: 10.1016/j.progsurf.2005.01.001
- (22) Shibuta, M.; Yamamoto, K.; Miyakubo, K.; Yamada, T.; Munakata, T. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (11), 113310. doi: 10.1103/PhysRevB.80.113310
- (23) Shibuta, M.; Miyakubo, K.; Yamada, T.; Munakata, T. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (39), 19269. doi: 10.1021/jp205922q
- (24) Yamamoto, I.; Mikamori, M.; Yamamoto, R.; Yamada, T.; Miyakubo, K.; Ueno, N.; Munakata, T. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (11), 115404. doi: 10.1103/PhysRevB.77.115404
- (25) Ogawa, K.; Yonehara, H.; Pac, C. J. *Langmuir* **1994**, *10* (7), 2068. doi: 10.1021/la00019a008
- (26) Mack, J.; Stillman, M. J. *J. Phys. Chem.-Us.* **1995**, *99* (20), 7935. doi: 10.1021/j100020a015
- (27) Xiang, H. Q.; Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T. *Langmuir* **2002**, *18* (6), 2223. doi: 10.1021/la011401a
- (28) Pasimeni, L.; Meneghetti, M.; Rella, R.; Valli, L.; Granito, C.; Troisi, L. *Thin Solid Films* **1995**, *265* (1–2), 58. doi: 10.1016/0040-6090(95)06598-9
- (29) Farag, A. A. M. *Opt. Laser Technol.* **2007**, *39* (4), 728. doi: 10.1016/j.optlastec.2006.03.011
- (30) Zhang, Y. X.; Zhang, X. X.; Liu, Z. Q.; Xu, H.; Jiang, J. Z. *Vib. Spectrosc.* **2006**, *40* (2), 289. doi: 10.1016/j.vibspec.2005.11.004
- (31) Shi, Y. M.; Kim, K. K.; Reina, A.; Hofmann, M.; Li, L. J.; Kong, J. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2689. doi: 10.1021/nn1005478