



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# STUDIE CHOVÁNÍ PARAMAGNETICKÝCH MOLEKUL NA POVRŠÍCH

STUDY OF BEHAVIOUR OF PARAMAGNETIC MOLECULES ON SURFACES

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Bouček

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jakub Hrubý

BRNO 2019



# Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství  
Student: **Martin Bouček**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie  
Vedoucí práce: **Ing. Jakub Hrubý**  
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## **Studie chování paramagnetických molekul na površích**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Uspořádávání paramagnetických systémů na površích je stále systematicky neprobádané vědní pole, ačkoliv právě depozice uspořádaných polí molekul je nezbytná pro využití molekulárních magnetů v nových elektronických přístrojích. Interakce mezi paramagnetickými molekulami a povrchy bude zkoumána pomocí elektronové paramagnetické rezonance (EPR). Teoretické simulace systémů budou vypracovány za využití přídatného modulu EasySpin v prostředí MATLAB. Samotné vzorky budou tak sestávat z paramagnetickým molekul deponovaných na vhodné substráty, které budou charakterizovány pomocí mikroskopických a spektroskopických metod (AFM, SEM, XPS). Hlavním úkolem bude interpretace uspořádávání paramagnetických molekul na površích na základě jejich magnetické anizotropie.

### **Cíle bakalářské práce:**

Zpracovat literární přehled.  
Provést EPR experimenty a simulace.  
Interpretovat měření a diskutovat výsledky.

### **Seznam doporučené literatury:**

WEIL, J. A. a BOLTON, J. R. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. 2nd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2007. ISBN 978-0-471-75496-1.

ABRAGAM, A. a BLEANEY, B. Electron paramagnetic resonance of transition ions. Oxford: Oxford University Press, 2012. ISBN 978-0-19-965152-8.

GATTESCHI, D., SESSOLI, R. a VILLAIN, J. Molecular nanomagnets. Oxford: Oxford University Press, 2011. Mesoscopic physics and nanotechnology. ISBN 978-0-19-960226-1.

CORNIA, A., MANNINI, M., SAINCTAVIT, P. a SESSOLI, R. Chemical strategies and characterization tools for the organization of single molecule magnets on surfaces. Chemical Society Reviews. 2011, 40(6), 3076-3091. DOI: 10.1039/c0cs00187b.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## Abstrakt

Tato práce se zabývá chováním paramagnetických molekul ftalokyaninu měďnatého (CuPC), heminu a bis(dibenzoylmethan) měďnatého [Cu(dbm)<sub>2</sub>] na površích skla a polykrystalického zlata, v případě [Cu(dbm)<sub>2</sub>] i na povrchu grafenu. Molekuly jsou na substráty deponovány mokkými metodami. Po depozicích jsou studovány pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM), elektronové paramagnetické rezonance (EPR), rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS).

## Abstract

This thesis deals with behaviour of paramagnetic molecules of copper(II) phthalocyanine (CuPc), hemin and bis(dibenzoylmethane)copper(II) ([Cu(dbm)<sub>2</sub>]) on surfaces of glass and polycrystalline gold. Additionally the [Cu(dbm)<sub>2</sub>] is studied on graphene surface. Molecules are deposited on substrates via wet chemistry methods. They are studied after deposition with atomic force microscopy (AFM), electron paramagnetic resonance (EPR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoemission spectroscopy (XPS).

## Klíčová slova

CuPc, hemin, [Cu(dbm)<sub>2</sub>], mokrá depozice, EPR, XPS

## Keywords

CuPc, hemin, [Cu(dbm)<sub>2</sub>], wet deposition, EPR, XPS

BOUČEK, MARTIN *Studie chování paramagnetických molekul na površích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 31 s. Vedoucí práce Ing. Jakub Hrubý.



Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci *Studium paramagnetických molekul na povrchích* vypracoval samostatně pod vedením Ing. Jakuba Hrubého s použitím informačních zdrojů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Martin Bouček





Velké poděkování patří Ing. Jakubu Hrubému za vedení bakalářské práce a za jeho čas, rady a v neposlední řadě za trpělivost a ochotu. Velký dík patří také mé rodině a blízkým za jejich trpělivost a oporu během celého studia.

Martin Bouček



# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>3</b>
<b>1 Elektronová paramagnetická rezonance</b>	<b>5</b>
1.1 Úvod	5
1.2 Základní princip EPR	5
1.3 Absorpce systému	7
1.4 $g$ -faktor	8
1.5 Hyperjemné interakce	9
1.6 Spektrometr EPR	10
<b>2 Experimentální část</b>	<b>13</b>
2.1 Použité měřicí metody	13
2.1.1 Mikroskopie atomárních sil	13
2.1.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	14
2.1.3 Rastrovací elektronová mikroskopie	14
2.2 Zkoumané molekuly	14
2.2.1 Ftalokyanin měďnatý	15
2.2.2 Hemin	15
2.2.3 Bis(dibenzoylmethan) měďnatý	15
2.3 Mokrý depozice molekul na povrchy	16
2.4 Depozice na polykrystalické zlato	16
2.5 Depozice na sklo	23
2.6 Vysokofrekvenční EPR [Cu(dbm) <sub>2</sub> ]	24
<b>Závěr</b>	<b>27</b>
<b>Literatura</b>	<b>29</b>
<b>Seznam zkratk</b>	<b>31</b>



# Úvod

Elektronová paramagnetická rezonance (EPR), známa také jako elektronová spinová rezonance (ESR), je citlivá spektroskopická metoda vhodná ke studiu paramagnetických látek. Hyperjemné štěpení,  $g$ -faktor, štěpení v nulovém vnějším magnetickém poli a mnoho dalšího lze pozorovat nebo zjistit pomocí této metody. Díky svým vlastnostem je EPR často používána v oblasti biologie, chemie a fyziky [1].

Cílem této bakalářské práce je, za využití této metody a programu EasySpin (zá-suvný modul do programu MATLAB), analyzovat převážně pomocí EPR magnetické vlastnosti vybraných molekul s paramagnetickým jádrem, tvořeným přechodným kovem: ftalokyanin měďnatý, hemin, bis(dibenzoylmethan) měďnatý a jejich interakci s povrchy polykrystalického zlata a skla, v případě bis(dibenzoylmethanu) také s povrchem grafenu.

Práce je rozdělena následovně: v první části je vysvětlen základní princip elektronové paramagnetické rezonance a fyzikálních jevů a veličin s tím souvisejících (Zee-manův jev,  $g$ -faktor,...) důležitých pro správnou interpretaci naměřených dat. Součástí této kapitoly je také seznámení se spektrometrem EPR, pomocí něhož byli prováděny experimenty.

Druhá experimentální část začíná představením dalších metod využitých k určení chemického složení molekul a jejich uspořádání na površích. Pokračuje se krátkým představením se strukturami ftalokyaninu měďnatého, heminu a bis(dibenzoylmethan) měďnatého. Depozice na povrchy skla a polykrystalického zlata byly provedeny pomocí dvou různých mokřých metod; metodou máčnění vzorku v roztoku molekul a metodou kápnutí roztoku molekul na vzorek v inertní dusíkové atmosféře. V případě depozice bis(dibenzoylmethanu) měďnatého na grafenu je také zkoumána možnost preferované krystalové orientace molekul.



# 1. Elektronová paramagnetická rezonance

V rámci této kapitoly bylo čerpáno z knih *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Application* [1], *Electron Spin Resonance: Analysis and Interpretation* [2] a *Introduction to Quantum Mechanics* [3].

## 1.1 Úvod

Elektronová paramagnetická rezonance je založena na výběrové absorpci elektromagnetického záření (mikrovlny) nespárovaným elektronem umístěným ve vnějším magnetickém poli. V jádru je tato metoda velmi podobná rozšířenější nukleární magnetické rezonanci (NMR), narozdíl od ní je v EPR excitován spin elektronu.

V jakémkoli atomu nebo molekule existuje nepřeberné množství stavů elektronu, které jsou důležité pro standardní optickou spektroskopii. V případě EPR je však energie fotonů velmi malá (např.  $0,0393 \text{ mW} = 9,5 \text{ GHz}$ ), a tak se dá zanedbat většinu stavů elektronu vyjma základního stavu, případně několika okolních excitovaných stavů. Pomocí EPR lze studovat všechny atomy a molekuly, jež jsou v paramagnetickém stavu (nebo je možné je do něj uvést, třeba iradiací), tedy stavu, který má nenulový součet všech momentů hybnosti elektronů (obvykle spinových momentů hybnosti, viz podkap. 1.2). Běžně jsou studovány následující systémy:

1. *Volné radikály v plynném, kapalném či pevném skupenství:* Volným radikálem je atom, ion, nebo molekula mající jeden nespárovaný elektron.
2. *Ionty přechodných kovů, aktinoidů a lanthanoidů:* Mohou mít až sedm nepárových elektronů.
3. *Bodové poruchy krystalové mřížky:* Vakance, intersticiální defekty.
4. *Systémy s více nespárovanými elektrony:* a) Triplet - silná interakce mezi dvěma nespárovanými elektrony b) Biradikály - slabá interakce mezi dvěma nepárovými elektrony c) Multiradikály - více než dva nespárované elektrony.

## 1.2 Základní princip EPR

Každý elektron, ať už volný, nebo vázaný na jádro atomu, má svůj vlastní spinový moment hybnosti  $\mathbf{S}$  a vlastní magnetický moment  $\boldsymbol{\mu}_S$ , který je úměrný k  $\mathbf{S}$ . Ani jednu ze dvou veličin nelze změřit, jelikož jejich jednotlivé složky spolu vzájemně nekomutují, např. pro složky spinového momentu hybnosti jsou následující komutační relace:

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, \quad [S_y, S_z] = i\hbar S_x, \quad [S_z, S_x] = i\hbar S_y. \quad (1.1)$$

Pokud vezmeme v potaz kvadrát velikosti spinového momentu  $S^2$  a libovolnou jeho složku, pak je komutační relace takováto:

$$[S^2, S_i] = 0, \quad i = x, y, z. \quad (1.2)$$

Obdobně to platí i pro magnetický moment elektronu  $\mu_S$ . Hodnoty obou veličin  $S$  a  $S_i$  pak lze změřit, přičemž jsou kvantovány. Velikost spinového momentu hybnosti  $S$  je určena jako:

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad (1.3)$$

kde  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta a  $s$  je spinové kvantové číslo, které má pro elektron hodnotu  $s = \frac{1}{2}$ . Pro systémy s dvěma a s více nespárovanými elektrony je  $s = 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ . Paramagnetické ionty, zejména ionty přechodných kovů, mají často spinové kvantové číslo  $s > \frac{1}{2}$ .

