

Auf dem Weg zu Graphan – ausgeprägte Fluoreszenz von polyhydriertem Graphen**

Ricarda A. Schäfer, Jan M. Englert, Peter Wehrfritz, Walter Bauer, Frank Hauke, Thomas Seyller und Andreas Hirsch*

Die Entdeckung von Graphen mit seinen beispiellosen physikalischen Eigenschaften liegt schon einige Zeit zurück,^[1] aber die Entwicklung von Funktionalisierungskonzepten zur chemischen Modifikation des aromatischen und daher unreaktiven Kohlenstoffnetzwerks befindet sich nach wie vor im Anfangsstadium.^[2–7] Neben der Steigerung der Löslichkeit liegt hier ein Hauptaugenmerk auf der Kombination der Grapheneigenschaften mit den Materialeigenschaften anderer Stoffklassen. Von fundamentaler Bedeutung sind aber auch die Erforschung der intrinsischen Reaktivität von Graphen und der Aufbau von funktionalen Graphenarchitekturen. In diesem Zusammenhang ist Graphan – ein vollständig hydriertes Graphengerüst – ein äußerst interessantes Syntheseziel. Theoretische Studien zu Graphan wurden 2007 von Sofo et al. veröffentlicht.^[8] Die Autoren zeigten, dass die beiden energetisch bevorzugten Graphankonfigurationen aus Cyclohexanringen in der Boot- und der Sesselkonfiguration bestehen (Abbildung 1), wobei die stabilere Sesselkonfiguration die CH-Staffelung komplett vermeidet. Diese Studien belegen ferner, dass Graphan als Isolator eine Bandlücke von 3.5 eV für die Sessel- und 3.7 eV für die Bootkonfiguration aufweist. Die ebenfalls publizierten Rechnungen für einen plausiblen Hydrierungsmechanismus^[9] sagen voraus, dass die Deformation, die durch die Wasserstoffaddition an die sp^2 -hybridisierten Gitteratome entsteht, zu einer Erhöhung der Reaktivität in der Nähe dieser neuen C_{sp}^2 -H-Zentren führt und somit eine „inselähnliche“ Hydrierung fördert. Anders als bei Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren können hier Additionsreaktionen von beiden Seiten der Kohlenstoffebene stattfinden, was zur Bildung von spannungsfreien Konfigurationen führt. Dies erklärt auch die hohe Reaktivität von

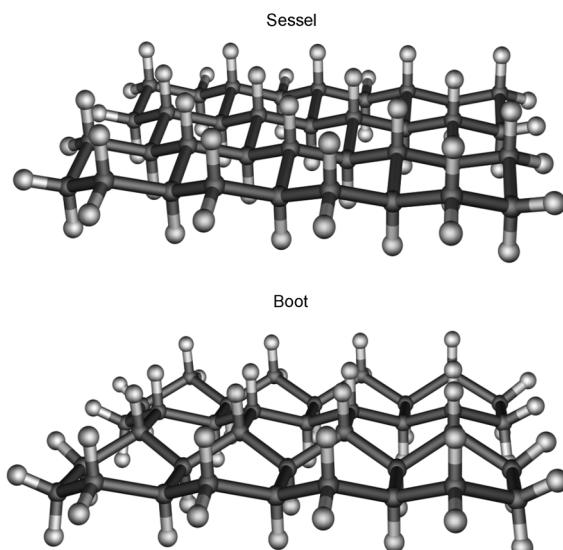


Abbildung 1. Sessel- und Bootkonformation von Graphan.

