

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie životního prostředí



Bc. Markéta Kokošková

**BIPYRIDYLOVÉ KOMPLEXY Ru(II) JAKO SERS SPEKTRÁLNÍ
SONDY PRO STUDIUM MECHANISMU POVRCEM
MODIFIKOVANÝCH OPTICKÝCH PROCESŮ**

Bipyridine complexes of Ru(II) as SERS spectral probes of the
mechanisms of surface-enhanced optical processes

Diplomová práce

Školitel: Prof. RNDr. Blanka Vlčková, CSc.

Školitel-konzultant: Doc. RNDr. Marek Procházka, Dr.

Praha, 2011

Abstrakt

SE(R)RS (povrchem zesílený Ramanův rozptyl) spektra kationu bis(2,2'-bipyridyl)-(4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridyl)ruthenatého /Ru(bpy)₂(dcbpy)/ v systémech s nemodifikovanými a/nebo s chloridy modifikovanými Ag nanočásticemi (AgNČ) byla získána a porovnána s odpovídajícími spektry kationu tris(2,2'-bipyridyl)ruthenatého /Ru(bpy)₃/. Štěpení několika pásů a přítomnost nového pásu 1367 cm⁻¹ pozorované pouze v SE(R)RSu Ru(bpy)₂(dcbpy) v systému s chloridy nemodifikovanými agregáty AgNČ bylo přisouzeno chemisorpci komplexu na povrch AgNČ prostřednictvím dvou karboxylových skupin. Bylo zjištěno, že získané SE(R)RS excitační profily spektrálních pásů odpovídajících Ru-dcbpy jednotce chemisorbovaného komplexu dosahují maxima při excitaci 488 nm, zatímco profily dvou Ru-bpy jednotek ho dosahují při 458 nm. Srovnání profilů s elektronovým absorpčním spektrem volného Ru(bpy)₂(dcbpy) odhalilo, že chemisorpce komplexu zapříčiňuje posun pásu přenosu náboje přechodu Ru→(dcbpy) do červené oblasti. Pozorovaný pokles energie přenosu náboje přechodu Ru→(dcbpy) je vysvětlen nárůstem schopnosti dvou COO⁻ skupin čerpat elektrony vlivem jejich adsorpce na povrch AgNČ. Koncentrační hodnoty meze SERRS spektrální detekce obou komplexů v systémech s unifikovanou morfologií AgNČ byly porovnány při λ_{exc} = 441,6 nm. Pro chemisorbovaný Ru(bpy)₂(dcbpy) činí mez detekce 1·10⁻⁹ M a pro elektrostaticky vázaný Ru(bpy)₃ 1·10⁻¹² M. Hlavní podíl na zvýšení meze detekce Ru(bpy)₂(dcbpy) oproti Ru(bpy)₃ má větší tlumení molekulární rezonance (přibližně 500-násobné) způsobené jeho přímou adsorpcí na povrch AgNČ.

Klíčová slova: kation bis(2,2'-bipyridyl)-(4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridyl)ruthenatý, kation tris(2,2'-bipyridyl)ruthenatý, povrchem zesílený (rezonanční) Ramanův rozptyl /SER(R)RS/, SE(R)RS excitační profil, SE(R)RS spektrální mez detekce, fraktální agregáty stříbrných nanočástic.

Abstract

SERS and SERRS (surface enhanced /resonance/ Raman scattering) spectra of a dicationic Ru (II) bis(2,2'-bipyridine)(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) /Ru(bpy)₂(dcbpy)/ complex in systems with aggregates of unmodified and/or chloride-modified Ag nanoparticles (NPs) were obtained and compared to those of dicationic Ru (II) tris(2,2'-bipyridine) /Ru(bpy)₃/. The splitting of several bands and the appearance of a new band at 1367 cm⁻¹ observed solely in SERS and SERRS of Ru(bpy)₂(dcbpy) in the system with unmodified Ag NP aggregates was attributed to chemisorption of the complex onto Ag NP surface via two carboxylate groups. SERS/SERRS excitation profiles obtained for the spectral bands and attributed to the Ru-dcbpy unit of the chemisorbed Ru(bpy)₂(dcbpy)/ complex were found to maximize at 488 nm excitation, while those of the two Ru-bpy units peaked at 458 nm. Comparison of the profiles with the electronic absorption spectrum of free Ru(bpy)₂(dcbpy) has revealed that chemisorption of the complex causes a red-shift of the Ru→dcbpy charge transfer transition band. The observed decrease of the energy of the Ru→dcbpy charge transfer is explained by an increase of the electron-withdrawing ability of the two COO⁻ groups upon their chemisorption on AgNP surface. Concentration value of SERRS spectral detection limits of complexes in systems with unified morphologies of AgNPs were compared at $\lambda_{exc} = 441,6$ nm. Detection limit of chemisorbed Ru(bpy)₂(dcbpy) is $1 \cdot 10^{-9}$ M and that of electrostatically bonded Ru(bpy)₃ $1 \cdot 10^{-12}$ M. The main contribution to the increase in Ru(bpy)₂(dcbpy) detection limit in comparison with Ru(bpy)₃ detection limit belongs to the stronger molecular resonance damping (roughly 500 times) which is caused by the direct adsorption of this complex on AgNP surface.

Key words: Ru (II) bis(2,2'-bipyridine)(4,4'-dicarboxy-2, 2'-bipyridine), Ru (II) tris(2,2'-bipyridine), surface-enhanced (resonance) Raman scattering /SE(R)RS/, SE(R)RS excitation profile, SE(R)RS spectral detection limit, fractal aggregates of silver nanoparticles

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně, a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného, nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 11. 5. 2011

Markéta Kokošková

Poděkování

Chtěla bych poděkovat především své školitelce prof. RNDr. Blance Vlčkové, CSc. za odborné vedení této práce, vstřícnost a cenné rady, které mi vždy velmi ochotně poskytla. Velký dík patří i mému školiteli-konzultantovi doc. RNDr. Marku Procházkovi, Ph.D. za rady a pomoc zejména při měření SE(R)RS spekter a vynášení excitačních profilů.

Dále děkuji Mgr. Magdaleně Sládkové a RNDr. Ivě Šloufové, Ph.D. za ochotu kdykoli pomoci a za technické zázemí v laboratoři.

V neposlední řadě děkuji paní Jiřině Hromádkové za měření na transmisním elektronovém mikroskopu.

Obsah:

1 Úvod	8
2 Teoretická část	9
2.1 Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu	9
2.1.1 Mechanismy povrchového zesílení Ramanova rozptylu	10
2.1.2 Hydrosoly stříbrných nanočástic jako SE(R)RS aktivní povrchy	14
2.2 Polypyridylové komplexy Ru(II)	16
2.2.1 Ru(bpy) ₃	17
2.2.2 Ru(bpy) ₂ (dcbpy)	19
3 Cíl práce	21
4 Experimentální část	22
4.1 Použité chemikálie a chemické nádobí	22
4.1.1 Chemikálie	22
4.1.2 Chemické nádobí	22
4.2 Příprava systémů hydrosol AgNČ/Ru(II) komplex	23
4.2.1 Příprava hydrosolu AgNČ	23
4.2.2 Příprava SE(R)RS aktivních systémů	23
4.3 Příprava sítěk a vzorků pro transmisní elektronovou mikroskopii	25
4.3.1 Příprava sítěk	25
4.3.2 Příprava vzorků	25
4.4 Použité instrumentální metody	25
4.4.1 Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu a Ramanova spektroskopie	25
4.4.2 Absorpční spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti	26
4.4.3 Transmisní elektronová mikroskopie	26

4.5	Vyhodnocování spekter	27
4.5.1	Vyhodnocování SE(R)RS spekter pro vytvoření excitačních profilů	27
4.5.2	Vyhodnocování SE(R)RS spekter pro stanovení koncentračních hodnot mezi SE(R)RS spektrální detekce	27
4.5.3	Vyhodnocování RRS spekter	27
5	Výsledky a diskuse	28
5.1	Způsob adsorpce Ru(bpy) ₂ (dcbpy) na povrch AgNČ	28
5.2	SE(R)RS excitační profily Ru(bpy) ₂ (dcbpy)	35
5.2.1	SE(R)RS excitační profily vybraných pásů	43
5.2.2	SE(R)RS excitační profily dalších pásů	45
5.3	Meze SE(R)RS spektrální detekce Ru(II) komplexů	50
5.3.1	Meze SERRS a SERS spektrální detekce Ru(bpy) ₂ (dcbpy) v systému AgNČ/Ru(bpy) ₂ (dcbpy)	50
5.3.2	Unifikace morfologie souborů AgNČ pro určování mezí SERRS spektrální detekce Ru(II) komplexů	53
5.3.3	Meze SERRS spektrální detekce Ru(bpy) ₂ (dcbpy) a Ru(bpy) ₃ v systémech AgNČ/Ru(II) komplex/KClO ₄	53
5.4	Vliv způsobu adsorpce na možnosti SERRS spektrální detekce polypyridylových komplexů Ru(II) v systémech s fraktálními agregáty.....	58
6	Závěr	60
7	Seznam použité literatury	62
8	Seznam zkratk	65

1 Úvod

Polypyridylové komplexy dvojmocného ruthenia /Ru(II)/ jsou široce používány například jako senzitivátory v solárních článcích nebo jako různé luminiscenční sondy. V našem výzkumu jich využíváme jako sond pro studium mechanismu povrchem zesílených optických procesů.

Současný vývoj spektroskopie povrchem zesíleného (rezonančního) Ramanova rozptylu - SE(R)RS je ovlivňován řadou faktorů. Nejvýznamnějšími z nich jsou široké analytické využití, možnost detekce signálu z jedné či několika málo molekul, možnost sledování průběhu chemických reakcí na různých površích nebo dalších povrchem zesílených optických procesů (např. fotochemických).

V SERRSu přispívají k celkovému zesílení Ramanova rozptylu dva mechanismy: elektromagnetický mechanismus a mechanismus molekulární rezonance. Mechanismus molekulární rezonance je analogický mechanismu rezonančního Ramanova rozptylu, avšak faktor rezonančního zesílení volných chromoforových molekul není shodný s faktorem zesílení mechanismem molekulární rezonance v SERRSu adsorbovaných molekul. Důvodem je tlumení molekulární rezonance, způsobené přenosem energie z excitačních elektronových stavů adsorbovaných molekul do plasmonů kovových (např. Ag) nanočástic. Teoretické modely tohoto procesu jsou dobře rozpracovány pro molekuly adsorbované na izolované nanočástice stříbra. Systémy s izolovanými nanočásticemi však poskytují mnohem menší zesílení Ramanova rozptylu elektromagnetickým mechanismem než systémy interagujících nanočástic, v nichž po optické excitaci vznikají velmi silná prostorově lokalizovaná optická pole (tzv. „hot spots“).

Předkládaná práce se věnuje studiu rozdílného způsobu adsorpce strukturně analogických komplexů Ru(II) na povrch nanočástic stříbra a jeho vlivu na tlumení molekulární rezonance v SERRS spektrech těchto komplexů lokalizovaných v systémech agregovaných nanočástic s velmi silnými optickými poli, tzv. „hot spots“, konkrétně ve fraktálních agregátech.

2 Teoretická část

2.1 Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu

Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS spektroskopie) je vibračně - spektroskopická analytická metoda založená na efektu nazývaném povrchem zesílený Ramanův rozptyl (Surface-Enhanced Raman Scattering). SERS spektroskopie velmi dobře kombinuje selektivitu vibračně spektroskopických metod s vysokou citlivostí, a proto nachází uplatnění při studiu povrchové adsorpce, v oblasti katalýzy a strukturní analýzy luminiscenčních látek či biomolekul v koncentracích blízkým fyziologickým.

Poprvé byl SERS pozorován v roce 1974 Fleischmanem, který studoval Ramanova spektra pyridinu na zdrsňeném povrchu stříbrné elektrody [1]. Spektra vykazovala neobvykle vysoké intenzity, které Fleischman přisuzoval vyšší koncentraci molekul zachycených na zdrsňeném povrchu elektrody. Skutečnost, že pravým důvodem tak výrazného zesílení intenzity Ramanova signálu je efekt povrchem zesíleného Ramanova rozptylu, při kterém je faktor zesílení Ramanova rozptylu až 10^7 , však dokázal až van Duyne v roce 1977 [2].

Dalším studiem navrhovaných mechanismů povrchového zesílení a dosavadních experimentálních výsledků [3,4] bylo zjištěno, že zesílení intenzity Ramanova rozptylu vlivem povrchu je největší v případě adsorpce studované molekuly na povrch stříbra, zlata, mědi nebo alkalických kovů, jejichž povrchové nerovnosti jsou menší než použitá excitační vlnová délka [5,6]. V současné době se jako SERS aktivní povrchy používají například hydrosoly kovů, za studena nanášené filmy, ostrůvkové filmy, mezifázové filmy hydrosol kovu - adsorbát, stříbrné, zlaté či měděné elektrody nebo difrakční mřížky SERS aktivních kovů [2-4, 7-9].

2.1.1 Mechanismy povrchového zesílení Ramanova rozptylu

Intenzita I Ramanova rozptylu je dána vztahem:

$$I_{RS} \approx |\vec{P}|^2, \quad (2.1)$$

kde \vec{P} je indukovaný dipólový moment, který je roven součinu tenzoru polarizovatelnosti molekuly α a intenzity elektrického pole dopadajícího záření \vec{E}_0 , jak uvádí následující vztah:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}_0. \quad (2.2)$$

Existují tedy dva způsoby, jak zvýšit hodnotu I . Jednak zvýšením intenzity elektrického pole dopadajícího záření \vec{E}_0 v místě, kde se nachází molekula a dále zvýšením polarizovatelnosti molekuly α .

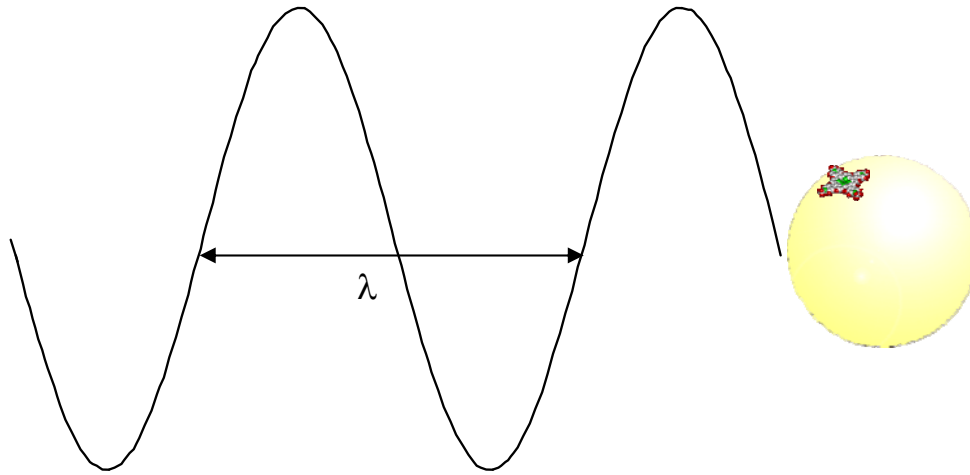
Faktor celkového zesílení povrchem zesíleného Ramanova rozptylu G je pak definován jako poměr intenzity SERS signálu I_{SERS} a signálu Ramanova rozptylu I_{RS} za stejného počtu rozptylujících molekul N :

$$G = \frac{I_{(SERS)N}}{I_{(RS)N}} \quad (2.3)$$

Skládá se z příspěvků dvou hlavních mechanismů povrchového zesílení Ramanova rozptylu - elektromagnetického a mechanismu molekulární rezonance.

Elektromagnetický mechanismus

Elektromagnetický (EM) mechanismus je základním mechanismem SERSu a působí pro všechny typy molekul. Faktor zesílení Ramanova rozptylu tímto mechanismem je v rozmezí $10^4 - 10^{11}$. Pro výklad působení EM mechanismu pro molekulu lokalizovanou na povrchu izolované nanočástice je skutečný, polyedrický tvar kovových nanočástic aproximován tvarem koule o poloměru $a \ll \lambda$ ($a = 3 - 100$ nm), kde λ je vlnová délka dopadajícího záření. Schématické znázornění je uvedeno na obr. 1.



Obr. 1 Schématické znázornění modelového systému plasmonická nanočástice - molekula.

Interakcí elektromagnetického záření o vhodné vlnové délce (splňující rezonanční podmínku $\lambda_{\text{exc}} \sim \lambda_{\text{res}}$) [4] s nanočásticí dobře vodivého kovu (Ag, Au) dochází k tomu, že vodivostní elektrony kovu začnou kmitat se stejnou frekvencí jakou má dopadající záření, čímž vzniká oscilující dipól. Excitace tohoto dipólu je označována též jako excitace dipolárního povrchového plasmonu. Velikost oscilujícího dipólu je určena dipólovým momentem

$$|\vec{P}| = a^3 \cdot g \cdot |\vec{E}_0|, \quad (2.4)$$

kde a je poloměr kovové nanočástice, \vec{E}_0 je intenzita elektrického pole dopadajícího záření a g představuje faktor zesílení dopadajícího záření, pro který platí vztah:

$$g = \frac{\varepsilon(\lambda_0) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\lambda_0) + 2\varepsilon_m}, \quad (2.5)$$

přičemž $\varepsilon(\lambda_0)$ je relativní komplexní permitivita (dielektrická funkce) kovu nanočástice závislá na vlnové délce dopadajícího záření λ_0 a ε_m je relativní permitivita (dielektrická konstanta) prostředí. Hodnotu $\varepsilon(\lambda_0)$ lze vypočítat podle následujících vztahů:

$$\varepsilon(\lambda_0) = N^2(\lambda_0) \quad (2.6)$$

$$N = n + ik \quad (2.7)$$

$$\varepsilon(\lambda_0) = n^2 - k^2 + i2nk, \quad (2.8)$$

kde $N(\lambda_0)$ je komplexní index lomu kovu závislý na vlnové délce dopadajícího záření, n je index lomu a k je index absorpce.

Oscilující dipól pak emituje záření, jehož intenzita je dána vztahem:

$$I = |\vec{P}|^2 . \quad (2.9)$$

Tento proces představuje rezonanční Mieův rozptyl, tj. elastický rozptyl záření kovovými nanočásticemi, jejichž poloměr je menší než vlnová délka excitujícího záření.

Vztah pro faktor celkového zesílení EM mechanismem (2.3) lze upravit jako:

$$G_{EM} = \frac{I_{(SERS)N}}{I_{(RS)N}} = k \cdot g^2 \cdot g'^2 , \quad (2.10)$$

kde k je konstanta, g je faktor zesílení dopadajícího záření a g' je faktor zesílení molekulou rozptýleného záření, pro který platí:

$$g' = \frac{\varepsilon(\lambda_s) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\lambda_s) + 2\varepsilon_m} , \quad (2.11)$$

kde λ_s je vlnová délka záření rozptýleného molekulou. Maximálního zesílení lze dosáhnout při splnění rezonanční podmínky, při které je faktor zesílení g (resp. g') nejvyšší, tedy když:

$$\varepsilon(\lambda) \rightarrow -2\varepsilon_m , \quad (2.12)$$

což nastává v případě, když reálná složka relativní permitivity kovu nanočástice $\varepsilon(\lambda)_{\text{Re}} = -2\varepsilon_m$ a pro její imaginární složku $\varepsilon(\lambda)_{\text{Im}}$ odpovídající míře tlumení rezonance platí $\varepsilon(\lambda)_{\text{Im}} \rightarrow 0$.

Míra zesílení závisí tudíž i na typu kovu, protože rezonanční podmínka je pro různé kovy splněna při různé excitační vlnové délce. Nejvíce používané kovy pro účely SERS spektroskopie Ag a Au splňují rezonanční podmínku v oblasti viditelného záření, což je výhodné z hlediska dostupnosti laserů, jako excitačních zdrojů.

Mechanismus molekulární rezonance

Tento typ mechanismu je molekulárně specifický a tedy závislý na struktuře studované molekuly. Uplatňuje se v případě, je-li excitační vlnová délka vhodná nejen pro excitaci dipolárního povrchového plasmonu, ale i pro excitaci dovoleného elektronového přechodu v adsorbované molekule.

V literatuře se setkáváme se dvěma typy příspěvků mechanismem molekulární rezonance v závislosti na tom, zda je studovaná molekula chromoforem či nikoli.

▪ Chromoforové molekuly: Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERRS)

Působení mechanismu molekulární rezonance je uvažováno v případě, kdy je k excitaci SERRSu použita vlnová délka, při níž pro volnou molekulu dochází k RRS (a molekula je tedy chromoforem při této λ_{exc}). Avšak zatímco při rezonančním Ramanově rozptylu volné molekuly (tj. bez přítomnosti SERS aktivního povrchu) je rezonanční podmínka zřejmá z elektronového absorpčního spektra molekuly, v případě SERRSu je komplikována interakcí molekuly s povrchem nanočástic, protože tak dochází k porušení elektronových energetických hladin v molekule. Výsledná rezonanční podmínka pro molekulu se z absorpčního spektra stanovuje obtížně kvůli překryvu pásu molekuly pásem plasmonové extinkce souboru kovových nanočástic. Pro spolehlivé zjištění příspěvku molekulární rezonance je tedy třeba změřit SERRS/SERS spektra za použití různých excitačních vlnových délek a vynést excitační profily pásů molekuly (závislost relativní intenzity pásů na použité excitační vlnové délce).

▪ Nechromoforové molekuly: Chemický mechanismus SERSu

Nechromoforové molekuly ve volném stavu nevykazují při dané λ_{exc} RRS. Proto, aby mohl působit mechanismus molekulární rezonance, musí být tyto molekuly k povrchu nanočástic chemisorbovány, za vzniku povrchového komplexu kov-adsorbát, přičemž λ_{exc} musí splňovat rezonanční podmínku pro excitaci CT přechodu nově vzniklého povrchového komplexu. Tento typ příspěvku molekulární rezonance se pak označuje jako chemický mechanismus SERSu.

Faktor zesílení mechanismem molekulární rezonance je $10^2 - 10^3$.

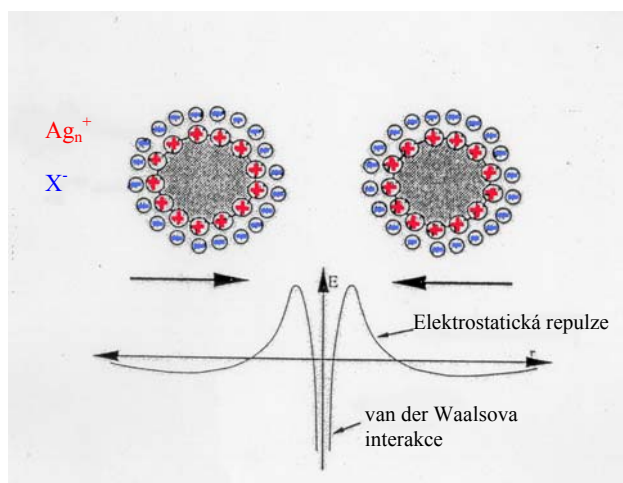
V kapitole 2.1.1 byla použita literatura uvedená v citacích [10-12].

