

INFRAČERVENÁ A RAMANOVA SPEKTROSKOPIE NA KATEDRÁCH CHEMIE PŘÍRODOVĚDECKÉ FAKULTY UNIVERZITY KARLOVY V PRAZE – OD HISTORIE K SOUČASNOSTI

BOHUSLAV STRAUCH^a, BLANKA VLČKOVÁ^b
a IVAN NĚMEC^a

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
^a Katedra anorganické chemie, ^b Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, Hlavova 8, 128 40 Praha 2
agnemec@natur.cuni.cz

Došlo 19.8.10, přijato 14.10.10.

Klíčová slova: Ramanova spektroskopie, infračervená spektroskopie, SERS, vodíková vazba

Obsah

1. Historie – vzpomíná Bohuslav Strauch
2. Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu – Blanka Vlčková
 - 2.1. Princip povrchem zesíleného Ramanova rozptylu
 - 2.2. Studovaná témata
3. Spektroskopie krystalických materiálů s vodíkovými vazbami – Ivan Němec
 - 3.1. Obecné aspekty vodíkové vazby
 - 3.2. Vodíková vazba z pohledu vibrační spektroskopie
 - 3.3. Studované materiály
4. Závěr

1. Historie

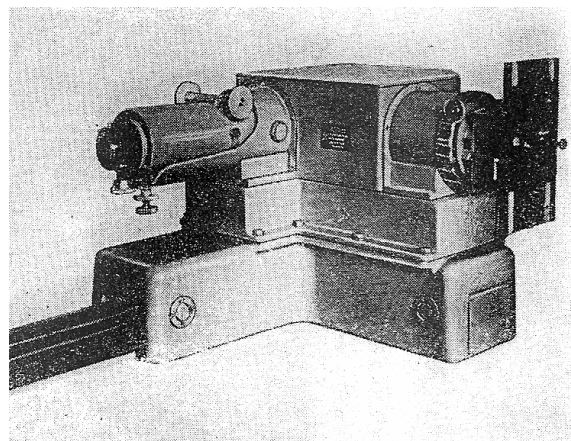
První souvislejší zmínky o infračervených spektrech spadají na Albertově do roku 1958 jako součást pokročilejších přednášek organické chemie. Externě přednášejícím byl Dr. Milan Horák, původem organický chemik, tehdy člen spektroskopické skupiny v Ústavu organické chemie a biochemie ČSAV, vedené prof. J. Plívou. Žádný přístroj v té době ke studiu vibračních spekter v budově chemie, ani na univerzitě nebyl.

Po brněnském veletrhu v r. 1959 se na katedře anorganické chemie nečekaně objevily robustní bedny ze sovětské expozice s tajemným obsahem. Ze záhadné zásilky se vyklubal tříhranolový spektrograf pro viditelnou oblast s 2 vyměnitelnými kamerami, optická lavice (obr. 1), reflektor pro měření spekter kombinovaného rozptylu („спектры комбинационного рассеяния“), jinak Ramanova rozptylu, s příslušenstvím – celá soustava pod názvem ISP 51 a generátor jiskry a oblouku pro emisní spektra.

V druhé půli 50. let se na seminářích katedry anorganické chemie v rešeršované literatuře tehdy nejdůležitějšího anorganického časopisu, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, těšily velkému zájmu občas prezentované výsledky Ramanových spekter, zejména z drážďanské školy prof. A. Simona, protože přinášely nové zásadní informace o struktuře anorganických sloučenin. Proto možnost měřit a studovat Ramanova spektra byla na anorganice vítána, nicméně nikdo se do nové, neznámé metody nehrnul. Nakonec bez rozpaků a úvah, s nížádným povědomím o spektroskopii, navíc molekulové, jsem se do toho jako mladý asistent pustil já. Netušil jsem, že mne bude provázet snad doživotně.

Při bližší rekonstrukci komponent soustavy jsme zjistili, že ve spektrografu ze tří hranolů v tzv. Fersterlingově uspořádání bylo, žel, Abbeho pětiboké prisma poškozené. Reklamace závady trvala déle jak rok. Mezitím jsem získával elementární informace a rady jednak od svého spolužáka, J. Štokra, a M. Holuba z Plívovy laboratoře „u Šormů“, kde začali zkoumat Ramanův efekt o něco dřív, jednak u emisních spektroskopiků a zejména z literatury. Po reklamačním návratu spektrografu ze sovětské země první měření nastala na podzim roku 1960.

Jak se měřilo? Nejprve bylo nutno seřadit šterbinu a polohu kolimátoru, orientaci stolku s hranoly a vhodný úhel kamery s fotografickou deskou jednak vizuálně spektrem rtuťové výbojky, jednak fotograficky obloukovým emisním spektrem železa z optické lavice. Jako zdroj etalonového spektra železa sloužily hřeby „krováky“ z Rottova železářství, upnuté do jiskřičky. Tzv. měkké železo obsahovalo ve viditelné části spektra kupodivu jen velmi slabé stopy manganu. Aparatura byla tak připravena pro měření Ramanových spekter, buzených Hg e-čarou (435,86 nm). Pro buzení spekter jinými čarami rtuťového



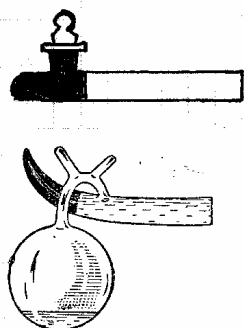
Obr. 1. Tříhranolový skleněný spektrograf ISP 51

spektra bylo nutno justaci spektrografu upravovat.

Vlastní měření Ramanových spekter: V reflektoru soupravy ISP 51 bylo možno měřit pouze kapalinové vzorky ve válcových skleněných kyvetách (obr. 2) s plochým výstupním okénkem, na opačném konci začerněných. Objem prvních kyvet byl 20 a 6 cm³. Kyveta se upevnila do jednoho ohniska eliptického, vodou chlazeného reflektoru, v druhém ohnisku byla paralelně fixovaná křemenná rtuťová výbojka PRK 2, oddělená od vzorkového prostoru chladicím skleněným průtokovým filtrem z důvodu silné tepelné radiace výbojky, a optickým filtrem, sloužícím k izolaci budícího záření a potlačení ostatních čar a pozadí rtuťového spektra. Optický filtr byl buď skleněný nebo kapalínový (pro Hg e-čáru používán nasycený vodný roztok dusitanu draselného). Intenzita světelného toku budícího záření se zvyšovala napařováním stěn reflektoru oxidem hořečnatým. Křemenná Hg výbojka též jako zdroj UV záření zvyšovala koncentraci ozonu v laboratoři, což se mimo jiné projevovalo křehnutím chladicích pryžových hadic a dalších předmětů z podobných materiálů.