Projekce spinového momentu elektronu do osy  $z$  pak může nabývat dvou hodnot:

$$S_z = m_S \hbar, \quad \text{pro } m_S = \pm \frac{1}{2}, \quad (1.4)$$

$m_S$  se nazývá spinové magnetické kvantové číslo (obecně  $m_S = -s, -s+1, \dots, s$ ). V přítomnosti vnějšího magnetického pole působícím v ose  $z$  je pro volný elektron  $z$ -tová složka magnetického momentu  $\mu_z$  rovna:

$$\mu_z = -g_e \mu_B m_S, \quad (1.5)$$

kde  $g_e$  je  $g$ -faktor volného elektronu a  $\mu_B$  je Bohrov magneton. Potenciální energie elektronu ve vnějším magnetickém poli  $B$  lze pak určit jako:

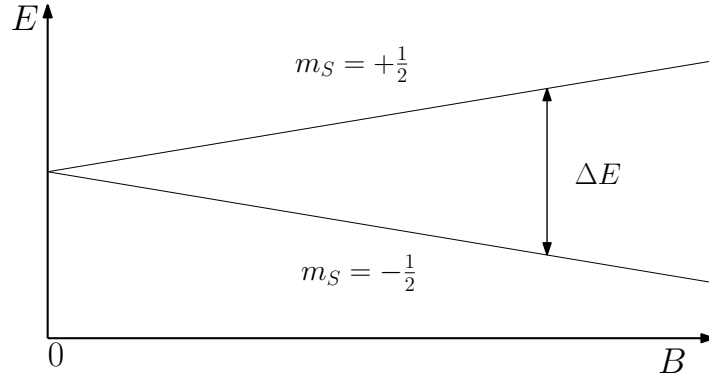
$$E = -\mu_z B = m_S g_e \mu_B B = \pm \frac{1}{2} g_e \mu_B B. \quad (1.6)$$

Pro pochopení elektronové paramagnetické rezonance je důležité znát také takzvaný Zeemanův jev (obrázek 1.1). Jeho nejjednodušším příkladem je volný elektron. Pokud není přítomno vnější magnetické pole, jsou oba energetické stavy spinu elektronu (pro magnetický spin  $m_S = \pm \frac{1}{2}$ ) degenerované. Při působení nenulového vnějšího magnetického pole dojde k rozdělení energetických stavů dle magnetického spinového čísla. K absorpci fotonu a následné excitaci elektronu dojde, pokud pozorovaná frekvence splňuje rezonanční podmínku:

$$\Delta E = g_e \mu_B B = h\nu, \quad (1.7)$$

kde  $B$  je působící vnější magnetické pole,  $h$  je Planckova konstanta a  $\nu$  je frekvence fotonu. Resonanční podmínky je možno dosáhnout buďto udržováním konstantní frekvence záření  $\nu$  a plynulou změnou magnetického pole  $B$ , nebo naopak kontinuálně měnit frekvenci při statickém magnetickém poli. Z technických důvodů bývá upřednostňován první způsob. U mnoha systémů s jedním nepárovým elektronem dojde k rezonanci při magnetické indukci  $B = 0,34$  T a frekvenci  $\nu = 9,5$  GHz.





Obrázek 1.1: Zeemanův jev pro volný elektron se spinem  $s = \frac{1}{2}$ . Šipka značí povolený přechod ( $\Delta m_S = \pm 1$ ).

### 1.3 Absorpce systému

Při jakékoli interakci elektromagnetického záření s kvantově mechanickým systémem může foton vyvolat absorpci, případně emisi. Celková absorpce, kterou měříme v rámci EPR, je poté rozdíl mezi počtem absorbovaných a počtem emitovaných fotonů. Protože absorpce je úměrná počtu spinů  $N_-$  v nižší energetické hladině a emise je úměrná počtu spinů  $N_+$  ve vyšší energetické hladině, pak je celková absorpce úměrná rozdílu  $N_- - N_+$ . Poměr obou populací v rovnovážném stavu je pak určen Boltzmannovým rozdělením:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right), \quad (1.8)$$

kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je teplota systému a  $g$  je efektivní  $g$ -faktor (viz v podkap. 1.4).

Pro běžné teploty (300 K) je exponent velmi malý, exponenciálu pak lze pomocí Taylorova rozvoje aproximovat vztahem  $e^{-x} \approx 1 - x$ , tedy:

$$\frac{N_+}{N_-} \approx 1 - \frac{g\mu_B B}{k_B T}. \quad (1.9)$$

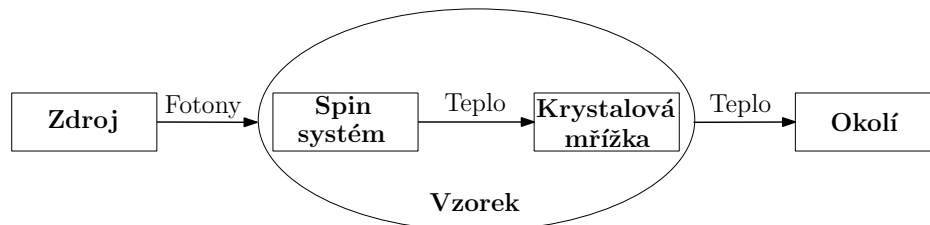
Poněvadž  $N_- \approx N_+ \approx \frac{N}{2}$ , může být rozdíl populací vyjádřen takto:

$$N_- - N_+ = N_- \left[ 1 - \left( 1 - \frac{g\mu_B B}{k_B T} \right) \right] = \frac{Ng\mu_B B}{2k_B T}. \quad (1.10)$$

Jak z tohoto vztahu 1.10 vyplývá, celková absorpce (a tedy citlivost EPR) se zvýší s větším počtem spinů  $N$  a za nižších teplot. Protože velikost vnějšího magnetického pole, při které absorpce nastane, je přímo úměrná frekvenci záření (rov. 1.7), je citlivost EPR větší pro vyšší frekvence mikrovln.

Jakmile je vzorek ozářen elektromagnetickou vlnou, je porušena termodynamická rovnováha a změna (zmenší) se rozdíl populací, tím se zmenší i celková absorpce systému. Při intenzivním ozáření může dojít až k tzv. saturaci, tedy stavu, kdy je celková absorpce nulová a nemůže dojít k přenosu energie mezi zářením a systémem. Návrat

systemu zpět do rovnovážného stavu, pomocí výměny energie s krystalovou mřížkou a následně výměny energie mřížky s okolím (obrázek 1.2), se nazývá spin-mřížková relaxace, kterou lze vyjádřit pomocí relaxačního času  $\tau_1$ . Čím kratší je tento čas, tím rychleji se systém vrátí do rovnovážného stavu a tím těžší je dosáhnout saturace.



Obrázek 1.2: Schéma toku energie během magnetické rezonance.

## 1.4 $g$ -faktor

V každém systému může kromě vnějšího magnetického pole  $\mathbf{B}$  existovat i lokální pole  $\mathbf{B}_{\text{lok}}$ , jejich vektorovým součtem pak je celkové efektivní magnetické pole  $\mathbf{B}_{\text{ef}}$ , tedy:

$$\mathbf{B}_{\text{ef}} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_{\text{lok}}. \quad (1.11)$$

Rozlišují se dva typy lokálního pole:

1. indukované vnějším magnetickým polem  $\mathbf{B}$  a závislé na jeho velikosti
2. vlastní stálé magnetické pole, slabě závislé, nebo nezávislé na  $\mathbf{B}$  kromě své orientace (viz. podkap. 1.5)

Dále uvažujme pouze častější první typ lokálního pole, vzniklého především díky orbitálnímu pohybu nespárovaného elektronu. Celkové magnetické pole pak lze vyjádřit jako:

$$\mathbf{B}_{\text{ef}} = (1 - \sigma)\mathbf{B} = \left(\frac{g}{g_e}\right)\mathbf{B}, \quad (1.12)$$

kde  $\sigma$  ( $0 \leq \sigma^2 \ll 1$ ) je EPR analogie ke stínící konstantě v NMR spektroskopii a  $g$  je efektivní  $g$ -faktor. Právě pomocí něj lze rozlišovat jednotlivé paramagnetické látky. Z podkapitoly 1.2, zejména z rov. 1.7, vyplývá, že pouze parametr  $g$  souvisí se zkoumaným vzorkem. Jeho hodnotu je možno získat ze vztahu:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B}. \quad (1.13)$$

Obecně závisí  $g$ -faktor na orientaci látky ve vnějším magnetickém poli. Jeho hodnota pak není pouze číslo, ale tenzor 2. řádu reprezentovaný devíti členy uspořádanými v matici 3x3. Zvolením vhodné soustavy souřadnic (např. kartézské) lze ve většině případech převést matici na diagonální tvar a tím redukovat počet členů z devíti na tři, konkrétně na  $g_{xx} = g_x$ ,  $g_{yy} = g_y$  a  $g_{zz} = g_z$ .

## 1.5 Hyperjemné interakce

Obdobně jako elektron (podkap. 1.2) má i atomové jádro svůj spinový moment hybnosti. Spinové kvantové číslo jádra  $I$  může nabývat hodnot  $0, \frac{1}{2}, 1, \dots$  s odpovídajícím počtem energiových hladin  $2I + 1$ . Také magnetický dipólový moment jádra souvisí s jeho momentem hybnosti.

