

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Chemie životního prostředí



Markéta Prusková

Uspořádání Ag a Au nanočástic pomocí oligomerů na bázi terpyridinu: Vztah mezi morfologií a spektrálními charakteristikami

Assembling of Ag and Au nanoparticles mediated by terpyridine-based oligomers: Relationship between morphology and spectral characteristics

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Ivana Šloufová, Ph.D.

Praha, 2016

Prohlášení

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

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze, dne 26.4.2016

Markéta Prusková

Abstrakt

Práce je zaměřená na přípravu, morfologickou a spektroskopickou charakterizaci mezifázových nanokompozitních (NK) dvojdimenzionálních (2D) samouspořádaných systémů Ag a Au nanočástic (NČ), které byly funkcionalizovány adsorbáty s terpyridylovými koncovými skupinami (2,2':6',2''-terpyridin (tpy), 4'-(thiofen-2-yl)terpyridin (T-tpy), α,ω -bis(terpyridyl)-2,2'-bithiofen (tpy-2T-tpy) a α,ω -bis(terpyridyl)-2,2':5',2''-terthiofen (tpy-3T-tpy).

Morfologická charakterizace NK systémů prokázala zachování průměrné vzdálenosti nejbližších NČ ve všech systémech nezávisle na použitém adsorbátu. Celková průměrná vzdálenost NČ se zvyšovala v pořadí: tpy < T-tpy < tpy-2T-tpy < tpy-3T-tpy, zatímco průměrná obsazenost plochy NČ se ve stejném pořadí snižovala a korelovala s posunem maxima SPE (surface plasmon extinction) pásu nanokompozitů (tpy > T-tpy > tpy-2T-tpy > tpy-3T-tpy). Z uvedených výsledků vyplývá, že o posunu maxim SPE pásů nerozhoduje pouze hodnota nejbližších mezičásticových vzdáleností, ale daleko více rozsah delokalizace povrchového plasmonu v 2D uspořádání NČ. Čím menší jsou ostrůvky tvořené NČ v blízkém kontaktu, tím je menší posun maxima SPE křivek a naopak.

Studie připravených NK filmů pomocí SERS spektroskopie potvrdila existenci dvou forem povrchových komplexů – s přenosem a bez přenosu náboje z kovu do protivazebných orbitalů ligandu (MLCT), a to v NK Ag/tpy, Au/tpy, Ag/T-tpy a Au/T-tpy. V případě NK připravených z bis(tpy) ligandů nebyla existence komplexů s MLCT přechodem potvrzena.

Klíčová slova: plasmonické nanočástice, samo-uspořádané monovrstvy, SERS, TEM, obrazová analýza, 2,2':6',2''-terpyridin

Abstract

This work is aimed at the preparation and morphological and spectroscopic characterization of the interphase nanocomposite (NC) two-dimensional (2D) self-assembled systems of Ag and Au nanoparticles (NPs). The NPs were functionalized with the following ligands with terpyridine end-groups: 2,2':6',2''-terpyridine (tpy), 4'-(2-thienyl)-2,2':6',2''-terpyridine (T-tpy), α,ω -bis(terpyridyl)-2,2'-bithiophene (tpy-2T-tpy) and α,ω -bis(terpyridyl)-2,2':5',2''-terthiophene (tpy-3T-tpy).

The morphological analysis of transmission electron micrographs proves the preservation of the average interparticle distance in closely spaced NP pairs, independent of the ligand. The value of the total average interparticle distance increases in the order: tpy < T-tpy < tpy-2T-tpy < tpy-3T-tpy, while the average occupied area fraction in the same order decreases. The morphological descriptors (i.e. interparticle distance and occupied area fraction) were found to correlate with the shift of the SPE (surface plasmon extinction) maxima of NCs (tpy > T-tpy > tpy-2T-tpy > tpy-3T-tpy).

The results show that the shift of SPE band maximum depends on the degree of surface plasmon delocalisation rather than on the value of the average interparticle distance in closely spaced NP pairs. The smaller are the islands formed by closely spaced NPs, the smaller is the shift of the SPE maximum and vice versa.

The SERS study of the prepared NCs proved the existence of two forms of the surface complexes – with and without the MLCT (metal-to-ligand charge transfer) transition in Ag and/or Au/tpy and Ag and/or Au/T-tpy NCs. The existence of surface complexes with MLCT transition was not proved for the systems derived from bis(tpy) NCs.

Key words: plasmonic nanoparticles, self assembled monolayers, SERS, TEM, image analysis, 2,2':6',2''-terpyridine

Poděkování

Ráda bych poděkovala především své školitelce RNDr. Ivaně Šloufové, Ph.D. za odborné vedení a pomoc při zpracování diplomové práce, trpělivost a přátelský přístup. Dále bych chtěla poděkovat svým konzultantům prof. RNDr. Jiřímu Vohlídalovi, CSc. za velmi přínosné konzultace, korekci diplomové práce a stálý zájem, prof. RNDr. Blance Vlčkové, CSc. za cenné podněty a diskuze a doc. RNDr. Miroslavu Šloufovi, Ph.D. za DFT analýzu TEM snímků a odborné rady. Poté bych ráda poděkovala RNDr. Pavle Štenclové, Ph.D. za přípravu terpyridinových oligomerů. V neposlední řadě bych ráda poděkovala Mgr. Veronice Sutrové za pořízení TEM snímků a za vytváření příjemného prostředí v pracovní skupině a také své rodině za podporu v každé situaci.

Obsah

Abstrakt	3
Abstract	4
Poděkování	5
1. Úvod	8
2. Teoretická část	9
2.1. <i>Organické solární články</i>	9
2.1.1. Barvivové solární články (PEC resp. DSSC).....	9
2.1.2. Organické (molekulární a polymerní) solární články	9
2.2. <i>Konstituční dynamická chemie</i>	11
2.2.1. Dynamery, konjugované polymery	11
2.3. <i>Nanotechnologie</i>	11
2.4. <i>Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu</i>	15
2.4.1. Mechanismy povrchového zesílení Ramanova rozptylu	16
2.5. <i>Hydrosoly stříbrných a zlatých nanočástic</i>	17
3. Cíle práce	18
4. Experimentální část	19
4.1. <i>Použité chemikálie a nádobí</i>	19
4.1.1. Chemikálie	19
4.1.2. Chemické nádobí.....	19
4.2. <i>Příprava hydrosolů Ag a Au nanočástic</i>	19
4.2.1. Příprava Ag(BH) hydrosolu redukcí AgNO ₃ pomocí NaBH ₄	19
4.2.2. Příprava Ag(HA) hydrosolu redukcí AgNO ₃ pomocí NH ₂ OH·HCl.....	20
4.2.3. Příprava Au(BH) hydrosolu redukcí HAuCl ₄ ·3H ₂ O pomocí NaBH ₄	20
4.2.4. Příprava Au(CT) hydrosolu redukcí HAuCl ₄ ·3H ₂ O citronanem sodným	20
4.3. <i>Příprava kovových komplexů</i>	20
4.4. <i>Příprava aktivních systémů pro měření SERS spekter adsorbátů</i>	21
4.4.1. Příprava Ag- a Au- mezifázových (nanokompozitních) filmů	21
4.4.2. Příprava SERS pomocných systémů Ag- a Au-NČ s T- <i>tpy</i>	22
4.4.3. Příprava systémů Ag- a Au-NČ s kovovými komplexy	22
4.5. <i>Použité instrumentální metody</i>	22
4.5.1. Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu	22
4.5.2. Absorpční spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti.....	22
4.5.3. Transmisní elektronová mikroskopie	22

4.5.4. Zpracování a vyhodnocování spekter a TEM snímků	22
5. Výsledky a diskuze	23
5.1. <i>SPE spektra nanokompozitních filmů</i>	23
5.1.1. Morfologie nanokompozitních systémů	24
5.2. <i>Ramanova a SERS spektra syntetizovaných komplexů a hydrosolových systémů</i>	27
5.2.1. Systémy s tpy ligandem	27
5.2.2. Systémy s T- <i>tpy</i> ligandy.....	27
5.2.3. Komplexy s <i>tpy-2T-tpy</i> a <i>tpy-3T-tpy</i> ligandy	33
5.3. <i>SERS spektra nanokompozitních filmů</i>	37
5.3.1. Porovnání SERS spekter Ag a Au/ <i>tpy</i> NK filmů	37
5.3.2. Porovnání SERS spekter Ag a Au/ <i>T-tpy</i> NK filmů	38
5.3.3. Porovnání SERS spekter Ag a Au/ <i>tpy-2T-tpy</i> a <i>tpy-3T-tpy</i> NK filmů	41
6. Závěr.....	45
7. Přílohy	47
8. Reference	50

1. Úvod

V současné době, kdy populace rychle narůstá, a technologie se rozvíjejí závratnou rychlostí, začínáme pociťovat nedostatek zdrojů fosilních paliv. Je tedy nutností zaměřit se na hledání alternativních zdrojů čisté energie, aby byla naplněna narůstající poptávka po energii [1]. Největší potenciál mají v tomto ohledu obzvláště primární zdroje energie na Zemi, jako jsou vodní zdroje, vítr, geotermální zdroje nebo Slunce, které jsou dobře dostupné, jejichž zásoby jsou nevyčerpatelné a jejich využití je zcela ekologické.

Sluneční záření může být využito mnoha způsoby. Příklady těchto možností jsou využití sluneční energie k přímému ohřevu vody pomocí slunečních kolektorů, přímému ohřevu staveb přes sluneční stěny, nebo nepřímo ve slunečních elektrárnách. Další důležitou aplikací je konverze slunečního záření na elektrickou energii prostřednictvím fotovoltaických článků.

Fotovoltaika je rychle se rozvíjející odvětví. K fotovoltaické přeměně se v současnosti již běžně užívají solární články vyrobené z anorganických polovodičů (70 % světového trhu), převážně na bázi krystalického křemíku. Jejich výroba je však náročná a nákladná a ve výsledku se to projevuje na vysoké ceně těchto zařízení. Spolu s těmito deskovými články, články druhé generace, se vyrábějí články složené z tenkých vrstev například telluridu kadmia, směsného selenidu mědi, india a gallia (CIGS) nebo amorfního křemíku, které zaujímají přibližně 25 % trhu [1,2].

V posledních asi třiceti letech se výzkum v oblasti fotovoltaiky zaměřuje též na nové technologie využívající organické materiály, které mají značný potenciál snížit výrobní náklady. Jejich výroba by měla být levnější a technologicky méně náročná, protože by probíhala litím vrstev z roztoků nebo tří-dimensionálním tiskem. Zatím se však nepodařilo nalézt organický materiál, který by dosahoval stejné účinnosti přeměny elektrické energie, jaké dosahují anorganické fotovoltaické články (až 38 %) [3]. Současné nejlepší organické solární články – molekulární, polymerní či organicko-anorganické hybridní solární články – vykazují účinnost nejvýše kolem 13 % [3]. Limitujícím faktorem je omezený absorpční rozsah organických materiálů, špatný transport náboje a nízká stabilita v pracovních podmínkách. Jednou z nejslibnějších skupin materiálů jsou polymerní solární články založené na objemovém heteropřechodu (*bulk heterojunction*), jejichž fotoaktivní vrstvu tvoří konjugovaný polymer, fungující jako donor elektronů a zároveň jako děrový vodič, který je promísený s akceptorem elektronů, obvykle derivátem fullerenu, který tvoří elektronově vodivou fázi [1]. Ke generaci volných nosičů náboje, děr a elektronů, dochází na rozhraních mezi těmito fázemi.

2. Teoretická část

2.1. Organické solární články

Organické solární články se dělí podle použitých materiálů a uplatňovaných mechanismů na fotoelektrochemické články (PEC), jinak také nazývané barvivové solární články (*dye sensitized solar cells* – DSSC), organické solární články (molekulární a polymerní), hybridní organicko-anorganické solární články a solární články na bázi kvantových teček (*quantum dots* QD) [3].

2.1.1. Barvivové solární články (PEC resp. DSSC)

Barvivové solární články byly první vyvinutou fotovoltaickou technologií využívající organických látek, která dosáhla přijatelných hodnot účinnosti fotovoltaické konverze po anorganických člancích. Výzkum DSSC zpočátku přitahoval největší počet vědců a měl také největší podporu průmyslu. Proto také existuje nejvíce prototypů těchto solárních článků a s nimi souvisejících produktů. Od svého objevu O'Reganem a Graetzelem v roce 1991 [4] a po dvou desetiletích výzkumu a vývoje dosahují DSSCs s I^-/I_3^- s tekutým elektrolytem účinnost fotovoltaické konverze (i) přes 11 % s využitím rutheniových barviv [5], (ii) přes 12 % s využitím zinkových komplexů porfyrinů a (iii) kolem 10 % při použití čisté organických barviv. V současnosti existují DSSCs se senzibilizátory na bázi komplexů porfyrinu se zinkem s účinností přeměny elektrické energie 13 % Grätzel a spol. [4]. Nicméně, i přes vysoké hodnoty účinnosti se s barvivovými solárními články pojí jisté problémy, které omezují hromadnou výrobu a dlouhodobou stabilitu těchto zařízení, jako je desorpce barviva, unikání kapalného elektrolytu nebo koroze kovových kolektorů jódem. Díky těmto problémům jsou vyvíjeny alternativní elektrolyty. Pozitivním řešením je zavedení DSSC s pevným elektrolytem (ss-DSSC, tj. *solid state* DSSC), v nichž je tekutý elektrolyt nahrazen pevným organickým materiálem s děrovou vodivostí (transportem p-typu). Pro ss-DSSC byla předpovězena hodnota účinnosti větší než 20 % [6].

Články zesílené plasmonickými nanočásticemi (Plasmon-Enhanced DSSC)

Mimo výše uvedené, existují také tzv. „*plasmon-enhanced*“ DSSC, u kterých se k zesílení fotoproudu využívá plasmonických kovových nanočástic. K zesílení však dochází pro Ag a Au NČ pouze v oblasti vlnových délek kolem 430 nm a 550 nm [7]. Zesílením při delších vlnových délkách se zabýval Chen [8], který pomocí „zapouzdření“ Au nanotub se sulfidem stříbrným dosáhl zlepšení fotogenerace při 600-700 nm o 37 %. Alternativních nanostruktur využily skupina Schmuttenmaer a kol. [9], kteří na plasmonické jádro nanесли izolační a fotoaktivní polovodičovou vrstvu. Jiný nanokompozit zase představili Lim a spol. [10]. Tento nanokompozit měl rovnoměrně rozložené Ag nanočástice na povrchu TiO₂ a vykazoval zesílení elektrické přeměny 4.86 % (čisté TiO₂ – 2.56 %).

2.1.2. Organické (molekulární a polymerní) solární články

Organické molekulární a polymerní solární články představují další rozvíjející se kategorii organických fotovoltaik [3], která se v posledních letech jeví jako jedna z nejslibnějších technologií nízko-nákladové přeměny solární energie na energii elektrickou. Klíčovým rozdílem mezi touto skupinou polovodičů a jejich anorganickými protějšky je nízká dielektrická konstanta, která vede k vyšší absorpci světla při pokojové teplotě, díky čemuž je možné využití tenkých vrstev těchto materiálů.

Molekulární solární články

Molekulární a polymerní články se od sebe liší složením i přípravou [11]. Molekulární fotovoltaické články se obvykle připravují následným sublimačním vrstvením (deponováním jednotlivých vrstev). Nejdříve se nanáší materiál transportující elektrony (n-*typ*), a až poté materiál umožňující děrový transport (p-*typ*). Generace elektrického náboje vlivem dopadajícího záření nastává na rozhraní těchto vrstev. Toto rozhraní se nazývá organický heteropřechod. Příkladem nízkomolekulárních látek, používaných v molekulárních solárních článcích (a také jako dopanty v polymerních nebo hybridních organicko-anorganických solárních článcích) jsou například ftalocyanin a jeho kovové komplexy (Zn, Cu), 5,10,15,20-tetrapyridin-4-yl-21H,23H-porfyrin, deriváty fullerenu nebo deriváty perylenu.

Polymerní solární články

První pozorování fotovoltaického jevu na π -konjugovaných polymerech jsou datována do osmdesátých let minulého století. Tyto polymery oplývají mnoha atraktivními vlastnostmi, díky kterým se staly perspektivními materiály pro LED diody, fotovoltaické články, tranzistory i senzory. Mnohé z nich jsou dobře rozpustné, což usnadňuje (ve skutečnosti podmiňuje) jejich zpracování a slibuje levnou výrobu optoelektronických zařízení na bázi těchto materiálů.

Polymerní organické fotovoltaické články se dominantně připravují nanášením z roztoků. Jejich aktivní vrstvy obvykle tvoří směs konjugovaného polymeru a nízkomolekulárního senzibilizátoru nebo směs dvou konjugovaných polymerů s rozdílnou elektronovou afinitou. V těchto materiálech je rozhraní, na němž dochází k disociaci excitonů na nosiče elektrického náboje (díry a elektrony), rozloženo uvnitř celé aktivní vrstvy; proto se nazývá objemový heteropřechod. Tyto články často obsahují i více takových vrstev. Příkladem konjugovaných polymerů využívaných v těchto aktivních vrstvách jsou zejména různé deriváty poly-*p*-fenylenvinylenu, polythiofenu, polyfluorenu a spousta konjugovaných kopolymerů.

Organické fotovoltaické články zesílené přídavkem plasmonických nanočástic

Za účelem dosažení vyšší účinnosti organických fotovoltaických článků se do jejich aktivních vrstev začaly přidávat také plasmonické kovové nanočástice [7], které potenciálně mohou zvýšit absorpci a tím i fotogeneraci nosičů elektrického náboje. Studovány byly zejména systémy Al, Ag a Au NČ různých tvarů a velikostí. Kymakis a spol. [12] se v jedné ze svých prací zabývali dopováním aktivních vrstev organických fotovoltaických článků nanočásticemi Au. Tato zařízení potom vykazovala skvělých výkonů (zvýšení o 42 %) a také značně zvyšovala stabilitu článku. Další studie ukázaly významný vliv velikosti NČ na výslednou účinnost článku. Při použití větších NČ je dominantním efektem zesílený rozptyl světla, zatímco při použití menších NČ dochází k zesílení prostřednictvím zesílení lokálního elektrického pole vlivem povrchové plasmonové resonance. Hsu a spol. [13] zabudovali 45 nm Au NČ do polymerních fotovoltaických zařízení a sledovali výrazné zvýšení absorpce světla zapříčiněné zesílením lokálního pole povrchovou plasmonovou resonancí Au nanočástic.

Využití plasmonických nanostruktur v organických fotovoltaických článcích je předmětem intenzivního výzkumu, který směřuje k vývoji nových strategií a přístupů pro zlepšení výkonu organických fotovoltaických článků a zvýšení jejich komerční dostupnosti.

2.2. Konstituční dynamická chemie

Adaptivní materiály, které jsou schopné reagovat na vnější fyzikální podněty nebo chemické stimulanty modifikací své konstituce, představují zajímavou třídu „chytrých“ materiálů [14]. Jejich vývoj se posunul zavedením nového odvětví chemie, kterým je konstituční dynamická chemie (CDC) [15-17]. CDC je založena na labilitě molekulárních nebo supramolekulárních entit zformovaných pomocí reverzibilních kovalentních vazeb nebo nekovalentních interakcí. Labilita zajišťuje termodynamickou kontrolu nad dynamickými knihovnami komponent, které jsou reprezentovány všemi možnými kombinacemi přítomných složek. Zastoupení jednotlivých látek dané knihovny v konečném produktu je závislé pouze na relativní stabilitě tohoto produktu. Proto dynamická knihovna může reagovat na změnu vnějších vlivů (reakčních podmínek) ustavením nové rovnovážné směsi produktů.

2.2.1. Dynamery, konjugované polymery

Dynamické polymery (dynamery [18]) jsou konstitučně dynamické polymerní entity složené z jednotek, které jsou propojeny prostřednictvím reverzibilních vazeb nebo interakcí na supramolekulární úrovni [14,15]. Supramolekulární dynamery mohou měnit svoji konstituci výměnami komponent s okolím (inkorporací nových a vyloučením původních) nebo vnitřním přeskupením svých komponent. Jejich konstitučně dynamická polymerní knihovna (CDPL) reaguje na změny vnějšího prostředí posunem rovnováhy směrem k termodynamicky výhodnějšímu složení. Schopnost reakce na vnější podněty – rezponzivita – je základní vlastností této nové třídy adaptivních „inteligentních“ materiálů. Kovalentní dynamery, na rozdíl od supramolekulárních dynamerů, vykazují za běžných podmínek stabilitu obdobnou jako tradiční kovalentní polymery [19,20].

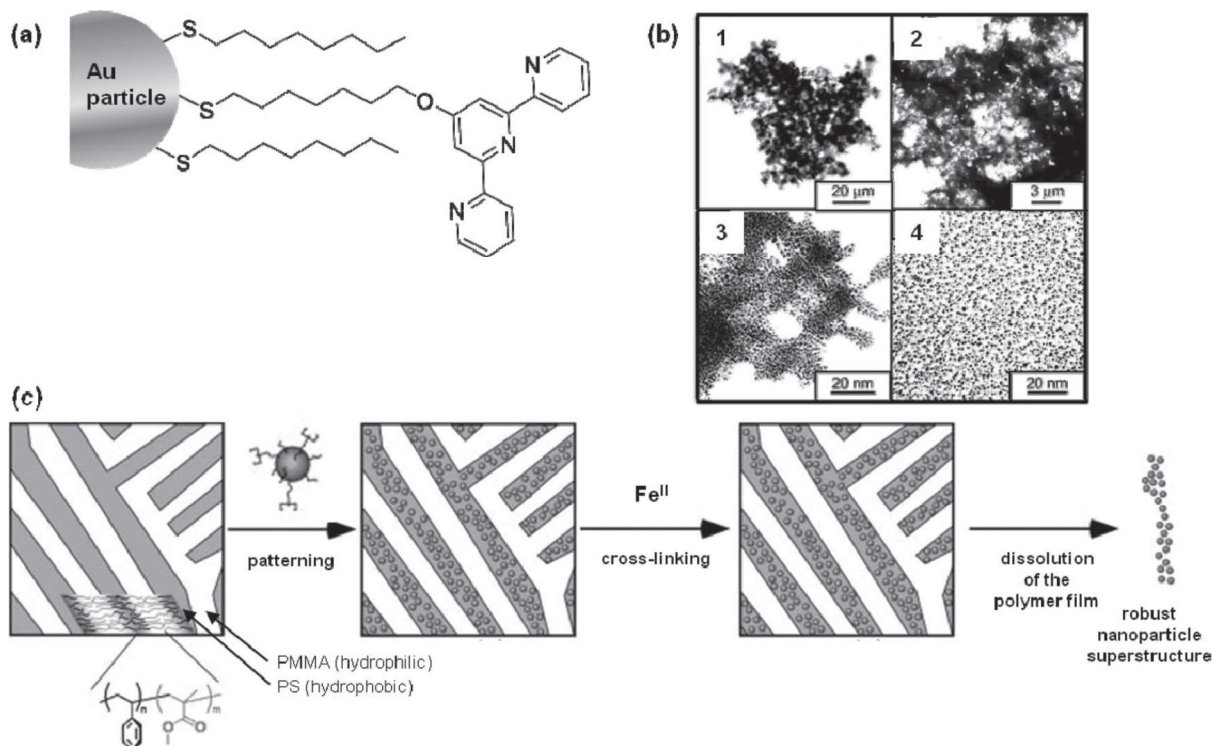
Protějškem dynamerů jsou kovalentní polymery, jejichž chemická konstituce se vlivem vnějších podmínek vratně mění jen málo nebo se mění nevratně. Pro fotovoltaiku jsou významné hlavně π -konjugované polymery, které díky delokalizaci elektronů v systému konjugovaných π -vazeb po vhodném nadopování vykazují vlastní elektrickou vodivost [21]. Konjugované polymery nacházejí uplatnění v oblasti fotovoltaických článků – jako vhodné materiály do vodivých vrstev, dále se používají do LED diod a elektroluminiscenčních displejů (dyna-LED) nebo také jako součást senzorů chemických a biologických látek.