Příprava vzorku: V předlaserové Ramanově spektroskopii byl úspěšný záznam spektra podmíněn již přípravou vzorku. Zkoumaná látka nesměla přijít *ab initio* do styku s materiálem, generujícími fluorescenci, tedy jev o mnohem větší intenzitě než Ramanův rozptyl. Od počátku bylo proto třeba se vyhýbat tukům (např. zábrusy), pryžovým předmětům, staniolové fólii apod. Kapalina v kyvetě musela být „opticky prázdná“, bez prachových nebo jiných částic, působících Tyndallův jev, rovněž překrývající Ramanův rozptyl. Proto kapaliny se buď destilovaly do „bezprašné“ kyvety v uzavřeném systému, u vodných roztoků se používala dvakrát destilovaná voda a filtrace přes fritu G5 do uzavřeného systému. Příprava vzorků vyžadovala zkušenosti, často různé úpravy a způsobovala mnohé potíže.

Záznam Ramanova spektra byl na speciální fotografické desky (vysoká citlivost a jemnozrnnost), expozice se pohybovala od několika minut po desítky hodin (podle vzorku). K fotografickému záznamu Ramanova spektra se zároveň snímalo emisní spektrum železa, sloužící jako standard vlnových délek, protože skleněný hranolový spektrograf měl nelineární disperzi, zejména v naší měře-



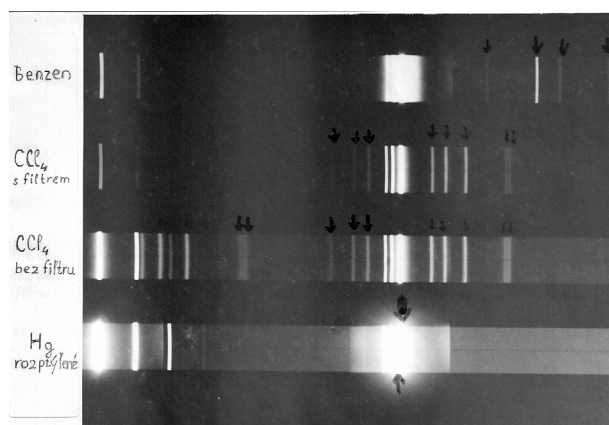
Obr. 2. Kyvety na kapaliny (s plochým výstupním okénkem, opačný konec kyvety začerněn – eliminace reflexů)

né oblasti mezi 400–490 nm. Na jednu desku bylo možno snímat více spekter, po vyvolání a vysušení byla spektra proměřována na Abbeho komparátoru, kombinovaném mikroskopu s měřicí škálou s přesností 10⁻³ mm. Měřily se vzdálenosti jednotlivých spektrálních čar ke „vztažné“ Hg d-čáře a vypočteny posuny od budící Hg e-čáry. Ukázka fotografického záznamu rozptýleného světla rtuť, Ramanova spektra CCl₄ (Stokesovy a anti-Stokesovy čáry), buzené bez optického filtru Hg e- a Hg k-čarami, tentýž vzorek s optickým filtrem pro Hg e-čáru a obdobně spektra benzenu je na obr. 3. Zmíněná spektra bylo možné při širší vstupní štěrbině pozorovat v zatemněné místnosti pouhým okem. Později jsme pomocí Hofmannovy rovnice sestavili tabulky s korekcí na nelineární disperzi, odpadlo tím snímání spektra železa, a z fotometrického záznamu spektra pomocí klínového fotometru čs. výroby nebo rychlofotometru C. Zeiss, Jena podle „d-čáry“ Ramanova spektra vyhodnocovali. Únavná měření s komparátorem tak odpadla, vlnočtová přesnost Ramanových posunů byla zachována.

Podrobný, záměrně zde uvedený popis získávání Ramanových spekter v době předlaserové excitace svědčí o náročném a zdoluhavém, až úmorném, experimentální práci; jistou útechou bylo, že byť aparatura a další komponenty byly dost prostinké, nám byly vesměs snadno přístupné k opravě, žádný „black box“. Nicméně laboratoři s Ramanovou spektroskopií bylo pomálu.

V dubnu 1962 jsem strávil měsíc na Ústavu anorganické chemie Technické univerzity v Drážďanech, kde jsem získával další zkušenosti při měření Ramanových spekter kapalin i pevných látek a také měření infračervených spekter kapalin, pevných látek a plynů na spektrofotometru UR 10 (C. Zeiss, Jena). Na drážďanském pracovišti jsem mimo jiné poznal, že náš sovětský spektrograf je horší kopií Zeissova Dreiprismenglasspektrografu a kolegyně kopii Hilger-Watts.

UVědomil jsem si tehdy nezbytnost studovat molekulová spektra oběma metodami a začal honbu za infračerve-



Obr. 3. Fotografický záznam spekter rozptýleného záření budící rtuťové výbojky a Ramanových spekter CCl₄ a benzenu (více v textu)

ným spektrometrem. Snad asi v té době se na organické chemii objevil sovětský dvoupaprskový infračervený spektrometr IKS 14, danajský to dar. Daleko lépe sloužil registrační spektrofotometr s jedním hranolem NaCl z vývojových dílen ČSAV z Brna s rozsahem od 800 cm^{-1} do oblasti valenčních vibrací C-H, kde však jeho rozlišovací schopnost byla špatná. Servisně na organice působila Mgr. Mirka Podzimková, infračervená spektra zde tehdy nebyla samostatně zkoumána.

Co jsme začali zkoumat? Nejprve to byla měření Ramanových spekter běžných kapalných látek, např. koncentrovaná kyselina sírová, organické látky, ale také enantiomery tartaroboritanů s velmi složitými spektry. Lépe čitelná v tomto případě byla infračervená spektra, jež nám tehdy externě měřil K. Mach na Ústavu fyzikální chemie ČSAV, nicméně tehdy studium optické aktivity ve vibračních spektrech bylo nad síly jak Ramanských, tak infračervených metod. Poměrně pěkná Ramanova i infračervená spektra poskytovalo studium sloučenin, odvozených od kyseliny amidosírové a sulfurylamidu, o nichž jsem referoval již r. 1964 v Bratislavě na mezinárodně výborně obsazeném Symposiu o struktuře a vlastnostech koordinačních sloučenin. Později se k těmto sloučeninám vrátil I. Veverka ve své kandidátské dizertační práci (PĚF UK, Praha 1986).