Okolní magnetické dipóly (jaderné či elektronové) generují lokální magnetické pole, jejichž vektorový součet se podílí na lokálním poli  $B_{\text{lok}}$  z podkapitoly 1.4. Tato lokální pole jsou poly 2. typu a nezávisí (případně slabě závisí), kromě své orientace, na vnějším magnetickém poli. Jejich důležitou vlastností je, že velikost a směr záleží na spinu příslušného dipólu. Celkové magnetické pole lze pak vyjádřit jako:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\text{lok}} = \frac{h\nu}{g\mu_B} - am_I, \quad (1.14)$$

kde  $a$  je konstanta hyperjemného štěpení (jednotka [T]) a  $\mathbf{B}_0$  je magnetické pole, při kterém by došlo k rezonanci, pokud  $a = 0$ . Interakce nespárovaného elektronu s těmito okolními magnetickými dipóly se nazývá hyperjemná interakce, kdy dojde k dodatečnému hyperjemnému štěpení energiových hladin nespárovaného elektronu. Nová potenciální energie elektronu pak je:

$$E = m_S g_e \mu_B B_0 + m_I A = \pm \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 + \pm \frac{1}{2} m_I A, \quad (1.15)$$

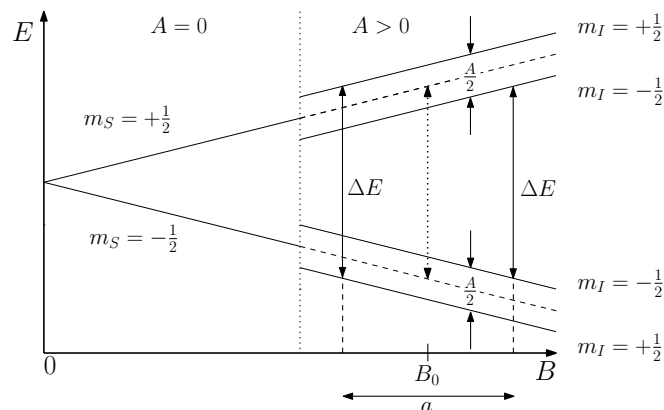
kde  $A$  je opět konstantou hyperjemného štěpení (jednotka [eV]), převod mezi  $A$  a  $a$  je dán vztahem:

$$a = \frac{A}{g\mu_B}, \quad (1.16)$$

význam obou konstant je zobrazen na obrázku 1.3. Rezonanční podmínka 1.7 (podkap. 1.2) při uvažování hyperjemného štěpení má tvar:

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0 + m_I A = h\nu \quad (1.17)$$

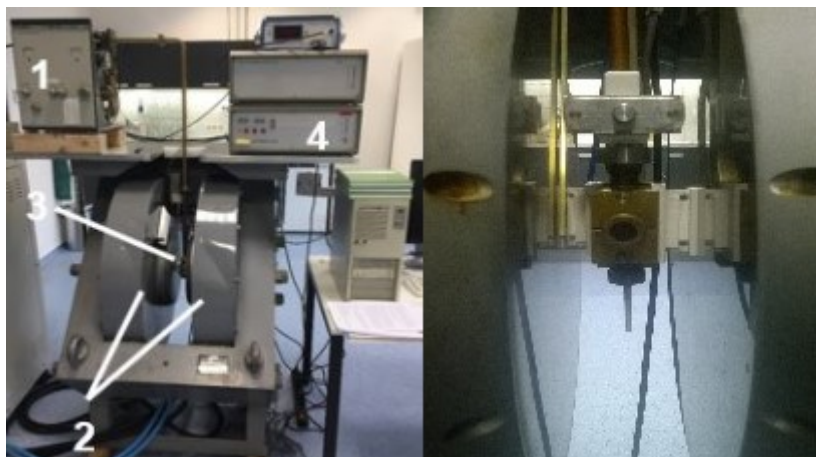
Nejjednodušším systémem, u kterého se projeví hyperjemné štěpení, je atom vodíku. Protože proton má spin  $I = \frac{1}{2}$ , bude jeho magnetické spinové číslo nabývat hodnot  $m_I = \pm \frac{1}{2}$ , každá energiová hladina elektronu se tak vlivem hyperjemné interakce, rozštěpí na další dvě hladiny (obrázek 1.3). K přechodu elektronu může dojít pouze mezi hladinami, které splňují výběrová pravidla  $\Delta m_S = \pm 1$  a  $\Delta m_I = 0$ .



Obrázek 1.3: Hyperjenné štěpení pro systém se spinovým kvantovým číslem  $s = \frac{1}{2}$  a s jaderným spinem  $I = \frac{1}{2}$ . Šipky značí povolené přechod, přerušovaná šipka značí povolený přechod bez vlivu hyperjenného štěpení. Dále je zde ukázán význam konstant hyperjenného štěpení  $a$  a  $A$ .

## 1.6 Spektrometr EPR

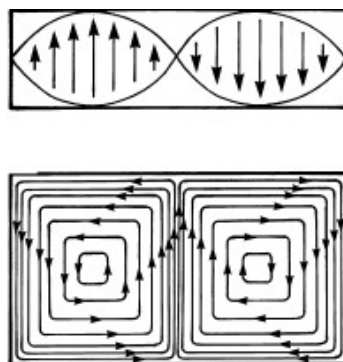
Existuje mnoho různých druhů spektrometrů EPR. Nejpoužívanějším typem je EPR spojitých vln CW-EPR (z anglického Continuous wave), kdy je vzorek ozářen spojitou elektromagnetickou vlnou o stálé frekvenci a velikost magnetického pole se plynule mění. Tento typ spektrometru pak můžeme rozdělit na několik částí (obrázek 1.4):



Obrázek 1.4: Vlevo: používaný spektrometr EPR - X-band; Vpravo: bližší záběr rezonanční dutiny

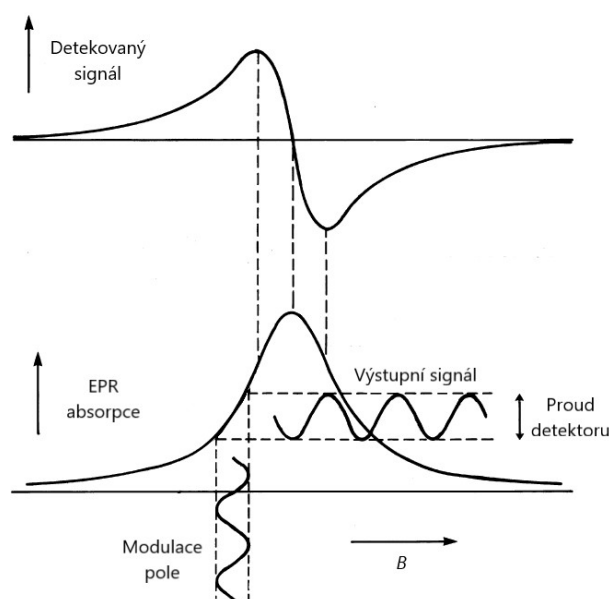
1. *Mikrovlnný zdroj*: Nejčastěji se používají frekvence 9.5 GHz pro X-band, 35 GHz pro Q-band a 95 GHz pro W-band. Vyšší frekvence (až stovky GHz) se používají při vysokofrekvenční EPR.
2. *Magnetické pole*: Používané magnetické pole odpovídá frekvenci mikrovln, např pro X-band je v rozmezí 0-400 mT, pro vyšší frekvence je třeba větší pole.
3. *Rezonanční dutina*: Zde je umístěn zkoumaný vzorek. Rozměry rezonanční dutiny jsou uzpůsobeny používané rezonanční frekvenci, aby uvnitř dutiny vzniklo sto-

jaté vlnění a tak bylo dosaženo efektivnější absorpce mikrovln zkoumaným vzorkem (obrázek 1.5).



Obrázek 1.5: Elektrická složka (nahore) a magnetická složka (dole) mikrovlnného záření uvnitř rezonanční dutiny pokud vzniklo stojaté vlnění. Magnetická složka je největší uprostřed v místě, kde se umísťuje zkoumaný vzorek. Převzato a upraveno z [1].

4. *Detektor*: Detekování absorpce signálu je kvůli šumu možné pouze u vzorků obsahující velký počet nespárovaných elektronů. Proto se většinou používá fázově citlivá detekce, kdy pomocí modulační cívky je vytvořena malá sinusová modulace magnetického pole o zvolené frekvenci, která je následně je přidána k hlavnímu poli. Pokud se objeví EPR signál, bude amplitudově modulován na stejnou frekvenci. Pouze takovýto signál je pak detekován, ostatní signály (např. šum) jsou potlačeny. V důsledku je detekovaný signál první derivací absorpce namísto celkové absorpce systému. (obrázek 1.6).



Obrázek 1.6: Efekt malé amplitudové modulace magnetického pole na výstupní proud detektoru, který odpovídá první derivaci absorpčního signálu. Převzato a upraveno z [1].



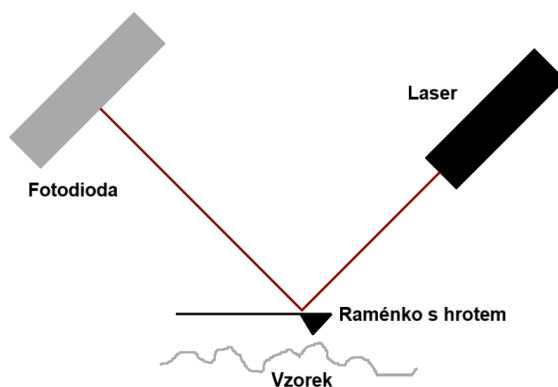
## 2. Experimentální část

### 2.1 Použité měřicí metody

Kromě elektronové paramagnetické rezonance byly k analýze vzorků použity také následující tři měřicí metody. Popis jednotlivých metod byl čerpán z knihy *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films* [4].

#### 2.1.1 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM, z angl. atomic force microscopy) je mikroskopická technika používaná k trojrozměrnému zobrazování povrchů. Na obrázku 2.1 je představeno základní schéma měřicí aparatury. K detekci je využíváno působení meziatomárních sil mezi hrotem AFM a zkoumaným vzorkem, především dlouhodosahové přitažlivé van der Waalsovy síly a vzájemného odpuzování jader. Vychýlení raménka s hrotem vlivem těchto sil je sledováno laserovým paprskem, který se od něj odráží na fotodiodu. Výchylka se pak projeví změnou proudu diody.



Obrázek 2.1: AFM - Schéma měřicí aparatury.

Mezi základní módy měření AFM patří kontaktní, bezkontaktní a poklepový. V kontaktním režimu se hrot přímo dotká vzorku, detekuje se pak míra prohnutí raménka. V bezkontaktním módu je raménko rozkmitáno určitou frekvencí nad povrchem vzorku. Měřením změn frekvence se určí topografie vzorku. Poslední poklepový mód je kombinací předchozích režimů, kdy je raménko opět rozkmitáno danou frekvencí, amplituda kmitů je však mnohem vyšší a dochází k dotyku se vzorkem. Detekuje se tedy změna frekvence a amplitudy kmitů.

