



Oponentský posudek disertační práce RNDr. Markéty Žůrkové „**Surface-modified Luminiscence, Surface-enhanced Raman Scattering and Plasmon Catalysed Reactivity of Ru(II) Dicarboxybipyridine Complexes Chemisorbed on Ag Nanoparticles**“

Předložená disertační práce RNDr. Markéty Žůrkové se zbývá studiem interakcí stříbrných plasmonických nanočástic a jejich agregátů s tris-bipyridylovými komplexy dvojmocného ruthenia, které jsou často využívány v tzv. barvivových solárních člancích (Dye-Sensitized Solar Cells) či při výzkumu fotodynamické terapie nádorových onemocnění.

Práce obsahuje srozumitelný úvod do fotofyzikálních vlastností těchto systémů, popis cílů práce a použitých experimentálních metod. Dále následují tři části popisující a diskutující dosažené výsledky experimentů, závěrečné shrnutí a jsou také připojeny dvě publikace vzniklé na základě této práce. První experimentální část je věnována srovnání povrchem-modifikované fosforescence elektrostaticky vázaného $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a derivátu $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$, který je na povrch nanočástic chemisorbován prostřednictvím dvou karboxylových skupin navázaných na jednom bipyridylovém ligandu. V obou případech byl v souladu s očekáváním pozorován pokles intenzity fosforescence oproti roztokům komplexů bez nanočástic. Podstatný rozdíl byl však zjištěn v krátké složce době dohasínání fosforescence, která je řádově kratší u chemisorbovaného dikarboxy-derivátu. Ve druhé části byla studována světlem indukovaná reakce $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ na povrchu Ag nanočástic za přítomnosti chloridových aniontů. Měřením SERRS spekter a jejich vyhodnocením pomocí faktorové analýzy se podařilo ukázat, že produktem reakce je $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a tudíž touto reakcí je dekarboxylace a nikoliv výměna ligandů. Dále bylo prokázáno, že pro reakci je nezbytná přítomnost $\text{Ag}(0)$ adsorpčních míst na povrchu nanočástic a že reakce s největší pravděpodobností probíhá mechanismem zahrnujícím účast horkých elektronů a děr vzniklých nezářivou relaxací povrchových plasmonů a jde tedy o tzv. plasmony katalyzovanou



reakci. Ve třetí části pak byla zkoumána schopnost karboxylovaných komplexů $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ a $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{2+}$ vystupovat v excitovaném stavu jako redukční činidlo pro přípravu Ag nanočástic obdobně jako to bylo publikováno pro $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Bylo zjištěno, že na rozdíl od $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{2+}$, díky přítomnosti šest silně elektronakceptorových karboxylových skupin v molekule, tuto schopnost již ztrácí.

Práce přináší velké množství, důkladně zpracovaných, přehledně prezentovaných a kriticky vyhodnocených dat z pečlivě provedených a promyšleně naplánovaných experimentů. Text disertační práce je sepsán velmi srozumitelně a čtivě v anglickém jazyce téměř zcela bez nepřesností a překlepů. Lze vznést pouze několik drobných námitek, které jsou ale více než hojně vyváženy celkovou vysokou kvalitou práce: 1) Výsledky měření dob života fosforescence v odstavci 4.1.3 jsou poněkud stručné. Rekonvoluční fitování TCSPC křivek dohasínání může být zejména při tak odlišných dobách života obou složek poměrně obtížné. Proto by měly kromě dob života být prezentovány i příslušné amplitudy a také obvyklé statistické charakteristiky fitu jako je analýza reziduí a chí-kvadrát. 2) Vliv přídavku HCl na průběh dekarboxylační reakce nelze vnímat jako jednoznačnou podporu pro zapojení iontů H^+ do průběhu reakce, jak je uvedeno v odstavci 4.2.4. Je známo, že působením silných kyselin jako HCl na Ag nanočástice dochází ke značným změnám jejich morfologie, jako je Ostwaldovo zrání a sintrování, což je doprovázeno i změnami charakteru adsorpčních míst na jejich povrchu. Široké extinkční spektrum na obrázku 31.(F) naznačuje, že k takovým změnám morfologie dochází. 3) V závěrečném odstavci 5. jsou jako příčiny snížení intenzity fosforescence uvedeny ztráty na intenzitě budícího záření a snížení účinnosti mezisystémového přechodu, kterému konkuruje přenos energie na Ag nanočástice. Pro úplnost by mělo být zmíněno, že i emise z molekul, které se dostaly do tripletového stavu, je silně zhašena těsnou blízkostí Ag nanočástice.

Množství a kvalita získaných původních vědeckých výsledků i jejich publikace v renomovaných recenzovaných časopisech nepochybně prokazují skutečnost, že RNDr. Markéta Žůrková je schopna samostatné vědecké práce. Předložená práce zcela splňuje nároky kladené na práci disertační, a tudíž **doporučuji** její přijetí k obhajobě.



Do diskuse navrhuji následující témata:

- 1) Proč se ve vztazích (1.3) a (1.4) (ani v citovaném zdroji [45]) nevyskytuje rychlostní konstanta k_m vyznačená ve Schématu 2.? Co je příčinou zhášení luminiscence v těsné blízkosti plasmonické nanočástice?
- 2) Jsou všechny tři mechanismy zahrnované pod pojem plasmonické katalýzy v souladu s obecně přijímanou definicí katalýzy?

V Praze dne 6. února 2023

RNDr. Martin Michl, PhD.

Katedra fyzikální elektroniky
FJFI ČVUT
V Holešovičkách 2
180 00 Praha 8