Konjugované konstitučně-dynamické polymery lze připravit pospojováním stavebních jednotek s koncovými chelátovými skupinami pomocí kovových iontů [22]. V takovém případě potom mluvíme o konjugovaných metalo-supramolekulárních polymerech, které jako první připravila skupina Jean-Marie Lehna z ekvimolární směsi bis-uracilu a 2,6-diaminopyridinu [23]. Jedním z oblíbených a studovaných komplexů používaných jako spojka je ruthenium(II)-bis(terpyridyl), který je dobře známým fotoaktivním spacerem [24]. Tento komplex ovlivňuje optické a elektronické vlastnosti polymeru v důsledku přenosu náboje z kovu na ligand (MLCT – *metal-to-ligand charge transfer*).

2.3. Nanotechnologie

V nanotechnologiích se obecně setkáváme se dvěma přístupy, kterými lze zhotovit funkční nanostruktury: a) strategií „*top-down*“ („shora-dolů“) [25], označovanou také jako fyzikální nebo rozkladnou, b) strategií „*bottom-up*“ („zdola-nahoru“), nazývanou též chemická či syntetická strategie. Obě tyto strategie mají za cíl kontrolovaně vytvářet nanostruktury plánovaných tvarů a velikostí [26].

Při „*top-down*“ strategii se z větších struktur (obvykle mikrosystémů) postupně vytvářejí struktury menší, až do řádu nanometrů. Mezi takto připravované produkty patří tzv. mikroelektro-mechanické systémy (MEMS) a produkty silikonového polovodičového průmyslu. „*Top-down*“ přístup se realizuje skrze konstrukční metody – depozice, odebrání materiálů – a zobrazovací metody. Depoziční metody zahrnují chemickou a fyzikální depozici z plynné fáze (CVD, respektive PVD), elektro-depozici [27], epitaxi, oxidaci a odlévání. Strukturování povrchů bývá prováděno inkoustovým tiskem, litografií nebo leptáním.

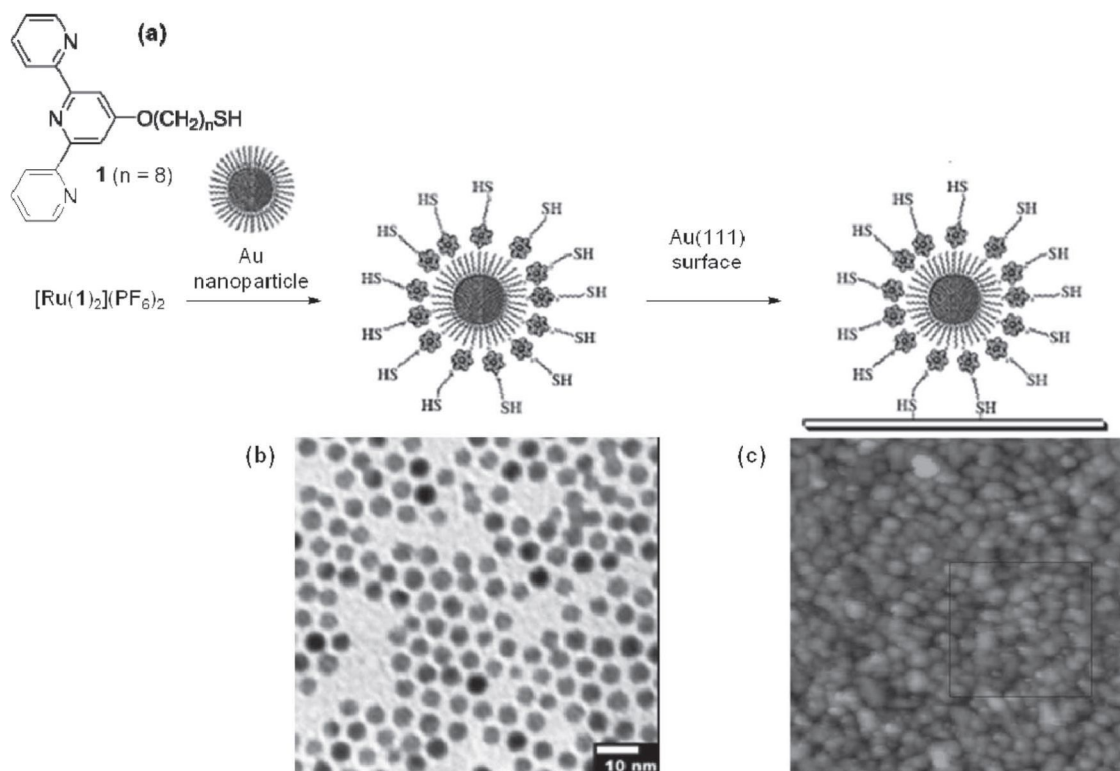


Obr. 1 (a) Terpyridinem modifikované Au-NČ, (b) 1 – PCM (mikroskopie s fázovým kontrastem) snímek, 2, 3 – TEM snímky agregace terpyridinem modifikovaných Au NČ indukované přidávkou Fe(II) iontů, 4 – TEM snímek neagregovaných Au NČ modifikovaných pouze samotnými thioalkylovými řetězci – nedochází k agregaci v přítomnosti kovových iontů, (c) formování morfologicky kontrolovaných nanočásticových superstruktur pomocí ortogonálního samouspořádání – strukturování na mikrofázově separovaném kopolymerním templátu, zesíťování s Fe(II) ionty a následně získání pevné NČ superstruktury rozpuštěním polymerního templátu. [34,35,26]

U výrobního postupu „*bottom-up*“ se vychází z nejmenších stavebních bloků (nejjednodušších částic), které se organizovaně seskupují do větších, komplexnějších nanostruktur. Tato metoda se přirozeně uplatňuje v přírodních dějích při vytváření biologických struktur prostřednictvím velké škály kovalentních a supramolekulárních interakcí. V supramolekulární chemii se uplatňují nekovalentní interakce jako vodíkové vazby, π - π interakce, iontové interakce, koordinace kovu k ligandu („*metal-to-ligand coordination*“) a van-der-Waalsovy síly k uspořádání malých molekul do definovaných komplexních architektur pomocí řízených rozpoznávacích procesů [28].

Komplexy 2,2':6',2''-terpyridinu (tpy) a oligomery se 4'-tpy koncovými skupinami [29] jsou v současné době předmětem zájmu v oblastech polymerní chemie, materiálového výzkumu, katalýzy, lékařství a nanotechnologie [26]. Atraktivní je jejich využití jako stavebních bloků do LED diod a solárních článků. Tpy se také používá jako stavební jednotka metalo-supramolekulárních polymerů [30] a dynamerů [18]. V oblasti molekulární

nanoelektroniky se například využívá řízené kovalentní i nekovalentní vazby redox-aktivních komplexů s terpyridinovými ligandy k povrchům [26,31].

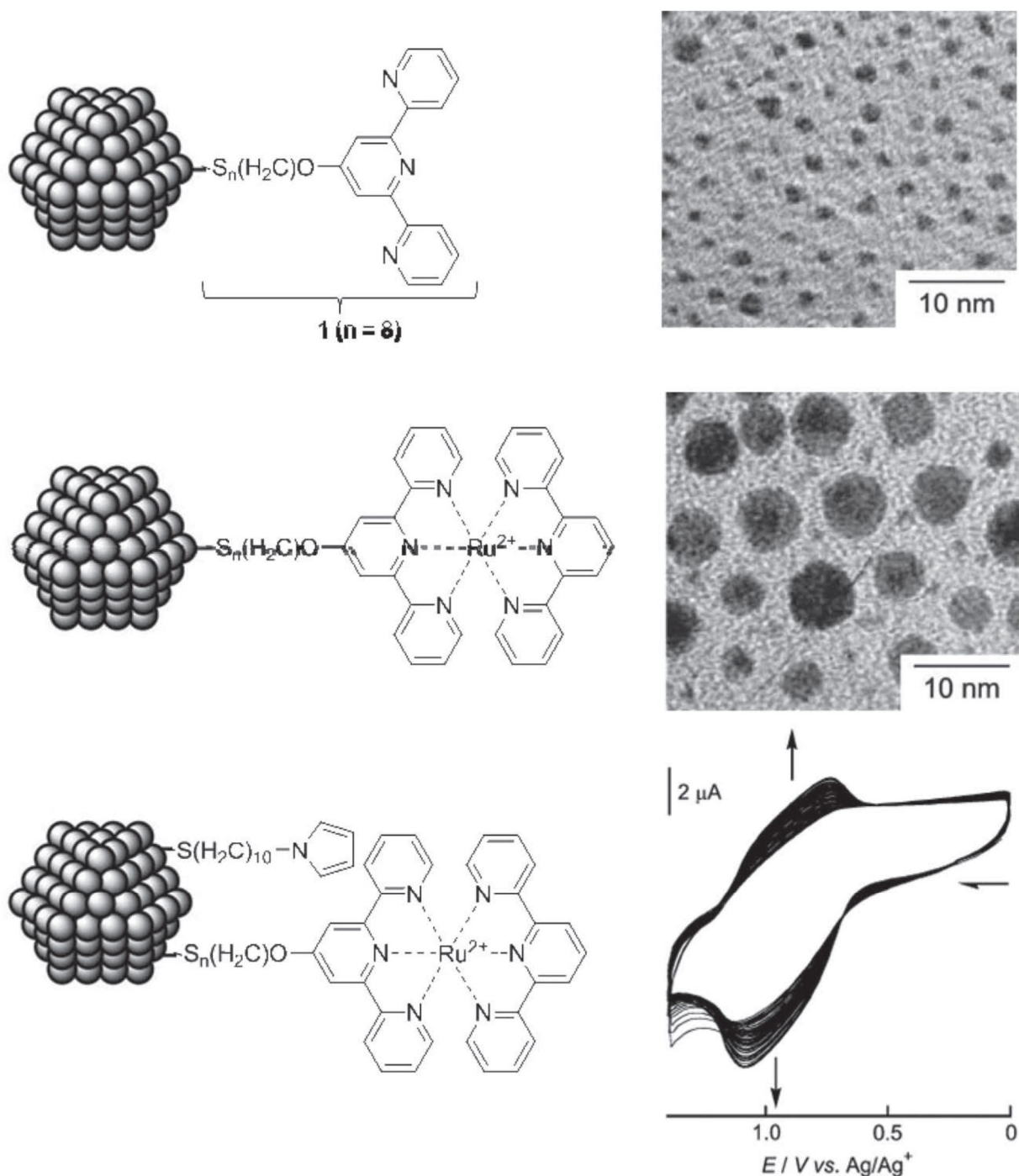


Obr. 2 (a) Připevnění komplexu na povrch Au NČ a uspořádání na Au povrch, (b) TEM snímek Au NČ s monovrstvou Ru(II)(tpy) komplexů na povrchu, (c) Topografický AFM snímek (1.0 x 1.0 μm^2) s kovalentně napojenými Ru(II)-modifikovanými Au NČ na Au(111) povrchu [39].

Modifikace anorganických „nanoobjektů“ (nanočástice, nanokrystaly, nanotuby) tpy deriváty představuje další významný průnik terpyridinové chemie do nanotechnologií. Příkladem je příprava nanokompozitních materiálů založených na samouspořádání terpyridinem-funkcionalizovaných nanočástic: molekuly obsahující thiolové (SH) a terpyridylové skupiny jsou nejprve zakotveny na povrchy Au NČ pomocí SH skupin a tyto modifikované NČ jsou pak přidavkem iontů kovů tvořících oktaedrické komplexy s tpy skupinami pospojovány do nových nanostruktur [32]. V některých případech se též využívá uspořádání nanostruktur na rozhraní dvou nemísitelných kapalin [33].

Norsten zkoumal systémy připravené ze zlatých nanočástic (Au NČ) modifikovaných thioalkyl-funkcionalizovanými terpyridiny s alkylovými řetězci různých délek $\text{C}_4\text{-C}_{11}$ [34]. Modifikované Au NČ byly přidavky iontů Fe(II), Zn(II), Ag(I) a Cu(I) agregovány, což bylo potvrzeno mikroskopií fázového kontrastu (PCM) a transmisní elektronovou mikroskopií (TEM), jak je ukázáno na Obr. 1. Stabilitu těchto agregátů lze ladit vhodnou volbou iontů přechodných kovů. Nerozpustné agregáty získané samouspořádáním Ag(I) a Cu(I) iontů mohou být dodatečně redispergovány přidáním tpy jako konkurenčního ligandu.

Jiní autoři [35-37] publikovali samouspořádání tpy-funkcionalizovaných Au NČ na polystyren-*b*-poly(methylmetakrylát)ovém [PS-*b*-PMMA] kopolymerním filmu. Takto připravené struktury byly následně síťováním Fe(II) ionty změněny v supramolekulární síť jejíž film byl uvolněn pomocí chloroformu (viz Obr. 1) [35].



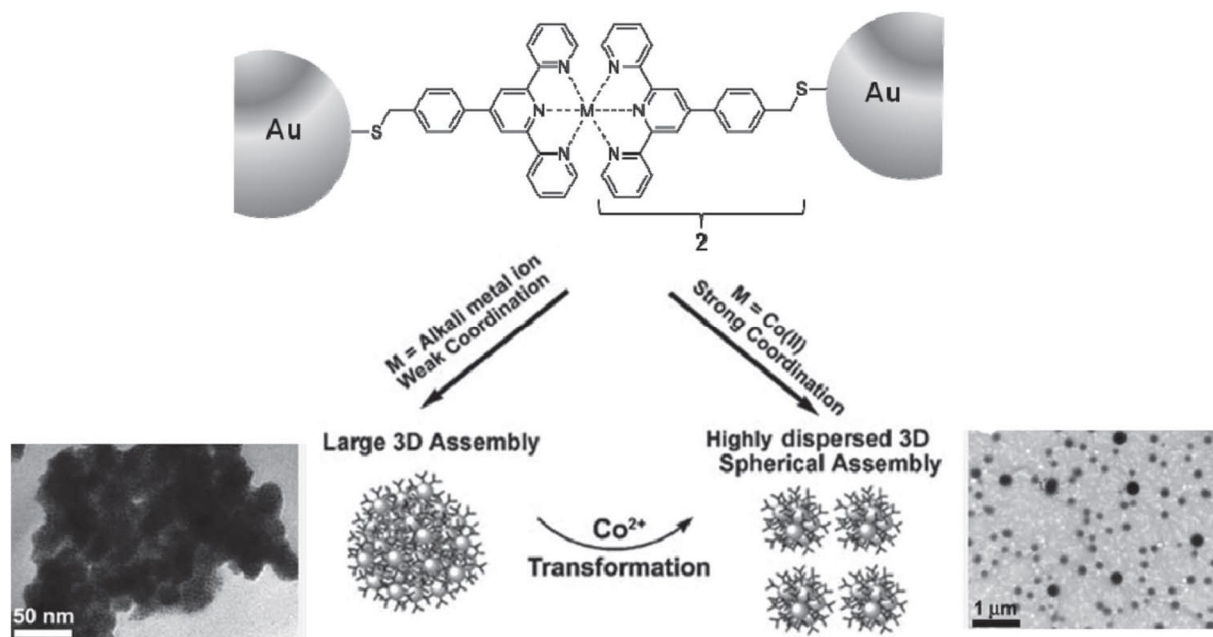
Obr. 3 Vlevo shora – modifikované Au NČ, Ru(II) bis-terpyridylový komplex, Ru(II) bis-terpyridylový komplex s pyrrolovou přípojkou. Vpravo shora – TEM snímky modifikovaných Au NČ, modifikovaných Au NČ po komplexaci s Ru(II) ionty a měření oxidativní elektropolymerizace NČ pomocí opakovaných potenciálových skenů na skelné uhlíkové elektrodě (rychlost snímání $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) [40].

In situ tvorba stabilizovaných Au NČ redukcí hydrátu zlatité soli tetrahydridoboritanem sodným (NaBH_4) v přítomnosti thioalkyl-funkcionalizovaného terpyridinu byla zkoumána skupinou Beloglazkina [38]. Dong a spol. se zabývali přípravou monovrstev z monodisperzních Au NČ stabilizovaných pomocí Ru(II)(tpy) komplexů s thienylovými skupinami (viz Obr. 2) [39].

Fujihara a spol. publikovali chemisorpci thiol-derivátu terpyridinu (viz Obr. 3) a thiol-derivátu pyrrolu na povrch Au NČ (viz. Obr. 3 dole) [40]. Po naadsorbování thiolové skupiny

byly terpyridylové jednotky komplexovány pomocí Ru^{2+} iontů. Z posunu maxima spekter plasmonové extinkce (z 505 nm na 510 nm) a z TEM snímků bylo zjištěno, že následkem zakomplexování terpyridylových jednotek došlo ke zvětšení velikosti částic (z 2.0 nm na 5.5 ± 1.0 nm).

Zhou a spol. [41] připravili Au NČ redukcí zlatité soli pomocí NaBH_4 v přítomnosti 4'-(4-fenylmethanthiol)-2,2':6',2''-terpyridinu. Připravené Au NČ byly poté pomocí komplexace volných tpy skupin, pokrývajících povrch modifikovaných Au NČ s ionty přechodných kovů, spontánně uspořádány do 3-D agregátů. (viz Obr. 4 vlevo). Připravené agregáty bylo možno po přidání dimethylfuranu znovu redispergovat.



Obr. 4 Samospořádání terpyridinem-modifikovaných Au NČ s kovovými ionty prostřednictvím slabé koordinace (vlevo) a silné koordinace (vpravo) [41].

2.4. Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu

SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) spektroskopie patří mezi vibračně – spektroskopické analytické metody. Podstatou této metody je jev zvaný povrchem zesílený Ramanův rozptyl [42]. Tímto termínem se označuje výrazné zesílení (až faktorem 10^{11}) Ramanova rozptylu molekul lokalizovaných v blízkosti částice nebo substrátu nanometrových rozměrů tvořených tzv. plasmonickými kovy (nejčastěji Ag, Au nebo Cu) [43]. Jako tzv. SERS aktivní povrchy se využívají např. hydrosoly kovů, mezifázové filmy (hydrosol kovu – adsorbát), ostrůvkové filmy, za studena nanášené filmy nebo oxidačně-redukčními cykly upravené kovové (Ag, Au, Cu) elektrody [44-46]. SERS spektroskopie vyniká nejen selektivitou měření, jako ostatní vibračně – spektroskopické metody, ale také svou vysokou citlivostí. Díky výše zmíněným parametrům nachází SERS spektroskopie široké uplatnění např. na poli medicínálního výzkumu, farmakologie, biochemie, biologie, environmentálních věd, materiálových věd, chemie a fyziky povrchů, a dokonce také v historii umění a archeologii [43]. Při analýzách životního prostředí se využívá mobilní SERS spektroskopie, například pro kontrolu znečištěné vody. Pomocí této metody je možné detegovat i stopové množství nebezpečných látek *in situ* nebo lze například sledovat koncentrace NO_2^- iontů ve vodě [47].

2.4.1. Mechanismy povrchového zesílení Ramanova rozptylu

Intenzita Ramanova rozptylu I je dána vztahem:

$$I \sim |\vec{P}|^2, \quad (1.1)$$

kde \vec{P} je indukovaný dipólový moment, který je dán vztahem:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}, \quad (1.2)$$

kde \vec{E} je intenzita elektrického pole elektromagnetického záření a α tenzor polarizovatelnosti molekuly. Intenzita Ramanova rozptylu tedy může vzrůst jednak zvýšením intenzity elektrického pole záření \vec{E} v místě, kde je lokalizována měřená molekula, nebo také změnou tenzoru polarizovatelnosti molekuly α .

V teorii povrchem zesíleného Ramanova rozptylu se proto rozlišují dva mechanismy jeho zesílení: a) elektromagnetický mechanismus (EM), způsobený zesílením elektrického pole dopadajícího nebo rozptýleného záření díky rezonanční excitaci povrchového plasmonu kovu; b) chemický (molekulární) mechanismus, způsobený změnou polarizovatelnosti molekuly v důsledku její silné interakce s povrchem plasmonického kovu.

Faktor zesílení Ramanova rozptylu elektromagnetickým mechanismem nabývá hodnot v rozmezí 10^4 - 10^{11} , zatímco zesílení mechanismem molekulární rezonance dává faktor zesílení řádově 10^2 - 10^3 .

Faktor celkového zesílení Ramanova rozptylu G se vyjadřuje jako poměr intenzity SERS signálu $I_{(SERS)N}$ vůči signálu Ramanova rozptylu $I_{(RS)N}$ při stejném počtu rozptylujících molekul N :

$$G = \frac{I_{(SERS)N}}{I_{(RS)N}}. \quad (1.3)$$

Faktor celkového zesílení elektromagnetickým mechanismem nám pak udává vztah:

$$G_{EM} = \frac{I_{(SERS)N}}{I_{(RS)N}} = k \cdot g^2 \cdot g'^2, \quad (1.4)$$

kde k je konstanta, g je faktor zesílení dopadajícího záření a g' je faktor zesílení rozptýleného záření, který je dán vztahem:

$$g' = \frac{\varepsilon(\lambda_S) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\lambda_S) + 2\varepsilon_m}, \quad (1.5)$$

kde λ_S je vlnová délka rozptýleného záření, ε je relativní permitivita kovu, ε_m je relativní permitivita okolí. Pro maximální zesílení musí být splněna rezonanční podmínka, při které faktor zesílení g (g') dosahuje nejvyšší hodnoty:

$$\varepsilon(\lambda) \rightarrow -2\varepsilon_m, \quad (1.6)$$

což je splněno tehdy, když pro reálnou složku relativní permitivity kovu nanočástice platí:

$$\varepsilon(\lambda)_{Re} \rightarrow -2\varepsilon_m \quad (1.7)$$

a její imaginární složka $\varepsilon(\lambda)_{Im}$, která odpovídá míře tlumení rezonance, se blíží nule ($\varepsilon(\lambda)_{Im} \rightarrow 0$).

Míru zesílení tedy ovlivňuje také typ kovu, protože rezonanční podmínka je splněna pro každý kov při jiné excitační vlnové délce. Pro SERS spektroskopii se nejvíce používají

nanostruktury Ag, Au nebo Cu, pro něž je rezonanční podmínka splněna v oblasti viditelného záření, v níž je dostupná řada laserů používaných jako excitační zdroje. [48,49].

2.5. Hydrosoly stříbrných a zlatých nanočástic

Jak již bylo řečeno, zřejmě nejčastěji používanými povrchy pro SERS spektroskopii jsou Ag a Au hydrosoly. Využívány jsou zejména pro jejich vhodné dielektrické vlastnosti, snadnou přípravu, dobrou stabilitu a snadnou instrumentaci. Hydrosoly kovových nanočástic mohou být připraveny laserovou ablací [50], avšak nejčastěji se připravují chemickou redukcí stříbrných a zlatitých solí [51,52]. Dnes už je také možná příprava hydrosolů z komerčně dostupných kovových nanočástic disperzací ve vhodném rozpouštědle.

Způsobem přípravy se dají ovlivnit fyzikální a chemické vlastnosti hydrosolu – velikost, tvar a koncentrace, povrchový potenciál, oxidační stav adsorpčních míst na povrchu nanočástic, či druh stabilizujících iontů na povrchu. Hydrosoly kovů připravované ve vodných roztocích obsahují izolované nanočástice, které jsou od sebe separovány díky elektrostatické repulzi. Povrch nanočástic je pokryt elektrickou dvojrstvou, která je tvořena ionty kovu a zápornými ionty redukčního činidla, které bylo použito při přípravě hydrosolu. Povrchový potenciál (ζ -potenciál) NČ hydrosolu je určen potenciálem této elektrické dvojrstvy.

K chemisorpci adsorbátů na povrch Ag nanočástic dochází zejména díky přítomnosti Ag_n^+ ($n > 1$) klastrů. Při modifikaci morfologie Ag NČ pomocí chloridových iontů jako agregačního činidla dochází ke vzniku adsorpčních míst Ag^0 [53,54]. Tvorba adsorpčních míst Ag^0 byla pozorována rovněž v přítomnosti adsorbátu při přípravě Ag nanočástic [53] a v menší míře i při přípravě mezifázových filmů [53,54]. Bylo pozorováno, že při adsorpci vhodných molekul na Ag^0 adsorpční místa dochází k přenosu náboje z částice do protivazebných orbitalů adsorbované molekuly [53,54].