2.1.2 Hydrosoly stříbrných nanočástic jako SE(R)RS aktivní povrchy

SERS aktivita tohoto typu povrchu byla poprvé zmíněna v roce 1978 v souvislosti s teorií elektromagnetického mechanismu SERSu Moskovitsem [4] a v tom samém roce i experimentálně prokázána Creightonem *et al* [13].

V současnosti se jedná o jeden z nejvíce používaných povrchů pro SERS spektroskopii především z důvodu vhodných dielektrických vlastností stříbra. Dalšími výhodami jejich použití je například poměrně snadná příprava, stabilita (až několik měsíců) nebo snadná instrumentace (použití klasických kyvet pro Ramanovu spektroskopii).

Hydrosol stříbrných nanočástic je připravován zejména chemicky redukcí dusičnanu stříbrného. Na způsobu přípravy závisí jeho chemické vlastnosti jako například povrchový potenciál, koncentrace nebo oxidační stav adsorpčních míst na povrchu částic,

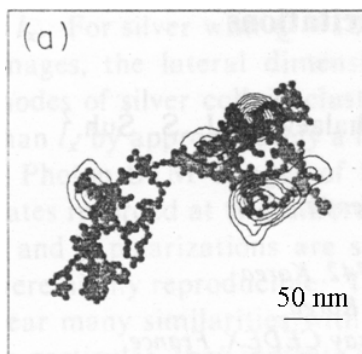


Obr. 2 Schematické znázornění izolace nanočástic.

Schematické znázornění je uvedeno na obrázku 2. Hodnoty povrchového potenciálu hydrosolu se pohybují v rozmezí hodnot od -0,9 do -0,1 V. Stárnutím hydrosolu se hodnota potenciálu zvyšuje [14]. Chemisorpce adsorbátů na povrch nanočástic je připisována přítomnosti Ag_n⁺ (n > 1) klastrů. V případě modifikace morfologie nanočástic pomocí chloridových iontů jakožto agregačního činidla byla zjištěna i přítomnost adsorpčních míst Ag⁰ [15].

Největší SE(R)RS zesílení poskytují právě hydrosoly s agregovanými nanočásticemi [1,13,16]. Agregace může být vyvolána buď prostřednictvím agregačního činidla, nebo adsorpcí vlastní molekuly [17,18]. Rezonanční podmínka excitace dipolárního povrchového plasmonu je pro systémy interagujících nanočástic (agregáty)

vlivem změny plasmonové extinkce splněna při vyšších excitačních vlnových délkách než pro hydrosolu s izolovanými nanočásticemi (~ 390 nm). V systémech s agregovanými

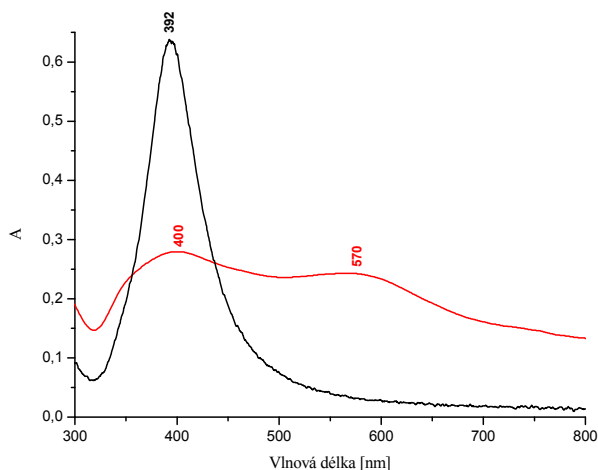


Obr. 3 Grafické znázornění lokalizace tzv. „hot spots“ ve fraktálních agregátech.

nanočásticemi dochází ke vzájemné interakci dipolárních excitací prostřednictvím interakce dipól-dipól za vzniku nových dipolárních excitací [19]. V některých souborech interagujících stříbrných nanočástic dochází k prostorové lokalizaci excitovaných silných optických polí do míst nanometrových rozměrů označovaných jako „hot spots“. Jedná se o místa největšího zesílení EM mechanismem, kdy faktor zesílení dosahuje hodnot až 10^{11} . Přítomnost „hot spots“ byla prokázána ve fraktálních agregátech, dimerech a velmi malých agregátech stříbrných nanočástic [20,21] Jejich

lokalizace ve fraktálních agregátech je znázorněna na obr. 3.

Vlivem agregace nanočástic dochází ke změně průběhu extinkčního spektra povrchových plasmonů nanočástic v hydrosolu (SPE spektra). Pomocí modelu lineárního agregátu bylo zjištěno, že se degenerovaný excitovaný stav souboru N izolovaných identických kulových částic vlivem dipól-dipól interakce rozštěpí na N excitovaných stavů.



Obr. 4 UV/VIS spektra hydrosolu AgNČ.
 — Izolované nanočástice. — Fraktální agregáty nanočástic.

Vzájemná orientace dipolových momentů jednotlivých koulí (model pro izolované nanočástice) má za následek rozštěpení původního pásu plasmonové extinkce na dva. Maximum prvního pásu je velmi blízké maximu původního pásu izolované částice (~ 390 nm) zatímco maximum druhého pásu je posunuto směrem do červené spektrální oblasti, jak je znázorněno na obr. 4. Se zvyšováním počtu částic v malém agregátu se tyto pásy posouvají dále od

původního pásu izolované koule [22].

V oblasti studia morfologie nanočástic byla velká pozornost věnována fraktálním agregátům, kterými se rozumí soubor více než 100 nanočástic s necelistvou hodnotou fraktální (Hausdorfovy) dimenze. Problematiku fraktálních agregátů stříbrných nanočástic řešila řada autorů. Fraktální charakter těchto agregátů byl prokázán určením jejich fraktální

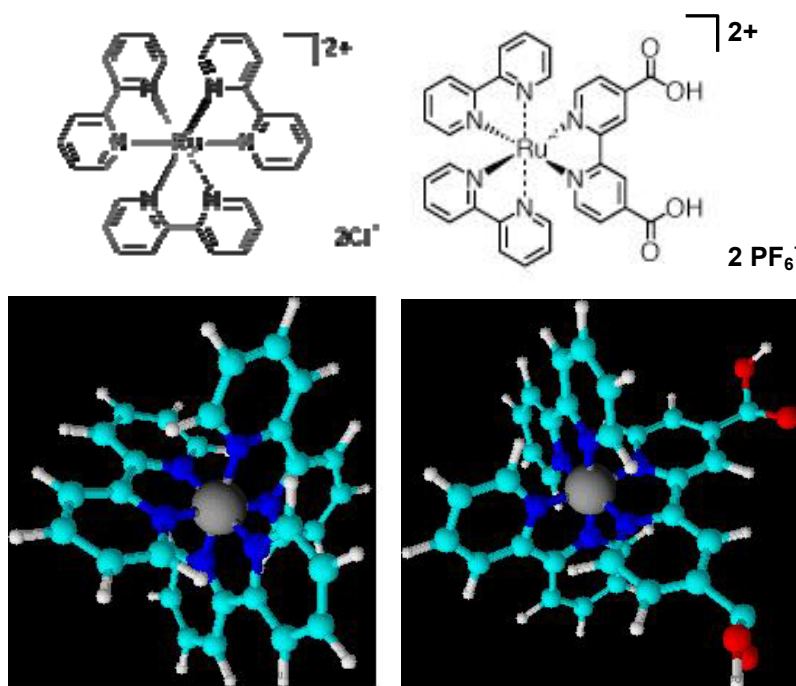
dimenze [23-26]. TEM spektry a teoretickým výpočtem SPE spekter fraktálních agregátů se zabýval Markel *et al* [27]. Teorie optických responsí fraktálních agregátů, tedy závislosti zesílení intenzity záření na λ_{exc} byla vypracována Stockmanem *et al* [28]. Prokázána byla nezávislost optické response na počtu částic v agregátu.

2.2 Polypyridylové komplexy Ru(II)

Polypyridylové komplexy Ru(II) jsou využívány především jako senzitivátory v solárních článcích a jako luminiscenční sondy pro různé typy mikroprostředí [29]. Kritériem pro výběr Ru(II) komplexů pro účely této práce byla jejich podobná struktura lišící se postranní funkční skupinou, díky které by byl zaručen rozdílný způsob adsorpce na povrch stříbrných nanočástic.

Vybrán byl, vibračně spektroskopickými metodami často studovaný, kation tris(2,2'-bipyridyl)ruthenatý, v této práci označovaný jako Ru(bpy)₃, který je spolu se svými deriváty široce používán zejména ve fotochemii či elektrochemii. Jako druhý chromofor byl vybrán kation bis(2,2'-bipyridyl)-(4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridyl)ruthenatý známý také pod komerčním označením Ru-455, který nachází uplatnění například v solárních článcích. V této práci je označovaný jako Ru(bpy)₂(dcbpy).

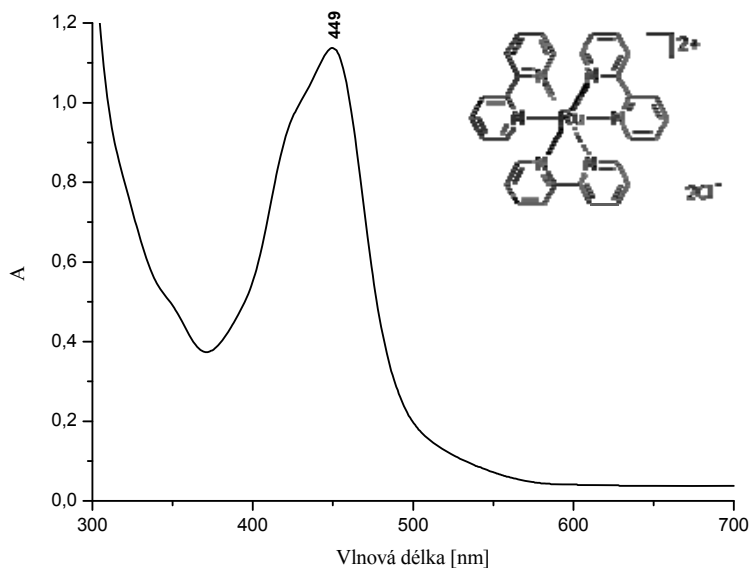
Na obrázku 5 jsou uvedeny strukturní a prostorové vzorce vybraných komplexů Ru(II). Jejich elektronová absorpční spektra jsou uvedena na obrázcích 6 a 7.



Obr. 5 Strukturní a prostorové vzorce Ru(bpy)₃ (vlevo) a Ru(bpy)₂(dcbpy) (vpravo).

2.2.1 Ru(bpy)₃

Významnou studií Ru(bpy)₃ z hlediska vibračního přiřazení je experimentálně-teoretická práce Mallicka *et al* [30]. Změřena byla spektra rezonančního Ramanova



Obr. 6 Elektronové absorpční spektrum Ru(bpy)₃.

rozptylu a infračervená spektra jednak Ru(bpy)₃, ale také jeho tří deutérovaných analogů a následně byla provedena analýza normálních souřadnic. Výstupem bylo rozdělení fundamentálních pásů na A₁ nebo B₂ módy, přičemž každému módu bylo přiřazeno procentuální zastoupení jeho jednotlivých komponent (vibrací)

vytvořené na základě distribuce potenciální energie.

Experimenty s Ru(bpy)₃ a 2,2'-bipyridylem (bpy) jakožto testovacími adsorbáty pro hydrosoly stříbrných nanočástic, byla pozorována nápadná podoba SERS spektra bpy při excitační vlnové délce 514,5 nm se SERRS a zároveň i s RR spektry Ru(bpy)₃ změřenými na excitační vlnové délce 457,9 nm [31,32]. V těchto spektrech byly pozorovány naprosto identické fundamentální pásy (cca 300 - 1650 cm⁻¹), overtóny i kombinační pásy (cca 1650 - 3200 cm⁻¹) s prakticky shodnými relativními intenzitami [32]. Ve stejné studii byla dále věnována pozornost SE(R)RS excitačním profilů obou látek. Bylo zjištěno, že se v průběhu profilů 9 z 10 fundamentálních pásů obou látek uplatňuje mechanismus molekulární rezonance, avšak s jinou rezonanční podmínkou. V případě přenosu náboje přechodu Ru→(bpy) splňují tuto podmínku vlnové délky blízké 453 nm a v případě Ag→(bpy) pak vlnové délky kolem 540 nm. Dále bylo zjištěno, že na povrchu AgNČ podléhají během tohoto elektronového přechodu obě látky analogickým geometrickým změnám vyvolaným přenosem náboje z Ru(II), popř. Ag(I), do π* LUMO orbitalu bpy.

Dines *et al* [33] se ve své práci mimo jiné zabývá SERRS spektrální mezí detekce Ru(bpy)₃ adsorbovaného na povrch AgNČ, kterou za použití excitační vlnové délky 488 nm stanovil jako 2,9·10⁻¹² M. Takto nízká mez detekce je dána téměř úplným

zhášením luminiscence, jejíž náznak je patrný pouze v oblasti overtonů. Zajímavé bylo zjištění, že ačkoli obecně platí lineární závislost mezi intenzitou Ramanova rozptylu a koncentrací studované látky, v případě naředění roztoku Ru(bpy)₃ o 4 - 5 řádů, byl pokles poměru signálu k šumu dán faktorem pouze 10 - 20, což naznačuje, že adsorpce molekuly na povrch AgNČ je řízena Langmuirovou absorpční izotermou. Vzhledem k tomu, že ve spektrech nebyly přítomny žádné pásy, které by naznačovaly chemisorpci Ru(bpy)₃ na povrch AgNČ, byl tak prokázán elektrostatický způsob adsorpce.

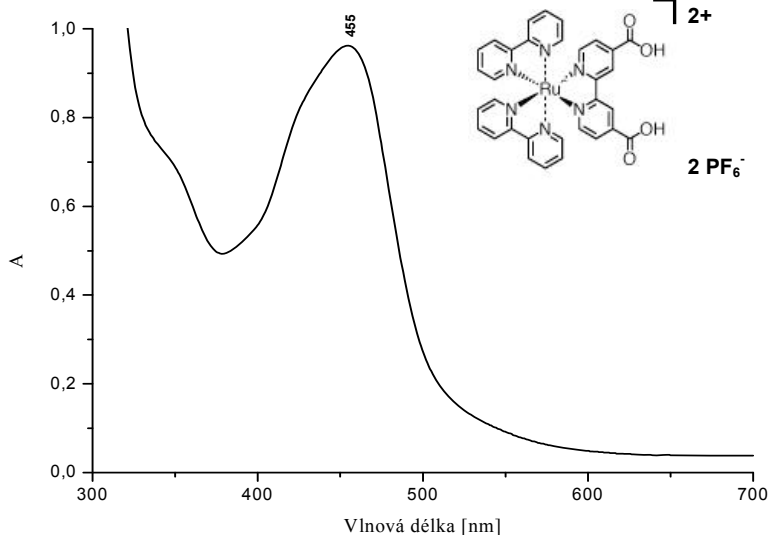
Dines dále ve své práci uvádí, že v případě, kdy byly k experimentu použity zásobní roztoky komplexu starší než dva týdny, došlo k pozměnění rozložení intenzity zesíleného signálu. Takto pozměněná spektra Ru(bpy)₃ odpovídala pásům charakteristickým pro 2,2'-bipyridyl adsorbovaný na povrchu AgNČ [34]. Změna v rozložení intenzity byla vysvětlena jako důsledek substituce ligandů komplexu molekulami vody.

Teoretickým i experimentálním studiem spekter rezonančního Ramanova rozptylu excitovaného stavu komplexu Ru(bpy)₃, kterým se zabývala řada prací [35-40], bylo zjištěno, že v excitovaném stavu tohoto komplexu nedochází při uvolnění elektronu z nevazebného orbitalu ruthenia k jeho následné delokalizaci, nýbrž k jeho přenosu do protivazebného orbitalu jednoho bipyridylového ligandu. Excitovaný stav Ru(bpy)₃ se proto dá vyjádřit jako [Ru^{III}(bpy)₂(bpy)⁻]²⁺. Tento přenos náboje doprovází i změna geometrie molekuly, která v procesu rezonančního Ramanova rozptylu řídí relativní intenzity pásů. Důkazem toho, že na jednom ligandu je opravdu záporný náboj jsou nové pásy příslušející (bpy)⁻ pozorované v RR spektru a absorpční spektrum elektrochemicky redukováného Ru(bpy)₃ ([Ru(bpy)₃]⁻), které je velmi podobné absorpčnímu spektru excitovaného Ru(bpy)₃. To naznačuje, že adsorpce komplexu v excitovaném stavu je lokalizována právě v (bpy)⁻ [39]. Excitovaná forma Ru(bpy)₃ má poměrně dlouhou dobu života ($\tau > 1$ ns), což spolu s dalšími vhodnými vlastnostmi vysvětluje schopnost této formy Ru(bpy)₃ hromadit s vysokou účinností energii solárního záření [41].

V řadě případů nachází Ru(bpy)₃ uplatnění jako testovací adsorbát například pro účely studia nových povrchů [42] nebo rozvoje různých zobrazovacích technik [43].

2.2.2 Ru(bpy)₂(dcbpy)

Ru(bpy)₂(dcbpy) patří do zajímavé skupiny polypyridylových komplexů Ru(II) obsahujících ligand s periferní funkční skupinou, na které dochází v excitovaném stavu komplexu k přenosu protonu [44]. Ru(bpy)₂(dcbpy) byl vůbec první komplex přechodného



Obr. 7 Elektronové absorpční spektrum Ru(bpy)₂(dcbpy).

kovu, u kterého byl tento přenos protonu v excitovaném stavu pozorován [45]. Obecně lze říci, že v polypyridylových komplexech s funkčními skupinami schopnými protonizace způsobuje přenos náboje z kovu na ligand významné změny v acidobazické rovnováze komplexu [44]. Ru(bpy)₂(dcbpy) je například v excitovaném stavu více zásaditý než ve stavu základním, což se projevuje posunem hodnoty pK_A o zhruba dvě jednotky [46,47]. Dalším studiem bylo zjištěno, že počet přenášených protonů je dán hodnotou pH, kdy při pH ~ 3 je přenášen jeden a při pH ~ 4 dva protony.

Ferguson *et al* [46] se ve své práci zabývá interpretací elektronových absorpčních spekter Ru(bpy)₂(dcbpy), jeho mono-protonizované a deprotonované formy a diethylesteru tohoto komplexu. Luminiscenční stavy Ru(bpy)₂(dcbpy) i jeho diethylesteru korespondují s CT přechody, při nichž se přenášený elektron nachází v (dcbpy) ligandu, popř. diethylesteru tohoto ligandu. Lokalizace elektronové excitační energie obou komplexů je tedy dána schopností karboxylové a esterové skupiny přitahovat elektrony. Z tohoto vyplývá, že lokalizace elektronů je při jejich přenosu z nejnižších elektronových stavů těchto komplexních iontů řízena vlastní schopností jejich ligandů být donorem či akceptorem elektronů.

Protonizace karboxylové skupiny Ru(bpy)₂(dcbpy) probíhá ve dvou krocích [46,48], což se v elektronovém absorpčním spektru projevuje posunem pásů v oblastech obou CT přechodů, tedy ligand-ligand a kov-ligand směrem do červené spektrální oblasti. Ferguson dále uvádí, že pozorována byla dvě absorpční maxima ležící přibližně u 420 a 480 nm.

Elektronová absorpční spektra diethylesteru $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ byla shodná se spektry odpovídajícími (mono-) protonizované formě $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ a vykazovala tak přibližně stejná maxima. Protonizace či esterifikace $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ má tedy v porovnání s deprotonovanou formou karboxylové skupiny za následek snížení energie elektronového přechodu $\text{Ru} \rightarrow (\text{dcbpy})/(\text{diethylester bpy})$.

Z hlediska vibrační spektroskopie nebyl $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ zatím jako takový studován, avšak rutheniové komplexy obsahující (dcbpy) jednotku, jsou jakožto potenciální senzitivátory v barvivových solárních člancích adsorbované na filmy TiO_2 předmětem studia řady autorů [49-51]. K ukotvení těchto komplexů k povrchu TiO_2 dochází prostřednictvím (dcbpy) jednotky, což se projevuje přítomností pásů charakteristických pro tuto jednotku v rezonačních Ramanových spektrech, tak jak je tomu například u pásů 1260 , 1471 a 1539 cm^{-1} pozorovaných v RRS spektrech chemisorbovaného $(\text{Bu}_4\text{N}_2)\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NSC})_2$ [49].

León *et al* [52] se ve své práci také zabývá studiem rutheniové komplexů obsahujících (dcbpy) jednotku, avšak adsorbovanými na hydrosoly stříbrných a zlatých nanočástic z hlediska vlivu použitého rozpouštědla na způsob adsorpce. Na základě přítomnosti pásu 1370 cm^{-1} charakteristického pro karboxylovou skupinu adsorbovanou na povrch stříbrných nanočástic bylo prokázáno, že ve vodě a v ethanolu se tyto komplexy váží k jejich povrchu přímo, prostřednictvím karboxylové skupiny.

3 Cíl práce

Cílem předkládané práce je zjistit, jak způsob adsorpce vybraných Ru(II) polypyridylových komplexů na povrchy nanočástic stříbra ovlivňuje působení mechanismu molekulární resonance (v součinnosti s elektromagnetickým mechanismem) v procesu povrchem zesíleného rezonančního Ramanova rozptylu (SERRSu) těchto komplexů.

Za tímto účelem bylo třeba vytyčit následující dílčí cíle:

- (1) Vybrat dva komplexy s analogickou strukturou chromoforové jednotky a obdobnými elektronovými absorpčními spektry, avšak s různými periferními skupinami zaručujícími různý způsob interakce komplexu s povrchem nanočástic.
- (2) Na základě měření a interpretace SE(R)RS spekter zjistit podmínky pro rozdílný způsob adsorpce vybraných komplexů na povrchy nanočástic a to, jak rozdílný způsob adsorpce podobných chromoforů ovlivňuje jejich SE(R)RS spektra.
- (3) Vybrat a pomocí vhodného agregačního činidla připravit SE(R)RS aktivní systémy s morfologiemi AgNČ, na nichž jsou excitována velmi silná optická pole lokalizovaná do nanometrových rozměrů, tzv. "hot spots" (tj. buď fraktální, nebo kompaktní agregáty).
- (4) Proměřit SE(R)RS komplexů v závislosti na vlnové délce použitého excitačního záření a vynést excitační profily SE(R)RS spektrálních pásů.
- (5) Určit meze SE(R)RS spektrální detekce komplexů a diskutovat zjištěné rozdíly.