Vzorky byly zkoumány pomocí AFM Bruker Dimension Icon v kontaktním módu v laboratořích CEITEC Nano.

### 2.1.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS, z angl. X-ray photoelectron spectroscopy) je metoda sloužící k analýze chemického složení povrchu. Podstatou metody je fotoelektrický jev. Povrch je ozářen rentgenovým zářením, které emituje elektrony z vnitřních slupek atomů vzorku. Detektor pak měří intenzitu a kinetickou energii vyražených elektronů. Pomocí vztahu pro fotoelektrický jev:

$$E_k = hf - \phi - E_B, \quad (2.1)$$

kde  $E_k$  je kinetická energie elektronu,  $hf$  je energie rentgenového záření,  $\phi$  je výstupní práce materiálu, lze zjistit vazebnou energii  $E_B$  charakteristickou pro každý prvek, ze kterého vyražený elektron pocházel.

Vzorky byly podrobeny XPS analýze na přístroji Kratos Axis Supra s využitím monochromatického Al  $K\alpha$  zdroje (15 mA, 15 kV) v laboratořích CEITEC Nano.

### 2.1.3 Rastrovací elektronová mikroskopie

Jak již název vypovídá, rastrovací elektronová mikroskopie (SEM, z angl. Scanning electron microscopy) používá k zobrazení elektrony namísto světla, a tedy její rozlišení je limitováno mnohem menší vlnovou délkou elektronů (při energii elektronů 5 keV je teoretický limit 0.55 nm).

K zobrazení vzorku využívá SEM fokusovaného elektronového paprsku, se kterým prozkoumá požadovaná oblast vzorku. Při dopadu primárního elektronů na materiál dojde k několika různým událostem. Při pružném rozptylu elektron se odrazí od atomového jádra a takto zpětně odražený elektron zachovává svoji energii. Naopak při nepružném rozptylu interaguje elektron s elektrony v elektronovém obalu a zpětně odražený elektron ztratí část své energie. Takto může dojít k excitaci a následně emisi sekundárního elektronu. Pokud sekundární elektron pocházel z vnitřní vrstvy elektronového obalu, zaplní jeho místo elektron z vyšší vrstvy a svoji energii uvolní ve formě charakteristického rentgenového záření, nebo způsobí emisi dalšího elektronu (tzv. Augerův elektron). Nejčastěji se k detekci využívají sekundární elektrony, pomocí kterých lze zobrazit povrch vzorku.

Vzorky byly zkoumány na mikroskopu FEI Verios 460L v laboratořích CEITECu Nano.

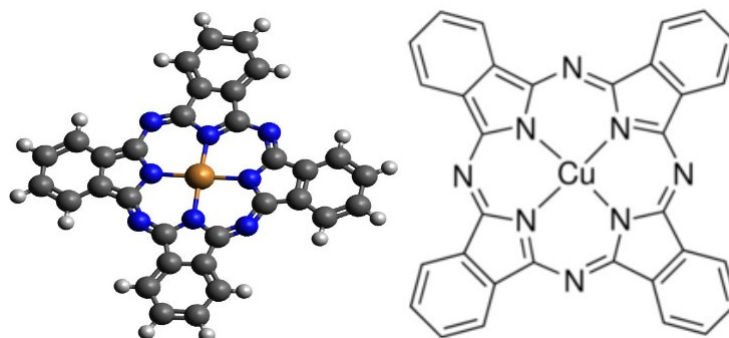
## 2.2 Zkoumané molekuly

Molekuly heminu a ftalokyaninu měďnatého byly zakoupeny v práškové formě od firmy Sigma-Aldrich, bis(dibenzoylmethan) měďnatý byl nasyntetizován ve Stuttgartské univerzitě.



### 2.2.1 Ftalokyanin měďnatý

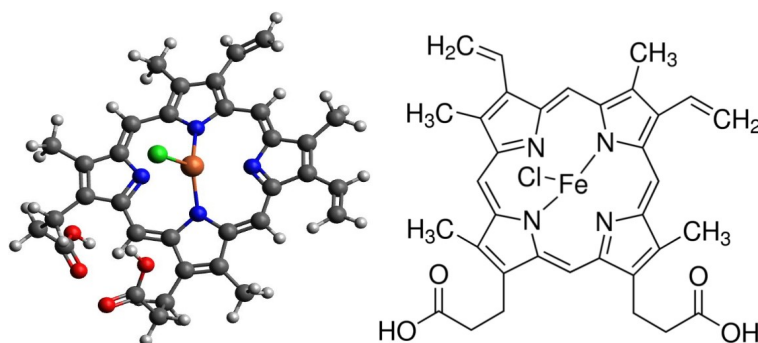
První zkoumanou molekulou je ftalokyanin měďnatý neboli CuPc (obrázek 2.2), který se vyznačuje svojí planaritou a velkou symetričností. Centrální atom mědi má oxidační číslo II, v základním stavu je jeho valenčním orbitalem 3d obsahující devět elektronů. Jelikož jeden z nich je nepárový, je tedy spinové kvantové číslo CuPc  $s = \frac{1}{2}$ .



Obrázek 2.2: 3D model a schéma ftalokyaninu měďnatého,

### 2.2.2 Hemin

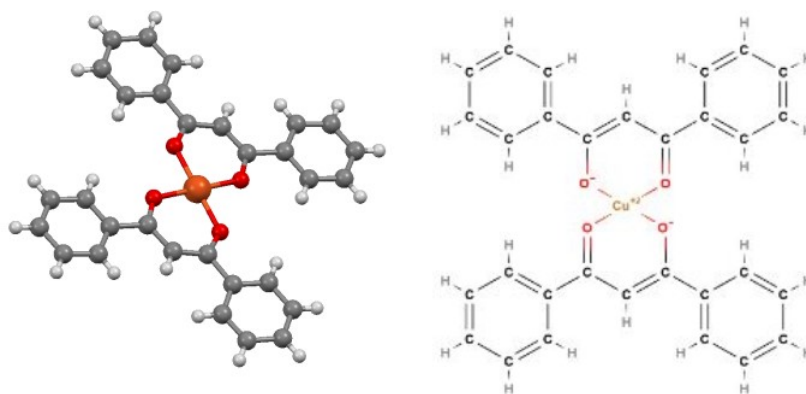
Druhou studovanou molekulou je hemin s centrálním atomem železa s oxidačním číslem III, na kterém je navíc navázán atom chloru. V základním stavu je valenčním orbitalem 3d obsahující 5 nepárových elektronů, spinové kvantové číslo je tedy  $s = \frac{5}{2}$ .



Obrázek 2.3: 3D model a schéma heminu.

### 2.2.3 Bis(dibenzoylmethan) měďnatý

Poslední vybranou molekulou je bis(dibenzoylmethan) měďnatý, dále  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$ , jehož atom mědi má oxidační číslo II. Ze stejných důvodů jako ftalocyanin měďnatý je i zde spinové kvantové číslo  $s = \frac{1}{2}$ .



Obrázek 2.4: 3D model a schéma [Cu(dbm)<sub>2</sub>],

## 2.3 Mokrý depozice molekul na povrchy

Před provedením samotných depozic bylo nutné nejdříve najít vhodné rozpouštědlo. Molekuly heminu a [Cu(dbm)<sub>2</sub>] jsou rozpustné ve velkém množství rozpouštědel, a tak bylo vybráno jedno z jejich společných rozpouštědel, konkrétně dimethylsulfoxid (DMSO). Výhodou DMSO také je, že hemin rozpuštěný v něm nepřichází o svůj chlor vázaný na železe [5]. V případě CuPc je situace mnohem složitější, daná látka je málo rozpustná v klasických a organických rozpouštědlech [6]. Rozpustnost ftalokyaninu měďnatého byla proto vyzkoušena v několika různých rozpouštědlech a to v acetonu, v chloroformu, v ethanolu, v isobutanolu, v pyridinu a nakonec v tetrahydrofuranu. Pro dosažení lepší rozpustnosti byl na vzorky aplikován ultrazvuk. Nejlepších výsledků dosáhl pyridin, v ostatních rozpouštědlech byli, i po aplikaci ultrazvuku, znatelně vidět velké množství nerozpuštěného prášku.

Všechny tři roztoky molekul byly připraveny s molární koncentrací 1 μM. Pro depozici molekul na povrchy polykrystalického zlata a skla jsou vybrány dvě metody mokré depozice. První metodou depozice bylo ponoření vzorku do roztoku molekul, následně máčení po dobu 24 hodin, vzorek je poté z roztoku vyjmut a zbylý roztok na povrchu se nechá vypařit.

Druhou metodou byla depozice v inertním prostředí, kdy na povrchy je kápnuta malá kapka roztoku o objemu 50 μL. Potřebného prostředí bylo dosaženo za využití přenosného rukavicového boxu napuštěného dusíkem. Zbylý roztok se nechal z povrchu vypařit.

## 2.4 Depozice na polykrystalické zlato

Nejdříve byly zkoumány molekuly v práškové formě. XPS spektrum prášku ftalokyaninu měďnatého (obrázek 2.5) se vyznačuje výrazným píkem dusíku a hlavně čtyřmi píky mědi, přičemž dva píky náležejí 2p orbitalu a zbývající tzv. satelitní píky jsou charakteristické pouze pro měď s oxidačním číslem II [7][8]. Obdobně je na tom i spektrum prášku [Cu(dbm)<sub>2</sub>] (obrázek 2.6), které, vzhledem k struktuře molekuly, neobsahuje píky dusíku. Avšak kromě dvou 2p píků mědi se zde vyskytují také čtyři satelitní píky. Píky

křemíku pochází ze silikonového lepidla použitého na polyimidové oboustranné pásce, na které je práškový vzorek uchycen. XPS spektrum práškového heminu je charakteristické píkem dusíku a především píky železa a chloru, které jsou, vzhledem k celkovému spektru molekuly, málo výrazné (obrázek 2.7).

Molekuly byly deponovány na povrch krystalického zlata (obrázek 2.8). Souhrn výsledků depozic na zlato je ukázán v tabulce 2.1.