3. Cíle práce

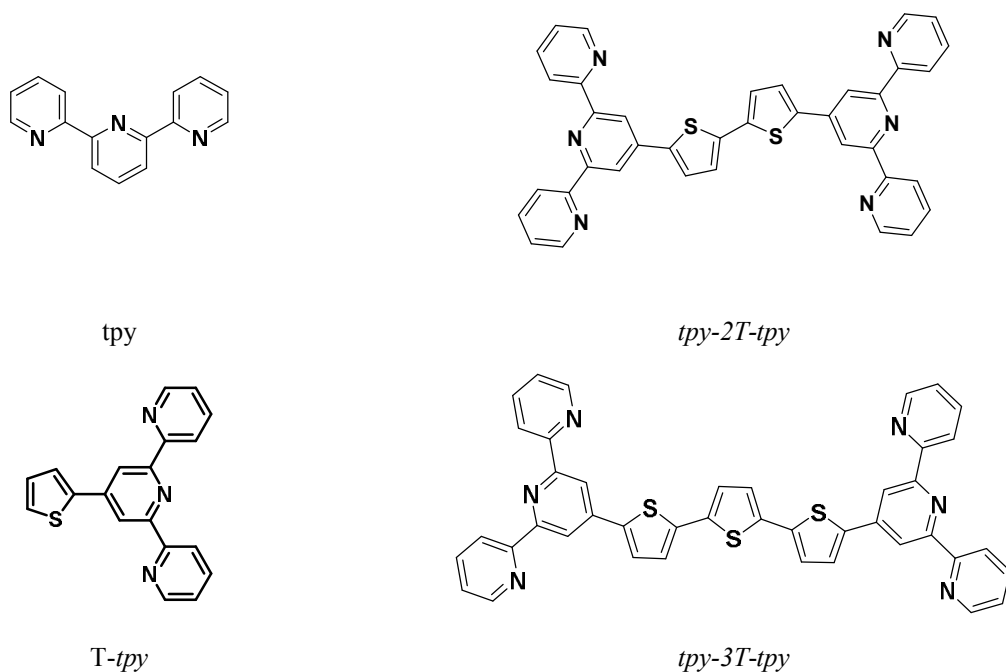
Cílem práce je studium optických responzí (odezev) nanokompozitních mezifázových systémů tvořených nanočásticemi plasmonických kovů (Ag, Au) a 2,2':6',2''-terpyridinem (tpy) a jeho 4'-(2-thienyl) deriváty: 4'-(thiofen-2-yl)terpyridin (T-tpy), α,ω -bis(tpy)-2,2'-bithiofenem (tpy-2T-tpy) a α,ω -bis(tpy)-2,2':5',2''-terthiofenem (tpy-3T-tpy). Studován je vliv velikosti molekuly, počtu terpyridylových jednotek v molekule a způsobu jejich adsorpce na povrch nanočástic, neboť bidentátní adsorbáty mohou potenciálně fungovat jako spojky mezi dvěma nanočásticemi.

Konkrétní cíle práce byly stanoveny následovně:

1. Příprava a depozice samo-uspořádaných nanokompozitních (NK) mezifázových filmů Ag a Au/adsorbát, tvořených Ag a Au nanočásticemi s tpy, T-tpy a bifunkčními oligomery s dvěma koncovými terpyridylovými skupinami (tpy-2T-tpy a tpy-3T-tpy).

2. Studium připravených uspořádaných systémů pomocí UV/VIS spektroskopie a transmisní elektronové mikroskopie za účelem charakterizace nanokompozitů z hlediska jejich optických responzí a morfologie.

3. Měření a analýza SERS spekter připravených nanokompozitů z hlediska způsobu adsorpce molekul na povrch Ag či Au nanočástic a možnosti tvorby povrchových komplexů s přenosem náboje z povrchu kovu do protivazebných orbitalů adsorbovaných molekul. Za účelem analýzy spekter budou připraveny modelové systémy, které budou charakterizovány UV/VIS spektroskopii a spektroskopii Ramanova rozptylu.



Obr. 5 Struktury studovaných látek

4. Experimentální část

4.1. Použité chemikálie a nádoby

4.1.1. Chemikálie

- hexahydrát chloristanu železnatého – $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Sigma-Aldrich/
- tetrahydridoboritan sodný – NaBH_4 /Merck/
- dusičnan stříbrný – AgNO_3 /Merck/
- trihydrát kyseliny chlorozlatité – $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /Sigma-Aldrich/
- chlorid hydroxylamonný (hydroxylamin hydrochlorid) – $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ /Sigma-Aldrich/
- citrát sodný/Lachner/
- hydroxid sodný – NaOH /Penta, p.a./
- kyselina dusičná – HNO_3 /Lachner, p.a./
- kyselina chlorovodíková – HCl /Lachner, p.a./
- chromsírová směs/Penta, typ A/
- ethanol – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ /Merck/
- methanol – CH_3OH /Merck/
- dichlormethan (DCM) – CH_2Cl_2 /Merck/
- chloroform – CHCl_3 /Lachner/
- acetonitril – CH_3CN /Sigma – Aldrich/
- 2,2':6',2''-terpyridin (tpy)/Alfa Aesar/
- 4'-(2-thienyl)-2,2':6',2''-terpyridin (T-tpy) – připraven podle literatury [55,56].
- 5,5'-bis(2,2';6',2''-terpyridin-4'-yl)-2,2'-bithiofen (tpy-2T-tpy) – připraven podle literatury [57].
- 5,5''-bis(2,2';6',2''-terpyridin-4'-yl)-2,2';5',2''-terthiofen (tpy-3T-tpy) – připraven podle literatury [57].

4.1.2. Chemické nádoby

K přípravě hydrosolů kovových nanočástic a aktivních systémů je potřeba, aby všechno nádobí i chemikálie vykazovaly maximální čistotu. Proto bylo všechno nádobí umýváno buď ve zředěné kyselině dusičné (1:1), v lučavce královské, nebo v chromsírové směsi. Nádoby bylo následně oplachováno proudem vody, a poté deionizovanou vodou.

4.2. Příprava hydrosolů Ag a Au nanočástic

4.2.1. Příprava Ag(BH) hydrosolu redukcí AgNO_3 pomocí NaBH_4

Hydrosol Ag(BH) byl připraven redukcí AgNO_3 pomocí NaBH_4 podle literatury [58,59]. Do roztoku NaBH_4 (3.5 mg, 75 ml, $1.2 \cdot 10^{-3}$ M) v redestilované vodě bylo za stálého míchání na magnetické míchačce při 2 °C přikapáno 9 ml roztoku AgNO_3 (6.8 mg, 18 ml, $2.2 \cdot 10^{-3}$ M) v redestilované vodě, který byl předtím ochlazen na 10 °C. Hydrosol byl poté ponechán míchat po dobu 45 min za laboratorní teploty. K míchání bylo použito skleněné míchadlo. Ag(BH) hydrosol je možné použít k přípravě SERS systémů nejdříve za 2 dny, kdy přestane probíhat redukce AgNO_3 tetrahydridoboritanem sodným a dojde k jeho ustálení. Takto připravený Ag(BH) hydrosol je čirý, žlutě zbarvený, s velikostí částic přibližně 9 nm [60]. Maximum pásu povrchové plasmonové extinkce (SPE) mělo hodnotu $\lambda_E = 392$ nm.

4.2.2. Příprava Ag(HA) hydrosolu redukcí AgNO₃ pomocí NH₂OH·HCl

Hydrosol Ag(HA) byl připraven postupem podle ref. [61] s modifikací dle ref. [62], a to redukcí AgNO₃ pomocí NH₂OH·HCl v mírně zásaditém prostředí. Do roztoku NH₂OH·HCl (10.4 mg, 90 ml, 1.7·10⁻³ M) v redestilované H₂O bylo přidáno 0.3 ml roztoku NaOH (0.2 g, 5 ml, 1 M) v redestilované vodě. Poté byl do Erlenmeyerovy baňky s reakční směsí za míchání přikapán vodný roztok AgNO₃ (10 ml, 1·10⁻² M), který byl připraven rozpuštěním AgNO₃ (34.0 mg, 20 ml) v redestilované vodě. Vzniklý Ag(HA) hydrosol byl ponechán zrát za míchání na magnetické míchačce po dobu 45 min při laboratorní teplotě. Hydrosol Ag(HA) je žlutohnědě zbarvený, opalescentní a lze ho použít ihned po přípravě. Průměrná velikost Ag NČ v Ag(HA) se pohybuje okolo 25 nm. Protože jsem ve své práci tento Ag hydrosol nejvíce využívala, je v následujícím textu pro přehlednost obvykle označován jako Ag hydrosol, tj. bez specifikace (HA).

4.2.3. Příprava Au(BH) hydrosolu redukcí HAuCl₄·3H₂O pomocí NaBH₄

Hydrosol Au(BH) byl připraven podle procedury z ref. [63] redukcí HAuCl₄·3H₂O pomocí NaBH₄. Do roztoku NaBH₄ (3.5 mg, 75 ml) v redestilované vodě, ochlazeného na 2 °C, byl za míchání na magnetické míchačce přikapán roztok HAuCl₄·3H₂O (7.8 mg, 9 ml, 2.2·10⁻³ M) v redestilované vodě a hydrosol ponechán zrát za míchání při laboratorní teplotě po dobu 45 min. Au(BH) hydrosol je čirý, rudě zbarvený s maximem pásu povrchové plasmonové extinkce $\lambda_E = 512$ nm.

4.2.4. Příprava Au(CT) hydrosolu redukcí HAuCl₄·3H₂O citronanem sodným

Příprava hydrosolu Au(CT) probíhala podle postupu z literatury [64]. Do vroucího, intenzivně míchaného roztoku HAuCl₄·3H₂O (48 mg, 100 ml, 1.2·10⁻³ M) v redestilované vodě bylo přikapáno (ze dvou 5 ml pipet současně) 10 ml vodného roztoku citrátu sodného (3.4·10⁻² M) v redestilované vodě a hydrosol byl ponechán zrát za varu po dobu 1 h, přičemž odpařená voda byla průběžně doplňována na objem 110 ml. Hydrosol Au(CT) začal ihned po přidání černat a poté přešel do karmínové barvy. Vzhledem k tomu, že jsem ve své práci tento Au hydrosol nejvíce využívala, je v označení jednotlivých studovaných systémů pro přehlednost označován bez specifikace (CT) jako Au hydrosol.

4.3. Příprava kovových komplexů

Za účelem analýzy SERS spekter adsorbovaných tpy bazí z hlediska možnosti tvorby povrchových komplexů s přenosem náboje z povrchových atomů kovu do ligandů byly připraveny komplexy tpy ligandů s Fe²⁺, Ag⁺ a Au³⁺ ionty, které byly charakterizovány UV/VIS a Ramanovou spektroskopií. UV/VIS spektra byla měřena v roztoku, Ramanova spektra na pevných mikrokrystalických vzorcích.

Příprava komplexu [Fe(T-tpy)₂]SO₄

Komplex [Fe(T-tpy)₂]SO₄ byl připraven smícháním roztoku T-tpy (1·10⁻³ M) v methanolu a roztoku FeSO₄ (1·10⁻² M) v koncentračním poměru kov/T-tpy 0.5. Pomalým odpařením rozpouštědla byl získán mikrokrystalický vzorek komplexu.

Příprava komplexu [Ag(T-tpy)]NO₃

Komplex [Ag(T-tpy)]NO₃ byl připraven smícháním roztoku T-tpy (1·10⁻³ M) v methanolu a roztoku AgNO₃ (1·10⁻² M) v koncentračním poměru kov/T-tpy 0.5. Pomalým odpařením rozpouštědla byl získán mikrokrystalický vzorek komplexu.

Příprava polymerního komplexu $P(tpy-2T-tpy/Fe)$

Komplexy $P(tpy-2T-tpy/Fe)$ byl připraven smícháním roztoku $Fe(ClO_4)_2$ ($2 \cdot 10^{-3} M$) v acetonitrilu a roztoku $tpy-2T-tpy$ ($2 \cdot 10^{-5} M$) ve směsi acetonitril:chloroform – 1:1 (objemově) v koncentračním poměru kov/ $tpy-2T-tpy$ 1 a 2. Mikrokrystalický vzorek byl získán odpařením komplexu na rotační vakuové odparce ve vialce.

Příprava komplexu $[Ag(tpy-2T-tpy)]NO_3$

Komplex $[Ag(tpy-2T-tpy)]NO_3$ byl připraven stejným postupem jako $P(tpy-2T-tpy/Fe)$, jen s tím rozdílem, že na místo Fe^{2+} iontů byly použity Ag^+ ionty dodané ve formě dusičnanu stříbrného $AgNO_3$.

Příprava komplexu $[Au(tpy-2T-tpy)]Cl_3$

Komplex $[Au(tpy-2T-tpy)]Cl_3$ byl připraven stejným postupem jako $P(tpy-2T-tpy/Fe)$, jen na místo Fe^{2+} iontů byly použity Au^{3+} ionty dodané ve formě kyseliny tetrachlorozlatité $HAuCl_4$.

Příprava polymerního komplexu $P(tpy-3T-tpy/Fe)$

Komplex $P(tpy-3T-tpy/Fe)$ byl připraven stejným postupem jako $P(tpy-2T-tpy/Fe)$.

Příprava komplexu $[Ag(tpy-3T-tpy)]NO_3$

Komplex $[Ag(tpy-3T-tpy)]NO_3$ byl připraven stejným postupem jako $P(tpy-2T-tpy/Fe)$, jenom místo Fe^{2+} iontů byly použity Ag^+ ionty ($AgNO_3$).

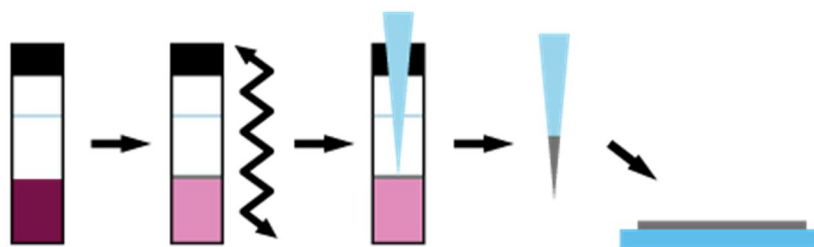
Příprava komplexu $[Au(tpy-3T-tpy)]Cl_3$

Komplex $[Au(tpy-3T-tpy)]Cl_3$ byl připraven stejným postupem jako $P(tpy-2T-tpy/Fe)$, s tím rozdílem, že místo Fe^{2+} iontů byly použity Au^{3+} ionty ($HAuCl_4$).

4.4. Příprava aktivních systémů pro měření SERS spekter adsorbátů

4.4.1. Příprava Ag- a Au- mezifázových (nanokompozitních) filmů

Ag- a Au- nanokompozitní filmy byly připraveny podle postupu v literatuře [65,66]. Dvoufázový systém složený z 2 ml Ag nebo Au NČ hydrosolu a $1 \cdot 10^{-3} M$ roztoku tpy (nebo $1 \cdot 10^{-4} M$ roztoku T-tpy, tpy-2T-tpy, tpy-3T-tpy) v CH_2Cl_2 (2 ml) byl důkladně protřepán. Po skončení se na rozhraní fází vytvořil kovově lesklý nanočásticový film, jehož vznik byl po ukončení třepání doprovázen částečným nebo úplným odbarvením hydrosolu. Tento film byl nasát automatickou pipetou, zakoncentrován (odpuštěním dichlormethanu ze špičky) a přenesen na skleněné sklíčko, kde se film na kapce rozpouštědla přeuspořádal (roztáhl) a vytvořil monovrstvu nanočástic. Tato monovrstva byla dále pomocí pinzety nanosená (obtisknutím) na pouhlikované Cu-síťky pro transmisní elektronovou mikroskopii. Nakonec byla monovrstva na sklíčko i na měděné síťce opatrně vysušena pomocí kousku filtračního papíru. Postup je ilustrován na Obr. 6.



Obr. 6 Postup přípravy nanokompozitních filmů.

4.4.2. Příprava SERS pomocných systémů Ag- a Au-NČ s T-*tpy*

Systémy Ag a AuNČ s T-*tpy* byly připraveny přidáním 5 μl roztoku T-*tpy* ($2.5 \cdot 10^{-3}$ M) v methanolu do 1 ml hydrosolu Au nebo Ag NČ.

4.4.3. Příprava systémů Ag- a Au-NČ s kovovými komplexy

Systémy Ag a Au NČ s $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ byly připraveny přidáním 5 μl roztoku $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]\text{SO}_4$ ($5 \cdot 10^{-4}$ M) do 1 ml hydrosolu Au nebo Ag NČ.

4.5. Použité instrumentální metody

4.5.1. Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu

SERS, SERRS (*surface-enhanced resonance Raman scattering*), normální a rezonanční Ramanova spektra byla měřena DXR Ramanovým mikrospektrometrem (Thermo Scientific) připojeným k mikroskopu Olympus s možností excitace čtyřmi vlnovými délkami: 445, 532, 633 a 780 nm. K měření byl využit objektiv s 50-ti násobným zvětšením. Kapalně vzorky byly měřeny v křemenné kyvetě umístěné do makro-adaptéru. Výkony excitačního záření na výstupu z laserů se pohybovaly v rozmezí 0,1-24 mW. Pro všechna měření byla použita „full range“ difrakční mřížka.

4.5.2. Absorpční spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti

UV/VIS absorpční spektra a spektra povrchové-plasmonové extinkce (SPE) testovacích adsorbátů, komplexů a SERS aktivních systémů byla měřena na přístroji Shimadzu UV-2401 PC UV/VIS spektrometru. K měření byly použity kyvety o optické dráze 10 a 2 mm.

4.5.3. Transmisní elektronová mikroskopie

TEM snímky vzorků nanosených na měděných pouhlikovaných sítkách byly pořízeny na Tecnai G2 (FEI) transmisním elektronovém mikroskopu s urychlením napětí 120 keV.

4.5.4. Zpracování a vyhodnocování spekter a TEM snímků

UV/Vis spektra byla zpracována v programu OriginPro 9 a ke zpracování SERS, SERRS, RRS a normálních Ramanových spekter byly použity programy OriginPro 9 a Omnic 9. TEM snímky byly vyhodnocovány pomocí programu NIS Elements [67] a Fourierovou transformací [68].

5. Výsledky a diskuze

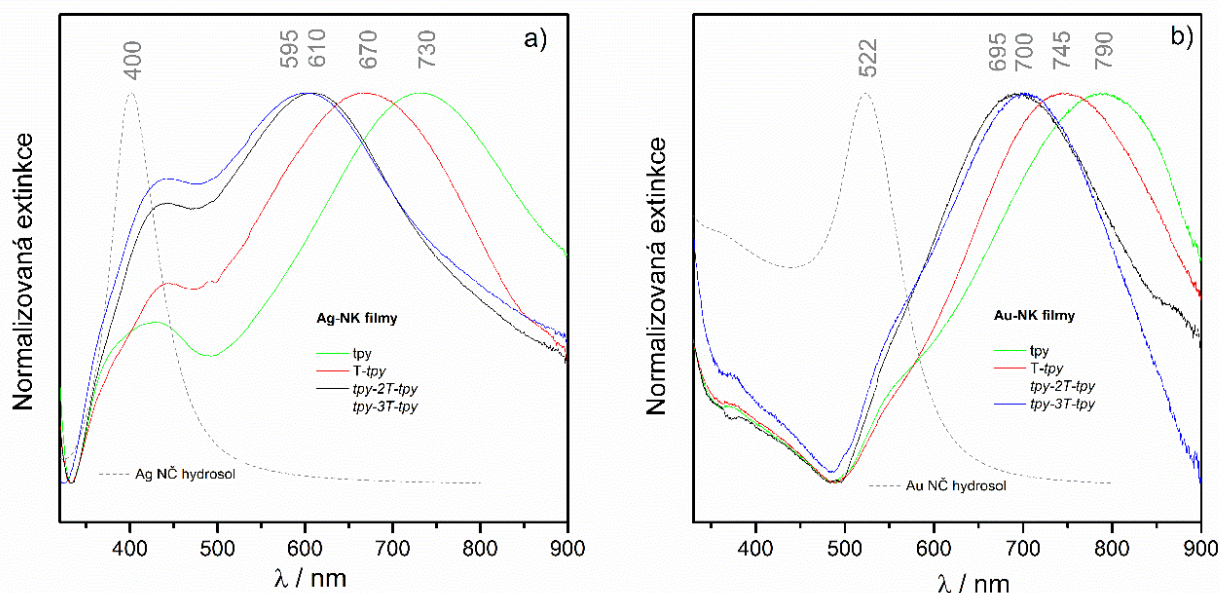
5.1. SPE spektra nanokompozitních filmů

Podle postupu uvedeného v kapitole 4.4.1. byly připraveny mezifázové filmy (nadále označované nanokompozitní filmy nebo nanokompozity (NK)) plasmonických (Ag a Au) nanočástic s deriváty terpyridinu. Celkem bylo připraveno osm různých nanokompozitů (viz Tabulka 1, Příloha 1). Pro přípravu Ag-NK filmů byl použit Ag koloid redukovaný hydroxylamin hydrochloridem, pro přípravu Au-NK filmů byl použit Au koloid redukovaný citronanem sodným. Mimo NK filmy uvedené v Tabulce 1 byly připraveny také NK filmy všech adsorbátů za použití Ag a Au hydrosolů redukovaných borohydridem sodným (viz kapitola 4.2.1.a 4.2.3.). V práci však nejsou podrobně uvedeny, jelikož jejich SERS spektra byla totožná se spektry NK s Ag(HA) či Au(CT) koloidy a byly použity pouze jako kontrolní systémy.

Tabulka 1 Označení studovaných nanokompozitů.

koloid	molekula			
	<i>tpy</i>	<i>T-tpy</i>	<i>tpy-2T-tpy</i>	<i>tpy-3T-tpy</i>
Ag(HA)	Ag/ <i>tpy</i>	Ag/ <i>T-tpy</i>	Ag/ <i>tpy-2T-tpy</i>	Ag/ <i>tpy-3T-tpy</i>
Au(CT)	Au/ <i>tpy</i>	Au/ <i>T-tpy</i>	Au/ <i>tpy-2T-tpy</i>	Au/ <i>tpy-3T-tpy</i>

Připravené nanokompozity byly deponovány jednak na mikroskopická skla za účelem měření SPE a SERS spekter, jednak na pouhlikované mikroskopické síčky za účelem studia jejich morfologie pomocí elektronové mikroskopie (kapitola 4.5.).



Obr. 7 Normalizovaná SPE spektra filmů Ag- a Au-nanokompozitů nanosených na mikroskopická skla. Přerušovaná linie znázorňuje extinkční maximum neagregovaných Ag- respektive Au-NČ.