4 Experimentální část

4.1 Použité chemikálie a chemické nádobí

4.1.1 Chemikálie

- hexafluorofosfát bis(2,2'-bipyridyl)-(-4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridyl)ruthenatý - Ru-455-PF6 (Solaronix)
- chlorid tris(2,2'-bipyridyl)ruthenatý (Fluka)
- tetrahydridoboritan sodný - NaBH₄ (Merck, p.a.)
- dusičnan stříbrný - AgNO₃ (Merck, p.a.)
- chlorid sodný - NaCl (Merck)
- chloristan draselný - KClO₄ (Penta)
- ethanol - CH₃CH₂OH (Merck)
- kyselina dusičná - HNO₃ (Lach-Ner, p.a.)
- kyselina sírová - H₂SO₄ (Lach-Ner, p.a.)
- kyselina octová - CH₃COOH (Lach-Ner, p.a.)
- peroxid vodíku - H₂O₂ (Lach-Ner, p.a.)
- aceton - CH₃COCH₃ (Penta)

4.1.2 Chemické nádobí

Hydrosoly AgNČ jsou velmi citlivé na čistotu chemikálií i použitého chemického nádobí. Z tohoto důvodu bylo veškeré chemické nádobí před i po použití důkladně promyto pod tekoucí vodou a poté bylo ponecháno ve zředěné kyselině dusičné (1:1) po dobu minimálně 30 minut. Poté bylo nádobí opět promyto pod tekoucí vodou a následně vypláchnuto redestilovanou deionizovanou vodou.

Chemické nádobí, které přišlo do styku s polypyridylovými Ru(II) komplexy bylo nejprve vymyto kyselinou peroxosírovou. Následně bylo ponecháno ve zředěné kyselině dusičné (1:1) po dobu minimálně 30 minut. Po vyjmutí z lázně bylo nádobí vyplachováno tekoucí vodou a poté redestilovanou deionizovanou vodou.

4.2 Příprava systémů hydrosol AgNČ/Ru(II) komplex

4.2.1 Příprava hydrosolu AgNČ

Hydrosol AgNČ byl připravován redukcí dusičnanu stříbrného tetrahydridobitanem sodným ve vodném prostředí podle následujícího postupu:

V 75 ml redestilované deionizované vody bylo rozpuštěno 3,5 mg NaBH₄. Vzniklý 1,2·10⁻³ M roztok NaBH₄ byl chlazen v ledové lázni na teplotu 2°C. Mezitím byl rozpuštěním 6,76 mg AgNO₃ v 18 ml redestilované deionizované vody připraven 2,2·10⁻³ M roztok AgNO₃. Poté bylo 9 ml roztoku AgNO₃ za stálého míchání přikapáváno v pravidelných intervalech (cca 1 s) k roztoku NaBH₄. Vzniklý Ag hydrosol byl míchán dalších 30 minut, aby došlo k jeho ohřevu na laboratorní teplotu.

Takto připravený hydrosol je možné použít nejdříve za dva dny, kdy dojde k ustálení jeho složení. Hydrosol AgNČ je čirý a má světle žlutou barvu. Ideálně zbarvený hydrosol je uveden na obr. 8. Velikost AgNČ v takto připraveném hydrosolu je přibližně 9 nm [53].



Obr. 8 Hydrosol AgNČ

4.2.2 Příprava SE(R)RS aktivních systémů

Základní systémy: AgNČ/Ru(II) komplex

Ke 2 ml hydrosolu AgNČ bylo přidáno 20 µl vodného roztoku rutheniového komplexu o koncentraci 1·10⁻⁴ M, který byl připraven naředěním základního zásobního roztoku o koncentraci 1·10⁻³ M. Takto připravené SE(R)RS aktivní systémy s konečnou koncentrací Ru(II) komplexu 1·10⁻⁶ M byly míchány na magnetické míchačce z důvodu usnadnění adsorpce komplexu na povrch AgNČ. Postupy přípravy základních zásobních roztoků a doby míchání systémů lišící se použitým Ru(II) komplexem shrnuje tabulka 1.

Tab.1. Příprava základních zásobních roztoků a doba míchání systémů pro jednotlivé Ru(II) komplexy

Ru komplex	Navážka [mg]	Objem H ₂ O [ml]	c [mol/l]	Doba míchání [h/počet dnů]
Ru(bpy) ₃ Cl ₂	7,49	10	1·10 ⁻³	1/1
Ru(bpy) ₂ (dcbpy)PF ₆	9,48	10	1·10 ⁻³	3/1

Systém AgNČ/Ru(bpy)₂(dcbpy) pro měření SE(R)RS excitačních profilů

Připraveny byly dva základní systémy o koncentraci Ru(bpy)₂(dcbpy) 1·10⁻⁶ M. Za účelem dosažení rozdílného stupně agregace AgNČ byl jeden z těchto systémů míchán o hodinu déle. Těsně před jednotlivými měřeními bylo pak do obou přidáno 100 μl ethanolu, který v systému plnil funkci vnitřního standardu, aniž by ovlivňoval morfologii AgNČ [54].

SE(R)RS aktivní systémy s definovanou morfologií: AgNČ/Ru(II) komplex/KClO₄ a AgNČ/Ru(II) komplex/NaCl

K SE(R)RS aktivním základním systémům bylo před jednotlivými měřeními přidáno 200 μl 0,1 M KClO₄ za účelem vzniku fraktálních agregátů nebo 100 μl 1 M NaCl pro vytvoření kompaktních agregátů.

Systémy pro stanovení meze SE(R)RS spektrální detekce: AgNČ/Ru(II) komplex, AgNČ/Ru(II) komplex/KClO₄ a AgNČ/Ru(II) komplex/NaCl

Ke 2 ml Ag hydrosolu bylo přidáno 20 μl zásobního roztoku Ru(II) komplexu o koncentracích uvedených v tabulce 2. V případě použití agregačních činidel bylo k takto připraveným systémům přidáno 200 μl 0,1 M KClO₄ nebo 100 μl 1 M NaCl, takže koncentrace agregačních činidel v systémech byla v případě KClO₄ 1·10⁻² M a v případě NaCl 5·10⁻² M.

Tab.2. Koncentrace zásobních roztoků Ru(II) komplexů (c_{Ru}) použité pro přípravu různých systémů

Ru komplex	c _{Ru} pro systém AgNČ/Ru(II) kom. [mol/l]	c _{Ru} pro systém AgNČ/Ru(II) kom./KClO ₄ [mol/l]	c _{Ru} pro systém AgNČ/Ru(II) kom./NaCl [mol/l]
Ru(bpy) ₂ (dcbpy)PF ₆	1·10 ⁻⁵ – 10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁸	-----
Ru(bpy) ₃ Cl ₂	-----	1·10 ⁻⁶ – 10 ⁻¹¹	1·10 ⁻⁶ – 10 ⁻¹¹

4.3 Příprava sítěk a vzorků pro transmisní elektronovou mikroskopii

4.3.1 Příprava sítěk

Pro účely transmisní elektronové mikroskopie byly použity měděné sítky Tesla 1000. Sítky bylo nutné vyčistit a potáhnout je uhlíkovou fólií následujícím postupem:

Sítky byly vloženy na 5 minut do roztoku s koncentrovanou kyselinou octovou. Poté byly opláchnuty destilovanou vodou a vysušeny na filtračním papíře. Následně byly sítky vloženy do kádinky s acetonem, která byla po dobu 10 minut ponechána v ultrazvukové lázni. Na takto vyčištěné sítky byla nanесena v Petriho misce s destilovanou vodou uhlíková fólie. Poté byly, již pouhlikované, sítky vysušeny na filtračním papíře a připraveny k nanесení vzorku pro transmisní elektronovou mikroskopii.

4.3.2 Příprava vzorků

Vzorky byly nanášeny na pouhlikované sítky zafixované mezi hroty optické pinzety. Pomocí mikropipety byla do terče sítky nanесena jedna kapka roztoku vzorku. Po úplném zaschnutí kapky na povrchu sítky (cca po 10 minutách) byly vzorky připraveny k měření.

4.4 Použité instrumentální metody

4.4.1 Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu a Ramanova spektroskopie

Spektra povrchem zesíleného Ramanova rozptylu a Ramanova rozptylu byla měřena pomocí multikanálového Ramanova spektrometru s pravoúhlou rozptylovou geometrií. Jako monochromátor byl použit Jobin-Yvon-Spex 270 M (ISA Instruments, S.A.) s mřížkou s 1800 vrypy na 1 mm. Signál Ramanova rozptylu byl detegován CCD detektorem Princeton Instruments (100×1340 pixelů) chlazeným kapalným dusíkem. Eliminaci Rayleighovsky rozptýleného záření zajišťoval holografický notch-plus filtr

(Kaiser) umístěný před vstupní štěrbinou monochromátoru. Pro účely studia Ru(II) komplexů bylo použito pět excitačních vlnových délek (Tab.3). Měření byla prováděna v křemenných kyvetách s pěti optickými okénky. Spektra byla akumulována podle potřeby v závislosti na intenzitě signálu buď 1, 3 nebo 5 minut. Takto získaná spektra byla dále zpracovávána pomocí počítačového programu OriginPro 7.

Tab.3 Použité excitační vlnové délky

Vlnová délka [nm]	Spektrální rozsah [cm ⁻¹]	Typ laseru	Výkon laseru na vzorku [mW]	Výrobce
441,6	500 - 1650	He-Cd	3	Liconix 4230N
457,9	500 - 1650	Ar ⁺	80	Coherent, Innova 300
488	500 - 1650	Ar ⁺	100	Coherent, Innova 300
514,5	500 - 1650	Ar ⁺	100	Coherent, Innova 300
532	325 či 500 - 1650	Nd:YVO ₄	100	Coherent, Verdi

4.4.2 Absorpční spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti

Pro měření elektronových absorpčních spekter Ru(II) komplexů a spekter extinkce povrchových plasmonů AgNČ v ultrafialové a viditelné oblasti byl použit spektrometr Specord 250 (Analytik Jena) se spektrálním rozsahem 190 až 1100 nm. Použity byly kyvety o optické dráze (tloušťce) 2 a 1 mm.

4.4.3 Transmisní elektronová mikroskopie

Vzorky pro transmisní elektronovou mikroskopii nanosené na pouhlikované měděné síťky typu Tesla 1000 byly pozorovány mikroskopem JEOL-JEM 200 CX. Zvětšení se pohybovala v rozmezí 50 000 – 500 000.

4.5 Vyhodnocování spekter

4.5.1 Vyhodnocování SE(R)RS spekter pro vytvoření excitačních profilů

SE(R)RS spektra systému, připraveného podle postupu uvedeného na straně 24, byla proměřena při pěti excitačních vlnových délkách - 441,6; 457,9; 488; 514,5 a 532 nm. Pozadí spekter byla zkorigována pomocí softwaru vyvinutého na MFF UK v oddělení fyziky biomolekul. Pro vynesení excitačních profilů, tedy závislosti relativní intenzity pásu na použité excitační vlnové délce, bylo třeba zjistit relativní intenzitu pásu. K tomuto účelu byl použit vnitřní standard - ethanol. Plochy jednotlivých pásů všech pěti spekter byly vyděleny plochou pásu ethanolu získanou na příslušné excitační vlnové délce. Takto získané hodnoty (relativní intenzity pásů) byly pak vyneseny v závislosti na excitační vlnové délce.

4.5.2 Vyhodnocování SE(R)RS spekter pro stanovení koncentračních hodnot mezi SE(R)RS spektrální detekce

SE(R)S spektra systémů připravených podle postupu uvedeného na straně 24 byla změřena za použití excitačních vlnových délek 441,6 a 532 nm. Za mez SE(R)RS spektrální detekce byla považována taková koncentrace analytu, při které bylo možné ve spektru pozorovat minimálně tři charakteristické pásy pro daný analyt.

4.5.3 Vyhodnocování RRS spekter

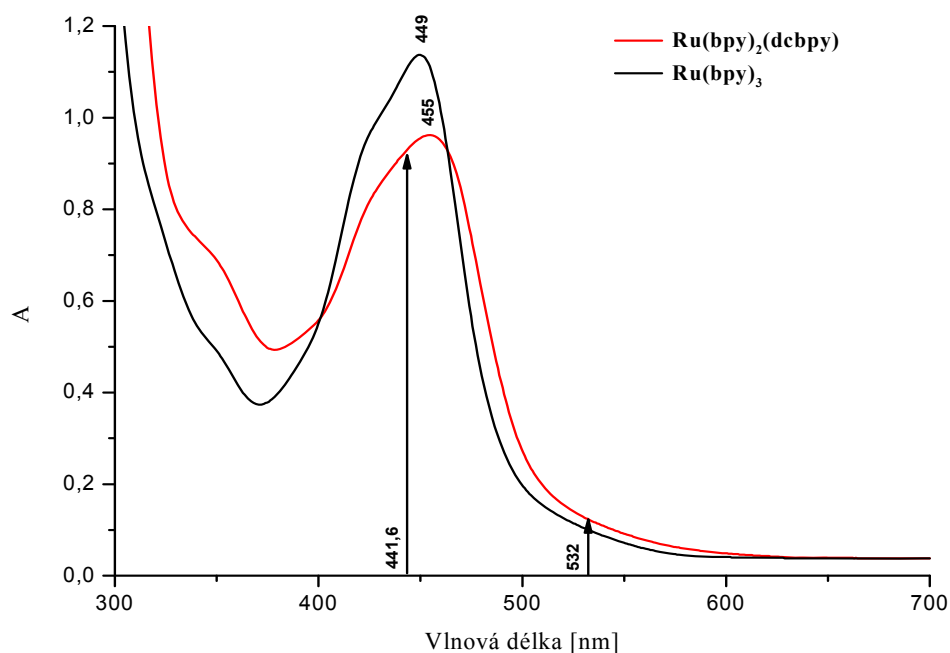
RRS spektra byla změřena pro vodné roztoky obou studovaných komplexů Ru(II) o koncentracích $1 \cdot 10^{-4}$ M. V tomto případě nebylo sice použito vnitřního intenzitního standardu, ale efekt reabsorpce rozptýleného záření v kyvetě byl minimalizován geometrickým uspořádáním vzorkové části Ramanova spektrometru, kdy se svazek excitujícího záření nachází těsně u stěny kyvety. Po korekci pozadí byly mezi sebou porovnány intenzity osmi společných spektrálních pásů obou komplexů.

5 Výsledky a diskuse

5.1 Způsob adsorpce $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ na povrch $\text{AgN}\check{\text{C}}$

Ke zjištění způsobu adsorpce $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ na povrch Ag nanočástic bylo využito porovnání SERRS a SERS spekter tohoto komplexu se spektry $\text{Ru}(\text{bpy})_3$, který je v systému s Ag nanočásticemi vázán k jejich povrchu prostřednictvím elektrostatické interakce se záporně nabitými ionty stabilizujícími nanočástice. Srovnávána byla mezi sebou spektra obou komplexů změřená pro systémy $\text{AgN}\check{\text{C}}/\text{Ru}(\text{II})$ komplex a $\text{AgN}\check{\text{C}}/\text{Ru}(\text{II})$ komplex/ NaCl . V systémech $\text{AgN}\check{\text{C}}/\text{Ru}(\text{II})$ komplex interagují komplexy s povrchem nanočástic stabilizovaných slabě adsorbovanými boritanovými ionty [55]. V systémech $\text{AgN}\check{\text{C}}/\text{Ru}(\text{II})$ komplex/ NaCl dochází v důsledku přidavku roztoku NaCl (koncentrace v systému $5 \cdot 10^{-2}$ M) jak k modifikaci $\text{AgN}\check{\text{C}}$ vlivem adsorpce chloridů, tak ke změně jejich morfologie v důsledku tvorby kompaktních agregátů [15].

Měření SE(R)RS spekter bylo provedeno na dvou excitačních vlnových délkách - 441,6 a 532 nm. Jak je patrné z obr. 9, na vlnové délce 441,6 nm přispívá k celkovému zesílení signálu také mechanismus molekulární rezonance (SERRS) zatímco v případě vlnové délky 532 nm se jedná pouze o zesílení elektromagnetickým mechanismem (SERS).



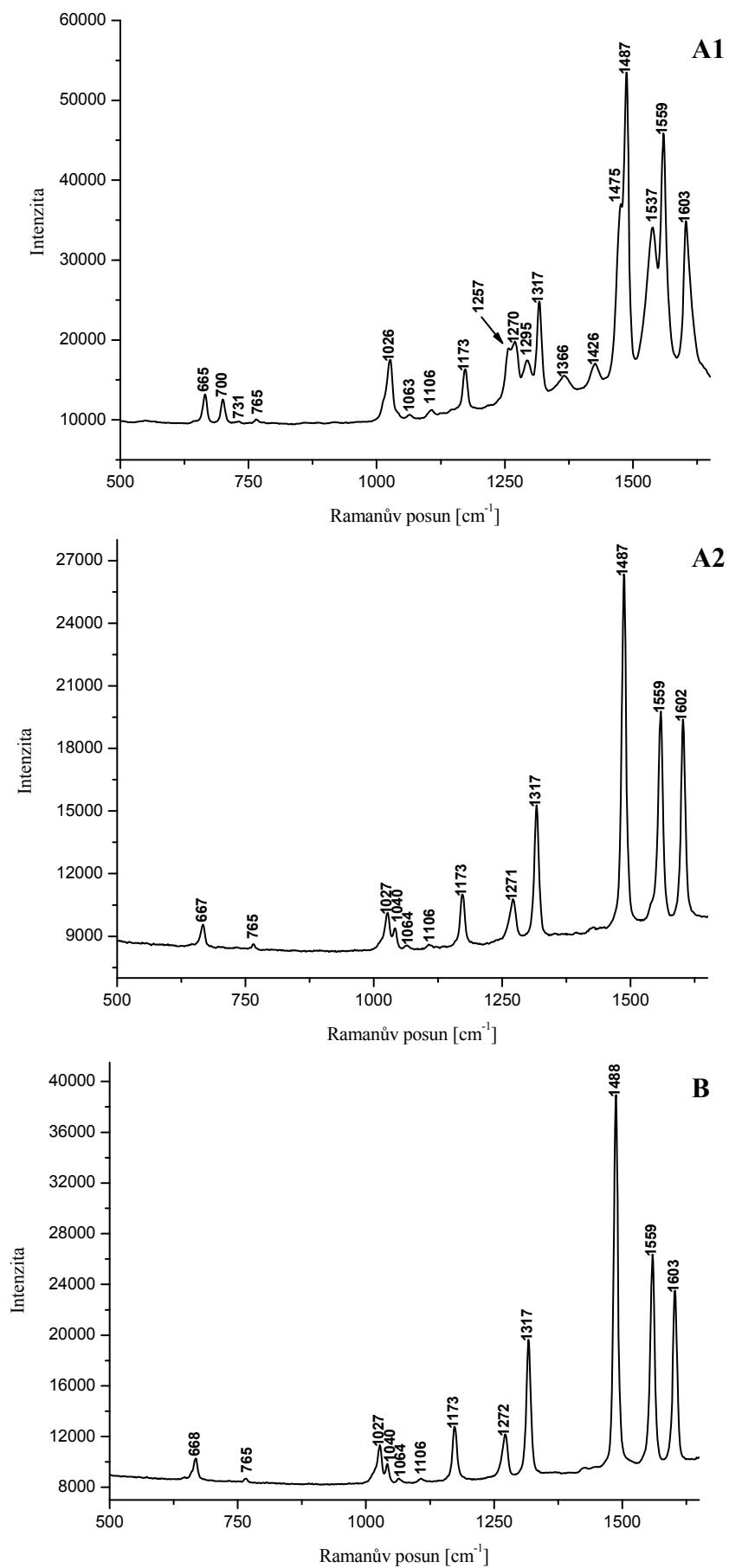
Obr. 9 Elektronová absorpční spektra vodných roztoků $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ a $\text{Ru}(\text{bpy})_3$, $c = 1 \cdot 10^{-4}$ M.

Ze SERRS spekter uvedených na obr. 10 je patrné, že v případě systému $\text{AgN}\check{\text{C}}/\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ (obr. 10A1) se v porovnání s odpovídajícím spektrem $\text{AgN}\check{\text{C}}/\text{Ru}(\text{bpy})_3$ (obr. 10B) objevuje několik dalších pásů. Oproti tomu ve spektru systému $\text{AgN}\check{\text{C}}/\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})/\text{NaCl}$ (obr. 10A2) nejsou tyto pásy přítomny. Toto spektrum je navíc shodné se spektrem $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ v systémech $\text{AgN}\check{\text{C}}/\text{Ru}(\text{bpy})_3$ i $\text{AgN}\check{\text{C}}/\text{Ru}(\text{bpy})_3/\text{NaCl}$ (obr. 10B).

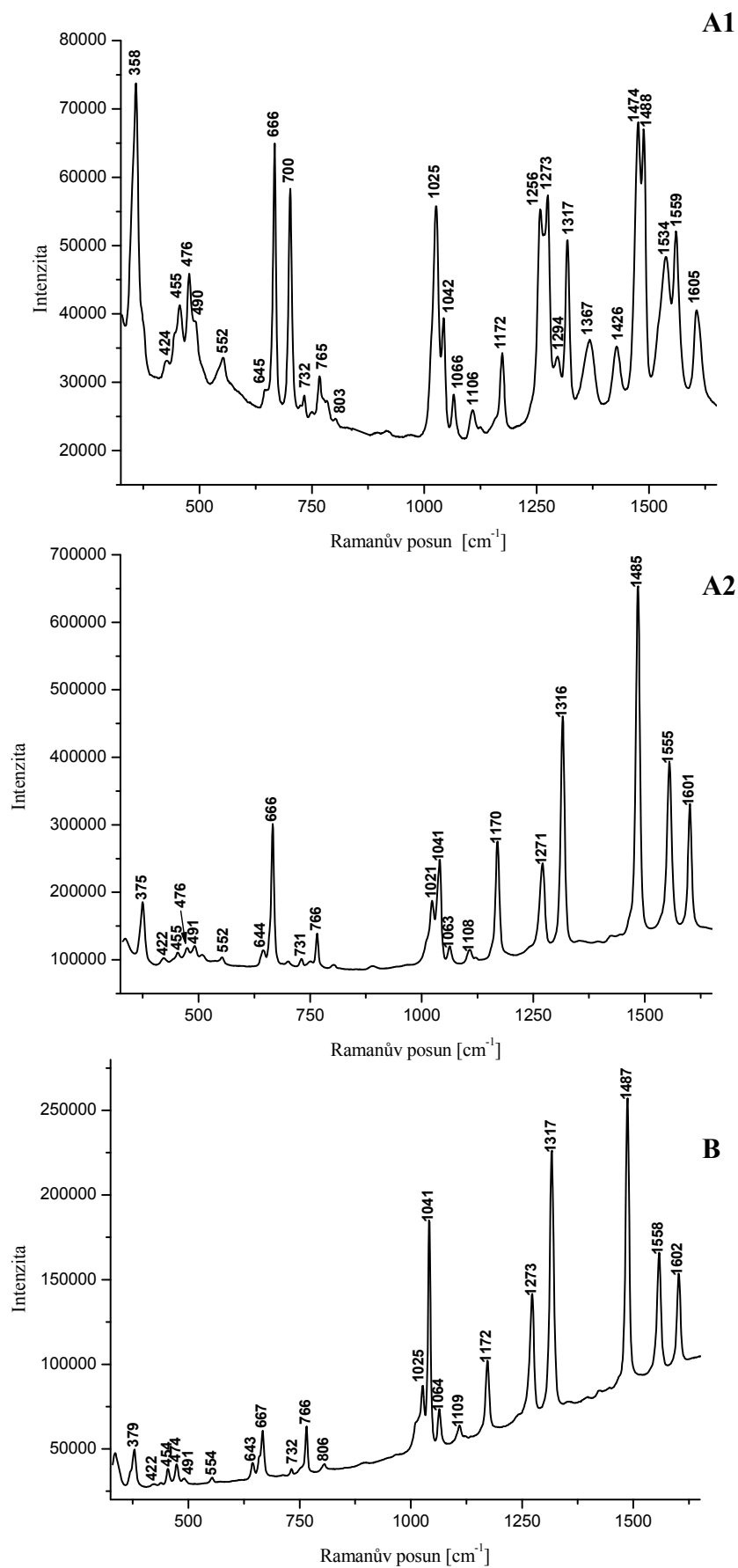
Jak je patrné z obr. 11, v SERS spektrech změřených pro tyto systémy pozorujeme stejný trend jako v případě SERRS spekter.