Zlato	CuPc	Hemin	[Cu(dbm) <sub>2</sub> ]
Máčení	Slabý pík N	Slabý pík N	Píky Cu bez satelitů
Kapání	Píky Cu a N	Žádný pík	Žádný pík

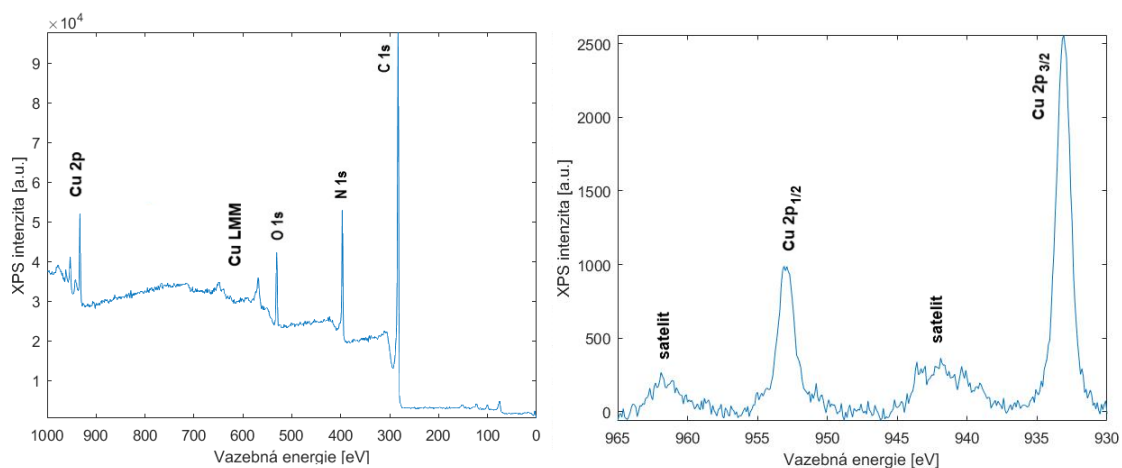
Tabulka 2.1: Shrnutí výsledků depozic molekul na povrch polykrystalického zlata.

V případě depozice kápnutím roztoku molekul v dusíkové atmosféře na povrch zlata byl úspěšně deponován pouze ftalokyanin měďnatý, kdy z naměřeného XPS spektra lze zřetelně rozeznat pík dusíku a lze rozpoznat oba 2p píky mědi (obrázek 2.9). Satelitní píky jsou ve spektru naznačeny, přesto nejde jejich výskyt potvrdit a tedy nelze s určitostí říci, zda má měď stále oxidační číslo II (a je tedy stále vázaná v molekule ftalokyaninu), nebo došlo k její redukci. Metodou AFM bylo zjištěno rovnoměrné pokrytí velké plochy vzorku shluky kuliček o průměru desítek nanometrů (obrázek 2.10). V některých oblastech se vyskytují i mnohem větší struktury (obrázek 2.11), vzniklé nedokonalým rozpuštěním CuPc v pyridinu a následným uchycením usazenin na zlatě.

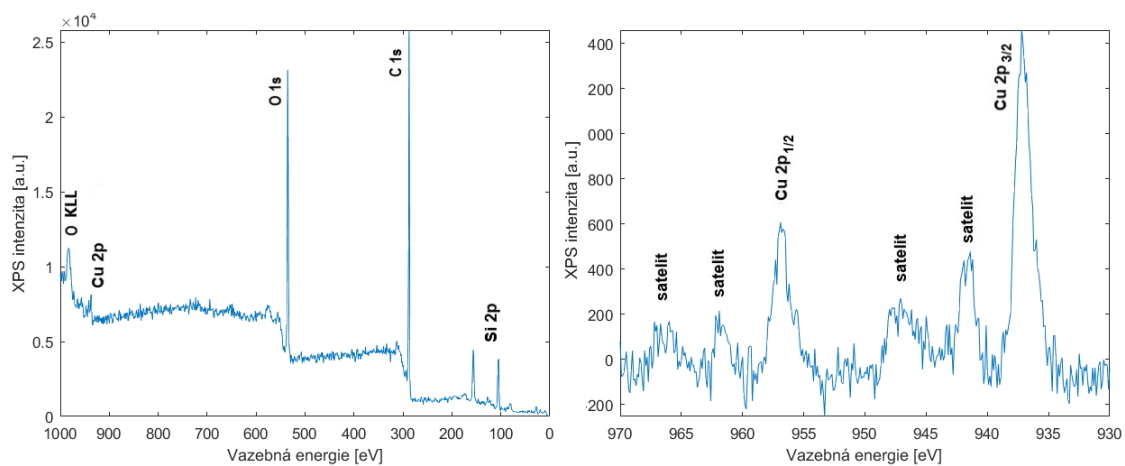
XPS spektrum po depozici CuPc na zlato metodou máčení nevykazuje žádný pík mědi a pouze slabý pík dusíku (obrázek 2.12). Snímky AFM (obrázek 2.13) a SEM (obrázek 2.14) ukazují, kromě přítomnosti velkých aglomerátů CuPc, na pokrytí části povrchu strukturami odlišnými od případu depozice CuPc kapáním. Nepřítomnost píků mědi a slabý pík dusíku naznačují, že se pravděpodobně jedná o použité rozpouštědlo pyridin, který ve své struktuře obsahuje atom dusíku. Adsorpce pyridinu na povrch zlata byla zkoumána a potvrzena různými skupinami, které adsorpci vysvětlují pomocí vazby mezi dusíkem pyridinu a zlatem [9][10].

Analýzou XPS spektra heminu po depozici máčením na povrch zlata nelze jednoznačně popřít přítomnost heminu. Nelze sice upozorovat píky železa nebo chloru, ale vzhledem k přítomnosti velmi slabému píku dusíku (obrázek 2.15) je možné, že množství železa (případně chloru) je pod detekovatelnou hranicí XPS (struktura heminu obsahuje osm atomů dusíku na atom železa a tedy XPS signál od železa je několikanásobně slabší než od dusíku). Malé množství nadeponovaných molekul naznačují měření AFM (obrázek 2.16) a SEM (obrázek 2.17), které ukazují na občasné pokrytí povrchu strukturami heminu o průměru desítek nanometrů, pouze v některých oblastech se nacházejí větší seskupení molekul. Tyto seskupení obsahují naopak velké struktury o průměru jednotek mikrometrů.

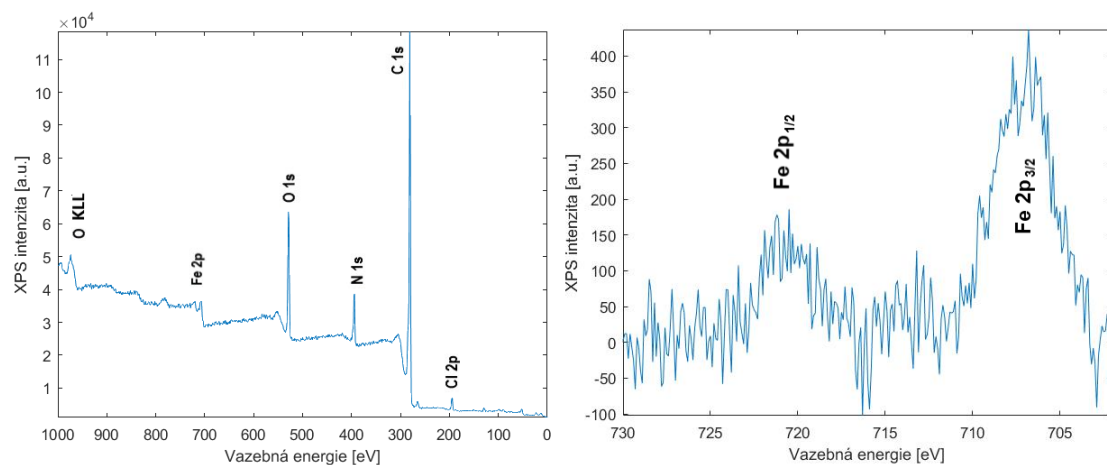
V případě depozice máčením [Cu(dbm)<sub>2</sub>] na zlato lze pomocí XPS naměřit znatelné píky mědi, ale bez příslušných satelitů (obrázek 2.18). V tomto případě došlo k redukci mědi, princip této redukce i v přítomnosti kyslíku není plně objasněn [11]. Pomocí AFM (obrázek 2.19) a SEM (obrázek 2.20) jsou pozorovány spíše amorfní struktury,



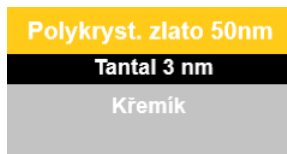
Obrázek 2.5: XPS spektrum CuPc a bližší pohled na oblast s píky mědi.



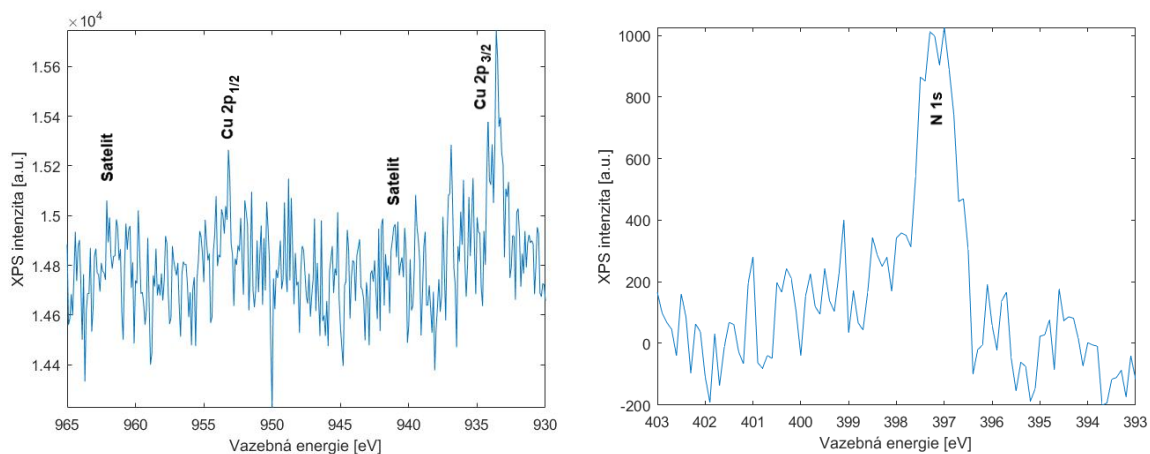
Obrázek 2.6: XPS spektrum  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  a bližší pohled na oblast s píky mědi.