Graphen, die wir bereits bei Arylierungen und Alkylierungen beobachtet haben.^[2, 10]

Bisher wurde Graphen nicht mit nasschemischen Reaktionen, sondern mit physikalischen Methoden, z. B. mithilfe eines Wasserstoffplasmas,^[11, 12] hydriert.^[13–15] Dass eine chemische Modifizierung von Graphen im Allgemeinen möglich ist, haben wir kürzlich mit der chemischen Arylierung und Alkylierung von Graphen über Graphitinterkalationsverbindungen als aktivierte Startmaterialien gezeigt.^[2, 10] Bei diesen auf Arbeiten von Billups et al.^[16] basierenden Reaktionsrouten wird die chemische Funktionalisierung von einer effizienten Exfolierung und Individualisierung der Graphenschichten begleitet. Dass eine chemische Hydrierung auf nasschemischem Wege ebenfalls realisierbar ist, zeigen wir nun unter Verwendung einer Birch-Reaktionssequenz^[17] durch die Herstellung von polyhydriertem Graphen (phG). Die Birch-Reduktion ist eine Standardreaktion zur Hydrierung von poliaromatischen Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffallotropen.^[18–20] Die Effizienz der Birch-Reaktion als mögliche Funktionalisierungsroute zur Gewinnung von phG wurde mit einer Serie von Protonenquellen wie Methanol, Ethanol, Propan-2-ol, *tert*-Butylalkohol und Wasser in Kombination mit verschiedenen Alkalimetallen als Reduktionsmittel evaluiert. Wir haben herausgefunden, dass die höchste Hydrierungseffizienz mit Lithium und Wasser erzielt werden kann. Die resultierenden, polyhydrierten Produkte sind durch eine ausgeprägte, aber nicht vollständige H-Addition charakterisiert. Diese phGs zeigen eine starke Fluoreszenz, die

[*] R. A. Schäfer, J. M. Englert, Prof. Dr. W. Bauer, Dr. F. Hauke, Prof. Dr. A. Hirsch
Department Chemie und Pharmazie und Zentralinstitut für neue Materialien und Prozesstechnik (ZMP), Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: andreas.hirsch@chemie.uni-erlangen.de

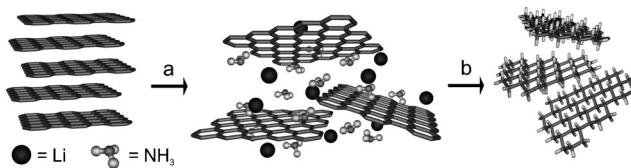
P. Wehrfritz, Prof. Dr. T. Seyller
Department Physik, Universität Erlangen-Nürnberg
Erwin-Rommel-Straße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 953, Projekt A1 „Synthetische Kohlenstoffallotropen“), dem Europäischen Forschungsrat (Fördernr. 246622 GRAPHENOCHEM), dem Interdisziplinären Zentrum für Molekulare Materialien und der Graduiertenschule Molecular Science für finanzielle Unterstützung sowie Christian Krechel (WW1, M. Göken) für die SEM-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206799> zu finden.

von den ungestörten π -konjugierten Regionen in den isolierten und elektronisch entkoppelten Kohlenstofflagern stammt.

Im ersten Reaktionsschritt wurde ein Äquivalent sphärischer Graphitflocken mit einer Lösung von fünf Äquivalenten Li-Metall in flüssigem Ammoniak bei -78°C zwei Stunden interkaliert (Schema 1). Nach der Zugabe von zehn



Schema 1. Nasschemische Birch-Hydrierung oder -Deuterierung von Graphen, das aus Graphit mit isotopenreinen Lösungsmitteln und Abfangreagentien erhalten wurde: a) NH_3/ND_3 , Li, 2 h; b) $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$.

Äquivalenten deionisierten Wassers wurde der Ammoniak während der Erwärmung auf Raumtemperatur abgedampft. Der zurückbleibende Feststoff wurde in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (1:1) suspendiert und anschließend in einem Scheidetrichter getrennt, mit Wasser gewaschen und durch einen Zellulosemembranfilter mit der Porengröße 200 nm abfiltriert. Überraschenderweise behielt die Alkalidlösung ihre reduzierende Aktivität nach der Zugabe von Wasser, wie die Beibehaltung der blauen Farbe zeigte. Außerdem wurde nur wenig Gasentwicklung vor der Entfernung des Ammoniaks beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass keine signifikante H_2 -Entwicklung zu diesem Zeitpunkt stattfand. Nach dem Trocknen des Produktes blieb die braungoldene Farbe erhalten, was wir als starken Hinweis auf die umfassende Wasserstoff-Funktionalisierung und Zerstörung der π -Konjugation werten.