Při podrobnějším rozboru spekter je zjevné, že v případě $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ v systému s nemodifikovanými $\text{AgN}\check{\text{C}}$ (obr. 10A1 a 11A1) vždy jedna ze dvou komponent dubletů (666 a 700; 1256 a 1273; 1294 a 1317; 1474 a 1488; 1534 a 1559 cm^{-1}) koresponduje s příslušným pásem ve spektrech $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ v systémech s modifikovanými $\text{AgN}\check{\text{C}}$ (obr. 10A2 a 11A2) stejně jako ve spektrech $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ (obr. 10B a 11B). Z tohoto zjištění vyplývá, že zmíněné pásy stejně jako další shodné pásy přítomné ve spektrech $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ v systému s modifikovanými nanočásticemi a tedy i $\text{Ru}(\text{bpy})_3$, odpovídají $\text{Ru}(\text{bpy})$ jednotce komplexů. Znamená to tedy, že $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ je adsorbován na povrch chloridy modifikovaných $\text{AgN}\check{\text{C}}$ stejným způsobem jako $\text{Ru}(\text{bpy})_3$, tedy prostřednictvím elektrostatické interakce s chloridovými anionty na povrchu stříbrných nanočástic.

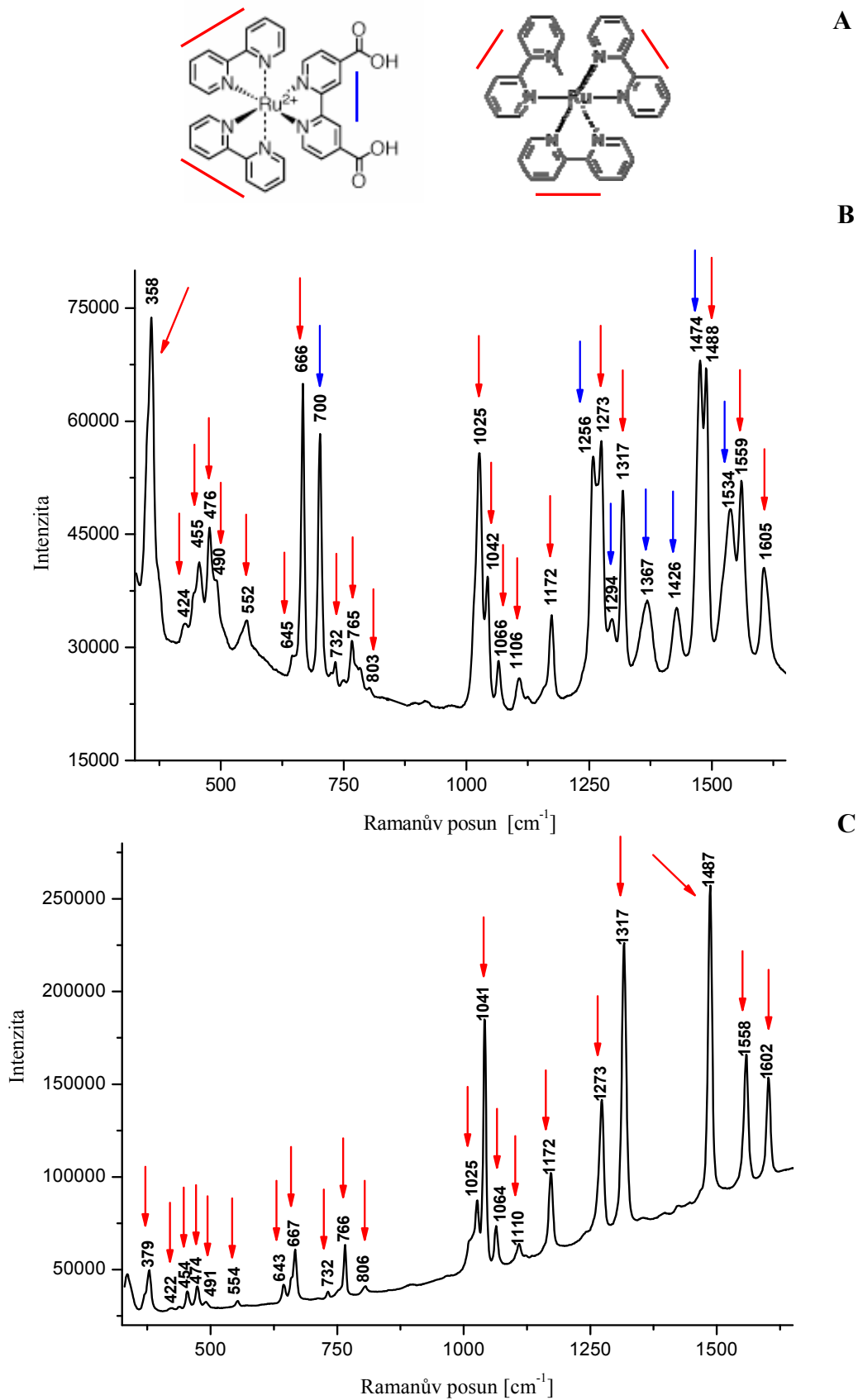
Oproti tomu druhé komponenty dubletů pozorované výlučně ve spektrech $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ v systému s nemodifikovanými částicemi odpovídají $\text{Ru}(\text{dcbpy})$ jednotce komplexu. Přiřazení jednotlivých pásů $\text{Ru}(\text{bpy})$ a $\text{Ru}(\text{dcbpy})$ strukturním jednotkám shrnuje obr. 12 a tabulka 4. Vzhledem k tomu, že mezi nově pozorovanými pásy byl detegován rovněž pás 1365 cm^{-1} , který je typický pro karboxylovou skupinu adsorbovanou na povrch Ag nanočástic, je zřejmé, že $\text{Ru}(\text{dcbpy})$ jednotka komplexu je k povrchu nanočástic vázána přímo prostřednictvím dvou karboxylových skupin. $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ se tedy v systému s nemodifikovanými nanočásticemi adsorbuje prostřednictvím koordinace (chemisorpce) dvou karboxylových skupin. Důvodem rozdílného způsobu adsorpce v případě $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ v systému s modifikovanými nanočásticemi je to, že karboxylové skupiny mají ke stříbrnému povrchu nanočástic nižší afinitu než chloridy. Proto dochází k vytěsnění chemisorbovaných karboxylových skupin z povrchu nanočástic chloridy a kation $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ se váže elektrostaticky, stejně jako $\text{Ru}(\text{bpy})_3$. Schématické znázornění adsorpce komplexů na nemodifikované povrchy $\text{AgN}\check{\text{C}}$ je uvedeno na obr. 13.



Obr. 10 SERRS spektra komplexů v systémech s hydrosolem AgNČ o koncentraci = $1 \cdot 10^{-6}$ M při $\lambda_{\text{exc}} = 441,6$ nm. **A1** - Ru(bpy)₂(dcbpy). **A2** - Ru(bpy)₂(dcbpy) s přidavkem NaCl. **B** - Ru(bpy)₃ s i bez přidavku NaCl.



Obr. 11 SERS spektra komplexů v systémech s hydrosolem AgNČ o koncentraci = $1 \cdot 10^{-6}$ M při $\lambda_{exc} = 532$ nm . **A1** - Ru(bpy)₂(dcbpy). **A2** - Ru(bpy)₂(dcbpy) s přidavkem NaCl. **B** - Ru(bpy)₃ s i bez přidavku NaCl.



Obr. 12 **A** - Strukturní vzorce studovaných Ru(II) komplexů s vyznačenými strukturními jednotkami a přiřazení pásů v SE(R)RS spektrech komplexů. → Ru-(bpy) jednotka → Ru-(dcbpy) jednotka. **B** - Ru(bpy)₂(dcbpy). **C** - Ru(bpy)₃.

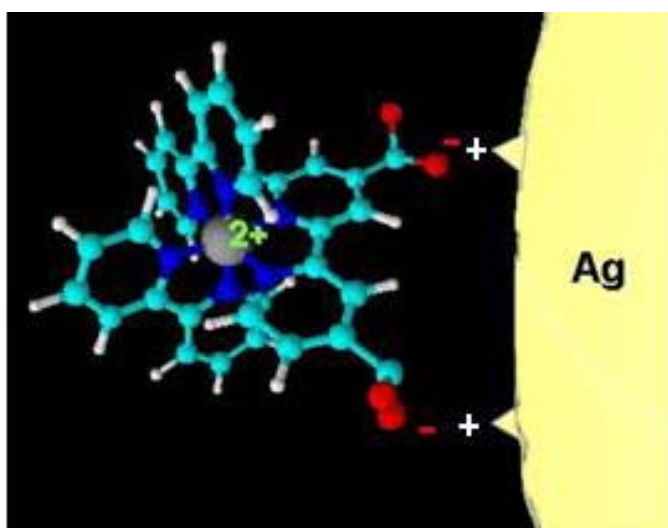
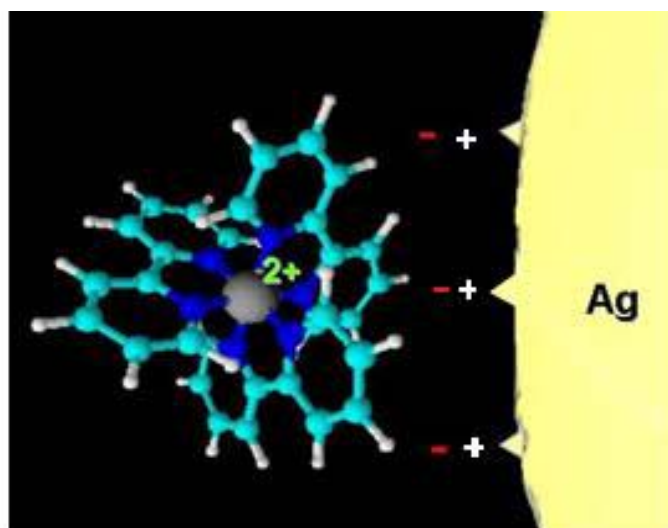
Tab. 4 Vlnočty pásů Ru(bpy)₂(dcbpy) a Ru(bpy)₃ pozorovaných v SE(R)RS spektrech a jejich přiřazení ve srovnání s literaturou.

Ru(bpy) ₂ (dcbpy)		Ru-(dcbpy) [49]	Ru(bpy) ₃		Ru(bpy) ₃ [30]
$\lambda_{exc} = 441,6 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 415,4 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 441,6 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$	NCA
SERRS	SERS	RR	SERRS	SERS	RR
-	358	-	-	379	370 A ₁
-	424	-	-	422	-
-	455	-	-	454	-
-	476	-	-	474	-
-	490	-	-	491	-
-	552	-	-	554	-
-	645	-	-	643	645 B ₂
665	666	-	668	667	668 A ₁
700	700	-	-	-	-
731	732	-	-	732	-
765	765	-	765	766	766 A ₁
-	803	-	-	806	-
1026	1025	-	1027	1025	1028 A ₁
-	1042	-	1040	1041	1043 ^x
1063	1066	-	1064	1064	1067 A ₁
1106	1106	1102	1106	1109	-
1173	1172	-	1173	1172	1176 A ₁
1257	1256	1260 [*]	-	-	-
1270	1273	-	1272	1273	1276 A ₁
1295	1294	1290 [*]	-	-	-
1317	1317	-	1317	1317	1320 A ₁
1366	1367	1367 [#]	-	-	-
1426	1420	1430	-	-	-
1475	1474	1471 [*]	-	-	-
1487	1488	-	1488	1487	1491 A ₁
1537	1534	1539 [*]	-	-	-
1559	1559	-	1559	1558	1563 A ₁
1603	1605	1610	1603	1602	1608 A ₁

Pozn. * Charakteristické pásy pro Ru-(dcbpy) jednotku [49]

Pás koordinované karboxylové skupiny [52]

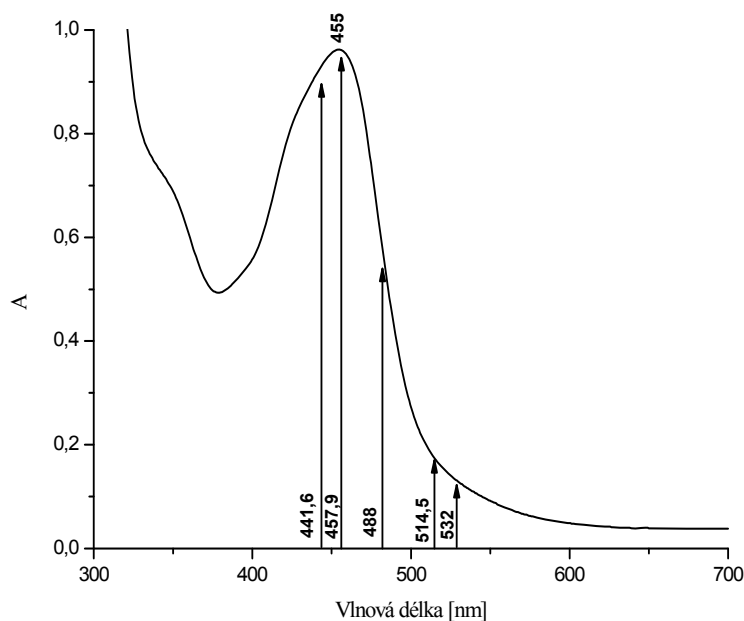
x Nepřiřazen



Obr. 13 Schématické znázornění rozdílného způsobu adsorpce $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ (nahore) a $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ (dole) na nemodifikované povrchy AgNČ.

5.2 SE(R)RS excitační profily $Ru(bpy)_2(dcbpy)$

Dalším krokem bylo vynesení SE(R)RS excitačních profilů, tedy závislosti relativních intenzit pásů na použité excitační vlnové délce pro pásy v SE(R)RS spektrech chemisorbovaného komplexu $Ru(bpy)_2(dcbpy)$. Pro tento účel byla změřena SERRS a SERS spektra dvou typů systémů $AgN\check{C}/Ru(bpy)_2(dcbpy)$ lišících se stupněm agregace

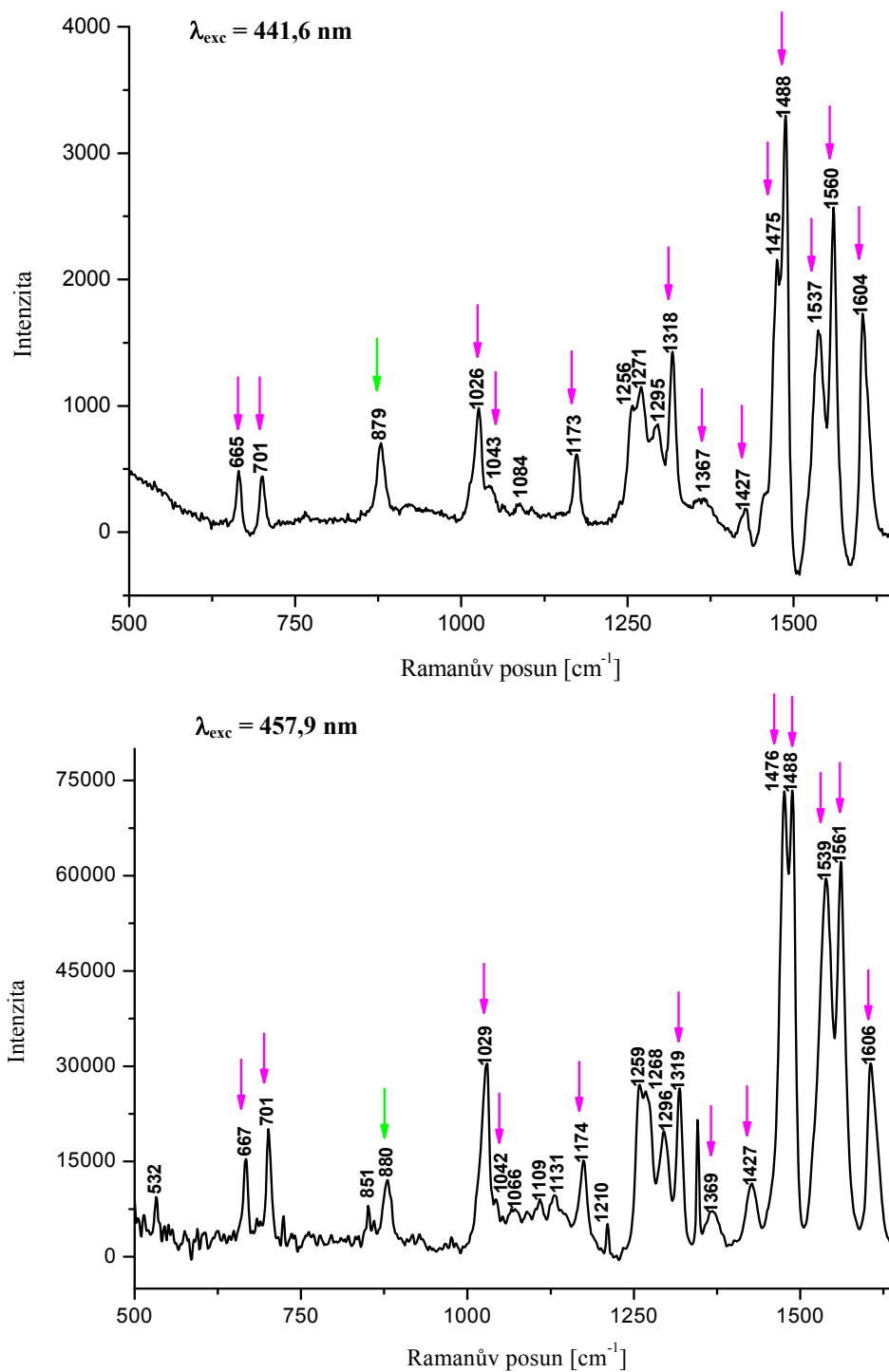


Obr. 14 Elektronové absorpční spektrum vodného roztoku $Ru(bpy)_2(dcbpy)$ s promítnutými použitými excitačními vlnovými délkami, $c = 1 \cdot 10^{-4}$ M.

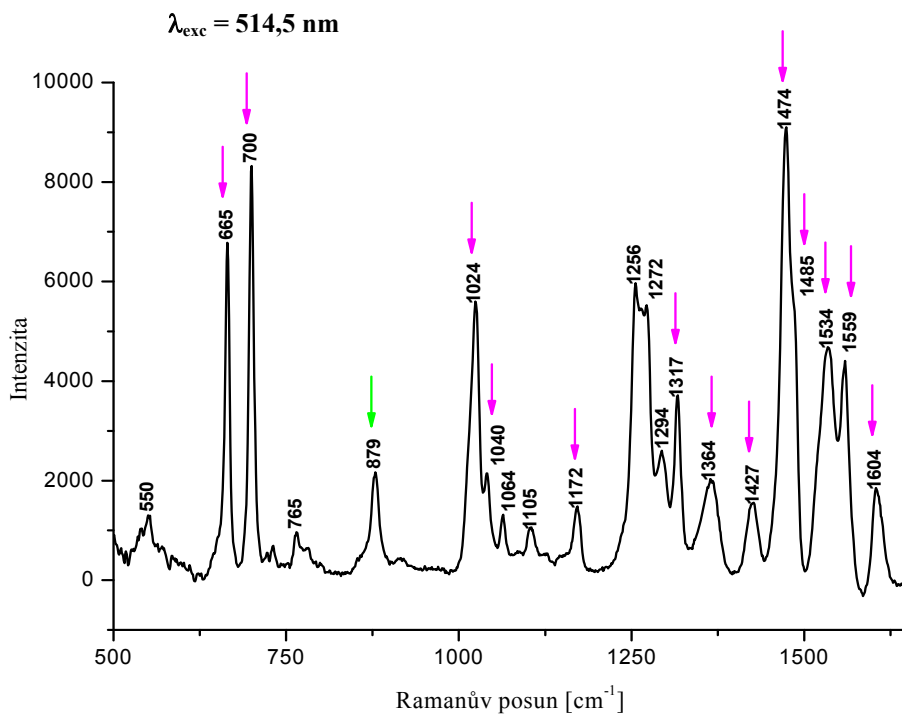
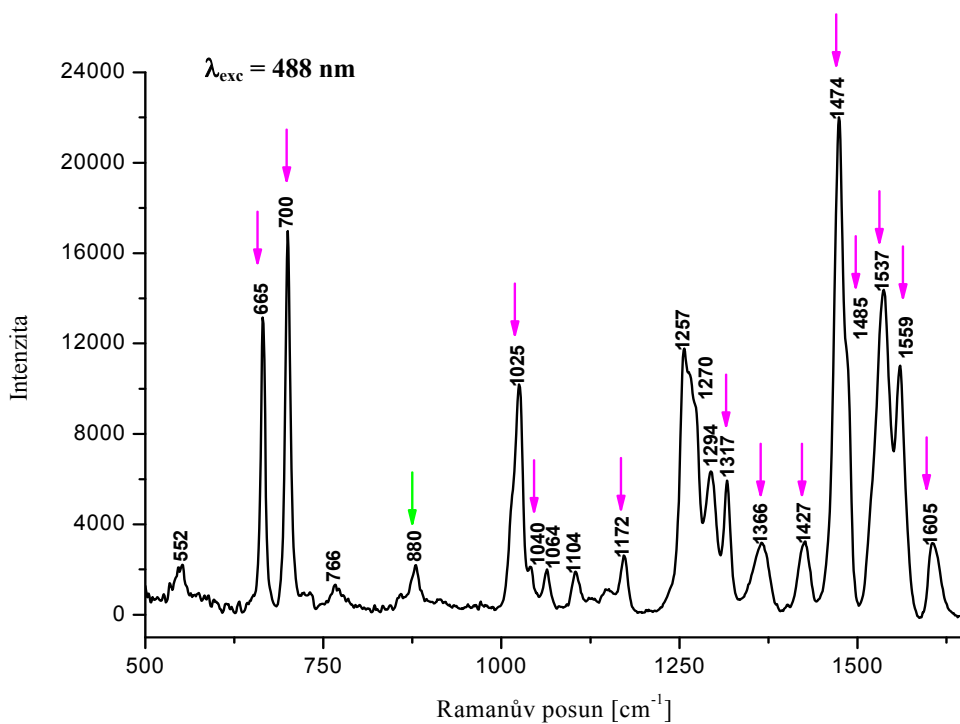
$AgN\check{C}$ na pěti excitačních vlnových délkách - 441,6; 457,9; 488; 514,5 a 532 nm s využitím etanolu jako vnitřního intenzitního standardu. Průmět zvolených excitačních vlnových délek do elektronového absorpčního spektra $Ru(bpy)_2(dcbpy)$ je ukázán na obr. 14. SERRS a SERS spektra systémů $AgN\check{C}/Ru(bpy)_2(dcbpy)$ změřená při každé z pěti excitačních vlnových

délek ukazují obr. 15 a 16, přičemž na obr. 15 jsou SERRS a SERS spektra systému s nižším stupněm agregace a na obr. 16 s vyšším stupněm agregace $N\check{C}$. Vynesené SE(R)RS excitační profily spektrálních pásů jsou uvedeny na obrázku 17. Rozdíly ve stupni agregace jednotlivých systémů jsou patrné z jejich SPE (UV/VIS) spekter, která jsou vložena do příslušných excitačních profilů na obr. 17A a B. Průběhy těchto SPE spekter ve srovnání s SPE spektry systémů s fraktálními agregáty [27] ukazují, že systém s vyšším stupněm agregace obsahuje větší podíl fraktálních agregátů než systém s nižším stupněm agregace.