Objektem detailní Ramanovské spektroskopické studie byla interakce dusičnanových částic s kationy Sc^{3+} , kdy se z depolarizačního faktoru a interpretace spekter podařilo prokázat podmínky dvoj- a jednovazné koordinace nitratoskupiny^{1,2}. Výsledky studia koordinace nitrato- a sulfatoskupiny a interakce chloristanového aniontu se skanditými ionty pomocí vibračních spekter byly prezentovány v mé kandidátské dizertaci (PĚF UK, Praha 1967). Vliv lanthanoidové kontrakce na vibrace nitratoskupin u odpovídajících dusičnanů byl následně studován v několika diplomových a rigorozních pracích.

Honba za infračerveným spektrometrem odpovídala socialistickému plánování, protože nejdřív přišel lis na tablety, potom vibrátor dle M. von Ardenne a další příslušenství, koncem roku 1967 pak kýžený infračervený spektrofotometr UR 20 (C. Zeiss, Jena), vážící 600 kg! Postupně jsme příslušenství doplnili o další kyvetové materiály (CaF_2 , AgCl , KRS5), plynovou dlouhocestnou kyvetu, teplotní zařízení pro snímání spekter při nižších i vyšších teplotách, sekundární zapisovač. Paleta spektrálních měření se stala pestřejší, např. infračervená spektra kyslíkatých sloučenin jodu³.

Také Ramanův spektrograf byl vylepšen reflektorem Ramanleuchte (C. Zeiss, Jena) s dvěma chlazenými nízkotlakými výbojkami a kyvetkami o objemu $1,5\text{ cm}^3$. Mohli jsme tak přednést např. rozsáhlou studii vibračních spekter dusičnanů III. b skupiny a lanthanoidů v roztoku na XV. Mezinárodní konferenci koordinační chemie (ICCC) v Moskvě (1973).

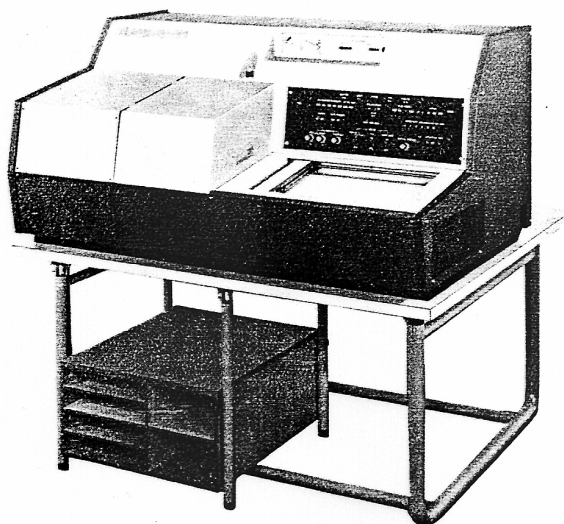
Koncem 60. let se na katedře organické chemie infračervené spektroskopie ujal S. Hilgard. Přes moje negativní stanovisko, aby se vedení tamní katedry zaměřilo na modernější přístroj, přibyl, bohužel, na organice počátkem

70. let další UR 20! Tehdy jsem měl ve výhledu laserový Ramanův spektrometr, původně americký, ale otálením vyšších míst a poklesem kurzu koruny vůči dolaru se v naší laboratoři v r. 1973 objevil japonský laserový Ramanův spektrofotometr JRS-S1 JEOL (obr. 4) s výkonným argonovým iontovým laserem (Coherent Radiation) a automatickým měřením depolarizačního faktoru, v té době přístroj na úrovni. Naše experimentální možnosti se nebývale rozšířily, bylo možno měřit pevné, kapalné i plynné vzorky za vyšších i nižších teplot, v rotujících kyvetách teplotně nestálé a na laserové záření citlivé látky. Jako budící čáry Ar^+ sloužily zejména vlnové délky 488 a 514,5 nm.

O digitálních polarizačních měřeních Ramanových spekter nitrato-ligandu bylo referováno např. v Belgii na sympoziu Solute-Solute and Solvent Interactions (1974) nebo na 1. všesvazové konferenci o Ramanových spektrech v Kyjevě (1975). Pokračovali jsme mimo jiné ve studiu vibračních spekter amidosíranových komplexů lanthanoidů, přechodných kovů a halogenosulfamato-komplexů. Dále byla studována spektra hexaoxotellurové kyseliny v pevných fázích a roztocích, biologických molekul včetně rezonančního Ramanova efektu^{4,5}, acetylacetonátových komplexů^{6–8} a pestrá paleta dalších látek. Velkému zájmu ve světě se těšil článek o Ramanově spektroskopii v biologii⁹, byť byl psán v češtině.

V r. 1982 jsme získali infračervený spektrofotometr Perkin-Elmer PE 684 s data stanicí (mikroprocesor Motorola 6800), systémem „Ratio Recording“, rozsahem $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Byl to první přístroj s přímým digitálním zpracováním dat („on line“) v republice. Na jeho intelektuálním využití se nemalou měrou podíleli J. Pecka a S. Hilgard z katedry organické chemie.

Náš přístrojový park a zkoumaná problematika se podílely významně na výuce. Vedle již zmiňované před-



Obr. 4. Laserový Ramanův spektrometr JRS – S1, JEOL, Japonsko

nášky M. Horáka s dominujícími charakteristickými frekvencemi jsem na anorganické chemii v druhé půlce 60. let zahájil semestrální přednáškou o vibračních a rotačních projevech polyatomických částic a základech Ramanovy a infračervené spektroskopie, doplněné praktickým cvičením, nejprve měřením Ramanových, poté i infračervených spekter včetně interpretací látek v pevném, kapalném i plynném stavu, depolarizačního faktoru, izotopového složení, výpočtu tuhého rotoru z rotačně-vibračních spekter.

Přednáška je doposud součástí studijního programu posluchačů anorganické chemie. V jisté době absolvovali z infračervené a Ramanovy spektroskopie krátké semináře a demonstrační exkurze posluchači analytické chemie, geochemie a ochrany životního prostředí (pod patronací doc. I. Němcové a prof. Doležala). Na organické chemii výuku v oboru po M. Horákovi plně převzal S. Hilgard.