Für die Hydrierungssequenz können zwei Reaktionsmechanismen in Betracht gezogen werden: Eine Möglichkeit wäre die Protonierung der negativ geladenen Graphenschichten. Ein solcher Prozess würde eine ausgeprägte Basizität oder Nukleophilie der Graphenidzwischenstufen voraussetzen. Da jedoch eine Delokalisierung der negativen Ladung zu erwarten ist, scheint diese Voraussetzung aber nicht erfüllt zu sein. Eine Alternative wäre ein Ein-Elektronen-Transferschritt von den Graphenidebenen zu den Wassermolekülen, wodurch H-Radikale gebildet werden. Die anschließenden radikalischen Rekombinationsreaktionen führen entweder zur Bildung von molekularem Wasserstoff oder zu einer Graphenhydrierung. Der erste Mechanismus scheint sinnvoller für kleine, aromatische Moleküle, bei denen die Ladung lokalisiert ist und Delokalisierung keine wichtige Rolle spielt. Im vorliegenden Fall bevorzugen wir den zweiten Mechanismus, der H-Radikale einschließt, die vermutlich reaktiv gegenüber neutralen und geladenen Graphitoberflächen sind.^[16,21] Analoge Mechanismen treffen auch für die Arylierung^[2] und Alkylierung^[10] von Graphenen mit Elektrophilen zu, über die wir kürzlich berichtet haben.

Diese Überlegungen geben eine Erklärung für die betrachtete Effizienz von Wasser gegenüber Alkohol-basierten

Protonenquellen, die häufig bei Birch-Reduktionen verwendet werden. Bei der Zugabe von Wasser wird bei -78°C der größte Anteil an H_2O sofort ausgefroren oder die Konzentration an freiem H_2O durch Bildung von Ammoniumhydroxid stark herabgesetzt. Nach Entfernung der externen Kühlung steigt die Temperatur zum Siedepunkt von Ammoniak. Als Folge wird Ammoniak aus dem Gleichgewicht Ammoniak/Wasser-Ammoniumhydroxid entfernt, und Wasser wird langsam freigesetzt. Dies sorgt für eine konstant niedrige lokale Wasserstoffkonzentration, die eine Hydrierung gegenüber einer Radikalrekombination begünstigt.

Die Massenspektrometer-gekoppelte thermogravimetrische (TG-)Analyse liefert wichtige Informationen über die Zusammensetzung der Hydrierungsprodukte. Aus diesem Grund wurden funktionalisiertes Material und Startmaterial unter einem konstanten Helium-Gasstrom auf 700°C erhitzt. Der Hauptmassenverlust fand zwischen 400 und 600°C statt, wo ein intensives Signal für molekularen Wasserstoff ($m/z = 2$) detektiert wurde (Abbildung 2). Außer $m/z = 2$ wurden auch Signale für $m/z = 17$ und 18 bei höheren Temperaturen

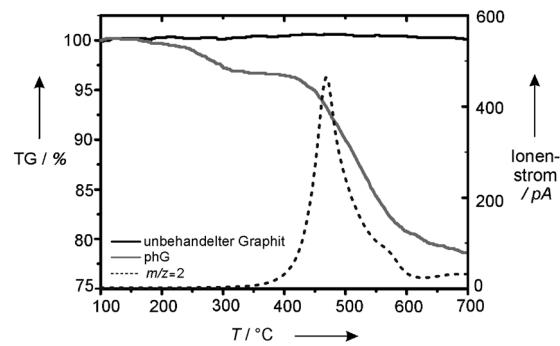


Abbildung 2. Thermogravimetrische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von polyhydriertem Graphen (phG); schwarz, grau: TG-Linie. Schwarz gestrichelt: Ionenstrom von H_2 ($m/z = 2$).

