



PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

KATEDRA  
EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

## Diplomová práce

**Vrstvy částic  $\text{TiO}_2$  v interakci s vybranými  
látkami studované pomocí spektroskopie  
Ramanova rozptylu**

Autor	Bc. Zdeňka Cafourková
Vedoucí práce	RNDr. Karolína Machalová Šišková, Ph.D.
Studijní obor	Nanotechnologie
Forma studia	Prezenční
Rok	2014

Jméno a příjmení autora	Bc. Zdeňka Cafourková
Název práce	Vrstvy částic TiO <sub>2</sub> v interakci s vybranými látkami studované pomocí spektroskopie Ramanova rozptylu
Typ práce	Diplomová práce
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	RNDr. Karolína Machalová Šišková, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2014
Počet stran	97
Počet příloh	1
Jazyk	český
Abstrakt	Cílem diplomové práce bylo prozkoumat možnosti interakce mezi různě dopovanými TiO <sub>2</sub> vrstvami a vybranými porfyriny pomocí spektroskopie Ramanova rozptylu. Konkrétně se jednalo o dva synteticky vyrobené porfyriny TCPP a THPP. Experimenty byly provedeny pro dvě koncentrace porfyrinů a spektra byla měřena při použití excitační vlnové délky laseru 532 nm. Vyzkoušeny byly dvě techniky deponování porfyrinu na TiO <sub>2</sub> vrstvy: namáčení a nakápnutí. V případě dopované vrstvy TiO <sub>2</sub> sírou a porfyrinu THPP se nám podařilo zachytit interakci mezi porfyrinem a povrchem vrstvy S-TiO <sub>2</sub> , ke které nejpravděpodobněji dochází prostřednictvím –OH skupin.
Klíčová slova	Ramanova spektroskopie, oxid titaničitý, porfyrin, THPP, TCPP

Author's first name and surname	Bc. Zdeňka Cafourková
Title	Layers of TiO <sub>2</sub> particles interacting with selected substances studied by Raman spectroscopy
Type of thesis	Master Thesis
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	RNDr. Karolína Machalová Šišková, Ph.D.
Year of presentation	2014
Number of pages	97
Number of appendices	1
Language	czech
Abstract	This Master Thesis aimed to investigate the possibilities of interactions among differently doped TiO <sub>2</sub> layers and selected porphyrins by means of Raman scattering spectroscopy. Particularly, two synthetically prepared porphyrins, TCPP and THPP, were involved in this Thesis. The experiments were performed using two concentrations of the porphyrins and the spectra were measured by using laser excitation wavelength of 532 nm. Two techniques of porphyrins deposition on TiO <sub>2</sub> layers were tried: dip-coating and drop-casting. In the case of sulphur-doped TiO <sub>2</sub> layer and THPP, the interaction seems to be most probably realized via –OH groups.
Keywords	Raman spectroscopy, titanium dioxide, porphyrine, THPP, TCPP

*Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením RNDr. Karolíny Machalové Šiškové, Ph.D., a že jsem použila zdroje, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.*

*Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry experimentální fyziky, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci*

V Olomouci dne .....

.....  
podpis

*Chtěla bych poděkovat své vedoucí diplomové práce RNDr. Karolíně Machalové Šiškové, Ph.D. za odborné vedení, za pomoc, cenné rady při zpracování této práce a hlavně čas, který mi během psaní této práce věnovala. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Arianě Fargašové a RNDr. Václavu Rancovi, Ph.D. za pomoc během měření experimentální části.*

*V neposlední řadě velice děkuji své rodině a svému příteli, kteří mě během studia podporovali a byli mi velkou oporou*

# Obsah

Úvod .....	8
<b>1. Teoretická část.....</b>	<b>10</b>
1.1 Ramanova spektroskopie.....	10
1.1.1 Historie spektroskopie Ramanova rozptylu.....	10
1.1.2 Princip Ramanovy spektroskopie a porovnání s IČ absorbní spektroskopií, interpretace spekter .....	11
1.1.2.1 Rezonanční Ramanova spektroskopie ( RRS ).....	16
1.1.2.2 Ramanova mikro-spektroskopie .....	17
1.1.2.3 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie .....	18
1.1.2.3.1 Elektromagnetický mechanismus .....	18
1.1.2.3.2 Chemický mechanismus/mechanismus molekulárních rezonancí..	20
1.1.2.4 Instrumentace pro Ramanovu spektroskopii .....	21
1.1.2.4.1 Experimentální uspořádání pro RS.....	23
1.2 Oxid titaničitý .....	24
1.2.1 Druhy a krystalová struktura oxidu titaničitého.....	25
1.2.2 Využití oxidu titaničitého .....	27
1.2.2.1 Vytvoření tenkých vrstev TiO <sub>2</sub> .....	28
1.2.2.2 TiO <sub>2</sub> jako fotokatalyzátor .....	29
1.2.2.3 Ekologické nanotechnologie využívající oxid titaničitý .....	31
1.3 Porfyriny.....	33
1.3.1 Struktura a názvosloví porfyrinů .....	33
1.3.2 Využití porfyrinů .....	35
1.3.2.1 Přírodní porfyriny .....	35
1.3.2.2 Syntetické porfyriny.....	35
1.3.2.2.1 Medicínské uplatnění porfyrinů.....	35
1.3.2.2.2 Organické materiály pro fotovoltaické aplikace .....	36
1.3.3 Rezonanční Ramanova spektra porfyrinů .....	39
<b>2. Experimentální část .....</b>	<b>43</b>
2.1 Chemikálie .....	43
2.2 Experimentální vybavení a podmínky měření .....	43
2.3 Pracovní postupy .....	43
2.3.1 Měření spekter různě dopovaných vrstev TiO <sub>2</sub> .....	43
2.3.2 Měření spekter porfyrinů na mikroskopickém sklíčku.....	44
2.3.3 Měření spekter porfyrinů v interakci s různě dopovanými vrstvami TiO <sub>2</sub> .....	45
<b>3. Diskuze a výsledky .....</b>	<b>46</b>
3.1 Měření spekter různě dopovaných vrstev TiO <sub>2</sub> .....	46
3.2 Měření spekter porfyrinů na mikroskopickém sklíčku.....	48
3.3 Měření spekter porfyrinů v interakci s různě dopovanými vrstvami TiO <sub>2</sub> .....	52
3.3.1 TCPP .....	52
3.3.1.1 Technika namáčení .....	52
3.3.1.2 Technika nakápnutí .....	57
3.3.2 THPP .....	61
3.3.2.1 Technika namáčení .....	61
3.3.2.2 Technika nakápnutí .....	66

3.3.2.3	Hlubkové profilování.....	73
3.3.2.3.1	Pure TiO <sub>2</sub> .....	73
3.3.2.3.2	S-TiO <sub>2</sub> .....	77
<b>Závěr</b>	.....	<b>81</b>
<b>Summary</b>	.....	<b>83</b>
<b>Seznam použitých zdrojů</b>	.....	<b>85</b>
<b>Seznam použitých symbolů a zkratk</b>	.....	<b>90</b>
<b>Příloha 1. Grafy</b>	.....	<b>91</b>

# Úvod

Titan je jedním z nejrozšířenějších kovů zemské kůry. Mezi jeho nejpřednější vlastnosti patří stabilita. Nejrozšířenější sloučeninou titanu jsou jeho oxidy, zejména oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ), který se v přírodě může vyskytovat ve třech modifikacích, a to: anatas, rutil nebo brookit.

Ramanova spektroskopie patří mezi analytické metody a je již známa z třicátých let minulého století, ale velkého rozmachu se dočkala až s vývojem moderních technologií jako jsou laserové zdroje, CCD detektory a nanotechnologie. K moderním metodám Ramanovy spektroskopie patří i využití nanočástic. Pomocí Ramanovy spektroskopie mohou být identifikovány anorganické i organické látky, a to na základě vibračních spekter, které jsou pro každou látku charakteristické.

Porfyriny se v hojném množství vyskytují v přírodě v podobě různých barviv, např. chlorofyl. Samozřejmě lze docílit jejich výroby i průmyslově. Přirozeně se vyskytující porfyriny patří mezi přírodní pigmenty, které dokáží absorbovat viditelné světlo. Obdobného jevu může být využito v případě syntetických porfyrinů (zkoumaných v rámci této diplomové práce) v oblasti materiálových věd, např. v solárních článcích nebo v různých senzorech nebo (nano)přístrojích pro čištění vody. Pro jejich jakékoliv aplikace je však důležité znát jejich interakci s povrchem či vrstvou, na kterou jsou deponovány. V posledních letech zájem o porfyriny obrovsky vzrostl. Tato skutečnost je dána jednak faktem, že porfyriny mají široký aplikační potenciál, a jednak skutečností, že jako průmyslově vyrobená látka mohou negativně působit na životní prostředí.

Tato diplomová práce se věnuje zkoumání vlivu dopování  $\text{TiO}_2$  vrstev při interakci s vybranými porfyriny pomocí spektroskopie Ramanova rozptylu. Záměrně byly vybrány dva porfyriny s odlišnou funkční skupinou na substituentech porfyrinového makrocyklu (hydroxylovou - THPP a karboxylovou - TCPP). Vliv dopace byl zkoumán na čtyřech vrstvách, a to: čistá  $\text{TiO}_2$ , sírou dopované  $\text{TiO}_2$  (S- $\text{TiO}_2$ ), dusíkem a fluorem dopované  $\text{TiO}_2$  (NF- $\text{TiO}_2$ ), směsná vrstva NF- $\text{TiO}_2$  a nanočástic Evonik Aeroxide (NF-p25- $\text{TiO}_2$ ). Součástí diplomové práce je i zkoumání vlivu techniky



nanášení daného porfyriu na určitou vrstvu (namáčení vs. nakápnutí). Experimenty byly prováděny pro dvě různé koncentrace ( $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \times 10^{-4}$  M porfyriu v zásobním roztoku).

# 1. Teoretická část

## 1.1 Ramanova spektroskopie

### 1.1.1 Historie spektroskopie Ramanova rozptylu

K největšímu rozvoji Ramanovy spektroskopie (RS) došlo v první čtvrtině 20. století. V tomto období byl teoreticky předpovězen rozptyl monochromatického záření se změnami frekvence rakouským kvantovým fyzikem Adolfem Smekalem. Rozptyl byl zkoumán i několika jinými významnými vědci jako např. Rayleigh nebo Einstein. Nikomu se však nepovedlo zaznamenat a popsat změny frekvencí záření. U X-paprsků se to povedlo Comptonovi.<sup>1</sup>

Jako první popsal neelastický rozptyl Chandrasekhara Venkata Raman a jeho spolupracovník Krishnan v Kalkatě roku 1928. Raman a Kishnan ve svých prvotních pokusech používali filtrované sluneční záření a podařilo se jim detekovat Ramanovy linie pro cca 60 kapalin a plynů. Vizually pozorovali rozptýlené světlo a používali barevné filtry, aby dosáhli vyšší optické citlivosti. První opravdové spektrum se Stokesovými i anti-Stokesovými liniemi bylo fotograficky zaznamenáno za použití 435,83 nm Hg excitace, které bylo publikováno v roce 1929. Téměř ve stejnou dobu byl tento jev popsán i vědci z Moskvy, jednalo se o pány Landsberga a Mandelstama. Nobelovu cenu obdržel Ch. V. Raman v roce 1930 a obor spektroskopie byl pojmenován po něm.<sup>1</sup>

Získávání Ramanových spekter fotograficky bylo omezeno tím, že zaznamenání jednoho spektra trvalo několik hodin. Velké úsilí bylo vynaloženo od třicátých let pro zlepšení zdroje záření. Nejprve se začaly využívat rtuťové lampy s monochromatickými filtry, později rtuťové obloukové lampy, ale k největšímu rozvoji v RS došlo až v době zavedení laseru okolo roku 1960. Obrovská výhoda použití laseru spočívala v soustředění paprsku na malý vzorek, tudíž se zlepšila kvalita spektra, a tím pádem bylo umožněno měření mikrogramových vzorků. Byl odstraněn problém s přirozeně rozptýleným světlem, a tím se zlepšil i detekční limit. Takto bylo možné studovat vibrace u nízkých frekvencí a samozřejmě byl odstraněn problém s fluorescencí

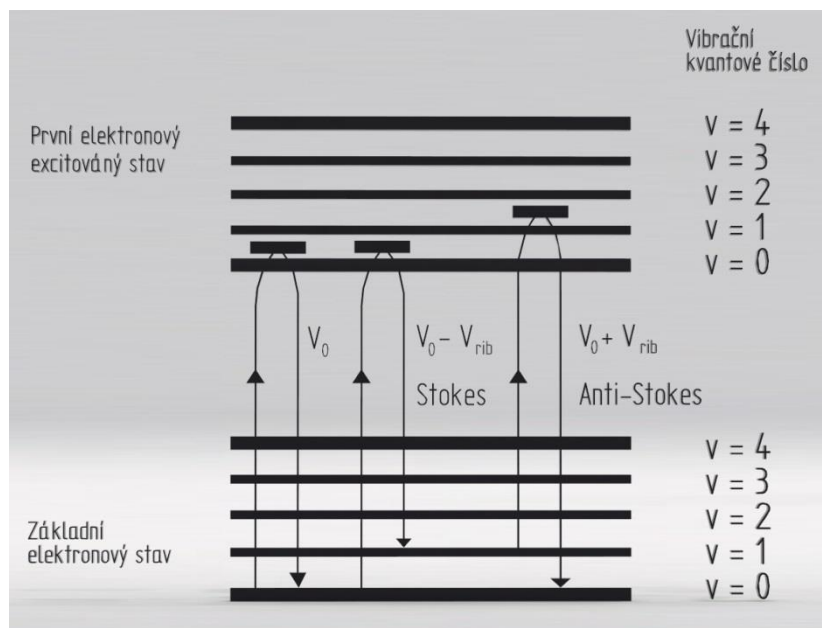
některých látek, protože fluorescence je v Ramanových spektrech nežádoucím faktorem.<sup>1</sup>

Od cca 1970 se používají argonové lasery pro excitaci linií 488 nm a 514.5 nm. Kryptonové, He-Ne, kadmiové a rubínové lasery se používají také. Od zavedení Fourierovy transformace v Ramanově spektroskopii v r. 1986 se rovněž používá Nd:YAG laser s linií 1064 nm.<sup>1,2</sup>

Od třicátých let 20. století samozřejmě došlo i ke změnám v oblasti detekce. V počátcích RS dominovala detekce na fotografickou desku. Od padesátých do osmdesátých let se hojně využívaly fotonásobiče. Od osmdesátých let do současnosti se využívají fotodiodová pole a podobná zařízení (CCD).<sup>2</sup>

### **1.1.2 Princip Ramanovy spektroskopie (RS) a porovnání s IČ absorpční spektroskopii, interpretace spekter**

Ramanova spektroskopie patří do skupiny metod optických spektroskopií a také RS řadíme do skupin metod analytické chemie. Tato metoda je založena na detekci Ramanova jevu neboli Ramanova rozptylu. Ramanův rozptyl je jev, který vzniká při interakci mezi fotony dopadajícího světla s vibračními a rotačními stavy atomů a molekul. Rozptýlené světlo má jinou vlnovou délku, tudíž energii, než záření dopadající. Při této metodě dochází k neelastickému rozptylu. Fotony laserového paprsku reagují s elektrony různými způsoby (viz obr. 1).<sup>1</sup>



**Obr. 1** Schéma elektronových energetických hladin

Pokud molekula emituje záření s nezměněnou frekvencí  $\nu_0$ , jedná se o Rayleighův rozptyl (elastický rozptyl). Záření s frekvencemi  $(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$  a  $(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$  souhrnně nazýváme Ramanův rozptyl. Nižší frekvence  $(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$  odpovídá Stokesovu rozptylu, zatímco vyšší frekvence  $(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$  odpovídá anti-Stokesovu rozptylu. Pokud je daný vibrační mód aktivní v Ramanově spektru, bude pro něj principiálně možné pozorovat dvě linie, a to symetricky rozložené linie kolem Rayleighova rozptylu – ve Stokesově oblasti ( $\nu_R = \nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ ) a v anti-Stokesově oblasti ( $\nu_R = \nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ ). V řadě praktických případů jsou však měřena spektra pouze v oblasti Stokesova rozptylu, a to s ohledem na nutnost odfiltrovat Rayleighův rozptyl, jehož intenzita je zhruba  $10^5$ - $10^{12}$ krát vyšší než intenzita běžných Ramanových linií.<sup>3,4</sup>

RS se velmi často používá k (a) identifikaci látek; (b) při určování složení vzorku a jeho struktury; (c) analýze pevných látek (krystalické, amorfní, kovy, polovodiče atd.); (d) kapalin (roztoky vodné i nevodné); (e) analýze povrchů (sorbenty, elektrody, senzory) a v neposlední řadě se používá i k (f) analýze biologických systémů (od biomolekul až po organismy).<sup>4,5</sup>

Jádrém Ramanova rozptylu je zářivý dvoufotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly, jejíž energie se označují jako  $E_1$  a  $E_2$ . Ramanův rozptyl je vyvolán interakcí fotonu dopadajícího záření o frekvenci:

$$V_0 = \frac{E_2 - E_1}{h}, \quad (1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta a  $E_1$  a  $E_2$  jsou energie příslušných vibračních stavů.

a současně je daný jev doprovázen vyzářením fotonu rozptýleného záření o frekvenci  $\nu_R$  (viz obr. 1). Tento rozptylový efekt si lze zjednodušeně představit jako současnou absorpci fotonu budícího záření molekulou, kdy molekula přechází na virtuální energetickou hladinu a emisí sekundárního fotonu, za splnění podmínky zachování energie. Díky poloze virtuální energetické hladiny vůči vlastnímu stavu molekuly (normální a rezonanční Ramanův jev) lze docílit několika možností tohoto přechodu.<sup>4</sup>

Ramanův jev lze popsat pomocí klasického přístupu i pomocí kvantové teorie. Z hlediska klasického při RS dochází k indukci dipolového momentu.<sup>4</sup> Ramanův jev může nastat pouze v případě, že polarizovatelnost molekuly je v průběhu rozptylu proměnná. Vnější elektrické pole  $E$  excitačního zdroje indukuje v molekule dipolový moment  $P$ :

$$P = \alpha E, \quad (2)$$

kde  $\alpha$  je polarizovatelnost molekuly. Tento koeficient vyjadřuje, jak lehce může být elektronový mrak molekuly zdeformován vlivem vnějšího elektromagnetického pole. Jeho hodnota závisí na vzdálenosti valenčních elektronů od jádra a na delokalizaci elektronů. Jednotkou polarizovatelnosti je  $\text{Cm}^2\text{V}^{-1}$ . Pokud by byla polarizovatelnost během vibračního pohybu nulová, došlo by k Rayleighovu rozptylu (byl by to jediný nenulový člen). Rovnice (2) se tak označuje jako základní výběrové pravidlo pro Ramanovu spektroskopii.<sup>2,5</sup>

Ramanově spektroskopii je velice blízká infračervená spektroskopie. Infračervená spektroskopie je založena na absorpci záření při průchodu analyzovaným vzorkem. Během absorpce dochází ke změnám vibračních energetických stavů. Výběrové pravidlo pro infračervenou spektroskopii je změna dipolového momentu molekuly. Na základě jednotlivých absorpčních pásů je možno identifikovat různé funkční organické skupiny.<sup>3</sup>

Společným znakem Ramanovy spektroskopie a infračervené spektroskopie je fakt, že obě poskytují informace o vibračních pohybech polynomických částic.

Frekvence normálních vibračních modů závisí na základních parametrech popisujících strukturu molekuly (hmotnost zúčastněných atomů, síla vazeb mezi zúčastněnými atomy). Vibrační frekvence molekul je závislá na druhu spektroskopie, kterou zobrazujeme (Ramanovou nebo infračervenou spektroskopií).<sup>4</sup>

Intenzita Ramanových spekter je velmi slabá, proto k získání informace o vibračních stavech molekul se často spíše využívá infračervená spektroskopie (IR). V IR spektroskopii jsou ovšem velikou nevýhodou vibrační pásy vzdušné vlhkosti a vody. Proto se v případech vodných roztoků přistupuje raději k měření RS. Původ intenzity spekter je pro každou ze spektroskopií odlišný. U Ramana je intenzita spektra úměrná druhé mocnině změně polarizovatelnosti během vibračního pohybu. V infračervené oblasti je intenzita spektra úměrná druhé mocnině změně dipólového momentu.<sup>6</sup>

Jednotlivé pásy přiřazujeme vibračním modům tak, že v tabulkách najdeme charakteristické vibrační frekvence funkčních skupin, které obsahují pro danou funkční skupinu společný údaj o poloze pásu (vlnočtu) a odděleně údaje o intenzitě pásu v infračerveném a Ramanově spektru. V infračerveném spektru jsou intenzivnější vibrace polárních skupin (např. -OH, -C=O, -NO<sub>2</sub>). Zatímco v Ramanově spektru jsou intenzivnější pásy pro symetrické vibrace ve fázi a vícenásobné symetrické vazby (-C≡C-, -C=C-, -N=N-).<sup>4,6</sup>

Vzhled spekter je silně ovlivněn symetrií molekul. Molekuly s nízkou symetrií jsou pozorovatelné v obou typech spektroskopií, ale s odlišnou intenzitou. Pro molekuly s vysokou symetrií a mající střed symetrie jsou spektra Ramana i infračervená doplňkovými, tzn. vibrační pásy patrné v Ramanově spektru jsou zakázány v infračerveném spektru a naopak. Například symetricky substituovaná trojná vazba se obvykle projevuje velmi silným pásem valenční vibrace C≡C v oblasti cca 2260 až 2160 cm<sup>-1</sup>. Je tak možné ji jednoznačně odlišit od nesymetricky substituované C≡C vazby (cca 2180 až 2100 cm<sup>-1</sup>), případně lze identifikovat více trojných vazeb v jedné molekule.<sup>4,6</sup>

Z hlediska kvalitativní informace je možné srovnávat měřená spektra čistých látek s knihovny spekter, a tak provádět identifikaci látek. Různě rozsáhlé databáze spekter (až desítky tisíc spekter) jsou dostupné i komerčně, avšak často je vhodné vytvářet jednoúčelové knihovny spekter tím, že zpracujeme vlastní naměřená data.

Mnohem pracnější a časově výrazně náročnější než samotné měření spekter je mnohdy následné zpracování a vyhodnocování naměřených dat.<sup>4</sup>

### **1.1.2.1 Rezonanční Ramanova spektroskopie (z angl. Resonance Raman Scattering – RRS)**

Jak už bylo dříve řečeno, intenzita RS je slabá. V mnoha případech lze tento problém vyřešit pomocí rezonančního Ramanova jevu, kdy je virtuální hladina posunuta do oblasti vibračně-rotálních stavů elektronově excitovaného stavu molekuly. Energie excitace je tudíž volena tak, že se elektrony základního stavu dostanou do stavu elektronově excitovaného. Intenzita rozptylu se tím zvýší řádově  $10^3$  až  $10^6$  krát, tudíž je umožněno měřit i vzorky s nižší koncentrací (např.  $1 \times 10^{-8}$  M). Vhodnou energii lze získat vhodným zvolením vlnové délky excitačního zdroje.<sup>7</sup>

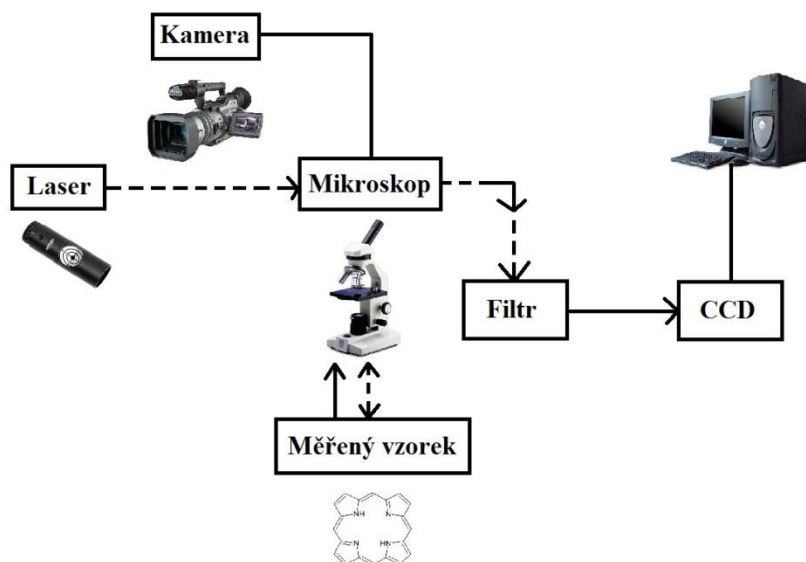
Samozřejmě i RRS má několik nevýhod. Pokud zvýšíme intenzitu na vzorku příliš, může se ve spektru objevit fluorescence, nebo může dojít k fotodegradaci, případně k pálení vzorku. Tyto nežádoucí jevy lze sice odstranit posunutím vlnové délky do blízké infračervené oblasti (NIR) z viditelné oblasti spektra, avšak záleží na konkrétní molekule, zda má v blízké infračervené oblasti ještě absorpční pásy, či nikoliv.<sup>7</sup>

Jelikož RRS je rychlá a neinvazivní metoda, lze ji využít v oblasti medicíny. RRS se využívá k měření karotenoidů v kůži a v oční sítnici. Metody Ramanovy spektroskopie založené na klasickém Ramanově rozptylu (RS – z angl. Raman Scattering), případně rezonančním Ramanově rozptylu (RRS - z angl. Resonance Raman Scattering), jsou velmi účinným nástrojem pro analýzy děl výtvarného umění. S jejich pomocí lze úspěšně zkoumat anorganické pigmenty, organická barviva i pojiva.<sup>8,9,10</sup>



### 1.1.2.2 Ramanova mikro-spektroskopie

Od konce třicátých až do poloviny 70. let ve 20. století se pomocí RS pozorovaly hlavně makroskopické materiály, a tím docházelo k získávání informací o základních molekulárních vlastnostech látek. S příchodem laseru jako zdrojem pro spektroskopie od 60. let došlo k využití vysokovýkonného budícího zdroje, proto bylo možné Ramanův rozptyl využít i pro studování látek mikroskopických. Raman dokáže selektivně rozlišit chemickou formu jednotlivých složek mikroskopického vzorku. První mikro-spektrometr se začal prodávat v roce 1977 ve Francii. Dnes je Ramanova mikro-spektroskopie relativně hojně rozšířená a používaná, především s ohledem na možnosti spektroskopického skenování vzorků biologického charakteru.<sup>11,12</sup> Schéma uspořádání Ramanova mikroskopu je na obr. 2.