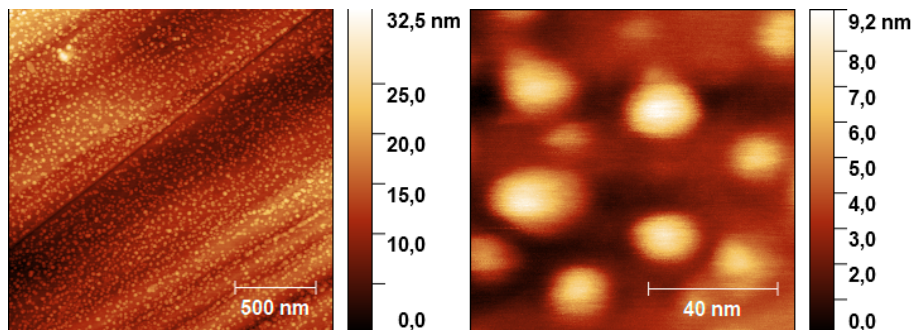
Obrázek 2.7: XPS spektrum heminu a bližší pohled na oba píky železa.



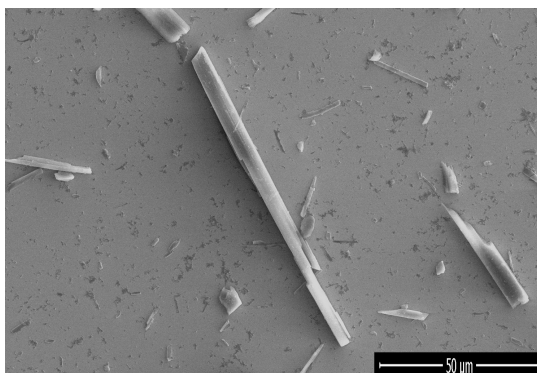
Obrázek 2.8: Schéma struktury vzorku, na kterém se nachází zlatý povrch.



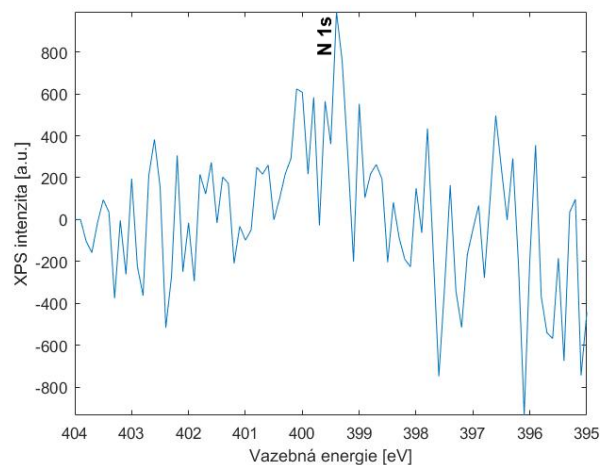
Obrázek 2.9: XPS spektrum píků mědi a dusíku molekuly CuPc po depozici na zlato metodou kapání.



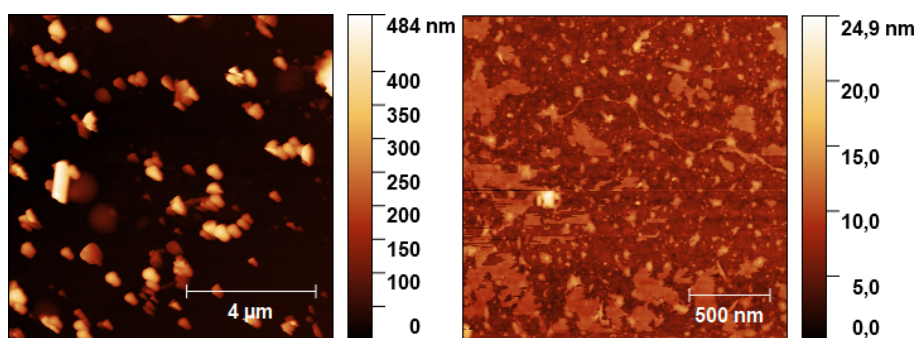
Obrázek 2.10: AFM snímek pokrytí zlata molekulami CuPc pomocí kapání v dusíkové atmosféře. Povrch zlata je z většiny rovnoměrně pokryt.



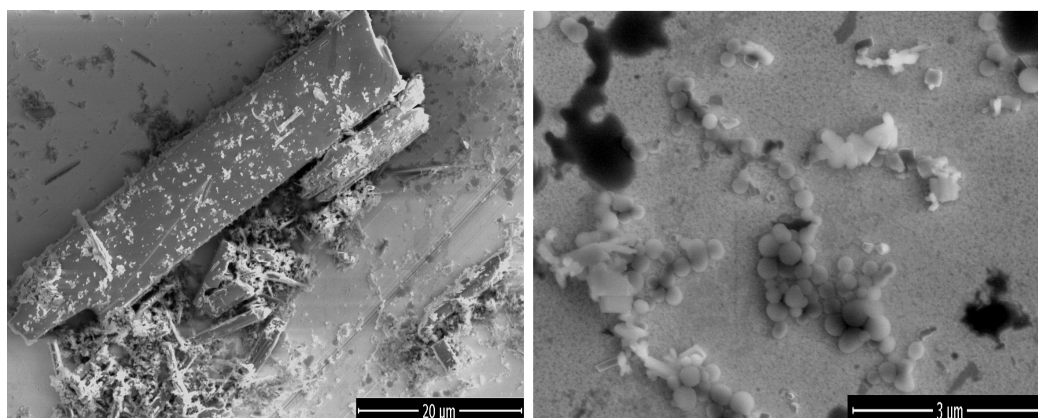
Obrázek 2.11: SEM snímek velkých aglomerátů CuPc na povrchu zlata.



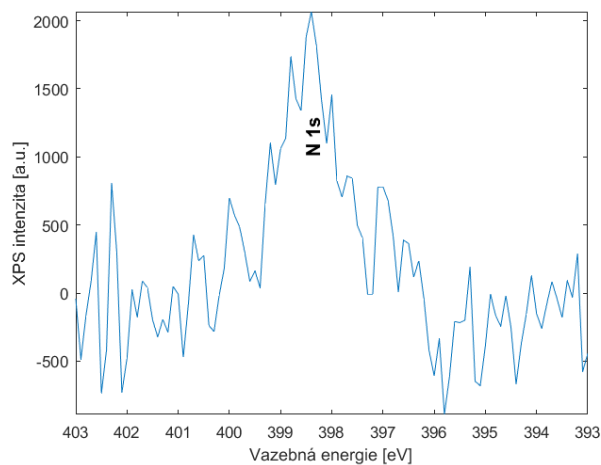
Obrázek 2.12: XPS spektrum píku dusíku po depozici CuPc máčením na povrch zlata.



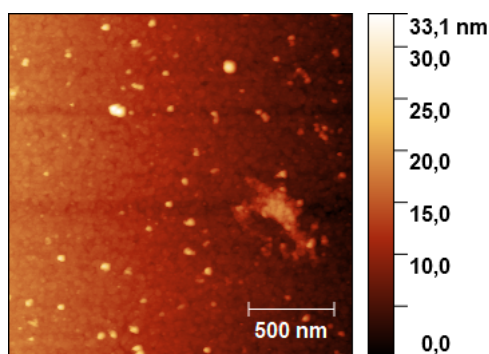
Obrázek 2.13: AFM snímek pokrytí zlata pomocí máčení vzorku v roztoku CuPc v pyridinu. Povrch zlata je z menší části pokryt uskupeními molekul jako na obrázku, jiné malé části povrchu jsou pokryty velkými agregáty CuPc.



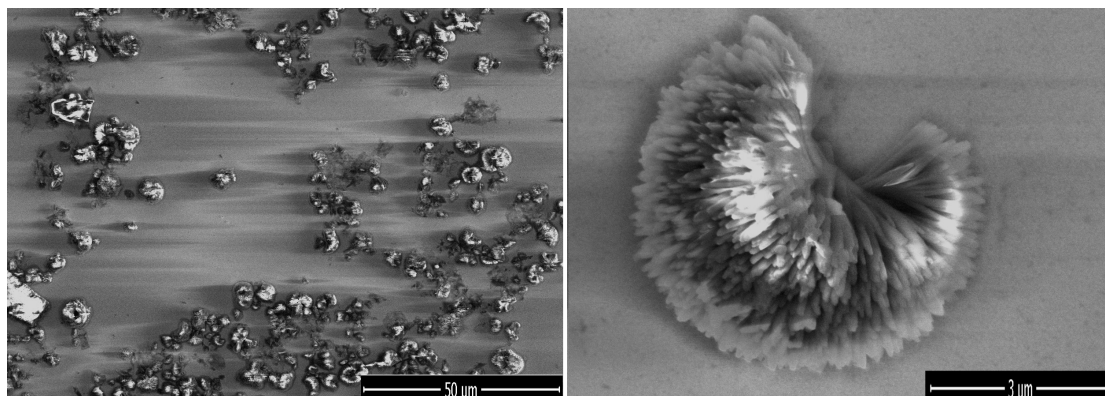
Obrázek 2.14: SEM snímek - Vlevo: Velké aglomeráty CuPc na povrchu zlata; Vpravo: Seskupení molekul pyridinu.



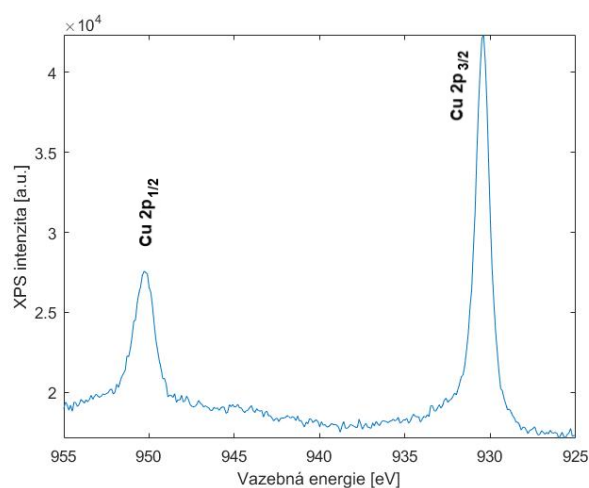
Obrázek 2.15: XPS spektrum píku dusíku po deposici heminu máčením na povrch zlata.