detektiert (siehe Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Diese lassen sich Hydroxid bzw. Wasser zuordnen, die bei der Zersetzung von eingeschlossenem LiOH zu LiO_2 gebildet werden. Keine anderen Kationen mit Ausnahme von atmosphärischen Gasen wurden ansonsten im Bereich $m/z = 10$ –300 gemessen. Dagegen wurde bei den mit $t\text{BuOH}$ hydrierten Proben eine signifikant niedrigere Intensität des Wasserstoffsignals beobachtet. Zum weiteren Beleg der Hydrierung haben wir, wie in den Hintergrundinformationen beschrieben, deuterierte Proben hergestellt. Zur Detektion des $m/z = 4$ -Signals für D_2 wurde das Material unter einem Stickstoffstrom anstelle von Helium erhitzt, da letzteres ebenfalls das Signal $m/z = 4$ ergeben würde. Bei der TG wurde diesmal ein zweistufiger Massenverlust beobachtet. Der erste Massenverlust zwischen 200 und 300°C kann den Massen $m/z = 18$, 19 und 20 zugeordnet werden, die durch die Defunktionalisierung von deuterierten Amin- ($-\text{NHD}$ oder $-\text{ND}_2$) oder Deuteroxygruppen ($-\text{OD}$) entstehen. Die zweite Stufe kann auf die Abspaltung von D_2 und geringen Mengen von HD , die als $m/z = 3$ und 4 detektiert werden, zurückge-

führt werden (siehe Abbildung S2 der Hintergrundinformationen).

Die Raman-Spektroskopie ist eine der bedeutendsten Techniken für die Analyse von kovalent funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren und Graphen. Die mit der Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ gemessenen Raman-Spektren der Pulverprobe unseres hoch funktionalisierten Materials zeigten zwei breite Banden zwischen 1000 und 3000 cm^{-1} , welche die D-, G- und 2D-Bandenregion überdecken. Anders als bei den Raman-Spektren von Graphen und funktionalisiertem Graphen sowie von Graphenoxid mit hoher Defektdichte sind bei unseren Untersuchungen keine Anzeichen für das Auftreten einer D- oder G-Bande vorhanden. Deshalb konnten keine Informationen über die Stapelordnung, die Defektdichte, den Dotierungsgrad, die Schichtenentkopplung oder die Spannung innerhalb dieser Systeme aus den Raman-Spektren abgeleitet werden (Abbildung 3).

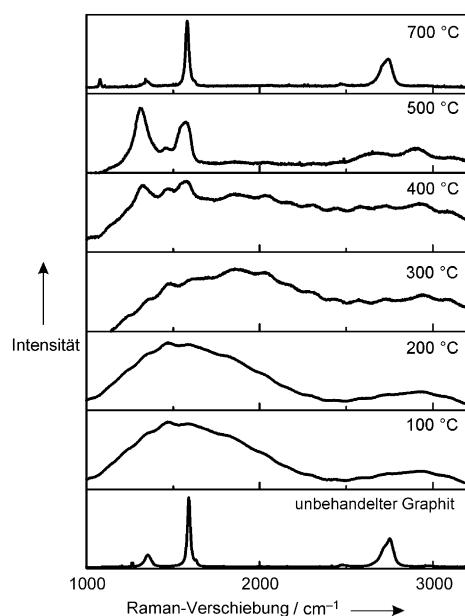


Abbildung 3. Raman-Mittelwertspektren von unbehandeltem Graphit (Startmaterial, unten), polyhydriertem Graphen bei unterschiedlichen Temperaturen und dem defunktionalisierten Material nach der TGA-Messung (oben).