**Obr. 2** Uspořádání Ramanovy mikro-spektroskopie

### **1.1.2.3 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (z angl.**

#### **Surface enhanced Raman Scattering – SERS**

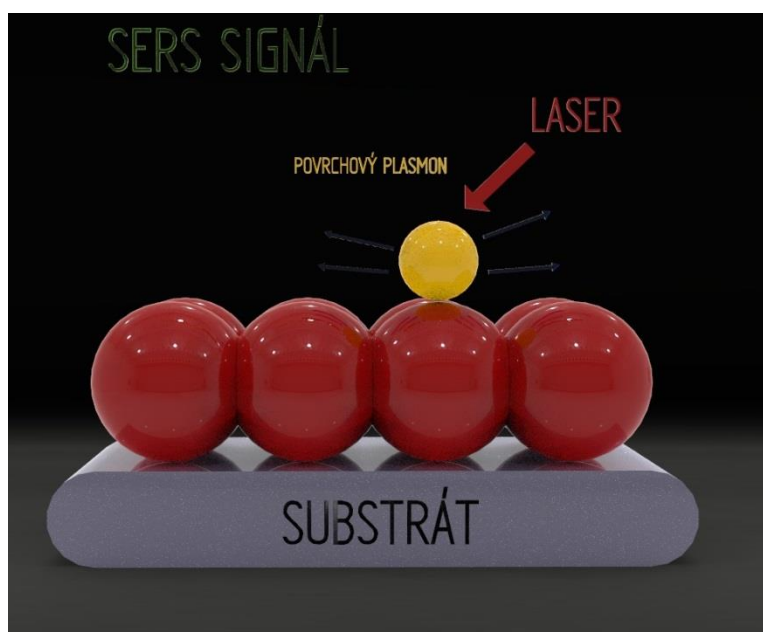
K objevu SERS došlo v roce 1974 vědcem Fleischmanem a jeho spolupracovníky. Zesílený signál získali adsorbováním pyridinu na elektrochemicky zdrsňený povrch stříbrné elektrody. Domnívali se, že k zesílení signálu došlo díky zvětšenému povrchu, na který se adsorboval pyridin, tudíž se zvětšil počet adsorbovaných molekul. Tuto teorii vyvrátili vědci Van Duyne a Creighton s tím, že nemohlo dojít k zesílení kvůli většímu počtu adsorbovaných molekul na zdrsňeném povrchu. Později byla publikována práce, která jako příčinu zesílení signálu označovala vybuzení povrchového plazmonu na povrch kovu. Povrchovým plazmonem se označuje hromadná excitace vodivostních elektronů kovových materiálů, která je zapříčiněna během vybuzení elektromagnetickým polem o vlnové délce ve viditelné oblasti spektra. Dle literatury vyplývá, že princip zesílení můžeme popsat pomocí dvou mechanismů: elektromagnetický mechanismus a chemický mechanismus, zvaný také mechanismus molekulárních rezonancí.<sup>13,14</sup> Oba tyto mechanismy budou dále podrobněji rozebrány.

SERS je velice hojně používanou chemickou metodou. Umožňuje měření látek s velmi nízkou koncentrací, díky velkému zesílení signálu, tudíž jeho uplatnění je v širokém spektru aplikací. Tato metoda je omezena pouze vytvořením vhodných nanočástic a umístěním měřené látky do blízkosti nanočástic.<sup>15,16</sup>

#### **1.1.2.3.1 Elektromagnetický mechanismus**

Tento mechanismus byl důkladně prozkoumán a popsán už na počátcích SERS spektroskopie. Elektromagnetického zesílení lze docílit díky povrchovému plazmonu lokalizovanému buď na kovové nanočástici, nebo na kovovém povrchu obsahujícím nerovnosti v nanometrovém měřítku. Povrchovým plazmonem rozumíme společnou oscilaci vodivostních elektronů kovové nanočástice. Povrchový plazmon lze vybudit světelným zářením, jehož vlnová délka je větší než průměr kovové nanočástice. Jinými slovy lze říci, že vlnová délka excitovaného záření je několikrát větší než kovová nanočástice.<sup>17,18,19</sup> Pokud máme k dispozici alkalické kovy (Li, Na, K), nebo kovy, z nichž

se vyrábějí mince (Au, Ag, Cu), a dopadne na nanočástice z nich připravené excitační záření vhodné vlnové délky, dojde k vybuzení povrchového plazmonu. Tento povrchový plazmon vytvoří ve svém okolí elektromagnetické pole. Pokud se v tomto poli nachází molekula analytu, může dojít k elastickému i neelastickému rozptýlení a vyzáření (viz obr. 3). Toto záření může být zesíleno povrchovým plazmonem. Tímto způsobem může dojít k několikanásobnému zesílení signálu a zesílení může dosáhnout až hodnot  $10^{12}$ .<sup>13</sup>



**Obr. 3** Schématické znázornění jedné z možností vzniku SERS signálu (červená kulička – kovová nanočástice, žlutá kulička – povrchový plazmon)

### 1.1.2.3.2 Chemický mechanismus/mechanismus molekulárních rezonancí

Chemický mechanismus zesílení (zvaný též mechanismus molekulárních rezonancí) je stále relativně obtížné odlišit, jak kvantitativně, tak kvalitativně od mechanismu elektromagnetického. Zesílení elektromagnetickým mechanismem je totiž o několik řádů vyšší než chemické zesílení; chemické zesílení často přispívá k celkovému zesílení jen malým příspěvkem ( $10^2$ - $10^3$ ).<sup>5</sup>

Stejně jako v předešlém mechanismu i zde se předpokládá blízkost molekuly a povrchu nanočástice. Tato interakce, chemická vazba, je zprostředkovávána pomocí valenčních a vodivostních elektronů a předpokládá se, že zde dochází k přenosu náboje. Zesílení je závislé na mnoha faktorech, a to: typu molekuly, jejím vibračním stavu, vlastnostech nanočástice, typu a síle vazby mezi molekulou a nanočásticí.<sup>5</sup>

## 1.1.2.4 Instrumentace pro Ramanovu spektroskopii

### Laserové zdroje

S ohledem na vybraný typ studované molekuly a použitou spektroskopii (RS, RRS, SERS, SERRS) je třeba zvolit vhodný zdroj laserového záření. Např. jde-li nám o eliminaci fluorescence, musíme použít zdroj záření v blízké infračervené oblasti, neboť záření o dlouhých vlnových délkách není schopné vyexcitovat molekuly do vyšších elektronových stavů, při jejichž následném přechodu zpět do stavu základního k fluorescenci dochází. Nejvhodnějším zdrojem pro RS v NIR i ve viditelné oblasti spektra je diodový laser. Ve viditelné oblasti spektra se nejčastěji používají tyto lasery: Ar<sup>+</sup>, He-Ne, He-Cd. Pro ultrafialovou oblast se používá frekvenčně zdvojený Ar<sup>+</sup> laserový zdroj. Nutno připomenout, že intenzita Ramanova signálu je úměrná čtvrté mocnině energie fotonů excitačního zdroje.<sup>2</sup>

### Filtry

Filtry především slouží ve viditelné oblasti k odfiltrování Rayleighova rozptylu (jak již bylo zmíněno v sekci 1.1.2), Rayleighův rozptyl má totiž několikrát vyšší intenzitu než linie Stokesovy a anti-Stokesovy. K filtrování se používají i elektronicky přeladitelné filtry (ETF). Přenos signálu se reguluje napětím nebo akustickým signálem. Vhodný přeladitelný filtr by měl mít nekonečný spektrální rozsah, konstantní šířku okna, malé rozměry, malou spotřebu energie. Různé druhy elektronicky přeladitelných filtrů jsou založené na různých principech. Mezi nejpoužívanější patří tekuté krystaly založené na dvojlomu a akusticko-optické zařízení založené na difrakci.<sup>20</sup>

### Spektrograf

Spektrograf je zařízení, které je využíváno k separování a měření elektromagnetického záření a jeho vlnových délek ve viditelné oblasti spektra. Mezi velmi důležité a základní prvky spektrografů patří štěrbina (vybírání vhodný svazek záření), hranol nebo difrakční mřížka a optika (zařízení vedoucí svazek záření od štěrbinu na rozkladný element a následně vede rozložené záření na detektor). Úkolem zobrazovacích spektrometrů je odklánění vstupního signálu pod různými úhly,

každému úhlu přísluší určitá vlnová délka. Nejrozšířenější jsou dvě metody, a to jsou disperze a difrakce.

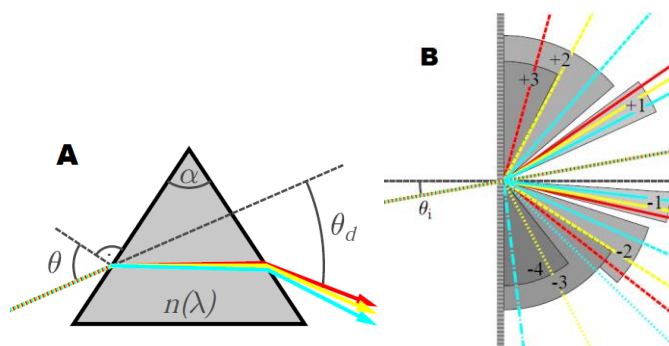
V disperzním hranolu dochází k lomu světla (obr. 4a) podle Snellova zákona:

$$n_1(\lambda) \sin\theta_1 = n_2(\lambda) \sin\theta_2, \quad (3)$$

kde  $n_1, n_2$  jsou indexy lomu dvou prostředí,  $\theta_1$  úhel dopadajícího svazku a  $\theta_2$  úhel lomeného svazku (měřeno ke kolmici rozhraní)

Index lomu jakéhokoliv prostředí je závislý na vlnové délce, takže se různé složky spektra budou (podle vztahu 3) lámat pod jiným úhlem.<sup>21</sup>

Difrakční mřížkou rozumíme optický prvek, u kterého lze měnit dva parametry, a to buď index lomu, nebo tloušťku. Takže může fungovat na principu průchodu nebo odrazu (obr. 4b). Výhoda difrakční mřížky oproti disperznímu hranolu spočívá v tom, že úhel odklonu je lineárně nezávislý na vlnové délce oproti nelineární závislosti indexu lomu. Nevýhodou difrakční mřížky je více difrakčních řádů, které se mohou překrývat. K měření se používá jen první řád popř. -1. Řád.<sup>21</sup>



**Obr. 4** Rozklad světla na (a) disperzním hranolu (b) difrakční mřížce.<sup>21</sup>

## Detektory

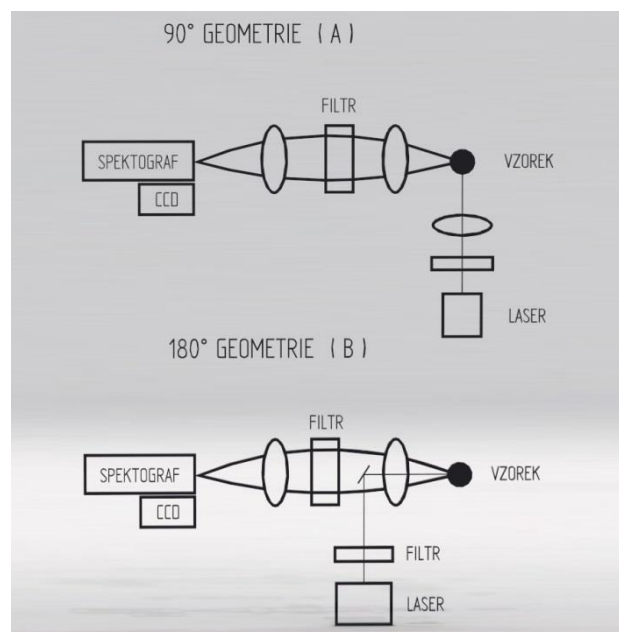
V současné době jsou v Ramanově spektroskopii nejvíce používané CCD detektory. CCD je světlocitlivá součástka, která je založena na principu fotoefektu, tzn. foton při nárazu do jiného atomu dokáže vyexcitovat některý z jeho elektronů ze základního elektronového stavu do excitovaného stavu.

Dříve se hojně používaly fotonásobiče a diodová pole. Oba typy detektorů se již v dnešní době nepoužívají.

Dále se hojně využívá ke zpracování dat interferometr, který využívá Fourierovu transformaci k převedení interferogramu na vlastní spektra. Tohoto jevu se využívá především při měření v blízké infračervené oblasti (NIR).<sup>22,23</sup>

#### 1.1.2.4 Experimentální uspořádání pro RS

Existuje mnoho experimentální sestav pro měření Ramanova rozptylu, ale na obr. 5 jsou názorně zakreslena dvě nejčastěji používaná experimentální uspořádání pro RS.



**Obr. 5** Schématické uspořádání Ramanova spektrometru v geometrii 90° (A) a 180°(B).

## 1.2 Oxid titaničitý (TiO<sub>2</sub>)

Oxid titaničitý je velice důležitým komerčně dostupným materiálem s velkým aplikačním potenciálem v různých odvětvích technologie. Jeho jednou z nejdůležitějších aplikačních možností je jeho využití v kosmetice, dále v podobě fotokatalyzátoru pro čištění vody a vzduchu, dále se TiO<sub>2</sub> využívá ve fotovoltaice a také při výrobě solárních článků, v aplikacích antibakteriálních a v neposlední řadě v senzorech. V současné době se i využívá technologie, kdy se TiO<sub>2</sub> dopuje SiO<sub>2</sub>, a tím dojde ke zlepšení fotovoltaiických vlastností fotokatalyzátoru.<sup>25</sup>

TiO<sub>2</sub> je polovodič, který má mnoho výjimečných vlastností mezi které patří:

- ideální optické vlastnosti (vysoká transparentnost, velký index lomu)
- fotostabilita ve viditelné a IČ oblasti
- chemicky a biologicky stabilní
- dobré elektrické vlastnosti<sup>13</sup>

Slovo fotokatalýza vzniklo spojením slov: foto (světlo) a katalýza (proces).

Fotokatalytické reakce řadíme mezi procesy fotochemické, které se odehrávají na povrchu polovodičů. Při fotokatalytických reakcích dochází k aktivaci fotokatalyzátoru pomocí světelného záření o vhodné vlnové délce. Fotokatalyzátor urychluje chemické reakce pomocí interakce se substrátem v základním nebo excitovaném stavu, nebo s primárním fotoproduktem. Poté na povrchu fotokatalyzátoru probíhají současně oxidační a redukční reakce.<sup>27</sup> Aby na povrchu fotokatalyzátoru proběhla oxidačně – redukční reakce je potřeba působení ultrafialového záření. Tím dojde k absorpci fotonu o energii stejné nebo větší než je šířka zakázaného pásu polovodiče, čímž dojde k vytvoření páru elektron – díra.<sup>28</sup>



### 1.2.1 Druhy a krystalové struktury oxidu titaničitého

Oxid titaničitý se v přírodě vyskytuje ve třech krystalových modifikacích: anatas, rutil a brookit. Tyto krystalové modifikace jsou stechiometricky naprosto totožné a liší se pouze vlastnostmi, strukturou a uspořádáním titanu a kyslíku v krystalové struktuře.

#### **Anatas**

Anatas není v přírodě tak hojný jako např. rutil. Anatas je stabilní při nízkých teplotách. Krystalová struktura anatasu (obr. 6) je tetragonální a vyskytuje se v barevném odstínu od hnědé po černou, ale není ani výjimkou barva žlutá nebo modrá. Zabarvení jsou způsobena přítomností různých příměsí (železo, chrom, vanad, cín) a strukturálními deformacemi. Při teplotě okolo 915 °C se jeho struktura mění na strukturu rutilu.<sup>26</sup>



**Obr. 6** Krystalová struktura anatasu<sup>29</sup>

## Rutil

Rutil je nejstabilnější formou oxidu titaničitého a je získáván kalcinací při vysoké teplotě. Jeho krystalová struktura (obr. 7) je také tetragonální jako v případě anatasu. Některé jeho krystaly mohou být průsvitné a některé naopak neprůhledné. Vyskytuje se v barevném odstínu od červenohnědé po černou. Někdy může mít i zlatavou barvu.

26



**Obr. 7** Krystalová struktura rutilu <sup>29</sup>

## Brookit

Brookit je stabilní jen při velmi nízkých teplotách, a proto nemá moc velké praktické využití. Při teplotě nad 750 °C se jeho struktura mění na strukturu rutilu. Krystalová struktura (obr. 8) brookitu je orthorombická. Vyskytuje se v odstínech od tmavě hnědých až po zelenočernou. <sup>26</sup>



**Obr. 8** Krystalová struktura brookitu <sup>29</sup>

## 1.2.2 Využití oxidu titaničitého

V současné době se využívají hlavně dvě formy oxidu titaničitého. První formou jsou vysoce dispergované částice nebo suspenze částic v kapalném médiu, druhou formou jsou vrstvy o různé tloušťce na podložním materiálu (vrstvy). Je používán například v heterogenní katalýze jako fotokatalyzátor, v solárních článcích pro tvorbu elektrické energie, dále se používá jako optický a keramický povlak a také jako bílý pigment v barvách a kosmetických produktech. Heterogenní fotokatalytické reakce probíhají na rozhraní dvou fází, kterými jsou povrch katalyzátoru ( $\text{TiO}_2$ ) a reakční prostředí (kapalné nebo plynné).

Celkový průběh heterogenní fotokatalýzy probíhá sledem dílčích dějů.

Heterogenní katalýza se skládá z pěti charakteristických kroků:

- 1) Transport reaktantů v kapalně fázi k povrchu fotokatalyzátoru
- 2) Difúze reaktantů z vnějšího k vnitřnímu povrchu fotokatalyzátoru
- 3) Adsorpce reaktantů na povrchu v aktivních centrech fotokatalyzátoru
- 4) Chemická reakce v adsorbované fázi na povrchu fotokatalyzátoru
- 5) Desorpce produktů do kapalně fáze <sup>26</sup>

$\text{TiO}_2$  nám nabízí vlastnosti, které jsou stále zajímavější pro akademicky i aplikačně orientovanou vědeckou komunitu. Důvody tohoto pozoruhodného zájmu vyplývají z toho, že oxid titaničitý má ve svých různých krystalových modifikacích a morfologických formách užitečné vlastnosti pro aplikace a ty jsou příznivě propojeny s jeho dostupností, cenou, stabilitou a relativní nezávadností v přírodním prostředí. Transparentní vrstvy  $\text{TiO}_2$  jsou široce používány např. v oblasti heterogenní fotokatalýzy, jako součástky moderních senzorů na detekci plynů nebo jako komponenty fotovoltaických článků. K charakterizaci vrstev se využívá mnoha metod: AFM, XRD spektrometrie, UV-VIS spektroskopie a profilometrické stanovení tloušťky vrstev. <sup>28</sup>

### 1.2.2.1 Vytváření tenkých vrstev TiO<sub>2</sub>

Vrstvy TiO<sub>2</sub> lze nanést na jakýkoliv materiál např.: sklo, keramické desky, skelná vata, polymery, mikrovlákná, zeolity, papír. Fotokatalytické vrstvy bývají nejčastěji nanášeny tiskařskými metodami. Nanášení fotokatalytických vrstev je doprovázeno použitím pojiv. Používají se i fotokatalytická pojiva, která jsou zastoupena organickými materiály, které bohužel podléhají fotodestrukci. Proto se více používají anorganická pojiva a adheziva, která obsahují sloučeniny Si, Ti, Zr. Samozřejmě mezi odolnější materiály patří silikonové či fluorové polymery.<sup>29</sup>

Vlastnosti substrátu mohou ovlivnit vlastnosti nanášených vrstev. Nejdůležitější vlastnosti tenkých vrstev TiO<sub>2</sub> jsou např.: vysoká tvrdost, odolnost proti korozi a oděru, chemická inertnost, polovodičová vodivost a nízký koeficient tření.<sup>29</sup>

Metody přípravy vrstev TiO<sub>2</sub> jsou rozděleny do dvou skupin: depozice z kapaliny a depozice z plynné fáze. Do skupiny depozice z kapaliny řadíme tyto konkrétní metody: srážecí metody, solvotermální metody, sol-gel postupy, syntéza spalování nebo elektrochemická syntéza. Naopak do skupiny depozice z plynné fáze řadíme chemické napařování (CDV). Při této metodě se vytváří tenká vrstva na povrchu substrátu díky chemickým procesům, v nichž se vytváří plazma a vrstva se vytváří přímo na rozhraní mezi plazmatem a povrchem substrátu.<sup>29</sup>

Nejvýznamnější metoda pro přípravu fotoaktivních vrstev je metoda sol-gel. Pro tuto metodu se nejčastěji používá TiO<sub>2</sub> ve formě anatasu. Tato metoda probíhá při nízkých reakčních teplotách. Jádrem této metody je hydrolýza a následná polykondenzace organických prekurzorů. Sol se aplikuje na povrchy různými způsoby. Tloušťka vzniklých povrchů se pohybuje v řádech několika stovek nm. K odpařování organického rozpouštědla (slouží k rozpuštění výchozích látek) dochází po nanesení solu na povrch. Poté sol přechází v gel a následuje vysušení a zhutnění gelu tepelnou úpravou.<sup>29,30</sup>

### 1.2.2.2 TiO<sub>2</sub> jako fotokatalyzátor

Nanostrukturní oxid titaničitý (TiO<sub>2</sub>) se v širokém měřítku používá jako fotokatalyzátor pro degradaci kontaminantů životního prostředí ve vzduchu i ve vodě. Oxid titaničitý je významný svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, mezi ně patří tepelná a chemická stabilita, relativně vysoká fotokatalytická aktivita, nízká toxicita a nízká cena.<sup>25,31,32,33</sup> K TiO<sub>2</sub> fotokatalytickým reakcím bývá používáno UV světlo (4-5% ze slunečního světla), protože energie fotonu pro UV světlo je větší než energie pro viditelné světlo. Z tohoto důvodu je velmi důležité, aby došlo k prodloužení odezvy TiO<sub>2</sub> směrem k viditelnému světlu, jelikož jeho energetická dostupnost se pohybuje okolo 45% slunečního světla.<sup>28</sup>

V nedávné době se výzkumné týmy zabývaly problematikou, jak zlepšit fotokatalytické chování TiO<sub>2</sub> ve viditelné oblasti spektra za použití různých iontů přechodných kovů (Fe, Co, Ag, Ni)<sup>34,35</sup> a nekovových prvků (C, N, F, S).<sup>28</sup> Dopanty totiž vyžadují různá nastavení syntetické cesty.