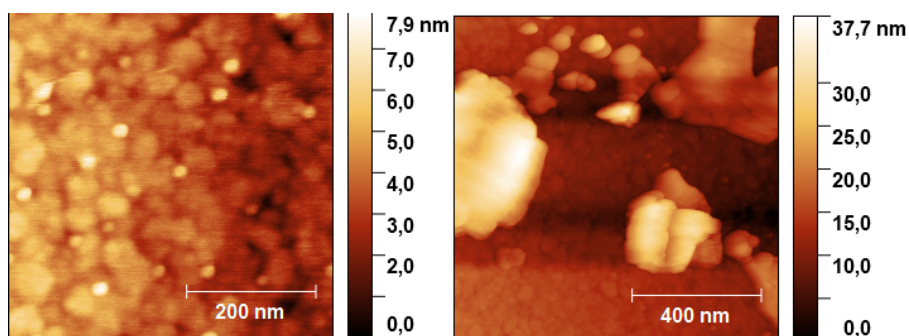
Obrázek 2.16: AFM snímek pokrytí zlata molekulami heminu pomocí máčení vzorku v roztoku. Hemin se sdružoval v menších uskupeních, významná část povrchu je jím nepokryta.



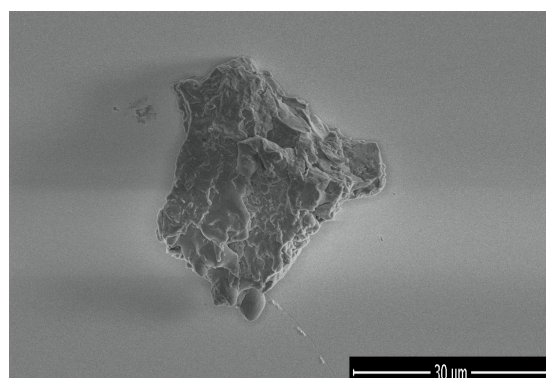
Obrázek 2.17: SEM snímek pozorovaných velkých struktur po deposici máčením heminu na zlato.



Obrázek 2.18: XPS spektrum píků mědi po depozici molekuly  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  na zlato metodou máčení v roztoku.



Obrázek 2.19: AFM snímek pokrytí zlata molekulami  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  pomocí máčení vzorku v roztoku. Molekuly mají tendenci se uspořádat ve větších uskupeních, které pokrývaly velkou část povrchu.



Obrázek 2.20: SEM snímek pozorovaných struktur po depozici máčením  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  na zlato.



kteře nejsou tvořeny  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$ , ale buďto čistou mědí nebo uhlovodíky obsahující měď s oxidačním číslem I, vzniklé po rozpadu molekuly  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$ .

Deponované molekuly na zlatě nebyly z technických důvodů podrobeny analýze EPR. Pro změření spekter na X-band spektrometru je důležité vytvořit stojaté vlnění uvnitř rezonanční dutiny, které je důležité pro maximální absorpci zářením vzorkem a také fázově citlivá detekce je na stojatém vlnění závislá (viz podkapitola 1.6). Elektrony ve zlatě jsou však rozkmitány elektrickou složkou záření a tím zpětně generují svoje vlastní, a vzhledem k počtu elektronů ve zlatém vzorku, znatelně silné záření. Výsledná interference znemožňuje dosažení stojatých vlnění, měření tak nelze provést. Pro změření EPR spektra se musí zvolit jiná metoda, než použití rezonanční dutiny. Tato potřeba je eliminována v případě vysokofrekvenčního EPR.

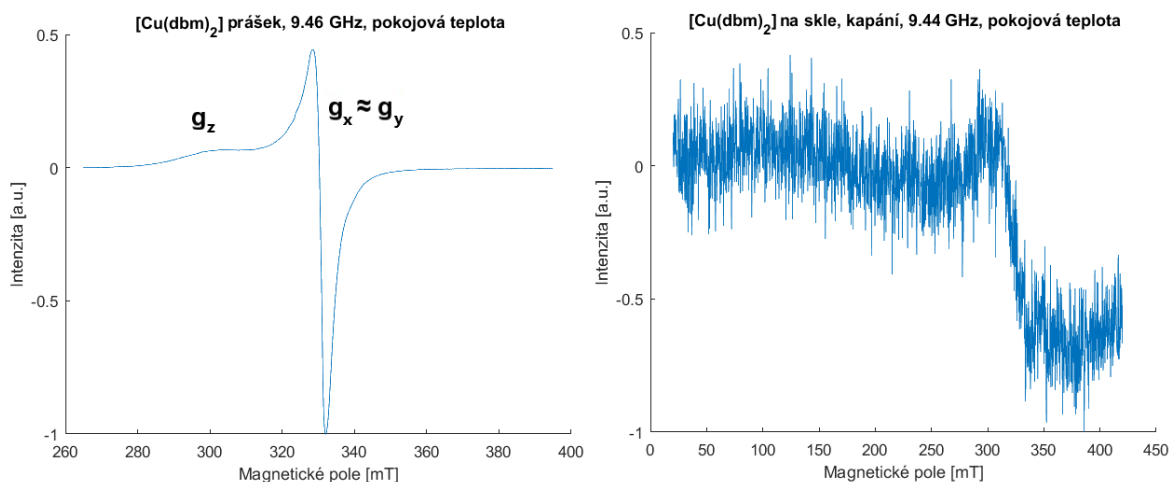
## 2.5 Depozice na sklo

Před a po depozicích na sklo byly molekuly podrobeny analýze EPR na X-band spektrometru vybaveném JEOL (JM-PE-3) rezistivním magnetem a Magnettech (MXH2) mikrovlnou Gunn diodou. Všechna spectra EPR byla zkoumána pomocí zásuvného modulu EasySpin programu MATLAB. Vzhledem k tomu, že se depozice povedla pouze v případě  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  deponovaného kapáním v dusíkovém prostředí jsou zkoumány pouze spektra této molekuly. Nejdříve bylo zkoumáno spektrum EPR držáku na vzorky, vyrobeného z polymléčné kyseliny (PLA), na který se zkoumané látky upevní oboustrannou lepicí páskou (obrázek 2.21). Spektrum držáku na vzorky i s lepicí páskou tvoří pouze šum a tedy není nutné uvažovat signál jeho při měření vzorků na něj upevněných.



Obrázek 2.21: Držák na vzorky vyrobený z PLA. Zkoumaný vzorek je na držák upevněn pomocí oboustranné lepicí pásky.

Zjištěné charakteristické hodnoty  $g$ -faktoru molekuly  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  jsou:  $g_x = 2,039$ ;  $g_y = 2,048$  a  $g_z = 2,254$ . Tyto hodnoty odpovídají naměřeným  $g$ -faktorům typickým pro molekuly obsahující měď s oxidačním číslem II. [12][13]. Po depozici lze pozorovat slabší EPR signál pocházející od molekuly (obrázek 2.22), ukazující na stálou přítomnost mědi s oxidačním číslem II a tedy molekula  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  se bez rozbití úspěšně, byť v menším množství, na povrch skla. Naměřené složky po depozici jsou  $g_x = 2,051$  a  $g_y = 2,059$ ,  $g_z$  nejde jednoznačně určit, naměřený signál příliš slabý a ovlivněný šumem. Posuny v hodnotách  $g$ -faktoru lze přisoudit jednak z většího vlivu šumu na celkový signál a tedy i obtížnějšímu určení složek  $g$ -faktoru, a také hromadění molekul na sebe a jejich částečné vzájemné interakci.



Obrázek 2.22: Spektrum EPR molekuly  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  před a po depozici na sklo kapací metodou.

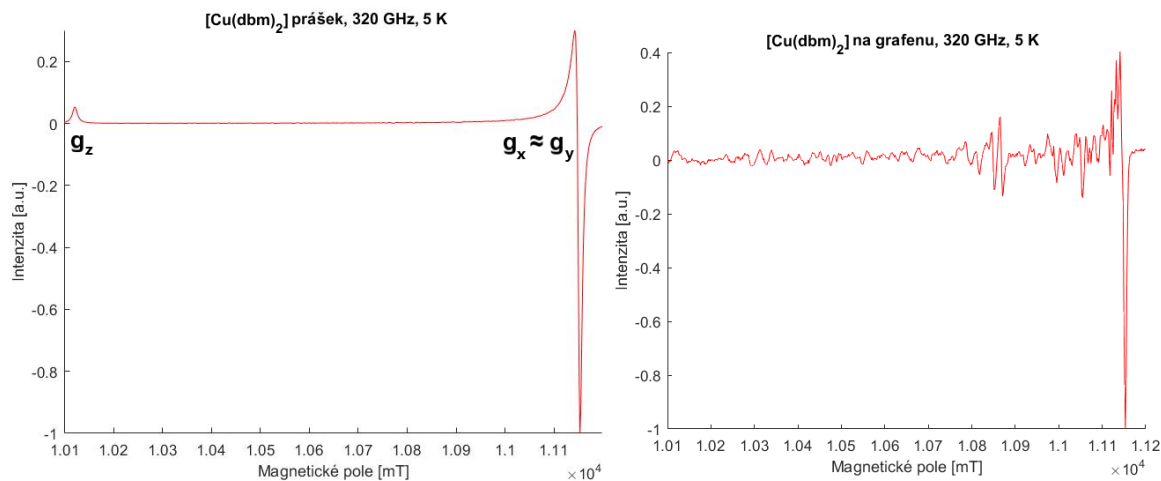
## 2.6 Vysokofrekvenční EPR $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$

Kromě depozic molekul a provedených měření z předchozích kapitol byla také provedena analýza spekter vysokofrekvenčního EPR molekuly  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  v práškové formě a po depozici na grafen. Všechna měření v této kapitole a samotná depozice byla provedena vedoucím bakalářské práce Ing. Jakubem Hrubým, uskutečněné ve Stuttgartské univerzitě na vysokofrekvenčním spektrometru EPR. Depozice na grafen byla provedena mokrou tzv. Langmuir-Schaefer metodou.