Um die Kohlenstoffnatur des Reaktionsproduktes zu belegen, haben wir eine temperaturinduzierte Defunktionalisierung im Spektrometer durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Intensität der breiten Banden mit zunehmender Temperatur abnimmt und dass die D- und G-Banden bei Temperaturen $> 300^\circ\text{C}$ detektierbar sind. Das Mittelwertspektrum bei 500°C weist typische Raman-Charakteristika von hoch funktionalisiertem Graphen mit einem $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ -Verhältnis von ca. 1.1 auf. Diese Art von Spektrum mit einer verbreiterten 2D-Bande und einer D + G'-Bande wird für kohlenstoffhaltige Materialien mit einem durchschnittlichen Defektpunkt-abstand von unter 2 nm erwartet.^[22] Während der Erhitzung der Probe auf bis zu 700°C (TG-Messung) fand eine kom-

plette Defunktionalisierung bis zum Graphit statt, und das Spektrum des Startmaterials konnte wieder erhalten werden.

Die Hydrierung wurde des Weiteren mit Festkörper-CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektroskopie (CP = cross polarization magic angle spinning, MAS = Rotation um den magischen Winkel) verifiziert, die Signale bei 223.2, 177.4, 130.6, 85.6 und 44.3 ppm zeigte (siehe Abbildung S3 der Hintergrundinformationen). Das Signal bei 130 ppm kann den $^{13}\text{C}_{\text{sp}^2}$ -Atomen zugeordnet werden, während das intensive Signal im Hochfeld bei 44.3 ppm auf die neu gebildeten $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{H}$ -Zentren zurückgeführt werden kann.

Das Vorhandensein von C-H-Bindungen konnte ferner IR-spektroskopisch belegt werden, da sich in den Spektren die jeweilige C-H-Valenzschwingung als breite Bande bei 2852 cm^{-1} detektieren lässt (Abbildung 4). Bei den bereits

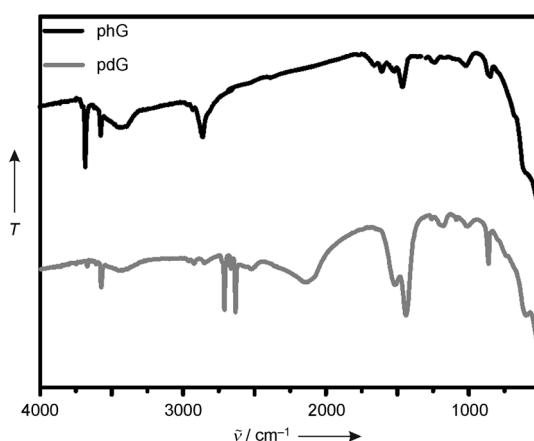


Abbildung 4. IR-Spektren von polyhydriertem (phG) und polydeuteriertem Graphen (pdG).

erwähnten deuterierten Proben ist diese Bande zu 2135 cm^{-1} hin verschoben, was charakteristisch für die entsprechenden C-D-Schwingungen ist. Diese Verschiebung kann durch den Isotopeneffekt erklärt werden und tritt auch für die Signale bei 3676 und 3566 cm^{-1} auf, die zu 2708 bzw. 2629 cm^{-1} (O-D- bzw. N-D-Schwingungen) verschoben werden. Diese scharfen Banden können auf Hydroxy- und Aminogruppen und ihre deuterierten Äquivalente zurückgeführt werden, die als Nebenprodukt während der Reaktion gebildet werden. In der Region zwischen 1500 bis 500 cm^{-1} , die charakteristisch für C-C-Schwingungen ist, werden solche Änderungen nicht beobachtet.

Weiterhin wurde das hydrierte Material mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Im Einklang mit der isolierenden Natur des Materials wurde eine starke Verschiebung der entsprechenden Kernniveaus beobachtet. Mit dem Ziel, die zugrundeliegende Probenaufladung zu verringern, wurde eine Elektronenflutkanone für die Kompensation verwendet. Das Übersichtsspektrum (siehe Abbildung S4 der Hintergrundinformationen) der Probe zeigt, dass sie aus 69.0% Kohlenstoff, 18.8% Sauerstoff, 11.7% Lithium und 0.5% Stickstoff besteht. Dabei muss beachtet werden, dass sich Wasserstoff nicht mithilfe von XPS detektieren lässt. Der Sauerstoff kann hauptsächlich auf die

Gegenwart von LiOH zurückgeführt werden. Der geringe Anteil an Stickstoff ist entweder kovalent gebunden oder gehört zu adsorbierten Ammoniakresten. Die C1s-Linie zeigt eine Schulter, die auf das Auftreten zweier unterschiedlich gebundener Kohlenstoffspezies schließen lässt. Weitere Aussagen über exakte Bindungsarten sind allerdings nicht möglich, da die restliche Aufladung zu einer Signalverbreiterung führt.