Mezi metody dopace řadíme: chemickou depozici CVD, hydrotermální metodu, sol-gel metody. Sice účinnost dopovaného TiO<sub>2</sub> přechodným kovem je vysoká, ale existují i nevýhody jako např. nízká tepelná stabilita a zvýšená rekombinace nosičů náboje. Syntéza nekovových dopantů TiO<sub>2</sub> byla navržena tak, aby bylo zabráněno těmto nedostatkům. Ve studii<sup>36</sup> se uvádí, že dopace TiO<sub>2</sub> sírou vykazuje zvýšenou aktivitu za viditelného světla.<sup>28</sup>

Syntéza nanokrystalického anatasu TiO<sub>2</sub> díky jeho velké ploše urychlila jeho široké využití v životním prostředí, kde se využívá fotokatalytických destrukcí toxických organických látek a inaktivace mikroorganismů ve vodě a ovzduší. Fotokatalytická aktivita TiO<sub>2</sub> přímo souvisí s jeho krystalovými vlastnostmi. Dále se rozhodně nesmí podceňovat strukturní vlastnosti porézního TiO<sub>2</sub> katalyzátoru (povrch, pórovitost, velikost pórů, a distribuce), protože potenciální role TiO<sub>2</sub> je velmi perspektivní ve zvýšení absorpce světla TiO<sub>2</sub>.<sup>33</sup>

Velmi významný způsob, jak vyrobit vysoce porézní materiál s požadovanou strukturou a velikostí pórů je využití amfifilních organických molekul (tyto molekuly jsou z části hydrofilní a z části hydrofobní, což způsobuje, že ve vodě jsou molekuly

rozpustné nebo nerozpustné), které používáme jako povrchově aktivní látky i jako blokové kopolymery nebo jako póry řídicích agentů v sol-gel metodě. Původně byly v syntéze použity titanové anorganické matrice vázající se elektrostatickými silami s micelami. Ovšem tento postup se ukázal jako nevýhodný, protože silné elektrostatické vazby je těžké odstranit metodou extrakce, a to i při vysoké teplotě. Přítomnost povrchově aktivních molekul v solu navíc hraje klíčovou roli při syntéze.<sup>33</sup>

Metody sol-gel využívají přímý přídavek molekul vody, což může vést v solu k okamžitému srážení amorfních částic s nekontrolovatelnou strukturou díky rychlé hydrolyze a kondenzačním reakcím mezi velmi reaktivními prekurzory titanu a vody.<sup>33</sup>

V poslední době se využívá spíše syntetická cesta sítě Ti-O-Ti, kam se externě nepřidává voda. Kyseliny octová působí jako modifikátor titaničitého solu v alkoholovém rozpouštědle. V této syntéze dochází k následujícím krokům:

1. Výměna alkoxy skupiny s acetátovou skupinou v Ti organickém prekurzoru, čímž vznikne alkohol
2. Esterifikace, tj. reakce mezi alkoholem a kyselinou octovou za vzniku molekuly vody
3. Pomalá hydrolyza způsobená vodou z esterifikace nebo z přímé reakce acetátu vazbou na titan.<sup>33</sup>

### 1.2.2.3 Ekologické nanotechnologie využívající oxid titaničitý

Nanotechnologie jsou v posledních letech hojně využívány k ekologickému čištění ovzduší, vod a půd. V životě organismů zejména člověka hraje kvalitní pitná voda velmi výraznou roli. Proto je v dnešní době jednou z velkých priorit dosáhnout globální udržitelnosti v oblasti čistoty vody a ovzduší.<sup>25</sup>

V několika odborných vědeckých člancích se uvádí, že povrchové vody obsahují velké množství cyanotoxinů. Cyanotoxiny jsou vysoce toxické sekundární metabolity. Ve vodě představují značné zdravotní riziko jak pro člověka, tak i pro společenství rostlin a živočichů žijících ve vodě. Nejhojněji ze skupiny cyanotoxinů se ve vodě objevují mikrocystiny (v literatuře bývají často uváděny pod zkratkou MCs) a cylindrospermopsin (zkr.CYN).<sup>25</sup>

Obecnou strukturu mikrocystinů, lze popsat chemicky takto: mikrocystiny jsou monocyklické heptapeptidy, hepatotoxiny s 5 invariantními aminokyselinami a dvěma variantami L-aminokyseliny, které určují název molekuly. Např. mikrocystin-LR (MC-LR), pochází z přítomnosti aminokyseliny leucinu (L) a argininu (R), v této variantě je velmi toxický a nejčastěji se vyskytující cytotoxin. Několik druhů sinic produkuje MCs. Způsob účinku mikrocystinů spočívá v inhibici aktivity proteinfosfatázy typu 1 a 2a (PP1 a PP2a), které patří k silným nádorovým promotorům.<sup>25</sup>

CYN je tricyklický alkaloid skládající se z tricyklického guaninu, který je propojený s hydroxymethyl uracilovou skupinou, která je velmi dobře rozpustná ve vodě. Bylo prokázáno, že několik druhů sinic produkuje CYN.<sup>37</sup>

V jedné studii byly použity dva druhy nanočástic  $\text{TiO}_2$  pod UV světlem a účelem bylo posoudit jejich účinnost při degradaci cytotoxinu. Ukázalo se, že  $\text{TiO}_2$  je fotokatalyzátorem při degradaci CYN pod UV světlem.<sup>38</sup>

Za velký potenciál je považována fotokatalýza  $\text{TiO}_2$ , kde dojde k fotoaktivaci pomocí nekovového dopování. Tento děj je hojně využíván pro úpravu pitné vody, která je kontaminovaná cytotoxiny. Dopování dusíkem a fluorem  $\text{TiO}_2$  (NF- $\text{TiO}_2$ ) vznikají fotokatalytické filmy. Velká účinnost tohoto katalyzátoru byla prokázána při degradaci MC-LR při viditelné oblasti spektra. Přidáním nanočástic Evonik p25 do solu dojde ke zlepšení fyzikálně-chemických vlastností NF- $\text{TiO}_2$ . Kompozitní směs nanočástic a p25

NF-TiO<sub>2</sub> by měla přispět k efektivnějšímu využití slunečního spektra při fotokatalytické degradaci cytotoxinů ve vodě. Tyto kompozitní TiO<sub>2</sub> tenké filmy byly uplatněny při sanaci vody kontaminované cylindrospermopsinem a čtyřmi microcystiny (tj. MC-LR, MC-RR, MC-YR a MC-LA), a to pod viditelným a UV světlem.<sup>37</sup>

Procesy jako např. koagulace, srážení, sedimentace a filtrace jsou nedostatečné pro odstranění cyanotoxinů. Cyanotoxiny jsou spíše náchylné k chemické oxidaci. Nejrozšířenější oxidanty jako je chlor, oxid chloričitý a hypermangan mají být teoreticky schopny oxidovat několik druhů microcystinů, i CYN. Avšak oxid chloričitý a hypermangan jsou slabšími oxidanty a jsou nedostatečné k odstranění MCs a CYN (především vzhledem k jejich nízkým reakčním kinetickým konstantám).<sup>39</sup>

Odstranění MC-LR, MC-RR a MC-LA, stejně jako CYN pomocí ozonizace (O<sub>3</sub>) bylo úspěšně dosaženo stejně jako u CYN. Reaktivita MC-LR byla o něco rychlejší než u MC-RR v průběhu ozonizace řas se stopami zdroje vody. Degradace účinnosti byla ovlivněna působením rozpuštěné organické hmoty přítomné v roztoku, který inhibuje léčbu znečištěných vod.<sup>37</sup>

Další alternativou ke konvenční chemické oxidaci jsou pokročilé oxidační procesy (AOP). Tyto AOP jsou založeny na tvorbě vysoce oxidačních a neselektivních hydroxylových radikálů, které vykazují vyšší rychlostní konstanty, než jakých je možné docílit u jiných oxidantů. Mezi AOP patří právě oxid titaničitý (TiO<sub>2</sub>). Díky fotokatalýze si získal pozornost a je vhodným kandidátem pro úpravu pitné vody, a to díky jeho schopnosti zničit odolné organické kontaminanty.<sup>37</sup>



## 1.3 Porfyriny

### 1.3.1 Struktura a názvosloví porfyrinů

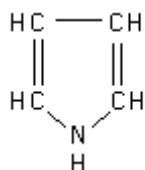
Porfyriny řadíme do skupiny makrocyclických organických sloučenin, skládajících se ze čtyř pyrolových kruhů. Všechny čtyři pyrolové kruhy jsou spojené methylenovými můstky. Porfyriny se v přírodě vyskytují převážně v přírodní podobě, ale existují i ve velkém množství synteticky vyrobené.<sup>40</sup> Porfyriny mohou vytvářet komplexy s kovovými ionty tzv. metaloporfyriny (mezi dusíky pyrolů je koordinačně kovalentní vazbou vázán atom kovu). Velký význam mají metaloporfyriny v metabolismu organismů. Metaloporfyrin, který váže železo, hem, se spolupodílí na přenosu kyslíku prostřednictvím červených krvinek. Fotosyntézu umožňují zase porfyriny, které vážou hořčík a chlorofyl.<sup>41</sup>

**Makromolekula** = Má-li celá molekula nebo její část vysokou relativní molekulovou hmotnost a v její struktuře se mnohonásobně opakují jednotky skutečně nebo koncepčně odvozené z molekul o nízké relativní molekulové hmotnosti.

**Makrocyclus** = Cyklická makromolekula nebo makromolekulární cyklická část makromolekuly.

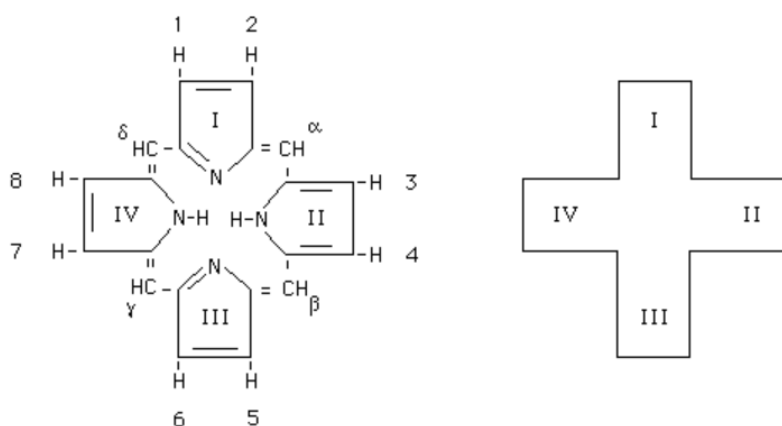
**Substituent** = atom nebo skupina atomů, které nahrazují atom vodíku na původním řetězci uhlovodíku nebo na makrocyclu.

**Pyrolové jádro** = pětičetná uzavřená struktura (viz obr. 9), která obsahuje jeden atom dusíku a čtyři atomy uhlíku. Tyto pyrolové kruhy jsou navzájem spojené methylenovými vazbami (-CH=)



**Obr. 9** Strukturní vzorec pyrolového jádra<sup>42</sup>

Porfyrinové kruhy jsou číslovány římskými číslicemi I až IV. Číslovat se začíná na vrcholu a pokračuje se ve směru hodinových ručiček. Methylenové můstky, kterými jsou pyrolová jádra spojena, se značí řeckými písmeny  $\alpha$  až  $\delta$ , opět číslování probíhá po směru hodinových ručiček. Vazebná místa, kde by mohly být připojeny substituenty, jsou číslována 1 až 8. Číslovat se začíná u cyklu I a pokračuje se ve směru hodinových ručiček (viz obr. 10)



**Obr. 10** Schématické znázornění struktury porfyrinu <sup>43</sup>

Porfyriny mohou obsahovat různé typy substituentů – např.:

Název	Vzorec	Zkratka
Methyl	CH <sub>3</sub>	M
Acetát	CH <sub>2</sub> COOH	A
Propionát	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	P
Vinyl	CH=CH <sub>2</sub>	V
Fenyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	F
Para-Hydroxyfenyl	HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H
Para-Karboxyfenyl	HOOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	K

**Tabulka č. 1** Přehled typů substituentů

Díky faktu, že porfyrin má 12 vazebných míst pro substituci, tudíž vzniká obrovské množství izomerů. Porfyriny, které mají substituenty uspořádané symetricky, se označují jako porfyriny I. typu. Asymetrické porfyriny jsou porfyriny III. typu. Oba

tyto druhy porfyrinů se vyskytují v přírodě, ovšem III. typ je v přírodě zastoupen hojněji a je významnější.<sup>44</sup>

## **1.3.2 Využití porfyrinů**

### **1.3.2.1 Přírodní porfyriny**

Porfyriny patří mezi důležité přírodní pigmenty, které absorbují viditelné světlo, a to díky konjugovanému systému dvojných vazeb. Tato energie může být využita ke stimulaci dalších (fotosensitizovaných) procesů, kterých se mohou zúčastnit i molekuly, které světlo neabsorbují.<sup>45</sup>

### **1.3.2.2 Syntetické porfyriny**

Jak již bylo zmíněno, porfyriny se vyskytují nejen v přírodě, ale připravují se i synteticky. Proto je jejich studium a detekce, zvláště těch syntetických, velmi důležitá, jelikož jako cizorodé látky mohou na životní prostředí působit negativně.<sup>46</sup> Představují však obrovský potenciál, a to v oblasti medicíny a materiálových věd. V materiálových vědách se konkrétně jedná o barviva do solárních článků, senzory nebo (nano) přístroje na štěpení vody.<sup>45</sup> Oba případy budou níže poněkud podrobněji rozebrány.

#### **1.3.2.2.1 Medicínské uplatnění porfyrinů**

Fotodynamická terapie nádorů pomocí porfyrinů patří v současné době k nejrozšířenější aplikaci fotosensitizovaných procesů v medicíně. Bylo zjištěno vědcem Lipsonem v roce 1960, že porfyriny se přednostně shromažďují v nádorech. Fotodynamickou metodu řadíme mezi metody neinvazivní. Obrovská výhoda této metody je, že použitá látka má nulovou toxicitu, tudíž lze proces několikrát opakovat. Fotodynamická terapie umožňuje rovněž diagnostiku. Při takovémto druhu chemoterapie a ozařování dojde k menším vedlejším účinkům než při standardní léčbě. Chirurgická odstranění jsou šetrná k okolní tkáni (bez jizev). Mezi nevýhody patří:

(i) působení pouze lokálně, což je nevhodné pro léčbu velkých nádorů a nádorů na nepřístupných místech, (ii) složité přístroje (barvivový laser) a (iii) relativně složitá obsluha těchto přístrojů.<sup>45</sup>

Negativní projev porfyrinů v organismech také existuje a jmenuje se porfyrie. V tomto případě se jedná o onemocnění, které je způsobeno poruchou metabolismu porfyrinů, a to konkrétně porfyrinu hemu. Při tomto onemocnění způsobují enzymatické bloky kumulaci porfyrinů a jejich oxidačních derivátů převážně v játrech a erythrocytech, čímž je způsobena fotosenzitivita. Důsledkem absorpce světla kumulovaných porfyrinů (při 400 nm) dochází ke vzniku volných radikálů, které poškodí buňky kůže. Kumulace porfyrinu v kůži způsobuje rovněž špatné hojení ran.<sup>47</sup>

### **1.3.2.2 Organické materiály pro fotovoltaické aplikace**

Princip solárního článku (fotovoltaického) článku je založen na fotoelektrickém jevu. Fotoelektrický jev byl objeven vědcem Edmundem Becquerel v roce 1839. Becquerel ponořil dvě vodivé elektrody do elektrovedivého roztoku a následně tuto soustavu osvětlil, tudíž na elektrodách vzrostlo elektrické napětí. V roce 1877 byl ze selenu vyroben první fotovoltaický článek. První křemíkový solární článek byl vyroben v roce 1941. Díky světelnému záření prostřednictvím fotoelektrickému jevu vzniká elektrický proud. Záření se skládá z fotonů, které jsou zdrojem energie. Solární článek je svou strukturou velmi podobný fotodiodě.<sup>48</sup>

Křemíkový článek se skládá ze dvou vrstev, které tvoří PN přechod. Vrstva křemíku je dotována fosforem (polovodič typ N) a na druhé vrstvě křemíku byla mřížka stříbra s příměsí hliníku (polovodič typu P). Na polovodiči typu N je přebytek elektronů a na vrstvě typu P je nedostatek elektronů. Tento rozdíl elektronů je na obou vrstvách zapříčiněn dopací křemíku. Mezi odlišnými vrstvami vznikne potenciálová bariéra, která zabraňuje volnému průchodu elektronů z N vrstvy do P vrstvy. Pokud do oblasti PN přechodu dopadne světelné záření, uvolní se díky tomu elektrony z krystalové mřížky. V N vrstvě se hromadí elektrony, kvůli potenciálové bariéře, která brání v průchodu do vrstvy P. Pomocí PN přechodu dojde ke snadnějšímu přechodu volných

elektronů z vrstvy P do vrstvy N. Množství získaného proudu je podmíněno mírou ozáření PN přechodu článku, tudíž se uvolní pouze tolik elektronů, kolik fotonů dopadlo na článek.<sup>48</sup>

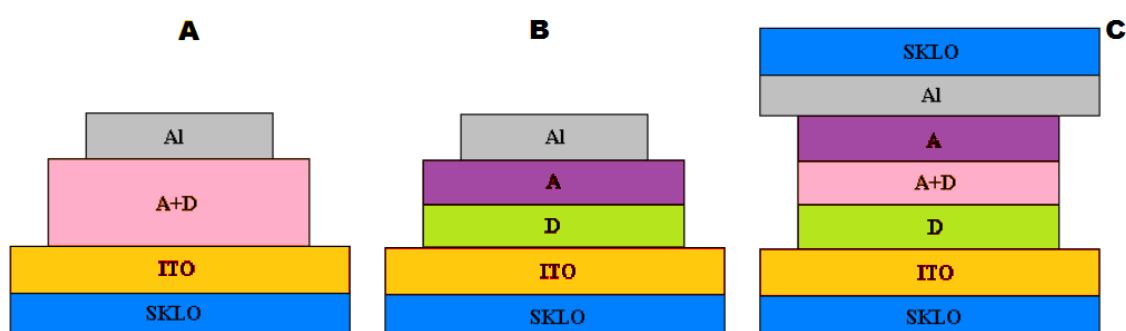
Cenová dostupnost a snadnější zpracování jsou hlavními důvody pro využití organických materiálů pro výrobu solárních článků. Vrstvy pro fotovoltaické aplikace se mohou připravovat různými technikami např. vakuové napařování, materiálový tisk, rotační nanášení.<sup>49</sup>

V 1993 se objevil první případ porfyriu na bázi mědi v použití jako fotosensitizační zařízení pro platební a zúčtovací zařízení.<sup>50</sup> Porfyriny jsou látky, které mají absorpci a luminiscenci ve viditelné oblasti a řadíme je mezi tzv. fotosenzitizátory, které mohou sloužit jako zdroj reaktivního singletového kyslíku. V práci byly připraveny transparentní sandwichové filmy oxidu zinečnatého, které obsahují molekuly porfyriu mezi jednotlivými nanovrstvami ZnO. Byly vytvořeny filmy obsahující porfyriny 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-sulfonatofenyl) porfyrin (TPPS), Pd (II)-5, 10, 15 20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrin (PdTPPS), Zn (II)-5,10,15,20-tetrakis (4-sulfonatofenyl) porfyrin (ZnTPPS) a Pd (II)-5,10,15,20-tetrakis (4-karboxyfenyl)porfyrin (PdTPPC). Vlastnosti filmů byly prostudovány absorpční fluorescenční spektroskopií. U filmů TPPS byl prokázán přenos energie z oxidu zinečnatého na adsorbované molekuly porfyriu. U filmů ZnTPPS k tomuto jevu nedochází.<sup>51</sup>

V současnosti je jako dobrý akceptor elektronů brán fulleren ( $C_{60}$ ) a jeho deriváty, protože elektrony v těchto sloučeninách mají značnou pohyblivost. Naopak ftalocyaniny, porfyriny a jiné příbuzné molekuly jsou dobrými donory s výbornou elektronovou pohyblivostí. U těchto organických materiálů může být dopováním docíleno rychlejšího transportu nosiče nábojů.<sup>49</sup>

Základním technologickým principem v organických solárních článcích je transport náboje v organických materiálech. Tento probíhá přeskokem mezi jednotlivými molekulami. Pokud jsou molekuly blízko u sebe, tak je mezimolekulární bariéra úzká a zvětšuje se absorpční koeficient. Plošné molekulární struktury mají lepší vodivé vlastnosti než objemové struktury. Existuje mnoho různých uspořádání

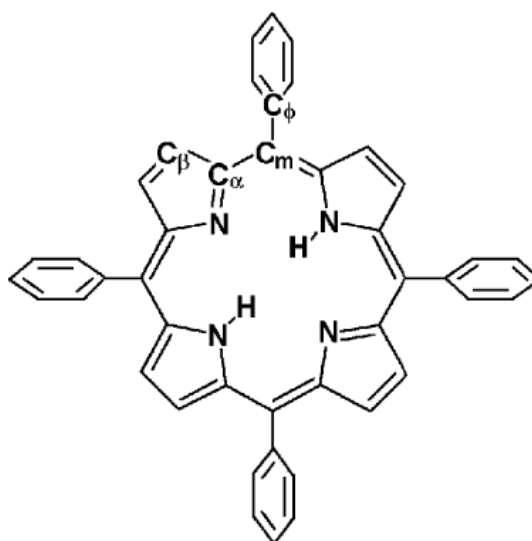
materiálů v organických člancích, aby došlo k nejlepší a co nejvíce účinné přeměně fotonu na volné nosiče náboje. Uspořádání různých typů solárních článků (viz obr. 11), které obsahují dva organické materiály (elektronový donor D a elektronový akceptor A) mezi nimiž dochází k separaci náboje. V ideálním případě by donorový materiál byl pouze kontaktní s materiálem elektrody s vyšší výstupní prací (ITO) a akceptorový materiál s elektrodou s nižší výstupní prací (Al).<sup>49</sup>



**Obr. 11** Příklady uspořádání D / A polymerů v organických solárních člancích, (A) směs polymerů, (B) dvě vrstvy, (C) polymery v několika vrstvách<sup>49</sup>

### 1.3.3 Rezonanční Ramanova spektra porfyrinů

V oblasti  $100-900\text{ cm}^{-1}$  lze u porfyrinů typu tetrafenylporfin (TPP) (viz obr. 12) pozorovat vibrace příslušející deformaci, ohýbání (v rovině a mimo rovinu) a torzi porfinového makrocyklu. Obzvláště významný je pík v okolí  $330\text{ cm}^{-1}$ , který lze přiřadit translačnímu pohybu pyrolových kruhů v rovině makrocyklu (lze si to představit jako jednotnou dýchací vibraci porfinového kruhu doprovázenou deformací vazby  $C_{\alpha}C_mC_{\alpha}$  (viz obr. 12) v rovině makrocyklu u všech pyrolových kruhů současně).<sup>52</sup>



**Obr. 12** Struktura a označení atomů ve schématu tetrafenylporfinu volné báze<sup>52</sup>

V oblasti  $900-1650\text{ cm}^{-1}$  se většinou vyskytují úplně symetrické vibrační módy porfyrinů jako např.:  $C_{\alpha}-C_m$ ,  $C_{\alpha}-C_{\beta}$ ,  $C_{\beta}-C_{\beta}$  (viz obr. 12), valenční vibrace ( $\nu$ ) pyrolového čtvrtkruhu a půlkruhu, dýchací a valenční vibrace fenylových jader.<sup>52</sup>

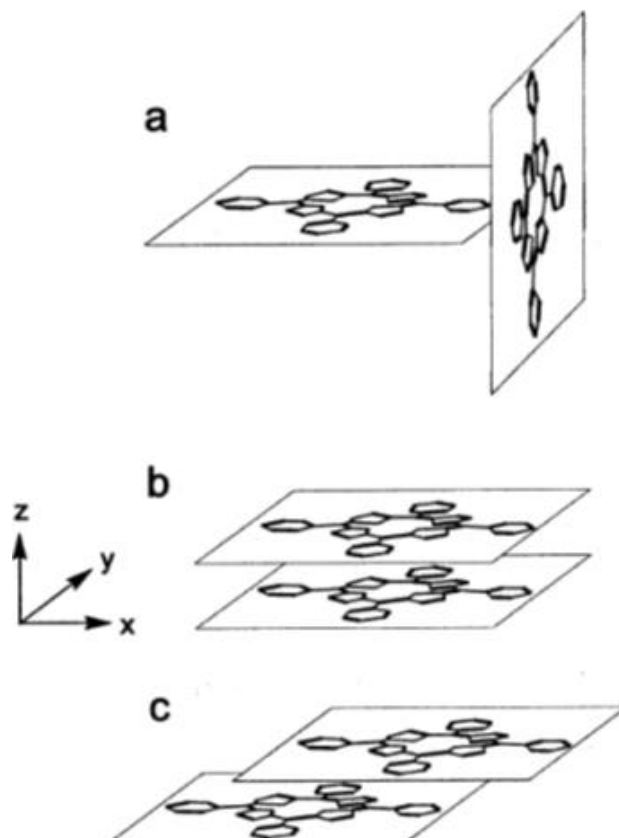
Výše uvedené platí pro porfyrin s fenyly v pozicích  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\chi$ ,  $\delta$  (viz značení zmiňované v úvodu této kapitoly 1.3.1). Konkrétní přiřazení pro THPP, použitého v této diplomové práci, lze nalézt v práci<sup>53</sup>. V tomto článku<sup>53</sup> se projevovaly u THPP v okolí  $560-1050\text{ cm}^{-1}$  převážně deformace fenylových kruhů hydroxyfenylu. V oblasti  $1220 - 1600\text{ cm}^{-1}$  dochází k symetrickým vibracím  $\nu(C_{\beta}-C_{\beta})$ ,  $\nu(C_{\alpha}C_m+C_{\beta}C_{\beta})$ ,  $\nu(\text{phC}=\text{C}, C_{\alpha}C_{\beta})$ ,  $\nu(C_m-\text{phC})$ . V okolí vlnočtu  $1579\text{ cm}^{-1}$  se projevuje asymetrická valenční vibrace  $\nu(\text{phC}=\text{C})$ .

