



UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
KATEDRA FYZIKÁLNÍ A MAKROMOLEKULÁRNÍ  
CHEMIE  
HLAVOVA 8/2030, 128 43 PRAHA 2

TEL.: 22195 1297, FAX: 22491 9752

**Posudek školitele na diplomovou práci Bc. Markéty Kokoškové:**

**Bipyridylové komplexy Ru(II) jako SERS spektrální sondy pro studium mechanismů povrchem modifikovaných optických procesů**

Povrchem- zesílený Ramanův rozptyl (SERS) a povrchem- zesílený rezonanční Ramanův rozptyl (SERRS) patří k nejlépe prostudovaným povrchem modifikovaným optickým procesům a tvoří základ stejnojmenných spektroskopických metod s široce rozvinutými aplikacemi v oblasti chemické analýzy a studia a funkce biologicky významných molekul. V případě SERRSu přispívá k celkovému zesílení jednak elektromagnetický mechanismus, jednak mechanismus molekulární rezonance. Posledně jmenovaný mechanismus je analogický mechanismu rezonančního Ramanova rozptylu, avšak faktor rezonančního zesílení volných chromoforových molekul se neshoduje s faktorem zesílení mechanismem molekulární rezonance v SERRSu adsorbovaných molekul, a to v důsledku tlumení molekulární rezonance. Ta má původ v přenosu energie z excitačních elektronových stavů adsorbovaných molekul do plasmonových stavů plasmonických (např. Ag) nanočástic. Teoretické modely tohoto procesu jsou dobře rozpracovány pro případ chromoforových molekul adsorbovaných na izolované Ag nanočástice a ukazují, že tlumení molekulární rezonance závisí na vzdálenosti chromoforu od povrchu nanočástic a na způsobu jeho adsorpce. Z hlediska spektroanalytického využití jsou však mnohem významnější systémy interagujících nanočástic, a to zejména ty, v nichž po optické excitaci vznikají velmi silná prostorově lokalizovaná optická pole (tzv. „hot spots“). Zajímavou a důležitou otázkou je, zda a jak ovlivňuje způsob adsorpce chromoforu tlumení molekulární rezonance v systémech s „hot spots“. Cílem předkládané práce se stalo přispět k zodpovězení této otázky s využitím bipyridylových komplexů Ru (II) jako SERRS spektrálních sond lišících se způsobem interakce s povrchem Ag nanočástic.

Prvním významným výsledkem této práce je zjištění, že vhodnou dvojici různě adsorbovaných komplexů v systémech s „hot spots“, konkrétně s fraktálními agregáty Ag nanočástic, představují elektrostaticky vázaný komplexní kation tris(2,2'-bipyridyl)ruthenatý /Ru(bpy)<sub>3</sub>/ a chemisorbovaný komplexní kation bis(2,2'-bipyridyl)-(4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridyl)ruthenatý /Ru(bpy)<sub>2</sub>(dcbpy)/. Dále je v práci na základě systematického studia SERRS spekter v závislosti na vlnové délce a konstrukce excitačních profilů ukázáno, že chemisorpce Ru(bpy)<sub>2</sub>(dcbpy) komplexu ovlivňuje elektronovou strukturu komplexu a způsobuje snížení energie CT přechodu Ru→(dcbpy). Nejvýznamnějším výsledkem je pak porovnání mezi SERRS spektrální detekce obou komplexů při  $\lambda_{exc} = 441,6$  nm, které prokazuje přibližně 500 násobně větší tlumení molekulární rezonance v případě chemisorbovaného Ru(bpy)<sub>2</sub>(dcbpy) než v případě elektrostaticky vázaného Ru(bpy)<sub>3</sub> v systému s fraktálními agregáty.

Diplomantka M. Kokošková pracovala na své diplomové práci systematicky, s obrovským pracovním nasazením a zaujetím pro výzkumnou práci. Samostatně si dále rozšiřovala své znalosti jak v oblasti spektroskopických metod, tak v oblasti chemie Ru(II) komplexů. Při vypracování své práce prokázala nejen schopnost samostatné experimentální práce, ale i iniciativu a zodpovědnost při vyhodnocování výsledků, a schopnost velmi kvalitní a samostatné přípravy presentačních výstupů. Výsledky své práce prezentovala formou posteru na dvou mezinárodních konferencích: Symposiu Image-in, Rennes, Francie 2009 a European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS) Florencie, Itálie, 2010. Dále je spoluautorkou příspěvku na 39 th Conference on Coordination Chemistry, Adelaide, Austrálie 2010. Výsledky práce jsou rovněž připravovány k opublikování a k prezentaci na European Conference on Molecular Spectroscopy, Kudowa Zdroj, Polsko, 2011.

Závěrem plně doporučuji diplomovou práci M. Kokoškové k obhajobě a navrhuji její hodnocení stupněm výborně.

V Praze dne 23. 5. 2011

Prof. RNDr Blanka Vlčková, CSc  
školitel