Das polyhydrierte Graphen wurde auch mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert. Aus dem topographischen Bild lassen sich Höhenprofile mit 1–2 nm (Abbildung 5b,c) extrahieren, die Monolagenstufen zugeordnet

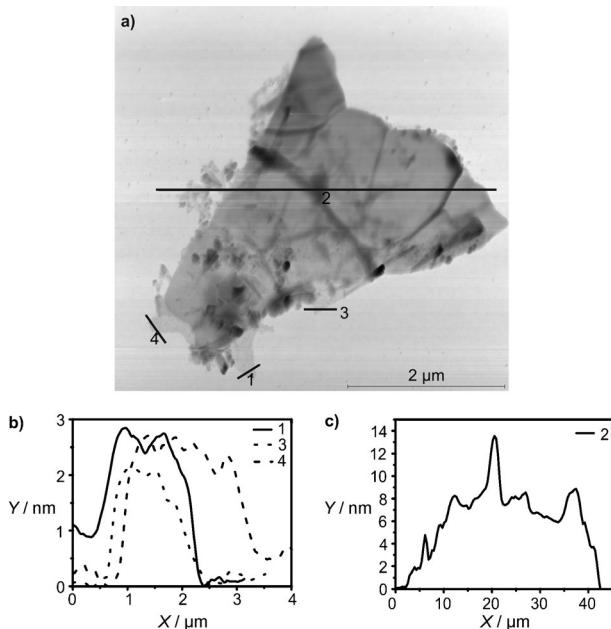


Abbildung 5. a) AFM-Bild von phG; b,c) Höhenprofile der Strecken 1–4 in (a).

werden können. Das Zentrum der Flocke zeigt eine Höhe von 1 bis 10 nm, was auf eine Reaggregation, eine unvollständige Exfolierung oder eine Faltung des funktionalisierten Materials zurückgeführt werden kann.

Die braungoldene Farbe und die beobachtete Fluoreszenz des phG lassen sich mit dem Auftreten einer Bandlücke und der Änderung der elektronischen Eigenschaften durch den hohen Funktionalisierungsgrad erklären. Bei Anregung des Feststoffes mit einer konventionellen UV-Lampe ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$) kann eine helle, gelbe Emission beobachtet werden (Abbildung 6c). Dies ermöglichte die praktische Charakterisierung mithilfe von Festkörperphotolumineszenz-Spektroskopie. Bei einer Anregung über 280 nm wurde eine breite Emission im sichtbaren Spektrum ausgehend von 450 bis 650 nm beobachtet (Abbildung 6a). Das breite Spektrum impliziert das Vorhandensein von einer Reihe von isolierten und zufällig großen Nanographendomänen, die alle unabhängig zur Fluoreszenzintensität beitragen.

Wir haben hier erstmals gezeigt, dass sich Graphen auf nasschemischem Weg mithilfe einer Birch-Reduktionssequenz zu polyhydriertem Graphen umsetzen lässt. Der

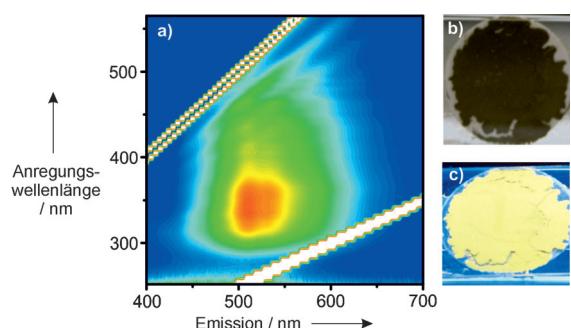


Abbildung 6. a) Emissions-/Anregungskarte von phG (mit zunehmender Intensität von Blau nach Rot); Aufnahmen von filtriertem phG b) vor und c) während der Anregung mit einer UV-Handlampe ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$).