V práci Therese M. Cotton a kolektivu z roku 1982 jsou publikována spektra naměřená pro TCPP, který je rovněž použit v této diplomové práci. V citovaném článku<sup>54</sup> sice zkoumali ve vodě rozpustné porfyriny adsorbované na stříbrnou elektrodu pomocí povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS), ale spektrum rezonančního Ramanova rozptylu pro pevnolátkový TCPP je rovněž uvedeno a diskutováno. Píky v oblasti okolo 1570 – 1500 cm<sup>-1</sup> lze přiřadit valenčním vibracím označeným:  $\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\beta) + (\text{C}_\beta\text{-H})$  a  $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_m)$ . V oblasti 1490 – 1330 cm<sup>-1</sup> se projevují valenční ( $\nu$ ), ale už i deformační ( $\delta$ ) vibrace:  $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) + \delta(\text{C}_\beta\text{-H})$ ,  $\nu(\text{C}_\alpha\text{-N}) + \delta(\text{C}_\beta\text{-H})$  a  $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) + \delta(\text{C}_\beta\text{-H})$ . V oblasti 1280-1200 cm<sup>-1</sup> se objevují valenční vibrace od vazeb  $\nu(\text{C}_\alpha\text{-N})$ . Oblast okolo 1000 cm<sup>-1</sup> je zajímavá s ohledem na valenční vibraci  $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_m)$ . Ve článku<sup>54</sup> sledovali metalaci porfyrinu vlivem Ag<sup>+</sup>, což vede ke změnám především ve vibracích týkajících se vazeb C<sub>α</sub>-C<sub>m</sub> a C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub>. Ve spektru se to projevuje tzv. metalačními markery, píky: 1540, 1340, 1010 a 350 cm<sup>-1</sup>. V našem případě sice nepracujeme s Ag povrchy, ale bude důležité sledovat tyto oblasti vlnočtů s ohledem na možnou interakci dusíků pyrolových jader s TiO<sub>2</sub> vrstvou. Pokud by docházelo ke změnám/posunům píků v těchto oblastech, mohlo by se jednat o interakci mezi Ti a právě těmito dusíkatými atomy porfyrinového makrocyklu.

Na základě RRS spekter lze rozeznávat i tvorbu agregátů, dimerů (viz obr. 13) či diacidických vazeb.<sup>55,56,57,58</sup> V posledních letech bylo vynaloženo mnoho úsilí pro zkoumání agregace a celkové struktury porfyrinů a cyaninů. Obě tyto skupiny totiž vykazují unikátní vlastnosti. Jako molekulární barviva hrají velmi důležitou roli v mnoha technologických aplikacích a bývají i používány jako markery pro biologické a umělé membrány. Pochopení fotochemických procesů (fotosyntéza, transport kyslíku, oxidačně redukční a elektronový transport) může být dosaženo právě díky studiu vzájemných interakcí porfyrinů a metaloporfyrinů.

Mezi struktury, které podléhají agregaci, patří hlavně barviva jako jsou porfyriny, cyaniny, xantheny a polycyklické makrocykly. U těchto molekul se tvoří hlavně H/J-agregáty. Tvorba agregátů byla pozorována na chlorofylu, chlorinech a syntetických porfyrinech. Tvorba a struktura agregátů může být citlivá na typu povrchově aktivní látky (aniontové, kationtové nebo neutrální), jak bylo zjištěno ve článku.<sup>55,56</sup> Hlavní pozornost však dále věnujme porfyrinům.





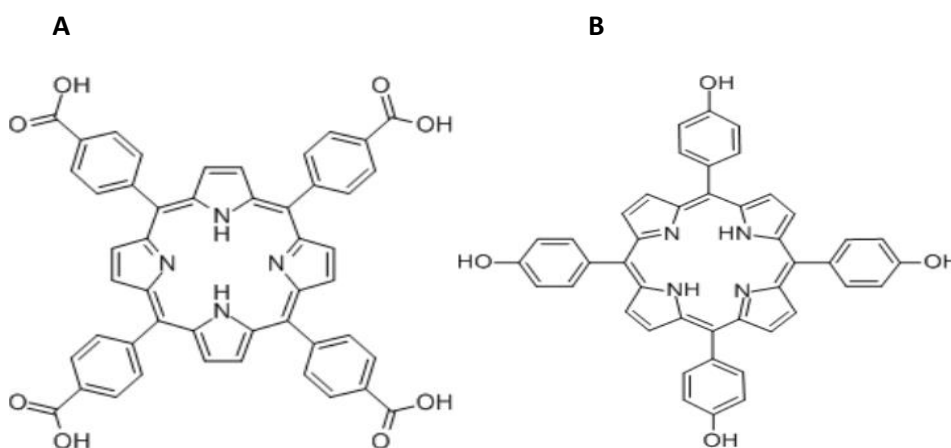
**Obr. 13** Uspořádání porfyrinových molekul tvořících: a) dimer; b) H-agregáty; c) J-agregáty.<sup>56</sup>

J-agregáty porfyrinů jsou tvořeny makrocykly uspořádanými tak, že jejich hlavní čtyřčetné osy jsou vzájemně paralelní, avšak nepřekrývají se, jak je názorně vidět na obr. 13c. U tohoto typu agregátu dochází především k ovlivnění valenčních vibrací vazeb  $C_{\alpha}-N$  a  $C_{\alpha}-C_m$ , které jsou ve spektru J-agregátů posunuty vůči pozicím ve spektru monomeru. Obvykle je pozorování posunu píků ve spektrech přisuzováno zkracování jednoduchých vazeb a prodlužování dvojných vazeb  $C_{\alpha}-C_m$ ; vazby  $C_{\alpha}-N$  a  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  jsou také prodlužovány; zatímco vazba ( $C_{\beta}-C_{\beta}$ ) se zkracuje.<sup>57</sup> Konkrétně v případě THPP je možné pozorovat následující rozdíl: spektra THPP vykazují pásy okolo 1549, 1457, 1371  $\text{cm}^{-1}$ ; zatímco spektra J-agregátů THPP vykazují vlnočty okolo 1534, 1467, 1362  $\text{cm}^{-1}$ . Píky okolo 1239 a 1171  $\text{cm}^{-1}$  jsou v J-agregátech posunuty k nižším vlnočtům vzhledem k pozicím v monomeru THPP. Tento fakt je vysvětlován daleko podstatnější deformací roviny porfyrinového makrocycly. Vibrace detekované na agregátu porfyrinu jsou intenzivnější než vibrace detekované na monomeru.<sup>55,57</sup> J-agregáty byly také

detekovány v práci <sup>58</sup> z roku 2005, kde byl zkoumán 5,10,15,20-tetrakis (1-methyl-4-pyridiniumyl) porfin ( $[H_2TMPyP]^{4+}$ ) a jeho interakce s iontovými páry čtyř  $BH_4^-$  aniontů za vzniku J-agregátů.

Druhý typ agregátů porfyrinů, který je evidentní z obr. 13b, jsou H- agregáty. V tomto případě jsou čtyřčetné hlavní osy symetrie porfyrinu nejen paralelní, ale zároveň se překrývají. Porfyrinové H-agregáty mají potenciální výhody pro jednosměrný transport excitační energie a elektrický náboj podél osy molekulárního skládání (stacking). Oba druhy transportu (energie a náboje) hrají velmi důležitou roli v elektronických zařízeních (solární články, tranzistory). Deriváty porfyrinů, které mají na bočních rameni alkyl-substituovaný thiofen oligomer, hrají důležitou roli při zvyšování p-p interakcí u tvořících se supramolekulárních agregátů. Stabilní 1D H-agregát porfyrinů je slibným stavebním kamenem pro budoucnost nanotechnologií a pro jednoelektronové tranzistory. Z těchto výsledků bylo zjištěno, že vznik supramolekulárních H-agregátů, závisí na morfologii derivátu porfyrinu. <sup>56</sup>

Na obrázku 14 jsou znázorněny struktury vybraných porfyrinů, které byly použity pro měření Ramanových spekter spolu s různě dopovanými vrstvami  $TiO_2$  v rámci této diplomové práce. Konkrétně se jedná o porfyriny TPP-COOH (TCPP) a TPP-OH (THPP).



**Obr. 14** Strukturální vzorce vybraných porfyrinů: A – TCPP, B – THPP <sup>59</sup>

## 2. Experimentální část

### 2.1 Chemikálie

Porfyrin TPP-COOH (4,4',4'',4'''- (21H,23H-porphine-5,10,15,20-tetrayl) tetrakis (benzoová kyselina), Sigma-Aldrich), porfyrin TPP-OH (5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)-21H,23H-porphine, Sigma-Aldrich). Sklíčka s vrstvami čistého anebo dopovaného oxidu titaničitého: čistý (pure) TiO<sub>2</sub> (500 °C, 20 min), S-TiO<sub>2</sub> (400 °C, 30 min), NF-TiO<sub>2</sub> (400 °C, 30 min), NF-p25-TiO<sub>2</sub> (400 °C, 30 min) dodané z laboratoří Prof. Dionysiou – University of Cincinnati, Ohio, USA, a připravené dle literatury.<sup>33</sup>

### 2.2 Experimentální vybavení a podmínky měření

Všechna spektra byla měřena na Ramanově mikro-spektrometru, konkrétně na přístroji DXR Raman microscope (zakoupen od firmy Nicolet CZ). Byla použita pro excitaci vlnová délka ve viditelné oblasti spektra 532 nm, objektiv se zvětšením 10x a doba načítání jednoho spektra zvolena 64 s. Delší dobu načítání spektra nebylo potřeba použít, jelikož signál byl dostatečně zřejmý. Jako nejvhodnější excitační vlnovou délku jsme vybrali právě 532 nm, která má ze tří vlnových délek jsoucích k dispozici, a to 532, 633 a 780 nm, nejmenší hloubkovou pronikavost do vrstev. Byla tudíž měřena především povrchová vrstva sklíček, což bylo cílem. Z důvodů přímého porovnávání byla při této vlnové délce změřena všechna spektra v rámci této diplomové práce. Vzorky byly vždy měřeny na třech různých místech pro zjištění opakovatelnosti charakteristického signálu.

### 2.3 Pracovní postupy

#### 2.3.1 Měření spekter různě dopovaných vrstev TiO<sub>2</sub>

K dispozici jsme dostali čtyři různě dopované vrstvy, které byly připraveny při různé teplotě a po odlišně dlouhou dobu. Nejdříve jsme proměřili samotné vrstvy, abychom zjistili, jaký budeme detekovat signál od každé z nich.

### 2.3.2 Měření spekter porfyrinů na mikroskopickém sklíčku

Dalším krokem této diplomové práce bylo proměření spekter vybraných porfyrinů. Nejprve bylo nutné určit, jak vypadají spektra samotných porfyrinů, když jsou deponovány na mikroskopické sklíčko. V našich experimentech jsme použili dva porfyriny. První z nich byl TPP-COOH (TCPP) a druhý TPP-OH (THPP). Záměrně byly zvoleny tyto dva porfyriny s ohledem na typ funkční skupiny, kterou obsahují, tzn. karboxylovou skupinu (TCPP) a hydroxylovou skupinu (THPP). Každá z těchto skupin by měla být teoreticky schopna interagovat s vrstvou  $\text{TiO}_2$ . Zásobní roztoky porfyrinů jsme měli dva, a to o koncentracích:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Spektra jsme proměřili tak, že jsme použili dvě techniky pro nanesení zásobního vodného roztoku porfyrinu na mikroskopická sklíčka. První technikou byla technika „dip-coating“, tzn. namáčení: Vrstvu jsme vždy ponořili do zásobního vodného roztoku porfyrinů po dobu 300 sekund (obr. 15). Druhý způsob nanesení zásobního vodného roztoku porfyrinů na vrstvu byl „drop-casting“ (nakápnutí). Na vrstvu jsme vždy nanесли 2  $\mu\text{l}$ - kapku vodného roztoku porfyrinů a ponechali zaschnout při pokojové teplotě (obr. 16).



**Obr. 15** Postup techniky „dip-coating“



**Obr. 16** Postup techniky „drop-casting“

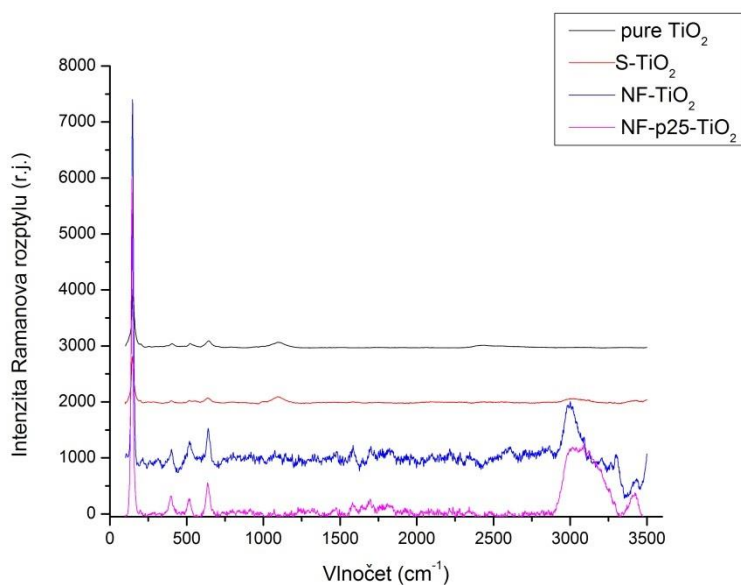
### 2.3.3 Měření spekter porfyrinů v interakci s různě dopovanými vrstvami TiO<sub>2</sub>

V dalším měření jsme pokračovali stejným způsobem, kterým jsme měřili spektra roztoků porfyrinů na mikroskopickém sklíčku. Použili jsme stejné techniky pro nanesení porfyrinů na všechny čtyři typy vrstev oxidu titaničitého. Použité techniky jsou tudíž opět dip-coating a drop-casting. Experiment byl proveden opět pro dvě koncentrace porfyrinových roztoků, a to pro  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dále v experimentální části užíváme pro jednotku koncentrace zkratku M.

### 3. Diskuse a výsledky

#### 3.1 Měření spekter různě dopovaných vrstev TiO<sub>2</sub>

V grafu 1 jsou přehledně porovnána naměřená Ramanova spektra samotných vrstev TiO<sub>2</sub>.

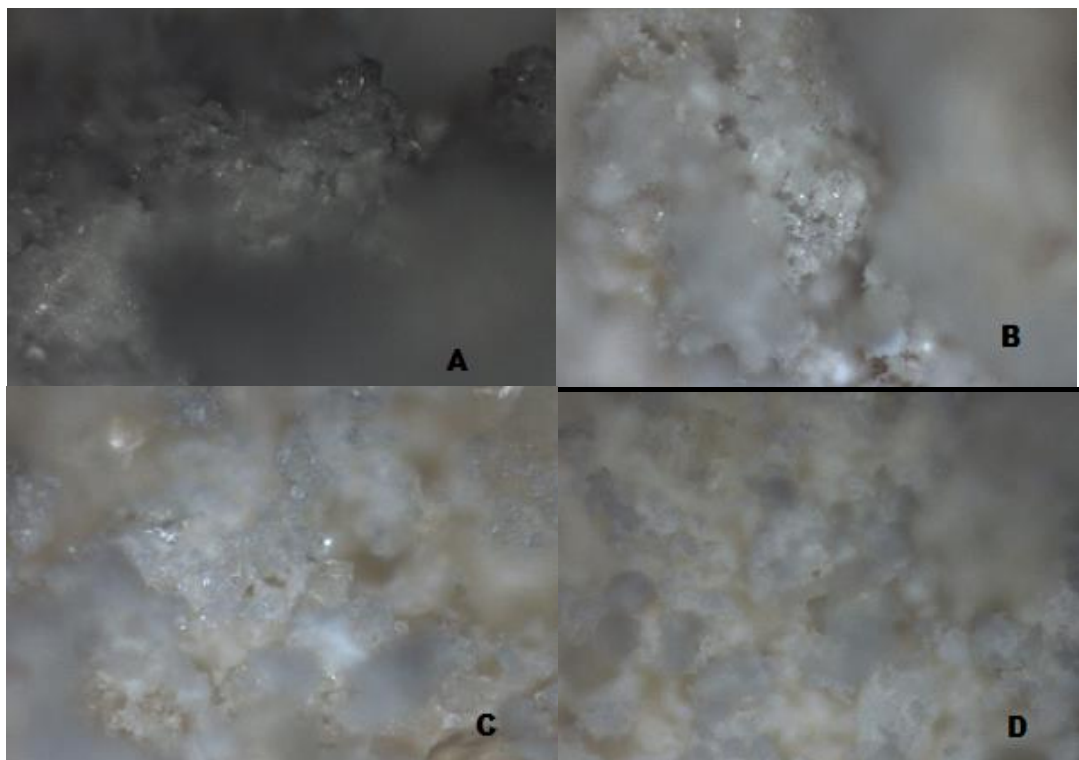


**Graf 1.** Spektra čtyř různých typů TiO<sub>2</sub> vrstev (bližší specifikace viz legenda v grafu) naměřená pomocí Ramanovy spektroskopie. Spektra jsou závislostí intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). Pozn.: Spektra jsou vzájemně posunuta pro přehlednost grafu, takže hodnoty na ose y neodpovídají skutečně naměřeným intenzitám.

Nejvýraznější pík v Ramanově spektru (graf 1) se u všech vrstev nachází okolo hodnoty 145 cm<sup>-1</sup>, následován dalšími význačnými píky v oblasti 200-700 cm<sup>-1</sup>. Všechny tyto píky a jejich relativní intenzity jsou shodné jako ve článku<sup>25</sup> a vypovídají o typu krystalové struktury daných vrstev; jedná se především o anatasovou strukturu s minoritním podílem struktury brookitu, jak bylo podrobně rozebráno a diskutováno ve článku.<sup>25</sup> V oblasti vyšších vlnočtů bylo dále u všech spekter kromě případu čistého TiO<sub>2</sub> detekováno množství méně intenzivních širokých pásů. Jejich výskyt nejspíše

souvisí s přípravou vrstev, resp. přítomností organických a anorganických látek, které jsou zdrojem dopace  $\text{TiO}_2$  vrstev.

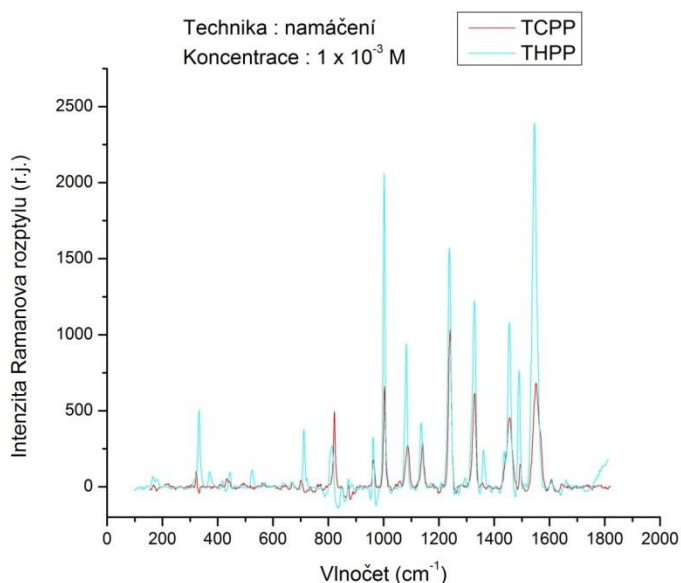
Na Ramanově mikroskopu je možné pořídit mikroskopické snímky měřených vzorků, jak je vidět na obr. 17. Paprsek laseru je pak vždy fokusován do středu obrázku.



Obr. 17 Mikroskopické snímky jednotlivých vrstev  $\text{TiO}_2$  získané s objektivem zvětšujícím 10x na DXR Raman mikroskopu: A) pure  $\text{TiO}_2$  B) S –  $\text{TiO}_2$  C) NF -  $\text{TiO}_2$  D) NF-  $\text{TiO}_2$ -p25.

### 3.2 Měření spekter porfyrinů na mikroskopickém sklíčku

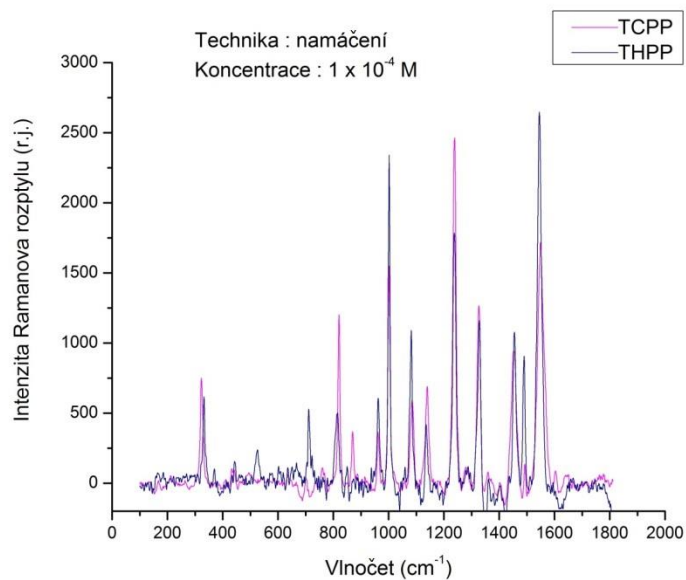
Nejprve jsme proměřili spektra samotných porfyrinů na mikroskopickém sklíčku. Jak je vidět z následujících dvou grafů (2 a 3), spektra naměřená za použití dvou různých koncentrací, ale při stejné technice deponování (zde namáčení) se příliš neliší. Píky jsou hojně zastoupené od vlnočtu  $1600\text{ cm}^{-1}$  do  $600\text{ cm}^{-1}$ . S ohledem na odlišné funkční skupiny jsou součástí substituentů na porfinovém makrocyklu (karboxylová skupina v případě TCPP, zatímco hydroxylová skupina v případě THPP) jsou pochopitelně pozorovány rozdíly v některých relativních intenzitách píků (tedy intenzity Ramanova rozptylu vůči ostatním pásům téhož spektra) či úplná absence některých píků. Jedná se zejména o následující píky při porovnání spektra THPP a TCPP nanesených technikou namáčení do zásobního roztoku  $1 \times 10^{-3}\text{ M}$  na dobu 300 s (graf 2):  $1490, 1455, 1138, 1085, 870\text{-}700$  a  $525\text{-}320\text{ cm}^{-1}$ .



**Graf 2.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení laboratorního skla po dobu 300 s do vodného roztoku porfyrinů (TCPP a THPP) při koncentraci  $1 \times 10^{-3}\text{ M}$ .

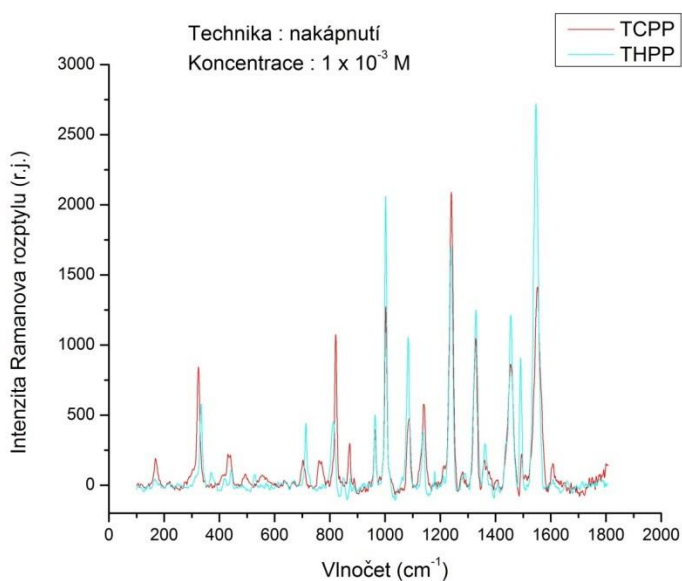


Prakticky totéž lze říci o spektrech v grafu 3, kde je použita o řád nižší koncentrace zásobních roztoků porfyrinů za jinak stejných podmínek nanášení na mikroskopické sklíčko.