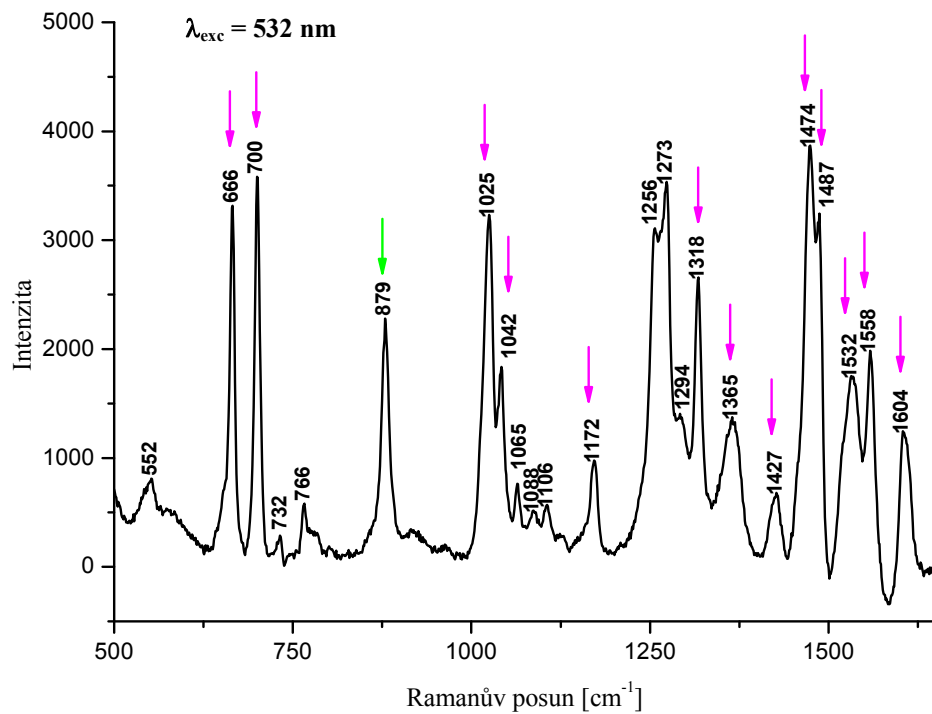
Cílem získání SE(R)RS excitačních profilů pásů chemisorbovaného $Ru(bpy)_2(dcbpy)$ pro dva typy různě agregovaných systémů bylo zjištění, jak různý průběh SPE spekter systémů ovlivňuje průběh těchto excitačních profilů.



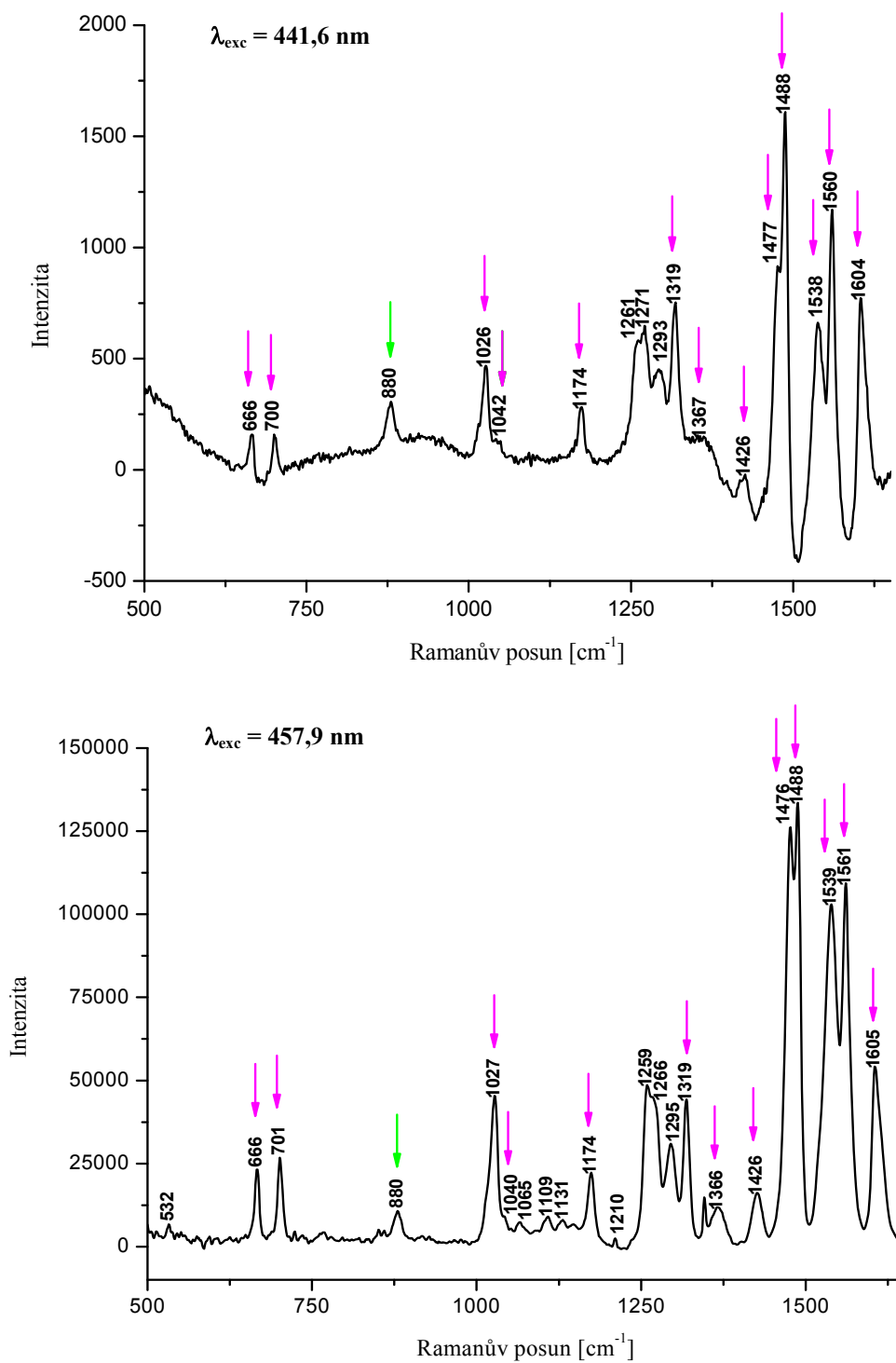
Obr. 15 SE(R)RS spektra použitá pro vytvoření excitačních profilů pásů $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ v systému s nižším stupněm agregace AgNC , $c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. → Pás vnitřního standardu. → Pásky použité k vytvoření excitačních profilů.



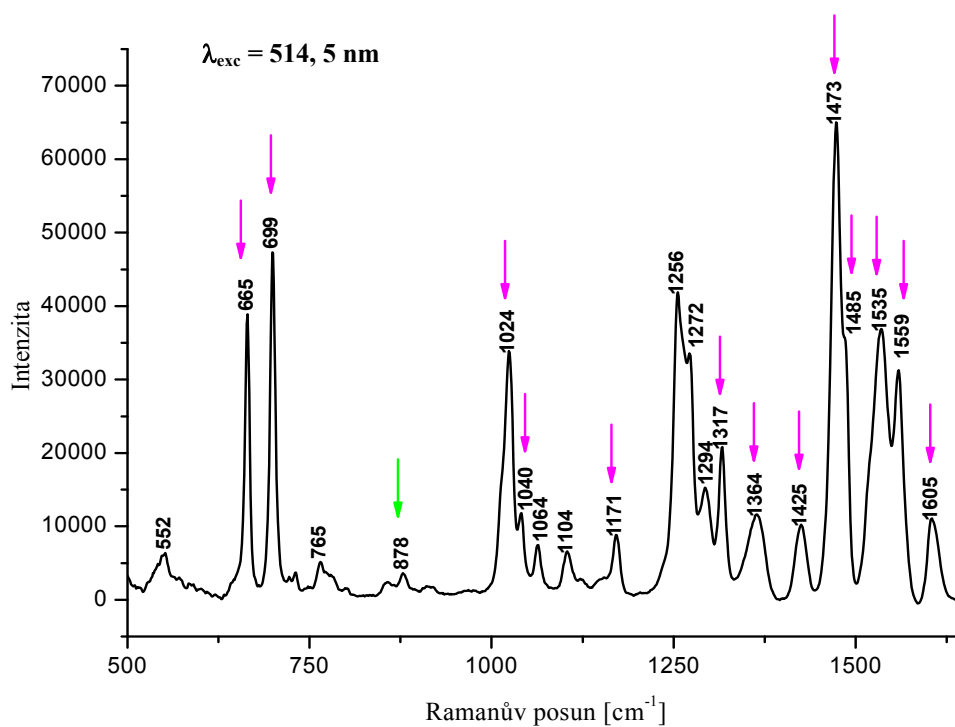
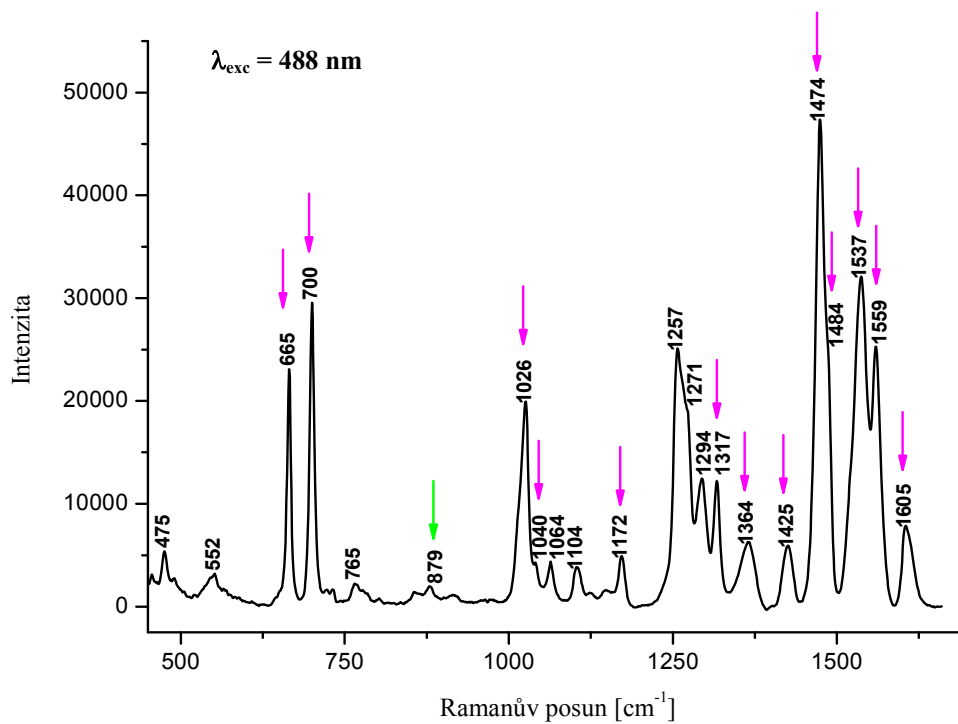
Obr. 15 - pokračování SE(R)RS spektra použitá pro vytvoření excitačních profilů pásů $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ v systému s nižším stupněm agregace $\text{AgN}\dot{\text{C}}$, $c = 1 \cdot 10^{-6}$ M. \rightarrow Pás vnitřního standardu. \rightarrow Pásky použité k vytvoření excitačních profilů.



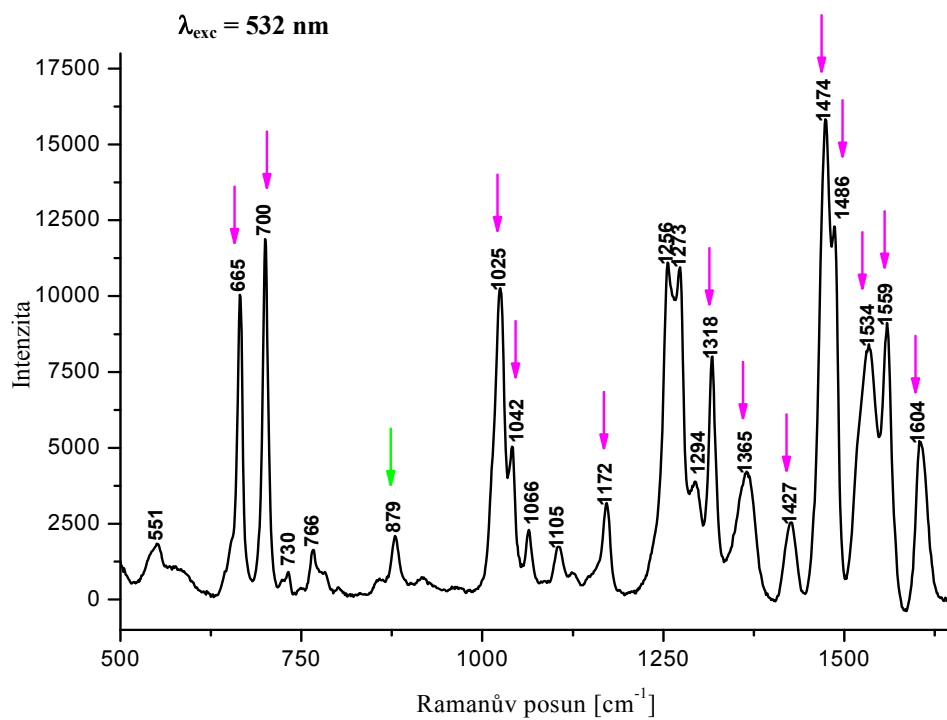
Obr. 15 – pokračování SE(R)RS spektrum použité pro vytvoření excitačních profilů pásů $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ v systému s nižším stupněm agregace AgNC , $c = 1 \cdot 10^{-6}$ M. → Pás vnitřního standardu. → Pásky použité k vytvoření excitačních profilů.



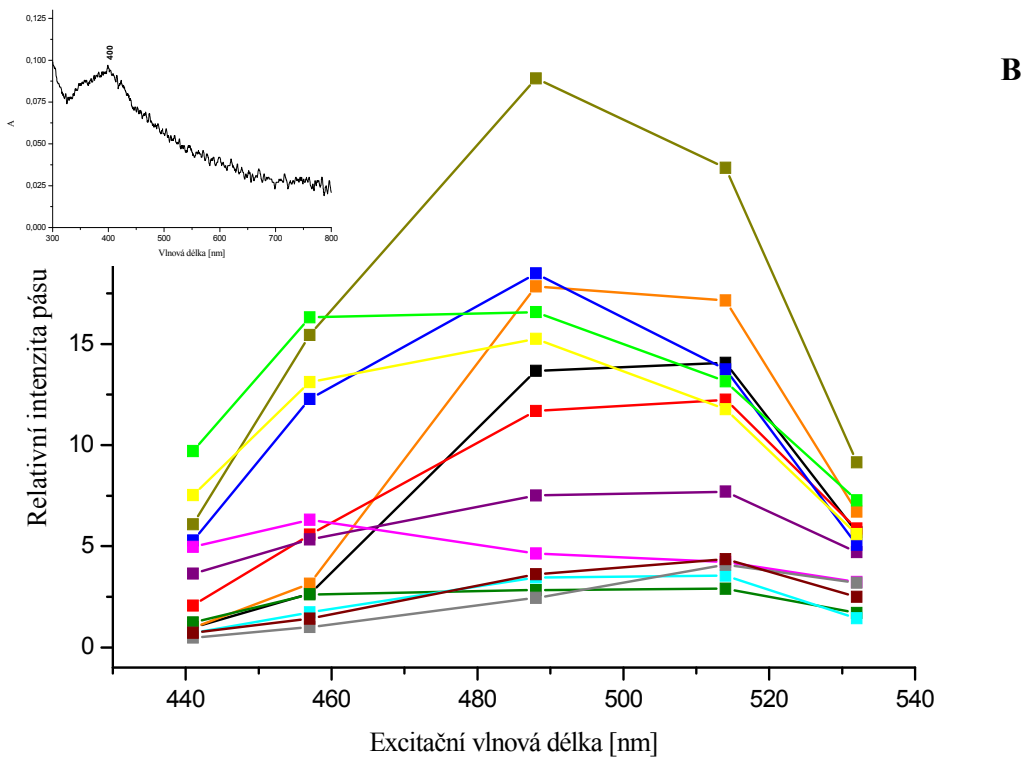
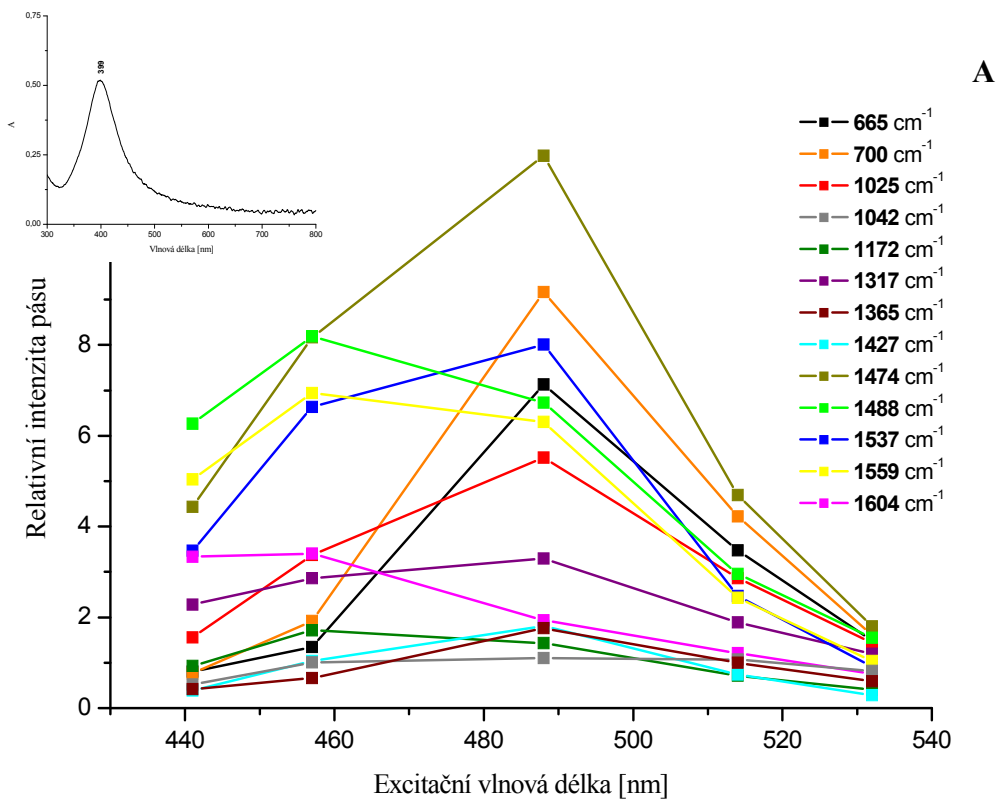
Obr. 16 SE(R)RS spektra použitá pro vytvoření excitačních profilů pásů Ru(bpy)₂(dcby) v systému s vyšším stupněm agregace AgNC⁺, $c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. → Pás vnitřního standardu. → Pásky použité k vytvoření excitačních profilů.



Obr. 16 - pokračování SE(R)RS spektra použitá pro vytvoření excitačních profilů pásů Ru(bpy)₂(dcby) v systému s vyšším stupněm agregace AgNC, $c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. → Pás vnitřního standardu. → Pásky použité k vytvoření excitačních profilů.



Obr. 16 - pokračování SE(R)RS spektrum použité pro vytvoření excitačních profilů pásů $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ v systému s vyšším stupněm agregace AgNČ , $c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. → Pás vnitřního standardu. → Pásky použité k vytvoření excitačních profilů.

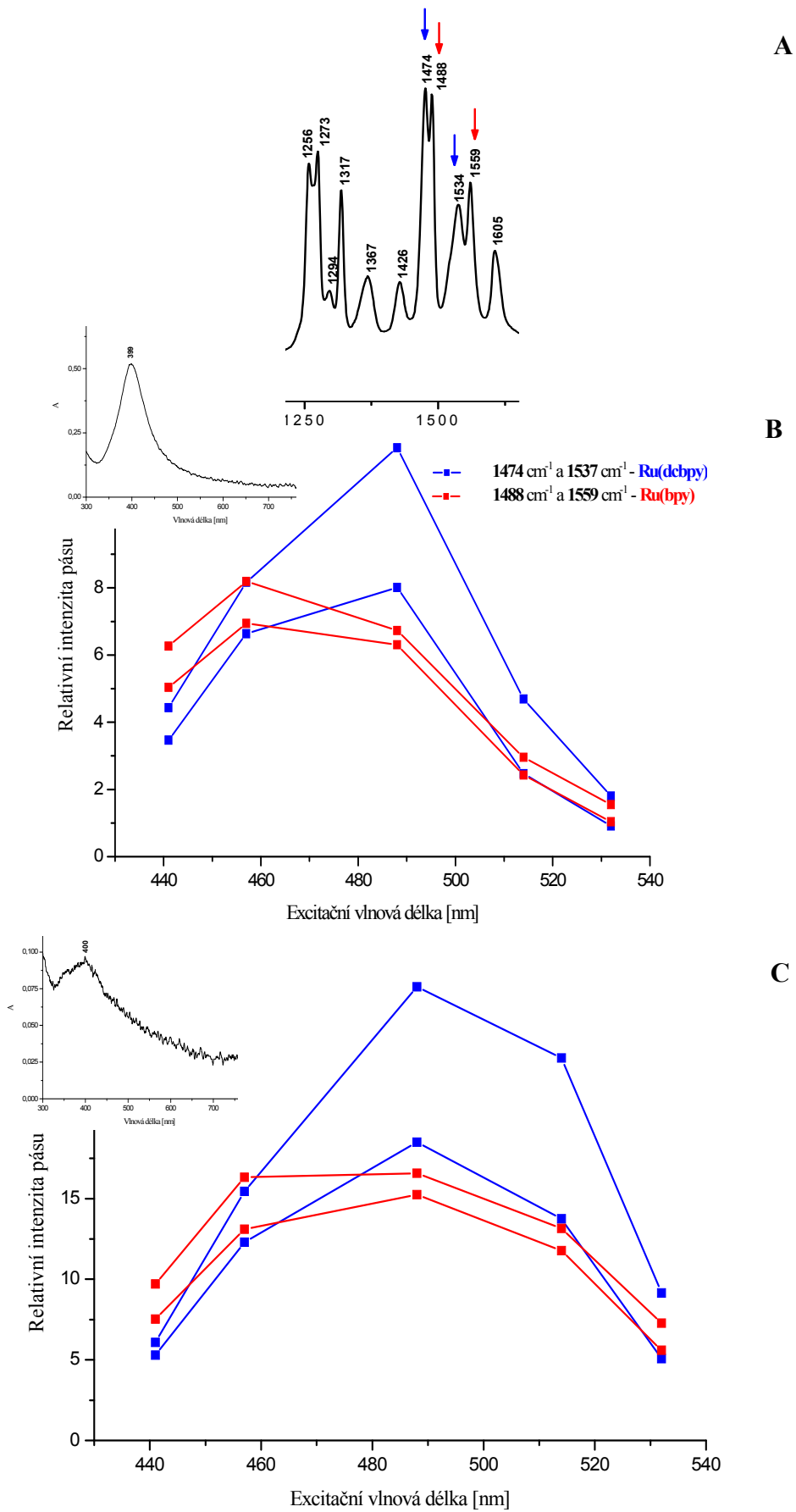


Obr. 17. **A** - SE(R)RS excitační profily a UV/VIS spektrum systému $\text{AgNC/Ru(bpy)}_2(\text{dcbpy})$ s nižším stupněm agregace. **B** - SE(R)RS Excitační profily a UV/VIS spektrum systému $\text{AgNC/Ru(bpy)}_2(\text{dcbpy})$ s vyšším stupněm agregace, barevné symboly pásů shodně s **A**.