V 70. letech jsme ve spolupráci s Československou spektroskopickou společností začali organizovat postgraduální kurzy, nejprve zaměřené na metodiky měření vibračních spekter, později i jejich interpretace. Již v polovině 80. let bylo tehdy ve spolupráci s firmou Perkin-Elmer zařazeno měření na spektrometru s Fourierovou transformací (FTIR). Tyto postgraduální kurzy, průběžně inovované, pokračují úspěšně každoročně dodnes pod záštitou Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci a učitelé z Albertova hrají na nich významnou roli.

V české literatuře o vibrační spektroskopii jsem se podílel na monografii „Infračervená spektra a struktura molekul“¹⁰ kapitolami o boranech, halogenidech a anorganických kyslíkatých aniontech. Do „Nových směrů analytické chemie“ v edici J. Zýky jsem přispěl kapitolami „Možnosti laserové Ramanovy spektroskopie“¹¹ a „Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací“¹², jež byly vydány též ve Spojeném království¹³.

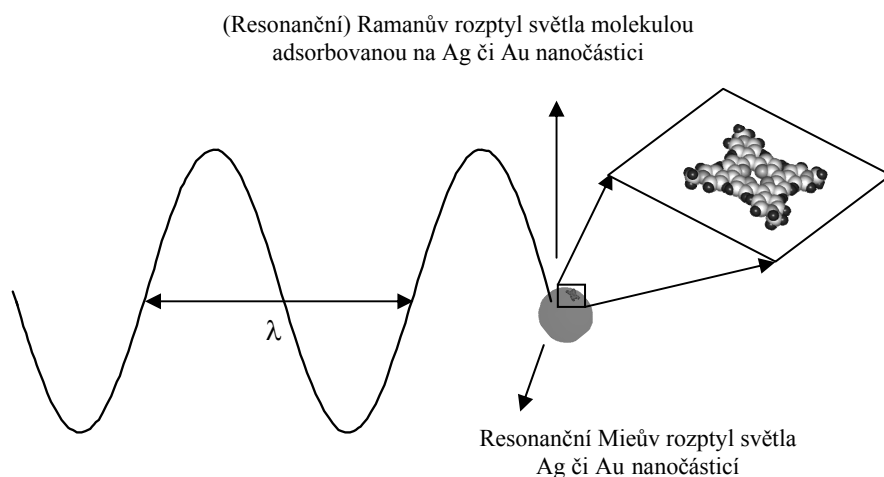
Na rozvoji vibrační spektroskopie se na našem pracovišti podílela celá plejáda mých diplomantů a doktorandů, zejména V. E. Bondybey, H. Černá, I. Hladík, M. Semler, J. Kubizňák, I. Veverka, B. Vlčková, J. Pásztor, A. Krchová, R. Born a spolupracovník J. Šilha.

2. Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu

2.1. Princip povrchem zesíleného Ramanova rozptylu

Jev zvaný povrchem zesílený Ramanův rozptyl (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) má původ v současné interakci viditelného záření s nanostrukturami plasmonických kovů, např. s Ag či Au nanočásticemi, a s molekulami lokalizovanými na jejich površích. V tomto systému je jak dopadající záření, tak i záření neelasticky rozptýlené molekulami zesíleno prostřednictvím rezonančního Mieova rozptylu tohoto záření nanočásticí zmíněného kovu. Toto je ve stručnosti princip základního, tzv. elektromagnetického (EM) mechanismu SERS. Pokud vlnová délka záření (λ_{exc}) splňuje současně i podmínku molekulární rezonance, pak mechanismus molekulární rezonance rovněž přispívá k celkovému zesílení Ramanova rozptylu (obr. 5).

Podívejme se nyní podrobněji na EM mechanismus. Dopadá-li na Ag či Au nanočástici o velikosti 5–200 nm záření o λ_{exc} , resp. frekvenci, která splňuje rezonanční podmínku Mieova rozptylu, pak vodivostní elektrony v částici se vynuceně rozkmitají s frekvencí shodnou s frekvencí dopadajícího záření. Vzniká tak oscilující di-



Obr. 5. Mechanismy povrchem zesíleného Ramanova rozptylu

pól, který následně vyzařuje záření, jehož intenzita je úměrná čtverci velikosti tohoto dipólu. Ta dosahuje maximální hodnoty právě při splnění rezonanční podmínky Mieova rozptylu. K tomu dojde pro systém izolovaných Ag nanočástic ve vodě (tedy pro jejich hydrosol) při $\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm, pro Au nanočástice při $\lambda_{\text{exc}} = 520$ nm. V tomto případě tedy fungují zmíněné nanočástice jako optické zesilovače.

Rezonanční excitaci zmíněného oscilujícího dipólu je připisována kvazičástice nazvaná lokalizovaný dipolární povrchový plasmon – odtud označení plasmonické kovy a plasmonika. SERS spektroskopie tak v současné době reprezentuje spojení molekulové spektroskopie a oboru nanověd nazývaného plasmonika^{14,15}.

Nejúčinnějšími zesilovači záření jsou takové soubory Ag či Au nanočástic, v nichž dochází k lokalizaci plasmonových excitací do objemů cca 1 nm³. Příkladem jsou diméry Ag nanočástic, v nichž zesílení Ramanova rozptylu molekul EM mechanismem dosahuje faktoru až 10¹¹. Z dimérů a malých agregátů Ag nanočástic lze měřit SERS spektra na úrovni jedné molekuly^{14–18}.

Mechanismus molekulární rezonance je označován buď jako SERRS (tj. povrchem zesílený rezonanční Ramanův rozptyl), nebo jako chemický mechanismus SERS. V prvním případě je molekulární rezonance dosaženo koincidencí λ_{exc} s vlnovou délkou excitace dovoleného elektronového přechodu v molekule, v druhém jde o koincidenci s vlnovou délkou excitace přenosu náboje mezi kovem a adsorbátem v povrchovém komplexu^{14,15,19}.

SERS a SERRS spektroskopie představují v současné době rozvinuté spektroanalytické metody s řadou aplikací v chemické analýze, při studiu struktury a funkce biologicky významných molekul, v chemii povrchů a v dalších oblastech nanověd, zejména plasmoniky. Z hlediska základního výzkumu pak zůstávají velkou výzvou různé aspekty SERS a SERRS spektroskopie na úrovni jedné molekuly. Současným působením EM a molekulárně rezonančního mechanismu SERS lze totiž v současné době dosáhnout zesílení Ramanova rozptylu faktorem až 10¹⁴ (cit.^{14–19}).