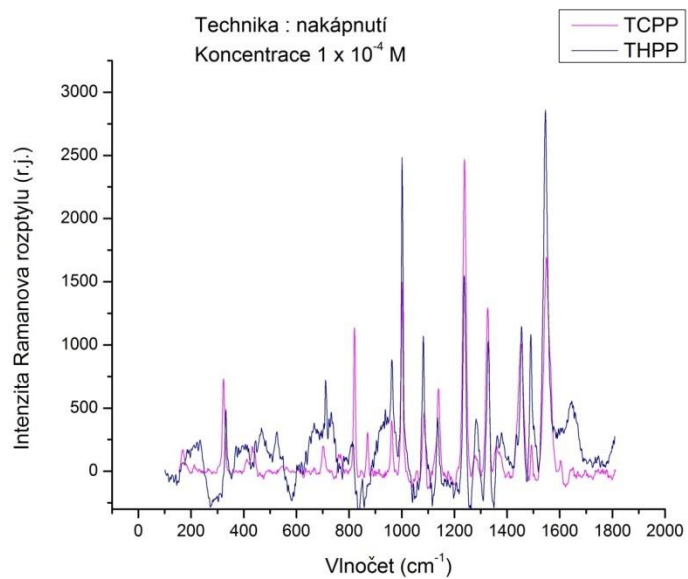


**Graf 3.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení laboratorního skla po dobu 300 s do vodného roztoku porfyrinů (TCPP a THPP) při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.

Při použití techniky nakápnutí (grafy 4 a 5) týchž porfyrinů dostáváme stejný charakter spekter jako v případě namáčení do zásobního roztoku. Lze tudíž uzavřít, že uspořádání vybraných dvou typů porfyrinů deponovaných na mikroskopické sklíčko je nezávislé na technice nanášení.



**Graf 4.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyrinů (TCPP a THPP) při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.



**Graf 5.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu$ l vodného roztoku porfyrinů (TCPP a THPP) při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.

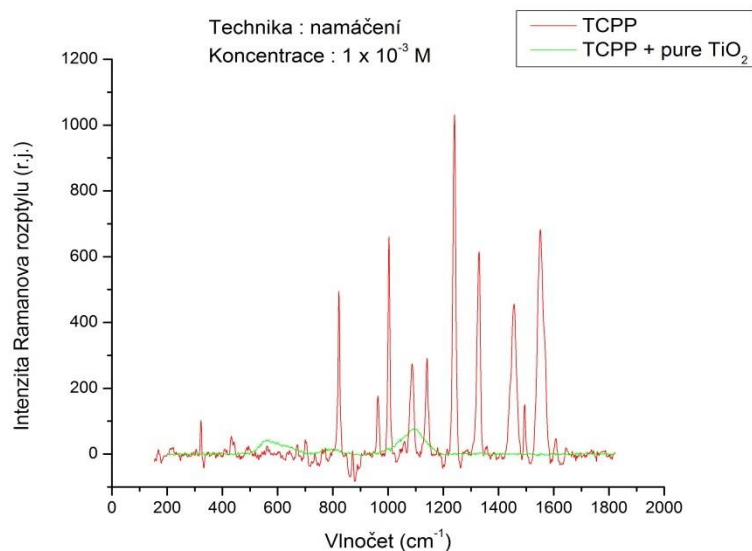
### 3.3 Měření spekter porfyrinů v interakci s různě dopovanými vrstvami TiO<sub>2</sub>

#### 3.3.1 TCPP

##### 3.3.1.1 Technika namáčení

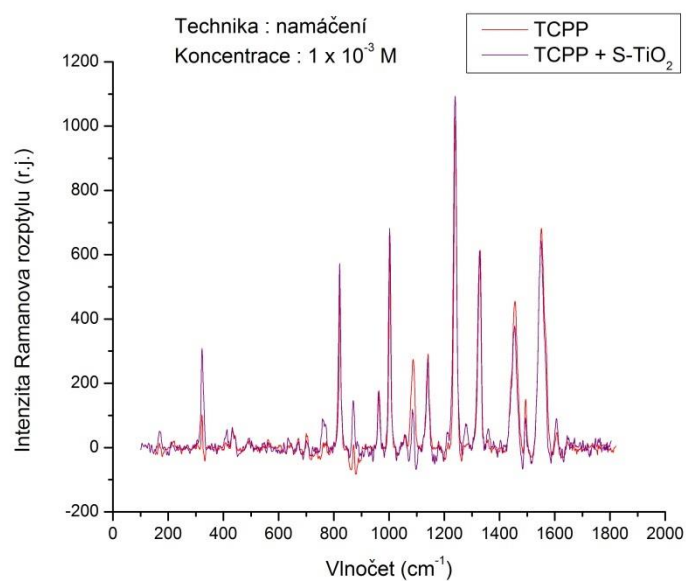
V grafech 6 až 10 je přehledně zpracována závislost intenzity signálu Ramanova rozptylu na vlnočtu při měření jednotlivých různě dopovaných vrstev v porovnání s mikroskopickým sklíčkem za použití koncentrací  $1 \times 10^{-3}$  M a  $1 \times 10^{-4}$  M.

Po porovnání jednotlivých spekter TCPP naneseného na TiO<sub>2</sub> vrstvách se spektrem tohoto porfyrinu na mikroskopickém sklíčku vidíme následující rozdíly: (a) spektrum pure TiO<sub>2</sub> a porfyrinu je zašuměné a ve spektru jsou viditelné charakteristické píky pro signál od skla, takže nejspíše nedošlo k interakci mezi TCPP a pure TiO<sub>2</sub> (graf 6).



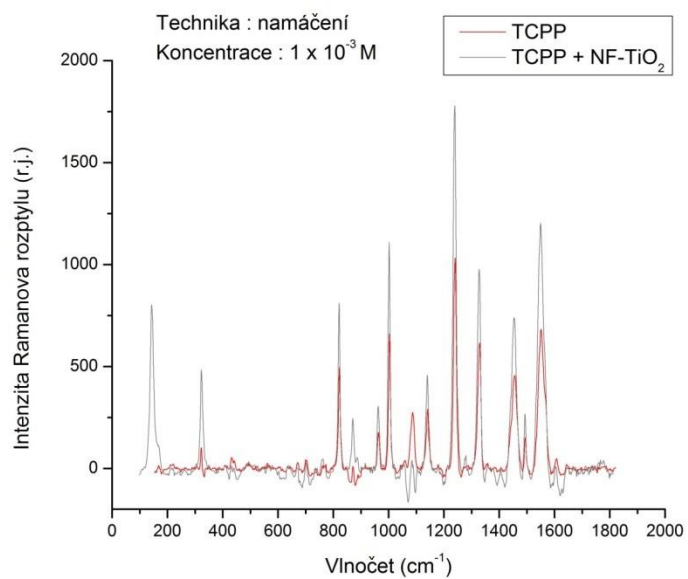
**Graf 6.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy pure TiO<sub>2</sub> a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyrinu TCPP při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.

(b) Lze pozorovat změnu relativních intenzit v oblastech okolo píků 1552, 1499, 1238, 1171, 1084, 1002 a 959  $\text{cm}^{-1}$  ve spektru THPP na  $\text{S-TiO}_2$  (graf 7).



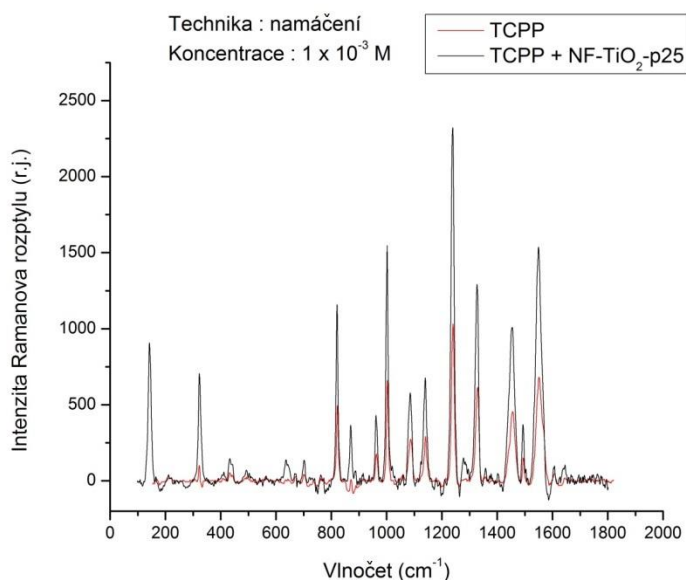
**Graf 7.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy  $\text{S-TiO}_2$  a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyriu TCPP při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.

(c) Evidentně chybějí píky 1360 a 1085  $\text{cm}^{-1}$  ve spektru THPP na NF-TiO<sub>2</sub> (graf 8).



**Graf 8.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy NF-TiO<sub>2</sub> a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyrinu TCPP při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.

(d) U THPP na NF-TiO<sub>2</sub>-p25 chybí pouze pík 1360 cm<sup>-1</sup> (graf 9). Navíc ve většině spekter THPP na vrstvách TiO<sub>2</sub> se nachází pík s vlnočtem kolem 140 cm<sup>-1</sup>, který je typický pro anatasovou strukturu, jak bylo řečeno v sekci 3.1 (graf 1).

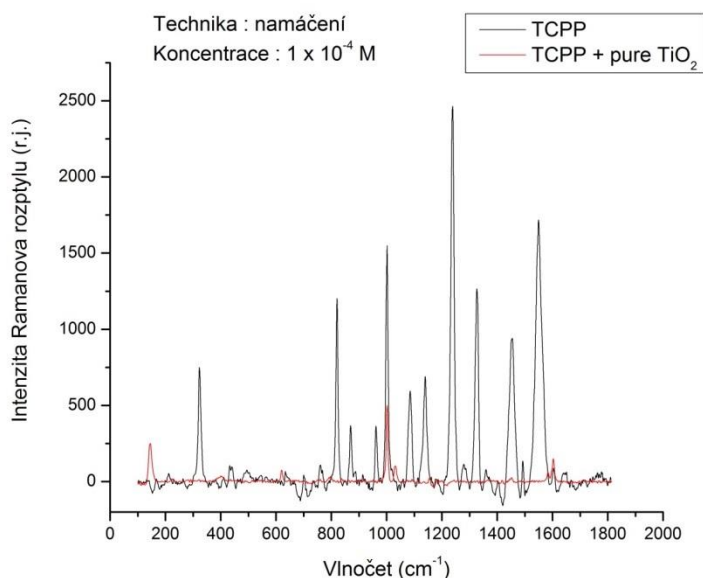


**Graf 9.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy NF-p25-TiO<sub>2</sub> a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyrinu TCPP při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.

Z výše uvedených pozorovaných změn ve spektrech je zřejmé, že nejspíše došlo k přeuspořádání porfyrinů na TiO<sub>2</sub> vrstvách oproti uspořádání na mikroskopickém sklíčku. Je však stále otázkou, zda k tomuto dochází vlivem interakce mezi příslušným porfyrinem a TiO<sub>2</sub>. Dalším logickým krokem bylo proto proměřit koncentraci porfyrinu o řád nižší a opět za použití techniky namáčení sklíček v zásobním roztoku.

U techniky namáčení do zásobního roztoku  $1 \times 10^{-4}$  M TCPP (graf 10) se u pure TiO<sub>2</sub> objevilo jen pár píků, nejintenzivnější při 1000 cm<sup>-1</sup> a zřetelný byl i pík pocházející od anatasové struktury (při 144 cm<sup>-1</sup>). Pro S-TiO<sub>2</sub> nebyl naměřen téměř žádný signál, nejspíše nedošlo k žádné interakci mezi vrstvou S-TiO<sub>2</sub> a porfyrinem TCPP. Porfyrin deponovaný technikou namáčení ze zásobního roztoku  $1 \times 10^{-4}$  M na vrstvy NF a NF-p25 nebyl opět detekován; spektra vykazovala jen 3 píky, a to při vlnočtech (435 cm<sup>-1</sup>,

513  $\text{cm}^{-1}$ , 395  $\text{cm}^{-1}$ ), které jsme detekovali při měření spekter samotných vrstev  $\text{TiO}_2$  (graf 1). Na základě chybějícího signálu porfyriu na vrstvách, kam byl nanesen technikou namáčení do zásobního roztoku o koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M, lze tudíž usoudit, že porfyrin TCPP neinteraguje příliš ochotně s povrchovou vrstvou dopovaného  $\text{TiO}_2$ . Naměřená spektra, kde nebyl detekován signál porfyriu, jsou uvedena v příloze.



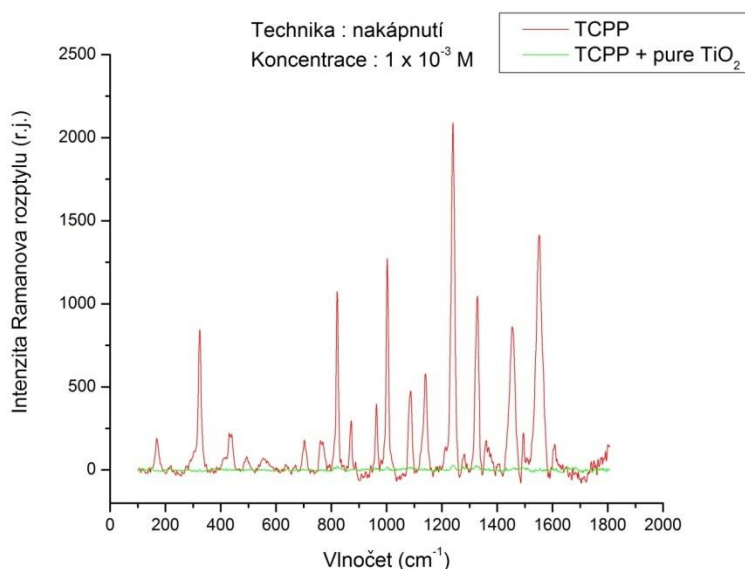
**Graf 10.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení vrstvy (pure  $\text{TiO}_2$  a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyriu TCPP při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.



### 3.3.1.2 Technika nakápnutí

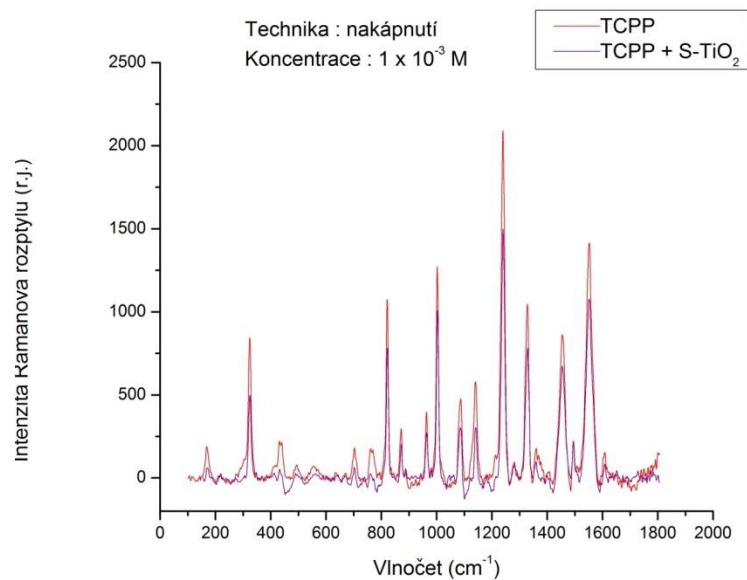
V grafech 11 až 14 je přehledně zpracována závislost intenzity signálu Ramanova rozptylu na vlnočtu při měření jednotlivých různě dopovaných vrstev v porovnání s mikroskopickým sklíčkem za použití koncentrací  $1 \times 10^{-3}$  M a  $1 \times 10^{-4}$  M.

Spektrum od TCPP na pure  $\text{TiO}_2$  je silně zašuměné, pouze píky s maximy okolo 1326, 1238, 1002, 821 a 41  $\text{cm}^{-1}$  jsou patrné (graf 11). Tyto píky mohou pocházet od TCPP, jak plyne z porovnání tohoto spektra se spektrem prezentovaným pro TCPP deponovaným nakápnutím na mikroskopické sklíčko (graf 4 a také graf 11).



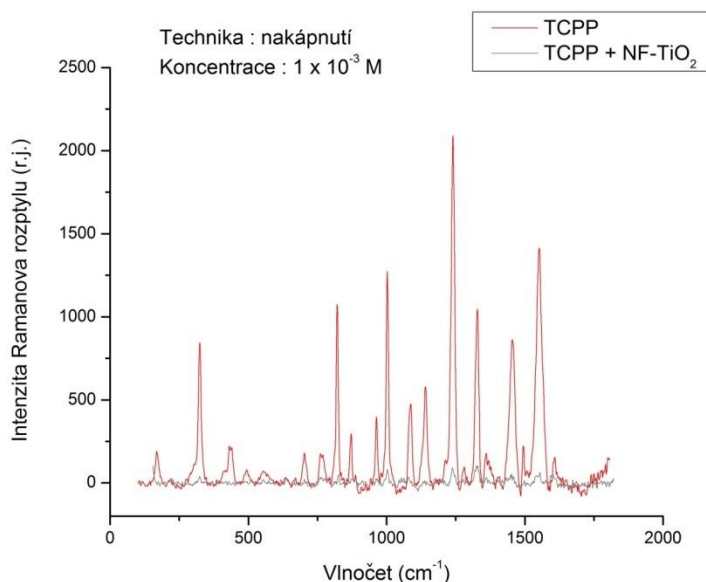
**Graf 11.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyriu TCPP na (vrstvu pure  $\text{TiO}_2$  a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.

Signál od TCPP nakápnutého na vrstvu S-TiO<sub>2</sub> (graf 12) dosahuje nižší intenzity než signál TCPP na mikroskopickém sklíčku. Intenzity se výrazně liší v pících s maximy okolo 1549, 1452, 1238, 1001, 821 a 321 cm<sup>-1</sup>.



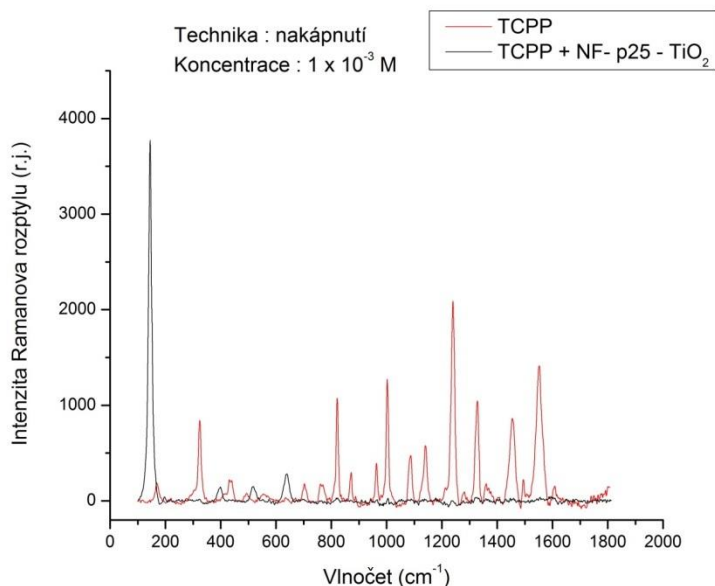
**Graf 12.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2 μl vodného roztoku porfyrinu TCPP (na vrstvu S-TiO<sub>2</sub> a mikroskopické sklíčko) při koncentraci 1 x 10<sup>-3</sup> M.

Spektrum pro NF-TiO<sub>2</sub> (graf 13) je opět zašuměné s několika viditelnými píky (1325 cm<sup>-1</sup>, 1237 cm<sup>-1</sup>, 1001 cm<sup>-1</sup>, 142 cm<sup>-1</sup> a 39 cm<sup>-1</sup>). Porovnáním se signálem od vrstvy NF-TiO<sub>2</sub> (graf 1) je jasné, že pík při 142 cm<sup>-1</sup> pochází od anatasové struktury dopované vrstvy TiO<sub>2</sub>. Ostatní píky jsou pak signály od porfyrinu TCPP.



**Graf 13.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu$ l vodného roztoku porfyrinu TCPP (na vrstvu NF-TiO<sub>2</sub> a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.

Pozoruhodné je, že u spektra TCPP na  $\text{TiO}_2\text{-NF-p25}$  (graf 14) jsou viditelné pouze čtyři píky ( $639\text{ cm}^{-1}$ ,  $515\text{ cm}^{-1}$ ,  $399\text{ cm}^{-1}$ ,  $142\text{ cm}^{-1}$ ), které jsme detekovali již v grafu 1, tzn. při měření samotné vrstvy NF- $\text{TiO}_2\text{-p25}$  bez porfyriu.



**Graf 14.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyriu TCPP (na vrstvu NF-p25- $\text{TiO}_2$  a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.

Ramanova spektra TCPP při nakápnutí o řád nižší koncentrace zásobního roztoku tohoto porfyriu na vrstvy dopovaných  $\text{TiO}_2$  jsme se nedozvěděli žádnou další informací, opakovalo se chování TCPP o koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M (grafy 11 až 14), proto nejsou spektra uvedena v experimentální části, ale jsou uvedena v příloze.

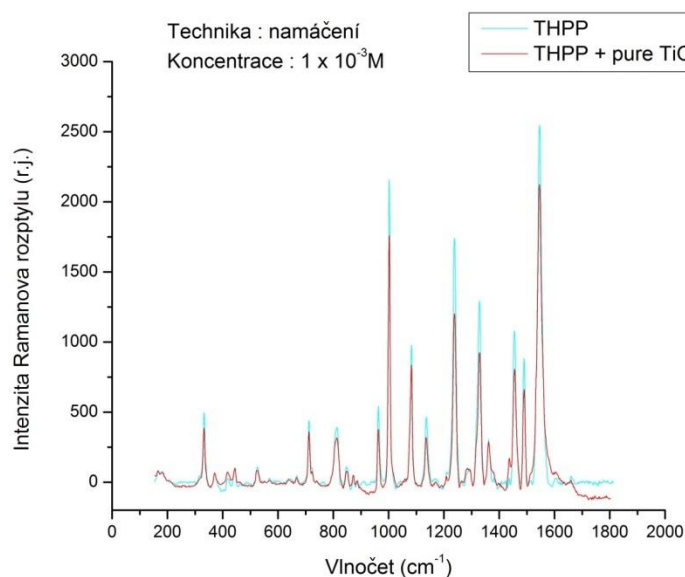
Na základě naměřených spekter lze tak usoudit, že porfyrin TCPP se při technice nakápnutí v případě S- $\text{TiO}_2$  choval obdobně jako při interakci s mikroskopickým sklíčkem. V ostatních třech případech  $\text{TiO}_2$  vrstev buď docházelo k fluorescenci a Ramanova spektra byla zašuměná, či porfyrin vůbec neinteragoval s povrchem a jeho signál nebyl detekován.

## 3.3.2 THPP

### 3.3.2.1 Technika namáčení

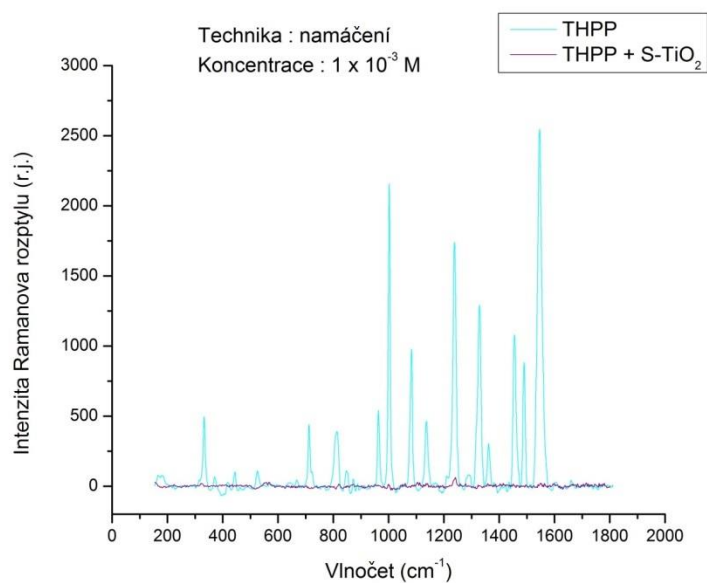
V grafech 15 až 19 je přehledně zpracována závislost intenzity signálu Ramanova rozptylu na vlnočtu při měření jednotlivých různě dopovaných vrstev v porovnání s mikroskopickým sklíčkem za použití koncentrací  $1 \times 10^{-3}$  M a  $1 \times 10^{-4}$  M.