Pomocí simulací je určen  $g$ -faktor  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  prášku  $g_x \approx g_y = 2,049$  a  $g_z = 2,259$ . Po depozici na grafen se mírně změnila hodnota  $g_x$  a  $g_y$  na hodnotu 2,051, tento posuv může být způsoben hromaděním molekul  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  na povrchu grafenu. Zjištěné  $g$ -faktory odpovídají hodnotám z předchozí kapitoly a tedy i již zmíněným naměřeným hodnotám pro molekuly obsahující měď s oxidačním číslem II. Na obrázku 2.23 se nachází srovnání práškového spektra a spektra po depozici. Po depozici se zde vyskytují také nové píky mezi  $g_z$  a  $g_x \approx g_y$  píky. Tato "anomální" struktura souvisí s krystalovou orientací jednotlivých molekul  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$ . V případě prášku jsou orientace všech molekul čistě náhodné, pokud je ale některá orientace preferovaná větším množstvím molekul, může se to projevit dalším píkem v EPR spektru. Tento jev se nazývá monokrystalový efekt [14].

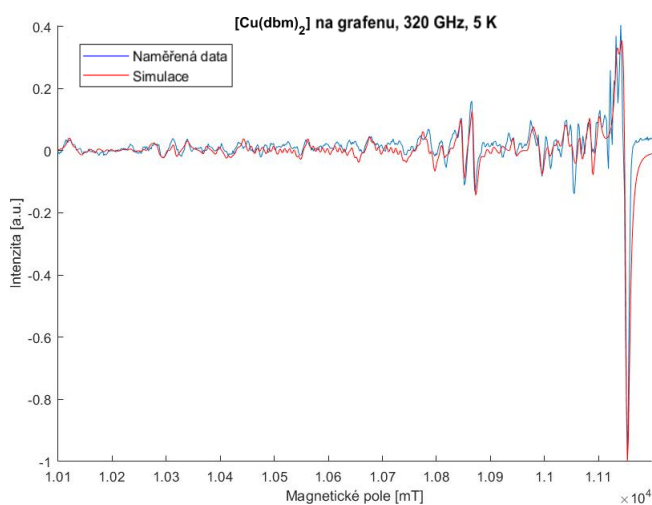
Krystalovou orientaci molekul vzhledem k vnějšímu magnetickému poli (obvykle působícím ve směru osy  $z$ ) lze popsat pomocí úhlů  $\Phi$  a  $\theta$ , přičemž  $\theta$  je úhel odklonu osy symetrie zkoumaného vzorku od směru vnějšího magnetického pole a úhel  $\Phi$  značí otočení roviny kolmé na osu symetrie. Úhel  $\theta$  hraje významější roli, jelikož jeho hodnota rozhoduje o poloze píky EPR, pocházejícího od daných molekul s touto orientací. Pro  $\theta = 0^\circ$  se pík nachází ve stejné poloze jako  $g_z$  pík a pro  $\theta = 90^\circ$  je pík v poloze  $g_x \approx g_y$  píku. Sečtením jednotlivých příspěvků od všech molekul přes úhel  $\theta$  se dostane, v případě náhodné krystalové orientace molekul, výsledně práškové spektrum EPR.

Za využití programu EasySpin byl vytvořen skript, jehož účelem je právě sečíst jed-



Obrázek 2.23: Porovnání spekter vysokofrekvenčního EPR  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  v práškové formě a deponovaném na grafenu. Nově vzniklé píky souvisí s monokrystalovým efektem.

notlivé příspěvky molekul všech přítomných krystalových orientací. Modifikací pravděpodobnosti jednotlivých krystalových orientací molekul se snažilo co nejvíce přiblížit naměřenému spektru. Porovnání výsledné simulace s naměřeným spektrem EPR je na obrázku 2.24. Přestože některé píky od určitých krystalových orientací mají větší intenzitu než ostatní, nelze z dat ze simulace určit konkrétní preferovanou orientaci či orientace. Použité modifikované pravděpodobnosti krystalových orientací se od sebe příliš neliší, ale i tak se liší od náhodné krystalové orientace molekul práškového spektra. Pro lepší určení preferovaných orientací by bylo třeba analyzovat více než jeden vzorek a tím se ujistit, že přítomné píky EPR od jednotlivých krystalových orientací souvisí s interakcí molekuly  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  s grafen a není to věc náhodného rozložení molekuly na povrchu. Přesto lze říci, že princip vzniku nových píků lze skutečně přisoudit monokrystalovému efektu.



Obrázek 2.24: Spektrum vysokofrekvenčního EPR  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  na grafenu se simulací sumy preferovaných krystalových orientací molekul  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$ .



# Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo pomocí vhodných metod deponovat molekuly ftalokyaninu měďnatého, bis(dibenzoylmethanu) měďnatého a heminu na zvolené povrchy skla a polykrystalického zlata. Následně interpretovat rozložení těchto molekul na površích, případně popsat změny jejich magnetických vlastností, vlivem interakce s povrchy.

V první části práce týkající se elektronové paramagnetické rezonance byl vysvětlen základní princip této metody a také důležité parametry související s paramagnetickými vlastnostmi látky.

Druhá část se zabývala nalezením vhodných rozpouštědel pro použité molekuly. Dimethylsulfoxid byl zvolen jako rozpouštědlo v případě heminu a  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$ , pro ftalokyanin měďnatý se z dostupných rozpouštědel ukázal za nejvhodnější pyridin. Depozice na povrchy skla a polykrystalického zlata byly provedeny metodou kápnutí roztoku molekul na daný substrát v inertní dusíkové atmosféře a metodou máčení vzorku v roztoku po dobu 24 hodin. Jednotlivé úspěšně depované vzorky byly zanalyzovány metodami AFM, SEM a XPS v případě zlatého povrchu (z technických důvodů nebyla provedena analýza EPR) a metodou EPR v případě skla. Ke konci byla molekula  $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$  deponovaná na grafenu zkoumána pomocí vysokofrekvenční EPR. Navíc byl vytvořen vhodný základ pro simulace, které by statisticky popsaly rozložení jednotlivých krystalových orientací molekul na povrchu.

Dalším plánem je pokračovat v tématu práce a, po uvedení do provozu vysokofrekvenčního EPR, změřit spektra vzorků deponovaných na polykrystalické zlato. Jak z výsledků vyplývá, mokré metody nejsou ideální volbou zejména pro depozice na sklo. Proto se později znovu provede také depozice molekul, tentokrát pomocí evaporace, a výsledky se srovnají s mokřými depozicemi.



# Literatura

- [1] WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. 2nd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2006. ISBN 978-0-471-75496-1.
- [2] RIEGER, P. H. *Electron Spin Resonance: Analysis and Interpretation*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2007. ISBN 978-0-85404-355-2.
- [3] GRIFFITHS., D. J. *Introduction to quantum mechanics*. 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2005. ISBN 978-013-1118-928.
- [4] BRUNDLE, C. R.; EVANS, C. A.; WILSON., S. *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Greenwich, CT: Manning, 1992. ISBN 978-0750691680.
- [5] ATAK, K. et al. Electronic Structure of Hemin in Solution Studied by Resonant X-ray Emission Spectroscopy and Electronic Structure Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2014, roč. 118, č. 33, s. 9938–9943. Dostupné z DOI: [10.1021/jp505129m](https://doi.org/10.1021/jp505129m).
- [6] GHANI, F.; KRISTEN, J.; RIEGLER, H.. Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2012, roč. 57, č. 2, s. 439–449. Dostupné z DOI: [10.1021/je2010215](https://doi.org/10.1021/je2010215).
- [7] BIESINGER, M. C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surface and Interface Analysis*. 2017, roč. 49, č. 13, s. 1325–1334. Dostupné z DOI: [10.1002/sia.6239](https://doi.org/10.1002/sia.6239).
- [8] RUPP, H.; ULRICH., W. X-ray photoelectron spectroscopy of copper(II), copper(I), and mixed valence systems. *Bioinorganic Chemistry*. 1976, roč. 6, č. 1, s. 45–59. Dostupné z DOI: [10.1016/S0006-3061\(00\)80049-6](https://doi.org/10.1016/S0006-3061(00)80049-6).
- [9] TADJEDDINE, A. et al. Adsorption of pyridine on gold, studied by difference frequency generation (DFG) using the CLIO-FEL. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1999, roč. 429, č. 1, s. 481–484. Dostupné z DOI: [10.1016/S0168-9002\(99\)00151-5](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00151-5).
- [10] BILIĆ, A.; REIMERS, J. R.; HUSH, N. S. Adsorption of Pyridine on the Gold(111) Surface: Implications for “Alligator Clips” for Molecular Wires. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002, roč. 106, č. 26, s. 6740–6747. Dostupné z DOI: [10.1021/jp020590i](https://doi.org/10.1021/jp020590i).
- [11] BARRECA, D. et al. How Does Cu-II Convert into Cu-I? An Unexpected Ring-Mediated Single-Electron Reduction. *Chemistry – A European Journal*. 2011, roč. 17, č. 39, s. 10864–10870. Dostupné z DOI: [10.1002/chem.201101551](https://doi.org/10.1002/chem.201101551).

- [12] LENZ, S.; BADER, K.; BAMBERGER, H.; SLAGEREN, J. van. Quantitative prediction of nuclear-spin-diffusion-limited coherence times of molecular quantum bits based on copper(ii). *Chem. Commun.* 2017, roč. 53, s. 4477–4480. Dostupné z DOI: [10.1039/C6CC07813C](https://doi.org/10.1039/C6CC07813C).
- [13] CICCULLO, F. et al. Thin film properties and stability of a potential molecular quantum bit based on copper(ii). *J. Mater. Chem. C.* 2018, roč. 6, s. 8028–8034. Dostupné z DOI: [10.1039/C8TC02610F](https://doi.org/10.1039/C8TC02610F).
- [14] VON ZELEWSKY, A.; FIERZ, H.. Electron spin resonance of copper bis(dibenzoylmethane). Superhyperfine anomalies. *Inorganic Chemistry.* 1971, roč. 10, č. 7, s. 1556–1557. Dostupné z DOI: [10.1021/ic50101a060](https://doi.org/10.1021/ic50101a060).



# Seznam zkratek

<b>AFM</b> .....	Mikroskopie atomárních sil
<b>[Cu(dbm)<sub>2</sub>]</b> ..	Bis(dibenzoylmethan) mědnatý
<b>CuPc</b> .....	Ftalocyanin mědnatý
<b>DMSO</b> .....	Dimethylsulfoxid
<b>EPR</b> .....	Elektronová paramagnetická rezonance
<b>PLA</b> .....	Polymléčná kyselina
<b>SEM</b> .....	Rastrovací elektronová mikroskopie
<b>XPS</b> .....	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie