

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA FYZIKÁLNÍ A MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE



**STUDIUM PROCESŮ NA POVRŠÍCH
NANOČÁSTIC POMOCÍ SERS
SPEKTROSKOPIE**

Habilitační práce

RNDr. Ivana Šloufová, Ph.D.

Praha 2022

Obsah

Předmluva	1
1 Povrchem zesílený Ramanův rozptyl	3
1.1 Elektromagnetický mechanismus zesílení SERS signálu	4
1.2 Chemický mechanismus zesílení SERS signálu	7
1.3 Povrchové komplexy molekul	8
1.3.1 Výměna centrálního iontu v koordinačních komplexech detekovaná SERS spektroskopií	11
2 Nanostruktury vhodné pro SERS spektroskopii	14
2.1 Příprava nanočástic	14
2.1.1 Monometalické nanočástice	16
2.1.2 Bimetalické nanočástice	19
2.2 Uspořádávání nanočástic z hydrosolů	22
2.2.1 Nanokompozitní materiály	25
3 Závěr a výhled do budoucna	29
Seznam použitých zkratk	31
Publikace přiložené k této práci	33
Reference	35

Předmluva

“Progress is made by trial and failure; the failures are generally a hundred times more numerous than the successes; yet they are usually left unchronicled.” William Ramsay (1909). “Essays Biographical and Chemical”

Tato habilitační práce zahrnuje publikace vypracované v rozmezí let 2000 až 2021, na kterých se spolu se mnou podílela celá řada spolupracovníků nejen přímo z naší skupiny, ale rovněž i ze spolupracujících pracovišť v České republice i v zahraničí. Všem bych tímto chtěla velmi poděkovat. Zvláštní poděkování patří prof. Blance Vlčkové, která v letech 1993 – 2000 byla mojí školitelkou v magisterském a později doktorském studiu. Po mém návratu na fakultu v roce 2009 byla mým nejbližším spolupracovníkem. Chtěla bych také poděkovat svému manželovi Miroslavu Šloufovi, který již více než 20 let v mém životě funguje nejen jako můj nejbližší člověk, ale rovněž jako cenný spolupracovník v oblasti mikroskopie a morfologie v Ústavu makromolekulární chemie, AV ČR. Nechci však ani zapomenout na kolegy z Matematicko-fyzikální fakulty UK, kteří nám až do pořízení vlastního Ramanova spektrofotometru umožňovali celé roky měřit na jimi vybudovaných Ramanských aparaturách. Zvláště z této skupiny chci poděkovat Doc. Peterovi Mojzešovi, a Prof. Markovi Procházkovi. Řada prací by také nevznikla bez přispění našich studentů, zejména RNDr. Veroniky Gajdošové a Mgr. Jana Kožíška, ale i a dalších spolupracovníků z obou fakult UK. Těm rovněž patří mé poděkování.

Pro předkládanou habilitační práci jsem vybrala soubor 15 publikací, které mapují přispění naší skupiny ke studiu povrchových komplexů ligandů na Ag a Au nanočásticích spolu s přípravou vhodných systémů nanočástic pro jejich studium. Práce je proto rozdělena do dvou hlavních kapitol. První se týká povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (*surface-enhanced Raman scattering*, SERS), druhá vlastní přípravy vhodných systémů nanočástic. Teorie SERS spektroskopie je uvedena v rozsahu nutném pro pochopení způsobu zesílení Ramanova signálu s ohledem na studium zejména povrchových komplexů adsorbovaných látek a případnému monitorování dějů na povrchu nanočástic.

Práce je psaná v českém jazyce zejména proto, že ačkoli je metoda SERS dnes již poměrně široce využívána, v českých skriptech a učebnicích stále není zahrnuta. Doufám proto, že tento text poslouží nejen jako moje habilitační práce, ale rovněž jako úvod do SERS spektroskopie a světa nanostruktur pro další studenty v rámci naší skupiny i případné ostatní zájemce. Protože

některé z používaných termínů je velmi obtížné přeložit do českého jazyka, jsou tyto termíny používány v angličtině s vysvětlením jejich významů v češtině.

Praha, 2022

Ivana Šloufová

1 Povrchem zesílený Ramanův rozptyl

Spojení plasmonických nanočástic, nebo obecněji nanostruktur silně vodivých (plasmonických) kovů, s laserovým excitačním zářením je základem speciální techniky Ramanovy spektroskopie - tzv. povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (Surface-enhanced Raman scattering, SERS). Tento jev, který poprvé pozoroval M. Fleischman v roce 1974¹ a jeho princip nezávisle na sobě objasnili o tři roky později D. J. Jeanmarie s R. P. Van Duynem² a M. G. Albrecht s J. A. Creightonem³, se v následujících desetiletích stal široce rozšířenou spektroskopickou technikou.⁴⁻⁹

Princip původní SERS metody, a i všech níže uvedených odvozených metod, je založen na zesílení Ramanova rozptylu (NRS, *normal Raman scattering*) molekul lokalizovaných v přímé blízkosti nanostruktur silně vodivých kovů až o více než 10 řádů. Nejčastěji využívanými kovy s excitací ve viditelné oblasti jsou Ag, Au, méně již Cu. Při excitaci v oblasti je možno použít i Pt, Pd, Ni, Co a další.⁶ Molekuly mohou být buď přímo na povrch kovu adsorbované (chemisorbované či fyzisorbované), případně mohou být od povrchu kovu izolovány tzv. *spacerem* – vrstvou adsorbovaných iontů, molekul nebo souvislé vrstvy oxidů jiných kovů.

V současnosti již existuje řada různých variant této metody souhrnně občas označovaných jako PES (*plasmon-enhanced spectroscopy*) či PERS⁴ (*plasmon-enhanced Raman spectroscopy*). Nejrozšířenějšími „speciálními“ SERS metodami jsou TERS¹⁰ (*tip-enhanced Raman spectroscopy*) a SHINERS¹¹ (*shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*). V případě TERS techniky dochází ke kombinaci Ramanova rozptylu a AFM (*atomic force microscopy*). Au hrot rastrující povrch vzorku zaznamenává nejen nerovnosti povrchu, ale funguje rovněž jako plasmonická nerovnost umožňující zesílení NRS. SHINERS představuje techniku při níž jsou plasmonické nanočástice obaleny vrstvou oxidů (obvykle SiO₂, MnO₂, TiO₂ nebo vrstvou polymerů), což umožňuje studium biologických vzorků, aniž by se zkoumaná látka dostala do přímého kontaktu s kovem. Podobně jako u klasické Ramanovy spektroskopie se můžeme setkat s technikami Ramanské optické aktivity SE-ROA¹² (*surface-enhanced Raman optical activity*) a rovněž nelineárními technikami jako SE-CARS¹³ (*surface-enhanced coherent anti-Stokes Raman*), SE-HRS¹⁴ (*hyper-Raman spectroscopy*), SE-FSRS¹⁵ (*surface-enhanced femtosecond stimulated Raman spectroscopy*), v kombinaci s AFM - TE-SRS¹⁶ (*tip-enhanced stimulated Raman spectroscopy*).

Od doby objevu SERSu bylo navrženo několik mechanismů vysvětlujících jeho princip. V současnosti se stále nejčastěji v literatuře uplatňuje vysvětlení jevu pomocí dvou mechanismů – tzv. chemického a elektromagnetického, které fungují nezávisle na sobě.

1.1 Elektromagnetický mechanismus zesílení SERS signálu

Hlavním, dominantním mechanismem SERSu je elektromagnetický mechanismus¹⁷⁻¹⁹ (EM), jenž je založen na změně intenzity elektrického pole dopadajícího a rozptýleného záření v blízkém okolí nanostruktur silně vodivých, tzv. plasmonických kovů. V případě sférické částice, jejíž rozměry jsou výrazně menší, než je vlnová délka excitačního záření, je možno považovat elektrické pole v okolí částice za rovnoměrné a splňující elektrostatickou (Rayleighovu) aproximaci. V kovové nanočástici vlivem elektromagnetického pole dochází k indukování kolektivních oscilací vodivostních elektronů nazývaných povrchové plasmony.¹⁸ Pro částice o rozměrech jednotek až desítek nm (ideální rozměr nanočástic pro SERS je 5 – 100 nm) je dominantní pouze excitace dipólových plasmonů, ostatní indukované multipóly lze zanedbat. Navíc, protože oscilace elektronů je omezena na nanočástici, případně shluk (agregát) nanočástic, hovoříme o lokalizovaných povrchových plasmech (LSP, *localized surface plasmon*). Horní hranice velikosti vhodných nanostruktur je určena excitační vlnovou délkou (λ_{ex}). Jsou-li nanostruktury větší než uvedený limit, dochází primárně k excitaci multipólů vyšších řádů, které však nemají radiační charakter na rozdíl od excitovaného dipólového plasmonu.¹⁸ Dolní hranice vhodných rozměrů nanočástic (cca 5 nm) je způsobena poklesem efektivní vodivosti a převládáním kvantových efektů a není pak možno hovořit o excitaci plasmonových dipólů, nutných pro vyvolání SERS efektu.

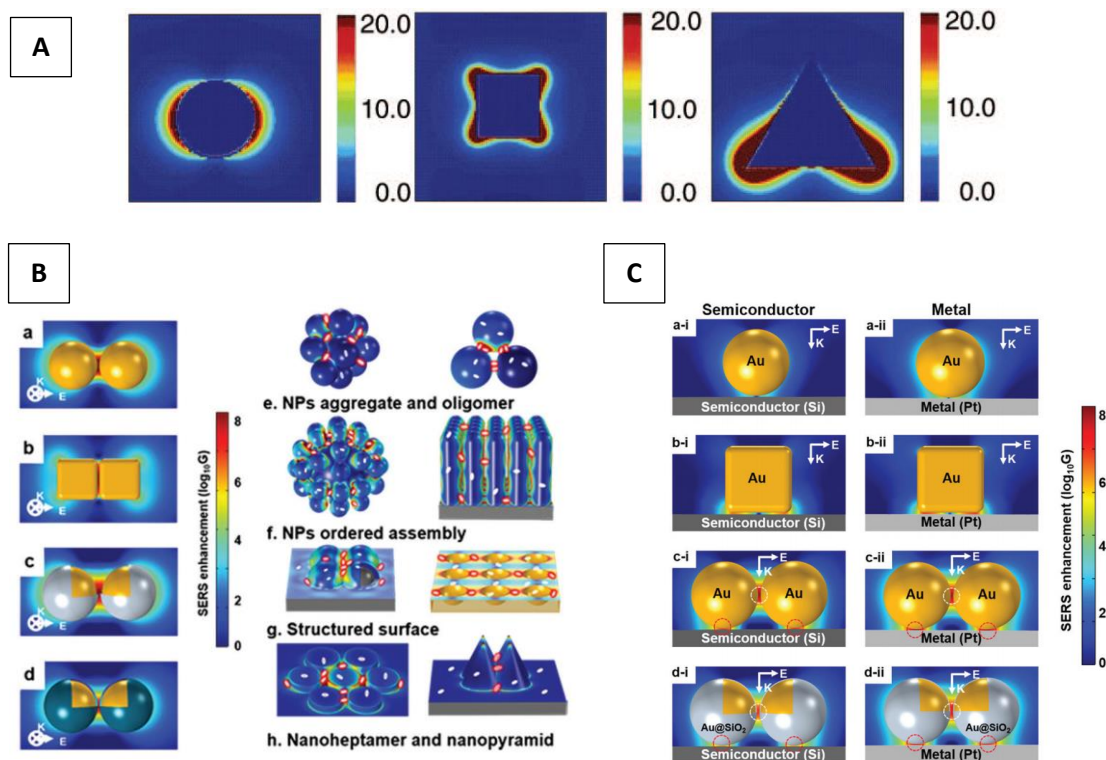
Jestliže se totiž frekvence excitačního záření ν shoduje s frekvencí dipólového povrchového plasmonu, dochází k rezonanci a intenzitu elektrického pole \mathbf{E}_{sp} ve vzdálenosti d od povrchu nanočástice o poloměru r , která je dostatečně malá v porovnání s excitační vlnovou délkou ($r/\lambda_{ex} \leq 0,05$), tj. splňuje Rayleighův limit, je možno vyjádřit vztahem:

$$\mathbf{E}_{sp} = \frac{\varepsilon(\nu) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu) + 2\varepsilon_m} \left(\frac{r}{r+d} \right)^3 \mathbf{E}_0 \quad 1-1$$

kde \mathbf{E}_0 je intenzita elektrického pole dopadajícího záření, $\varepsilon(\nu)$ komplexní dielektrická funkce částice a ε_m dielektrická konstanta okolí. (Pro přehlednost jsou v tomto textu vektorové i tenzorové veličiny zapisovány bez příslušné značky označující vektor či tenzor.) Průměrné zesílení dopadajícího elektrického pole v okolí izolované sférické nanočástice, g , je tedy možno definovat výrazem:

$$g = \frac{\varepsilon(\nu) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu) + 2\varepsilon_m} \left(\frac{r}{r+d} \right)^3 \quad 1-2$$

Intenzita vyzařovaného elektrického pole je v okolí izolované sférické nanočástice nerovnoměrná – maximální je ve směru vektoru elektrické složky dopadajícího záření, minimální je v kolmém směru (Obrázek 1-A, vlevo).



Obrázek 1 – Rozložení intenzity elektrického pole: A) v okolí izolované nanočástice (Haes *et al.*²⁰) – 1. generace „hot spots“; B) mezi dvěma a více nanočásticemi téhož kovu - 2. generace „hot spots“ (Ding *et al.*²¹) ; C) mezi nanočásticemi SERS aktivních kovů (Ag či Au) a substráty z polovodičů nebo jiných kovů (Pt) - 3. generace „hot spots“ (Ding *et al.*²¹)

V případě nesférických nanočástic jsou rozdíly v lokalizaci elektrického pole mezi středem a vrcholy nanočástic ještě větší (Obrázek 1-A).^{22–24} Vyzařované elektrické pole je lokalizované na „hrotech“, tj. například na koncích tyčkovitých částic, či vrcholech mnohostěňů. Tato místa poskytující větší zesílení pole se v literatuře označují jako 1. generace „hot spots“. ²¹ Daleko výraznější zesílení elektrického pole nastává, jestliže dojde k přiblížení dvou nebo více nanočástic na těsnou vzdálenost několika málo nm. V těchto případech se maximální elektrické pole nachází místě kontaktu, nebo maximálního přiblížení nanočástic a hovoříme o 2. generaci „hot spots“ (Obrázek 1-B).^{21,25,26} Elektrické pole je v oblasti mezi částicemi zesíleno oproti izolované nanočástici až o několik řádů.²⁴ Optimální vzdálenost částic není limitována pouze shora (rovnice 1-2), ale Zhu & Crozier²⁷ experimentálně dokázali, že v případě vzdálenosti nanočástic v řádu jednotek Å dochází k zeslabení zesílení pole mezi částicemi následkem kvantově-mechanických

efektů. Coby 3. generace „hot spots“ se označují nanoprostory mezi plasmonickými nanočásticemi (Ag, Au) a jinými polovodičovými, či kovovými materiály²¹(Obrázek 1 – C).

Plasmonickou nanočásticí je však zesilováno nejen dopadající, ale rovněž i záření rozptýlené vlivem Ramanova rozptylu o frekvenci ν' faktorem g' :

$$g' = \frac{\varepsilon(\nu') - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu') + 2\varepsilon_m} \left(\frac{r}{r+d} \right)^3 \quad 1-3$$

Intenzita Ramanova rozptylu I_{NRS} je přímo-úměrná druhé mocnině indukovaného dipólového momentu μ_i :

$$\mu_i = \alpha \cdot E_0, \quad 1-4$$

kde α je příslušná kombinace složek tenzoru polarizovatelnosti dané molekuly adsorbované na povrch nanočástice. Intenzitu povrchem zesíleného Ramanova rozptylu I_{SERS} pak můžeme za předpokladu zesílení dopadajícího záření faktorem g a zesílení rozptýleného záření faktorem g' vyjádřit vztahem:

$$I_{SERS} \approx |gg'|^2 |E_0|^2 \quad 1-5$$

Celkové zesílení SERS signálu G oproti klasickému (normálnímu) Ramanovu rozptylu při zachování stejného počtu molekul lze definovat vztahem:

$$G = |gg'|^2 = \left| \frac{\varepsilon(\nu) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\nu') - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu') + 2\varepsilon_m} \right|^2 \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12} \quad 1-6$$

Protože zachování stejného počtu molekul při měření klasického Ramanova rozptylu a SERSu je prakticky nemožné, používá se v praxi následující vztah, ve kterém N představuje počet molekul poskytujících Ramanův signál v daném experimentu a I intenzitu NRS či SERS:

$$G = \frac{I_{SERS}}{I_{NRS}} \cdot \frac{N_{NRS}}{N_{SERS}} \quad 1-7$$

Vztah 1-6 vysvětluje, proč pouze molekuly v bezprostřední blízkosti povrchu nanočástice poskytují SERS signál, neboť zesílení G pro jednu molekulu klesá s 12. mocninou vzdálenosti molekuly od povrchu, pro monovrstvu molekul s 10. mocninou.²⁸ Zároveň je ve vztahu uvedena tzv. rezonanční podmínka SERSu, neboli pro dosažení maximálního zesílení je nutné, aby se reálná část dielektrické funkce kovu pro danou vlnovou délku $\varepsilon'(\nu)$ či $\varepsilon'(\nu')$ a blížila hodnotě $-2\varepsilon_m$ a zároveň byla imaginární část dielektrické funkce co nejmenší.

Ačkoli byly výše uvedené vztahy odvozeny pro sférické nanočástice, platí zcela obecně s tím, že pro jiné tvary nanočástic je faktor „2“ ve jmenovateli nahrazen odlišným faktorem.²⁹ Vzhledem k tomu, že z hlediska experimentů je nutné, aby rezonanční podmínka byla splněna v oblasti dostupných laserových vlnových délek, jsou pro SERS spektroskopii v principu

využitelné pouze tzv. plasmonické, neboli mincovní kovy – Ag, Au, Cu, případně rovněž kovy alkalické. Naproti tomu např. paladium či platina mají rezonanční podmínky splněné v UV oblasti mimo dosah excitačních vlnových délek běžných Ramanských spektrometrů.

Hodnoty faktorů g a g' se pro izolovanou sférickou nanočástici obvykle pohybují v rozmezí 10–30, a výsledné zesílení G pak nabývá hodnot 10^4 - 10^6 . Naproti tomu Xu a Käll³⁰ vypočítali a experimentálně ověřili, že pro molekulu lokalizovanou mezi dvěma Ag nanočásticemi (Ag NP) tvořícími dimer ve vzdálenosti 0,5 nm od povrchu, tj. v „*hot spotu*“, dochází k výraznému zesílení, které při vzdálenosti nanočástic 1 nm dosahuje faktoru až 10^9 . Pro dosažení maximálního zesílení je tedy výhodnější volit λ_{ex} tak, aby zasahovala do oblasti agregovaných nanočástic, spíše než do oblasti částic neagregovaných. Z tohoto důvodu se často pro zesílení SERS signálu přidává do systému tzv. agregační činidlo neboli látka, která způsobí agregaci nanočástic a tím pádem i vytvoření „*hot spots*“ v systému. Nejčastěji se jedná o sole alkalických kovů a neadsorbujících se aniontů (NaCl, KCl, KClO₄ atd).

1.2 Chemický mechanismus zesílení SERS signálu

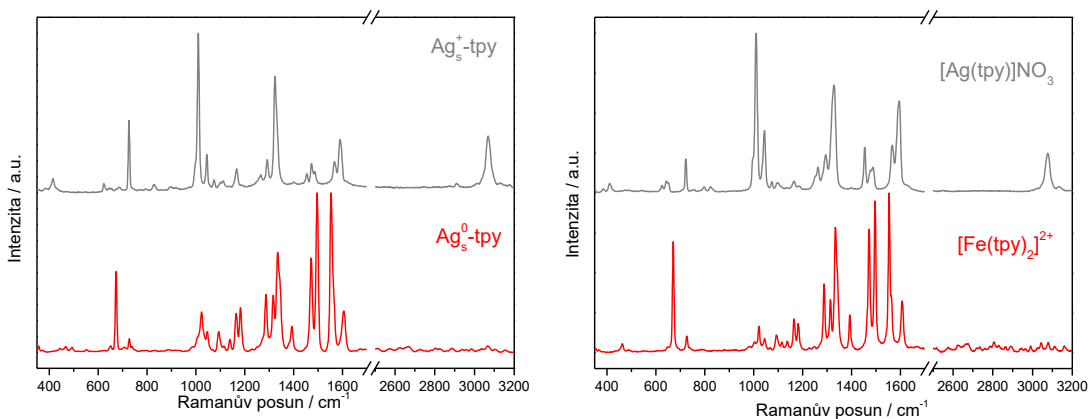
Z rovnice 1-4 je patrné, že SERS signál může být zesílen nejen změnou intenzity elektrického pole, ale rovněž změnou polarizovatelnosti molekuly následkem jejího přímého kontaktu s povrchem nanočástice. Tento druhý typ zesílení je často označován jako tzv. chemický mechanismus^{31–33} (CM) SERSu, neboli mechanismus molekulární rezonance.³⁴ Chemický mechanismus není nijak spojen s elektromagnetickým a rovněž není vázán výhradně na nanostruktury kovů. Je hlavním mechanismem pro kovy, jejichž rezonanční frekvence dipólového plasmonu leží mimo rozsah dostupných laserových excitačních vlnových délek.^{35,36} Vlastní princip CM je založen na změně rozložení elektronových hladin adsorbované molekuly, nebo přímo na vzniku nových elektronových stavů následkem adsorpce molekuly na povrch kovu.

Změna polarizovatelnosti molekuly může být vyvolána buď změnou její konformace a tím vyvolanou změnou symetrie při adsorpci molekuly na povrch nanočástice, nebo může docházet na základě chemisorpce molekuly přímo k tvorbě povrchových komplexů studované molekuly a kovu. Jde tedy o zesílení pouze první vrstvy adsorbátů na povrchu nanočástic.³² Pod CM se rovněž zařazují rezonanční zesílení Ramanova signálu na základě excitace λ_{ex} v oblasti molekulární rezonance vlastní molekuly či povrchového komplexu,³⁴ případně rezonanční excitace nově vzniklých elektronových hladin umožňujících přenos náboje z kovu do ligandu či naopak.^{34,37,38}

1.3 Povrchové komplexy molekul

Od počátků SERS spektroskopie se objevovaly studie, v nichž jedna a táž látka poskytovala při změně podmínek různá SERS spektra. První práce, ve kterých byla odlišná spektra pozorována se často týkaly měření polypyridylových (ppy), zejména 2,2'-bipyridylových (bpy) ligandů na zdrsňených elektrodách při změně elektrodového potenciálu³⁹ nebo na Au a Ag hydrosolech^{40,41} v přítomnosti iontů halogenidů. Rozdílná spektra byla zpočátku přisuzována koadsorpci ligandu s halogenidy.³⁹ Další studie pozorovala vznik odlišných forem bpy při změně pH hydrosolu.⁴² Nejpravděpodobnější příčinou tohoto efektu se jevila buď změna geometrie studované molekuly⁴³ (reorientace na povrchu kovu) nebo přítomnost různých forem jejích povrchových komplexů a s tím spojená existence různých typů adsorpčních míst. Rozdíly v adsorpčních místech byly uvažovány v rámci nerovností na površích elektrod⁴⁴ nebo v odlišnosti povrchového náboje příslušného adsorpčního místa⁴⁵⁻⁴⁹ [1,2]. Později se nám podařilo prokázat, že k tvorbě odlišných druhů povrchových komplexů ppy není nezbytně nutná přítomnost halogenidových iontů, ale skutečnou příčinou je rozdílný náboj kovu, ke kterému je ligand koordinován [3]. V případě Ag nanočástic (*Ag nanoparticles*, AgNPs) obecně platí, že spektrálně odlišné formy povrchových komplexů molekuly (ligandu) se mohou vytvářet buď koordinací ke kationtům Ag^+ nebo k elektronově neutrálním atomům Ag^0 . Kladně nabité Ag^+ ionty mohou být přítomny v elektronové dvojvrstvě obklopující nanočástici, popřípadě mohou vytvářet kladně nabitá Ag^+ povrchová adsorpční místa přímo na povrchu AgNP [1-4]. Za určitých podmínek může docházet i ke koordinaci molekuly přímo ke kovovému povrchu nanočástice, tj. k atomům, které jsou součástí krystalové mřížky kovu, v případě AgNP označovaných jako neutrální Ag^0 adsorpční místa^{41,45,48} [3].

Povrchové komplexy vzniklé koordinací molekuly ke kladně nabitým iontům kovu v principu odpovídají klasickým koordinačním komplexům příslušného iontu kovu a molekuly, coby ligandu (Obrázek 2). SERS spektrum takto vzniklého komplexu se z hlediska intenzit a Ramanských posunů shoduje velmi dobře s Ramanovým spektrem synteticky připraveného komplexu. Velmi dobrá shoda byla pozorována například v případě ppy ligandů adsorbovaných na Ag elektrodách při kladných elektrodových potenciálech³⁹ a rovněž na agregovaných AgNP bez přídavku agregáčnických činidel [1,3,4] či s přídavkem nízkých koncentrací ($\sim 10^{-5}$ M) agregáčnického činidla (NaCl) [2]. Vzniklé Ag^+ -bpy a Ag^+ -tpy (tpy = 2,2':6',2''-terpyridyl) komplexy nevykazovaly žádné spektrální změny ani rezonanční zesílení v oblasti 442-780 nm. Pro tento typ komplexů je rovněž typická absence pásů vyšších harmonických frekvencí a kombinačních pásů v celém rozsahu excitačních vlnových délek [1,3].



Obrázek 2 – porovnání spekter povrchových komplexů tpy se synteticky připravenými komplexy, excitace 532 nm. Vlevo jsou uvedeny povrchové komplexy, vpravo synteticky připravené komplexy.

Další typ povrchových komplexů vzniká koordinací ligandů k atomům, které jsou součástí krystalové mřížky, tj. k neutrálním Ag^0 adsorpčním místům [2,3]. SERS spektra těchto komplexů neodpovídají polohou ani relativní intenzitou pásů Ramanovým spektrům jejich syntetických analogů. Při excitaci 532 nm a v menší míře i při excitaci 633 nm jsou SERS spektra těchto komplexů výrazně intenzivnější oproti komplexům Ag^+ -ppy a objevují se rovněž i pásy vyšších harmonických frekvencí a kombinační pásy. SERS signál Ag^0 -ppy je možno pozorovat za podmínek, při nichž dochází během adsorpce ligandu k „odhalování“ kovového povrchu. Při měřeních na zdrsňených elektrodách může být této podmínky dosaženo změnou potenciálu na silně záporné hodnoty.^{39,43} V roztocích hydrosolů byla Ag^0 adsorpční místa generována přidávkou iontů halogenidů vedoucích ke vzniku nerozpustných stříbrných solí a tím i k odhalování „čistého“ kovového povrchu, což z počátku vedlo k domněnce, že podmínkou tvorby této spektrální formy ligandu je koadsorpce s halogenidy.³⁹ Nalezení podmínek generování a detekce neutrálních Ag^0 adsorpčních míst v roztocích hydrosolů jsme se věnovali v několika studiích [1-3]. U systémů s AgNP byly Ag^0 -bpy a Ag^0 -tpy povrchové komplexy detekovány v prostředí s přidávkou vysoké koncentrace ($\sim 10^{-3}$ M) halogenidových aniontů, nejčastěji Cl^- , nebo ještě účinněji přidávkou HCl o stejné a nižší koncentraci. Za těchto podmínek docházelo k leptání povrchu nanočástic, jejich srůstání a zároveň k zpřístupnění Ag^0 adsorpčních míst. Dalšími systémy, v nichž byly Ag^0 -komplexy pozorovány, jsou mezifázové filmy kov-adsorbát⁵⁰⁻⁵⁶ [3] (někdy označované jako MeLLFs – *metal liquid-like films*) či agregáty vznikající protřepáním AgNP s roztokem ligandu rozpuštěného v CH_2Cl_2 či v systému AgNP-ligand protřepaného s čistým CH_2Cl_2 [3]. Ag^0 adsorpční místa u takto připravených SERS aktivních systémů vznikají opět interakcí AgNP s HCl obsaženou ve stopových množstvích v dichlormethanu (CH_2Cl_2). Ve všech výše uvedených případech však nebylo možno vyloučit nutnost koadsorpce halogenidů

s ligandem vedoucí ke vzniku spektrálně odlišné formy od syntetických analogů. Posledním typem SERS aktivních systémů, který potvrdil správnost domněnky nutnosti tvorby Ag^0 adsorpčních míst, je prostředí tzv. „rostoucího“ koloidu neboli systému, ve kterém dochází ke vzniku AgNP chemickou redukcí v přítomnosti adsorbátu bez přítomnosti halogenidů [2,3]. SERS spektrum systému tvořeného borohydridem sodným (NaBH_4) redukovanými AgNP (po úplném dokončení přípravy hydrosolu) a vodným roztokem bpy (popřípadě tpy) obsahuje pouze signál Ag^+ -bpy (Ag^+ -tpy) povrchového komplexu. Naproti tomu, byly-li AgNP připravovány redukcí dusičnanu stříbrného (AgNO_3) pomocí NaBH_4 v přítomnosti adsorbátu (bpy nebo tpy), byl v SERS spektrech vzorku, odebraného během a bezprostředně po redukcii, detekován rovněž signál Ag^0 -bpy (Ag^0 -tpy) povrchového komplexu [2,3]. Znamená to tedy, že k tvorbě Ag^0 -ppy povrchového komplexu docházelo v průběhu růstu nanočástic, nikoli až po dokončení jejich přípravy.

Jak již bylo uvedeno, na rozdíl od Ag^+ -adsorbát komplexů se Ag^0 -adsorbát komplexy v SERS spektrech vlnově i intenzitně liší od jejich syntetických analogů (Obrázek 2). Byla však pozorována shoda mezi těmito komplexy a syntetickými komplexy jiných přechodných kovů, které mají elektronové absorpční pásy v oblasti viditelného záření. V případě ligandu bpy byla nalezena spektrální shoda mezi SERS spektrem Ag^0 -bpy komplexu a NR spektry $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ či $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ komplexů⁵⁷⁻⁵⁹ [1]. Podobně byla pozorována spektrální shoda mezi SERS spektry Ag^0 -tpy a Ag^0 -Ttpy ($[4'-(2\text{-thienyl})-2,2':6',2''\text{-terpyridyl}]$) povrchového komplexu a Ramanovým spektrem $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$, popřípadě $[\text{Fe}(\text{Ttpy})_2]^{2+}$ komplexu (Obrázek 2)[3-7]. Ve všech případech se jedná o shodu s komplexy, v nichž při excitaci v určité oblasti viditelného záření (cca 450 nm pro Ru^{2+} a cca 550 nm pro Fe^{2+} -ppy komplexy) dochází k přenosu náboje z kovu do neobsazených orbitalů ligandu neboli k MLCT (*metal-to-ligand charge transfer*) přechodu.⁶⁰⁻⁶⁴ Analogii k tomuto přechodu u Ag^0 -ppy povrchových komplexů nacházíme u přenosu náboje z Fermiho hladiny Ag do neobsazených orbitalů adsorbovaného ligandu. Pro vznik tohoto typu povrchového komplexu platí, že Fermiho hladina plasmonického kovu zasahuje mezi jeho nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO) a nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO).⁶⁵ Vzniká tak možnost přenosu náboje z kovu do LUMO orbitalu, popřípadě z HOMO orbitalu na kov. Podobně jako u syntetických komplexů s MLCT přechodem, kdy při excitaci v oblasti MLCT přechodu měříme rezonanční Ramanova (*resonance Raman scattering*, RRS) spektra, dochází u Ag^0 -ppy komplexů v určité spektrální oblasti k rezonančnímu zesílení SERS signálu a ve spektrech jsou proto i pozorovatelné i vyšší harmonické a kombinační pásy (Obrázek 2). Při excitaci v oblasti přenosu náboje z AgNP do ligandu tedy v principu zaznamenáváme SERRS (*surface-enhanced resonance Raman scattering*) spektra. Na rozdíl od Ag^+ -ppy komplexů jsou tedy relativní intenzity i polohy pásů v SERS/SERRS spektrech Ag^0 -ppy komplexů závislé na

zvolené excitační vlnové délce (λ_{ex}). Pro nalezení oblasti nově vzniklých elektronových přechodů v komplexech je pak vhodné sestavení SERS/SERRS excitačního profilu neboli závislosti zesílení SERS/SERRS signálu příslušného vibračního pásu na λ_{ex} [1,3] a jejich porovnání s RRS excitačními profily, spektrálně shodných syntetických komplexů [1,6,7]. Ačkoli k rezonanci u Ag^0 -ppy povrchových komplexů obvykle dochází v jiné oblasti λ_{ex} než je tomu pro syntetické Ru^{2+} -ppy nebo Fe^{2+} -ppy komplexy, byla pozorována jak spektrální shoda mezi nerezonančními RRS spektry syntetických komplexů a SERS spektry Ag^0 -ppy povrchových komplexů, tak mezi RRS a SERRS spektry obou komplexů [1,3,5,6]. Povrchové komplexy ligandů adsorbovaných na neutrální adsorpční místa vykazující MLCT přechod nebyly pozorovatelné pouze na AgNP, ale rovněž na Au nanočásticích (AuNP) [5].

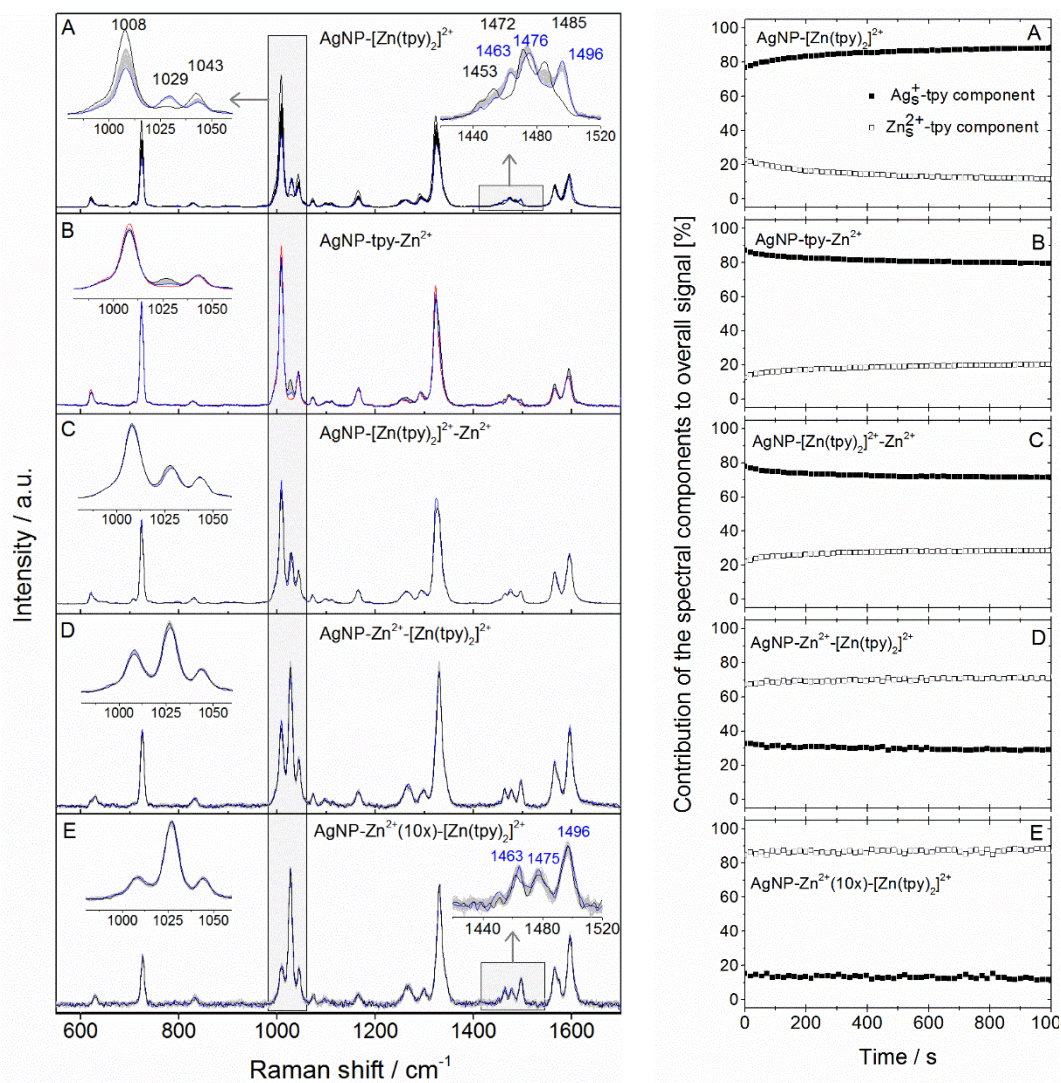
Téměř nikdy v praxi však nenastává situace, kdy by byl v SERS spektrech detekován pouze Ag^0 -adsorbát typ povrchového komplexu. Prakticky vždy je výsledné SERS spektrum směsí obou forem povrchových komplexů. Při znalosti spekter obou forem komplexů je pak možno pomocí faktorové analýzy určit vzájemný podíl jejich spektrálních příspěvků, nikoli však jejich skutečný molární poměr [3].

1.3.1 Výměna centrálního iontu v koordinačních komplexech detekovaná SERS spektroskopii

Předchozí kapitola se zabývala vznikem povrchových komplexů ligandů, v nichž centrální iont nebo atom tvořil kov pocházející přímo z nanočástice. Jestliže studovaný SERS systém obsahuje i jiné kovové ionty než odpovídá složení nanočástic, mohou vznikat koordinační komplexy ligandů těchto kovů, které se poté adsorbují na povrch nanočástic a ve formě komplexů pak mohou být detekovány v roztoku pomocí SERS spektroskopie.⁶⁶ Vzhledem k tomu, že koordinační komplexy kovů obvykle mají kladný náboj, jsou elektrostaticky přitahovány k vnější elektronové dvojvrstvě, kterou u Ag a Au nanočástic tvoří anionty přítomné z přípravy hydrosolů. Protože zároveň při lokalizaci molekuly do bezprostřední blízkosti nanočástice dochází ke zhášení fluorescence, je možno získat obvykle velmi kvalitní SERS spektra i z komplexů, jejichž spektrum při měření klasického Ramanova rozptylu je při určitých λ_{ex} rušeno fluorescencí [1]. Například ve spojení s excitací do oblasti absorpčního pásu, tedy měření SERRS spekter byl detekční limit (minimální detekovatelná koncentrace) pro $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ komplex při excitaci 442 nm stanoven na hodnotu 10^{-12} M.⁶⁷

Ve spolupráci se skupinou prof. Vohlídala se naše skupina v posledních 10 letech věnovala studiu ligandů s terpyridylovými koncovými skupinami⁶⁸⁻⁷¹ [4-8]. Tyto látky a jejich komplexy s přechodnými kovy jsou často studovány pro jejich fotochemické a fotofyzikální vlastnosti ve

spojitosti s tvorbou metalo-supramolekulárních polymerů^{70,72–76} (*metallo-supramolecular polymers*, MSMP) vhodných pro aplikace v solárních článcích a jiných optoelektronických zařízeních.^{77–79} Pozornost je věnována nejen přímo MSMP, ale i kompozitním materiálům tpy ligandů s nanočásticemi.⁸⁰



Obrázek 3 – Časový vývoj: vlevo - SERS spektra, vpravo – relativní příspěvky povrchových komplexů Zn_s²⁺-tpy a Ag_s⁺-tpy k SERS signálu ze systémů tvořených: (A) AgNP + [Zn(tpy)₂]²⁺, (B) AgNP + tpy + Zn²⁺, (C) AgNP + [Zn(tpy)₂]²⁺ + Zn²⁺, (D) AgNP + Zn²⁺ + [Zn(tpy)₂]²⁺, (E) AgNP + Zn²⁺(10x) + [Zn(tpy)₂]²⁺. Převzato z [4].

V naší práci [4] jsme se věnovali studiu stability [Zn(tpy)₂]²⁺ a [Fe(tpy)₂]²⁺ komplexů na povrchu AgNP. Vznik a stabilita těchto komplexů byla již dříve studována ve vodných roztocích⁸¹ a acetonitrilu.⁸² Je známo, že zatímco Fe²⁺ ionty vytvářejí s terpyridylovými ligandy velmi stabilní oktaedrické komplexy se dvěma ligandy, oktaedrické komplexy [Zn(tpy)₂]²⁺ podléhají v roztocích dynamické výměně ligandů.⁸² V naší studii jsme prokázali, že v případě přídavku [Zn(tpy)₂]²⁺

komplexu k AgNP dochází k jeho částečnému rozkladu za současné tvorby povrchového komplexu $\text{Ag}_5^+ \text{-tpy}$. Tento proces se projevoval v SERS spektrech zejména změnami v oblasti dýchacích vibrací pyridinových kruhů (**Obrázek 3**). V řádu 10^0 s až 10^1 min docházelo k ustanovení rovnováhy mezi elektrostaticky vázaným $[\text{Zn}(\text{tpy})_2]^{2+}$ komplexem (Zn_5^{2+} -tpy povrchovým komplexem) a povrchovým komplexem $\text{Ag}_5^+ \text{-tpy}$. Výsledné SERS spektrum pak vždy tvořila směs $[\text{Zn}(\text{tpy})_2]^{2+}$ a $\text{Ag}^+ \text{-tpy}$ komplexů. Poměr SERS spektrálních složek Zn_5^{2+} -tpy : $\text{Ag}_5^+ \text{-tpy}$ komplexů byl již po několika sekundách pouze 1:9 (Obrázek 3 – A).

K potlačení výměny centrálního iontu komplexu Zn^{2+} za Ag^+ bylo nutno před vlastní adsorpcí $[\text{Zn}(\text{tpy})_2]^{2+}$ na povrch AgNP přidat do systému cca 10x vyšší koncentraci Zn^{2+} iontů (spektrum E, obrázek 3). V takto vytvořeném systému tvořil spektrální příspěvek Zn_5^{2+} -tpy již cca 90 % celkového SERS signálu. Při nižších koncentracích Zn^{2+} iontů byla ve spektrech vždy pozorována rovnováha mezi Zn_5^{2+} -tpy a $\text{Ag}_5^+ \text{-tpy}$ komplexy (spektrum C, obrázek 3). Výměna centrálního iontu byla pozorována i při „obráceném“ postupu. K tvorbě povrchového komplexu Zn_5^{2+} -tpy docházelo rovněž při přidavku ekvimolárního množství Zn^{2+} iontů k systému AgNP-tpy, tj. k systému obsahujícímu na počátku experimentu $\text{Ag}_5^+ \text{-tpy}$ povrchový komplex (spektrum B, obrázek 3). Naopak, po přidavku $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ komplexu k AgNP nebyly v SERS spektrech pozorovány žádné časové změny a k rozpadu komplexu a s tím spojené výměně centrálního iontu na povrchu AgNP nedocházelo.[4] Jestliže však byl nejprve připraven $\text{Ag}_5^+ \text{-tpy}$ povrchový komplex a poté přidáno ekvimolární, a i nižší množství Fe^{2+} iontů, docházelo velmi rychle (v řádu 10^0 s) k tvorbě Fe_5^{2+} -tpy povrchového komplexu. Výsledné SERS spektrum pak bylo směsí SERS spekter $\text{Ag}_5^+ \text{-tpy}$ a Fe_5^{2+} -tpy povrchových komplexů.

Z popsané studie je tedy zřejmé, že pro správnou interpretaci výsledků získaných ze SERS měření koordinačních komplexů a to, jak syntetických, tak i povrchových, je vhodné provést časové kinetické měření SERS spekter, které může odhalit případnou výměnu centrálních iontů. Navíc je pro interpretaci SERS spekter a identifikaci struktury vznikajících povrchových komplexů je vhodné doplnit vlastní SERS měření teoreticky vypočtenými spektry případných povrchových komplexů [4].

2 Nanostruktury vhodné pro SERS spektroskopii

Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, nezbytnou podmínkou pro získání SERS signálu je přítomnost studované molekuly v blízkosti vhodného typu nanostruktur plasmonických kovů, tak, aby bylo možno dosáhnout rezonanční excitace LSP. Nejčastěji využívané plasmonické kovy pro SERS spektroskopii jsou v současnosti stříbro a zlato, přičemž rozměr povrchových nerovností (nanostruktur) se obvykle pohybuje v rozmezí 5-100 nm. První SERS experimenty probíhaly na elektrochemicky zdrsňených Ag a Au elektrodách^{1,83-85}, případně ve vodných roztocích Ag a Au nanočástic.^{46,86} Přestože roztoky nanočástic (hydrosoly) jsou stále nejčastěji používané SERS aktivní systémy, využívá se dnes zejména díky rozšíření Ramanských mikroskopů rovněž celá škála způsobů uspořádání nanočástic z roztoku^{51,53,55,87-90} na pevných substrátech nebo přímo přípravy souborů přesně definovaných nanostruktur pomocí litografických technik.^{23,91,92}

2.1 Příprava nanočástic

Při přípravě nanočástic existují v principu dvě strategie. První strategie označovaná jako „*bottom-up*“ vychází z tvorby nanočástic postupně z jednotlivých atomů či klastrů daného kovu. Tento proces se nejčastěji provádí chemickou redukcí iontů kovu pomocí různých redukčních činidel⁹³ – borohydridu sodného (NaBH_4), hydroxylamin hydrochloridu ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), kyseliny askorbové, citrátu sodného, glukózy a dalších. Připravené nanočástice jsou obvykle stabilizované ionty pocházejícími z přípravy. Například u běžných citrátových Au solů jde o chloridové a citrátové ionty doplněné ve vnější elektronové dvojvrstvě o příslušné kationty (Na^+). Takto připravené Ag či AuNP vykazují záporné zeta potenciály. Přesto je pro některé aplikace výhodné dále stabilizovat připravené hydrosoly přidávkem dobře se chemisorbující nebo fyzisorbující látky, tzv. stabilizačního činidla (citrát sodný, polymerní látky typu PVP (polyvinylpyrrolidon), molekulami s thiolovými skupinami a dalšími). Jinou možností stabilizace nanočástic je jejich příprava uvnitř micel a mikroemulsí.⁹⁴ Takto připravené nanočástice jsou pak přímo stabilizované svým okolím.

Pro přípravu nanočástic se kromě chemické redukce rovněž uplatňuje i fotochemická redukce,^{95,96} působení mikrovln a ultrazvuku,⁹⁷ radiolýza⁹⁸ nebo tzv. sol-gel metoda.⁹⁹ Nastavením vhodných podmínek, např. pomocí přídatku molekul specificky se adsorbujících jen na určité krystalové plochy, tzv. *surface-capping agents*, jako je například cetylammoniumbromid, lze chemickou redukcí připravovat nejen sférické nanočástice, ale i nanočástice odlišných tvarů – tyčkovité a vláknité nanostruktury,¹⁰⁰ 2-dimenzionální (2D) částice

nejrůznějších tvarů^{95,96} či složité 3-dimenzionální (3D) struktury, označované jako nanokvěty (*nanoflowers*)^{101,102} nebo dendritické struktury.^{103,104} Existují rovněž postupy, které umožňují dodatečnou změnu velikostí sférických nanočástic [9], případně transformaci sférických nanočástic na jiné tvary¹⁰⁵ - nanotyčky, nanodisky, nanohranoly či nanodendritické struktury [9]. Velkou výhodou všech výše uvedených postupů je možnost připravit v krátkém čase velké množství nanočástic. Z důvodů uplatnění v biologických aplikacích, ve kterých mohou některé z běžně používaných redukčních činidel působit toxicky, se v posledních letech uplatňuje i tzv. zelená syntéza.^{106,107} V tomto případě se jako redukční činidla využívají rostlinné extrakty, bakterie či houby.

Strategie „*top-down*“ naproti tomu vychází z rozrušení (rozbití) objemového materiálu (*bulk*) příslušného kovu postupně až na nanočástice. Pro přípravu nanočástic v roztocích se v rámci této strategie rovněž využívá metoda laserové ablace.^{108–110} Ačkoli jsou množství nanočástic připravených laserovou ablací obvykle výrazně menší než při běžné chemické redukci, nachází takto připravené nanočástice uplatnění zejména v aplikacích, ve kterých je výhodou „čistý“ povrch, t.j. povrch nanočástic bez naadsorbovaných zbytků redukčních či stabilizačních činidel. Další velkou výhodou této metody je možnost přípravy nanočástic v nevodných prostředích.¹¹¹ Do skupiny „*top-down*“ metod lze zahrnout i vakuové napařování a naprašování kovů v podobě izolovaných deponovaných nanočástic nebo ostrůvkových filmů,^{112,113} přípravu za studena deponovaných filmů,¹¹⁴ nanolitografii^{23,91,92} nebo kombinaci litografických a naprašovacích technik.¹¹⁵ Ve všech těchto případech jsou výsledkem deponované soubory nanočástic nikoli hydrosoly. Vzhledem ke snadné oxidaci Ag¹¹² jsou všechny „suché“ naprašovací techniky častěji používány pro přípravu Au, Pt či Pd nanostruktur. Pomocí nejběžněji užívaného napařování či naprašování kovů lze výslednou morfologii systémů ovlivňovat dobou přípravy (délkou napařování/napařování) či následným žíháním (*annealing*).¹¹⁶ Výhodou je, podobně jako u laserové ablace, příprava nanostruktur s „čistým“ povrchem. Litografickými technikami je možno připravit nanočástice či nanostruktury s vysoce reprodukovatelnou nebo definovanou morfologií, čehož se často využívá například pro ověření teoretických výpočtů.^{27,117} Jistou nevýhodou u této metody je, že v rámci postupu přípravy nanostruktur je nutné odstranit matici a to buď rozpouštěním nebo iontovým leptáním. První postup poté vede k tomu, že povrch nanostruktur může být kontaminován zbytky matrice, druhý k následné oxidaci povrchové vrstvy.

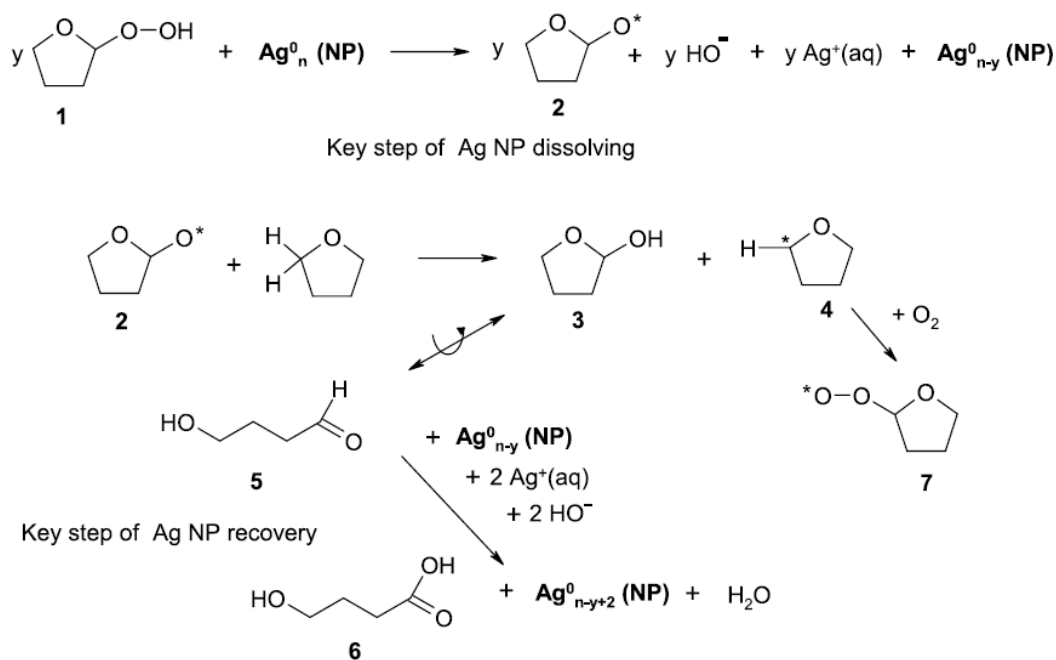
2.1.1 Monometalické nanočástice

Z principu EM mechanismu SERSu (kapitola 1.1) vyplývá, že intenzita SERS signálu je závislá na LSP rezonanci příslušné nanostruktury. Resonanční frekvence kromě dielektrické konstanty okolí závisí na druhu zvoleného kovu, velikosti, tvaru a složení nanostruktur (rovnice 1-1). Resonanční frekvence je měřitelná coby závislost povrchové plasmonové extinkce (SPE, *surface plasmon extinction*) na vlnové délce dopadajícího záření. V případě sférických AgNP dosahuje maximální hodnoty v oblasti 390-420 nm v závislosti na jejich rozměrech. Pro AuNP se nachází v oblasti 500-530 nm a pro částice srovnatelné velikosti nabývá ve srovnání s AgNP v maximum nižších hodnot. Závislost maximální hodnoty SPE na průměru nanočástice nemá konstantní trend, ale dosahuje minima (pro AgNP) v oblasti 10-12 nm.¹¹⁸ U nanočástic o průměru od cca 80 nm až po jednotky stovek nm se ve SPE spektrech objevují pásy odpovídající excitaci kvadrupólové (a případně vyšší multipólové) rezonanci,¹¹⁹ které však nemají zářivý charakter¹⁸ a proto při excitaci v této oblasti nedochází k zesílení SERS signálu.

Polohu LSP resonance je možno pro monometalické nanočástice, t.j. pro nanočástice tvořené jediným druhem kovu, upravit nejen změnou velikosti, ale rovněž i změnou jejich tvaru.¹²⁰ Změnou tvaru od sférických nanočástic k anizotropním dochází k posunu resonanční frekvence k delším vlnovým délkám, případně se v SPE spektrech roztoků silně anizotropních nanočástic objevuje více maxim.^{105,121–123} Například, v případě tyčkovitých nanočástic se objevují maxima dvě, tzv. longitudinální a transversální mód.¹⁰⁵ Resonanční frekvence kubických AgNP¹²¹ se dle jejich velikosti pohybuje v rozmezí 450-520 nm, minimálně tedy o 50 nm výše než pro stejně velké sférické nanočástice.

Tvar a velikost nanočástic v roztocích je možno modifikovat nejen při vlastní přípravě, ale rovněž i po ní. U částic připravovaných laserovou ablací bylo zjištěno, že je možno dosáhnout užší distribuce velikostí částic dodatečným ozařováním vysoko výkonným laserem.¹²⁴ U chemicky připravovaných koloidů se využívá tzv. oxidativního leptání neboli částečného rozpouštění povrchu nanočástic oxidačními činidly a jejich následným zpětným narůstáním. Takto byly připravené např. kubické částice vyredukované v prostředí ethylenglykolu a dodatečně modifikované spolupůsobením dusčinanových aniontů a kyseliny chlorovodíkové.¹²¹ Hojně využívaným oxidačním činidlem je rovněž peroxid vodíku, H₂O₂. V neutrálních až zásaditých vodných roztocích funguje H₂O₂, je-li přidán ve vhodném poměru, jak jako oxidační, tak i redukční medium a vlivem jeho přídavku dochází k transformaci malých sférických nanočástic (cca 10 nm v průměru) do větších trigonálních či polygonálních 2D nano-útvárů o rozměrech 10¹-10² nm.^{125–128} Pokles plasmonové extinkce AgNP doprovázející rozpouštění nanočástic lze využít

k simultánnímu stanovení peroxxooctové kyseliny a H_2O_2 ¹²⁹ či benzoylperoxidu při leptání AgAu bimetalických nanočástic.¹³⁰

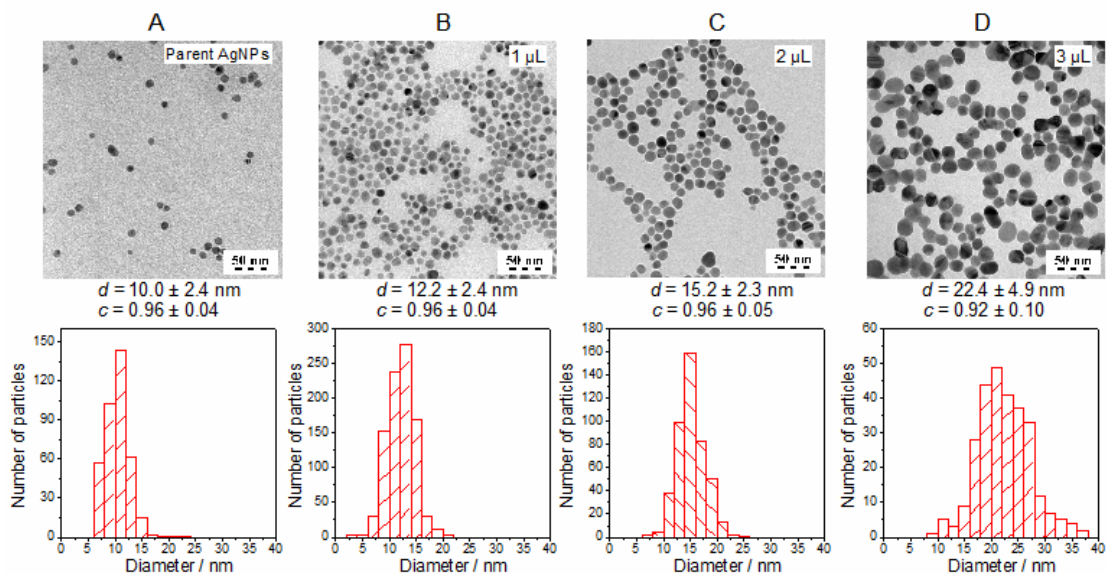


Obrázek 4 - Mechanismus reversibilního rozpouštění AgNP pomocí organických peroxidů a jejich redukčních produktů [9].

Při studiu α,ω -bis(tpy)oligothiopenů rozpuštěných v tetrahydrofuranu (THF) pomocí SERS spektroskopie⁶⁸ jsme zjistili, že po jejich adsorpci na AgNP, nedochází k agregaci nanočástic, ale dochází k blednutí SERS aktivního systému (tj. k výraznému poklesu SPE v oblasti 350 - 450 nm). V závislosti na množství přidaného roztoku docházelo buď k úplnému vymizení plasmonové extinkce nebo naopak, po uplynutí určitého časového úseku (obvykle v řádu minut), k znovuobjevení se extinkčního pásu. V případě znovuobjevení SPE pásu měl „rekonstruovaný“ pás menší pološířku, vyšší hodnotu extinkce v maximu a byl rovněž posunut k vyšším vlnovým délkám (v řádu jednotek nm) [9]. Následnými experimenty jsme zjistili, že původcem tohoto jevu nejsou oligothiopheny ani samotný THF, nýbrž organické peroxidy, které jsou i ve stabilizovaném THF po jisté době přítomny. Zatímco THF neobsahující peroxidy tento jev nevyvolává, zestárlý THF ano. V práci [9] byl navržen mechanismus oxidativního leptání AgNP organickými peroxidy a rovněž vysvětlení jevu návratu pásu plasmonové extinkce na základě zpětné redukce Ag^+ iontů 4-hydroxybutanalem, produktem reakce peroxidů, na AgNP (Obrázek 4).

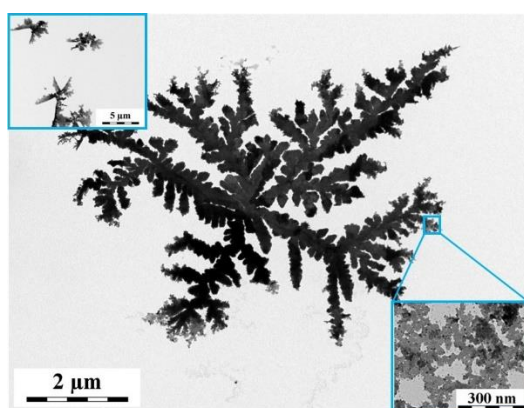
Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) odhalila příčinu zúžení extinkčního pásu po jeho návratu a posunu extinkčního maxima. V závislosti na množství přidaného zestárlého THF dochází totiž k zániku menších nanočástic a zpětné redukci Ag^+ iontů na zbylých zachovaných

nukleačních centrech pocházejících ze zbývajících, větších, AgNP. Přídavkem THF obsahujícího organické peroxidy je tedy možno dodatečně modifikovat velikost AgNP (Obrázek 5).



Obrázek 5 - Změna velikosti AgNP po přidavku THF obsahujícího organické peroxidy [9].

Zároveň jsme pomocí TEM mikroskopie a elektronové difrakce zjistili, že v případě depozice systému AgNP+THF v „bodě obratu“, tj. v čase minimální extinkce před jejím návratem k původním (a vyšším) hodnotám, docházelo při vysychání systému k růstu 3D Ag dendritických struktur a nanolístků (*nanoplateles*) (obrázek 6). Navíc, protože je pokles plasmonové extinkce spojený s blednutím hydrosolu, podobně jako u systémů s peroxyoctovou kyselinou a H_2O_2 ,¹²⁹ je jej možno použít k detekci přítomnosti organických peroxidů v THF.



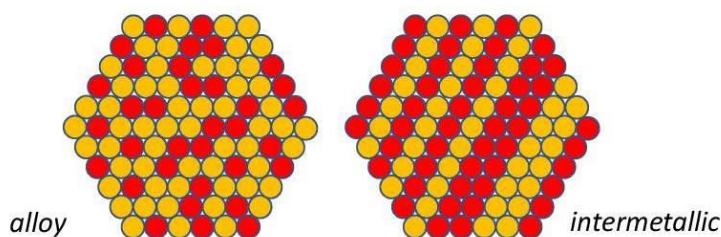
Obrázek 6 - Dendritické Ag struktury tvořící se v systémech AgNP + THF v *bodě obratu* [9].

2.1.2 Bimetalické nanočástice

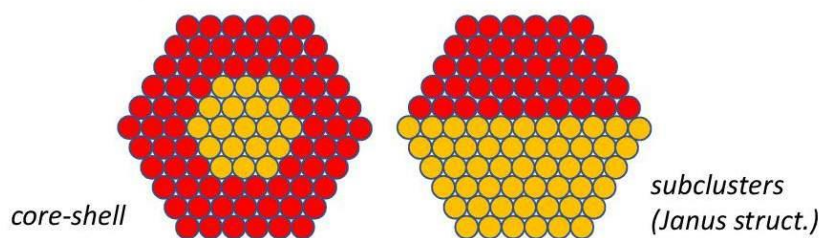
Příprava kovových nanočástic⁹³ není omezena pouze na monometalické částice, ale velká pozornost je, díky jejich unikátním fyzikálně-chemickým vlastnostem,^{131,132} věnována i přípravě bimetalických a více metalických nanočástic. Bimetalické nanočástice své uplatnění pak nacházejí nejen v katalýze¹³³ (zejména částice obsahující Pt a Pd, ale i Ag a Au), v dalších oborech díky svým magnetickým¹³¹ (Fe, Co, Ni) a optickým vlastnostem¹³¹ (Ag, Au, Cu), ale rovněž i v biologii.^{134,135} [10]

Vlastnosti bimetalických nanočástic jsou v některých směrech zajímavější než u monometalických nanočástic. Mohou být totiž, kromě volby kovů, velikosti a morfologie, rovněž proladovány vlastním chemickým složením (poměry kovů) a uspořádáním atomů uvnitř nanočástice, jak ukazuje obrázek 7. Částice stejného chemického složení, tj. při stejném poměru kovů a zároveň různém vnitřním uspořádání vykazují odlišné fyzikální a chemické vlastnosti. Na základě vnitřního uspořádání je možno bimetalické nanočástice rozdělit do dvou skupin – na částice se smíšenou a na částice se segregovanou strukturou. Nanočástice se smíšenou strukturou je možno dále rozlišit na slité (*alloy*) a na intermetalické nanočástice (*intermetallic*). Nanočástice se segregovanou strukturou jsou nejčastěji typu jádro-obal (*core-shell*), ale vyskytují se i například částice subklastrové (*subclusters*), někdy rovněž označované jako nanočástic s Janus-strukturou¹³⁶ (částice nazvané podle římského boha Janua se dvěma tvářemi) a řada dalších se složitější vnitřní strukturou.

Částice se smíšenou strukturou



Částice se segregovanou strukturou



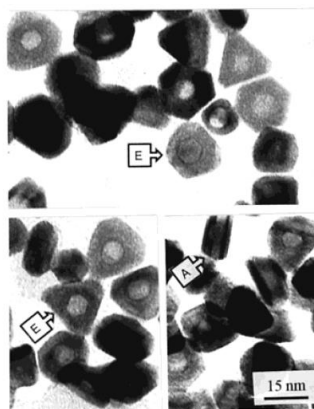
Obrázek 7 – nejčastější typy bimetalických nanočástic.

V literatuře se nejčastěji setkáváme s částicemi typu *alloy* a *core-shell*. Jejich příprava, co se týče metod a chemikálií, se v zásadě neliší od přípravy nanočástic monometalických. Pro přípravu *alloy* nanočástic^{105,131,132} se nejvíce využívá se chemické redukce dvou kovů současně (ko-redukce), naprašování a napařování slitin, laserového odpařování slitin, tepelného rozkladu komplexů přechodných kovů, elektrodepozice na rozhraní dvou nemísitelných kapalin či radiolýzy. Bimetalické *core-shell* nanočástice^{137,138} [11] se nejčastěji připravují postupnou chemickou redukcí kovu tvořícího *shell* (obal) na nukleačních jádrech kovu tvořícího *core* (jádro) nebo segregací kovů během ko-redukce. Ačkoli je chemická redukce zdaleka nejrozšířenější metoda přípravy *core-shell* nanočástic, jsou známy jiné postupy, například radiolýza.¹³⁹

Z hlediska uplatnění bimetalických nanočástic v SERS spektroskopii je nejvíce zajímavá kombinace Ag a Au. Oba tyto kovy krystalizují ve stejných primitivních plošně centrovaných kubických buňkách (fcc), prostorové grupě *Fm3m* a mají velmi blízké mřížkové konstanty (Au: 4.078 Å, Ag: 4.086 Å),¹⁴⁰ což jim umožňuje vytvářet slitiny jakéhokoli složení. LSP resonance pro AgAu nanočástice typu *alloy* nabývá hodnoty mezi hodnotou LSP resonance pro čisté Ag (~390 nm) a čisté Au (~510 nm).¹²⁰

Charakterizace a příprava nanočástic typu *core-shell* je složitější. Je-li jádro částice tvořené Au, vytvoření Ag obalu není příliš obtížné a částice mají očekávanou morfologii.¹⁴¹ Je-li však jádro částice tvořené Ag a obal tvořen Au dochází souběžně s vyredukováním Au na Ag i k elektrochemické výměně kovů, neboli k oxidaci Ag^0 center a redukcí Au^{3+} iontů.¹⁴² [11-13] Objasnit strukturu takto připravených *core-shell* (Ag)Au nanočástic je náročnější, neboť díky velmi podobným mřížkovým parametrům je obtížné jednotlivé kovy rozlišit pomocí elektronové i neutronové difrakce. Průběh SPE spekter a pozice LSP resonance *core-shell* (Ag)Au a (Au)Ag nanočástic v závislosti na jejich složení je odlišný od *alloy* nanočástic. Dokud je pokrytí povrchu jader obalem druhého kovu neúplné, plasmonová resonance dosahuje maxima v oblasti energií (vlnových délek) typických pro monometalické nanočástice kovu tvořícího jádro [12]. Jakmile je pokrytí jádra úplné, dochází k posunu maxima do oblasti LSP resonance kovu tvořícího obal nanočástice [12].

V naší práci [11] se nám podařilo připravit (Ag)Au *core-shell* nanočástice s jádrem tvořeným Ag nanočásticemi a obalem tvořeným Au. Jádro bylo připraveno redukcí dusičnanu stříbrného (AgNO_3) pomocí borohydridu sodného (NaBH_4), obal částice redukcí kyseliny tertrachlorozlatité (HAuCl_4) hydroxylaminem hydrochloridem ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). Připravené částice měly proměnnou tloušťku obalu a jejich velikost se pohybovala v rozmezí 10 – 16 nm, v závislosti na množství přidané HAuCl_4 .



Obrázek 8 – (Ag)Au bimetalické nanočástice [11].

Protože obvykle Ag nanočástice poskytují silnější SERS zesílení než Au nanočástice, bylo motivací naší práce připravit nanočástice které by kombinovaly velmi silné zesílení elektrického pole v okolí nanočástice díky Ag jádru a zároveň by měly povrchovou vrstvu tvořenou Au povrchovými adsorpčními místy. Na snímcích TEM připravených nanočástic (obrázek 8) jsou patrné světlé sférické středy obalené tmavším obalem s vnějším polygonálním tvarem. Díky počítačové simulaci difrakčních kontrastů [11] se nám podařilo objasnit prostorové složení nanočástice – jádro tvořené stříbrem a obal tvořený zlatem obohaceném stříbrem. Ve spolupráci s prof. Moskovitsem [12] byla rovněž teoreticky vypočítána SPE spektra nanočástic s různou tloušťkou obalu o výše uvedeném složení, která byla v souladu s experimentálními daty. Pro částice s poměrem Au:Ag v rozmezí 0,1 až 0,3 výpočty předpověděly neúplné pokrytí povrchu, což bylo naprosto v souladu s TEM snímkem a rovněž i následně provedenou povrchovou analýzou [13]. Zároveň se nám podařilo potvrdit, že zlatý obal je obohacen stříbrem, čímž byly opět potvrzeny závěry získané ze simulace difrakčních kontrastů [11]. Čím vyšší byl poměr Au:Ag (nejvyšší poměr u studovaných nanočástic byl 0,8), tím vyšší podíl zlata v obalu nanočástice byl předpovězen. Povrchové analýzy obalu byly publikovány v práci [13], poté, co byly ze syntetizovaných (Ag)Au nanočástic připraveny mezifázové filmy s bpy coby adsorbátem. Po jejich deponování na vhodné povrchy – sklo, uhlíkové terče, ocelové podložky pokryté uhlíkovou vrstvou a pouhlikované měděné sítky pro TEM bylo možno provést měření SPE, EDX (*energy-dispersive X-ray analysis*, energiově disperzní X-paprsková analýza), XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) a SERS měření. Pomocí EDX a XPS spektroskopie se podařilo potvrdit přítomnost chloridových aniontů stabilizujících kladně nabitý Ag/Au povrch a projevující se posunem SPE maxima až k 540 nm, tj. k vyšším vlnovým délkám, než je typické pro monometalické Au nanočástice. Po dodatečném doredukování již připravených (Ag)Au nanočástic došlo k posunu SPE maxima zpět k 510 nm, tj. do oblasti extinkčního maxima Au.

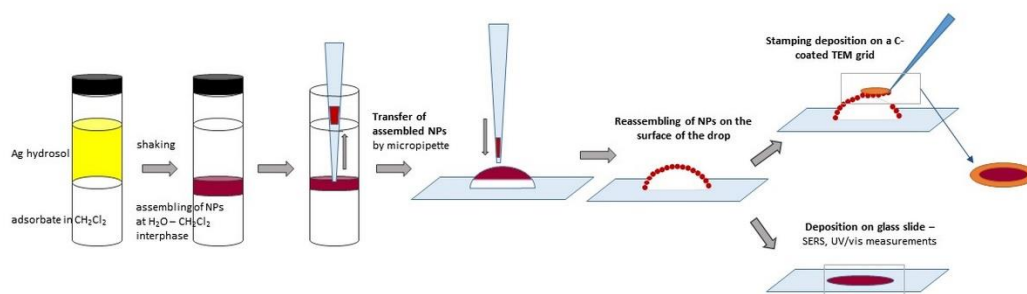
Výrazné difrakční kontrasty v TEM a rovněž i v SEM (*scanning electron microscopy*) spolu s polygonálními tvary námi připravených nanočástic o poměrech Au:Ag 0.6 se velmi dobře osvědčily ve vícečetném značení biologických preparátů [10]. Díky jejich vlastnostem je bylo možno po konjugaci protilátkami využít spolu se Au nanotyčkami, kubickými Pd nanočásticemi a komerčními sférickými Au nanočásticemi až pro čtyřnásobné značení biologických struktur.

2.2 Uspořádávání nanočástic z hydrosolů

Příprava vhodných nanočástic (Ag, Au či více-metalických) ve formě hydrosolů umožňujících adsorpci studované molekuly, je pouze prvním krokem přípravy SERS aktivních systémů. Pro získání kvalitního SERS signálu je často potřeba vytvoření „*hot spots*“ neboli přiblížení nanočástic na vzdálenost několika málo nm a zároveň dosáhnout toho, aby studované molekuly byly adsorbované přímo do „*hot spots*“. Nejjednodušší způsob, jak toho dosáhnout je agregace koloidu. Některé studované molekuly po navázání na povrch nanočástic samy způsobí agregaci porušením stabilizační elektronové dvojvrstvy, v jiných případech je nutno použít preagregační činidla před nebo spolu s přidavkem studované látky. Obvykle se jedná o slabě se adsorbující elektrolyt,⁹⁰ který zvýší iontovou sílu v roztoku a oslabí Coulombické repulsní síly mezi nanočásticemi. Výhodou takto vzniklých agregátů je velké zesílení SERS signálu, neboť během agregace dochází jak k posunu plasmonové resonance k vyšším vlnovým délkám, tedy do oblasti snadno dostupných laserových excitací, tak k tvorbě „*hot spots*“. Nevýhodou tohoto postupu je, že vzniklé agregáty nemají reprodukovatelnou a dobře definovanou strukturu, navíc mají ve formě roztoků velmi omezenou životnost, snadno podléhají sedimentaci. Agregáty je rovněž možno deponovat na pevné substráty, ale i takto opět narážíme na problém s obtížně definovanou morfologií. Z těchto důvodů byla vyvinuta řada metod, jak dosáhnout uspořádání nanočástic ve formě hydrosolů, tak aby připravené SERS aktivní systémy splňovaly výše uvedené požadavky, co se týče přítomnosti molekul v „*hot spots*“ a zároveň měly velmi dobře definovanou morfologii.

Uspořádané 2D či 3D systémy nanočástic jsou navíc zajímavé z hlediska možnosti proladění LSP resonance a využití takto připravených systémů například v optoelektronice,¹⁴³ solárních článcích^{144,145} či biosenzorech.¹⁴⁶ Systémy, které obsahují kromě nanočástic i organickou složku, ať již nízkomolekulární nebo polymerní, jsou označovány jako nanokompozity (*nanocomposites*, NCs). Fyzikálně chemické vlastnosti NCs závisí na (i) velikosti, tvaru a chemickém složení nanočástic, (ii) struktuře organické složky a (iii) výsledné morfologii, která je závislá zejména na zvoleném postupu uspořádání nanočástic.

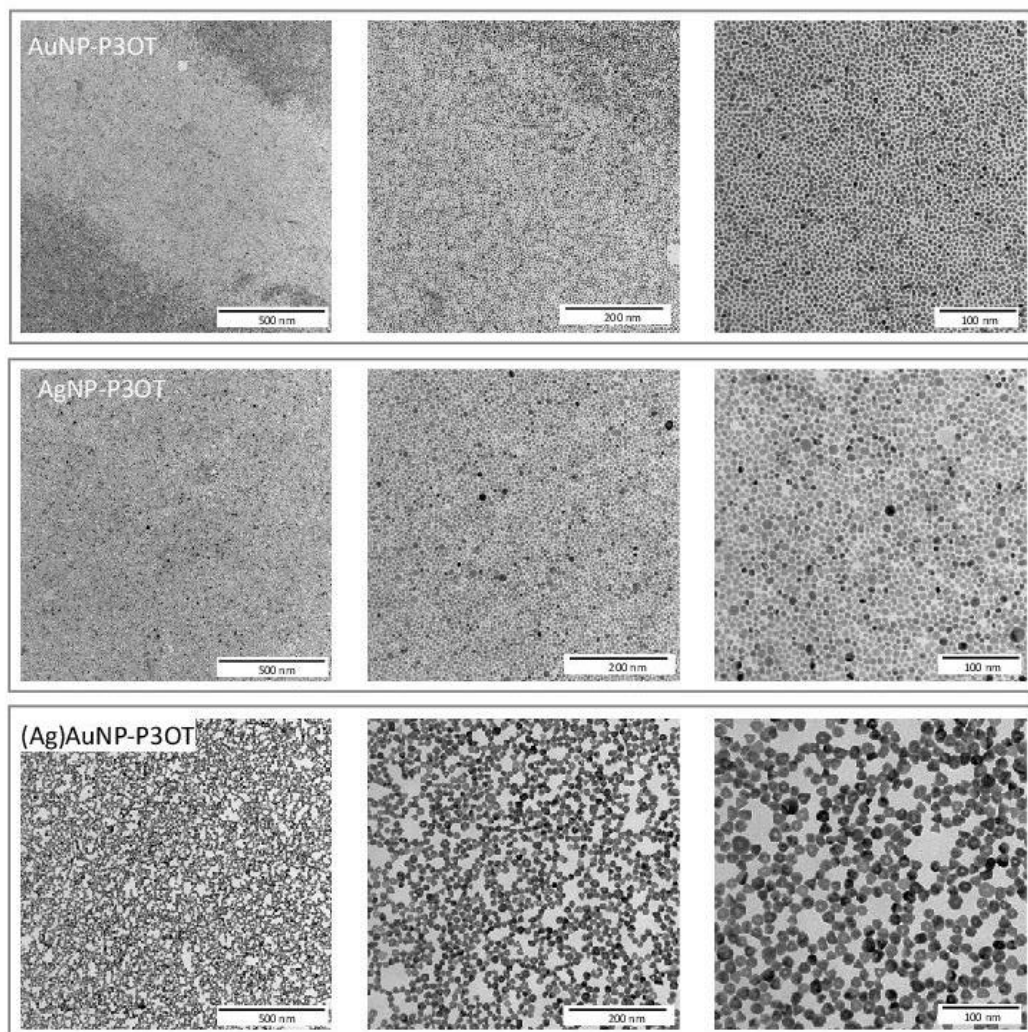
Jednou z možností, jak dosáhnout uspořádání nanočástic je využití Langmuir-Blodgett techniky¹⁴⁷ nebo elektroforézy.¹⁴⁸ Obě tyto metody jsou však přístrojově náročné a jsou i omezeny jen na určitou skupinu adsorbovaných molekul. Další možností je imobilizace nanočástic na pevném povrchu. V tomto případě je nejprve nutné vytvořit na pevném podkladě souvislou vrstvu látky jejíž jedna část má vysokou afinitu k podkladu a druhá k nanočásticím. Nejčastěji se pro tyto účely využívají povrchy pokryté různými druhy molekul obsahující SiO_2 skupiny^{107,149,150} (např. 3-aminopropyltrimethoxysilan) nebo thiolové skupiny.¹⁰⁷ V dalším kroku je takto vytvořený substrát ponořen do hydrosolu. Na povrchu substrátu pak dochází k vytvoření vrstvy nanočástic. V posledním kroku je připravený systém převrstven roztokem adsorbátu, který má být studován nebo slouží jako „*spacer*“ pro navázání dalších látek. Takto připravené systémy však obsahují obvykle malé množství částic v těsné blízkosti, a navíc je v SERS spektrech patrný i signál modifikátoru povrchu. Daleko častěji než za účelem SERS měření se proto tento postup využívá v biologických aplikacích.¹⁵¹



Obrázek 9 – příprava uspořádaných vrstev nanočástic používaná v naší laboratoři. Převzato z [5].

