

## 1. Úvod

Plasmonické nanočástice ušlechtilých kovů jsou předmětem zájmu především pro své unikátní optické a elektrické vlastnosti<sup>1, 2</sup>, které jsou závislé na velikosti a tvaru částic, na jejich vzájemném uspořádání a vzájemných interakcích v jejich souborech<sup>3-5</sup>. Jediněčné optické vlastnosti plasmonických kovových nanočástic jsou výsledkem povrchových kolektivních oscilací volných elektronů. Tento elektrodynamický jev se nazývá povrchový plasmon. Při excitaci povrchových plasmonů světlem s rezonanční vlnovou délkou dochází k výraznému zesílení intenzity elektromagnetického pole v blízkosti nanočástice. Na lokálním zesílení elektromagnetického pole jsou založeny tzv. povrchem zesílené optické procesy. Vědecký a aplikační obor zabývající se optickými vlastnostmi kovových nanočástic a povrchem zesílenými optickými jevy je označován jako plasmonika<sup>5</sup>. Plasmonické nanočástice nacházejí využití v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii<sup>6</sup>, katalýze<sup>7</sup>, mikroelektronice a také jsou využívány jako biologické sondy pro diagnostické účely<sup>8</sup>. Velikost nanočástic umožňuje kontrolovat fyzikální a chemické vlastnosti hybridních systémů, ve kterých jsou nanočástice kombinovány s molekulami; lze tak řídit např. jejich katalytickou aktivitu, vodivost, luminescenci nebo fotoisomerizaci adsorbátu. Jednou z metod přípravy definovaných souborů kovových nanočástic je laserová ablace<sup>9</sup> a fragmentace<sup>10, 11</sup>. Cílem je většinou příprava souboru částic takových velikostí, které poskytují vysoké lokální zesílení elektromagnetického pole ve svých funkčních souborech, např. dimerech.

Plasmonické nanočástice jsou díky svým jedinečným optickým a elektrickým vlastnostem vhodnými komponentami pro začlenění do kompozitů s  $\pi$ -konjugovanými polymery<sup>12, 13</sup>. Lze očekávat, že v těchto kompozitech budou delokalizované  $\pi$ -elektronové stavy polymeru interagovat s lokalizovanými povrchovými plasmony nanočástic. Dále se předpokládá se, že  $\pi$ - $\pi^*$  excitované stavy konjugovaného polymeru budou ovlivněny interakcí s plasmonickými kovovými nanočásticemi a rovněž optické vlastnosti nanočástic budou ovlivněny přítomností polymeru. Morfologie kovových nanočástic v nanokompozitech přitom hraje klíčovou roli v porozumění a objasnění těchto jevů, které jsou v současnosti předmětem mnoha studií. Začlenění těchto nanočástic do systémů s  $\pi$ -konjugovanými polymery vede k novým nebo zlepšeným optickým a elektrickým vlastnostem kompozitních materiálů, např. zvýšení vodivosti<sup>14, 15</sup> nebo zesílení<sup>16</sup> či naopak zhašení<sup>17</sup> fluorescence polymeru v blízkosti povrchu nanočástic. Těchto nanokompozitních materiálů může být využito v optoelektronických zařízeních jako jsou solární články, diody, senzory, elektronické paměti apod.

Nanokompozity  $\pi$ -konjugovaných materiálů a kovových nanočástic byly připraveny z různých kovů (Au, Ag, Cu, Pt) a různých typů konjugovaných polymerů, oligomerů a jednoduchých molekulárních linkerů<sup>12, 13, 18</sup>. Vliv vzájemné interakce  $\pi$ -elektronového konjugovaného systému organických materiálů a oscilujících elektronů kovové nanočástice na optické a elektrické vlastnosti těchto kompozitů byl studován v několika pracích<sup>19,22</sup>. Jako příklad může být zmíněna studie Wessels et al.<sup>19</sup>. V této studii byly vyšetřovány optické a elektrické vlastnosti kompozitních filmů skládajících se z Au nanočástic a krátkých  $\pi$ -konjugovaných molekulárních linkerů. V případě bis-dithiokarbamátů, použitého jako linkeru spojujícího Au nanočástice, extinkční pás charakteristický pro izolované Au nanočástice vymizel a byla pozorována širokopásmová optická absorpce typická pro objemový kov. Tato absorpce byla vysvětlena překryvem molekulových orbitalů linkeru s povrchovými plasmony nanočástic, který vede ke vzniku rezonančního stavu. Elektrická vodivost tohoto filmu byla o řád větší než v případě filmu, ve kterém byl použit nekongugovaný linker stejného typu. Autoři navrhli, že přenos elektronu je nerezonanční tunelovací proces podél nekongugovaných částí linkeru a rezonanční tunelovací proces v konjugovaných částech linkeru. Některé fotofyzikální procesy jako například zesílení Ramanova rozptylu<sup>23, 24</sup> nebo zesílení/zhašení fluorescence<sup>16, 25, 26</sup> v těchto kompozitních materiálech jsou v současnosti intenzivně zkoumány a získané výsledky jsou srovnávány se systémy, ve kterých byly použity nekongugované materiály stejného typu. Byly již publikovány také první možné aplikace těchto kompozitů<sup>12</sup>.