Po porovnání jednotlivých spekter THPP naneseného na  $\text{TiO}_2$  vrstvách technikou namáčení ( $1 \times 10^{-3}$  M THPP zásobní roztok) se spektrem tohoto porfyriu na mikroskopickém sklíčku (graf 2) je evidentní, že se ani pozice, ani relativní intenzity píků od tohoto porfyriu neliší v případech pure  $\text{TiO}_2$ , NF- $\text{TiO}_2$  a NF-p25- $\text{TiO}_2$ . Jediným rozdílem je celková intenzita spekter; na pure  $\text{TiO}_2$  je signál intenzivnější než na mikroskopickém sklíčku. Objevují se tudíž další pásy a raménka v rezonančním Ramanově spektru THPP, která nebyla na mikroskopickém sklíčku patrná.



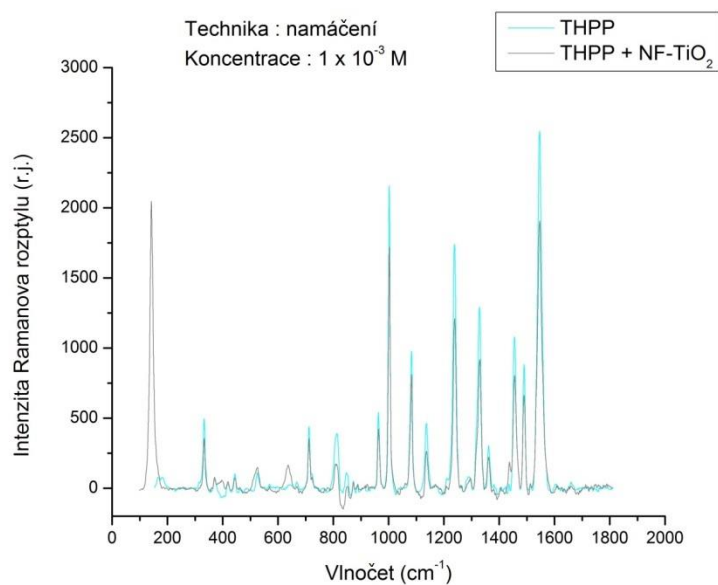
**Graf 15.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy pure  $\text{TiO}_2$  a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyriu THPP při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.

Nejhorší signál od THPP byl naměřen na S-TiO<sub>2</sub> (graf 16); pouze pás 1238 cm<sup>-1</sup> byl detekován od porfyriu, jinak dominuje spektrální šum a pásy anatasové struktury.

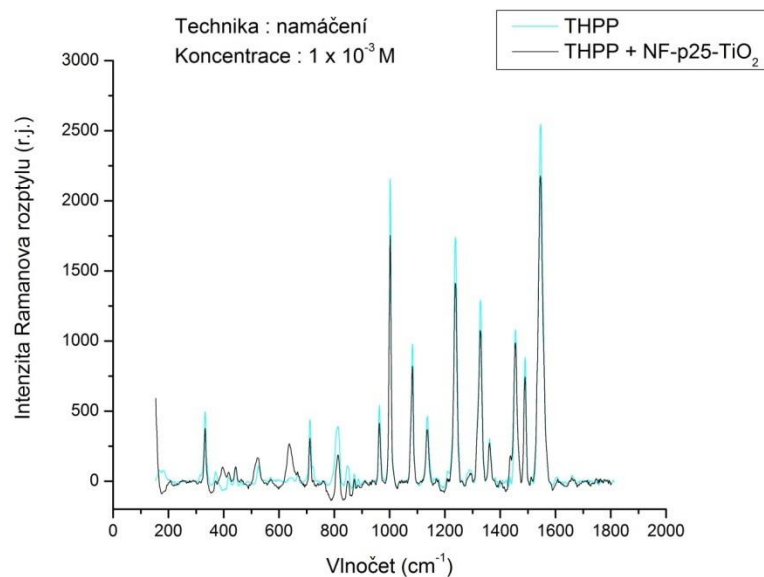


**Graf 16.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnóčtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy S-TiO<sub>2</sub> a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyriu THPP při koncentraci 1 x 10<sup>-3</sup> M.

V případech NF-TiO<sub>2</sub> a NF-p25-TiO<sub>2</sub> (grafy 17 a 18) je navíc velice intenzivní pás od anatasové struktury oxidu titaničitého (142 cm<sup>-1</sup>).



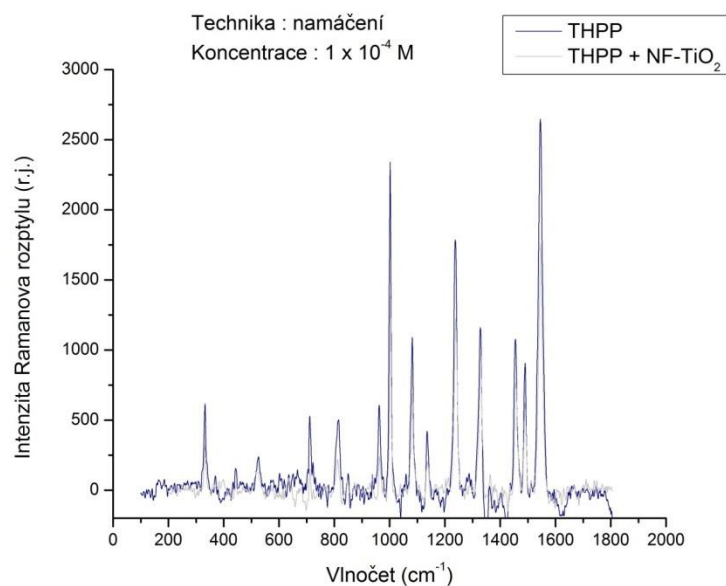
**Graf 17.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy NF-TiO<sub>2</sub> a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyrinu THPP při koncentraci 1 x 10<sup>-3</sup> M.



**Graf 18.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy NF-p25-TiO<sub>2</sub> a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyriu THPP při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.

Obdobně jako v případě TCPP naneseného na vrstvách nelze jednoznačně rozhodnout, zda a jak THPP interaguje s různě dopovanými povrchy TiO<sub>2</sub> při takto vysoké koncentraci ( $1 \times 10^{-3}$  M), a proto byla proměřena i koncentrace porfyriu o řád nižší za použití stejné techniky namáčení sklíček v zásobním roztoku. U techniky namáčení do zásobního roztoku  $1 \times 10^{-4}$  M THPP u vrstev pure TiO<sub>2</sub>, S-TiO<sub>2</sub>, NF-p25 a porfyriem THPP nebyl naměřen téměř žádný signál, tudíž nejspíše nedošlo k žádné interakci mezi porfyriem a vrstvami. Tato spektra jsou uvedena v příloze. Oproti tomu porfyrin deponovaný technikou namáčení do zásobního roztoku  $1 \times 10^{-4}$  M TPP-OH na vrstvu NF-TiO<sub>2</sub> detekován byl. Došlo ke snížení intenzit signálu u 329, 515, 812, 1001, 1082, 1138, 1238, 1327, 1453, 1487, 1547 cm<sup>-1</sup> (graf 19)



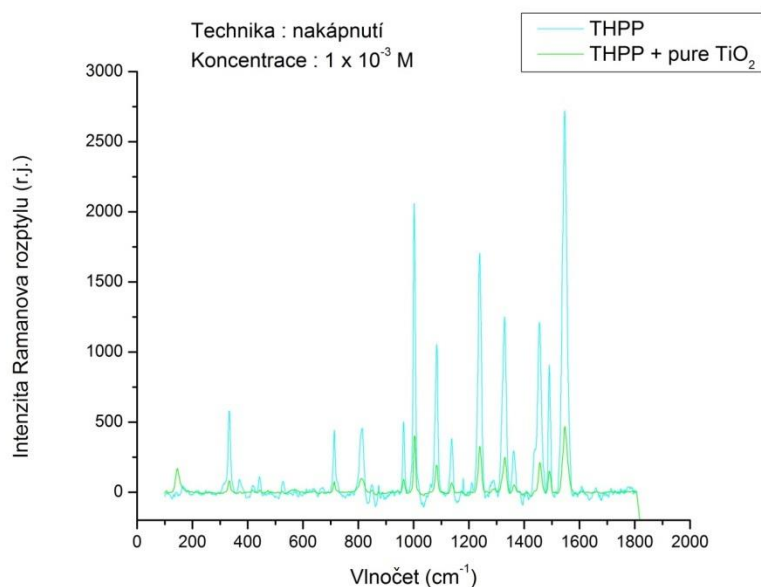


**Graf 19.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy NF-TiO<sub>2</sub> a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyrinu TPP-OH při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.

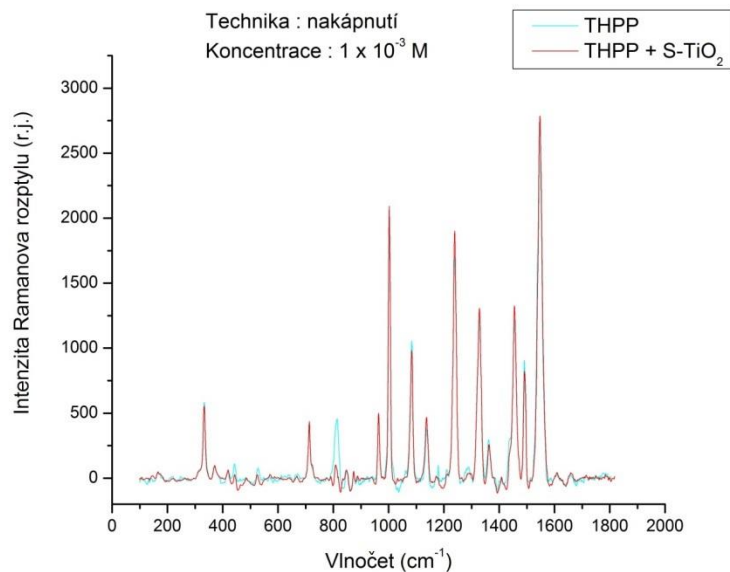
### 2.3.2.2 Technika nakápnutí

V grafech 20 až 27 je přehledně zpracována závislost intenzity signálu Ramanova rozptylu na vlnočtu při měření jednotlivých různě dopovaných vrstev v porovnání s mikroskopickým sklíčkem za použití koncentrací  $1 \times 10^{-3}$  M a  $1 \times 10^{-4}$  M.

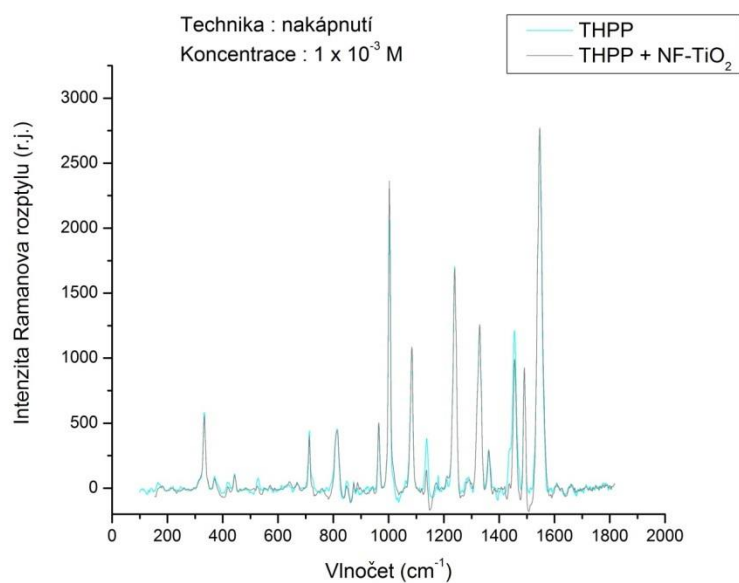
Při srovnání jednotlivých spekter THPP naneseného (technikou nakápnutí ze zásobního roztoku o koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M) na  $\text{TiO}_2$  vrstvách se spektrem tohoto porfyriu na mikroskopickém sklíčku (grafy 20-23) je zřejmé, že se signály Ramanova rozptylu porfyriu vzájemně příliš neliší. V případech deponování THPP na pure  $\text{TiO}_2$ , S- $\text{TiO}_2$ , NF- $\text{TiO}_2$  a NF-p25- $\text{TiO}_2$  se navíc objevují píky od anatasové struktury oxidu titaničitého, které jsou více či méně intenzivní při porovnání se signálem porfyriu.



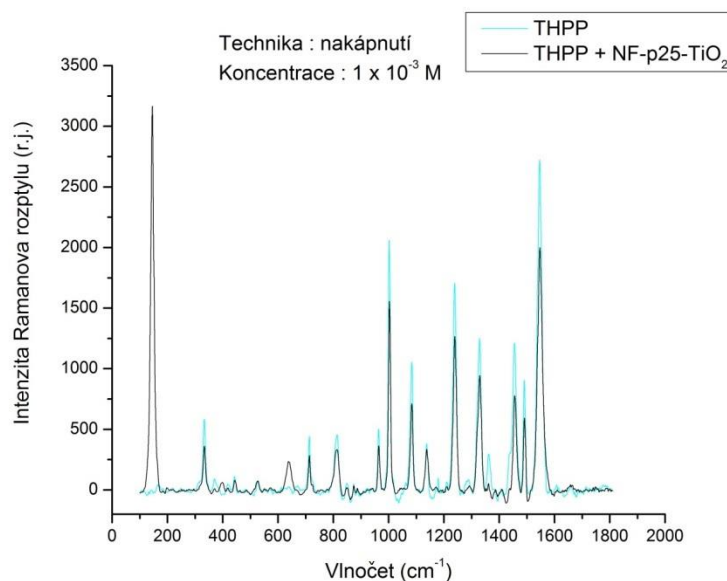
**Graf 20.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyriu TPP-OH (na vrstvu pure  $\text{TiO}_2$  a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.



**Graf 21.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyrinu THPP (na vrstvu S-TiO<sub>2</sub> a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.



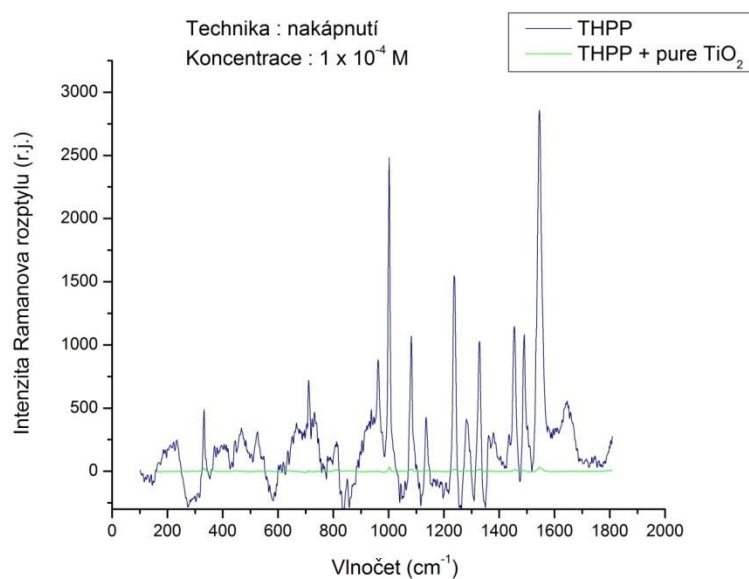
**Graf 22.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyrinu THPP (na vrstvu NF-TiO<sub>2</sub> a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.



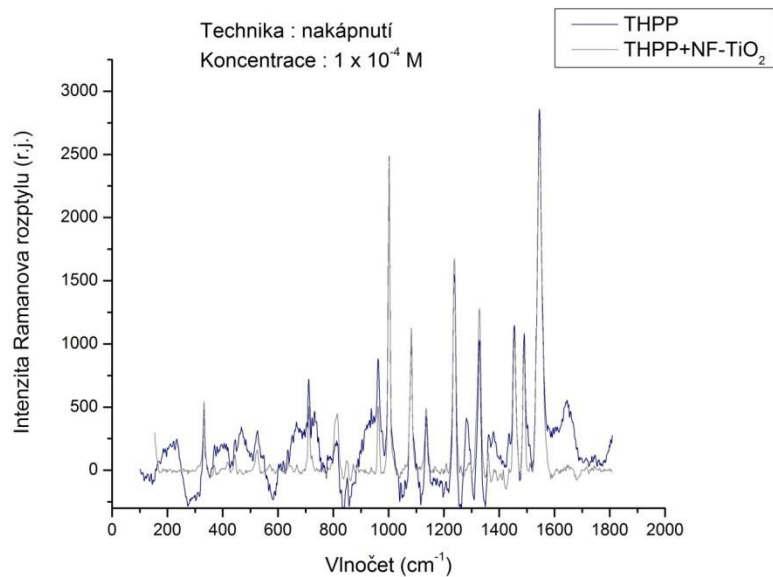
**Graf 23.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyrinu THPP (na vrstvu NF-p25-TiO<sub>2</sub> a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  M.

Na základě naměřených spekter tak není možné jednoznačně potvrdit anebo vyvrátit domněnku o vazbě mezi –OH skupinami od porfyrinu a TiO<sub>2</sub> vrstvami. Byla proto zvolena o řád nižší koncentrace porfyrinu a stejný postup deponování na TiO<sub>2</sub> vrstvy.

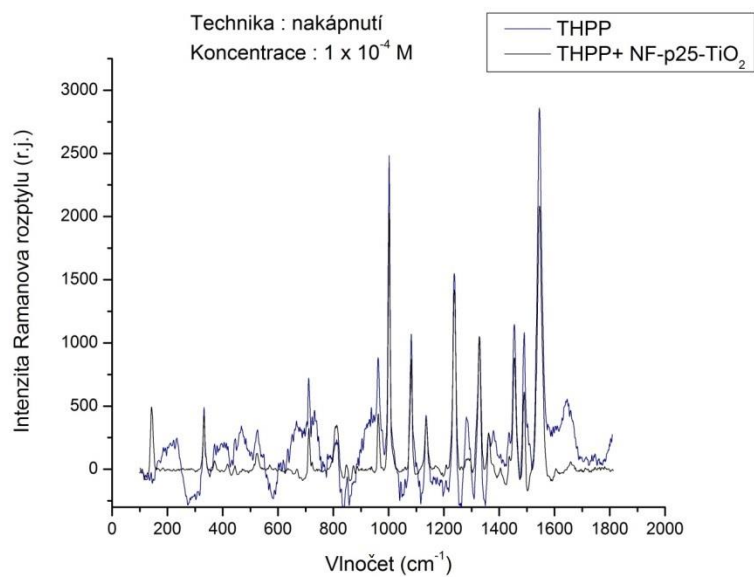
Z naměřených spekter prezentovaných v grafech 24-27 je evidentní, že ani volba o řád nižší koncentrace porfyrinu THPP naneseného technikou nakápnutí na TiO<sub>2</sub> vrstvy nepřinesla žádné nové poznatky v případech pure TiO<sub>2</sub> (graf 24) (spektrum je značně zašumněné), NF-TiO<sub>2</sub> a NF-p25-TiO<sub>2</sub> (signál Ramanova rozptylu porfyrinu se neliší od signálu na mikroskopickém sklíčku)(grafy 25 a 26).



**Graf 24.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu$ l vodného roztoku porfyrinu THPP (na vrstvu pure TiO<sub>2</sub> a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.

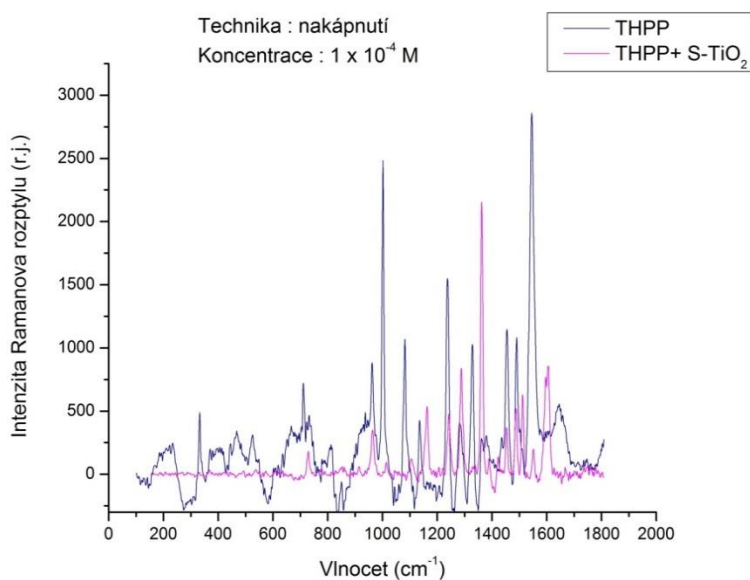


**Graf 25.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu$ l vodného roztoku porfyrinu THPP (na vrstvu NF-TiO<sub>2</sub> a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.



**Graf 26.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyrinu THPP (na vrstvu NF-p25-TiO<sub>2</sub> a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.

Oproti tomu spektra porfyriu THPP naneseného na S-TiO<sub>2</sub> (graf 27) se vyznačují zcela odlišným charakterem, než tomu bylo na mikroskopickém sklíčku. Jednak se objevují „nové“ píky s maximy okolo 1601, 1510, 1359, 1286, 1150 cm<sup>-1</sup>. Tyto „nové“ píky jsme porovnali s literaturou<sup>53</sup> a přiřadili jsme k „novým“ píků jednotlivé vibrace. Pozorujeme tedy symetrické valenční vibrace  $\nu(\text{C}_\alpha\text{C}_m+\text{C}_\beta\text{C}_\beta)$ ,  $\nu(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta)$  a  $\nu(\text{C}_m\text{-phC})$  a je dokonce i pozorovatelná asymetrická valenční vibrace  $\nu(\text{phC}=\text{C})$ . Dále jsou naprosto odlišné relativní intenzity jednotlivých píků (graf 27). Tyto změny v signálu THPP na S-TiO<sub>2</sub> mohou pocházet buď z tvorby agregátů, nebo z odlišné interakce (oproti mikroskopickému sklíčku) mezi povrchem S-TiO<sub>2</sub> a porfyriem.



**Graf 27** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyriu THPP (na vrstvu S-TiO<sub>2</sub> a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.

Porovnáním spekter a pozic pásů s publikovanými a diskutovanými spektry pro agregáty THPP, ať už J-typu<sup>55,57</sup> či dalších možností zahrnující dimerní formu, H-agregáty a diacidickou formu porfyriu<sup>56</sup> můžeme tvorbu jakýchkoliv agregátů či dimerů a diacidické formy v našem případě vyloučit. Spektrum tak poukazuje na fakt, že nejspíše dochází k odlišnému uspořádání na povrchu S-TiO<sub>2</sub> vlivem interakce mezi porfyriem THPP a tímto povrchem. Vzhledem k přiřazení jednotlivých píků podle literatury<sup>52</sup> a změnou jejich relativních intenzit oproti stavu na mikroskopickém sklíčku

(graf 26) lze usuzovat na porfyrin interagující prostřednictvím -OH skupin, tedy „stojící“ kolmo či pod jistým ostrým úhlem k povrchu dopovaného oxidu titaničitého.

V literatuře<sup>60</sup> je možné se dočíst o interakcích porfyrinů (ačkoliv jiných než jaké jsou používány v této práci) s O=Ti a vodou prostřednictvím dusíků pyrolových kruhů. Ve článku se diskutuje komplex s koordinačním číslem 5 anebo 6, které jsou odlišitelné přítomností/absencí píků 945 (pro koordinační číslo 5) a 915 cm<sup>-1</sup> (pro koordinační číslo 6). Bohužel námi naměřená spektra neumožnila tyto píky jednoznačně určit.