Další způsob přípravy dobře definovaných uspořádaných vrstev nanočástic je příprava MeLLFs. Jedná se o mono- či více-vrstvu těsně přiléhajících kovových nanočástic vykazující vysokou odrazivost a kovový lesk. MeLLFs nejčastěji vznikají na mezifázi dvou nemísitelných kapalin^{8,50,52,54,88,152} [5,13,14], ale jsou popsány i přípravy MeLLFs na rozhraní plynné a kapalně fáze.^{87,153,154} Původní příprava MeLLFs spočívala v redukci AgNO_3 pomocí hydrazinu v systému dvou nemísitelných kapalin a v přítomnosti surfaktantu, coby stabilizátoru.^{50,152} Později se daleko častěji začalo využívat systému, v němž jednu fázi tvoří připravený hydrosol a druhou fázi samotná látka⁸⁸ (je-li v kapalném stavu a nemísitelná s vodou) nebo roztok studované látky (adsorbátu) v rozpouštědle nemísitelným s vodou. Jako rozpouštědlo se nejčastěji používá dichlormethan^{50,52,54,152} [5,13,14], ethylacetát,⁵⁵ chloroform⁵⁶ nebo hexan.¹⁵⁵ Následným protřepáním systému dochází ke kontaktu nanočástic se studovanou látkou a k jejímu navázání na povrch nanočástic. K samsopřádání nanočástic pak dochází stejně jako u vlastní agregace

hydrosolu vlivem adsorbování molekul na povrch nanočástic, porušením Coulombických interakcí a přechodem nanočástic na mezifázi.



Obrázek 10 – Nanokompozitní mezifázové filmy Au, Ag a bimetalické (Ag)Au nanočástice s poly(3-oktylthiofenem) (P3OT) – různá zvětšení. Tmavá část snímku u AuNP – P3OT odpovídá dvojvrstvě nanočástic. Nepublikované výsledky.

V naší skupině nejčastěji používáme pro uspořádání Ag, Au, Pd, Pt a bimetalických (AgPd, AuPd, (Ag)Au) nanočástic systém tvořený roztokem adsorbátu (nízkomolekulární látky či polymeru) v dichlormethanu [3,5,13,14]. Ačkoli je možné získat kvalitní SERS spektra adsorbátu i přímo z mezifází, je často výhodnější pro měření SERS spekter přenést nanočástice s navázaným adsorbátem z mezifází na pevný podklad. Pro vlastní přenos používáme techniku popsanou v práci [5] a znázorněnou na obrázku 9. Velkou výhodou námi publikované techniky je její univerzálnost. Připravené vrstvy nanočástic je možno deponovat prakticky na jakýkoli povrch z hlediska materiálů i rozměrů. Jako adsorbát mohou být využity jak nízko, tak i vysokomolekulární látky. Navíc mají takto připravené systémy velmi dobře definovanou

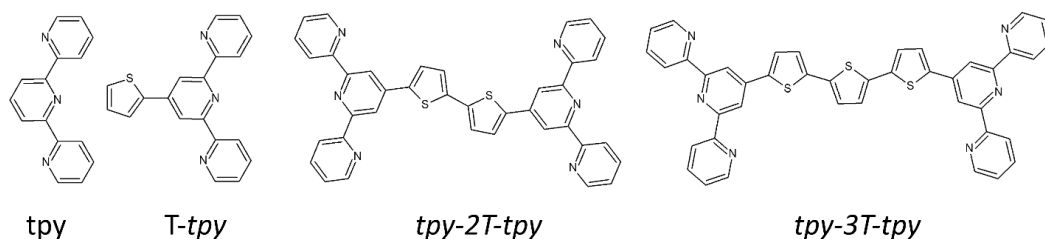
morfologii [5,14] vyznačující se vysokým stupněm uspořádání až na vzdálenost několika μm (obrázek 10) a zachovávající si SERS aktivitu po několik dní až týdnů.

Rozpuštění adsorbátu v dichlormethanu není nezbytně nutnou podmínkou tvorby mezifázových filmů. Jestliže je adsorbát nerozpustný v nevodných rozpouštědlech, je možné jej přímo přidat k hydrosolu a vzniklé agregáty silným protřepáním převést na mezifázi, kde buď zůstávají v podobě 2D agregátů nebo přímo vytváří mezifázový film [3,15]. Z mezifázi je možné je převést na pevné podklady stejně jako u klasických MeLLFs pomocí techniky uvedené na obrázku 9. Při přenosu agregátů z mezifázi, jejich zahuštění v pipetě a následném re-uspořádání na povrchu kapky dochází i ze samostatných agregátů k tvorbě souvislých uspořádaných systémů [3].

Převod nanočástic na mezifázi jsme rovněž s úspěchem použili pro přípravu SERS aktivních systémů z velmi zředěných hydrosolů, ze kterých klasickou technikou agregace adsorbátem nebylo možné získat SERS signál. Opakovanou výměnou vodné fáze (hydrosolu) nad roztokem adsorbátu (5,10,15,20-Tetrakis(1-methyl-4-pyridinio)porphyrinu) v dichlormethanu, jsme nanočástice na mezifázi postupně zkoncentrovali a poté přenesli na pevný podklad. Z takto připravených systémů jsme za použití Ramanského mikroskopu změřili velmi kvalitní SERS spektra [15].

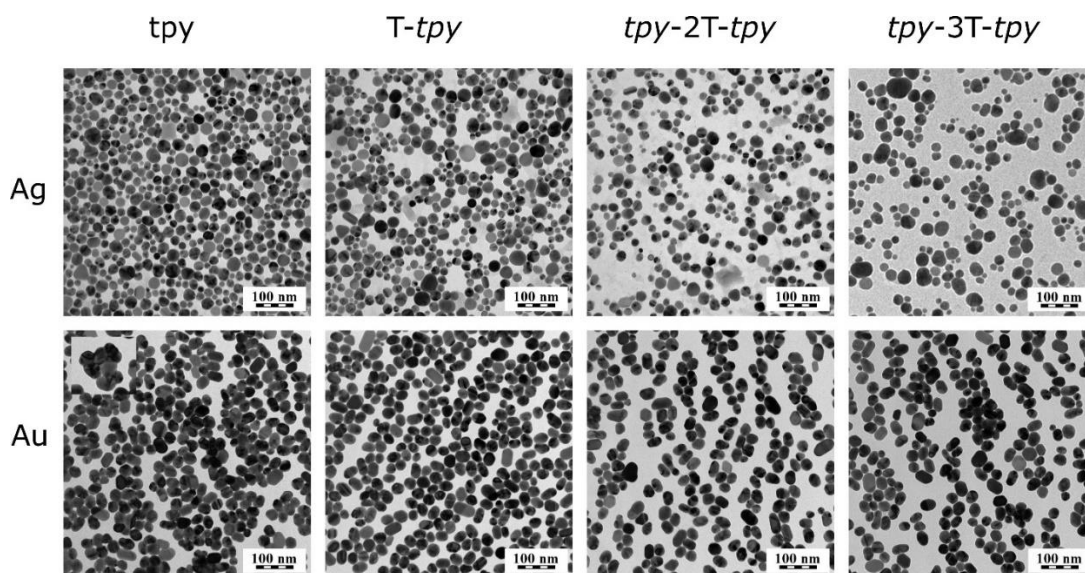
2.2.1 Nanokompozitní materiály

V posledních letech je velká pozornost věnována chemii 2,2':6',2''-terpyridinu (tpy),⁸¹ zejména bifunkčním oligomerům s 4'-tpy koncovými skupinami.⁶⁸ Tyto sloučeniny jsou velmi atraktivní z hlediska přípravy NCs tvořených kovovými ionty, klastry či nanočásticemi spolu s organickými ligandy. V podobě bifunkčních ligandů pak jejich chemická struktura umožňuje „bottom-up“ tvorbu samo-uspořádaných systémů. Ligandy se nejčastěji kotví na nanočástice buď díky přítomnosti -SH skupiny v molekule^{156,157} nebo přímo adsorpcí koncových tpy jednotek v případě bis(tpy) derivátů¹⁵⁸ [5]. K samouspořádání poté nejčastěji dochází přidávkem iontů přechodných kovů, které snadno vytváří oktaedrické komplexy s volnými tpy koncovými jednotkami.

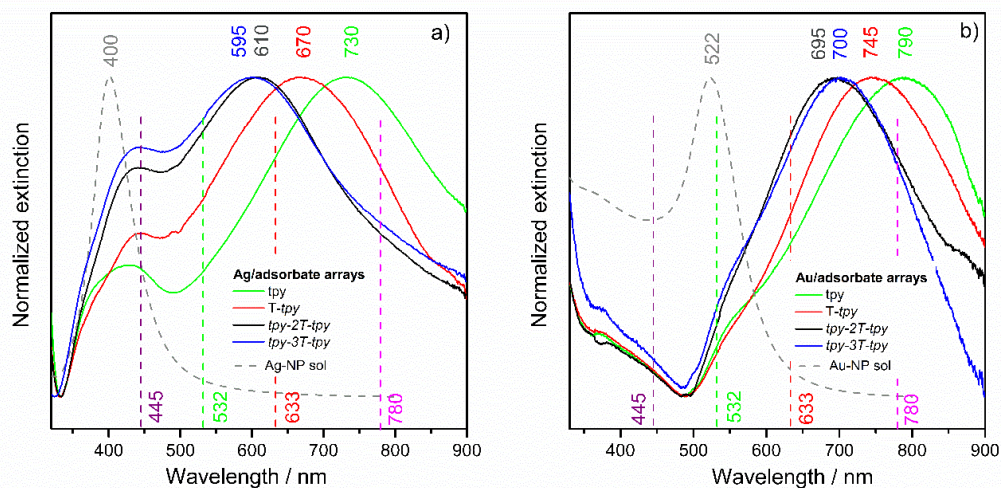


Obrázek 11 – struktura oligomerů s 4'-tpy koncovými skupinami

Ve studii [5] jsme se zaměřili na možnost přípravy NCs tvořených Ag či Au nanočásticemi s α,ω -bis(*tpy*)oligothiofeny (4'-(2-thienyl)-2,2':6',2''-terpyridin (T-*tpy*), 5,5'-bis(*tpy*)-2,2'-bithiofen (*tpy-2T-tpy*), 5,5''-bis(*tpy*)-2,2';5',2''-terthiofen (*tpy-3T-tpy*)) (obrázek 11).



Obrázek 12 – TEM snímky uspořádaných systému Ag a Au nanočástic s polypyridylovými ligandy. Převzato z práce [5].



Obrázek 13 – TEM snímky uspořádaných systému Ag a Au nanočástic s polypyridylovými ligandy. Převzato z práce [5].

Při přípravě NCs a poté k samouspořádání nanočástic byl použit postup přípravy MeLLFs popsany v předchozí kapitole (obrázek 9) bez přidavku dalších kationtů přechodných kovů.

Připravené NCs měly po přenesení na pevné podklady 2D strukturu tvořenou vzájemně oddělenými ostrůvky nanočástic (obrázek 12). Studium jejich morfologie prokázalo korelaci mezi počtem thienylových jednotek v oligomeru a průběhem spekter SPE filmů deponovaných na skle (obrázek 13) a dalšími morfologickými charakteristikami. Protože jsme současně prokázali, že poloha maxima SPE není závislostí průměrné vzdálenosti v celém NCs, ale pouze průměrné vzdálenosti v rámci ostrůvků nanočástic, lze usuzovat, že alespoň část molekul funguje jako spojka mezi dvěma nanočásticemi. Proměření SERS excitačních profilů zároveň umožnilo identifikaci jak kationtových Au^{x+} a Ag^+ , tak i neutrálních Ag^0 a Au^0 adsorpčních míst na povrchu nanočástic. Vznik povrchových komplexů s MLCT přechodem na Ag i Au nanočásticích byl nicméně jednoznačně identifikován pouze pro *tpy*, *T-tpy* a nikoli pro bifunkční oligomery *tpy-2T-tpy* a *tpy-3T-tpy*.

3 Závěr a výhled do budoucna

„Je to hloupé, že člověku je vždycky jasno, co měl udělat, až je pozdě.“, Zdeněk Jirotka, Saturnin, 1942

Publikace, které jsem si vybrala pro svou habilitační práci, nastiňují možnosti využití SERS spektroskopie ke studiu dějů probíhajících na povrchu Ag a Au nanočástic. Ačkoli se SERS spektroskopie nejčastěji využívá jako analytická metoda umožňující detekovat vhodný analyt ve velmi malých koncentracích, v některých případech až na úrovni jediné molekuly, je to zároveň velmi citlivá metoda umožňující ve spojení s časovými měřeními zachytit procesy probíhající v SERS aktivních systémech. Časová měření SERS spekter ve spojení s pokročilými statistickými metodami (faktorovou analýzou) a doplněná o teoretické výpočty vibračních spekter umožňují zachytit rovněž meziprodukty–probíhajících dějů a identifikovat struktury povrchových komplexů. S tím spojená detekce více typů adsorpčních míst na površích nanočástic je navíc v současné době velmi aktuální tematikou zejména ve spojení s tzv. plasmonovou katalýzou. Tento pojem zahrnuje nový typ fotokatalýzy probíhající na površích nebo v bezprostřední blízkosti nanočástic silně vodivých kovů v závislosti na zvolené excitační vlnové délce.

Sledování chemických reakcí probíhajících na površích nanočástic je zároveň i téma, kterému bych se ráda věnovala se svými studenty i v následujícím období. V poslední době se nám podařilo uskutečnit a zachytit pomocí SERS spektroskopie couplingové reakce (reakce při kterých vzniká C-C vazba) mezi deriváty boronové kyseliny a arylhalogenidy, včetně rozlišení různých typů bočních reakcí. Rádi bychom se také pokusili objasnit průběh těchto reakcí z hlediska případného příspěvku plasmonové katalýzy. Funkcionalizace povrchů nanočástic pomocí derivátů boronových kyselin bychom rovněž rádi využili pro přípravu kompozitních systémů nanočástic s polyelektrolyty s možností detekce biologicky významných molekul v roztocích.