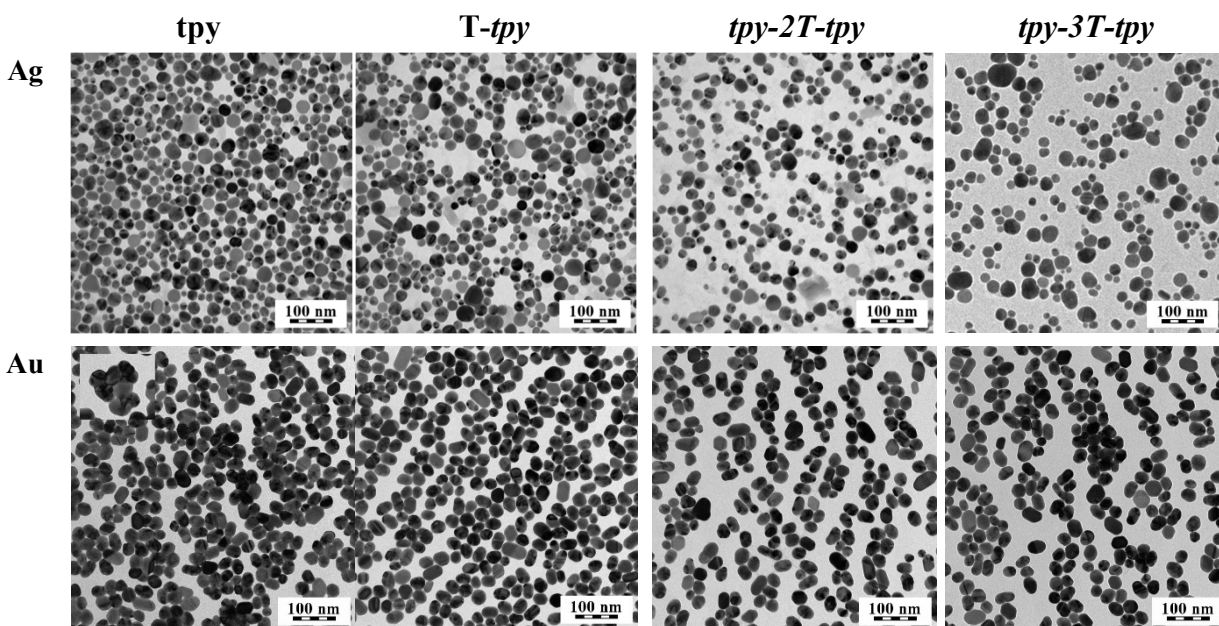
Na Obr. 7 jsou uvedena SPE spektra připravených nanokompozitů spolu se spektry koloidů, z nichž byly připraveny. Maxima SPE pásů (λ_E) Ag-NK a Au-NK filmů (viz Obr. 7) jsou výrazně posunuta směrem k delším vlnovým délkám vzhledem k pásu neagregovaných

NČ. Nejvyšší červený posun vykazují systémy s *tpy* ($\Delta\lambda_E = 330$ nm pro Ag-NK a 267 nm, pro Au-NK); o něco menší posun *T-tpy* systémy ($\Delta\lambda_E = 270$ nm pro Ag-NK, 222 nm pro Au-NK); a nejmenší, téměř shodné posuny *tpy-2T-tpy* a *tpy-3T-tpy* systémy ($\Delta\lambda_E = 200 \pm 10$ nm pro Ag-NK, 175 ± 3 nm pro Au-NK). Posuny jsou mnohem vyšší pro Ag-NK filmy.

5.1.1. Morfologie nanokompozitních systémů

Velikost a uspořádání plasmonických NČ v systému jsou hlavní faktory ovlivňující polohu maxima a tvar pásu SPE. TEM snímky připravených systémů uvedené na Obr. 8 byly zpracovány pomocí programu NIS Elements [67], který umožňuje získání následujících základních charakteristik obrazové analýzy (viz Tabulka 2 a 3, Příloha 1):

- průměrná velikost částic v NK filmu $\langle d_{NČ} \rangle$;
- průměrná mezičásticová vzdálenost všech NČ ve filmu, $\langle x \rangle$;
- průměrná mezičásticová vzdálenost NČ, které jsou „v těsné blízkosti“ („*closely spaced nanoparticle pairs*“ – CSP), $\langle x_{CSP} \rangle$, jedná se o NČ tvořící ostrůvky vzájemně vzdálené více než 5 nm; Tato tzv. „*cut-off*“ hodnota byla stanovena v práci [69] jako největší vzdálenost, na kterou dochází u souboru NČ ke spřažení v blízkém poli (*near-field coupling*). Jde tedy o vzdálenost, na kterou spolu částice interagují tak silně, že tato interakce se projeví posunem plasmonové resonance.
- průměrná obsazenost plochy systému nanočásticemi, σ_{oc} ;
- průměrná hodnota ekvivalentního průměru zón vlivu (*equivalent diameter zone-of-influence*), $\langle d_{ZI} \rangle$. Zóna vlivu je definovaná body v polovině vzdáleností mezi povrchy sousedících NČ.



Obr. 8 TEM snímky studovaných Ag- a Au-NK filmů nanesených na pouhlikované Cu sítě.

TEM snímky samo-uspořádaných Ag-NK (viz Obr. 8) ukázaly, že dochází ke změnám morfologie systému v závislosti na typu adsorbovaných molekul. Z téměř homogenního pokrytí plochy v případě Ag/*tpy* NK filmu, přes nehomogenní, ale přesto kontinuální (nepřerušovaný) Ag/*T-tpy* NK film, až k izolovaným ostrůvkům nanočástic v případě Ag/*tpy-2T-tpy* a Ag/*tpy-3T-tpy* NK filmů.

V případě Au/*tpy* NK filmu bylo pozorováno „srůstání“ nanočástic („prorůstání“, spojování do jednoho celku – viz vložený obrázek v Obr 8. U ostatních Au-NK filmů bylo toto srůstání pozorováno jen z velmi malé části nebo vůbec. Srůstání NČ v Au/*tpy* NK je

reprodukovatelné, bylo opakovaně pozorováno pro NK připravené z různých várek Au hydrosolu. Nad rámec této práce bylo testováno, zda ke srůstání NČ dochází i při přípravě Au/tpy NK filmu za použití jiného zlatého hydrosolu (Au(BH) – redukovaného borohydridem sodným o velikosti NČ ca 5 nm). TEM snímky tpy NK z tohoto koloidu prokázaly srůstání částic i v tomto případě (viz Příloha 3). Z důvodu srůstání Au NČ nebylo možno stanovit mezičásticové vzdálenosti $\langle x_{CSP} \rangle$ a $\langle x \rangle$ pro Au/tpy NK filmy.

Morfologické charakteristiky TEM snímků Ag- a Au-NK filmů byly vyhodnoceny dvěma nezávislými metodami: a) obrazovou analýzou v programu NIS Elements [67] a b) analýzou snímků převedených do reciprokého prostoru diskretní Fourierovou transformací (DFT) [68].

Tabulka 2 Výsledky TEM obrazové analýzy Ag-NK filmů v programu NIS Elements; λ_E je pozice SPE pásu; $\langle d_{NČ} \rangle$ je průměrná hodnota ekvivalentního průměru NČ; $\langle d_{ZI} \rangle$ je průměrná hodnota ekvivalentního průměru zón vlivu; $\langle x \rangle$ je průměrná mezičásticová vzdálenost; $\langle x_{CSP} \rangle$ je průměrná mezičásticová vzdálenost NČ, které jsou „v těsné blízkosti“ a σ_{Oc} je průměrná obsazenost plochy systému.

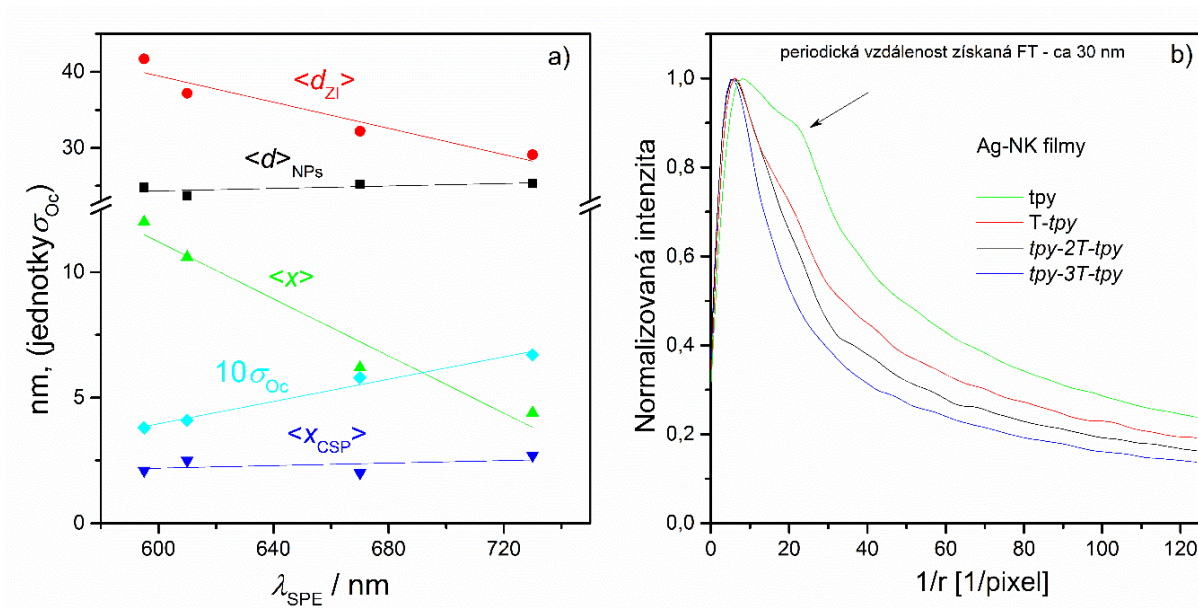
Adsorbát	λ_E [nm]	$\langle d_{NČ} \rangle$ [nm]		$\langle d_{ZI} \rangle$ [nm]		$\langle x \rangle$ [nm]		$\langle x_{CSP} \rangle$ [nm]		σ_{Oc}	
		hodnota	chyba	hodnota	chyba	hodnota	chyba	hodnota	chyba	hodnota	chyba
tpy	730	25,3	6,8	29,1	7,3	4,4	1,3	2,7	2,1	0,67	0,04
T-tpy	670	25,2	7,9	32,2	11,8	6,1	2,6	2,0	0,6	0,58	0,03
tpy-2T-tpy	610	23,7	7,4	37,2	9,9	10,4	4,1	2,5	0,9	0,41	0,01
tpy-3T-tpy	595	24,8	9,5	41,7	13,4	12,0	5,5	2,1	1,1	0,38	0,03

Tabulka 3 Výsledky TEM obrazové analýzy Au-NK filmů v programu NIS Elements; λ_E je pozice SPE pásu; $\langle d_{NČ} \rangle$ je průměrná hodnota ekvivalentního průměru NČ; $\langle d_{ZI} \rangle$ je průměrná hodnota ekvivalentního průměru zón vlivu; $\langle x \rangle$ je průměrná mezičásticová vzdálenost; $\langle x_{CSP} \rangle$ je průměrná mezičásticová vzdálenost NČ, které jsou „v těsné blízkosti“ a σ_{Oc} je průměrná obsazenost plochy systému.

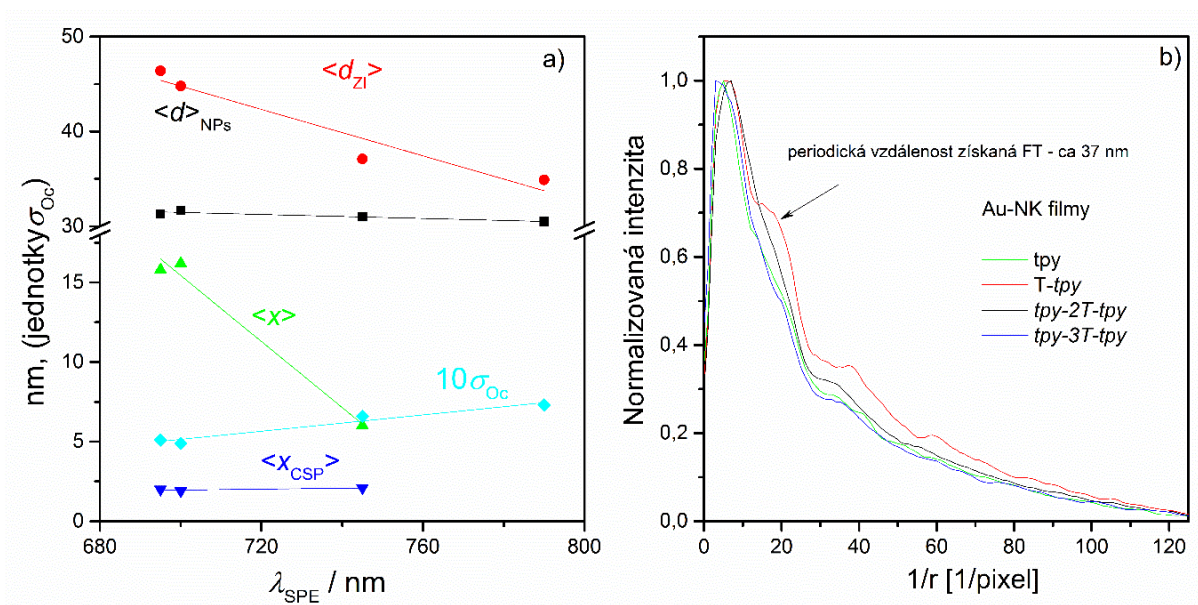
Adsorbát	λ_E [nm]	$\langle d_{NČ} \rangle$ [nm]		$\langle d_{ZI} \rangle$ [nm]		$\langle x \rangle$ [nm]		$\langle x_{CSP} \rangle$ [nm]		σ_{Oc}	
		hodnota	chyba	hodnota	chyba	hodnota	chyba	hodnota	chyba	hodnota	chyba
tpy	790	30,5	4,9	34,9	7,8	-	-	-	-	0,73	0,05
T-tpy	745	31,0	4,1	37,1	5,5	6,02	1,5	2,1	0,9	0,66	0,04
tpy-2T-tpy	700	31,7	5,1	44,8	8,5	16,2	3,0	1,9	0,5	0,49	0,02
tpy-3T-tpy	695	31,3	6,2	46,4	11,5	15,8	2,9	2,0	0,7	0,51	0,04

Výsledky obrazové analýzy TEM snímků v programu NIS Elements jsou uvedeny v Tabulkách 2 a 3, grafické zpracování dat je uvedeno na Obr 9 a) a 10 a) (závislost morfologických charakteristik na poloze maxima SPE pásu daného NK filmu). Postup vyhodnocení snímků je zdokumentovaný v Příloze 1. Z výsledků je patrné, že průměrná hodnota velikostí částic $\langle d_{NČ} \rangle$ je konstantní pro všechny adsorbáty a činí ca 25 nm pro Ag-NK filmy a 31 nm pro Au-NK filmy. Konstantní zůstává i průměrná mezičásticová vzdálenost nejbližších nanočástic $\langle x_{CSP} \rangle$. V případě průměrných hodnot mezičásticové vzdálenosti $\langle x \rangle$ a velikostí „zón vlivu“ $\langle d_{ZI} \rangle$ je patrný nárůst hodnot v řadě tpy < T-tpy < tpy-2T-tpy < tpy-3T-tpy nezávisle na tom, zda se jedná o Ag- či Au-NK. Tyto hodnoty jsou, spolu s průměrnou obsazeností plochy TEM snímku nanočásticemi, σ_{Oc} , v korelaci s hodnotami maxima SPE pásu pro daný NK film (Obr. 9 a), Obr. 10 a)). Čím vyšší je obsazenost σ_{Oc} , tím nižší průměrná mezičásticová vzdálenost $\langle x \rangle$ a menší „zóna vlivu“ $\langle d_{ZI} \rangle$. O posunu SPE pásu tedy nerozhodují změny nejbližších mezičásticových vzdáleností, nýbrž rozsah delokalizace

povrchového plasmonu v 2D uspořádání NČ. Čím menší ostrůvky tvoří NČ v blízkém kontaktu (do cca 5 nm, „cut-off“ hodnoty), tím menší je posun maxima SPE křivek a naopak.



Obr. 9 a) Závislost morfologických parametrů Ag-NK filmů na polohách maxim jejich SPE spekter, b) výsledky DFT analýzy TEM snímků Ag-NK filmů.



Obr. 10 a) Závislost morfologických parametrů Au-NK filmů na polohách maxim jejich SPE spekter, b) výsledky DFT analýzy TEM snímků Au-NK filmů.

Druhým aplikovaným přístupem TEM obrazového vyhodnocování byla analýza snímků převedených do reciprokého prostoru pomocí DFT (viz Příloha 2). Výsledkem zpracování snímků touto metodou jsou křivky, zobrazené na Obr. 9 b) a Obr. 10 b). Pouze na křivkách získaných z Ag/tpy NK a Au/T-tpy NK je možno lokalizovat maximum udávající, po převedení z reciprokého do přímého prostoru, hodnotu periodického opakování motivu v TEM snímku, neboli hodnotu periodicity. Tato hodnota (ca 30 nm pro Ag/tpy NK film a 37 nm pro Au/T-tpy NK film) je v souladu s hodnotou průměrné velikosti zón vlivu $\langle d_{Zl} \rangle$ pro

daný NK. Je tedy zřejmé, že nejspůsobnější NK film v případě Ag-NK byl tvořen tpy molekulami a v případě Au-NK T-*tpy* molekulami.

5.2. Ramanova a SERS spektra syntetizovaných komplexů a hydrosolových systémů

Aby bylo možno určit způsob koordinace studovaných molekul na povrchy Ag a Au NČ v nanokompozitních systémech, ukázalo se jako vhodné připravit vybrané komplexy terpyridylových ligandů používaných při přípravě NK filmů s kationty Ag^+ , Au^{3+} a Fe^{2+} . Železnaté komplexy byly připraveny jako modelové systémy, o nichž je známo, že v nich dochází k přenosu náboje z centrálního kového iontu do protivazebných orbitalů ligandu. Připravené komplexy byly charakterizovány UV/VIS a Ramanovou spektroskopií.

Z důvodu interpretace SERS spekter NK filmů bylo rovněž výhodné připravit a pomocí SERS spektroskopie charakterizovat hydrosolové systémy Ag i Au NČ s T-*tpy*, coby adsorbátem.

5.2.1. Systémy s tpy ligandem

V předchozích pracích naší skupiny byly identifikovány na povrchu Ag NČ dva spektrálně odlišné typy Ag-*tpy* povrchových komplexů označené Ag(+)-*tpy* a Ag(0)-*tpy*. [70,71] V rámci těchto studií byly připraveny a zkoumány dva typy modelových komplexů:

a) $[\text{Ag}(\text{tpy})]\text{NO}_3$, který se spektrálně shodoval s povrchovým komplexem Ag(+)-*tpy*, kde je předpokládána koordinace tpy molekuly k ionizovaným adsorpčním místům Ag^+ ;

b) $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ komplex, jehož Ramanské spektrum silně závisí na excitační vlnové délce, protože tento komplex má ve viditelné oblasti pás MLCT přechodu ($\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \pi^*$ (*tpy*)) s maximem u 550 nm.

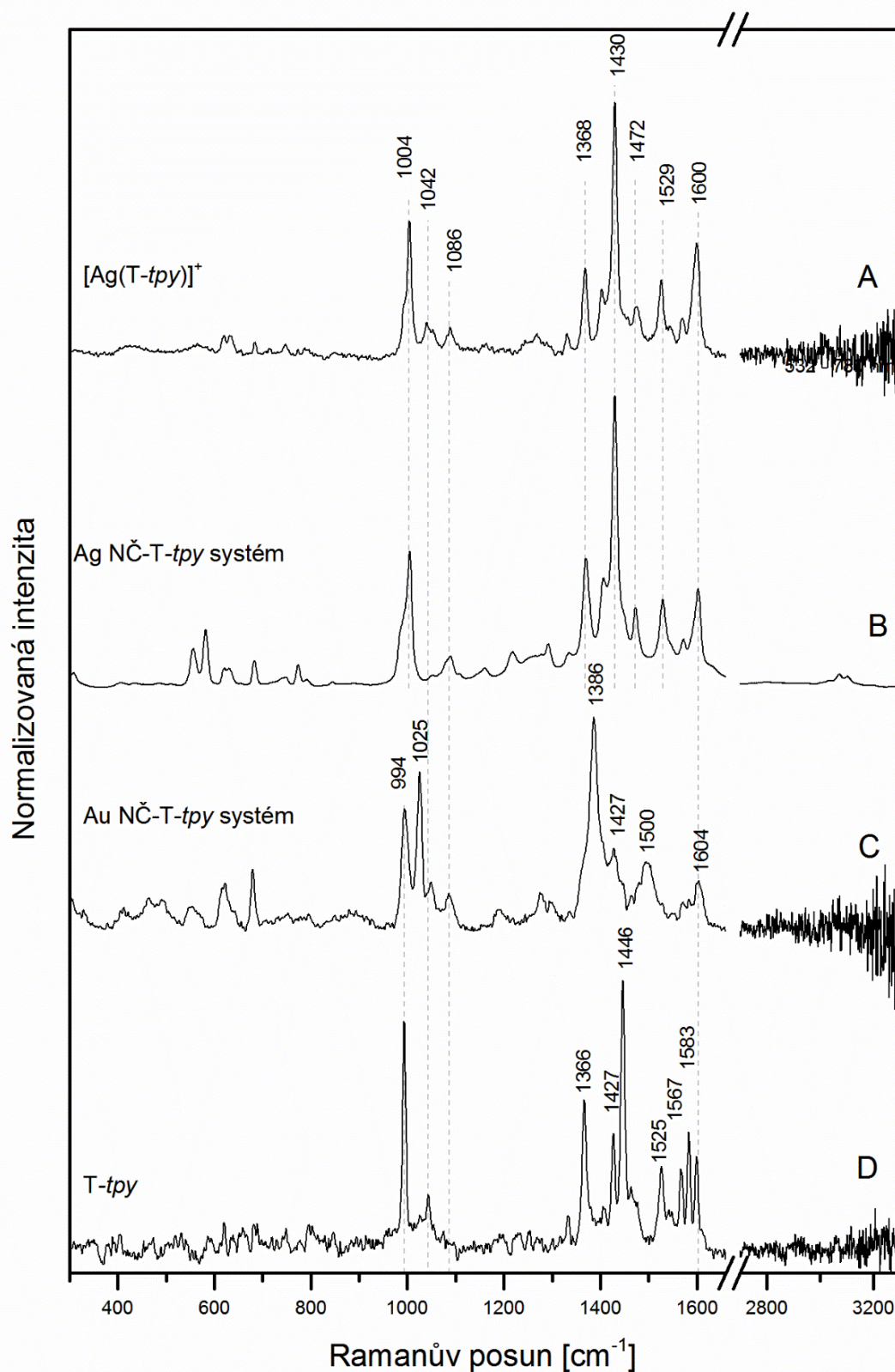
Ukázalo se [70], že povrchový komplex Ag(0)-*tpy*, generovaný na povrchu Ag-NČ přidávkem chloridových aniontů nebo v silně redukčním prostředí, se spektrálně shoduje s $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ komplexem. Na základě toho lze usuzovat, že v Ag(0)-*tpy* komplexu dochází k přenosu náboje z povrchu Ag-NČ do protivazebných orbitalů tpy $\text{Ag}(0) \rightarrow \pi^*$ (*tpy*).

Výše uvedené poznatky byly použity při identifikaci povrchových specií tpy v Ag a v Au/*tpy* NK filmech (viz. kapitola 5.3.1.).

5.2.2. Systémy s T-*tpy* ligandy

Protože o koordinaci T-*tpy* ligandu k Ag a Au NČ je známo velmi málo, bylo připraveno několik různých typů srovnávacích systémů: $[\text{Ag}(\text{T-tpy})]\text{NO}_3$, $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]\text{SO}_4$, hydrosolové systémy Ag NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$, Au NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$, Ag NČ-T-*tpy* a Au NČ-T-*tpy*.

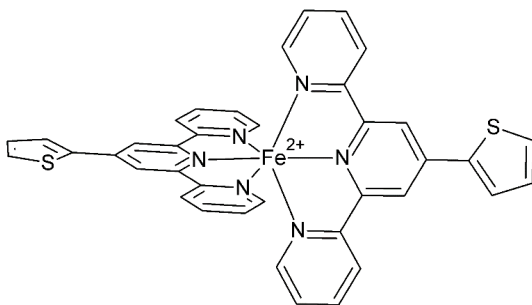
Analogicky k předešlé práci [70] byly připraveny SERS aktivní hydrosolové systémy bez přidávků NaCl nebo jiných agregačních činidel. Takto připravované systémy v případě tpy nebo 2,2'-bipyridylu [71,72] neobsahovaly směs obou povrchových forem adsorbátu, ale výhradně jen Ag(+) formu. Proto bylo možno předpokládat, že i v případě Ag NČ-T-*tpy* systému bude v SERS spektrech identifikovatelná pouze neresonanční forma povrchového komplexu. Vzhledem k vysoké afinitě zlata k atomům síry, se v případě Au NČ-T-*tpy* systému jevila jako možná i koordinace T-*tpy* k povrchu Au NČ thienylovou skupinou. Ag a Au NČ-T-*tpy* hydrosolové systémy byly připraveny podle postupu uvedeného v kapitole 4.4.2.