2.2. Studovaná témata

Společně s mým prvním diplomantem Pavlem Matějkou jsme zahájili výzkum na poli SERS spektroskopie v r. 1988. V té době již byly zformulovány principy obou mechanismů SERS (cit.^{20,21}), nicméně stále byly vedeny bouřlivé diskuse o jejich poměrném příspěvku k tomuto procesu. Naším prvním úspěšným SERS experimentem bylo změření SERS spektra 2,2'-bipyridylu (bpy) v systému s Ag koloidem (správněji hydrosolem Ag nanočástic). Bpy se ukázal být vděčným adsorbátem a provázal nás po 20 let výzkumu SERS: nejprve jako studovaný adsorbát, později jako SERS spektrální sonda a rovněž jako ligand v komplexech s Ru(II) (cit.^{22–24}). Nakonec se nám skutečně podařilo objasnit, proč SERS spektra bpy adsorbovaného na chloridy-modifikovaných Ag nanočásti-

cích excitovaná zářením o $\lambda_{\text{exc}} = 514,5$ nm jsou zcela shodná se SERRS spektry [Ru(bpy)₃]²⁺ měřenými s $\lambda_{\text{exc}} = 457,9$ nm. Identifikovali jsme totiž povrchový komplex Ag(0)-bpy, v němž dochází k fotoindukovanému přenosu náboje (CT) z Ag do π^* orbitalu bpy, obdobně jak je tomu v případě CT Ru(II) → bpy(π^*) v komplexu [Ru(bpy)₃]²⁺. Podařilo se nám tak prokázat působení chemického mechanismu SERS v součinnosti s EM mechanismem v systému s Ag nanočásticemi^{22,23}.

Další třídou sloučenin, které nás zaujaly, tentokrát z hlediska mechanismů a aplikací SERS spektroskopie, byly a jsou porfyriny. V našem výzkumu představují porfyriny detegované analyty, prostředníky cíleného uspořádání Ag či Au nanočástic do souborů s požadovanou morfologií (např. dvourozměrných, hexagonálně uspořádaných nanočásticových filmů či dimérů a malých agregátů) a konečně nově vyvíjené SERS spektrální sondy^{25–31}.

Významný podíl na tom, že se náš výzkum na poli SERS spektroskopie celkem úspěšně rozvíjel, mají především studenti, doktorandi i diplomanti, kteří v mé skupině působili či působí. Někteří z nich jsou nyní mými spolupracovníky v naší skupině, s některými spolupracujeme externě. Neméně významnou úlohu měly a mají naše spolupráce s kolegy na pracovištích v rámci ČR i v zahraničí.

Závěrem uvádím stručný přehled tematik řešených v naší skupině:

Vývoj molekulárních spacerů pro detekci nativních forem biologicky a medicínsky významných analytů. Úkolem spaceru je navázat detegovaný analyt k povrchu Ag či Au nanočástic bez porušení jeho nativní struktury. Největší pozornost jsme věnovali vývoji spacerů pro porfyrinové báze, u nichž při přímé adsorpci na povrch Ag nanočástic dochází k nežádoucí metalaci^{26,27}.

Uspořádání Ag a Au nanočástic do souborů s požadovanou morfologií:

a) v případě 2-dimensionálních uspořádaných souborů vznikajících prostřednictvím monomerních adsorbátů nás zajímala především jejich vnitřní struktura a mechanismus vzniku. K jejich objasnění jsme využili spojení SERS a UV-Vis spektroskopie s elektronovou mikroskopií^{28,29}.

b) v případě nanokompozitů Ag a Au nanočástic s polymery studujeme vliv polymerního charakteru adsorbátu na uspořádání nanočástic a na působení mechanismu SERS a SERRS v těchto souborech³².

SERS a SERRS na úrovni jedné molekuly. Naším nejzajímavějším výsledkem je experimentální realizace nejučinnějšího zesilovače záření, tj. diméru Ag nanočástic spojeného molekulární spojkou, a SERS spektrální sledování dynamického chování této spojky v jediném vybraném diméru³³.

Vývoj SERS spektrálních sond. SERS spektrálních sond jsme využili např. ke studiu mechanismů laserové ablace Ag a Au terčů spojené s fragmentací vzniklých nanočástic^{24,30} a k testování funkcionalizace Ag nanočástic v průběhu laserové ablace v chemicky modifikovaných prostředích³¹. V současné době testujeme vhodné sloučení-

ny, např. polypyridinové komplexy Ru(II), jako sondy pro detailní studium mechanismů SERRS a povrchem modifikované luminiscence.

Poděkování patří všem studentům, kteří působili či působí v naší skupině: prof. P. Matějka, Mgr. J. Šimonová, Dr. K. Solecká-Čermáková, doc. M. Procházka, Dr. O. Šesták, Dr. I. Šloufová-Srnová, Dr. M. Michl, Dr. P. Šmejkal, Dr. K. Šišková, Mgr. M. Sládková, Mgr. L. Grohsová-Maršálková, Dr. Ondřej Dammer, Bc. M. Dvořáková, Bc. M. Kokošková, Bc. D. Spáčil. Na odborném vedení některých z nich se společně se mnou podíleli či podílejí: prof. J. Štěpánek, Dr. J. Pflieger, prof. P.-Y. Turpin, prof. P. Pančoška, doc. P. Mojžeš a doc. M. Procházka. Společně s mými současnými kolegy Dr. P. Šmejkalem a Dr. I. Šloufovou děkujeme za spolupráci prof. J. Štěpánkovi, prof. V. Baumrukovi, doc. P. Mojžešovi, doc. M. Procházce v Oddělení fyziky biomolekul Fyzikálního ústavu MFF, Dr. M. Šloufovi a jeho výzkumné skupině (jmenovitě pí J. Hromádkové a dřívějšímu vedoucímu skupiny Dr. F. Lednickému) a Dr. J. Pfliegerovi a jeho výzkumné skupině na ÚMCH AVČR, prof. J. Vohlídalovi a jeho skupině na KFMCH Přír. fak. UK v Praze a Dr. M. Michlovi a jeho skupině na FJFI ČVUT Praha. Dále děkujeme za spolupráci prof. M. Moskovitsovi, University of California at Santa Barbara, prof. D. J. Stufkensovi(†), Universiteit van Amsterdam, prof. I.S. Butlerovi, Mc Gill University Montreal prof. P.-Y. Turpinovi, Université Paris VI a členům jejich výzkumných skupin. Rovněž děkuji svým učitelům, doc. B. Strauchovi a doc. M. Horákovi(†). Naše poděkování za finanční podporu výzkumu patří GAČR, MŠMT, GAUK, AVČR a FRVŠ.