Seznam použitých zkratek

AFM	<i>atomic force microscopy</i>	mikroskopie atomárních sil
AgNP	<i>Ag nanoparticle</i>	Ag nanočástice
AuNP	<i>Au nanoparticle</i>	Au nanočástice
bpy	<i>2,2'-bipyridine</i>	2,2'-bipyridyl
CM	<i>chemical mechanism</i>	chemický mechanismus
2D	<i>2-dimensional</i>	2-dimenzionální
3D	<i>3-dimensional</i>	3-dimenzionální
EDX	<i>energy dispersive X-ray analysis</i>	energieově disperzní X-paprsková analýza
EM	<i>electromagnetic mechanism</i>	elektromagnetický mechanismus
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>	nejvyšší obsazený molekulový orbital
LSP	<i>localized surface plasmon</i>	lokalizovaný povrchový plasmon
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>	nejnižší neobsazený molekulový orbital
MeLLFs	<i>metal liquid-like films</i>	kapalinu připomínající kovové filmy
MLCT	<i>metal-to-ligand charge transfer</i>	přenos náboje z kovu do ligandu
MSMPs	<i>metallo-supramolecular polymers</i>	metalo-supramolekulární polymery
NC	<i>nanocomposite</i>	nanokompozit
NRS	<i>normal Raman scattering</i>	normální Ramanův rozptyl
PERS	<i>plasmon-enhanced Raman spectroscopy</i>	plasmonem zesílená Ramanova spektroskopie
PES	<i>plasmon-enhanced spectroscopy</i>	plasmonem zesílená spektroskopie
P3OT	<i>poly(3-octylthiophene)</i>	poly(3-oktylthiofen)
ppy	<i>polypyridine</i>	polypyridyl
RRS	<i>resonance Raman scattering</i>	rezonanční Ramanův rozptyl
SE-CARS	<i>surface-enhanced coherent anti-Stokes Raman spectroscopy</i>	povrchem zesílená koherentní anti-Stokesova Ramanova spektroskopie
SE-FSRS	<i>surface-enhanced femtosecond stimulated Raman spectroscopy</i>	povrchem zesílená femtosekundová stimulovaná Ramanova spektroskopie
SE-HRS	<i>hyper-Raman spectroscopy</i>	hyper-Ramanova spektroskopie
SEM	<i>scanning electron microscopy</i>	skenovací elektronová mikroskopie
SE-ROA	<i>surface-enhanced Raman optical activity</i>	povrchem zesílená Ramanova optická aktivita
SERS	<i>surface-enhanced Raman scattering</i>	povrchem zesílený Ramanův rozptyl
SERRS	<i>surface-enhanced resonance Raman scattering</i>	povrchem zesílený rezonanční Ramanův rozptyl

SHINERS	<i>shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy</i>	nepřekládá se
SPE	<i>surface-plasmon extinction</i>	povrchová plasmonová extinkce
TEM	<i>transmission electron microscopy</i>	transmisní elektronová mikroskopie
TERS	<i>tip-enhanced Raman spectroscopy</i>	hrotem zesílená Ramanova spektroskopie
TE-SRS	<i>tip-enhanced stimulated Raman spectroscopy</i>	hrotem zesílený stimulovaný Ramanův rozptyl
THF	<i>tetrahydrofuran</i>	tetrahydrofuran
tpy	<i>2,2':6',2''-terpyridine</i>	2,2':6',2''-terpyridyl
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>	rentgenová fotoemisní spektroskopie

Publikace přiložené k této práci

- [1] **Srnová-Šloufová, I.**; Vlčková, B.; Snoeck, T. L.; Stufkens, D. J.; Matějka, P. Surface-Enhanced Raman Scattering and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering Excitation Profiles of Ag-2,2'-Bipyridine Surface Complexes and of $[\text{Ru}(\text{Bpy})_3]^{2+}$ on Ag Colloidal Surfaces: Manifestations of the Charge-Transfer Resonance Contribution. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (16), 3551–3559. <https://doi.org/10.1021/ic991372f>.
- [2] **Šloufová, I.**; Šišková, K.; Vlčková, B.; Štěpánek, J. SERS-Activating Effect of Chlorides on Borate-Stabilized Silver Nanoparticles: Formation of New Reduced Adsorption Sites and Induced Nanoparticle Fusion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (16), 2233–2242. <https://doi.org/10.1039/b718178g>.
- [3] **Šloufová, I.**; Procházka, M.; Vlčková, B. Identification of Two Ag-2,2':6',2''-Terpyridine Surface Species on Ag Nanoparticle Surfaces by Excitation Wavelength Dependence of SERS Spectra and Factor Analysis: Evidence for Chemical Mechanism Contribution to SERS of Ag(0)-Tpy. *J. Raman Spectrosc.* **2015**, *46* (1), 39–46. <https://doi.org/10.1002/jrs.4585>.
- [4] **Šloufová, I.**; Vlčková, B.; Mojzeš, P.; Matulková, I.; Cisařová, I.; Procházka, M.; Vohlídal, J. Probing the Formation, Structure, and Reactivity of Zn(II), Ag(I), and Fe(II) Complexes with 2,2':6',2''-Terpyridine on Ag Nanoparticles Surfaces by Time Evolution of SERS Spectra, Factor Analysis, and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (11), 6066–6077. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12157>.
- [5] Prusková, M.; Sutrová, V.; Šlouf, M.; Vlčková, B.; Vohlídal, J.; **Šloufová, I.** Arrays of Ag and Au Nanoparticles with Terpyridine- and Thiophene-Based Ligands: Morphology and Optical Responses. *Langmuir* **2017**, *33* (17), 4146–4156. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00126>.
- [6] **Šloufová, I.**; Vlčková, B.; Procházka, M.; Svoboda, J.; Vohlídal, J. Comparison of SERRS and RRS Excitation Profiles of $[\text{Fe}(\text{Tpy})_2]^{2+}$ (Tpy = 2,2':6',2''-Terpyridine) Supported by DFT Calculations: Effect of the Electrostatic Bonding to Chloride-Modified Ag Nanoparticles on Its Vibrational and Electronic Structure. *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45* (5), 338–348. <https://doi.org/10.1002/jrs.4468>.
- [7] Kozisek, J.; Svoboda, J.; Zedník, J.; Vlčkova, B.; **Šloufova, I.** Resonance Raman Excitation Profiles of Fe(II)-Terpyridine Complexes: Electronic Effects of Ligand Modifications. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125* (46), 12847–12858. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08366>.
- [8] Faulkner, T.; Slaný, L.; **Šloufová, I.**; Vohlídal, J.; Zedník, J. Pi-Conjugated Polyelectrolytes Derived from 2-Ethynylpyridine: The Effect of Quaternization Agent and Reaction Conditions on the Polymer Structure and SERS Characterization of Nanocomposites with Ag-Nanoparticles. *Macromol. Res.* **2016**, *24* (5), 441–449. <https://doi.org/10.1007/s13233-016-4062-0>.
- [9] **Šloufová, I.**; Šlouf, M.; Vlčková, B.; Gajdošová, V.; Zedník, J.; Vohlídal, J. Controlled Tuning of the Size of Ag-Hydrosol Nanoparticles by Nonstabilized THF and Detection of Peroxides in THF. *Langmuir* **2019**, *35* (30), 9831–9840. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01449>.
- [10] Philimonenko, V. V.; Philimonenko, A. A.; **Šloufová, I.**; Hrubý, M.; Novotný, F.; Halbhuber, Z.; Krivjanska, M.; Nebesářová, J.; Šlouf, M.; Hozák, P. Simultaneous Detection of Multiple Targets

for Ultrastructural. Histochem. Cell Biol. **2014**, *141* (3), 229–239. <https://doi.org/10.1007/s00418-013-1178-6>.

[11] **Srnová-Šloufová, I.**; Lednický, F.; Gemperle, A.; Gemperlová, J. Core-Shell (Ag)Au Bimetallic Nanoparticles: Analysis of Transmission Electron Microscopy Images. Langmuir **2000**, *16* (25), 9928–9935. <https://doi.org/10.1021/la0009588>.

[12] Moskovits, M.; **Srnová-Šloufová, I.**; Vlčková, B. Bimetallic Ag-Au Nanoparticles: Extracting Meaningful Optical constants from the Surface-Plasmon Extinction Spectrum. J. Chem. Phys. **2002**, *116* (23), 10435–10446. <https://doi.org/10.1063/1.1449943>.

[13] **Srnová-Šloufová, I.**; Vlčková, B.; Bastl, Z.; Hasslett, T. L. Bimetallic (Ag)Au Nanoparticles Prepared by the Seed Growth Method: Two-Dimensional Assembling, Characterization by Energy Dispersive X-Ray Analysis, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, and Surface Enhanced Raman Spectroscopy, and Proposed Mechanism of Grow. Langmuir **2004**, *20* (8), 3407–3415. <https://doi.org/10.1021/la0302605>.

[14] **Šloufová-Srnová, I.**; Vlčková, B. Two-Dimensional Assembling of Au Nanoparticles Mediated by Tetrapyridylporphine Molecules. Nano Lett. **2002**, *2* (2), 121-125. <https://doi.org/10.1021/nl015590t>.

[15] Ježková, M.; Jelínek, P.; **Šloufová, I.**; Soos, M. Size, shape and surface structure of gold snowflake-like particles tailored by the addition of monovalent and divalent inorganic salts Surf. Interfaces **2021**, *25*, 101160. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101160>

Reference

- (1) Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26* (2), 163–166.
- (2) Jeanmarie, D. L.; van Duyne, R. P. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84* (1), 1–20.
- (3) Albrecht, M. G.; Creighton, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (15), 5215–5217.
- (4) Aroca, R. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (15), 5355–5363.
- (5) Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *J. Phys. -Condens. Matter.* **2002**, *14* (18), R597–R624.
- (6) *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*, 1st ed.; Kneipp, Katrin; Moskovits, Maritn; Kneipp, H., Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- (7) Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*; Elsevier, The Netherlands: Amsterdam, 2009.
- (8) Langer, J.; de Aberasturi, D. J.; Aizpurua, J.; Alvarez-Puebla, R. A.; Auguie, B.; Baumberg, J. J.; Bazan, G. C.; Bell, S. E. J.; Boisen, A.; et al. *ACS Nano* **2020**, *14* (1), 28–117.
- (9) Procházka, M. *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Bioanalytical, Biomolecular and Medical Applications*; Springer International Publishing Switzerland, 2016.
- (10) Stockle, R. M.; Suh, Y. D.; Deckert, V.; Zenobi, R. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318* (1–3), 131–136.
- (11) Krajczewski, J.; Kudelski, A. *Front. Chem.* **2019**, *7* (JUN), 1–6.
- (12) Kneipp, H.; Kneipp, J.; Kneipp, K. *Anal. Chem.* **2006**, *78* (4), 1363–1366.
- (13) Liang, E. J.; Weippert, A.; Funk, J. M.; Materny, A.; Kiefer, W. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227* (1–2), 115–120.
- (14) Lipscomb, L. A.; Nie, S.; Feng, S.; Yu, N. T. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170* (5–6), 457–461.
- (15) Frontiera, R. R.; Gruenke, N. L.; Henry, A.-I.; Van Duyne, R. P. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2012**, *243*.
- (16) Wickramasinghe, H. K.; Chaigneau, M.; Yasukuni, R.; Picardi, G.; Ossikovski, R. *ACS Nano* **2014**, *8* (4), 3421–3426.
- (17) Kovacs, G. J.; Loutfy, R. O.; Vincett, P. S.; Jennings, C.; Aroca, R. *Langmuir* **1986**, *2* (6), 689–694.
- (18) Moskovits, M. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36* (6–7), 485–496.
- (19) Moskovits, M.; Tay, L.-L.; Yang, J.; Haslett, T. *Opt. Prop. Nanostructured Random Media* **2007**, *227*, 215–227.
- (20) Haes, A. J.; Haynes, C. L.; McFarland, A. D.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. R.; Zou, S. L. *MRS Bull.* **2005**, *30* (5), 368–375.
- (21) Ding, S. Y.; You, E. M.; Tian, Z. Q.; Moskovits, M. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (13), 4042–4076.
- (22) Sherry, L. J.; Chang, S. H.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P.; Wiley, B. J.; Xia, Y. N. *Nano Lett.* **2005**, *5* (10), 2034–2038.

- (23) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (3), 668–677.
- (24) Hao, E.; Schatz, G. C. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (1), 357–366.
- (25) Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 65–87.
- (26) Xu, H.; Käll, M. *ChemPhysChem* **2003**, *4* (9), 1001–1005.
- (27) Zhu, W.; Crozier, K. B. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–8.
- (28) Campion, A.; Kambhampati, P. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27* (4), 241–250.
- (29) Etchegoin, P. G.; Le Ru, E. C. *Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications, Chapter 1*; Schlücker, S., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- (30) Xu, H.; Käll, M. *Top. Appl. Phys.* **2006**, *103*, 87–104.
- (31) Personn, B. N. J. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *82* (3), 561–565.
- (32) Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. *J. Phys. -Condens. Matter.* **1992**, *4* (5), 1143–1212.
- (33) Lombardi, J. R.; Birke, R. L.; Lu, T. H.; Xu, J. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84* (8), 4174–4180.
- (34) Zhao, L. L.; Jensen, L.; Schatz, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (9), 2911–2919.
- (35) Srnova, I.; Vlckova, B.; Baumruk, V. *J. Mol. Struct.* **1997**, *410*, 201–203.
- (36) Tran, M.; Whale, A.; Padalkar, S. *SENSORS* **2018**, *18* (1).
- (37) Wu, D. Y.; Hayashi, M.; Lin, S. H.; Tian, Z. Q. *Spectrochim. Acta Part A-Molecular Biomol. Spectrosc.* **2004**, *60* (1–2), 137–146.
- (38) Vivoni, A.; Birke, R. L.; Foucault, R.; Lombardi, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (23), 5547–5557.
- (39) Kim, M.; Itoh, K. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *188* (1–2), 137–151.
- (40) Hildebrandt, P.; Keller, S.; Hoffmann, A.; Vanhecke, F.; Schrader, B. *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24* (11), 791–796.
- (41) Muniz-Miranda, M.; Sbrana, G. *J. Raman Spectrosc.* **1996**, *27* (2), 105–110.
- (42) Kim, M.; Itoh, K. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 126–131.
- (43) Brolo, A. G.; Jiang, Z.; Irish, D. E. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *547* (2), 163–172.
- (44) Yao, J. L.; Mao, B. W.; Gu, R. A.; Tian, Z. Q. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *306* (5–6), 314–318.
- (45) Lopez-Tocon, I.; Valdivia, S.; Soto, J.; Otero, J. C.; Muniz-Miranda, F.; Menziani, M. C.; Muniz-Miranda, M. *Nanomaterials* **2019**, *9* (9).
- (46) Weitz, D. A.; Lin, M. Y.; Sandroff, C. J. *Surf. Sci.* **1985**, *158* (1–3), 147–164.
- (47) Pagliai, M.; Caporali, S.; Muniz-Miranda, M.; Pratesi, G.; Schettino, V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (2), 242–245.
- (48) Caporali, S.; Muniz-Miranda, F.; Pedone, A.; Muniz-Miranda, M. *Sensors (Switzerland)* **2019**, *19* (12), 1–10.