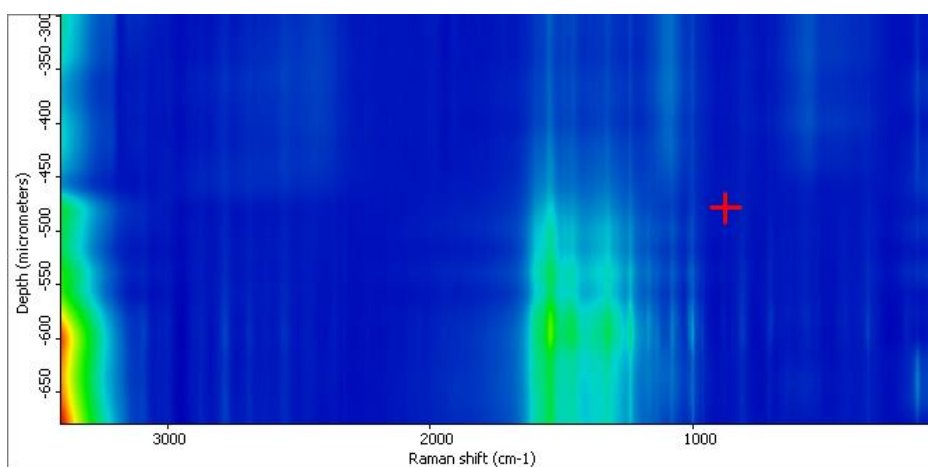


### 3.3.2.3 Hloubkové profilování

V poslední části experimentální části jsme provedli hloubkové profilování. Hloubkové profilování bylo měřeno na shlucích porfyrinů (možno vidět dále na obr. 19 a obr. 23), jejichž tloušťka se liší, tudíž přechodová vrstva mezi signálem od porfyrinu a skla může být nalezena pokaždé v jiné hloubce. Během hloubkového profilování jsme proměřili 20 bodů, kdy byl krok profilování zvolen po 20  $\mu\text{m}$ . Jako reprezentativní uvádíme hloubková profilování THPP na vrstvách pure  $\text{TiO}_2$  a S- $\text{TiO}_2$ .

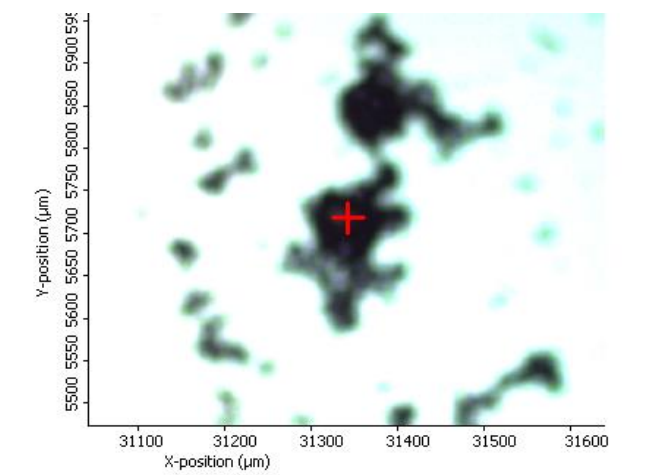
#### 3.3.2.3.1 Pure $\text{TiO}_2$

Na obrázku 18 je zobrazen 2D graf, který barevně odlišuje rozdílnou intenzitu spekter (přechod od modré do červené barvy znamená signál nejméně intenzivní k nejintenzivnějšímu) v jednotlivých bodech hloubkového profilování (osa y) v závislosti na vlnočtu (osa x).



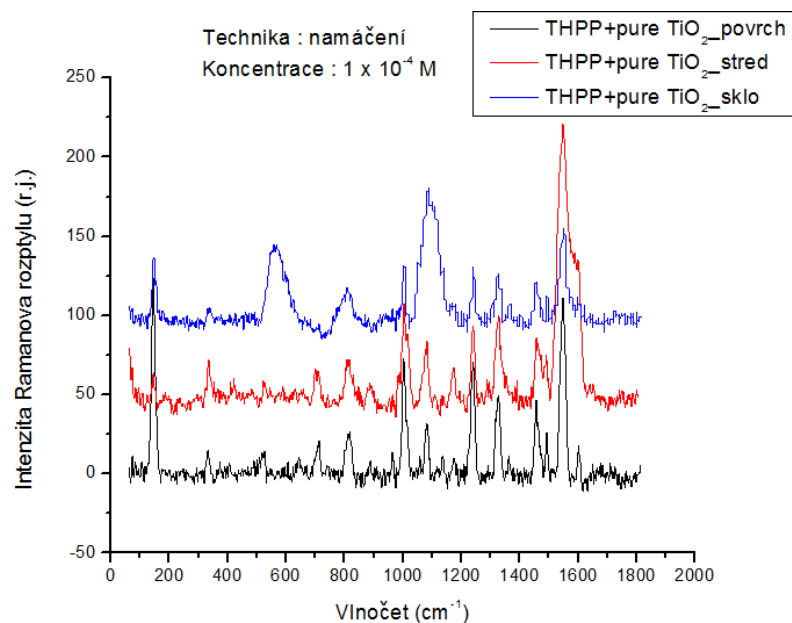
**Obr. 18** Barevné rozlišení intenzity signálu Ramanova rozptylu při přechodu od jednoho k dalším bodům měření hloubkového profilování v závislosti na vlnočtu pro THPP na vrstvě pure  $\text{TiO}_2$ .

V obrázku 19 je pomocí optického mikroskopu ukázáno místo, kde jsme hloubkové profilování prováděli.



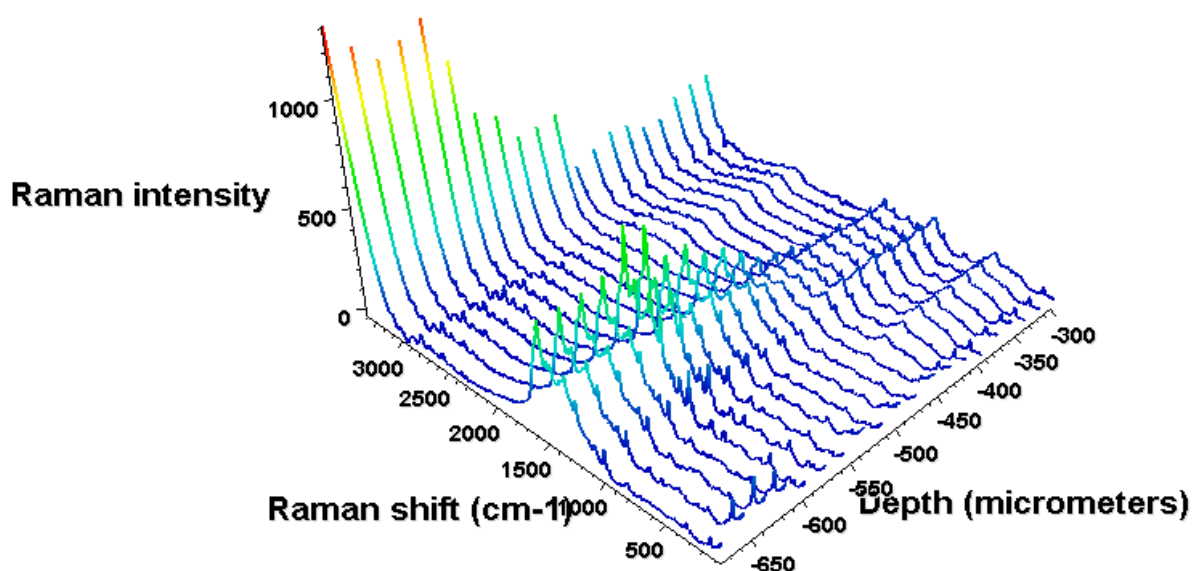
**Obr. 19** Fotografie shluku porfyriu THPP na vrstvě pure TiO<sub>2</sub>, na němž bylo hloubkové profilování měřeno.

Do obrázku 20 byla vybrána tři spektra pocházející z různých hloubek vzorku, a to následovně: první spektrum (černé) reprezentuje spektrum měřené na nejsvrchnější vrstvě shluku porfyriu THPP; druhé spektrum (červené) bylo vybráno z prostředka naměřených spekter, kde byl evidentní úbytek signálu od porfyriu a začal být evidentní signál od skla; třetí spektrum (modré) bylo vybráno z největší hloubky, kde bylo profilování měřeno, je zde výrazný signál od skla, které se projevuje charakteristickými širokými píky okolo vlnočtů 600 cm<sup>-1</sup> a 1100 cm<sup>-1</sup>. Ve všech třech spektrech je také viditelný pík okolo 142 cm<sup>-1</sup>, který je typický pro anatasovou strukturu, takže lze říct, že i v nejhlubší vrstvě hloubkového profilování jsme stále ve vrstvě TiO<sub>2</sub> (je viditelný signál od této vrstvy). Největší intenzity dosahuje pík okolo vlnočtu 1550 cm<sup>-1</sup>, který se v různých intenzitách objevuje ve všech třech bodech hloubkového profilování shluku THPP. Další intenzivní píky od THPP jsou patrné okolo 800, 1000, 1100, 1250, 1350 a 1450 cm<sup>-1</sup>, které jsou viditelné ve všech vrstvách, ale samozřejmě se zvětšující se hloubkou profilování ubývají na intenzitě. Pík okolo vlnočtu 550 cm<sup>-1</sup> se objevuje pouze v prvních dvou spektrech. Po porovnání spektra ze sekce 3.2 v grafu 3, lze potvrdit, že píky skutečně pocházejí od signálu THPP.



**Obr. 20** Obrázek znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnóčtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení vrstvy pure  $\text{TiO}_2$  po dobu 300 s do vodného roztoku porfyriu THPP při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M. Spektra byla měřena v různé hloubce shluku THPP (černě - nejsvrchnější část shluku porfyriu; červeně - přechodová vrstva; modře - nejspodnější část shluku THPP). Pozn.: Spektra jsou vzájemně posunuta pro přehlednost grafu, takže hodnoty na ose y neodpovídají skutečně naměřeným intenzitám.

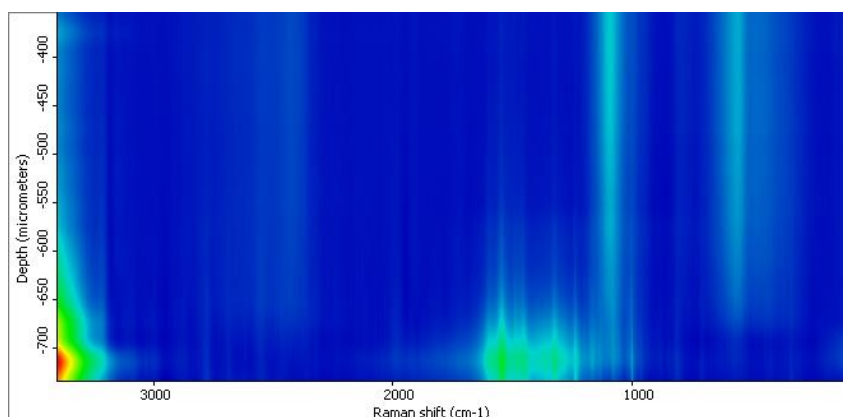
Na obr. 21 je zobrazen 3D graf hloubkového profilování. Z tohoto souboru spekter byla vybrána 3 spektra (obr. 20), která byla vybrána následovně: první spektrum (černé v obr. 20) měřeno v druhém bodě hloubkového profilování (spektrum č. 2 v obr. 21 bráno zprava); druhé spektrum (červené v obr. 20) měřeno v desátém bodě hloubkové profilování (spektrum č. 11 v obr. 21 bráno zprava); třetí spektrum (modré v obr. 20) měřeno v bodě hloubkového profilování (spektrum č. 19 v obr. 21 bráno zprava).



**Obr. 21** Obrázek zobrazuje 3D graf hloubkového profilování pro všechna spektra měřená pro THPP nakápnuté na vrstvu pure TiO<sub>2</sub> při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M. Bylo proměřeno 20 bodů, přičemž každý bod byl měřen v jiné hloubce shluku THPP. Krok profilování byl zvolen po 20  $\mu\text{m}$ .

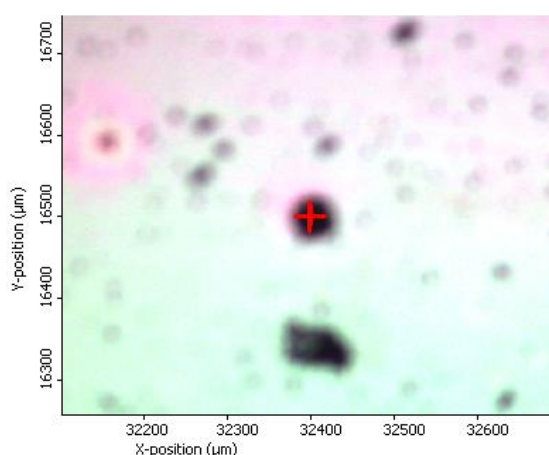
### 3.3.2.3.2 S- TiO<sub>2</sub>

Na obrázku 22 je zobrazen 2D graf, který barevně odlišuje rozdílnou intenzitu spekter (přechod od modré do červené barvy znamená signál nejméně intenzivní k nejintenzivnějšímu) v jednotlivých bodech hloubkového profilování (osa y) v závislosti na vlnočtu (osa x).



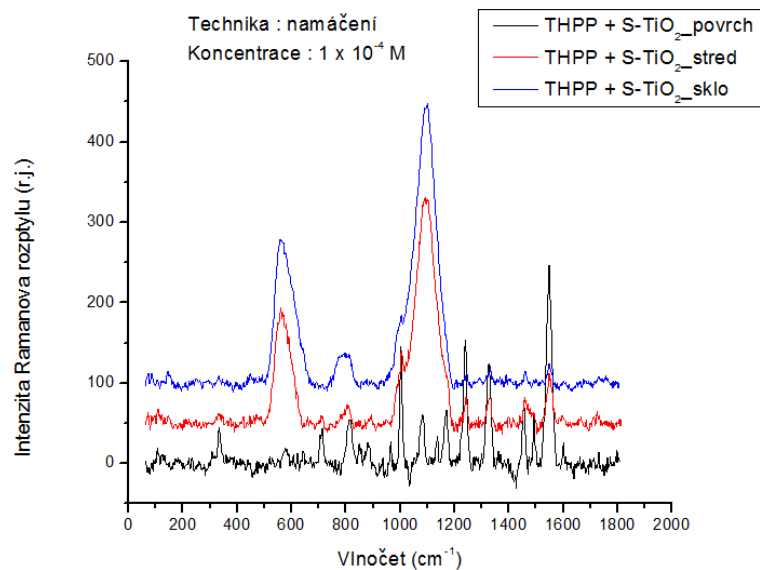
**Obr. 22** Barevné rozlišení intenzity signálu Ramanova rozptylu při přechodu od jednoho k dalším bodům měření hloubkového profilování v závislosti na vlnočtu pro THPP na vrstvě S-TiO<sub>2</sub>.

V obrázku 23 je pomocí optického mikroskopu ukázáno místo, kde jsme hloubkové profilování prováděli.



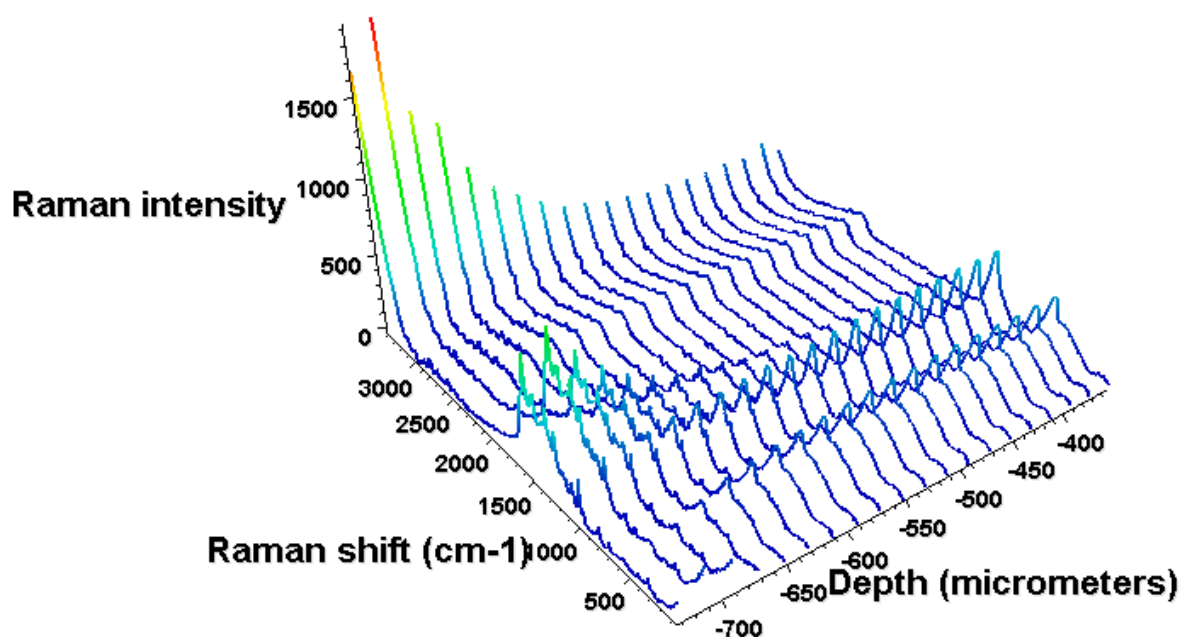
**Obr. 23** Fotografie shluku porfyriu THPP na vrstvě S-TiO<sub>2</sub>, na němž bylo hloubkové profilování měřeno.

Do obrázku 24 byla vybrána tři spektra z různých hloubek vzorku, stejným způsobem jako v předchozím případě: první spektrum (černé) reprezentuje spektrum měřené na nejsvrchnější vrstvě shluku porfyriu THPP; druhé spektrum (červené) bylo vybráno zprostředka naměřených spekter, kde byl evidentní úbytek signálu od porfyriu a začal být evidentní signál od skla. U S-TiO<sub>2</sub> je úbytek porfyriu evidentnější než v případě pure TiO<sub>2</sub> a jsou v této hloubce už viditelné i píky pocházející od skla. Třetí spektrum (modré) bylo vybráno z největší hloubky, kde bylo profilování měřeno, jsou zde nejvýraznější signály od skla, které reprezentují široké píky okolo vlnočtů 600 cm<sup>-1</sup> a 1100 cm<sup>-1</sup>. Signály od porfyriu jsou v tomto spektru velmi málo patrné. Ve všech třech vybraných spektrech není příliš zřetelný pík okolo 142 cm<sup>-1</sup>, který je typický pro anatasovou strukturu. Pík okolo vlnočtu 1550 cm<sup>-1</sup>, pocházející od THPP, se v různých intenzitách objevuje ve všech spektrech. Další intenzivní píky okolo 1250, 1350, 1450, 1500 cm<sup>-1</sup>, které jsou viditelné ve všech vrstvách, přísluší rovněž THPP, ale samozřejmě se zvětšující se hloubkou profilování signál THPP ubývá na intenzitě. Pouze v nejsvrchnější vrstvě shluku, která byla měřena (černé spektrum v obr. 24), se objevují píky okolo 320, 1000, 1080, 1180 cm<sup>-1</sup>, které se v ostatní dvou spektrech neobjevují, tyto píky pocházejí od signálu THPP (graf 3 v sekci 3.2). Tím, že se neobjevují v ostatních spektrech, je potvrzen fakt, že signál od THPP je nejmarkantnější na povrchu shluku a směrem do hloubky vrstvy, na kterou byl THPP deponován, se signál od porfyriu snižuje.



**Obr. 24** Obrázek znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení vrstvy S-TiO<sub>2</sub> po dobu 300 s do vodného roztoku porfyriu THPP při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M. Spektra byla měřena v různé hloubce shluku THPP (černě- nejsvrchnější část shluku porfyriu; červeně- přechodová vrstva; modře- nejspodnější část shluku THPP). Pozn.: Spektra jsou vzájemně posunuta pro přehlednost grafu, takže hodnoty na ose y neodpovídají skutečně naměřeným intenzitám.

Obrázek 25 zobrazuje 3D graf hloubkového profilování. Z tohoto souboru spekter byla vybrána 3 spektra (obr. 24), která byla vybrána následovně: první spektrum (černé v obr. 24) měřeno v druhém bodě hloubkového profilování (spektrum č. 2 v obr. 25 bráno zprava); druhé spektrum (červené v obr. 24) měřeno v desátém bodě hloubkové profilování (spektrum č. 11 v obr. 25 bráno zprava); třetí spektrum (modré v obr. 24) měřeno v bodě hloubkového profilování (spektrum č. 19 v obr. 25 bráno zprava).



**Obr. 25** 3D graf zobrazující hloubkové profilování pro všechny spektra měřená pro THPP nakápnuté na vrstvu S- TiO<sub>2</sub> při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M. Bylo proměřeno 20 bodů, přičemž každý bod byl měřen v jiné hloubce shluku THPP. Krok profilování byl zvolen po 20  $\mu\text{m}$ .



## Závěr

V předložené diplomové práci byl spektroskopicky prozkoumán vliv dopování  $\text{TiO}_2$  vrstev při interakci se zvolenými dvěma porfyriny obsahujícími odlišné funkční skupiny na substituentech porfinového makrocyklu. Zkoumány byly celkem čtyři vrstvy: čisté  $\text{TiO}_2$ , sírou dopované  $\text{TiO}_2$  (S- $\text{TiO}_2$ ), dusíkem a fluorem dopované  $\text{TiO}_2$  (NF- $\text{TiO}_2$ ), směsná vrstva NF- $\text{TiO}_2$  a nanočástic Evonik Aeroxide (NF-p25- $\text{TiO}_2$ ). Jako reference sloužila vždy depozice jednotlivých porfyrinů na čisté mikroskopické sklíčko. Dále byl zkoumán také vliv techniky depozice: namáčení vs. nakápnutí. Experimenty byly prováděny se dvěma zvolenými koncentracemi jednotlivých porfyrinů ( $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \times 10^{-4}$  M porfyrinu v zásobním roztoku).

Při porovnání a důkladném prozkoumání spekter rezonančního Ramanova rozptylu příslušných porfyrinů lze uzavřít, že pouze vrstva dopovaná sírou (S- $\text{TiO}_2$ ) jeví odlišnosti od případu depozice porfyrinů na mikroskopické sklíčko: jak v případě porfyrinu nesoucího substituenty s karboxylovou, tak i hydroxylovou skupinou nebyl při technice namáčení (dip-coating) do  $1 \times 10^{-4}$  M roztoku příslušného porfyrinu pozorován žádný signál na tomto povrchu. Na rozdíl od toho, při volbě techniky nakápnutí (drop-casting) příslušného porfyrinu byl signál pozorován v obou případech, ačkoliv rozdílného charakteru: pro karboxy-porfyrin se signál nelišil od toho pozorovaného na mikroskopickém sklíčku; zatímco pro hydroxy-porfyrin byl naprosto odlišný a odpovídal nejpravděpodobnější interakci porfyrinu s povrchem S- $\text{TiO}_2$  prostřednictvím  $-\text{OH}$  skupin. Tvorbu J/H-agregátů, či dimerů z porfyrinů na sklíčkách lze vyloučit při porovnání našich spekter se spektry dostupnými a diskutovanými v dostupné literatuře.

V případech depozice porfyrinů na ostatních třech typech povrchů oxidu titaničitého nedocházelo k významným změnám ve spektrech rezonančního Ramanova rozptylu oproti situaci na mikroskopickém sklíčku.

V závěru experimentální části bylo provedeno hloubkové profilování. Jako reprezentativní byla vybrána profilování u vrstev pure  $\text{TiO}_2$  a S- $\text{TiO}_2$ , které byly namočeny do vodného roztoku porfyrinu THPP při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M a změřeny. Hloubkové profilování u obou vzorků, které se měřilo na shluku porfyrinů, potvrdilo to,

že se směrem do hlubších vrstev vzorků signál od THPP snižoval a naopak narůstal signál od TiO<sub>2</sub> a skla.

## Summary

In the present Master Thesis, the influence of TiO<sub>2</sub> doping on interaction with two selected porphyrins containing different functional groups on the substituents of porphine macrocycle was investigated. Four types of TiO<sub>2</sub> layer were involved in the study: pure TiO<sub>2</sub>, sulphur-doped TiO<sub>2</sub> (S-TiO<sub>2</sub>), nitrogen and fluor-doped TiO<sub>2</sub> (NF-TiO<sub>2</sub>), mixed layer of NF-TiO<sub>2</sub> and nanoparticles Evonik Aeroxide (NF-p25-TiO<sub>2</sub>). The porphyrins deposited on a clean microscopic glass served as a reference. Furthermore, the influence of deposition techniques of the porphyrins was looked into: dip-coating vs. drop-casting. The experiments were performed with two selected concentrations of the porphyrins ( $1 \times 10^{-3}$  and  $1 \times 10^{-4}$  M porphyrin in stock solutions).