3. Spektroskopie krystalických materiálů s vodíkovými vazbami

3.1. Obecné aspekty vodíkové vazby

Vodíková vazba je unikátní fenomén, který hraje zásadní roli nejen ve fyzice, strukturní chemii a krystalovém inženýrství (tj. oblastech úzce souvisejících s námi studovanou tematikou), ale v neposlední řadě také v supramolekulární chemii, farmacii a biologii. Nezastupitelnost vodíkové vazby vychází především z její schopnosti, založené na dostatečné síle a směrovosti, ovlivňovat a řídit uspořádání molekulárních jednotek.

Vodíkové vazby patří mezi klíčové intermolekulární interakce³⁴ používané na poli krystalového inženýrství, vědního oboru, jehož základním úkolem je příprava krystalického materiálu s požadovanými vlastnostmi. Tyto interakce lze totiž s úspěchem využít³⁵ jako nástroje do značné míry umožňujícího topologickou kontrolu krystalové formy, a tím i kontrolu takových zásadních fyzikálních vlastností, jako jsou optické vlastnosti, termální stabilita, rozpustnost, barva, vodivost, tvar krystalů a mechanická odolnost. Zmíněnou problematikou využití vodíkových

vazeb v molekulovém designu a krystalovém inženýrství se zabývá řada autorů^{34–37}.

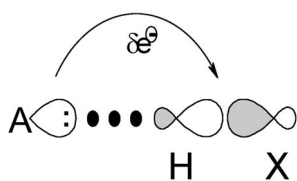
Existuje řada definic vodíkové vazby, tj. interakce X-H...A (X – donor vodíkového atomu, A – akceptor vodíkového atomu), které byly vytvořeny od počátku 20. století, kdy se vědecká veřejnost o tuto interakci začala hlouběji zajímat. První moderní, obecně platná definice však pochází až z 60. let minulého století. Pimentel a McClellan³⁸ v ní definovali, že o vodíkové vazbě můžeme hovořit, jestliže: (a) existují důkazy o vazbě a (b) existují důkazy, že je tato vazba stéricky spojena s vodíkovým atomem vázaným k jinému atomu. Zpřesnění této obecné definice bylo provedeno Steinerem a Saengerem³⁹, kteří považují za vodíkovou vazbu každou soudržnou interakci X-H...A, kde atom vodíku nese kladný a atom A záporný náboj (a to i jen parciální) a náboj na atomu X je více negativní než na vodíkovém atomu. Hlubší klasifikaci vodíkových vazeb je možné provádět podle řady kritérií, jakými jsou např. geometrické, energetické nebo termodynamické aspekty. Velmi užitečnou kategorizaci vodíkových vazeb prezentovali Desiraju a Steiner⁴⁰, kteří je dělí do tří skupin: vazby velmi silné, silné a slabé. Příkladem velmi silných vodíkových vazeb jsou například interakce $[F...H...F]^-$, $[N...H...N]^+$ či P-OH...O=P; nejrozšířenější skupinu silných vodíkových vazeb reprezentují interakce O-H...O=C, N-H...O=C a O-H...O-H; mezi slabé vodíkové vazby patří např. interakce C-H...O, C-H... π a C-H...N.

3.2. Vodíková vazba z pohledu vibrační spektroskopie

Při studiu molekulárních a krystalických systémů s vodíkovými vazbami je využívána celá paleta experimentálních a teoretických metod^{40,41}. Ačkoliv je velmi obtížné vytvořit jakékoliv pořadí „užitečnosti“ jednotlivých metod, je zcela bez diskuse, že přední místa v tomto pořadí patří metodám vibrační spektroskopie, a proto je základním aspektům zmíněné problematiky věnován i tento text.

Při vzniku všech vodíkových vazeb, které je možné popsat modifikovaným schématem X-H...A-Y, dochází k přesunu elektronové hustoty. V případě velmi silných a silných vodíkových vazeb (běžně se o nich také hovoří jako o standardních či klasických vodíkových vazbách) se předpokládá⁴², že dominantní část elektronové hustoty je přesouvána z volných elektronových párů nebo oblastí s π elektrony do σ^* protivazebního orbitalu vazby X-H. Vzrůst elektronové hustoty v tomto protivazebním orbitalu vede k zeslabování vazby X-H, a tím i k jejímu prodloužení (viz obr. 6).

Vznik diskutovaných vodíkových vazeb je provázen charakteristickými vibračními projevy, které lze pozorovat jak ve středním, tak ve vzdálené, ale i v blízké infračervené oblasti. Z hlediska jejich podstaty jsou klasifikovány např. dle Marechala⁴¹ jako vibrace intramonomerní (tj. především vibrace skupin X-H, ale i A-Y) a intermonomerní (tj. valenční a deformační vibrace celého „komplexu“ X-H...A).



Obr. 6. Schéma přenosu elektronové hustoty při vzniku silné vodíkové vazby (upraveno podle cit.⁵⁰)

Většina spektroskopických studií vodíkových vazeb je směřována do střední IR oblasti, tj. oblasti vykazující projevy intramonomerních vibrací. Charakteristické efekty ve vibračních spektrech spojené se vznikem klasické vodíkové vazby X-H...A poprvé komplexně shrnuli Pimentel a McClellan³⁸ jako: (a) posun pásu valenční X-H vibrace k nižším vlnočtům; (b) vzrůst pološířky tohoto posunutého pásu; (c) vzrůst intenzity pásu valenční X-H vibrace v IR spektru, ale ne v Ramanově spektru; (d) posun pásu deformační X-H vibrace k vyšším vlnočtům s malými změnami v pološířce či intenzitě.