Obr 11 A) Ramanovo spektrum $[\text{Ag}(\text{T-tpy})]\text{NO}_3$ komplexu, mikrokrystalický vzorek; B) SERS spektrum Ag NČ-*tpy* hydrosolového systému, C) SERS spektrum Au NČ-T-*tpy* hydrosolového systému, D) Ramanovo spektrum T-*tpy*, mikrokrystalický vzorek. Vše měřeno při 780 nm.

SERS spektrum systému Ag NČ-T-*tpy* je uvedeno na Obr. 11, spektrum B. Zatímco v RS (Ramanův rozptyl) spektru T-*tpy* jsou nejintenzivnějšími pásy dýchací vibrace při 994 cm⁻¹ a valenční vibrace při 1446 a 1366 cm⁻¹ (Obr. 11, spektrum D), v SERS spektru Ag NČ-T-*tpy* systému je nejintenzivnějším pásem valenční vibrace 1430 cm⁻¹ a dýchací vibrace 1004 cm⁻¹. Posun dýchací vibrace k vyšším vlnovým číslům svědčí o koordinaci T-*tpy* k povrchu Ag NČ. Zároveň byla pozorována výrazná shoda SERS spektra Ag NČ-T-*tpy* systému s Ramanovým spektrem komplexu [Ag(T-*tpy*)]⁺ (Obr. 11, spektra A, B), připraveného dle postupu v kapitole 4.3. Vzhledem k tomu, že zároveň nebyly pozorovány žádné změny v SERS spektrech Ag NČ-T-*tpy* systému při změně excitační vlnové délky v rozmezí 532 nm-780 nm, lze tvrdit, že v tomto systému nedochází k přenosu náboje z kovu do protivazebného orbitalu ligandu (MLCT), a tedy v něm ani nevzniká povrchový komplex typu Ag(0)-T-*tpy*. Na základě těchto dat lze tedy předpokládat, že SERS signál pochází z povrchového komplexu označovaného, v souladu s notací Ag-*tpy* komplexů v předchozím textu, jako Ag(+)-T-*tpy*.

V případě SERS spekter Au NČ-T-*tpy* hydrosolového systému připraveného dle postupu uvedeného v kapitole 4.4.2. nebyla rovněž pozorována žádná změna ve spektrálním profilu při excitacích 532, 633 a 780 nm (viz Obr. 11, spektrum C). Vzájemně se však spektra Au NČ-T-*tpy* systému a Ag NČ-T-*tpy* systému lišila. Největší rozdíly byly pozorovány v oblasti dýchacích vibrací okolo 1000 cm⁻¹ a v oblasti 1300-1550 cm⁻¹, kde jsou překryvy valenčních pásů vibrací terpyridylových a thienylových jednotek. Nejintenzivnější pásem v Au NČ-T-*tpy* systému je pás 1386 cm⁻¹, na rozdíl od pásu 1430 cm⁻¹ pro Ag systém. V oblasti dýchacích vibrací se namísto širokého intenzivního pásu při 1004 cm⁻¹ pro Ag systém objevuje dublet 994 a 1025 cm⁻¹. Od přípravy syntetického [Au(T-*tpy*)]^{x+} komplexu bylo ustoupeno, neboť krystalografická databáze [73,74] ukazuje, že ve všech případech, kdy byl T-*tpy* koordinován k Au⁺ nebo Au³⁺ iontům docházelo výhradně ke koordinaci terpyridylové nikoliv thienylové skupiny. Ač je tedy velmi pravděpodobné, že molekula T-*tpy* se bude na povrch Au NČ koordinovat terpyridylovou skupinou, SERS spektra Au NČ-T-*tpy* systému ukazují i na interakci T-*tpy* molekul k Au NČ thienylové koncové skupiny. Tento závěr byl potvrzen rovněž na základě interpretace RS a SERS spekter [Fe(T-*tpy*)₂]²⁺ komplexu (viz níže).



Obr. 12 Struktura komplexu [Fe(T-*tpy*)₂]²⁺.

Dalším ze studovaných komplexů byl [Fe(T-*tpy*)₂]₂SO₄ (viz Obr. 12), který byl zvolen proto, že ve viditelné oblasti vykazuje MLCT pás s maximem při 576 nm [55] a mohl tedy posloužit jako modelový komplex s MLCT přechodem. Navíc, protože železo s tpy tvoří velmi stabilní oktaedrické komplexy, bylo možné studovat i způsob interakce thienylové jednotky s Ag a Au NČ, neboť tpy jednotky jsou pevně koordinované k Fe²⁺ iontům, takže těmto komplexům ke koordinaci zůstávají jen thienylové skupiny. Nami naměřená spektra rezonančního Ramanova rozptylu (RRS spektra) komplexu [Fe(T-*tpy*)₂]²⁺ (Obr. 13) se liší od spekter [Fe(T-*tpy*)₂]²⁺ komplexu ve vodném roztoku při excitaci 785 nm publikovaných Assumpcaoem [75]. Jeho výsledky se nám nepodařilo ověřit, neboť rozpustnost komplexu ve vodě je nepatrná s excitací při 780 nm nebyl zaznamenán vyhodnotitelný RS signál. Spektra pevného komplexu [Fe(T-*tpy*)₂]²⁺ závisí na excitaci obdobně jako spektra [Fe(tpy)₂]²⁺

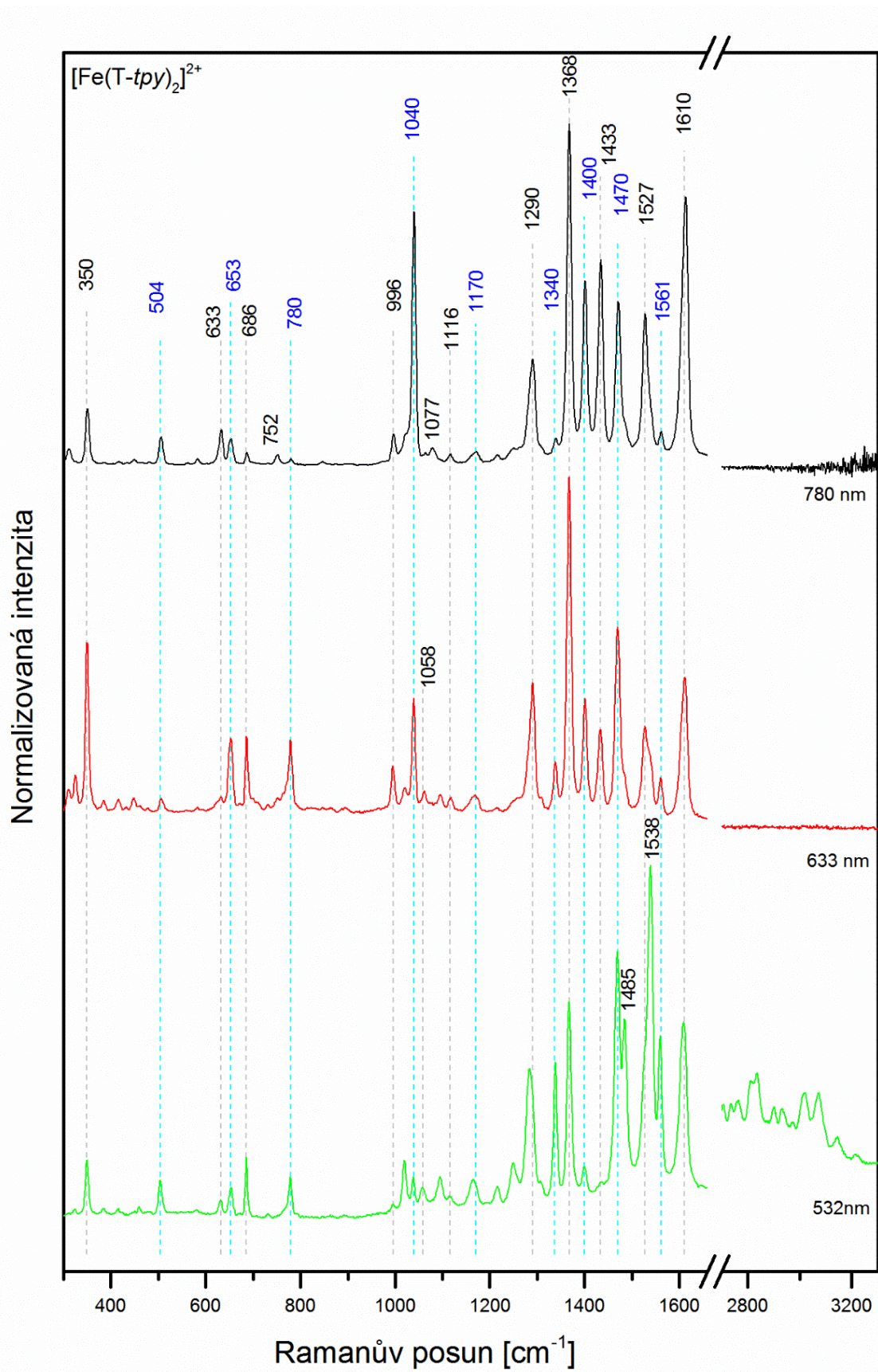
komplexu [71]. Při excitaci do krátkovlnné části pásu MLCT přechodu (u 532 nm) jsou pozorovány vyšší harmonické a kombinační pásy, zatímco při excitaci do dlouhovlnné části MLCT pásu (u 633 nm) nikoli. Mimo-resonanční Ramanovo spektrum získané s excitací u 780 nm se výrazně liší od RRS spektra při 532 nm (viz Obr. 13). Spektrum při 633 nm svým charakterem odpovídá přechodu mezi spektry získanými s krajními excitačními vlnovými délkami.

SERS spektra $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu adsorbovaného na NČ hydrosolů Ag a Au (Ag NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ a Au NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ systémy) jsou ukázána na Obr. 14 A a B. Podobně jako u (R)RS spektra $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu rovněž obsahují vyšší harmonické a kombinační pásy jen při excitaci u 532 nm. Polohy těchto pásů, a rovněž i pásů v oblasti „otisku prstu“, tedy $300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (nejintenzivnější pásy – 1608, 1538 a dublet 1486 a 1472 cm^{-1}), se při této excitaci shodují s pásy samotného $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu (Obr. 13). Tato shoda tedy indikuje zachování MLCT přechodu komplexu $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ i po adsorpci na Ag NČ a Au NČ, stejně jako v případě $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ komplexu [71]. Při excitaci mimo pás MLCT přechodu (780 nm) byla pozorována shoda ($\pm 3\text{ cm}^{-1}$) RS spektra $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu se SERS spektry systému Ag NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$. Na základě výše uvedených shod rezonančních a mimo-resonančních RS spekter volného komplexu $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ a SE(R)RS spekter systému NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ lze usuzovat, že komplexní kationty $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ jsou elektrostaticky vázané na povrch chloridy modifikovaných Ag NČ, a že se tedy k Ag NČ nekoordinují pomocí thienylových skupin. Elektrostatická vazba byla prokázána i v případě $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ komplexu [71].

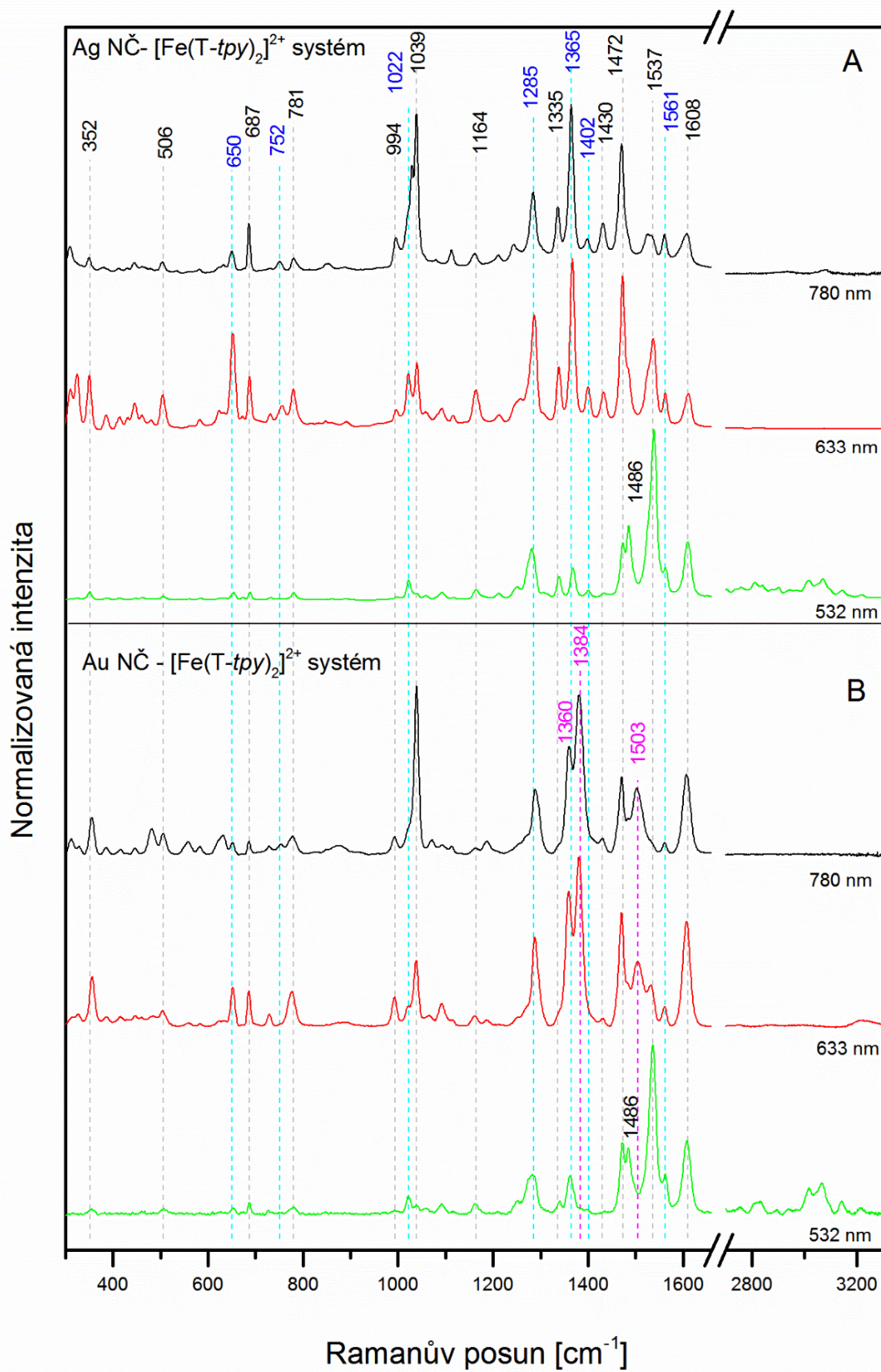
Na rozdíl od Ag NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ systému, se SERS spektra Au NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ systému (Obr. 14 B) shodovala s RS spektry $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu (Obr. 13) pouze při excitaci 532 nm, tedy v oblasti molekulární resonance – excitace do MLCT pásu komplexu. Při excitaci u 633, a zejména při excitaci 780 nm, byly pozorovány značné odlišnosti v SERS spektrech, především v oblasti valenčních CC, CN a CS vibrací.

Dublet při 1360 a 1384 cm^{-1} a pás při 1503 cm^{-1} , přítomné v SERS spektru Au NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ systému excitovaném při 780 nm, ve spektru Ag NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ systému buď zcela chybí (1503 a 1384 cm^{-1}) nebo jsou posunuty (1360 cm^{-1}). Tyto pásy však byly pozorovány také v SERS spektrech Au NČ-T-*tpy* systému (široké pásy při 1386 a 1500 cm^{-1} v Obr. 11 C) a na druhou stranu se nevyskytovaly v Ag NČ-T-*tpy* systému (Obr. 11 B). Přítomnost těchto pásů tedy naznačuje vznik nových specií na Au NČ povrchu oproti systémům s Ag NČ. Detailní rozbor spekter prokázal, že SERS spektra Au NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ systému excitovaném při 780 nm odpovídají kombinaci SERS spekter systému Ag NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ a SERS spekter Au NČ-T-*tpy* systému.

Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem: (i) koordinaci T-*tpy* ligandu a $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu k Ag NČ povrchu výhradně *tpy* jednotkami, (ii) shodě SE(R)RS spekter $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu adsorbovaného k Ag NČ s RRS spektry samotného $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu při excitacích 532-780 nm, (iii) shodě SERS spekter $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu adsorbovaného k Ag a Au NČ s RR spektry samotného $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu při excitaci 532 nm (v oblasti MLCT pásu), (iv) výrazným rozdílem mezi SERS spektry Au NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ systému a SERS spektry Ag NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ systému a RS $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu při excitaci 780 nm, tedy mimo oblast molekulární resonance, je možno konstatovat, že $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplex na rozdíl od Ag NČ systému interaguje s Au NČ povrchem thienylovými jednotkami, tedy stejně jako jsme pozorovali v případě Au NČ-T-*tpy* systému a MLCT přechod je v případě $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu lokalizován především do protivazebných orbitalů *tpy* jednotek, nikoli přes celý T-*tpy* ligand.



Obr. 13 Ramanova a rezonanční Ramanova spektra komplexu $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]\text{SO}_4$ ve formě mikrokrytalického vzorku.

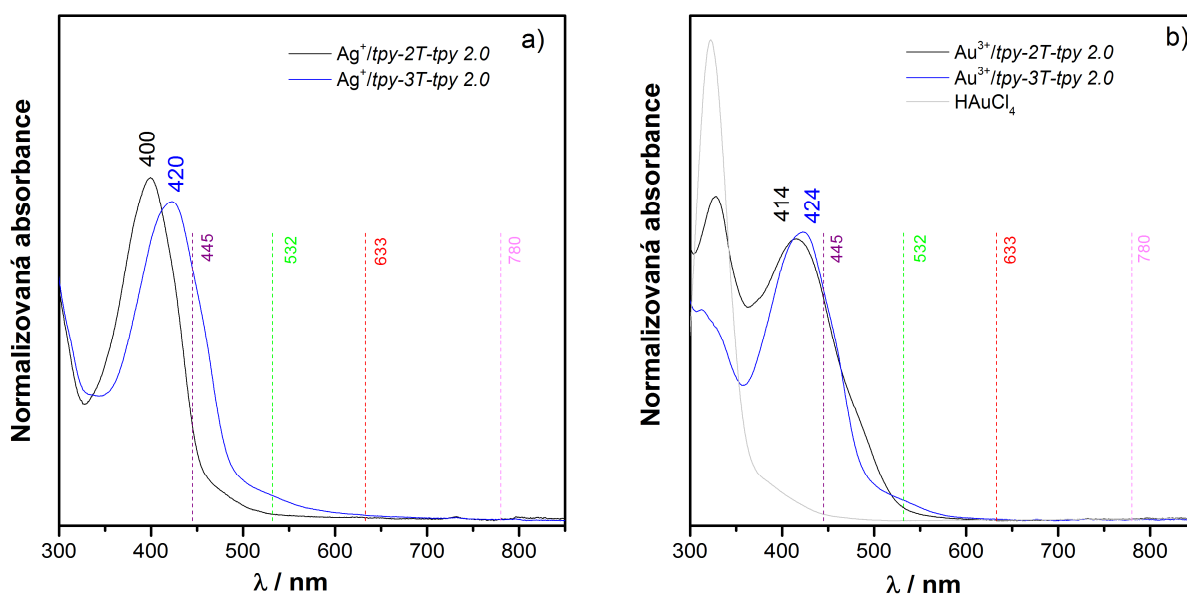


Obr. 14 SE(R)RS spektra A) Ag NČ-[Fe(T-tpy)₂]²⁺ hydrosolového systému, B) Au NČ-[Fe(T-tpy)₂]²⁺ hydrosolového systému.

5.2.3. Komplexy s *tpy-2T-tpy* a *tpy-3T-tpy* ligandy

Pro vysvětlení způsobu interakce mezi *tpy-2T-tpy* a *tpy-3T-tpy* oligomery s kovovými NČ v připravených NK filmech byly opět připraveny a studovány modelové syntetické komplexy.

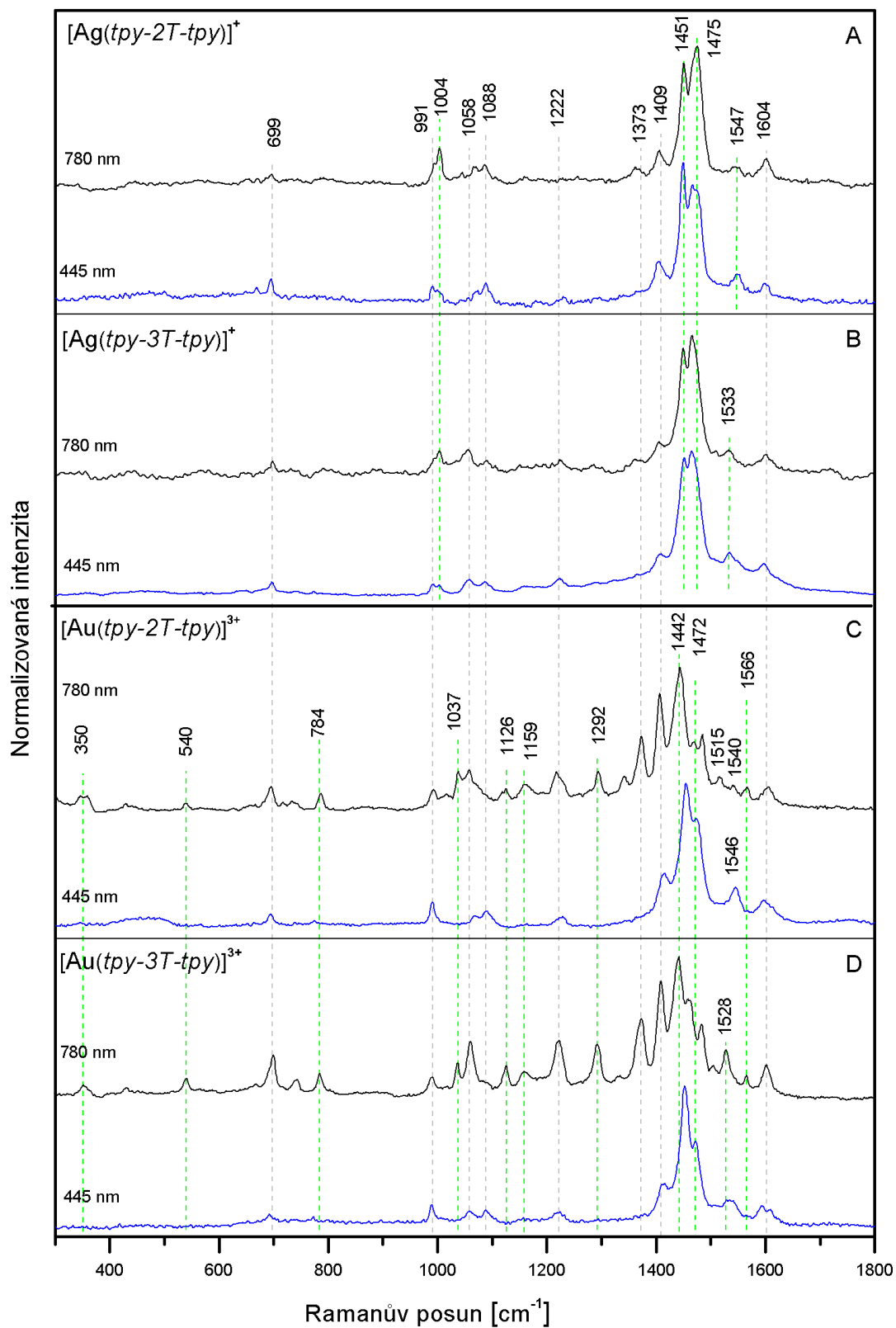
Prvním typem srovnávacích komplexů byly komplexy s Ag^+ a Au^{3+} ionty, tedy komplexy bez MLCT přechodu ve viditelné oblasti. Tyto komplexy byly připraveny podle postupu uvedeného v kapitole 4.3. Roztoky obou oligomerů byly titrovány příslušnými ionty v poměru kovový ion:oligomer 2:1, což koresponduje s očekávanou koordinací jednoho kovového iontu na jednu terpyridylovou jednotku za předpokladu, že Au^{3+} ionty tvoří planární komplexy a Ag^+ inklinuje k tvorbě tetraedrických komplexů. V UV/VIS spektrech nebyly dle očekávání pozorovány žádné nové pásy příslušející MLCT přenosu (viz Obr. 15).