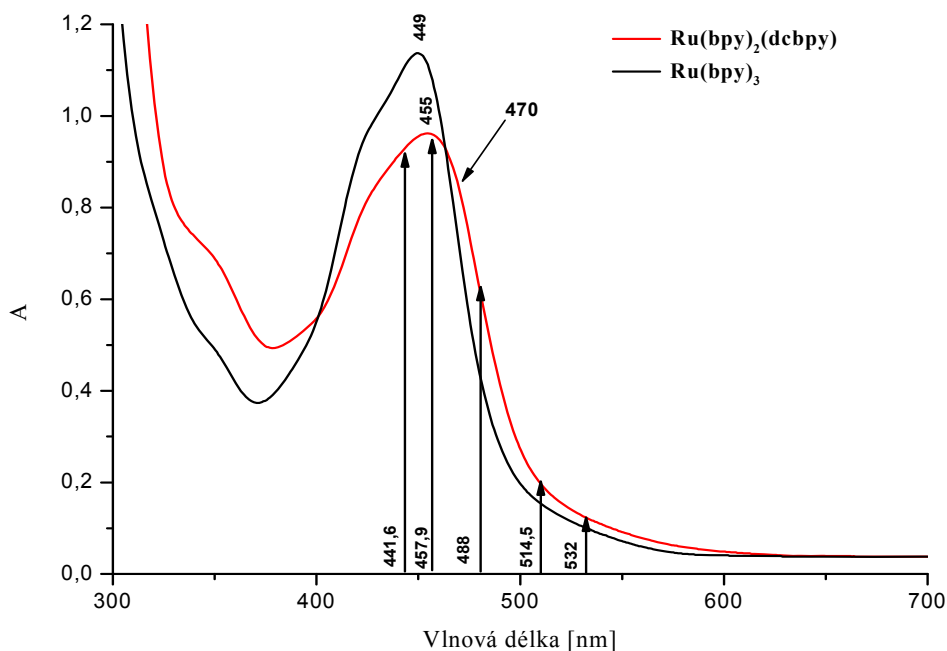
5.2.1 SE(R)RS excitační profily vybraných pásů

Pro získání informací o elektronové struktuře chemisorbovaného $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ byla zvláštní pozornost dále věnována zejména dubletům pásů z nichž jedna komponenta přísluší $\text{Ru}(\text{bpy})$ jednotce a druhá $\text{Ru}(\text{dcbpy})$ jednotce koordinované na povrch $\text{AgN}\check{\text{C}}$. Zmíněné pásy a jejich excitační profily jsou uvedeny na obr. 18. Jak je vidět, v obou případech sledují excitační profily příslušející stejné jednotce totožný trend. Zároveň se však mezi sebou průběhy excitačních profilů pásů jednotlivých strukturních jednotek liší, což je patrné zejména v případě méně agregovaného systému, kdy profily příslušející $\text{Ru}(\text{bpy})$ jednotce dosahují maxima při excitační vlnové délce 457,9 nm a profily $\text{Ru}(\text{dcbpy})$ jednotky jej dosahují při excitační vlnové délce 488 nm. Profily pásů $\text{Ru}(\text{bpy})$ jednotky tedy odrážejí silný příspěvek mechanismu molekulární rezonance k celkovému zesílení intenzity Ramanova signálu na excitační vlnové délce 457,9 nm, která koresponduje s absorpčním maximem $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ ve volném stavu, jak je vidět na obr. 19.

Z obrázku 19 je dále zřejmé, že v oblasti kolem 470 nm dochází v elektronovém absorpčním spektru $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ v porovnání s elektronovým absorpčním spektrem $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ ke zjevnému rozšíření pásu směrem do červené spektrální oblasti. Excitační profily $\text{Ru}(\text{dcbpy})$ jednotky, které dosahují maxima na vlnové délce 488 nm pak ukazují na to, že vlivem adsorpce $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ dochází k posunu maxima CT přechodu $\text{Ru}\rightarrow(\text{dcbpy})$ dále do červené spektrální oblasti. Z důvodu velmi nízké povrchové koncentrace komplexu a překryvu pásu v elektronovém absorpčním spektru $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ pásem extinkce povrchových plasmonů $\text{AgN}\check{\text{C}}$ není možné změřit elektronové absorpční spektrum naadsorbovaného komplexu. Informaci o energii elektronových přechodů chemisorbovaného komplexu proto získáváme právě prostřednictvím excitačních profilů pásů jednotlivých strukturních jednotek komplexu. Pozorovaný pokles energie CT přechodu $\text{Ru}\rightarrow(\text{dcbpy})$, a tedy vyšší hodnota excitační vlnové délky je dán zvýšenou schopností na $\text{AgN}\check{\text{C}}$ adsorbované karboxylové skupiny přitahovat elektrony analogicky, jak ve své studii uvádí Ferguson [46] pro případ esterifikace či protonizace.



Obr. 18 **A** - Pásky vybraných dubletů změřené pro dva typy systému AgNC/Ru(bpy)₂(dcbpy). **B** - SE(R)RS excitační profily a UV/VIS spektrum méně agregovaného systému. **C** - SE(R)RS excitační profily a UV/VIS spektrum více agregovaného systému, barevné symboly pásků shodné s **B**.



Obr. 19 Elektronová absorpční spektra vodných roztoků $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ a $\text{Ru}(\text{bpy})_3$, $c = 1 \cdot 10^{-4}$ M.

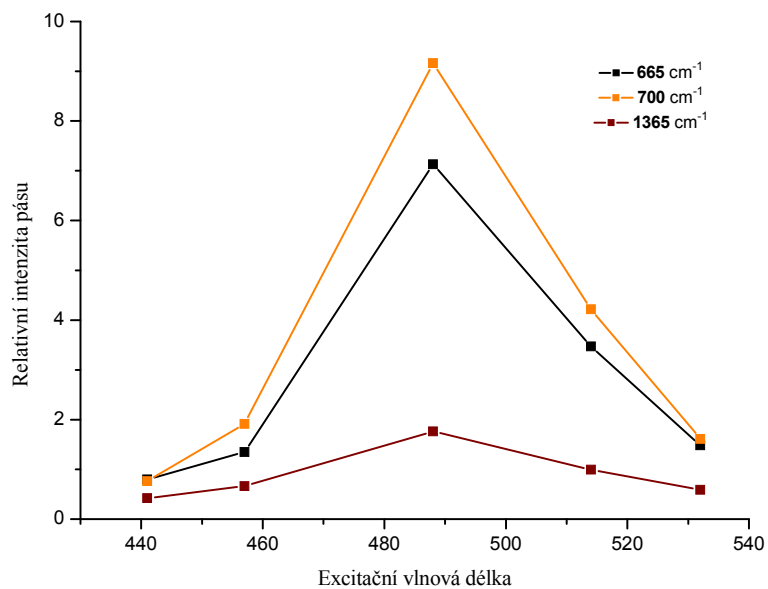
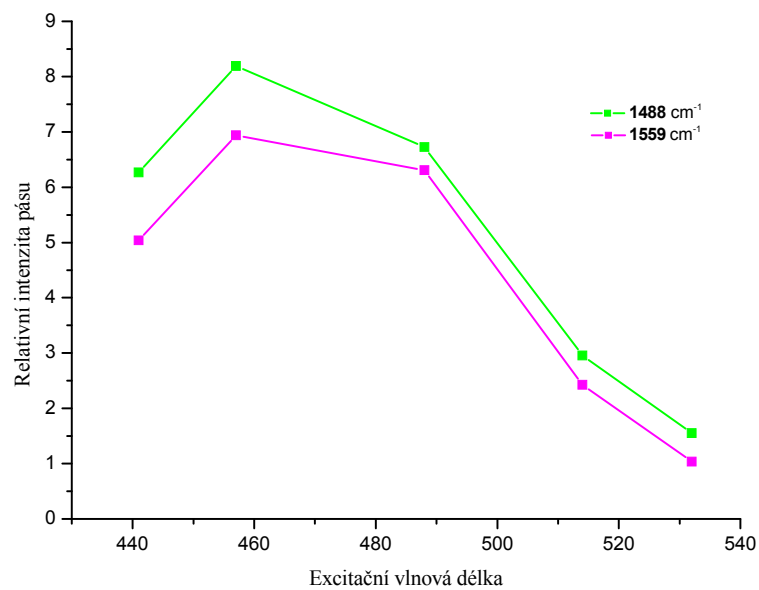
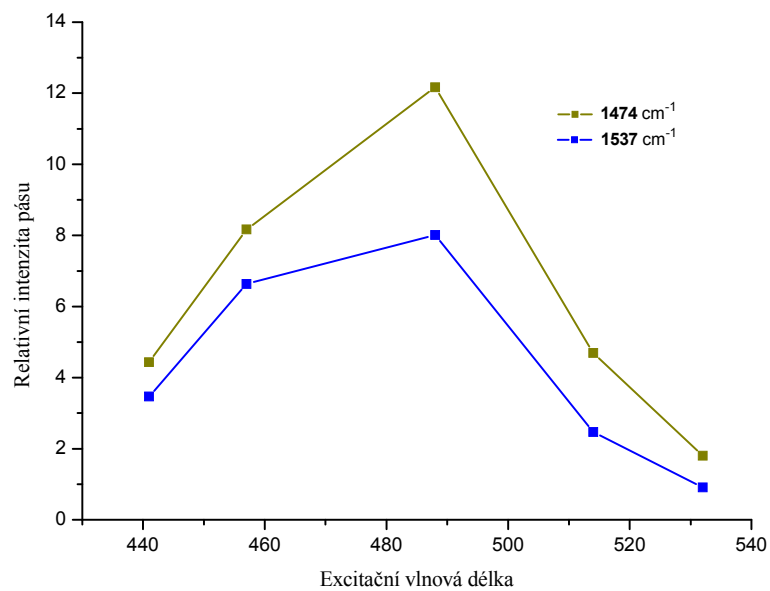
5.2.2 SE(R)RS excitační profily dalších pásů

U obou studovaných systémů lišících se stupněm agregace byl posuzován příspěvek mechanismu molekulární rezonance a elektromagnetického mechanismu k celkovému zesílení intenzity Ramanova rozptylu. Na základě těchto příspěvků dochází k modifikaci průběhů SE(R)RS excitačních profilů jednotlivých pásů, které byly následně rozděleny do šesti skupin uvedených na obrázcích 20 a 21.

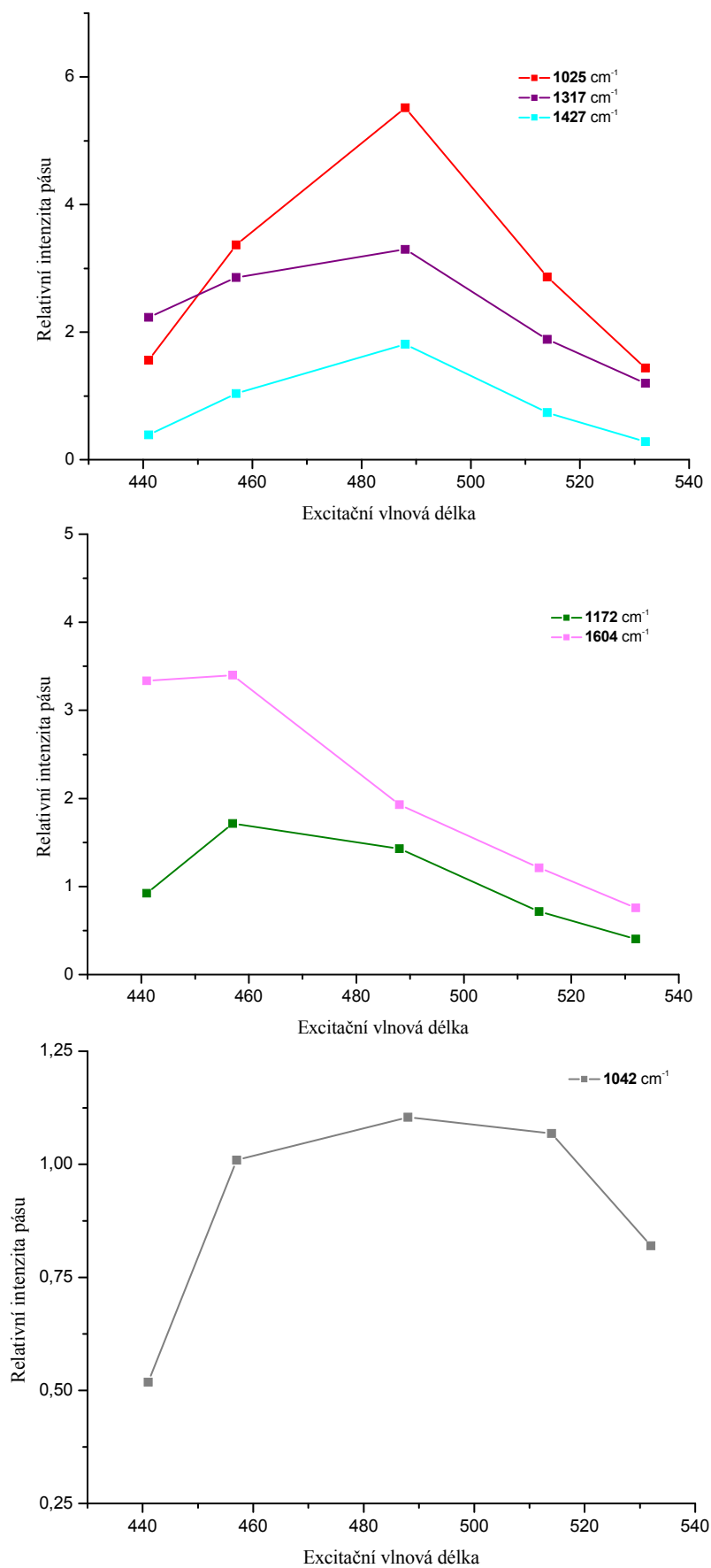
Nejvýraznější rozdíl v průběhu excitačních profilů je pozorován v případě pásů charakteristických pro $\text{Ru}(\text{dcbpy})$ a $\text{Ru}(\text{bpy})$ jednotku (1474 , 1537 , 1488 a 1559 cm^{-1}). Průběhy těchto pásů odrážejí dominantní příspěvek mechanismu molekulární rezonance, který se uplatňuje po splnění rezonanční podmínky dané jednotky.

Průběhy excitačních profilů dalších pásů reflektují různě velké příspěvky obou mechanismů, přičemž dominantní je spíše elektromagnetický mechanismus.

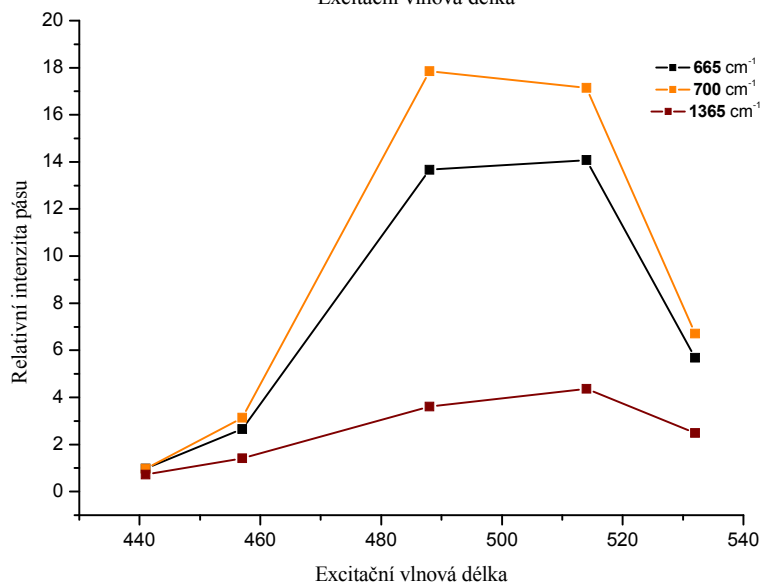
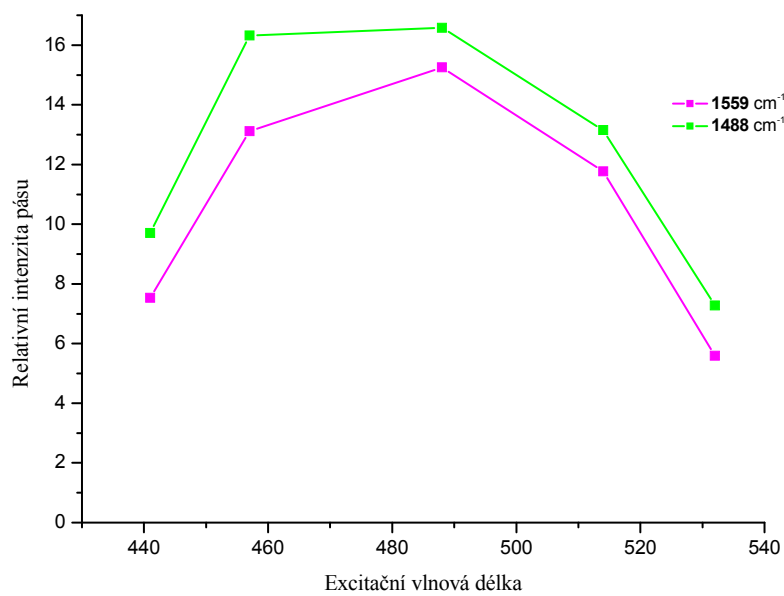
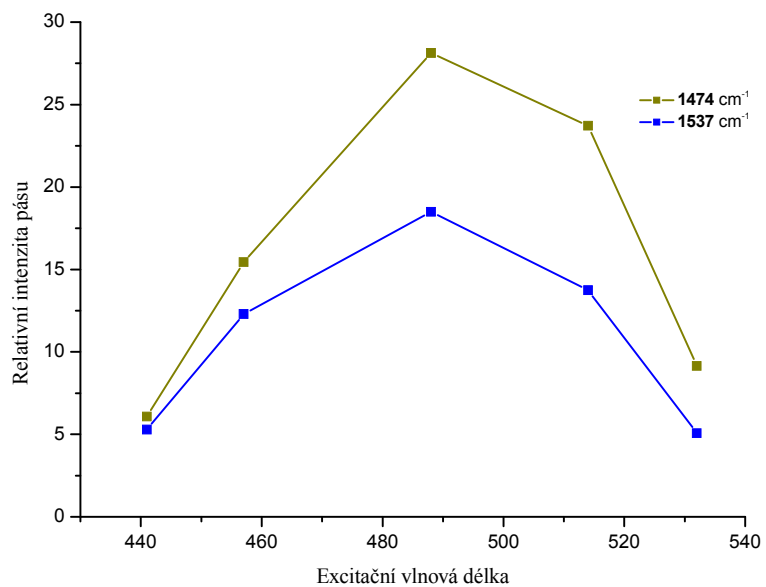
Jako velmi komplikovaný pás se jeví pás 1042 cm^{-1} , který nebyl v NCA přiřazen [30] a v dalších studiích vykazuje nárůst relativní intenzity mimo rezonanci, neboli nevykazuje žádné rezonanční zesílení [54,56]. Excitační profil tohoto pásu by tedy mohl odrážet závislost zesílení EM mechanismem na excitační vlnové délce.



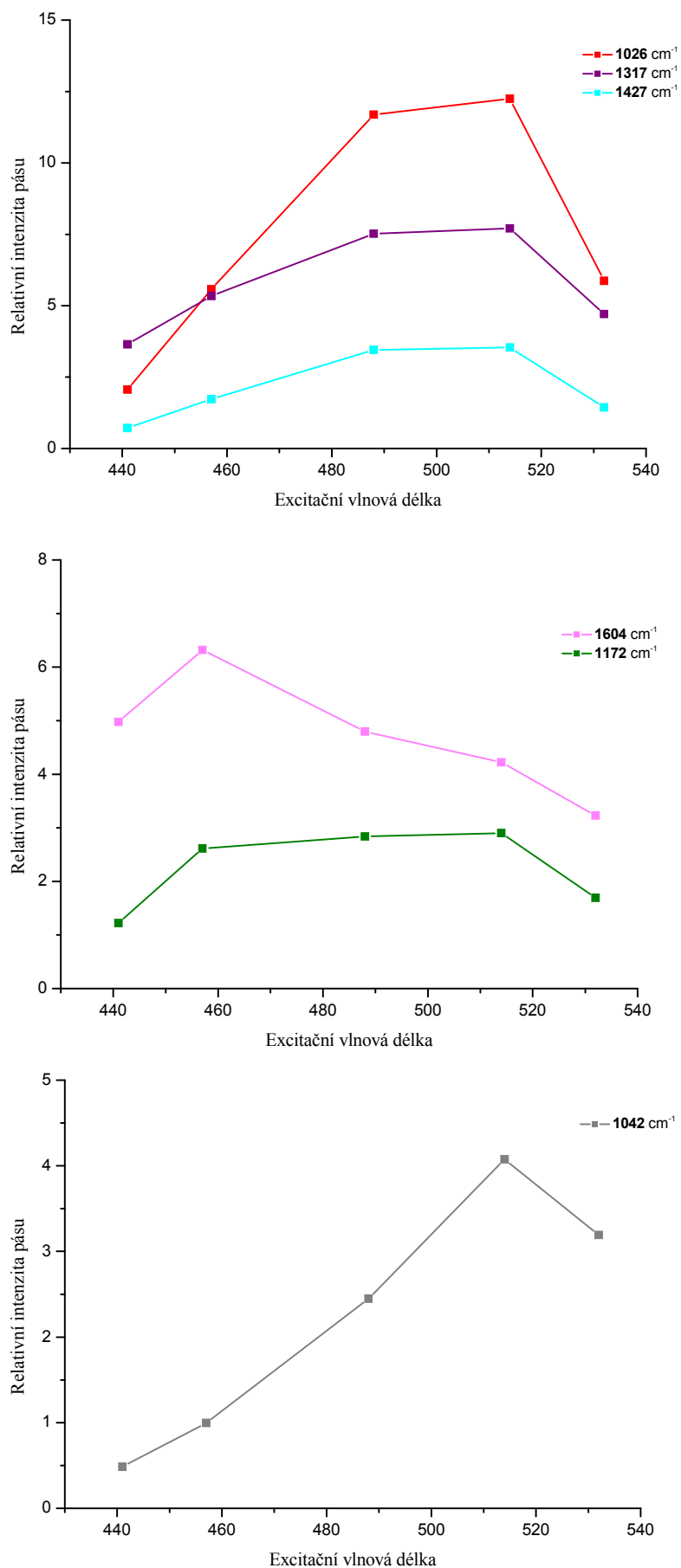
Obr. 20 Rozdělení excitačních profilů SE(R)RS spektrálních pásů Ru(bpy)₂(dcbpy) v systému s nižším stupněm agregace AgNC na jednotlivé skupiny podle jejich průběhu.



