

## ABSTRAKT

Byly připraveny dimery, malé agregáty a kompaktní agregáty Ag nanočástic (NP), navázané chemicky na povrch pevných podložek. Těmito podložkami byly buď Cu či Au TEM sítě s vrstvou SiO<sub>2</sub> nebo sklíčka, obojí s povrchem funkcionalizovaným 3-aminopropyltrimethoxysilanem (APTMS). Kompaktní agregáty Ag NP obsahující protoporfyrin IX (PPIX) byly připraveny působením chloridů na Ag sol v přítomnosti PPIX. Dimery a malé agregáty Ag NP byly sestaveny s využitím vybraných molekulárních spojek: 4,4'-diaminoazobenzen (DAAB), 4,4'-diaminoterfenyl (DATP) a 5,10,15,20-tetrakis(4-aminofenyl)porfin (TAPP). Jako nejúčinnější postup jejich přípravy se ukázala třístupňová procedura sestávající (i) navázání izolovaných Ag NP na povrch podložky prostřednictvím NH<sub>2</sub> skupin APTMS, (ii) adsorpce molekulární spojky přes jednu z jejích NH<sub>2</sub> skupin a (iii) připojení dalších Ag NP ke zbývajícím volným NH<sub>2</sub> skupině. Při této proceduře byla využita funkcionalizace Ag NP citrátovými anionty ke kontrole kolmé adsorpční geometrie molekulárních spojek, přičemž adsorbované citrátové ionty fungovaly jako účinná preorientační matrice. Vzdálenosti mezi jednotlivými dimery či malými agregáty byla určena dostatečnou vzdáleností mezi izolovanými Ag NP v prvním kroku výše zmíněné třístupňové procedury. Byla také vyvinuta strategie pro měření SERS signálu molekulární spojky z vybraného jednotlivého dimeru či malého agregátu, jehož struktura byla zobrazena pomocí TEM. Jednoznačné korespondence mezi TEM snímkem daného dimeru (či malého agregátu) a změřeným SERS signálem bylo dosaženo použitím Cu nebo Au vyhledávacích TEM sítěk s vrstvou SiO<sub>2</sub>, které pomocí polohových souřadnic umožnily nalezení téhož nanoobjektu jak v TEM, tak v Ramanově mikrospektrometru. SERS signál molekulárních spojek vytvářejících dimery a malé agregáty z Ag NP vykazuje časové fluktuace spojené s dosažením úrovně detekce jednotlivých molekul. Stabilita molekulárních spojek v silných optických polích souvisí s jejich kolmou orientací k povrchu Ag NP a je navíc závislá jak na konkrétní molekulární struktuře, tak na morfologii daného plazmonického nanoobjektu. Dimery Ag NP vázaných jedinou molekulou představují optimální systém pro studium dynamiky jednotlivých molekul sledováním časového vývoje SERS signálu dané molekulární spojky. Navíc jsou téměř dokonalou realizací teoretického modelu, který předpovídá přítomnost jediného hot spotu v mezeře mezi oběma Ag NP, takže molekulární spojka se nachází přesně v místě s nejvyšším zesílením SERS pomocí EM mechanismu. Oproti tomu SERS signál z malých agregátů může být superpozicí signálů odražejících molekulárně-dynamické události probíhající současně v několika různých hot spotech.