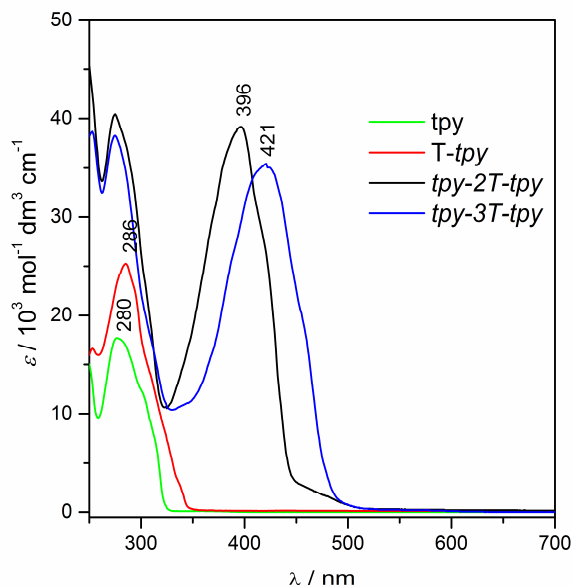
Obr. 15 UV/VIS spektra roztoků komplexů, měřená ve směsi rozpoštědel acetonitril:chloroform 1:1 – a) $[\text{Ag}(\text{tpy-2T-tpy})]^+$ a $[\text{Ag}(\text{tpy-3T-tpy})]^+$ komplexů, b) $[\text{Au}(\text{tpy-2T-tpy})]^{3+}$ a $[\text{Au}(\text{tpy-3T-tpy})]^{3+}$

Ramanova spektra pevných mikrokrytalických vzorků těchto komplexů (viz Obr. 16) měla fluorescenční pozadí, které bylo eliminováno během zpracování dat. Vzhledem k tomu, že excitační vlnová délka 445 nm leží v oblasti absorpčního pásu thienylových jednotek (viz Obr. 17), přísluší Ramanova spektra naměřená při této excitaci (viz Obr. 16) RRS spektrům thienylových jednotek oligomerů.

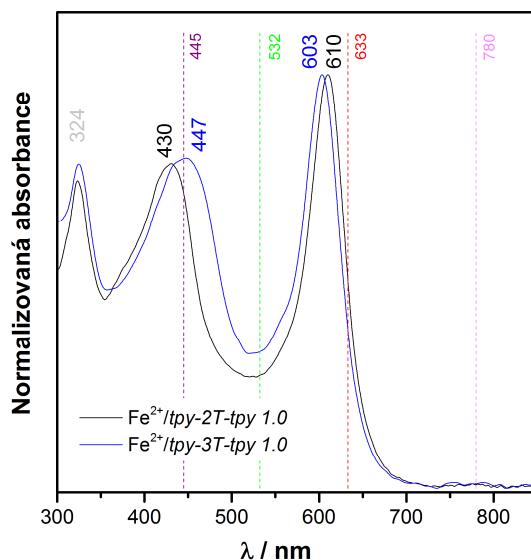
V případě Ag^+ komplexů nebyly pozorovány žádné významné změny ve spektrálních profilech při různých excitačních vlnových délkách. Naproti tomu, u Au^{3+} komplexů ve spektrech excitovaných při 780 nm dochází k výraznému zesílení pásů příslušejících tpy jednotkám. Vzhledem k absenci pásu v UV/VIS spektrech v oblasti 500-800 nm však tento rozdíl nelze považovat za projev MLCT přechodu.



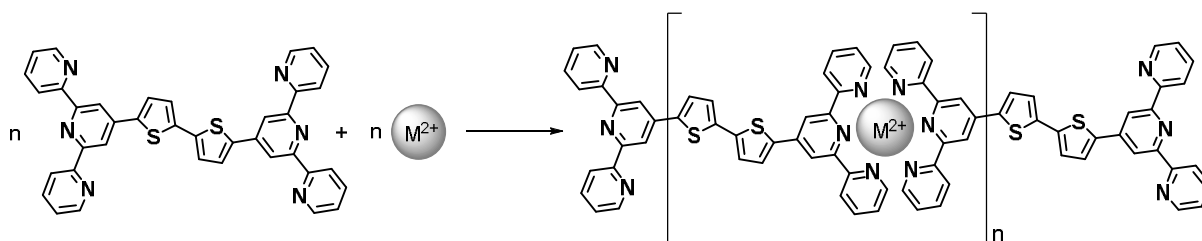
Obr. 16 RS a RRS spektra mikrokrystalických vzorků – A) $[\text{Ag}(\text{tpy-2T-tpy})]^+$, B) $[\text{Ag}(\text{tpy-3T-tpy})]^+$, C) $[\text{Au}(\text{tpy-2T-tpy})]^{3+}$, D) $[\text{Au}(\text{tpy-3T-tpy})]^{3+}$.



Obr. 17 UV/VIS spektra molekul, použitých jako adsorbáty. Tpy a T-tpy byly měřeny v acetonu, tpy-2T-tpy a tpy-3T-tpy byly měřeny v tetrahydrofuranu.

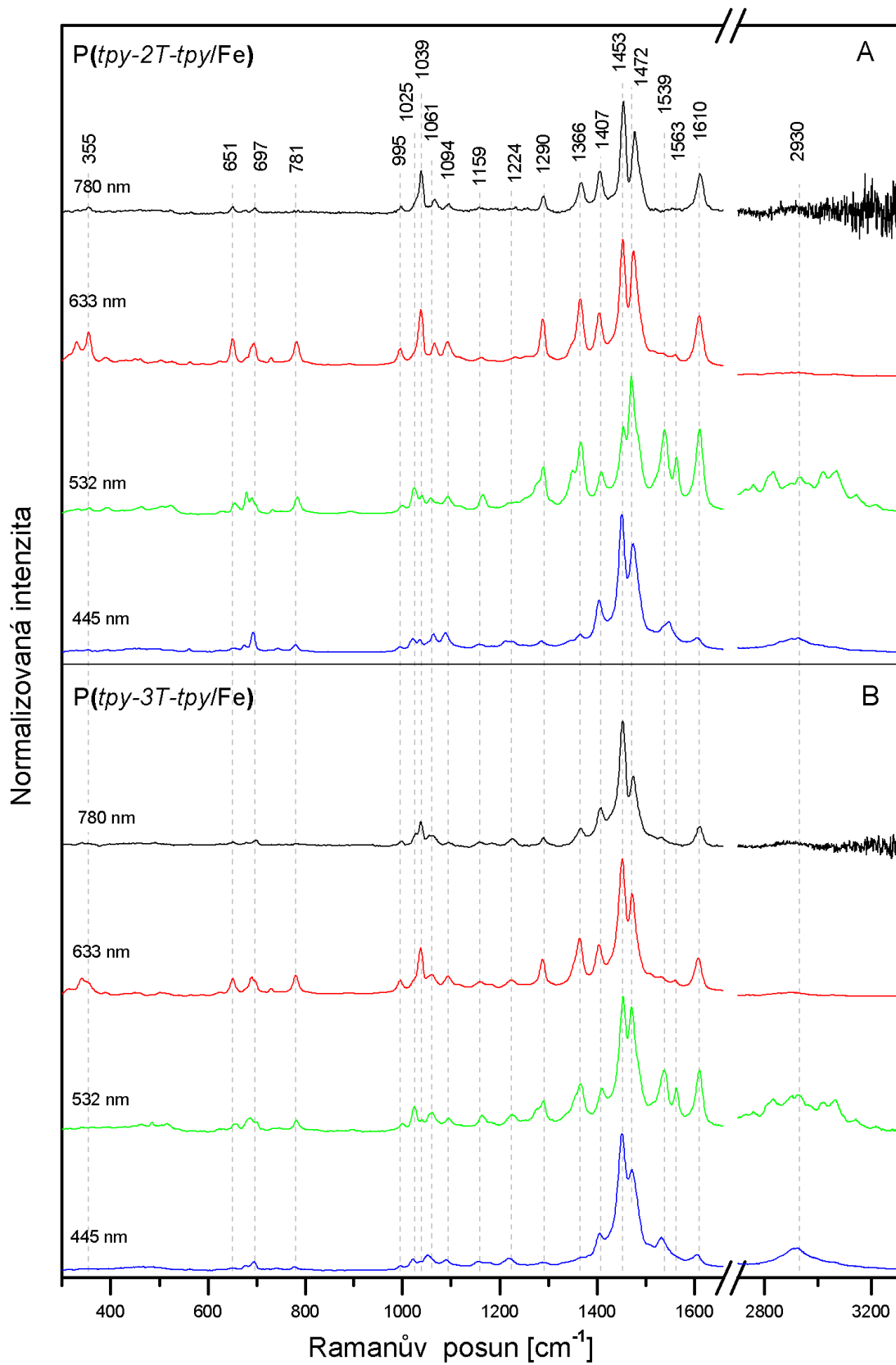


Obr. 18 Normalizovaná UV/VIS spektra roztoků polymerických komplexů P(tpy-2T-tpy/Fe) a P(tpy-3T-tpy/Fe), měřená ve směsi acetonitril:chloroform 1:1



Obr. 19 Tvorba polymerických komplexů.

Podobně jako u tpy a T-tpy ligandů, byly zvoleny Fe^{2+} komplexy oligomerů za modelové komplexy s MLCT přechodem. Oba oligomery byly titrovány Fe^{2+} ionty v poměru kovový ion:oligomer 1:1, což odpovídá koordinaci jednoho kovového iontu na dvě terpyridylové jednotky, tedy tak, aby docházelo k tvorbě polymerických oktaedrických komplexů (viz Obr. 19) označených P(tpy-2T-tpy/Fe) a P(tpy-3T-tpy/Fe). Na Obr. 18 jsou zobrazena UV/VIS spektra připravených polymerických komplexů s maximem pásu MLCT přechodu při 603 nm P(tpy-2T-tpy/Fe) a 610 nm P(tpy-3T-tpy/Fe). Obdobně jako v již publikované práci s Fe polymery založenými na substituovaných terpy-thienylových unimerech [55], vykazovala (R)RS spektra polymerů (viz Obr. 20) silnou závislost na excitační vlnové délce. Současně se ve spektrech objevovaly také vyšší harmonické pásy a kombinační pásy při 532 nm, tedy v oblasti kratších vlnových délek MLCT pásu (viz Obr. 18), ačkoli je maximum MLCT pásů komplexů lokalizováno výrazně blíže k 633 nm excitační vlnové délce. Tato skutečnost je v souladu s projevy molekulární resonance u dříve publikovaných Fe-polymerů příbuzných oligomerů [76]. Při excitační vlnové délce 532 nm byly pozorovány nové pásy 1563, 1539, 1366, 1290 cm^{-1} patřící terpyridylovým vibračním módům, které nebyly rozlišitelné při excitaci 445 nm. Zatímco pásy 1290 a 1366 cm^{-1} zůstávají zachovány i ve spektrech měřených při 633 a 780 nm, zesílení pásů 1563 a 1539 cm^{-1} je úzce spjato s excitací 532 nm do krátkovlnné části pásu MLCT přechodu a ve spektrech při excitaci 633 a 780 nm pozorovatelné nejsou.



Obr. 20 RRS a RS spektra polymerních komplexů: A) P(tpy-2T-tpy/Fe) a B) P(tpy-3T-tpy/Fe).

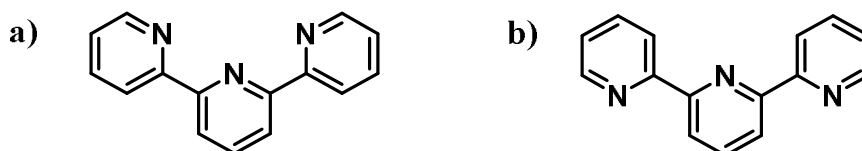
5.3. SERS spektra nanokompozitních filmů

5.3.1. Porovnání SERS spekter Ag a Au/tpy NK filmů

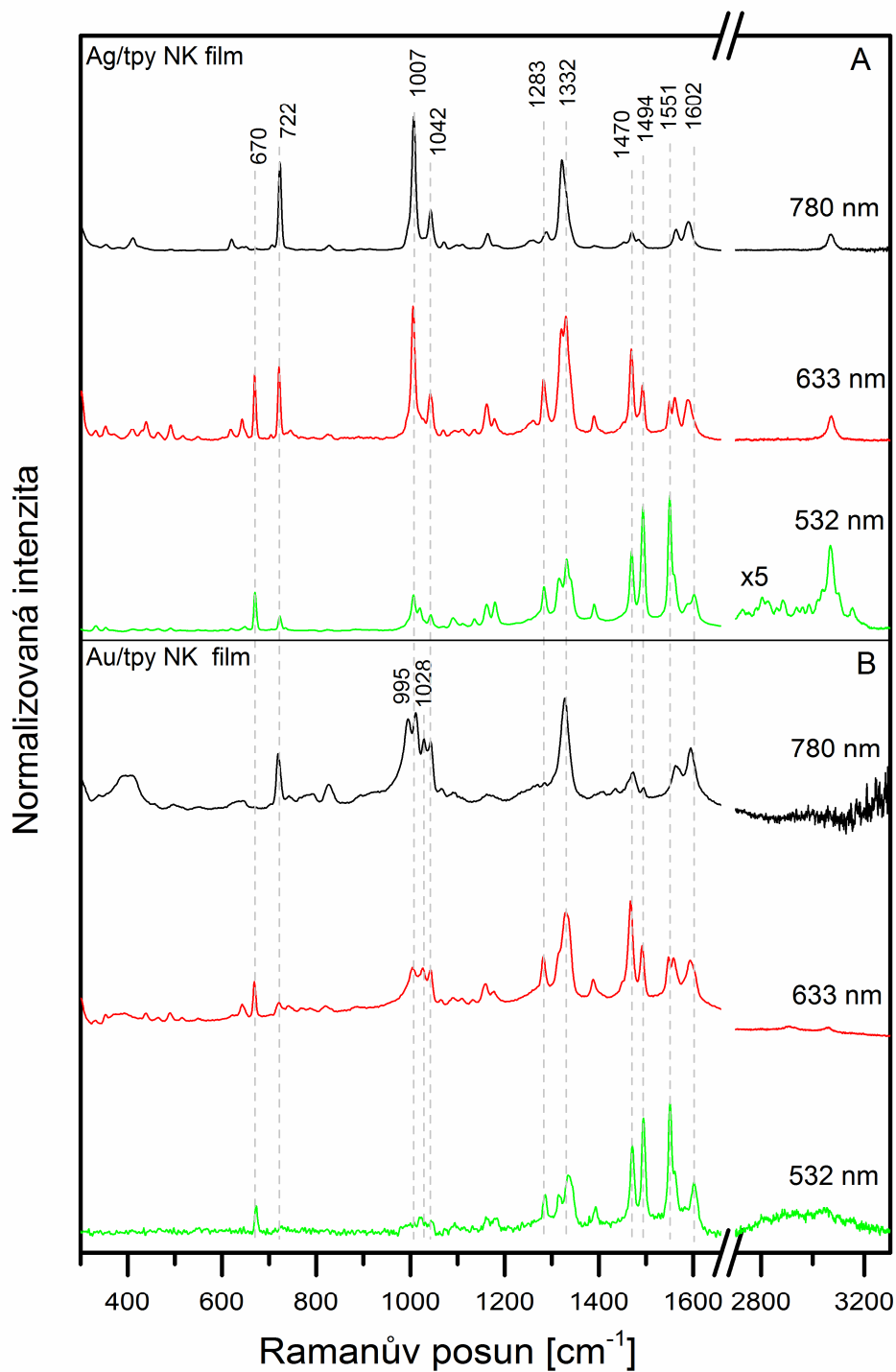
Srovnání SERS spekter Ag/tpy a Au/tpy NK filmů (označení viz kapitola 5.1., Tabulka 1) excitovaných při 780 nm, 633 nm a 532 nm je ukázáno na Obr. 22. SERS spektra Ag/tpy NK filmů jsou shodná se dříve publikovanými SERS spektry tohoto systému [70], pro který byla popsána koexistence dvou forem Ag(0)-tpy a Ag(+)-tpy povrchových komplexů.

Z porovnání spektrálních profilů. SERS spekter uvedených na Obr. 22 je patrná shoda mezi SERS spektry Au/tpy NK filmu a Ag/tpy NK filmu při excitaci 532 nm. Mimo oblasti dýchacích vibrací ($990\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$) je tato shoda pozorovatelná rovněž při excitacích 633 a 780 nm. Pozorované změny v excitačních profilech při změnách excitační vlnové délky jsou v plné shodě s dříve publikovanými výsledky [70], kdy byla pozorována shoda (R)R spekter $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ komplexu s MLCT přechodem s maximem 550 nm se SE(R)RS spektry Ag(0)-tpy povrchového komplexu. Můžeme tedy usuzovat, že rovněž i v případě Au/tpy NK filmu dochází k CT (*charge transfer* – přenos náboje) přechodu mezi Au povrchem a π^* (protivazebným orbitalem tpy), stejně jako v případě Ag(0)-tpy povrchových komplexů. V literatuře nebyla dosud nalezena žádná zmínka o tom, že by byl CT přechod mezi Au NČ a terpyridylovými skupinami již pozorován.

Jak již bylo zmíněno, liší se SERS spektra Ag/tpy a Au/tpy NK filmů především v oblasti dýchacích vibrací, tj. $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. Největší odlišnosti byly pozorovány zejména při excitaci 780 nm. Na rozdíl od Ag/tpy NK filmu, je v SERS spektrech Au/tpy NK filmu pozorovatelný pás 995 cm^{-1} , který přísluší volným nekoordinovaným pyridinovým jednotkám [77]. Jelikož se v připraveném filmu nevyskytuje žádná volná tpy molekula, ale pouze molekuly adsorbované na povrchu Au NČ, musí tedy SERS signál volných pyridinových jednotek pocházet z tpy molekul adsorbovaných na Au NČ povrchu pouze jednou nebo dvěma pyridinovými jednotkami. To znamená, že část terpyridylových jednotek není koordinovaná v konformaci syn, nýbrž v konformaci, v níž je jeden z pyridinových kruhů vychýlen z planarity, popřípadě v anti konformaci (viz Obr. 21).



Obr. 21 Struktura terpyridinu v konformaci syn (a) a anti (b).



Obr. 22 SERS spektra Ag/tpy a Au/tpy NK filmů.

5.3.2. Porovnání SERS spekter Ag a Au/T-*tpy* NK filmů

Na rozdíl od Ag a Au/tpy NK filmů, jež se ve svých excitačních profilech velmi shodovaly, SERS spektra Ag a Au/T-*tpy* NK filmů se od sebe velmi odlišují (viz Obr. 23). SERS spektra Ag/T-*tpy* NK filmu vykazují značnou závislost na excitačních vlnových délkách, na rozdíl od Au/T-*tpy* NK filmu, u kterého byly viditelné jen malé rozdíly v SERS spektrech excitovaných při 532 a 780 nm. Žádné ze spekter se neshoduje s Ramanovým spektrem pevného vzorku čistého T-*tpy* (viz Obr. 11 D). Vzhledem k tomu, že v UV/VIS spektrech čistého T-*tpy* není patrný žádný absorpční pás ve viditelné oblasti, předpokládáme,

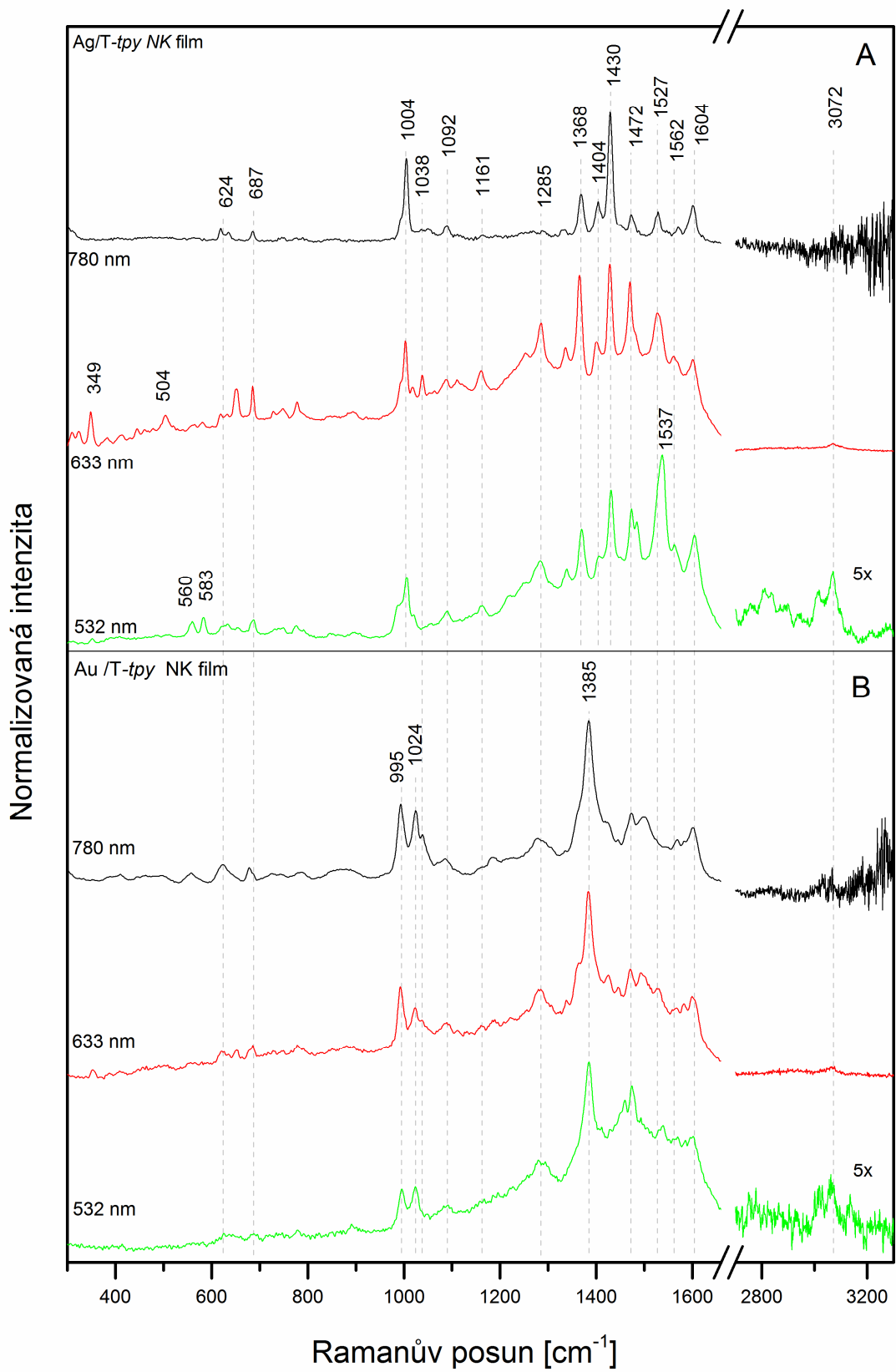
že změny v SERS spektrech Ag/T-*tpy* NK filmu pozorovatelné při změně excitační vlnové délky 532 až 780 nm je možno vysvětlit tvorbou povrchového komplexu s CT přechodem, obdobně jak bylo pozorováno u 2,2'-bipyridinu (Ag(0)-bpy) a terpyridinu (Ag(0)-tpy) v předchozích pracích [70,71]. Pro potvrzení tohoto předpokladu byly připraveny a pomocí Ramanovy nebo SERS spektroskopie charakterizovány systémy popsané v kapitole 4.3. a 4.4.2.: komplex $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ a hydrosolové systémy Au a Ag NČ-T-*tpy* a Ag a Au NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$.