Obr. 20 - pokračování Rozdělení excitačních profilů SE(R)RS spektrálních pásů Ru(bpy)₂(dcppy) v systému s nižším stupněm agregace AgNC na jednotlivé skupiny podle jejich průběhu.



Obr. 21 Rozdělení excitačních profilů SE(R)RS spektrálních pásů Ru(bpy)₂(dcbpy) v systému s vyšším stupněm agregace AgNČ na jednotlivé skupiny podle jejich průběhu.



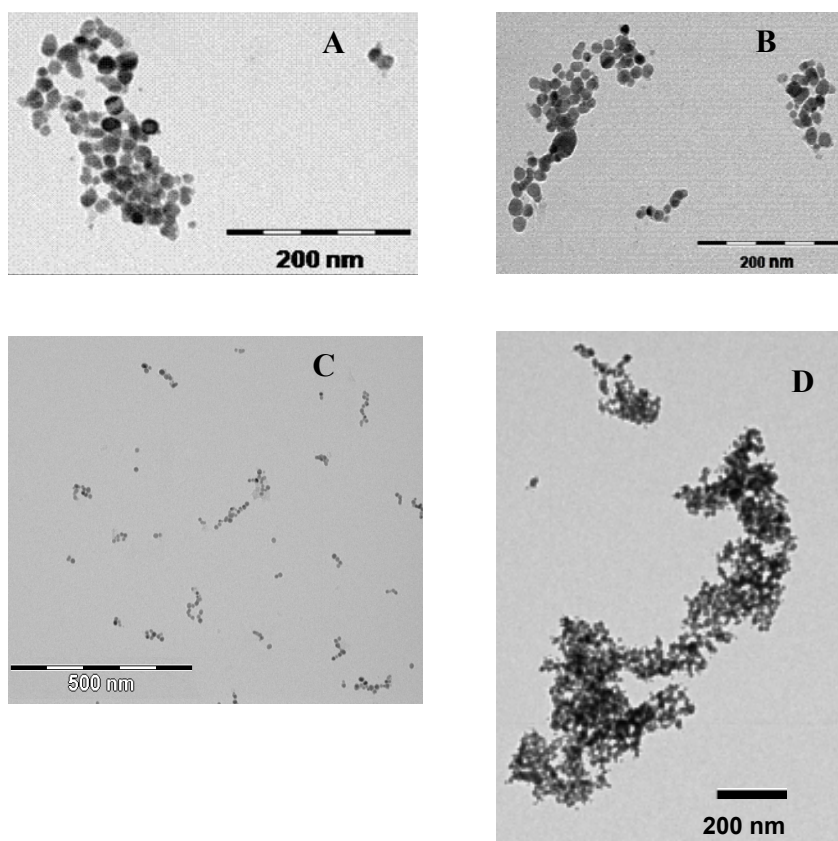
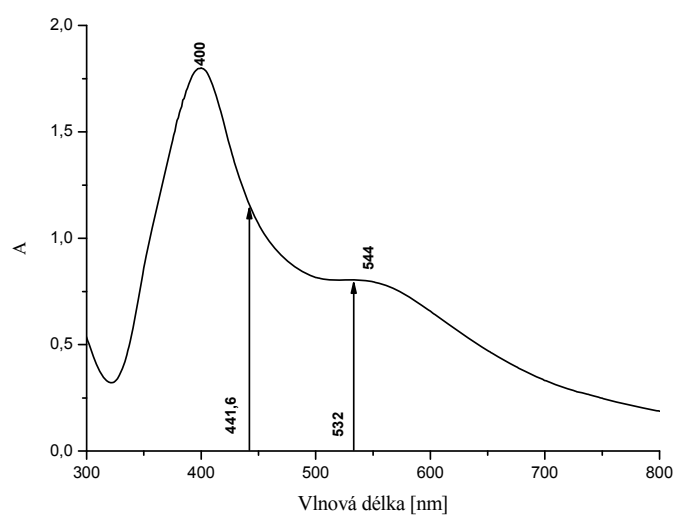
Obr. 21 - pokračování Rozdělení excitačních profilů SE(R)RS spektrálních pásů Ru(bpy)₂(dcbpy) v systému s vyšším stupněm agregace AgNC na jednotlivé skupiny podle jejich průběhu.

5.3 Meze SE(R)RS spektrální detekce Ru(II) komplexů

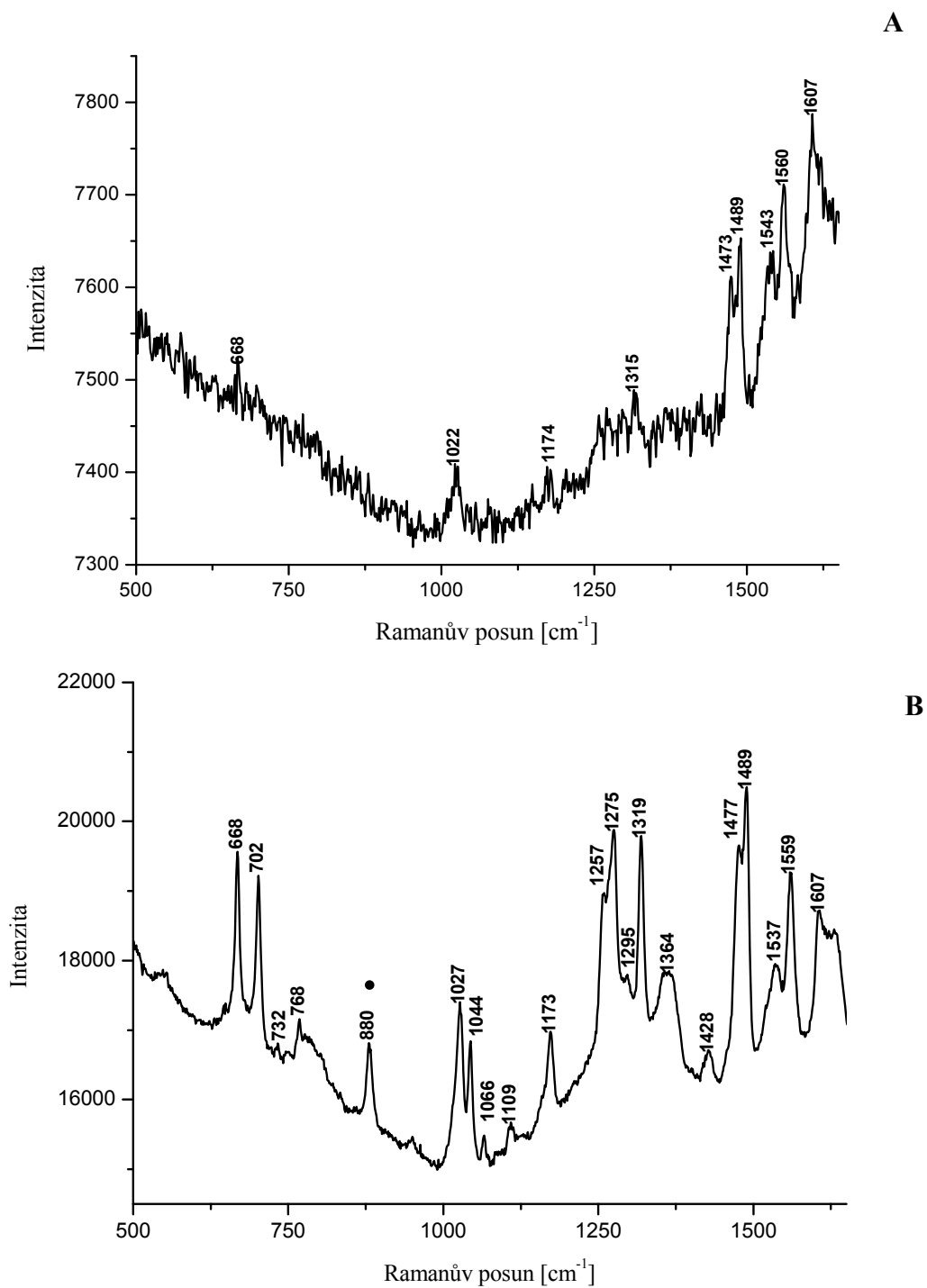
5.3.1 Meze SERRS a SERS spektrální detekce Ru(bpy)₂(dcbpy) v systému AgNČ/Ru(bpy)₂(dcbpy)

Nejprve byly provedeny předběžné studie meze SE(R)RS spektrální detekce Ru(bpy)₂(dcbpy) v systémech bez přídavku agregačního činidla. Měření byla provedena na dvou excitačních vlnových délkách. Při excitační vlnové délce 441,6 nm přispívá k celkovému zesílení Ramanova rozptylu Ru(bpy)₂(dcbpy) i mechanismus molekulární rezonance a jedná se tedy o mez SERRS spektrální detekce. V případě 532 nm stanovujeme mez SERS spektrální detekce (obr. 9, kap. 5.1). SPE (UV/VIS) spektrum systému a TEM snímky různých morfologií agregátů (obr. 22) ukazují výsledek spontánní agregace AgNČ v důsledku adsorpce komplexu. Výsledná SE(R)RS spektra jsou uvedena na obrázku 23. Mez SERRS spektrální detekce Ru(bpy)₂(dcbpy) byla stanovena jako 10⁻⁸ M a mez SERS spektrální detekce jako 10⁻¹¹ M.

Skutečnost, že při nerezonanční excitaci (532 nm) je mez detekce nižší než při rezonanční excitaci (441,6 nm) ukazuje na to, že při excitaci 532 nm musí být výrazně vyšší zesílení Ramanova rozptylu komplexu elektromagnetickým mechanismem. Při excitační vlnové délce 441,6 nm dochází zřejmě k plasmonové rezonanci reziduálních izolovaných nebo slabě interagujících AgNČ, zatímco excitační vlnová délka odpovídá plasmonové rezonanci fraktálních agregátů. V těch vznikají po optické excitaci prostorově omezená, velmi silná elektromagnetická pole, tzv. „hot spots“. Právě v těchto „hot spots“ dochází k nejvyššímu zesílení Ramanova rozptylu komplexu elektromagnetickým mechanismem (EM). Získané výsledky odpovídají závislosti faktoru zesílení EM mechanismem na excitační vlnové délce ve fraktálních agregátech [20,57,28]. Přítomnost fraktálních agregátů potvrzuje nejen tvar SPE spektra systému, který v oblasti mezi 500 a 600 nm vykazuje charakteristický pás odpovídající plasmonové rezonanci těchto agregátů [27], ale i odpovídající TEM snímky (obr. 22).



Obr. 22 UV/VIS (SPE) spektrum systému AgNČ/Ru(bpy)₂(dcbpy) odpovídající mezi SERS spektrální detekce, $c = 1 \cdot 10^{-11}$ M a TEM snímky různých morfologických typů v tomto systému. **A** - Dimer a „středně velký“ agregát. **B** - „Středně velké“ agregáty. **C** - Malé agregáty. **D** - Fraktální agregát.



Obr. 23 Meze SE(R)RS spektrální detekce $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ v systému $\text{AgN}\check{\text{C}}/\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$. **A** - $c = 1 \cdot 10^{-8}$ M, $\lambda_{\text{exc}} = 441,6$ nm. **B** - $c = 1 \cdot 10^{-11}$ M, $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm. • pás EtOH.

5.3.2 Unifikace morfologie souborů AgNČ pro určování mezí SERRS spektrální detekce Ru(II) komplexů

Pro účely srovnávací studie meze SERRS spektrální detekce mezi Ru(bpy)₂(dcbpy) a Ru(bpy)₃ bylo nejprve třeba sjednotit morfologie obou systémů pomocí vhodného agregačního činidla. Chloridu sodného, který vede ke vzniku kompaktních agregátů [15], v našem případě nebylo možno použít, vzhledem k tomu, že chloridy v systému s Ru(bpy)₂(dcbpy) vytěsňují z povrchu AgNČ karboxylovou skupinu komplexu. Proto byl zvolen chloristan draselný, který zapříčiňuje tvorbu fraktálních agregátů na principu snížení elektrostatické bariéry v důsledku zvýšení iontové síly roztoku [58]. Použití KClO₄ jako agregačního činidla má zásadní význam v tom, že morfologie agregátů je určována pouze koncentrací přidaného KClO₄ a je tudíž nezávislá na typu komplexu, způsobu jeho adsorpce na povrch AgNČ, ani na jeho koncentraci v systému.

Určení meze SERRS spektrální detekce Ru(bpy)₃ a Ru(bpy)₂(dcbpy) v systémech s unifikovanou morfologií pak zajistí přibližně stejný příspěvek EM mechanismu k celkovému faktoru zesílení Ramanova rozptylu pro oba komplexy. Porovnáním mezí SERRS spektrální detekce tak bude možno pozorovat aktuální příspěvky molekulární rezonance k SERRSu obou komplexů při zvolené (rezonanční) vlnové délce.

5.3.3 Meze SERRS spektrální detekce Ru(bpy)₂(dcbpy) a Ru(bpy)₃ v systémech AgNČ/Ru(II) komplex/KClO₄

Dalším krokem bylo porovnání meze SERRS spektrální detekce ($\lambda_{\text{exc}} = 441,6 \text{ nm}$) mezi Ru(bpy)₂(dcbpy) a Ru(bpy)₃ v systémech s jednotnou morfologií AgNČ, tedy s fraktálními agregáty vzniklými pomocí chloristanu draselného, jakožto agregačního činidla. SPE (UV/VIS) spektra a TEM snímky systémů AgNČ/Ru(bpy)₂(dcbpy)/KClO₄ a AgNČ/Ru(bpy)₃/KClO₄ ukazují obr. 24. Odpovídající spektra jsou uvedena na obrázku 25. Hodnota meze SERRS spektrální detekce Ru(bpy)₂(dcbpy) je $1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$, zatímco hodnota meze SERRS spektrální detekce Ru(bpy)₃ byla stanovena jako $1 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ a je tedy o tři řády nižší než v případě Ru(bpy)₂(dcbpy).

V systémech s jednotnou morfologií AgNČ existují dvě hlavní příčiny rozdílné meze detekce těchto komplexů. Jednak nižší hodnota absorpčního koeficientu (ϵ) Ru(bpy)₂(dcbpy) než Ru(bpy)₃ na použité excitační vlnové délce 441,6 nm (obr. 9, kap. 5.1) a dále pak větší tlumení molekulární rezonance Ru(bpy)₂(dcbpy) jakožto důsledek

přímé adsorpce tohoto komplexu na povrch AgNČ. Pro přibližné vyčíslení poměrné velikosti tlumení molekulární rezonance v SERSu obou komplexů bylo nejprve třeba vyčíslit poměrnou velikost rezonančního zesílení v RRS spektrech obou komplexů při stejné vlnové délce excitace, tedy při 441,6 nm. Na základě vyšší hodnoty $\epsilon_{441,6}$ pro Ru(bpy)₃ než pro Ru(bpy)₂(dcbpy) lze totiž při použití této excitační vlnové délky očekávat větší rezonanční zesílení pro Ru(bpy)₃ než pro Ru(bpy)₂(dcbpy).

Za tímto účelem byla změřena spektra rezonančního Ramanova rozptylu vodných roztoků Ru(bpy)₃ a Ru(bpy)₂(dcbpy) o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ M (obr. 26). Dále byly porovnány intenzity (výšky) osmi píků společných pro oba komplexy (viz tab. 5). Průměrná hodnota poměru intenzit pásů Ru(bpy)₃ (II) k intenzitám pásů Ru(bpy)₂(dcbpy) (I) $I_{RRS(II)} / I_{RRS(I)} = 2$, tedy $I_{RRS(I)} / I_{RRS(II)} = 0,5$. Na základě znalosti poměru mezi SERRS spektrální detekce (MSD_{SERRS}) obou komplexů platí $MSD_{SERRS(I)} / MSD_{SERRS(II)} = 1 \cdot 10^3$ a za předpokladu, že $G_{EM(I)} = G_{EM(II)}$, tedy $G_{EM(I)} / G_{EM(II)} = 1$, můžeme nyní vypočítat vzájemný poměr faktorů tlumení molekulární rezonance obou komplexů, tj. Γ_I / Γ_{II} následujícím způsobem:

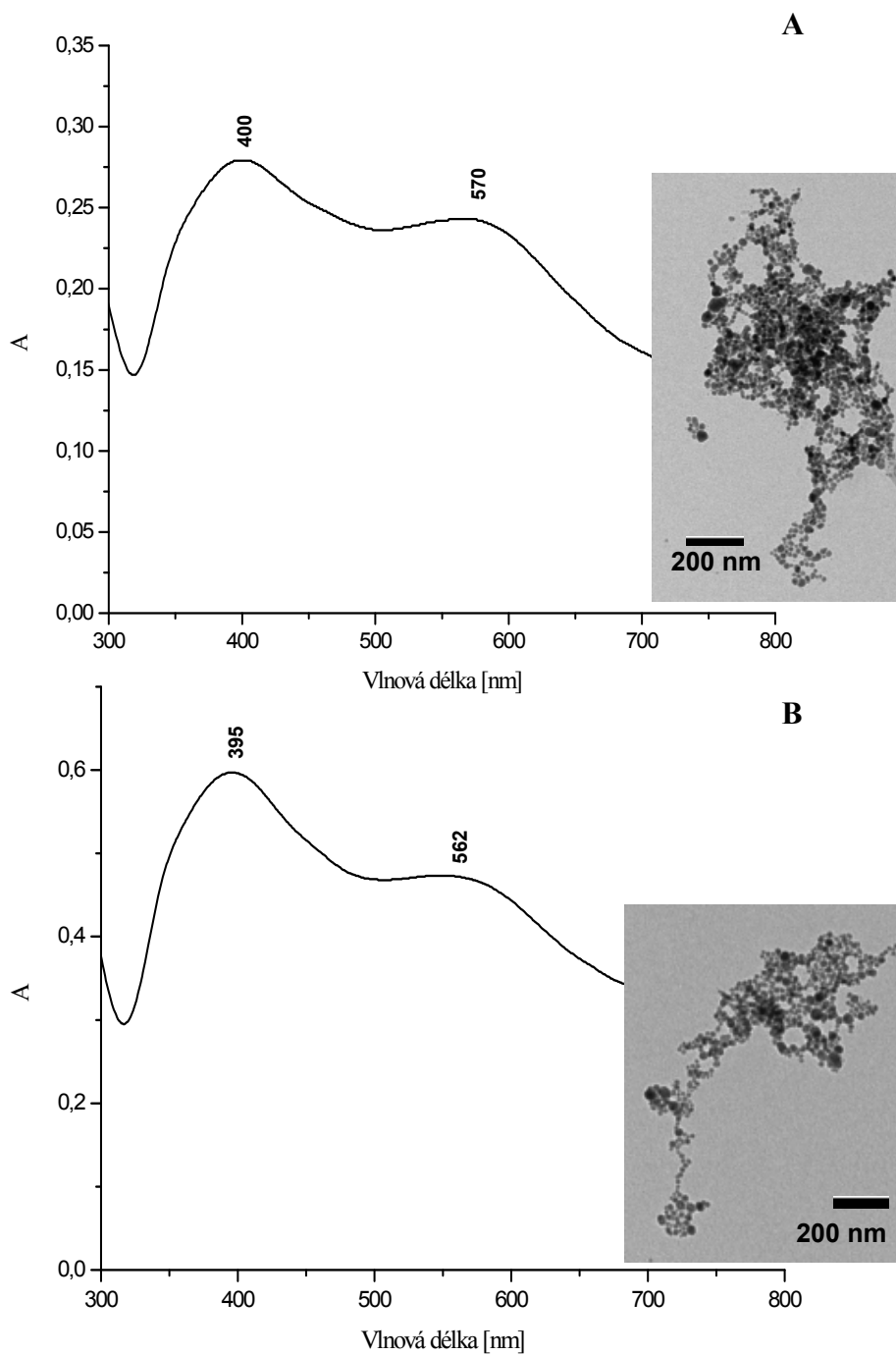
$$\begin{aligned} \frac{\Gamma_I}{\Gamma_{II}} &= \frac{G_{RRS(I)}}{G_{RRS(II)}} \cdot \frac{G_{MR(II)}}{G_{MR(I)}} \cong \\ &\cong \frac{I_{RRS(I)}}{I_{RRS(II)}} \cdot \frac{G_{SERRS(II)}}{G_{SERRS(I)}} \cdot \frac{G_{EM(I)}}{G_{EM(II)}}, \end{aligned} \quad (5.1)$$

kde G_{MR} je faktor zesílení mechanismem molekulární rezonance a G_{SERRS} je faktor SERRS zesílení. Vzhledem k tomu, že $G_{EM(I)} / G_{EM(II)} = 1$, dostaneme:

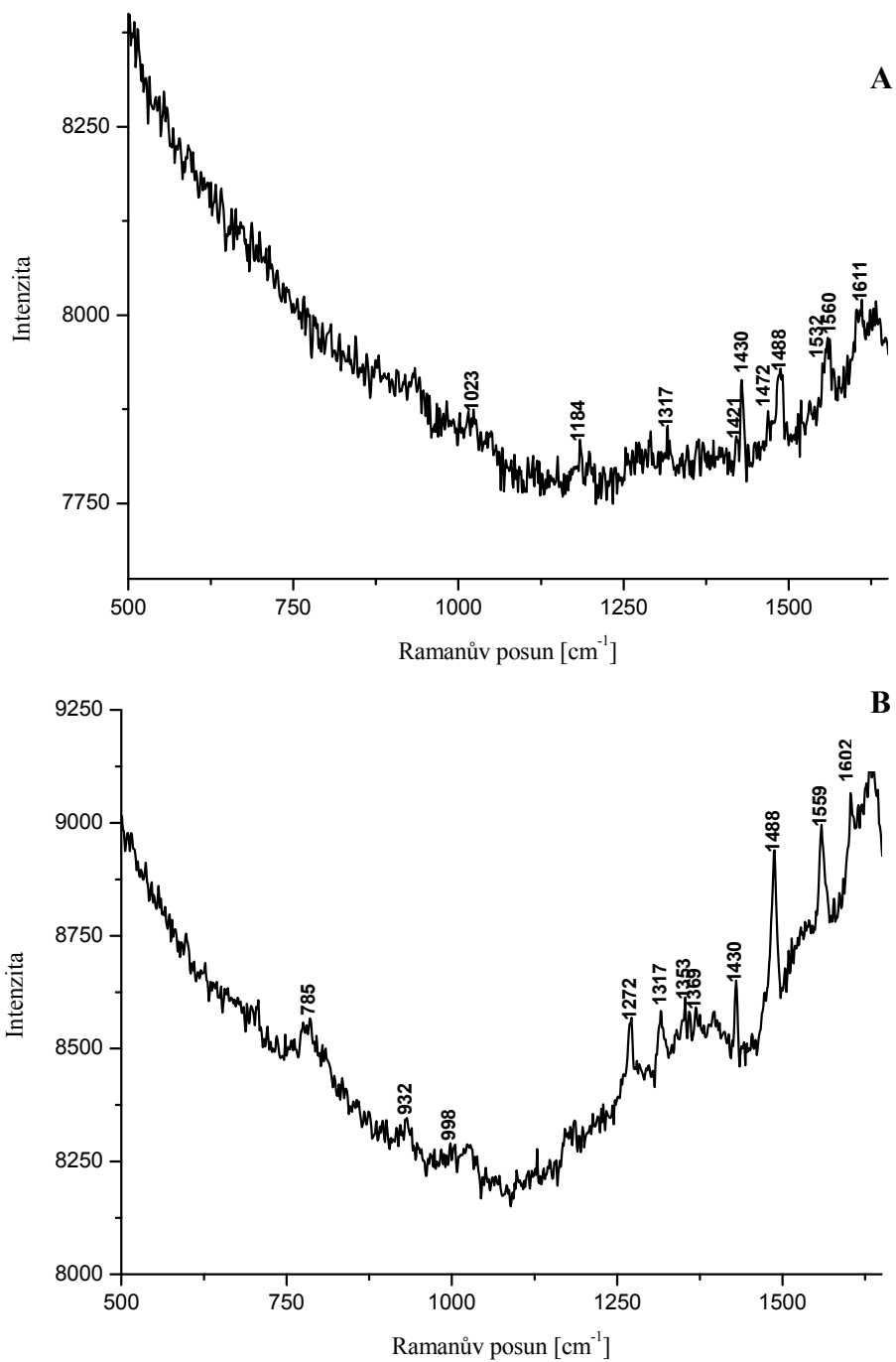
$$\begin{aligned} \frac{I_{RRS(I)}}{I_{RRS(II)}} \cdot \frac{G_{SERRS(II)}}{G_{SERRS(I)}} &= \\ = \frac{I_{RRS(I)}}{I_{RRS(II)}} \cdot \frac{MSD_{SERRS(I)}}{MSD_{SERRS(II)}} &= 0,5 \cdot 10^3 = 500 \end{aligned} \quad (5.2)$$

Faktor tlumení molekulární rezonance Ru(bpy)₂(dcbpy), Γ_I , je tedy přibližně 500× větší než faktor tlumení molekulární rezonance Ru(bpy)₃, Γ_{II} .