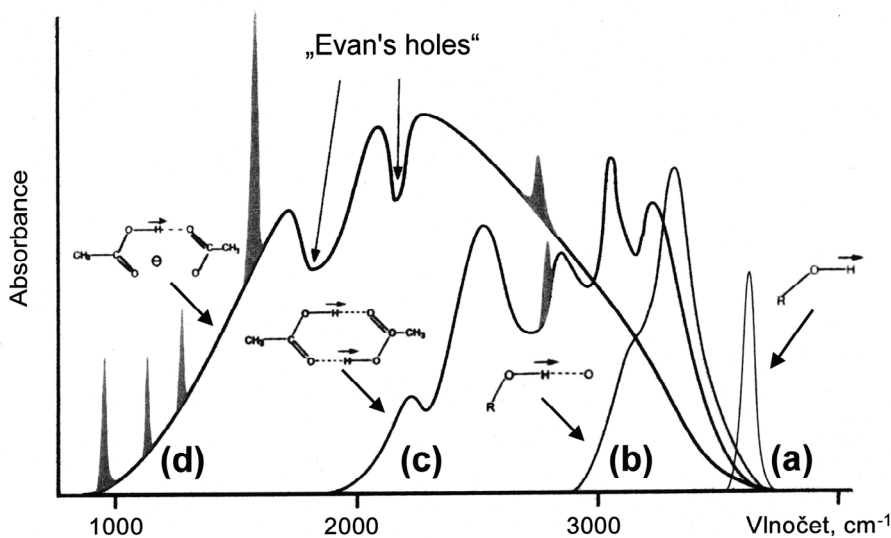
Posun pásu valenční X-H vibrace k nižším vlnočtům je sice poněkud méně okázalý než vzrůst integrální intenzity, je to však obecná vlastnost klasických vodíkových vazeb, která může být snadno měřitelná a diskutovatelná. Poloha tohoto pásu se tak stala často používaným spektroskopickým výstupem, který je především korelován s délkou vodíkových vazeb^{43,44}. Další charakteristickou změnou spojenou se vznikem vodíkové vazby je značné rozšíření pásu valenční X-H(...A) vibrace. Obr. 7 demonstruje tento jev pro interakce typu O-H...O na několika reprezentativních příkladech alkoholů a karboxylových

kyselin. Zvláštní pozornost si především zaslouží projevy silných vodíkových vazeb u kyselých solí karboxylových kyselin, kde je kromě největšího červeného posunu patrné enormní rozšíření diskutovaného pásu a existence subminim, která jsou označována jako „Evan’s holes“, případně jako „transmisní okna“, a jsou výsledkem Fermiho rezonance s overtone deformačních C-O-H vibrací.

Rozšíření pásu valenčních X-H(...A) vibrací spolu s přítomností submaxim a subminim je možné v závislosti na skupenství studovaných systémů interpretovat⁴¹ na základě celé řady efektů, které hrají v tomto procesu klíčovou roli.

Slabé vodíkové vazby, v čele s asi nejvíce studovanou interakcí C-H...O, jsou v posledních letech středem značného zájmu^{40,42,45,46}. Tento zájem je spojen nejen s dlouho diskutovanými otázkami existence těchto interakcí, ale i s jejich vlivem na chemické a biologické procesy. Ukazuje se^{47,48}, že kontakty typu C-H...O jsou nejen důležitou sekundární interakcí, ale často mají i dominantní roli v procesech molekulárního rozpoznávání a konformace, při stabilizaci inkluzních komplexů a dokonce i z hlediska aktivity biologických makromolekul.

Alternativním označením pro tyto vodíkové vazby je název „nepravé vodíkové vazby“ (případně „blue-shifting improper hydrogen bonds“)⁴², protože na rozdíl od klasických vodíkových vazeb u nich často dochází k vzrůstu frekvence valenční vibrace C-H při vzniku C-H...O interakce. Ačkoliv existuje celá řada prací věnovaných této interakcím, mechanismus zesílení C-H vazby díky C-H...O interakci je stále předmětem diskuse. Je možné konstatovat⁴⁹, že v současnosti existují dva názorové směry vysvětlující fyzikální podstatu tohoto jevu^{42,45,46,50}.



Obr. 7. Schématické změny tvaru pásu valenčních O-H vibrací při vzniku vodíkových vazeb typu O-H...O. Křivka (a) odpovídá situaci bez vodíkových vazeb (páry alkoholu), křivka (b) reprezentuje vznik slabší vodíkové vazby v kapalném alkoholu, křivka (c) reprezentuje vznik středně silných vazeb v dimérech karboxylových kyselin a křivka (d) odpovídá situaci při vzniku silné vodíkové vazby u kyselých solí karboxylových kyselin. Plně jsou zobrazeny vibrační pásy jiných funkčních skupin (upraveno podle cit.⁴¹)

Vibrační chování C-H vazeb plynoucí z existence C-H...O interakcí je velmi zajímavé i z pohledu hybridizace na atomu uhlíku. V případě C(sp)-H vazeb jsou vibrační projevy spojené se vznikem vodíkové vazby analogické jako u silných vodíkových vazeb – tj. dochází k červenému posunu pásu valenční C(sp)-H vibrace^{46,51}. Vibrační chování skupin C(sp²)-H a C(sp³)-H je výrazně komplikovanější a je možné pozorovat celou škálu projevů^{46,48}, od modrého posunu po slabý červený posun pásu valenční vibrace, bez zjevných trendů. Tento jev je vysvětlován⁴⁰ klesající aciditou (donorovou silou) C-H skupin v řadě C(sp) > C(sp²) > C(sp³).

Původně dominantní využití infračervené spektroskopie na poli analýzy C-H...O interakcí se postupně rozšiřuje i na kombinované studium s Ramanovou spektroskopií⁴⁸, případně až na využití Ramanovy spektroskopie jako jediné spektrální metody^{52–54}. Zvláště studují-li se přímé projevy valenčních C-H vibrací, nabízí Ramanova spektroskopie větší výrazně vyšší intenzitu a separaci vibračních pásů než komplementární technika infračervené spektroskopie.

3.3. Studované materiály

Konkrétní oblasti, které je řadu let věnována pozornost na půdě katedry anorganické chemie PĚF UK Praha, je oblast cílené přípravy a detailního studia nových krystalických materiálů, v nichž se zásadním způsobem uplatňují vodíkové vazby. Tato vazebná interakce je nejen řídicím mechanismem při vzniku studovaných krystalů, ale má často i klíčovou roli z hlediska jejich fyzikálních vlastností. Fyzikálními vlastnostmi, které stojí v centru pozornosti našeho materiálového výzkumu, jsou feroelektrické vlastnosti, protonová vodivost a v současnosti především nelineární optické vlastnosti (generování druhé harmonické frekvence). Ačkoliv fyzikální princip zmiňovaných vlastností je v zásadě odlišný, jednotícím prvkem je sama skupina připravených krystalických materiálů. Většinu zástupců této skupiny lze totiž obecně definovat jako soli či adukty (kokrystaly) organických dusíkatých sloučenin s anorganickými nebo organickými kyselinami. Kromě chemické a strukturální podobnosti je studovaná skupina zajímavá i tím, že u získaných materiálů se cílové fyzikální vlastnosti mohou často vyskytovat společně. Tyto vlastnosti jsou zajímavé nejen z pohledu základního výzkumu v oblasti korelování struktury a funkce materiálů, ale především díky velkému množství významných technických aplikací.