SERS spektra Ag/T-*tpy* NK filmu při excitaci 532 nm (viz Obr. 23 A) se velmi pěkně shodují se SERS spektrem Ag NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ systému při téže excitaci (viz Obr. 14 A), tj. v oblasti molekulární resonance $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu. Všechny nejintenzivnější rezonančně zesílené pásy pozorovatelné v Ag NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ systému – 1285, 1365, 1472, 1486, 1537, 1561 a 1608 cm^{-1} jsou pozorovatelné i ve spektru Ag/T-*tpy* NK filmu (1285, 1368, 1472, 1486, 1562 a 1604 cm^{-1}). Ve spektrech Ag/T-*tpy* NK filmu se navíc v oblasti 1800-3000 cm^{-1} vyskytuje celá řada vyšších harmonických a kombinačních pásů, což je dalším důkazem přítomnosti povrchového komplexu a pravděpodobně také CT rezonance (chemického mechanismu SERSu), který přispívá k celkovému SERS signálu při této excitaci.

SERS spektrum Ag/T-*tpy* NK filmu získané při excitaci 780 nm se vlnočtově liší od SERS spektra Ag NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ systému a naopak je prakticky identické se SERS spektrem získaným z Ag NČ-T-*tpy* systému (viz Obr. 11 B), pro který nebyla pozorována žádná změna v SERS spektrálním profilu při změně excitační vlnové délky v rozmezí 532-780 nm a plně se shodovalo s Ramanovým spektrem $[\text{Ag}(\text{T-tpy})]^+$ komplexu (viz Obr. 11 A) a bylo přiřazeno povrchovému komplexu označenému Ag(+)-T-*tpy* (viz kapitola 5.2.2.). Nejintenzivnější pásy tohoto komplexu (1004 cm^{-1} a 1430 cm^{-1}) jsou pozorovatelné i v SERS spektru Ag/T-*tpy* NK filmu při excitaci 532 nm (viz Obr. 24 A).

Lze tedy konstatovat, že v Ag/T-*tpy* NK filmu dochází ke koexistenci dvou povrchových specií – nerezonanční formy Ag(+)-T-*tpy* (T-*tpy* molekula koordinovaná na oxidovaná Ag(+) adsorpční místa na Ag NČ povrchu), spektrálně shodné se syntetickým komplexem $[\text{Ag}(\text{T-tpy})]^+$ a formy Ag(0)-T-*tpy*, jež se spektrálně shoduje se systémem Ag NČ- $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ a vykazuje rezonanční zesílení pásů při excitaci 532 nm na základě tvorby nového MLCT přechodu. V obou formách povrchových komplexů se T-*tpy* pravděpodobně koordinuje tridentátně skrze terpyridylovou skupinu. Protože v SERS spektrech Ag/T-*tpy* NK filmu při excitaci 780 nm nejsou viditelné pásy Ag(0)-T-*tpy* formy, je zřejmé, že dominantní formou povrchového komplexu v těchto spektrech a v celém NK filmu je Ag(+)-T-*tpy* forma.

V případě SERS spekter Au/T-*tpy* NK filmu (viz Obr. 23 B), je patrná shoda se SERS spektry T-*tpy* adsorbovaném na Au NČ hydrosolu (viz Obr. 11 C), pro který nebyla pozorována žádná závislost poloh a intenzit pásů se změnou excitační vlnové délky. Jak bylo uvedeno v kapitole 5.2.2., T-*tpy* se pravděpodobně na Au NČ povrchu Au NČ-T-*tpy* systému koordinuje nejen prostřednictvím terpyridylové jednotky, ale interaguje s Au povrchem i thienylovou skupinou. Při pozorném rozboru SERS spektra Au/T-*tpy* NK filmu získaného při 532 nm, je možno rozpoznat také slabý pás 1537 cm^{-1} , tedy pás shodný s nejintenzivnějším pásem v RRS spektru $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ komplexu a zároveň i nejintenzivnějším pásem Ag(0)-T-*tpy* formy při této excitaci. Přítomnost tohoto pásu dokazuje, že malá část T-*tpy* molekul tvoří povrchový komplex označený Au(0)-T-*tpy* s CT přechodem lokalizovaným převážně na protivazebné orbitály terpyridylové jednotky. Většina SERS signálu však pochází z povrchového komplexu bez CT přechodu, označovaného jako Au(x+)-T-*tpy*. Označení „x+“ bylo zvoleno z důvodů absence informací týkajících se možných oxidačních stavů atomů zlata na povrchu NČ.



Obr. 23 SERS spektra A) Ag/T-tpy NK filmu, B) Au/T-tpy NK filmu.

5.3.3. Porovnání SERS spekter Ag a Au/*tpy-2T-tpy* a *tpy-3T-tpy* NK filmů

SERS spektra Ag a Au/*tpy-2T-tpy* a *tpy-3T-tpy* NK filmů (v dalším textu souhrnně označované jako Ag a Au/oligomerní NK filmy) jsou ukázána v Obr 24 a 25. Ve všech spektrech dominuje velmi intenzivní pás při 1450-1470 cm^{-1} , který náleží zejména valenčním vibračním chromoforové skupiny thiofen-2,5-diyly. Všechna tato SE(R)RS spektra Ag a Au/oligomerních NK filmů se neshodují s dříve publikovanými Ramanovými spektry volných oligomerů [78]. Rovněž nebylo ve spektrech ani pozorováno fluorescenční pozadí, typické pro Ramanova spektra volných oligomerů.

V UV/VIS spektrech oligomerů (viz Obr 17) a Au^{3+} komplexů s oligomery (viz Obr 15) jsou přítomny pásy s maximy v oblasti 390-425 nm, příslušející thiofen-2,5-diylovým skupinám. Protože zároveň excitace 445 nm v případě Au-NK nespadá do oblasti rezonančního zesílení povrchového plasmonu (viz Obr. 7 B), nelze Ramanova spektra Au/oligomerních NK filmů při této excitaci považovat za SERRS spektra, ale za RRS spektra, v nichž jsou rezonančně zesílené zejména vibrace příslušející thienylovým jednotkám (pásy 1408, 1473, 1547 a 1606 cm^{-1} pro *tpy-2T-tpy* NK (Obr. 24 B) a 1408, 1470, 1534 a 1602 cm^{-1} pro *tpy-3T-tpy* NK (Obr. 25 B). V souladu s tímto závěrem je i pozorování vyššího harmonického pásu při ca 2930 cm^{-1} , odpovídající dvojnásobku vlnočtu základního pásu thienylových jednotek při 1473, respektive 1470 cm^{-1} při excitaci 445 nm a s o něco nižší intenzitou i při 532 nm.

V případě Ag/oligomerních NK filmů při excitaci 445-780 nm dochází k excitaci povrchového plasmonu kovu a můžeme tedy mluvit o SE(R)RS spektrech, přičemž při excitaci 445 nm dochází opět i k rezonančnímu zesílení thiofen-2,5-diylových skupin. V tomto případě však tomuto molekulárnímu zesílení thienylových jednotek konkuruje EM SERSu, který naopak napomáhá zesílení terpyridylových skupin, jimiž jsou oligomery koordinovány k povrchu NČ. Jedním z výsledků těchto odlišných rezonančních mechanismů jsou při excitaci 445 nm rozdílné spektrální profily oligomerů adsorbovaných na Ag a Au NČ. Dalším z výsledků je naopak malý rozdíl ve spektrálních profilech u Ag/oligomerních NK filmů při změně excitační vlnové délky z 445 nm na vyšší, projevující se pouze změnou relativních intenzit pásů 1452 a 1473 cm^{-1} , neboť při excitacích vyššími vlnovými délkami (dále od UV/VIS absorpčních pásů thienylových jednotek) dochází k zesílení vibrací terpyridylových jednotek oproti thienylovým.

Při pokusu o určení způsobu koordinace obou oligomerů k povrchu NČ byly uvažovány následující teoretické možnosti:

- 1) koordinace na Ag, resp. Au adsorpční místa pouze jedinou terpyridylovou jednotkou,
- 2) koordinace obou terpyridylových jednotek oligomeru, tj. stav, kdy daná molekula můstkuje mezi dvěma sousedními NČ,
- 3) koordinace pouze jednou nebo dvěma pyridylovými jednotkami, tj. situace, kdy se alespoň jeden z pyridylových kruhů nachází vůči ostatním v trans konformaci,
- 4) tzv. „*flat*“ koordinace, kdy molekula „leží“ na povrchu kovu.

Poslední, tzv. *flat* koordinace byla vyloučena na základě polohy pásu dýchací vibrace oligomerů. Aby oligomer zaujal „ležící“ pozici, musel by se v SERS spektrech projevit posun dýchacích vibrací k nižším vlnočtům [79], oproti dýchacím vibracím volného terpyridylu v trans konformaci (993 cm^{-1}) [78]. Ve spektrech však pozorujeme posun dýchacích vibrací k vyšším hodnotám vlnočtům: + 9 cm^{-1} (1004 cm^{-1}) pro Ag/oligomerní NK film a + 49 cm^{-1} (1042 cm^{-1}) Au/oligomerní NK film. Analogický posun dýchacích vibrací k vyšším vlnočtům ve srovnání s volnými oligomery se objevuje také v Ramanových spektrech Ag^+ komplexů $[\text{Ag}(\text{tpy-2T-tpy})]^+$ a $[\text{Ag}(\text{tpy-3T-tpy})]^+$ (1004 cm^{-1} , viz kapitola 5.2.3., Obr. 16 A, B) a u Au^{3+} komplexů $[\text{Au}(\text{tpy-2T-tpy})]^{3+}$ a $[\text{Au}(\text{tpy-3T-tpy})]^{3+}$ (1037 cm^{-1} , kapitola 5.2.3., Obr.

16 C, D). Posun dýchací vibrace je velmi citlivý na druh centrálního kovu komplexu, neboť v případě polymerních Zn^{2+} komplexů [78] činil tento posun 27 cm^{-1} (poloha dýchací vibrace 1024 cm^{-1}) a v případě polymerních Fe^{2+} komplexů 46 cm^{-1} (poloha dýchací vibrace 1039 cm^{-1} , kapitola 5.2.3., Obr. 20).

Ze získaných poznatků lze tedy vyvodit, že oba oligomery jsou adsorbovány na Ag a Au NČ povrch pomocí terpyridylových skupin, obdobně jako v synteticky připravovaných komplexech. Na druhou stranu je však (zejména ve spektrech Au/oligomer NK filmů) pozorovatelný i samostatný pás při 994 cm^{-1} , který by mohl svědčit o přítomnosti volných, zcela nebo jen z části nekoordinovaných jednotek terpyridylu. Tento závěr se však nejeví zcela jednoznačný, neboť se tento vibrační pás objevuje i ve spektrech Zn a Fe polymerních komplexů, ve kterých byla prokázána úplná oktaedrická koordinace tpy jednotek [78]. Jako jedna z možností vysvětlení existence tohoto pásu je i překryv dýchací vibrace terpyridylových jednotek a jednotek thienylových. Přítomnost zčásti koordinovaných tpy jednotek, tedy možnosti 1) a 3) z výše uvedených nelze, zejména u Au-NK, tedy zcela vyloučit ani potvrdit. Naopak, vzhledem k průměrným hodnotám mezičásticových vzdáleností v ostrůvcích „blízkých NČ“ $\langle x_{CSP} \rangle$ ($2,5 \pm 0,9\text{ nm}$ pro Ag/*tpy-2T-tpy*, $2,1 \pm 1,1\text{ nm}$ pro Ag/*tpy-3T-tpy* NK filmy a $1,9 \pm 0,5\text{ nm}$ pro Au/*tpy-2T-tpy*, $2,0 \pm 0,7\text{ nm}$ pro Au/*tpy-3T-tpy* NK filmy) a axiálního rozměru molekul oligomerů (15 Å pro *tpy-2T-tpy* a 20 Å pro *tpy-3T-tpy*) lze uvažovat o možnosti můstkování oligomerů mezi dvěma NČ.

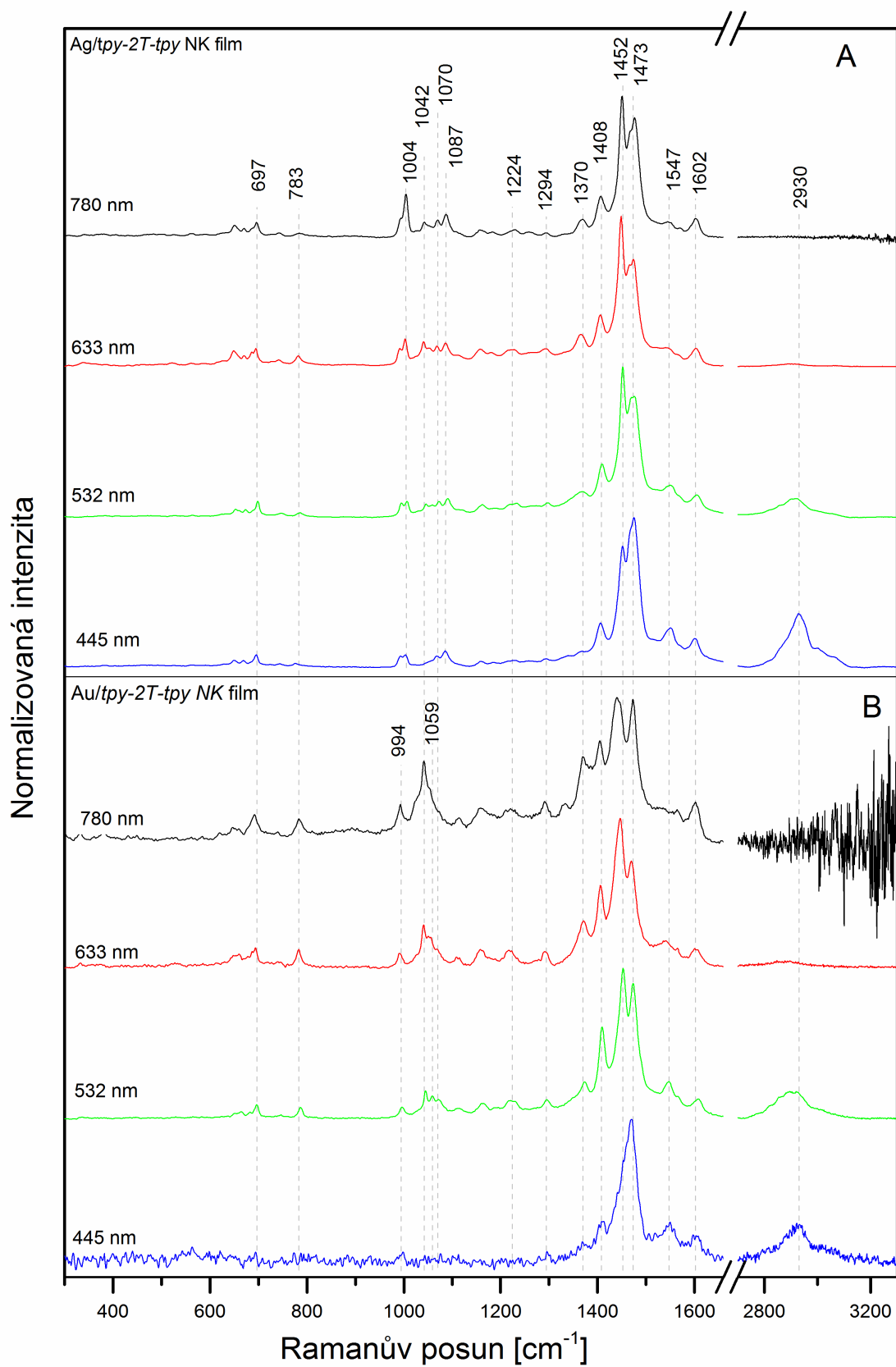
Lze tedy konstatovat, že:

(i) SE(R)RS spektra Ag a Au/oligomerních NK filmů na Obr. 24 a 25 a (R)RS spektra komplexů $[Ag(tpy-2T-tpy)]^+$ a $[Ag(tpy-3T-tpy)]^+$ (viz Obr. 16 A, B) jsou téměř shodná, s rozdíly ve vlnočtech do 4 cm^{-1} , tj. v rozsahu experimentální chyby;

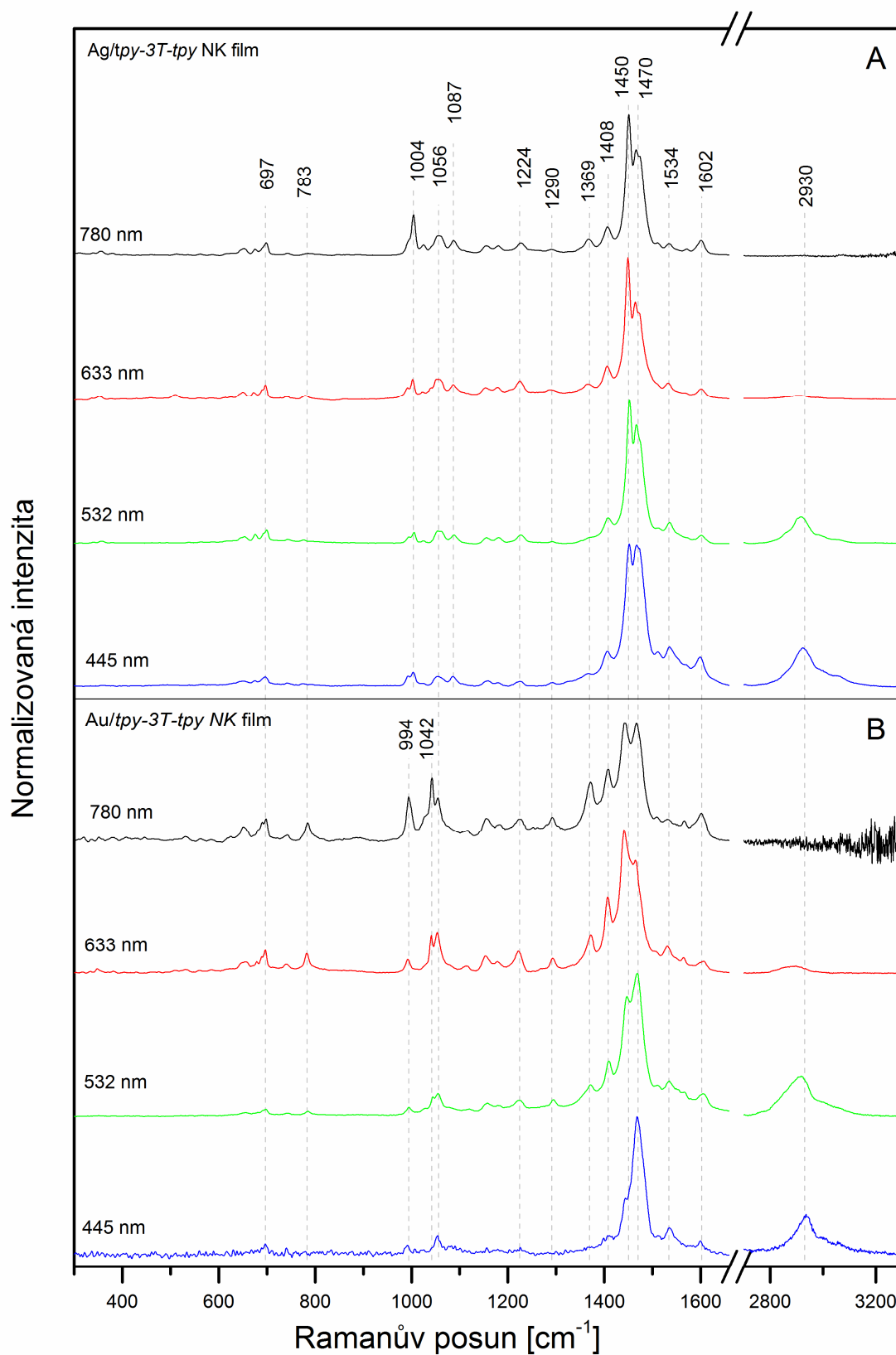
(ii) nejsou pozorovány žádné výrazné změny SE(R)RS spektrálního průběhu u NK oligomerních filmů v rozmezí všech excitačních linií u Ag-NK a v rozmezí $532\text{--}780\text{ nm}$ u Au-NK, analogické změnám v (R)RS spektrech P(*tpy-2T-tpy*/Fe) a P(*tpy-3T-tpy*/Fe) polymerních komplexů (viz Obr. 20);

(iii) v SERS spektrech chybí vyšší harmonické a kombinační pásy pozorovatelné u Fe^{2+} polymerních komplexů oligomerů (vyjma druhé harmonické frekvence valenční vibrace thienylových jednotek 2930 cm^{-1} , která se však objevuje ve všech RS spektrech tpy-thienylových oligomerů).

Narozdíl od tpy a T-*tpy* NK, se tedy nepodařilo identifikovat tvorbu povrchového komplexu s přenosem náboje z kovu do protivazebných orbitalů ligandu (oligomeru). Díky podobnosti SERS spekter Au/oligomerních NK a Ag/oligomerních NK s jejich syntetickými analogy, lze předpokládat jen tvorbu povrchového komplexu Ag(+)- a Au(x+)-oligomer.



Obr. 24 A) SERS spektra Ag/tpy-2T-tpy NK filmu, B) RRS a SERS spektra Au/ tpy-2T-tpy NK filmu.



Obr. 25 A) SERS spektra Ag/tpy-3T-tpy NK filmu, B) RRS a SERS spektra Au/ tpy-3T-tpy NK filmu.

6. Závěr

Byly úspěšně připraveny 2D Ag- a Au-NK filmy s adsorbáty s koncovými terpyridylovými skupinami pomocí samouspořádání kovových NČ na mezifázi voda – dichlormetan a následnou depozicí na pevné substráty (sklo, pouhlikované síťky pro TEM).

Morfologická analýza TEM snímků ukázala zachování průměrné velikosti NČ (ca 25 nm pro Ag-NK filmy a 31 nm pro Au-NK filmy) a průměrné vzdálenosti nejbližších částic (ca 2 nm pro Ag- i Au-NK filmy) ve všech systémech nezávisle na použitém ligandu. Celková průměrná vzdálenost a rovněž i průměrná velikost zón vlivu se zvyšovala v pořadí: $tpy < T-tpy < tpy-2T-tpy < tpy-3T-tpy$, zatímco průměrná obsazenost plochy NČ se ve stejném pořadí snižovala: $tpy > T-tpy > tpy-2T-tpy > tpy-3T-tpy$. Tyto morfologické charakteristiky korelovaly s posunem maxima SPE pásu nanokompozitů ($tpy > T-tpy > tpy-2T-tpy > tpy-3T-tpy$). Z uvedených výsledků vyplývá, že o posunu maxim SPE pásů nerozhodují pouze změny v nejbližších mezičásticových vzdálenostech, ale daleko více rozhoduje rozsah delokalizace povrchového plasmonu v 2D uspořádání NČ. Čím menší jsou ostrůvky tvořené NČ v blízkém kontaktu (do ca 5 nm, „cut-off“ hodnoty), tím je menší posun maxima SPE křivek a naopak. Proto, v případě Ag-NK filmů byl pozorován největší posun maxima pro Ag/*tpy* NK, neboť v těsném kontaktu jsou prakticky všechny částice. Naopak, nejmenší posuny maxima SPE křivek byl pozorován pro Ag/*tpy-2T-tpy* a Ag/*tpy-3T-tpy* NK, u nichž ostrůvky nejbližších částic tvoří skupiny jednotek až max. několika málo desítek částic. Vyhodnocení pomocí Fourierovy transformace potvrdilo, že nejspřaždanější systémy byly Ag/*tpy* NK a Au/*T-tpy* NK. V případě Au/*tpy* NK docházelo při přípravě a depozici ke srůstání částic, což se nezávislými experimenty s jinými Au koloidy ukázalo jako systematická záležitost charakteristická pro Au koloidy a *tpy* ligand. Objasnění tohoto jevu bylo nad rámec této diplomové práce.