Inspecting all the resonance Raman spectra of the porphyrins, it can be concluded that only S-TiO<sub>2</sub> layer revealed distinct differences when compared with the case of porphyrins deposition on microscopic glass: porphyrins bearing substituents with carboxylic, as well as, hydroxyl groups were not detected on S-TiO<sub>2</sub> layer when dip-coating and  $1 \times 10^{-4}$  M porphyrin concentration used. On the contrary, using drop-casting deposition technique of the particular porphyrin, the signal was observed for both porphyrins although of a different character: the signal of carboxy-porphyrin was the same as observed on a microscopic glass; while the signal of hydroxyl-porphyrin differed and could be most probably assigned to the interaction of porphyrin with S-TiO<sub>2</sub> via –OH groups. Any formation of J/H-aggregates, or dimers of porphyrins could be excluded by comparing our spectra with those available and discussed in the literature.

In the cases of the porphyrins deposition on the other three types of titanium dioxide layers, substantial changes in resonance Raman spectra were not observed when compared with the situation on microscopic glass.

In the end of experimental part, depth profiling was performed. As representative examples, depth profiling of pure TiO<sub>2</sub> and S-TiO<sub>2</sub> dip-coated with THPP at the concentration of  $1 \times 10^{-4}$  M were measured. These experiments, carried out on a cluster of porphyrins, confirmed the fact that going into deeper layers of the samples,

the signal of THPP decreased whereas the signal of TiO<sub>2</sub> and glass increased in intensity.

## Seznam použitých zdrojů

1. Schmidt W., Optical Spectroscopy in Chemistry and Life Sciences, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN 3-527-29911-4, 2005
2. Maděráková D., Analýza biologicky významných látek: Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, 2008.
3. Socrates G., Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, J.Wiley, Chichester, Third Edition 2001.
4. Dendisová M., Matějka P., Ramanova a infračervená spektrometrie vzorků v pevné fázi, učební text VŠCHT Praha, 2010.
5. Andreas O., The 'chemical' (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering, Journal of Raman Spectroscopy, vol. 36, p. 497-509, 2005
6. Horák P., Optimalizace analytických postupů pomocí pokročilých chemometrických technik: Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně, 2009.
7. Efremov E., V.; Ariese F., Gooijer C., Achievements in resonance Raman spectroscopy. Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential, Anal. Chim. Acta, vol. 606, no. 2, p. 119-34, 2008
8. Bernstein P., Zhao D-Y., Sharifzadeh M., Ermakov I., Gellermann W., Resonance Raman measurement of macular carotenoids in the living human eye, Archives of Biochemistry and Biophysics, vol. 430, p. 163-169, 2004
9. Bell I. M., Clark R. J. H., Gibbs P. J., Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-  $\approx$  1850 AD), Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 53, 2159-2179, 1997
10. Scherrer, N. C, Zumbuehl S., Delavy F., Fritsch A., Kuehnen R., Synthetic Organic Pigments of the 20th and 21st Century Relevant to Artist's Paints: Raman Spectra Reference Collection, Spectrochimica Acta, Part A 73, 505-524, 2009
11. Salzer R., Siesler W. H., Infrared and Raman Spectroscopic Imaging, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, ISBN 978-3-527-31993-0, 2009

12.  
[http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/Laboratore\\_3\\_rocnik/RMS.pdf](http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/Laboratore_3_rocnik/RMS.pdf), dne 19. 7. 2014
13. Campion A., Kambhampati P., Surface-enhanced Raman scattering, *Chemical Society Reviews*, vol. 27, p. 241-250, 1998.
14. Sackmann M., Materny A., Surface enhanced Raman scattering (SERS) – a quantitative analytical tool?, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 37, p. 305-310, 2006.
15. Tian Z.Q, Surface-enhanced Raman spectroscopy: advancements and applications, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 36, p. 466-470, 2005.
16. Schatz G., Theoretical Studies of Surface Enhanced Raman Scattering, *Acc. Chem. Res.*, vol. 17, p. 370-376, 1984.
17. Moskovits M., Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 36, p. 485-496, 2005
18. Kruszewski S., Surface enhanced Raman scattering phenomenon, *Cryst. Res. Technol*, vol. 41, no. 6, p. 562-569, 2006
19. Kneipp H., Kneipp K., Surface-enhanced hyper Raman scattering in silver colloidal solutions, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 36, p. 551-554, 2005
20. Gat N., Imaging Spectroscopy Using Tunable Filters, A Review. *Proc. SPIE*, vol. 4056, p. 50-64, 2000
21. Černocho A., Měření spektra světla, učební text Olomouc, 2012.
22. McNay G., Eustace D., Smith W. E., Faulds K., Graham D., Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering (SERRS): A review of Applications, *Applied Spectroscopy*, vol. 65, p. 825-837, 2011
23. Černocho A., Haderka O., Detekce světla, skriptum Olomouc, 2012.
24. Šišková M. K., Vibrační spektroskopie, výukový materiál Olomouc, 2013
25. Pelaez M., Falaras P., Likodimos V., Kontos G.A., de la Cruz A. A., O'shea K., Dionysiou D. D., Synthesis, structural characterization and evaluation of sol-gel-based NF-TiO<sub>2</sub> films with visible light-photoactivation for the removal of microcystin-LR, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 378–387, 2010
26. Zbořilová Z., Fotokatalytická aktivita hybridních vrstev oxidu titaničitého a křemičitého: Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, 2013.
27. Pekař M., Klučáková M., Veselý M., Čeppan M., Praktikum Fyzikální chemie II (Fotochemické procesy), VUT v Brně, Fakulta chemická, ISBN 80-214-1550-9, 2000

28. Han CH., Pelaez M., Likodimos V., Kontos G.A., Falaras P., O'Shea K., Dionysiou D. D., Innovative visible light-activated sulfur doped TiO<sub>2</sub> films for water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, 107, 77–87, 2011
29. Janásová N., Fotokatalytické účinky oxidu titaničitého: Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Baťi ve Zlině, 2013.
30. [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998\\_04\\_302-311.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_04_302-311.pdf), dne 29. 7. 2014
31. P. Gorska, A. Zaleska, E. Kowalska, T. Klimczuk, J.W. Sobczak, E. Skwarek, W. Janusz, J. Hupka, Photoactivity in Vis and UV light: the influence of calcination temperature and surface properties, *Appl. Catal.*, B 84, 440–447, 2008
32. Yang X., Cao C., Erickson L., Hohn K., Maghirang R., Klabunde K., Photocatalytic degradation of rhodamine B on C, S, N and Fe-doped TiO<sub>2</sub> under visible-light irradiation, *Appl. Catal.*, B, 91, 657–662, 2009
33. Choi H., Stathatos E., Dionysiou D. D., Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO<sub>2</sub> films and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes for environmental applications, *Appl. Catal.*, B 63, 60–67, 2006
34. Guillen-Santiago A., Mayen S.A., Torres-Delgado G., Castanedo-Perez R., Maldonado A., Olvera L. M., Photocatalytic degradation of methylene blue using undoped and Ag-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by a sol-gel process: Effect of the ageing time of the starting solution and the film thickness, *Mater. Sci. Eng. B-Adv*, 174, 84–87, 2010
35. Murakami N., Chiyoya T., Tsubota T., Ohno T. T., Switching redox side of photocatalytic reaction on titanium(IV)oxide particles modified with transition-metal ion controlled by irradiation wavelength, *Appl. Catal.*, A 348, 148–152, 2008
36. Umebayashi T., Yamaki T., Yamamoto S., Miyashita A., Tanaka S., Sumita T., Asai K., Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies, *J. Appl. Phys.* 93, 5156–5160, 2003
37. Pelaez M., Falaras P., Kontos G. A., de la Cruz A.A, O'shea K., Dunlop S.M. P., Byrne A.J., Dionysiou D. D., A comparative study on the removal of cylindrospermopsin and microcystins from water with NF-TiO<sub>2</sub>-P25 composite films with visible and UV–vis light photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 121–122, 30–39, 2012
38. Senogles P. J., Scott J. A., Shaw G., Stratton H., Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titanium dioxide and UV irradiation, *Water Res.* 35 (5), 1245–1255, 2001

39. Ho J.C., Yu S. L., Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> with visible light photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 179, 1171–1176, 2006
40. Dror I., Schlautman M. A., Metalloporphyrin solubility: A trigger for catalyzing reductive dechlorination of tetrachloroethylene, *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 23, p. 252-257, 2004
41. Murray R., a kol., *Harperova biochemie*. Z angl. 23. vyd. přel. Lenka Fialová et. al. 4. vyd. v ČR. Praha: H & H, 2002. ix, 872 s. ISBN 80-7319-013-3.
42. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/470697/porphyrin>, dne 23. 7. 2014
43. <http://library.med.utah.edu/NetBiochem/images/porphin.gif>), dne 22. 7. 2014
44. <http://www.NetBiochem.com>, dne 16. 7. 2014
45. Kubát P., Porfyrinové nanostruktury a fotosensitizované reakce, přednáškový text Praha, 2008.
46. Andrýsková P., SERRS detekce vodorozpustných porfyrinů využitím nanočástic vzácných kovů: Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci, 2014.
47. Ledvina M., Stoklasová A., Cerman J., *Biochemie pro studující medicíny: I. díl*. Praha: Karolinum, 274 s. ISBN 80-246-0849-9. Kapitola Degradace bílkovin a metabolismus aminokyselin, s. 223-225. 2006
48. <http://automatizace.hw.cz/clanek/2005120501>, dne 26. 7. 2014
49. Rerychová V., Organické materiály pro přeměnu sluneční energie: Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, 2005
50. Li L-L., E. W-G., Porphyrin-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 291-304, 2013
51. Hynek J., Demel J., Lang K., Příprava fotoaktivních filmů oxidu zinečnatého s porfyriny, *Chem. Listy* 106, 509-514 (2012)
52. Saini G.S.S., Sharma A., Singh S., Abbas S.J., Tripath S.K., Kaur S., C. G. Mahajan C.G., Hanga H.H., Verma A.L. Resonance Raman and electronic absorption study of free-base tetraphenylporphine diacid dispersed in polymethylcyanoacrylate, *Journal of Raman Spectroscopy*, 38, 1561-1569, 2007
53. Wu Z., Jun Xu J., Wan J., Zheng X., Wang H., Tan Y., Short-time photodecay dynamics of meso-tetra(*p*-hydroxyphenyl)porphine in the condensed phase explored via Resonance Raman spectroscopy and density functional theory calculation, *Journal of Raman Spectroscopy*, 42, 749-757, 2011



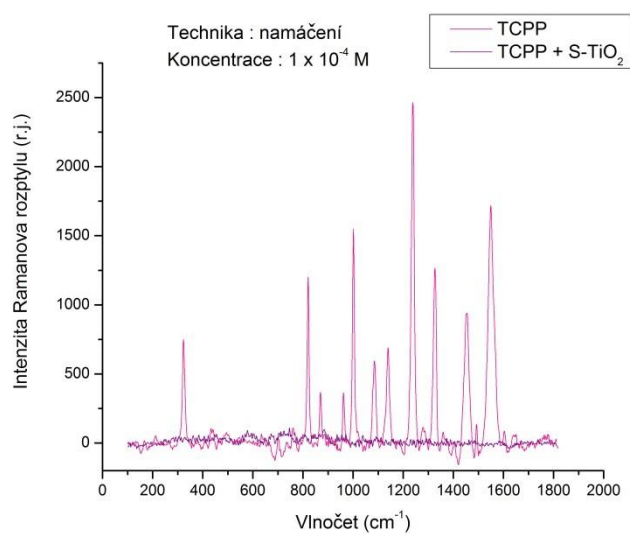
54. Cotton T. M., Schultz G.S., Van Duyne P. R., Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering from Water-Soluble Porphyrins Adsorbed on a Silver Electrode, *Journal of American Chemical Society*, 104, 6528-6532, 1982
55. Li X Zheng Z Han M., Chen Z., Zou G., Tuning J-Aggregates of Tetra(*p*-hydroxyphenyl)porphyrin by the Headgroups of Ionic Surfactants in Acidic Nonionic Micellar Solution *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 4342-4348, 2007
56. Choi M. Y., Pollard A. J., Webb M. A., McHale L. J., Counterion-Dependent Excitonic Spectra of Tetra(*p*-carboxyphenyl)porphyrin Aggregates in Acidic Aqueous Solution, *Journal of American Chemical Society*, 125, 810-820, 2003
57. Guo X. M., Effect of solvent influence on J-aggregate of tetra-*p*-hydroxyphenylporphyrin (THPP) under different pH, *Journal of Molecular Structure*, 892, 378-383, 2008
58. Siskova K. Vlckova B., Mojzes P., Spectral detection of J-aggregates of cationic porphyrin and investigation of conditions of their formation, *Journal of Molecular Structure*, 744-747, 265-272, 2005
59. [www.chemicalbook.com](http://www.chemicalbook.com), dne 16. 7. 2014
60. Kim Y. H., Jung D. S., Jang J. Y., Im CH., Kim K. S., Cho W.D., Charge interactions of water soluble oxo-titanium(IV) porphyrins with CTAC and SDS micelles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 270, 7-13, 2013

## Seznam symbolů a zkratk

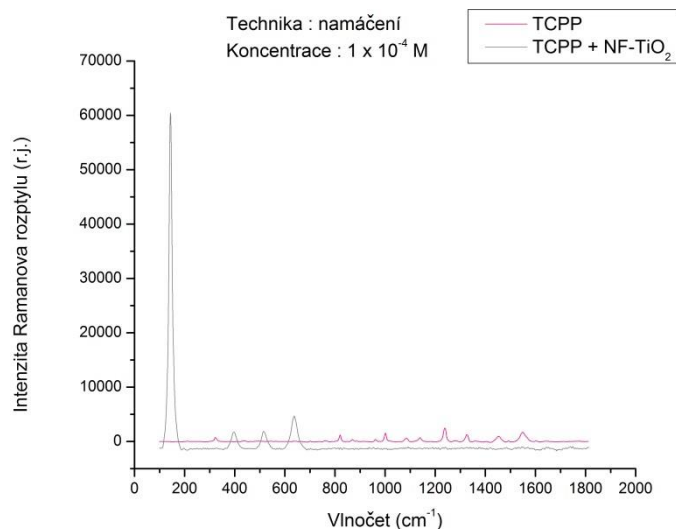
RS	Ramanova spektroskopie
CCD	Charge-Coupled Device
NIR	Blízká infračervená oblast
IČ	Infračervená oblast světla
RRS	Rezonanční Ramanova spektroskopie
SERS	Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie
UV	Ultrafialové záření
AOP	Pokročilé oxidační procesy
CYN	Cylindrospermopsin
MCs	Microcystiny
D	Donor
A	Akceptor
ITO	Vyšší výstupní práce
TCP	4,4',4'',4'''-(21H,23H-porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis(benzoová kyselina)
THPP	5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)-21H,23H-porphine
M	mol.L <sup>-1</sup>
AFM	Mikroskopie atomárních sil
XRD	X-ray difrakce
UV/VIS	Ultrafialová a viditelná oblast světla
CVD	Chemické napařování

## Příloha

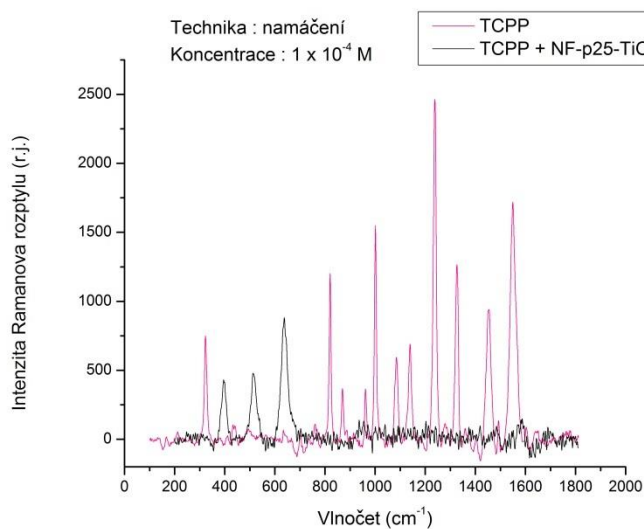
### Grafy



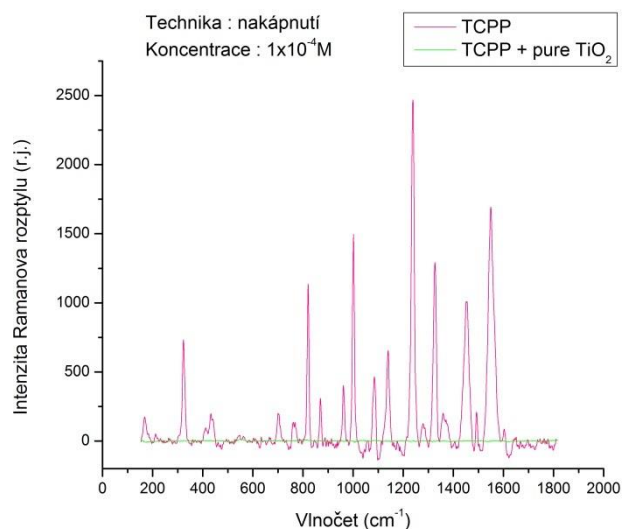
**Graf 28.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy S- TiO<sub>2</sub> a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyrinu TCPP při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.



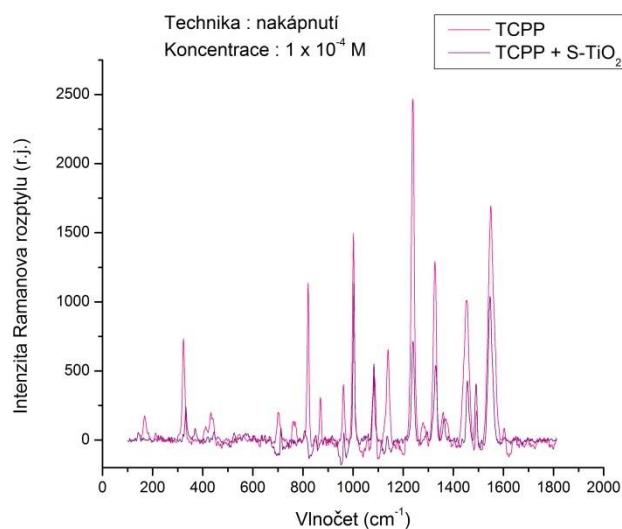
**Graf 29.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy NF-TiO<sub>2</sub> a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyriu TCPP při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.



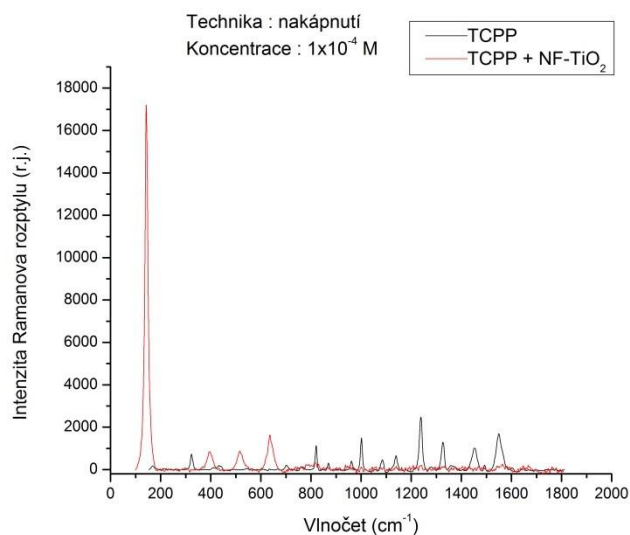
**Graf 30.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy NF-p25-TiO<sub>2</sub> a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyriu TCPP při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.



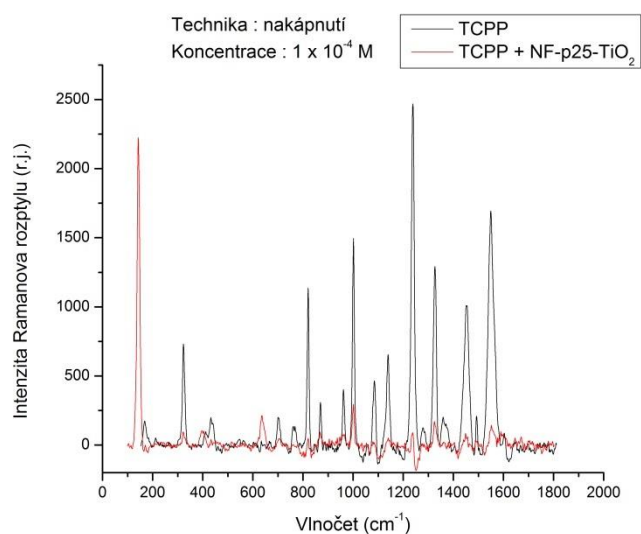
**Graf 31.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyrinu TCPP (na vrstvu pure  $\text{TiO}_2$  a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.



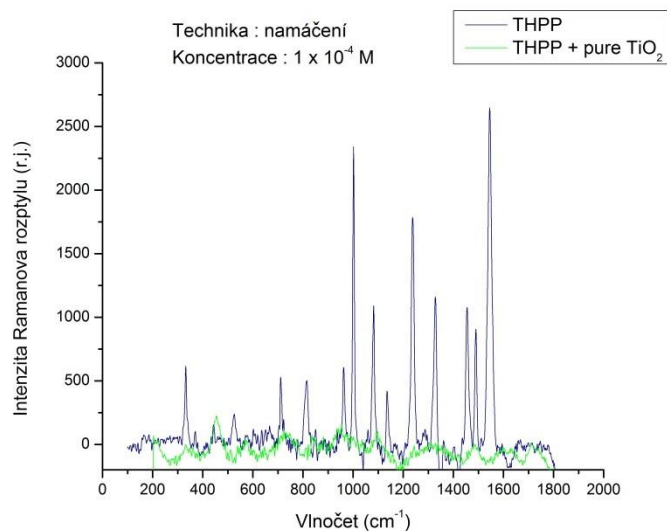
**Graf 32.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyrinu TCPP (na vrstvu S- $\text{TiO}_2$  a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.



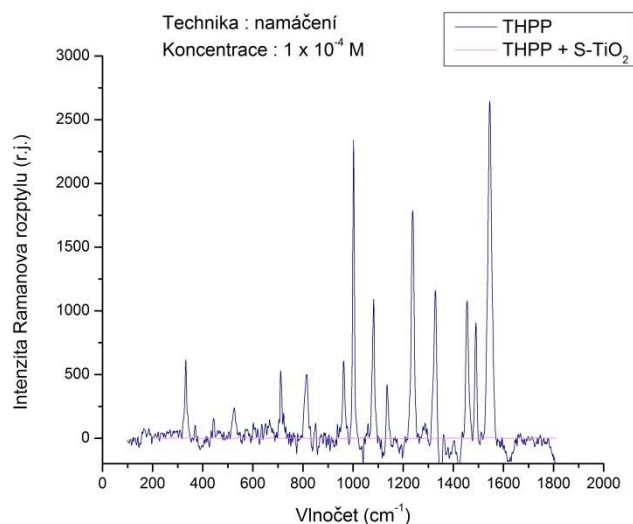
**Graf 33.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyrinu TCPP (na vrstvu NF-TiO<sub>2</sub> a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.



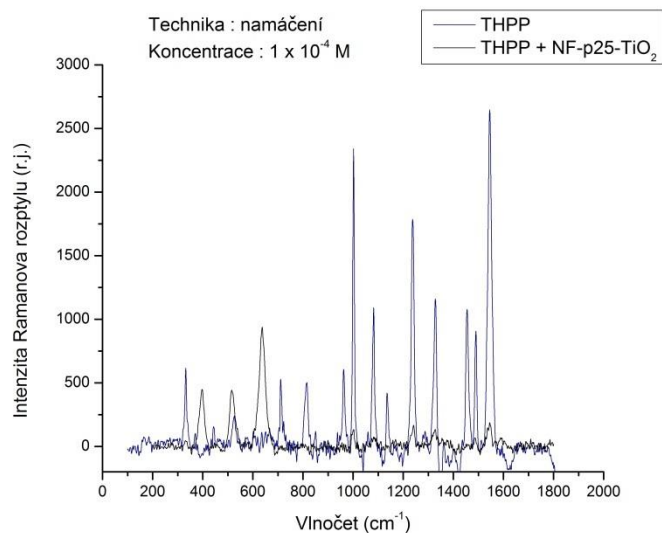
**Graf 34.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika nakápnutí 2  $\mu\text{l}$  vodného roztoku porfyrinu TCPP (na vrstvu NF-p25-TiO<sub>2</sub> a mikroskopické sklíčko) při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.



**Graf 35.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnově (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy pure  $\text{TiO}_2$  a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyriu THPP při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.



**Graf 36.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnově (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy S- $\text{TiO}_2$  a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyriu THPP při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.



**Graf 37.** Graf znázorňuje závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu (Ramanově posunu). V tomto případě byla použita technika namáčení (vrstvy NF-p25-TiO<sub>2</sub> a mikroskopického sklíčka) po dobu 300 s do vodného roztoku porfyriu THPP při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  M.