- (49) Rivas, L.; Murza, A.; Sánchez-Cortés, S.; García-Ramos, J. V. *Vib. Spectrosc.* **2001**, *25* (1), 19–28.
- (50) Yogev, D.; Efrima, S. *Langmuir* **1991**, *7* (2), 267–271.
- (51) Vlckova, B.; Barnett, S. M.; Kanigan, T.; Butler, I. S. *Langmuir* **1993**, *9* (11), 3234–3238.
- (52) Soleccka-Cermakova, K.; Vlckova, B.; Lednicky, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (12), 4954–4960.
- (53) Konrad, M. P.; Doherty, A. P.; Bell, S. E. *J. Anal. Chem.* **2013**, *85* (14), 6783–6789.
- (54) Baldwin, J.; Schuhler, N.; Butler, I. S.; Andrews, M. P. *Langmuir* **1996**, *12* (26), 6389–6398.
- (55) Lee, K. Y.; Kim, M.; Kwon, S. S.; Han, S. W. *Mater. Lett.* **2006**, *60* (13–14), 1622–1624.
- (56) Tian, L.; Su, M.; Yu, F.; Xu, Y.; Li, X.; Li, L.; Liu, H.; Tan, W. *Nat. Commun.* **2018**, *9*.
- (57) Berger, R. M.; Mcmillin, D. R. *Inorganica Chim. Acta* **1990**, *177* (1), 65–69.
- (58) Alexander, B. D.; Dines, T. J.; Longhurst, R. W. *Chem. Phys.* **2008**, *352* (1–3), 19–27.
- (59) Dines, T. J.; Peacock, R. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1988**, *84* (10), 3445–3457.
- (60) Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J. C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Decola, L.; Flamigni, L. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (4), 993–1019.
- (61) Kober, E. M.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (11), 3967–3977.
- (62) Duchanois, T.; Etienne, T.; Beley, M.; Assfeld, X.; Perpete, E. A.; Monari, A.; Gros, P. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, No. 23, 3747–3753.
- (63) Constable, E. C.; Handel, R.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Schofield, E. R.; Zehnder, M. *Polyhedron* **2004**, *23* (1), 135–143.
- (64) Braterman, P. S.; Song, J. I.; Peacock, R. D. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (4), 555–559.
- (65) Chelvayohan, M.; Mee, C. H. B. *J. Phys. C-Solid State Phys.* **1982**, *15* (10), 2305–2312.
- (66) Tang, H.; Zhu, C.; Meng, G.; Wu, N. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (8), B3098–B3118.
- (67) Kokoskova, M.; Prochazka, M.; Sloufova, I.; Vlckova, B. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (2), 1044–1052.
- (68) Blahova, P.; Zednik, J.; Sloufova, I.; Vohlidal, J.; Svoboda, J. *Soft Mater.* **2014**, *12* (2), 214–229.
- (69) Báhová, P.; Zedník, J.; Šloufová, I.; Vohlídal, J.; Svoboda, J. *Soft Mater.* **2014**, *12* (2), 214–229.
- (70) Stenclova, P.; Sichova, K.; Sloufova, I.; Zednik, J.; Vohlidal, J.; Svoboda, J. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (3), 1208–1224.
- (71) Stenclova-Blahova, P.; Svoboda, J.; Sloufova, I.; Vohlidal, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (20), 13743–13756.
- (72) Pandey, R. K.; Chakraborty, C.; Rana, U.; Moriyama, S.; Higuchi, M. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (12), 4398–4401.

- (73) Narayana V, Y. S. L.; Rana, U.; Chakraborty, C.; Yoshida, T.; Higuchi, M. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (11), 4439–4448.
- (74) Li, F.; Hu, Z.; Qiao, H.; Liu, L.; Hu, J.; Chen, X.; Li, J. *Dye. Pigment.* **2016**, *132*, 142–150.
- (75) Hong, Y.; Chen, S.; Leung, C. W. T.; Lam, J. W. Y.; Liu, J.; Tseng, N.-W.; Kwok, R. T. K.; Yu, Y.; Wang, Z.; Tang, B. Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (9), 3411–3418.
- (76) Allan, J. T. S.; Quaranta, S.; Ebralidze, I. I.; Egan, J. G.; Poisson, J.; Laschuk, N. O.; Gaspari, F.; Easton, E. B.; Zenkina, O. V. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (46), 40438–40445.
- (77) Gratzel, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (20), 6841–6851.
- (78) Ashford, D. L.; Gish, M. K.; Vannucci, A. K.; Brennaman, M. K.; Templeton, J. L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (23, SI), 13006–13049.
- (79) Ardo, S.; Meyer, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 115–164.
- (80) Norsten, T. B.; Frankamp, B. L.; Rotello, V. M. *Nano Lett.* **2002**, *2* (12), 1345–1348.
- (81) Schubert, Ulrich S.; Hofmeier, Harald; Newkome, G. R. *Modern Terpyridine Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.
- (82) Vitvarová, T.; Zedník, J.; Bláha, M.; Vohlídál, J.; Svoboda, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, No. 24, 3866–3874.
- (83) Allen, C. S.; Schatz, G. C.; VanDuyne, R. P. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *75* (2), 201–205.
- (84) Wetzel, H.; Pettinger, B.; Wenning, U. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *75* (1), 173–178.
- (85) Kim, M.; Itoh, K. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *188*, 137–151.
- (86) Hildebrandt, P.; Stockburger, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (24), 5935–5944.
- (87) Guo, Q.; Xu, M.; Yuan, Y.; Gu, R.; Yao, J. *Langmuir* **2016**, *32* (18), 4530–4537.
- (88) Gadogbe, M.; Ansar, S. M.; Chu, I. W.; Zou, S.; Zhang, D. *Langmuir* **2014**, *30* (39), 11520–11527.
- (89) Novak, J. P.; Feldheim, D. L.; Carolina, N.; February, R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (D), 3979–3980.
- (90) Guerrini, L.; Graham, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (21), 7085–7107.
- (91) Colson, P.; Henrist, C.; Cloots, R. *J. Nanomater.* **2013**, 2013.
- (92) Malinsky, M. D.; Lance Kelly, K.; Schatz, G. C.; van Duyne, R. P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (12), 2343–2350.
- (93) *Nanoparticles: From Theory to Application*; Schmid, G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
- (94) Lone, I. H.; Radwan, N. R. E.; Aslam, J.; Akhter, A. *Curr. Nanosci.* **2019**, *15* (2), 129–136.
- (95) Rocha, T. C. R.; Zanchet, D. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7* (2), 618–625.
- (96) Jin, R.; Cao, Y. C.; Hao, E.; Métraux, G. S.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. *Nature* **2003**, *425* (6957), 487–490.

- (97) Jiang, D.; Zhang, Y.; Huang, M.; Liu, J.; Wan, J.; Chu, H.; Chen, M. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *728*, 26–33.
- (98) Janata, E.; Henglein, A.; Ershov, B. G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (42), 10888–10890.
- (99) Lucht, S.; Murphy, T.; Schmidt, H.; Kronfeldt, H. D. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31* (11), 1017–1022.
- (100) Chen, X.; Jiang, C.; Yu, S. *CrystEngComm* **2014**, *16* (43), 9959–9973.
- (101) Garcia-Leis, A.; Garcia-Ramos, J. V.; Sanchez-Cortes, S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (15), 7791–7795.
- (102) Atta, S.; Beetz, M.; Fabris, L. *Nanoscale* **2019**, *11* (6), 2946–2958.
- (103) Wang, R.; Liu, D.; Zuo, Z.; Yu, Q.; Feng, Z.; Liu, H.; Xu, X. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (6), 2410–2418.
- (104) Fu, L.; Tamanna, T.; Hu, W. J.; Yu, A. *Chem. Pap.* **2014**, *68* (10), 1283–1297.
- (105) Hutter, E.; Fendler, J. H. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (19), 1685–1706.
- (106) Ahmed, S.; Ahmad, M.; Swami, B. L.; Ikram, S. *J. Adv. Res.* **2016**, *7* (1), 17–28.
- (107) Švecová, M.; Volochanskyi, O.; Dendisová, M.; Palounek, D.; Matějka, P. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2021**, *247*.
- (108) Lee, I.; Han, S. W.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2001**, *1* (18), 1782–1783.
- (109) Srnova, I.; Prochazka, M.; Vlckova, B.; Stepanek, J.; Maly, P. *Langmuir* **1998**, *14* (16), 4666–4670.
- (110) Prochazka, M.; Stepanek, J.; Vlckova, B.; Srnova, I.; Maly, P. *J. Mol. Struct.* **1997**, *410*, 213–216.
- (111) Siskova, K.; Pflieger, J.; Prochazka, M. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256* (9), 2979–2987.
- (112) Slepicka, P.; Svorcik, V.; Slouf, M.; Rybka, V.; Spirkova, M. *Optoelectron. Adv. Mater. Commun.* **2008**, *2* (3), 153–160.
- (113) Schlegel, V. L.; Cotton, T. M. *Anal. Chem.* **1991**, *63* (3), 241–247.
- (114) Taylor, C. E.; Pemberton, J. E.; Goodman, G. G.; Schoenfish, M. H. *Appl. Spectrosc.* **1999**, *53* (10), 1212–1221.
- (115) Gushiken, N. K.; Paganoto, G. T.; Temperini, M. L. A.; Teixeira, F. S.; Salvadori, M. C. *ACS Omega* **2020**, *5* (18), 10366–10373.
- (116) Yan, C.; Chen, Y.; Jin, A.; Wang, M.; Kong, X.; Zhang, X.; Ju, Y.; Han, L. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258* (1), 377–381.
- (117) Jensen, T. R.; Duval, M. L.; Kelly, K. L.; Lazarides, A. A.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (45), 9846–9853.
- (118) Peng, S.; McMahon, J. M.; Schatz, G. C.; Gray, S. K.; Sun, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107* (33), 14530–14534.
- (119) Burrows, C. P.; Barnes, W. L. *Opt. Express* **2010**, *18* (3), 3187.
- (120) Liz-Marzán, L. M. *Langmuir* **2006**, *22* (1), 32–41.

- (121) Im, S. H.; Lee, Y. T.; Wiley, B.; Xia, Y. N. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (14), 2154–2157.
- (122) Jeong, S. H.; Choi, H.; Kim, J. Y.; Lee, T. W. *Part. Part. Syst. Character.* **2015**, *32* (2), 164–175.
- (123) Al Azad, S.; Neaz Morshed, M.; Deb, H.; Alam, A. M.; Hasan, K. M. F.; Shen, X. *Am. J. Nanosci. Nanotechnol. Res.* **2017**, *5* (January), 21–40.
- (124) Prochazka, M.; Mojzes, P.; Stepanek, J.; Vlckova, B.; Turpin, P. Y. *Anal. Chem.* **1997**, *69* (24), 5103–5108.
- (125) Tsuji, M.; Gomi, S.; Maeda, Y.; Matsunaga, M.; Hikino, S.; Uto, K.; Tsuji, T.; Kawazumi, H. *Langmuir* **2012**, *28* (24), 8845–8861.
- (126) Tagad, C. K.; Kim, H. U.; Aiyer, R. C.; More, P.; Kim, T.; Moh, S. H.; Kulkarni, A.; Sabharwal, S. G. *RSC Adv.* **2013**, *3* (45), 22940–22943.
- (127) Parnklang, T.; Lamlua, B.; Gatemala, H.; Thammacharoen, C.; Kuimalee, S.; Lohwongwatana, B.; Ekgasit, S. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *153*, 127–134.
- (128) Gao, X.; Li, D.; Chen, Z.; Mei, X.; Wang, Y. *New J. Chem.* **2016**, *40* (9), 7265–7268.
- (129) Tashkhourian, J.; Hormozi-Nezhad, M. R.; Khodaveisi, J.; Dashti, R. *Anal. Chim. Acta* **2013**, *762*, 87–93.
- (130) Lin, T.; Zhang, M.; Xu, F.; Wang, X.; Xu, Z.; Guo, L. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *261*, 379–384.
- (131) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (3), 845–910.
- (132) Dehghan Banadaki, A.; Kajbafvala, A. *J. Nanomater.* **2014**, 2014.
- (133) Jung, N.; Chung, D. Y.; Ryu, J.; Yoo, S. J.; Sung, Y. E. *Nano Today* **2014**, *9* (4), 433–456.
- (134) Arora, N.; Thangavelu, K.; Karanikolos, G. N. *Front. Chem.* **2020**, *8* (May), 1–22.
- (135) Srinioi, P.; Chen, Y. T.; Vittur, V.; Marquez, M. D.; Lee, T. R. *Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications*; 2018; Vol. 8.
- (136) Lattuada, M.; Hatton, T. A. *Nano Today* **2011**, *6* (3), 286–308.
- (137) Csapó, E.; Oszkó, A.; Varga, E.; Juhász, Á.; Buzás, N.; Korösi, L.; Majzik, A.; Dékány, I. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *415*, 281–287.
- (138) Liu, H.; Liu, T.; Zhang, L.; Han, L.; Gao, C.; Yin, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (34), 5435–5443.
- (139) Mulvaney, P.; Giersig, M.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (27), 7061–7064.
- (140) Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures: Interscience, Vol. 1*; Wiley, J., Ed.; New York, 1965.
- (141) Kamat, P. V.; Flumiani, M.; Dawson, A. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *202* (2–3), 269–279.
- (142) Rodríguez-González, B.; Burrows, A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Marzán, L. M. L. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (17), 1755–1759.
- (143) Lim, S. P.; Pandikumar, A.; Huang, N. M.; Lim, H. N. *RSC Adv.* **2014**, *4* (72), 38111–38118.

- (144) Paci, B.; Generosi, A.; Albertini, V. R.; Spyropoulos, G. D.; Stratakis, E.; Kymakis, E. *Nanoscale* **2012**, *4* (23), 7452–7459.
- (145) Wu, J.-L.; Chen, F.-C.; Hsiao, Y.-S.; Chien, F.-C.; Chen, P.; Kuo, C.-H.; Huang, M. H.; Hsu, C.-S. *ACS Nano* **2011**, *5* (2), 959–967.
- (146) Fujii, S.; Lehn, J.-M. *Angew. Chemie* **2009**, *121* (41), 7771–7774.
- (147) Meldrum, F. C.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H. *Mater. Sci. Eng. C* **1995**, *3* (2), 149–152.
- (148) Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1993**, *9* (12), 3408–3413.
- (149) Šimáková, P.; Procházka, M. *J. Mol. Struct.* **2011**, *993* (1–3), 425–427.
- (150) Agnihotri, S.; Mukherji, S.; Mukherji, S. *Nanoscale* **2013**, *5* (16), 7328–7340.
- (151) Durán, N.; Durán, M.; de Jesus, M. B.; Seabra, A. B.; Fávaro, W. J.; Nakazato, G. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **2016**, *12* (3), 789–799.
- (152) Yogev, D.; Efrima, S. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92* (20), 5754–5760.
- (153) Jiang, Z.; He, J.; Deshmukh, S. A.; Kanjanaboos, P.; Kamath, G.; Wang, Y.; Sankaranarayanan, S. K. R. S.; Wang, J.; Jaeger, H. M.; Lin, X. M. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (9), 912–917.
- (154) Xiong, S.; Dunphy, D. R.; Wilkinson, D. C.; Jiang, Z.; Strzalka, J.; Wang, J.; Su, Y.; De Pablo, J. J.; Brinker, C. J. *Nano Lett.* **2013**, *13* (3), 1041–1046.
- (155) Yun, S.; Hong, S.; Acapulco, J. A. I.; Jang, H. Y.; Ham, S.; Lee, K.; Kim, S. K.; Park, S. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (16), 6165–6172.
- (156) Winter, A.; Hager, M. D.; Newkome, G. R.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (48), 5728–5748.
- (157) Mayer, C. R.; Dumas, E.; Michel, A.; Sécheresse, F. *Chem. Commun.* **2006**, No. 40, 4183–4185.
- (158) Yamanoi, Y.; Yamamoto, Y.; Miyachi, M.; Shimada, M.; Minoda, A.; Oshima, S.; Kobori, Y.; Nishihara, H. *Langmuir* **2013**, *29* (28), 8768–8772.