Studie připravených NK filmů pomocí SERS spektroskopie potvrdila existenci dvou typů povrchových komplexů v případě Ag/*tpy* NK filmů popsaných již dříve v literatuře [70]: Ag(+)-*tpy*, jenž se spektrálně shoduje se synteticky připraveným komplexem $[Ag(tpy)]^+$ a Ag(0)-*tpy* s přenosem náboje z kovu do protivazebného orbitalu ligandu, spektrálně shodným s $[Fe(tpy)_2]^{2+}$ komplexem, který má ve viditelné oblasti lokalizovaný MLCT pás (max. ca 550 nm). Nově byl popsán i povrchový komplex s MLCT přechodem, označený Au(0)-*tpy* i pro Au/*tpy* NK. Podobně jako u Ag/*tpy* NK se jedná o minoritní formu povrchového komplexu, neboť je možné jej detekovat jen v oblasti maxima CT přechodu (při excitaci 532 nm), zatímco v oblasti mimo resonanci (780 nm) detekovatelný není.

Povrchový komplex s CT přechodem byl rovněž identifikován na povrchu Ag NČ v Ag/*T-tpy* NK filmu. SERS spektrální profil tohoto povrchového komplexu označovaného Ag(0)-*T-tpy* se shodoval s RRS spektry synteticky připraveného komplexu $[Fe(T-tpy)_2]^{2+}$ při excitaci 532 nm a rovněž se SERS spektry hydrosolového systému tvořeného Ag NČ a $[Fe(T-tpy)_2]^{2+}$ komplexem. Druhá spektrální forma, označená Ag(+)-*T-tpy*, převažující ve spektrech Ag/*T-tpy* NK excitovaných při 780 nm, se shodovala se spektry synteticky připraveného $[Ag(T-tpy)]^+$ komplexu a se spektry hydrosolového systému Ag NČ-*T-tpy*, u kterého nebyly, na základě poznatků z předchozích prací, při přípravě splněny předpoklady pro tvorbu Ag(0)-*T-tpy* spektrální formy a jehož spektrální průběh se v souladu s těmito předpoklady nelišil při změnách excitačních vlnových délek v rozmezí 532-780 nm.

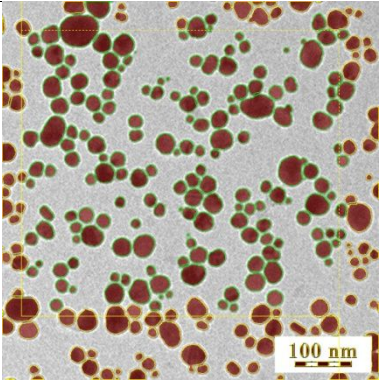
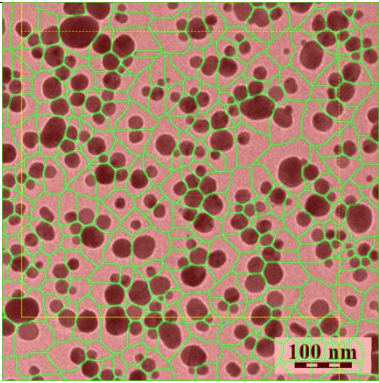
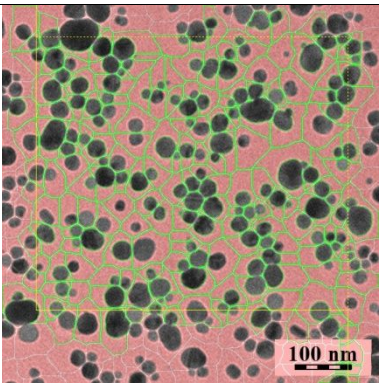
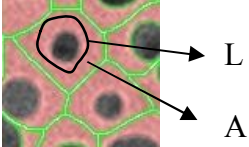
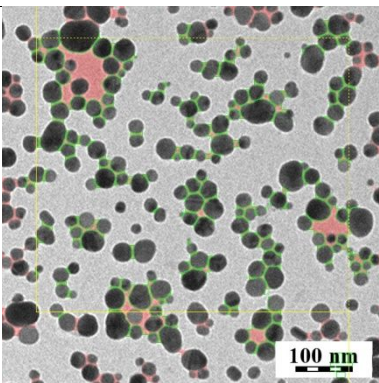
V případě koordinace *T-tpy* na povrch Au NČ v Au/*T-tpy* NK filmu byla získána SERS spektra, která se polohou i intenzitou pásů lišila od jejich stříbrných analogů a nevykazovala prakticky žádné spektrální změny se změnou excitační vlnové délky. Majoritní spektrální forma povrchového komplexu byla proto označena, v souladu s předchozí notací, Au(x+)-*T-*

tpy. Pouze při excitaci do krátkovlnné části MLCT pásu komplexu (maximum ca 570 nm, excitace 532 nm) byl pozorovatelný pás 1537 cm^{-1} totožný s nejintenzivnějším pásem komplexu $[\text{Fe}(\text{T-tpy})_2]^{2+}$ a spektrální formy Ag/T-*tpy* NK s MLCT přechodem (Ag(0)-T-*tpy*) při téže excitaci. Je proto možno předpokládat, že existuje i minoritní Au(0)-T-*tpy* forma povrchového komplexu s MLCT přechodem lokalizovaném téměř výhradně na protivazebné orbitály terpyridylové jednotky. Zároveň porovnání SERS spekter Au/T-*tpy* NK se spektry srovnávacích systémů prokázalo interakci thienylové skupiny s Au NČ povrchem ve všech studovaných Au NČ systémech T-*tpy*.

V NK filmech tvořených *tpy-2T-tpy* a *tpy-3T-tpy* oligomery se nepodařilo prokázat existenci povrchových komplexů CT přechodem. Podařilo se však dokázat, že k přípravě samouspořádaných NČ systémů je možno použít i samotné ligandy bez nutnosti použití dvoustupňového postupu, popsaného v úvodní kapitole 2.3. – nejprve funkcionalizace NČ ligandy a poté komplexace ionty přechodných kovů.

7. Přílohy

Příloha 1 – Obrazová analýza TEM snímků – Ag/tpy-3T-tpy NK film.

	<p>Separace částic – zjištění průměrné velikosti částic $\langle d_{N\check{C}} \rangle$</p>
	<p>Vymezení zón vlivu – získání průměrné hodnoty ekvivalentního průměru zón vlivu $\langle d_{ZI} \rangle$</p>
	<p>Získání průměrné mezičásticové vzdálenosti $\langle x \rangle$ z dvojnásobku parametru „width“. $width = \frac{A}{L}$, kde A je plocha částice a L je délka:</p> 
	<p>Rozdělení NČ do izolovaných ostrůvků – zjištění průměrné mezičásticové vzdálenosti NČ, které jsou „v těsné blízkosti“ $\langle x_{CSP} \rangle$, z parametru „width“</p>

Příloha 2 – Ukázka postupu výpočtu DFT křivek při vyhodnocení průměrných periodických vzdáleností pro sérii Ag-NK filmů.

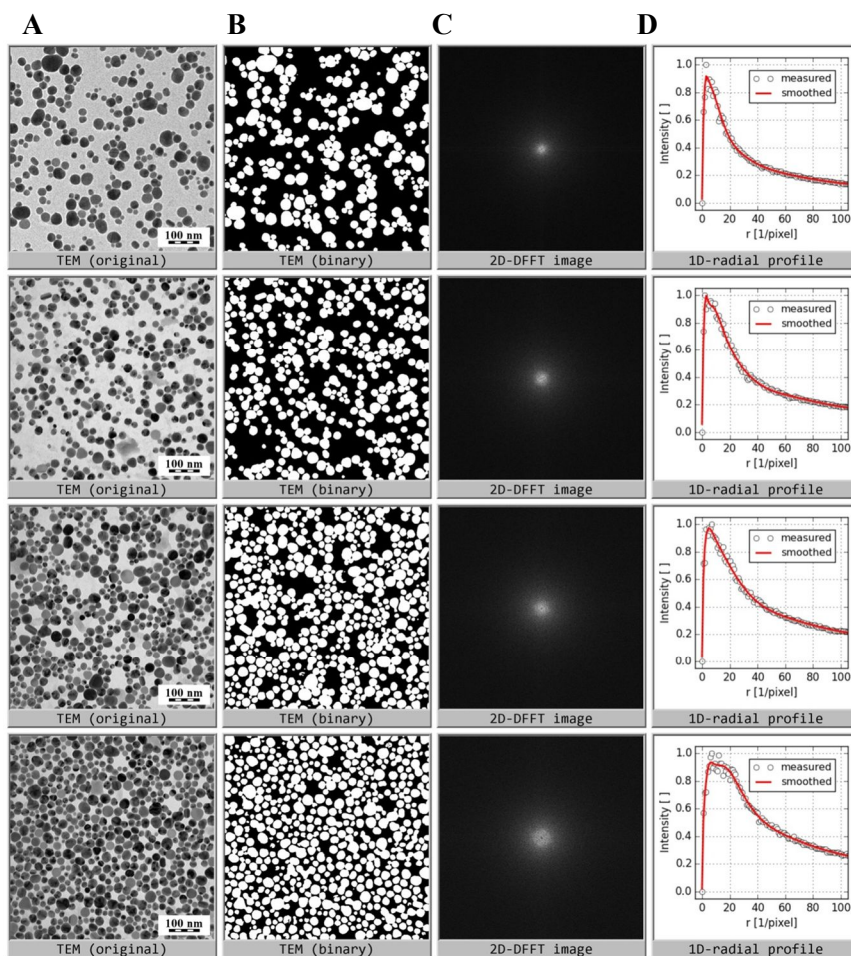
Postup vyhodnocení:

1/ Barevný obraz (sloupec A) je převeden na binární obraz (sloupec B).

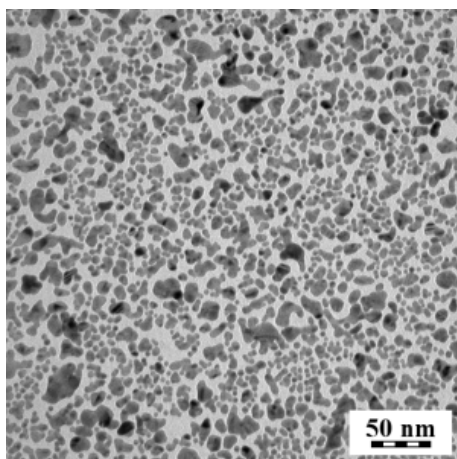
2/ Z binárního obrazu (sloupec B) vypočteme dvojrozměrnou DFT pomocí programu MDFT (ref. [64]; sloupec C).

3/ Přepočítáme 2D-DFT obrazu (sloupec C) na 1D radiální distribuci (sloupec D).

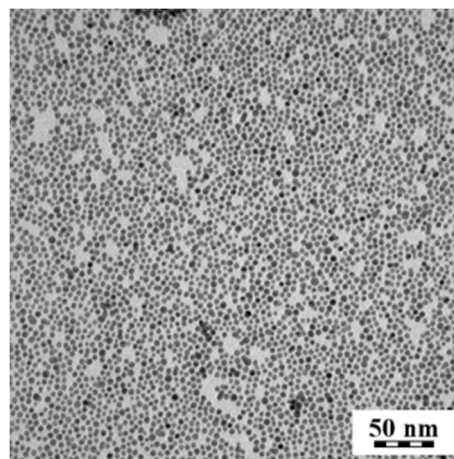
4/ Radiální 1D-DFT distribuce lze chápat jako distribuce periodických vzdáleností v připravených filmech; interpretace výsledků je přímo hlavním textu.



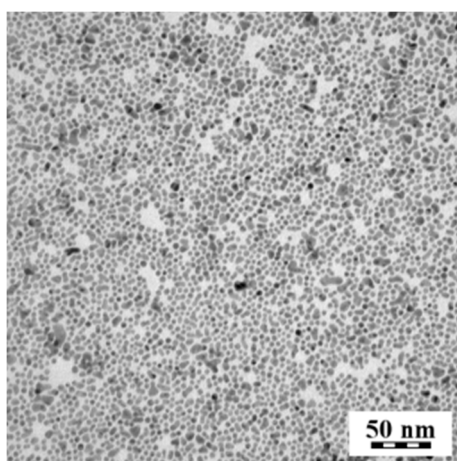
Příloha 3 – TEM snímky Au(BH) NK filmu:



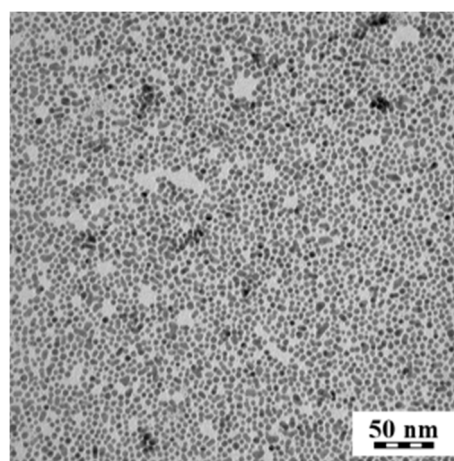
Au(BH) – tpy NK film



Au(BH) – T-tpy NK film



Au(BH) – tpy-2T-tpy NK film



Au(BH) – tpy-3T-tpy NK film

8. Reference

- [1] Mohd-Nasir, S.N.F.; Sulayman, M.Y.; Ahmad-Ludin, N.; Ibrahim, M.A.; Sopian, K.; Mat-Teridi, M.A. *International Journal of Photoenergy*. **2014**, *2014*, 1.
- [2] Havránek, M. *Aldebaran bulletin*, **2007**, *30*. http://www.aldebaran.cz/bulletin/2007_30_org.php (26.4.2016)
- [3] Kafafi, Z.H.; Martín-Palma, R.J.; Nogueira, A.F.; O'Carroll, D.M.; Pietron, J.J.; Samuel, I.D.W.; So, F.; Tansu, N.; Tsakalagos, L. *Journal of Photonics for Energy*, **2015**, *5*, 1.
- [4] O'Regan, B.; Graetzel, M. *Nature*. **1991**, *353*, 737.
- [5] Yu, Q.; Wang, Y.; Yi, Z.; Zu, N.; Zhang, M.; Wang, P. *ACS Nano*. **2010**, *4*(10), 6032.
- [6] Snaith, H.J. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*(1), 13.
- [7] Jimenez de Aberasturi, D.; Serrano-Montes, A.B.; Liz-Marzán, L.M. *Adv. Optical Mater.* **2015**, *3*, 602.
- [8] Chang, S.; Li, Q.; Xiao, X.; Wong, K.Y.; Chen, T. *Ener. Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9444.
- [9] Sheehan, S.W.; Noh, G.H.; Brudvig, W.; Cao, H.; Schmittenmaer, C.A. *J. Phys. Chem. C*. **2013**, *117*, 927.
- [10] Lim, S.P.; Pandikumar, A.; Huang, N.M.; Lim, H.N. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 38111.
- [11] Šedina, M. *Diplomová práce*, **2009**, Vysoké učení technické v Brně.
- [12] Paci, B.; Generosi, A.; Albertini, V.R.; Spyropoulos, G. D.; Stratakis, E.; Kymakis, E. *Nanoscale*. **2012**, *4*, 7452.
- [13] 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*, 959.
- [14] Fujii, S.; Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7635.
- [15] Lehn, J.-M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **2002**, *99*, 4763.
- [16] Lehn, J.-M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151.
- [17] Lehn, J.-M. *Science*, **2002**, *295*, 2400.
- [18] Lehn, J.-M. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 814.
- [19] Prusková, M. *Bakalářská práce*, **2013**, Univerzita Karlova v Praze.
- [20] Maeda, T.; Otsuka, H. Takahara, A. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 581.
- [21] Štenclová, P. *Diplomová práce*, **2001**, Univerzita Karlova v Praze.
- [22] Duprez, V.; Biancardo, M.; Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Macromolecules*. **2005**, *38*, 10436.
- [23] Fouquey, C.; Lehn, J.M.; Levelut, A.-M. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254.
- [24] Mikel, C.; Potvin, P. G. *Polyhedron*. **2002**, *21*, 49.
- [25] Wouters, D.; Schubert, U.S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2480.
- [26] Winter, A.; Hager, M.D.; Newkome, G.R.; Schubert, U.S. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5728
- [27] Schwarzacher, W. *Electrochem. Soc. Interface*. **2006**, *15*, 32.
- [28] Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89.
- [29] Bláhová, P.; Zedník, J.; Šloufová, I.; Vohlidal, J.; Svoboda, J. *Soft Materials*. **2014**, *12*, 214.
- [30] Harriman, A.; Ziessel, R. *Chem. Commun.* **1996**, 1707.
- [31] Winter, A.; Hoeppeener, S.; Newkome, G.R.; Schubert, U.S. *Adv. Matter.* **2011**, *23*, 3484.

- [32] Boal, A.K.; Ilhan, F.; DeRouchey, J.E.; Thurn-Albrecht, T.; Russell, T.P.; Rotello, V.M. *Nature*. **2000**, *404*, 746.
- [33] Wang, D.-Y.; Duan, H.-W.; Möhwald, H. *Soft Matter*. **2005**, *1*, 412.
- [34] Norsten, T.B.; Frankamp, B.L.; Rotello, V.M. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1345.
- [35] Shenhar, R.; Jeoung, E.; Srivastava, S.; Norsten, T.B.; Rotello, V.M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2206.
- [36] Zehner, R.W.; Sita, L.R. *Langmuir*. **1999**, *15*, 6139.
- [37] Zehner, R.W.; Lopes, W.A.; Morkved, T.L.; Jaeger, H.; Sita, L.R. *Langmuir*. **1998**, *14*, 241.
- [38] Majouga, A.G.; Romashkina, R.B.; Kashaev, A.S.; Rahimov, R.D.; Beloglazkina, E.K.; Zyk, N.V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2010**, *46*, 1076.
- [39] Dong, T.-Y.; Hunag, C.-L.; Chen, C.-P.; Lin, M.-C. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5147.
- [40] Ito, M.; Tsukatani, T.; Fujihara, H. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 960.
- [41] Zhang, X.-J.; Li, D.; Zhou, X.-P. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 706.
- [42] Kokošková, M. *Diplomová práce*, **2011**, Univerzita Karlova v Praze.
- [43] Matějka, P.; Vlčková, B.; Bednářová, L.; Maloň, P. *Natural Products Analysis: Instrumentation, Methods and Applications*, Havlíček, V.; Spížek, J., Eds., John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2014.
- [44] Jeanmaire, D.L.; van Duyne, R. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84*, 1.
- [45] Albrecht, M.G.; Creighton, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5215.
- [46] Čermáková, K.; Vlčková, B.; Fořt, V.; Lednický, F. *J. Mol. Struct.* **1995**, *349*, 129.
- [47] Lang, D. *Bakalářská práce*, **2014**, Univerzita Palackého v Olomouci.
- [48] Moskovits, M. *J. Chem. Phys.* **1978**, *6*, 401.
- [49] Creighton, J.A.; Chang, R.K.; Furtak, T.E. *Metal Colloids in Surface enhanced Raman Scattering*, Eds., Plenum Press, New York, 1982.
- [50] Fojtik, A.; Henglein, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 252.
- [51] Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, UK, 2006.
- [52] Schlucker, S. Ed. *Surface Enhanced Raman Spectroscopy. Analytical, Biophysical and Life Science Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2011.
- [53] Šloufová, I.; Šišková, K.; Vlčková, B.; Štěpánek, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2233.
- [54] Šloufová, I.; Procházka, M.; Vlčková, B. *J. Raman Spectrosc.* **2015**, *46*, 39.
- [55] Vitvarová, T.; Zedník, J.; Bláha, M.; Vohlídal, J.; Svoboda, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3866.
- [56] Encinas, S.; Flamigni, L.; Barigelletti, F.; Constable, E.C.; Housecroft, C.E.; Schofield, E.R.; Figgemeier, E.; Fenske, D.; Neuburger, M.; Vos, J.G.; Zehnder, M. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 137.
- [57] Svoboda, J.; Štenclová, P.; Uhlík, F.; Zedník, J.; Vohlídal, J. *Tetrahedron*. **2011**, *67*, 75.
- [58] Ahern, A.A.; Garrell, R.L. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2813.
- [59] Vlčková, B.; Matějka, P.; Šimonová, J.; Čermáková, K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9717.
- [60] Srnová-Šloufová, I.; Vlčková, B.; Bastl, Z.; Hasslet, T.L.; *Langmuir*. **2004**, *20*, 3407.
- [61] Leopold, N.; Lendl, B.A. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 5273.
- [62] Larmour, I.A.; Faulds, K.; Graham, D. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 202.

- [63] Šloufová-Srnová, I.; Vlčková, B. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 121.
- [64] Lee, P.C.; Meisel, D. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3391
- [65] Solečká-Čermáková, K.; Vlčková, B.; Lednický, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4954.
- [66] Srnová, I.; Vlčková, B.; Němec, I.; Šlouf, M.; Štěpánek, J. *J. Mol. Struct.* **1999**, *483*, 213.
- [67] NIS Elements software: <http://www.nis-elements.cz/> (26.4.2016)
- [68] Šlouf, M.; Synkova, H.; Baldrian, J.; Marek, A.; Kovarova, J.; Schmidt, P.; Dorschner, H.; Stephan, M.; Gohs, U. *Appl Biomater.* **2008**, *85B*, 240.
- [69] Gong, Y.; Zhou, Y.; He, L.; Xie, B.; Song, F.; Han, M.; Wang, G. *Eur. Phys. J. D.* **2013**, *67*, 87.
- [70] Šloufová, I.; Procházka, M.; Vlčková, B. *J. Raman Spectrosc.* **2015**, *46*, 39.
- [71] Šloufová, I.; Vlčková, B.; Procházka, M.; Svoboda, J.; Vohlídal, J. *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 338.
- [72] Srnová-Šloufová, I.; Vlčková, B.; Snoeck, T.L.; Stufkens, D.J.; Matějka, P. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3551.
- [73] The Cambridge Structural Database: Groom, C.R.; Bruno, I.J.; Lightfoot M.P.; Ward, S.C. *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171.
- [74] The Cambridge Structural Database: Allen, F.H. *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380.
- [75] Assumpcao, A.M.C.; Bonacin, J.A.; Toma, S.H.; Zamarion, V.M.; Toma, H.E. *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 918.
- [76] Štenclová-Bláhová, P.; Svoboda, J.; Šloufová, I.; Vohlídal, J. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13743.
- [77] Dollish, F.R.; Fateley, W.G.; Bentley, F.F., *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, Wiley, 1974.
- [78] Bláhová, P.; Zedník, J.; Šloufová, I.; Vohlídal, J.; Svoboda, J. *Soft Mater.* **2014**, *12*, 214.

Seznam zkratek

2D	dvoudimenzionální, dvourozměrný
3D	trojdimenzionální, trojrozměrný
CDC	konstituční dynamická chemie
CDPL	konstituční dynamická polymerní knihovna
CIGS	solární články ze směsného selenidu mědi, india a gallia
CT	<i>charge transfer</i> – přenos náboje
DCM	dichlormethan
DFT	diskrétní Fourierova transformace
DSSC	dye sensitized solar cell – „barvivové solární články“
EM	elektromagnetický mechanismus SERSu
LED	<i>Light-Emitting Diode</i>
MEMS	mikro-elektro-mechanické systémy
MLCT	<i>metal-to-ligand charge transfer</i> – přenos náboje z kovu do ligandu
NČ	nanočástice
NK filmy	nanokompozitní filmy
PCM	mikroskopie s fázovým kontrastem
PEC	elektrochemické články
QD	<i>quantum dots</i> – kvantové tečky
RS	Ramanův rozptyl
RRS	rezonanční Ramanův rozptyl
SERS	povrchem zesílený Ramanův rozptyl
SERRS	povrchem zesílený rezonanční Ramanův rozptyl
SPE	<i>surface-plasmon extinction</i> – povrchová-plasmonová extinkce
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
tpy	2,2':6',2''-terpyridin
T-tpy	4'-(thiofen-2-yl)terpyridin
tpy-2T-tpy	α,ω -bis(tpy)-2,2'-bithiofen
tpy-3T-tpy	α,ω -bis(tpy)2,2':5',2''-terthiofen