Schlüsselpunkt dieser effizienten Hydrierung ist die Nutzung von Wasser als Wasserstoffquelle. Der Wasserstoff wird unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen sehr langsam freigesetzt, und es kommt so bevorzugt zur Hydrierung des Graphens und nicht zur Bildung von molekularem Wasserstoff. Diese Hydrierung geht mit einer sehr starken Fluoreszenz des Reaktionsproduktes einher. Das Phänomen zeigt, dass während der Hydrierung isolierte und elektronisch entkoppelte Domänen von π -konjugierten Regionen erhalten bleiben. Diese Studie liefert nicht nur fundamentale Einblicke in die Graphenchemie, sondern zeigt auch, dass Graphit als praktisches Ausgangsmaterial zur nasschemischen Herstellung von Graphenderivaten mit erstaunlichen optoelektronischen Eigenschaften genutzt werden kann. Zurzeit evaluieren wir, bis zu welchem Ausmaß die Materialeigenschaften durch systematische Variation der Reaktionsbedingungen gezielt eingestellt werden können, und untersuchen die grundlegende Natur der Photolumineszenz.

Eingegangen am 22. August 2012
Online veröffentlicht am 26. November 2012

Stichwörter: Fluoreszenz · Graphen · Graphen · Hydrierungen · Kohlenstoffallotrope

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [2] J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, E. Speicker, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 279–286.
- [3] Z. Sun, D. K. James, J. M. Tour, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2425–2432.
- [4] Z. Jin, T. P. McNicholas, C.-J. Shih, Q. H. Wang, G. L. C. Paulus, A. J. Hilmer, S. Shimizu, M. S. Strano, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3362–3370.
- [5] E. Belyarova, S. Sarkar, S. Niyogi, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *J. Phys. D* **2012**, *45*, 154009.
- [6] J. Malig, J. M. Englert, A. Hirsch, D. Guldi, *ECS Interface* **2011**, *20*, 53–56.
- [7] A. Hirsch, J. M. Englert, F. Hauke, *Acc. Chem. Res.* **2012**, DOI: 10.1021/ar300116q.
- [8] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 153401.

- [9] M. Z. S. Flores, P. A. S. Autreto, S. B. Legoas, D. S. Galvao, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 465704.
- [10] J. M. Englert, K. C. Knirsch, C. Dotzer, B. Butz, F. Hauke, E. Spiecker, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5025–5027.
- [11] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science* **2009**, *323*, 610–613.
- [12] R. Balog, B. Jørgensen, J. Wells, E. Lægsgaard, P. Hofmann, F. Besenbacher, L. Hornekær, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8744–8745.
- [13] S. Ryu, M. Y. Han, J. Maultzsch, T. F. Heinz, P. Kim, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4597–4602.
- [14] N. P. Guisinger, G. M. Rutter, J. N. Crain, P. N. First, J. A. Stroscio, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1462–1466.
- [15] Y. Wang, X. Xu, J. Lu, M. Lin, Q. Bao, B. Özyilmaz, K. P. Loh, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6146–6152.
- [16] S. Chakraborty, J. Chatopadhyay, W. Guo, W. E. Billups, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4570–4572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4486–4488.
- [17] A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1944**, 430–436.
- [18] Y. Vasil'ev, D. Wallis, M. Nuchter, B. Ondruschka, A. Lobach, T. Drewello, *Chem. Commun.* **2000**, 1233–1234.
- [19] S. Pekker, J. P. Salvetat, E. Jakab, J. M. Bonard, L. Forró, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7938–7943.
- [20] K. S. Subrahmanyam, P. Kumar, U. Maitra, A. Govindaraj, K. P. S. S. Hembram, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 2674–2677.
- [21] H. P. Boehm, *Carbon* **2012**, *50*, 3154–3157.
- [22] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3190–3196.