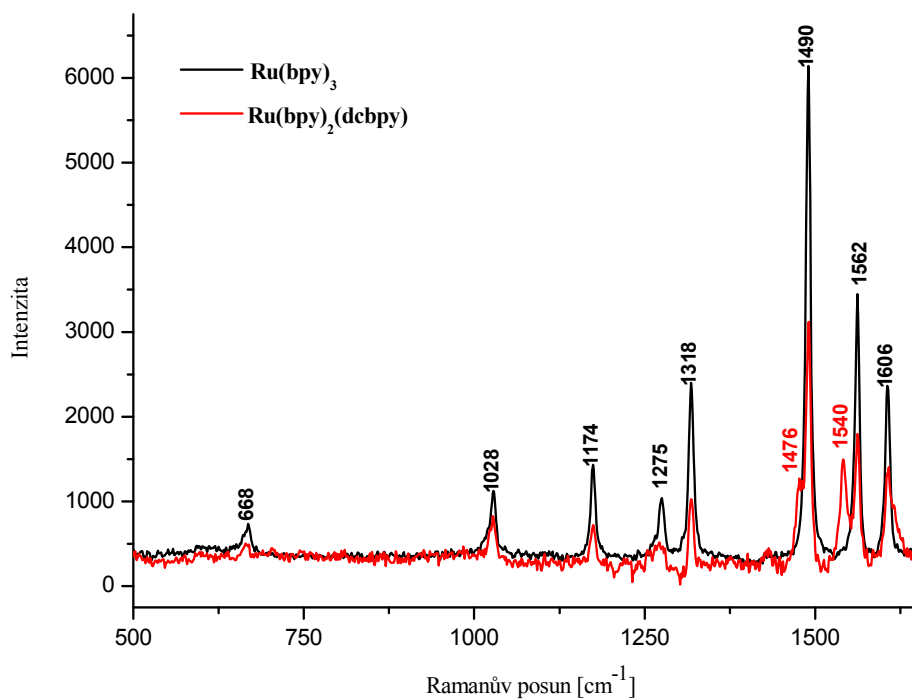
Konkrétní hodnota 500 má význam orientační, vzhledem k tomu, že stanovení meze SERRS spektrální detekce i porovnání intenzit signálu ve spektrech rezonančního Ramanova rozptylu jsou zatížena experimentální chybou. S určitostí lze ale konstatovat, že faktor tlumení molekulární rezonance je $< 1 \cdot 10^3$ a $> 1 \cdot 10^2$.



Obr. 24 UV/VIS (SPE) spektra systémů AgNC/Ru(II) komplex/KClO₄ o koncentracích odpovídajícím mezím SERRS spektrální detekce a ukázky jejich TEM snímků. **A** - Ru(bpy)₂(dcbpy), $c = 1 \cdot 10^{-9}$ M, optická dráha kyvety, $l = 1$ mm. **B** - Ru(bpy)₃, $c = 1 \cdot 10^{-12}$ M, optická dráha kyvety, $l = 2$ mm.



Obř. 25 Mez SERRS spektrální detekce komplexů v systémech AgNČ/Ru(II) komplex/KClO₄ při $\lambda_{\text{exc}} = 441,6$ nm. **A** - Ru(bpy)₂(dcbpy), $c = 10^{-9}$ M. **B** - Ru(bpy)₃, $c = 10^{-12}$ M



Obr. 26 Porovnání intenzit RRS spekter vodných roztoků studovaných komplexů o koncentraci 10^{-4} M. $\lambda_{\text{exc}} = 441,6$ nm.

Tab. 5 Porovnání výšek (intenzit) společných pásů obou komplexů. $\text{Ru}(\text{bpy})_3/\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$.

Pásky [cm^{-1}]	$\text{Ru}(\text{bpy})_3$	$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$	Poměr výšky pásů
668	351,46	170,86	2,1
1028	751,90	499,83	1,5
1174	1066,10	480,15	2,2
1275	620,05	333,40	1,9
1318	1971,55	821,70	2,4
1490	5772,23	2810,45	2,1
1562	3008,44	1523,70	2
1608	1981,96	1055,65	1,9
Průměr			2,01 \approx 2

5.4 Vliv způsobu adsorpce na možnosti SERRS spektrální detekce polypyridylových komplexů Ru(II) v systémech s fraktálními agregáty

Velice nízká mez SERRS spektrální detekce, $1 \cdot 10^{-12}$ M, byla při $\lambda_{\text{exc}} = 441,6$ nm stanovena pro elektrostaticky vázaný $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ v systému $\text{AgNČ}/\text{Ru}(\text{bpy})_3/\text{KClO}_4$, tedy v systému s fraktálními agregáty. Obdobné hodnoty meze SERRS spektrální detekce bylo však pro tento komplex dosaženo v systému $\text{AgNČ}/\text{Ru}(\text{bpy})_3/\text{NaCl}$ při $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm v práci Dinese [33]. Vzhledem k tomu, že v této práci není přesně specifikována koncentrace NaCl v systému a nejsou prezentovány TEM snímky studovaného systému, nelze proto určit, zda se jednalo o fraktální či o kompaktní agregáty. V každém případě šlo ale o systémy s „hot spots“, protože ty vznikají po optické excitaci jak ve fraktálních, tak v kompaktních agregátech AgNČ [59].

Na druhé straně o tři řády vyšší hodnota meze SERRS spektrální detekce chemisorbovaného $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ než elektrostaticky vázaného $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ v systému s fraktálními agregáty stanovená při $\lambda_{\text{exc}} = 441,6$ nm představuje zcela nový výsledek. Výpočet ukazuje, že zvýšení hodnoty meze SERRS spektrální detekce (a tedy snížení faktoru zesílení SERRSu) je způsobeno cca 500× větším tlumením molekulární rezonance v SERRSu $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$, zapříčiněným přímou adsorpcí tohoto komplexu na povrch AgNČ, než v případě elektrostaticky vázaného $\text{Ru}(\text{bpy})_3$.

Dalším důsledkem přímé adsorpce $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$ na povrch AgNČ prostřednictvím dvou karboxylových skupin je porušení elektronové struktury komplexu, které se projevuje snížením energie pásu CT přechodu $\text{Ru} \rightarrow (\text{dcbpy})$. Tento výsledek ukazuje, že chemisorpce chromoforu na povrch AgNČ prostřednictvím jeho postranních funkčních skupin způsobuje změnu v jeho elektronové struktuře.

Navázání chromoforových analytů na povrchy AgNČ ve fraktálních agregátech prostřednictvím elektrostatické interakce se tedy ukazuje být výhodnějším, než jejich přímá adsorpce, a to jak z hlediska výrazně nižší meze SERRS spektrální detekce, tak z hlediska zachování jejich nativní elektronové struktury.

Na druhé straně je třeba uvážit, že mechanismus tlumení molekulární rezonance v SERRSu analytů, které jsou zároveň chromofory i luminofory je analogický mechanismu zhášení luminiscence. Oba mechanismy mají původ ve zkrácení doby života excitovaného elektronového stavu v důsledku přenosu energie z tohoto (molekulárního) excitovaného stavu do plasmonových excitovaných stavů souborů AgNČ [60]. Na základě výrazně

většího tlumení molekulární rezonance v případě chemisorbovaného komplexu Ru(bpy)₂(dcbpy) (coby chromoforu i luminoforu) lze tedy očekávat i výrazně efektivnější zhášení jeho luminiscence. Tento předpoklad je však třeba ověřit experimentálně.

Přímá adsorpce silně luminiscenčních analytů by tak mohla vést k efektivnějšímu zhášení jejich luminiscence a získání kvalitních SERRS spekter v systémech s fraktálními agregáty.

Porovnání mezi SERRS ($\lambda_{\text{exc}} = 441,6 \text{ nm}$, $1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) a SERS ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$, $1 \cdot 10^{-11} \text{ M}$) spektrální detekce Ru(bpy)₂(dcbpy) pak ukazuje, že pro chromoforový analyt s maximem absorpce v oblasti 450 - 480 nm v systému s agregovanými AgNČ je pro jeho spektrální detekci výhodnější použít SERS spektra excitovaná 532 nm. Při této excitační vlnové délce dochází k výrazně účinnějšímu zesílení Ramanova rozptylu EM mechanismem SERSu než při excitaci 441,6 nm.

6 Závěr

- (1) Ru(bpy)₂(dcbpy) se k povrchu morfologicky nemodifikovaných Ag nanočástic váže přímo, prostřednictvím dvou karboxylových skupin, což se v SE(R)RS spektrech projevuje přítomností pásu 1367 cm⁻¹ charakteristického pro karboxylovou skupinu vázanou na povrch Ag nanočástic a dvojic blízko ležících pásů (dubletů), v nichž vždy jedna komponenta pozorovaných dubletů vždy přísluší Ru-(bpy) a druhá Ru-(dcbpy) jednotce. V případě Ag nanočástic modifikovaných adsorpcí chloridů dochází k vytěsnění chemisorbovaného karboxylu z povrchu nanočástic chloridy a Ru(bpy)₂(dcbpy) se proto v tomto případě váže k povrchu Ag nanočástic elektrostaticky tzn. stejně jako Ru(bpy)₃.
- (2) Vlivem přímé adsorpce dochází k posunu absorpčního pásu přenosu náboje odpovídající přechodu Ru→(dcbpy) směrem do červené spektrální oblasti. Důvodem zmíněného poklesu energie tohoto elektronového přechodu je zvýšená schopnost karboxylové skupiny adsorbované na povrch AgNČ přitahovat elektrony. Tento energetický pokles byl detegován na základě průběhu SE(R)RS excitačních profilů spektrálních pásů Ru-(dcbpy) a Ru-(bpy) jednotky, kdy excitační profily pásů příslušející Ru-(dcbpy) jednotce dosahují maxima při vlnové délce 457,9 nm, zatímco v případě Ru-(bpy) jednotky se maximum nachází při 488 nm.
- (3) Mez SERRS spektrální detekce chemisorbovaného komplexu Ru(bpy)₂(dcbpy) a elektrostaticky vázaného Ru(bpy)₃ byly pozorovány při excitační vlnové délce 441,6 nm v systémech s unifikovanou morfologií fraktálních agregátů, které bylo dosaženo přidavkem KClO₄ jako agregačního činidla. Mez SERRS spektrální detekce Ru(bpy)₂(dcbpy) byla stanovena jako 1·10⁻⁹ M a tedy o tři řády vyšší než v případě Ru(bpy)₃, pro něž činí 1·10⁻¹² M. Hlavním důvodem tohoto rozdílu je tlumení molekulární rezonance. V RRS spektrech dosahuje Ru(bpy)₃ přibližně dvojnásobného rezonančního zesílení než Ru(bpy)₂(dcbpy), což znamená, že v případě Ru(bpy)₂(dcbpy) je tlumení molekulární rezonance přibližně 500× větší než v případě Ru(bpy)₃. Výrazně větší tlumení molekulární rezonance je způsobeno přímou adsorpcí komplexu na povrch AgNČ.

- (4) Pro studium chromoforových analytů v systémech s fraktálními agregáty AgNČ je nejen z hlediska meze SERRS spektrální detekce, ale i z hlediska zachování nativní elektronové struktury analytů výhodnější jejich elektrostatická interakce s povrchem AgNČ než jejich přímá adsorpce na tento povrch.

7 Seznam použité literatury

- [1] Fleischmann, M; Hendra, P.J.; McQuillan, A.J. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 163.
- [2] Jeanmaire, D.L.; van Duyne, R. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 84, 1.
- [3] Albrecht, M.G.; Creighton, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5215.
- [4] Moskovits, M. *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 4159.
- [5] Garrel, R.L. *Anal. Chem.* **1988**, 6, 401
- [6] Weitz, D.A.; Moskovits, M.; Creighton, J.A. *Structure and chemistry at interfaces: new laser and optical technology*, VHC Publisher, Peerfield Beach Florida, Eds. Hall R.B. and Ellis, A.B. **1986**.
- [7] Creighton, J.A.; Chang, R.K.; Furtak, T.E. *Metal Colloids in Surface Enhanced Raman Scattering*, Eds, Plenum Press, New York **1982**.
- [8] Sanda, P.N.; Warlaumont, J.M.; Demuth, J.E.; Tsang, J.C.; Cristmann, K.; Bradley, J.A. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 1519.
- [9] Čermáková, K.; Vlčková, B.; Fořt, V.; Lednický, F. *J. Mol. Struct.* **1995**, 349, 129.
- [10] Moskovits, M.: *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 783.
- [11] Birke, R.L.; Lombardi, J.R. *Advances in laser spectroscopy*, Edd. Heydn and Son., London **1982**, 290.
- [12] Vlčková, B.; Pavel, I.; Sládková, M.; Šišková, K.; Šlouf, M. *J. Mol. Struct.* **2007**, 834-836, 42.
- [13] Creighton, J.A.; Blatchford, C.G.; Albrecht, M.G. *J. Chem. Soc. 2, Faraday Trans.* **1979**, 75, 790.
- [14] Wetzl, H.; Gerisher, H.; Pettinger, B. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 85, 178.
- [15] Šloufova, I.; Šišková, K.; Vlčková, B.; Štěpánek, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2233.
- [16] Suh, J.S.; DiLella, D.P.; Moskovits, M. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 1540.
- [17] Laserna, J.J.; Torres, E.L.; Winefordner, J.D. *Anal. Chim. Acta.* **1987**, 200, 469.
- [18] Heard, S.M.; Grieser, D.P.; Barraclough, C.G. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 95, 154.
- [19] Moskovits, M.; Suh, J.S. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5526.
- [20] Shalaev, V.M.; Botet, R.; Tsai, D.P.; Kovacs, J.; Moskovits, M. *Physica A.* **1994**, 207, 197.
- [21] Zhang, P.; Haslett, T.L.; Douketis, C.; Moskovits, M. *Phys. Rev. B.* **1998**, 57, 15513.
- [22] Fornasiero, D.; Grieser, F. *J. Phys. Chem.* **1987**, 78, 3213.

- [23] Weitz, D.A.; Oliviera, M. *Phys. Rev. Lett.* 1984, 52, 1433.
- [24] Meakin, P. *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 3645.
- [25] Meakin, P. in *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*. Avnir, D., Ed.; John Wiley and Sons, New York, 1989, 131.
- [26] Weitz, D.A., Lin, M.Y.; Sandroff, C.J. *Surf. Sci.* 1985, 158 147.
- [27] Markel, V.N.; Shalaev, V.M.; Stechel, E.B.; Kim, W.; Armstrong, R. *Phys. Rev. B.* **1996**, 53, 2425.
- [28] Stockman, M.I.; Shalaev, V.M.; Moskovits, M.; Botet, R.; Georgie, T.F. *Physical Review.* **1992**, 46, 2821.
- [29] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*; Academic Press inc., London, **1992**
- [30] Mallick, P.K.; Danzer, G.D.; Strommen, D.P.; Kincaid, J.R. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5628.
- [31] Matějka, P : Diplomová práce, PřF UK, Praha, 1989.
- [32] Srnová-Šloufová, I.; Vlčková, B.; Snoeck, T.L.; Stufkens, D.J.; Matějka, P. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3551.
- [33] Dines, T.J.; Peacock, R.D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1988**, 84, 3445.
- [34] Kim, M; Itoh, K. *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 126.
- [35] Kober, E.M.; Sullivan, B.P.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2098.
- [36] Basu, A.; Gafney, H.D.; Streckas, T.C. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2231.
- [37] Dallinger, R.F.; Woodruff, W.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4391.
- [38] Bradley, P.G.; Kress, N.; Hornberger, B.A.; Dallinger, R.F.; Woodruff, W.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7441.
- [39] Forster, M.; Hester, R.E. *Chem. Phys. Letters* **1981**, 81, 42.
- [40] Carroll, P.J.; Brus, L.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7613.
- [41] Brown, G.M.; Chan, S.F.; Creutz, C.; Schwarz, H.A.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7638.
- [42] Zhao, J.; Dieringer, J.A.; Zhang, X.; Schatz, G.C.; Van Duyne, R.P. *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 19302.
- [43] Jiang, Y.; Wang, A.; Ren, B.; Tian, Z. *Langmuir* **2008**, 24, 12054.
- [44] Mikšovská, J.; Larsen, R. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4051.
- [45] Giordano, P.J.; Bock, C.R.; Wrighton, M.S.; Interrante, L.V.; Williams, R.F.X. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 27, 3187.
- [46] Ferguson, J.; Mau, A.W.H.; Sasse, H.F. *Chem. Phys. Letters* **1979**, 68, 21.

- [47] Lay, P.; Sasse, W.H.F. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4123.
- [48] Shimidzu, T.; Iyoda, T.; Izaki, K. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 642.
- [49] Nazeeruddin, Md.K.; Zakeeruddin, S.M.; Humphry-Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Shklover, V.; Fischer, C.H.; Gratzel, M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6298.
- [50] Greijer, H.; Lindgren, J.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6314.
- [51] Leon, C.P.; Kador, L.; Peng, B.; Thelakkat, M. *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 8723.
- [52] Leon, C.P.; Kador, L.; Peng, B.; Thelakkat, M. *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 5783.
- [53] Srnová-Šloufová, I.; Vlčková, B.; Bastl, Z.; Hasslett, T.L. *Langmuir* **2004**, *20*, 3407.
- [54] Srnová-Šloufová, I.; Vlčková, B.; Snoeck, T.L.; Stufkens, D.J.; Matějka, P. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3551.
- [55] Čermáková, K.; Šesták, O.; Matějka, P.; Baumruk, V.; Vlčková, B. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1993**, *58*, 2682.
- [56] Zhu, Z.Y.; Mao, C.; Yang, R.Y.; Dai, L.X.; Nie, C. *Journal of Raman Spectroscopy* **1993**, *24*, 221.
- [57] Vlčková, B.; Douketis, C.; Moskovits, M.; Shalaev, V.M.; Markel, V.A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8080.
- [58] Garcia Ramos, J.V.; Snachez Cortes, S. *J. Mol. Struct.* **1997**, *405*, 13.
- [59] Xu, H.; Aizpurua, J.; Kall, M.; Apell, P. *Phys. Rev. E* **2000**, *62*, 4318.
- [60] Weitz, D.A.; Garoff, S.; Gersten, J.I.; Nitzan, A. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 5324.

8 Seznam zkratek

AgNČ	stříbrné nanočástice
bpy	2,2'-bipyridyl
CT	přenos náboje (charge transfer)
dcbpy	4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridyl
EM	elektromagnetický mechanismus
LUMO	energeticky nejnižší neobsazený molekulový orbital (lowest unoccupied molecular orbital)
MR	mechanismus molekulární rezonance
MSD _{SERRS}	mez SERRS spektrální detekce, [mol/l]
NCA	analýza normálních souřadnic (normal coordinate analysis)
RRS	rezonanční Ramanův rozptyl
RS	Ramanův rozptyl
Ru(bpy) ₃ Cl ₂	chlorid tris(2,2'-bipyridyl)ruthenatý
Ru(bpy) ₃	kation tris(2,2'-bipyridyl)ruthenatý
Ru-(bpy)	strukturní jednotka ruthenium(II)-(2,2'-bipyridyl)
Ru(bpy) ₂ (dcbpy)PF ₆	hexafluorofosfát bis(2,2'-bipyridyl)-(4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridyl) ruthenatý - Ru-455-PF6
Ru(bpy) ₂ (dcbpy)	kation bis(2,2'-bipyridyl)-(4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridyl)ruthenatý - Ru-455
Ru-(dcbpy)	strukturní jednotka ruthenium(II)-(4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridyl)
SE(R)RS	povrchem zesílený (rezonanční) Ramanův rozptyl
SPE	extinkce povrchových plasmonů AgNČ
TEM	transmisní elektronová mikroskopie