V naší skupině byla hlavní pozornost věnována následujícím skupinám materiálů:

Soli kyseliny selenové a seleničité – tyto materiály založené převážně na bázi kyselých solí alkalických kovů byly studovány^{55–59} pro svůj potenciál v oblasti feroelektrik typu KDP (dihydrogenfosforečnanu draselného).

Sloučeniny aminokyselin s anorganickými oxokyselinami – hlavním cílem přípravy a charakterizace sloučenin v této skupině látek bylo rozšířit množinu potenciálních

feroelektrických materiálů s krátkými vodíkovými vazbami typu TGS – tj. síranu glycin bis(glycinia). Byly tak především studovány systémy příbuzných aminokyselin (L-alanin, β-alanin, L-valin, L-leucin) s vybranými anorganickými oxokyselinami^{60–66}. Nicméně sloučeniny studovaných aminokyselin jsou zajímavé i z pohledu existence nelineárních optických vlastností^{66–69}.

Soli nasycených aminů s anorganickými oxokyselinami – tato skupina látek byla a je studována především z důvodu hledání nových materiálů s potenciálním uplatněním na poli protonových vodičů. Byly připraveny a charakterizovány soli alifatických a cyklických (piperazin, dimethylpiperazin) diaminů s oxokyselinami selenu^{70–74}.

Sloučeniny nenasyčených aminů s anorganickými a organickými kyselinami – první podmožinou skupiny materiálů, které jsou připravovány se zaměřením na hledání nových krystalů vykazujících nelineární optické vlastnosti, jsou sloučeniny aminotriazolů s dikarboxylovými kyselinami^{75,76}. Druhou podmožinou jsou soli „Y-aromatických“ dusíkatých bází, jakými jsou deriváty guanidinu (např. aminoguanidin, biguanid či guanylurea). V této skupině byly připraveny a studovány soli^{77–81} jak anorganických, tak i organických kyselin, které kromě generování druhé harmonické frekvence v jednom případě vykazují i protonovou vodivost⁸².

Metody vibrační spektroskopie jsou využívány, kromě charakterizace připravených materiálů za laboratorní teploty (v součinnosti s RTG strukturální analýzou), také ke studiu teplotního chování materiálů (od cca 90 K do teploty tání krystalů) s ohledem na případné fázové přechody. Díky detailnímu přiřazení spekter těchto krystalických látek je také možné využít závěrů vibrační spektroskopie pro diskusi mechanismů pozorovaných fázových přechodů^{63,64,77}.

Na tomto místě bych chtěl poděkovat všem zúčastněným spolupracovníkům a studentům katedry anorganické chemie PĚF UK v Praze, spolupracovníkům z MFF UK v Praze a Fyzikálního ústavu v.v.i. AV ĀR, bez nichž by výše zmiňované výsledky nemohly vzniknout. V neposlední řadě je také třeba zdůraznit finanční podporu MŠMT, FR-VŠ a grantových agentur ĀR a UK v Praze.

4. Závěr

Jak je patrné z uvedeného historického přehledu a dvou vybraných oblastí aktuálních výzkumných zaměření, metodám infračervené a Ramanovy spektroskopie se na chemické sekci Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze vždy dobře dařilo a stále daří. Naším současným cílem je tento trend nejen udržovat, ale také modernizovat a doplňovat naše přístrojové vybavení tak, abychom dále mohli rozšiřovat spektrum aplikací vibrační spektroskopie nejen v chemii, ale i ostatních přírodních vědách.

LITERATURA

1. Strauch B., Komisarova L. N.: *Z. Chem.* 6, 474 (1966).
2. Strauch B., Komisarova L. N.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 32, 1484 (1967).
3. Drátovský M., Kožíšek V., Strauch B.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 36, 3810 (1971).
4. Anzenbacher P., Šípal Z., Chlumský J., Strauch B.: *Studia Biophysica* 78, 73 (1980).
5. Anzenbacher P., Šípal Z., Strauch B., Twardowski J., Proniewicz L. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 103, 5928 (1981).
6. Vlčková B., Strauch B.: *Spectrochim. Acta* 38 B, Suppl. 348 (1983).
7. Vlčková B., Strauch B., Horák M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 50, 306 (1985).
8. Vlčková B., Strauch B., Horák M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 52, 686 (1987).
9. Anzenbacher P., Strauch B.: *Chem. Listy* 73, 496 (1979).
10. Horák M., Papoušek D., Moravec J., Řeřicha R., Strauch B., Štokr J.: *Infračervená spektra a struktura molekul*, Academia, Praha 1974.
11. Strauch B. v knize: *Nové směry v analytické chemii* (Zýka J., ed.), sv. III, str. 171. SNTL, Praha 1988.
12. Strauch B. v knize: *Nové směry v analytické chemii* (Zýka J., ed.), sv. IV, str. 52. SNTL, Praha 1988.
13. Zýka J. (ed.): *Instrumentation in Analytical Chemistry*, vol. 2. Ellis Horwood, London 1994.
14. Le Ru E. C., Etchegoin P. G.: *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*. Elsevier, Amsterdam 2009.
15. Aroca R.: *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*. J. Wiley, Chichester 2006.
16. Xu H., Aizpurua J., Käll M., Apell P.: *Phys. Rev., E* 62, 4318 (2000).
17. Johansson P., Xu H., Käll M.: *Phys. Rev., B* 72, 035427-1-17 (2005).
18. Moskovits M.: *J. Raman Spectr.* 36, 485 (2005).
19. Vlčková B., Pavel I., Sládková M., Šišková K., Šlouf M.: *J. Mol. Struct.* 834-836, 42 (2007).
20. Moskovits M.: *Rev. Mod. Phys.* 57, 783 (1985).
21. Moskovits M.: *J. Chem. Phys.* 69, 4159 (1978).
22. Srnová I., Vlčková B., Snoeck T. L., Stufkens D. J., Matějka P.: *Inorg. Chem.* 39, 3551 (2000).
23. Šloufová I., Šišková K., Vlčková B., Štěpánek J.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 2233 (2008).
24. Šmejkal P., Šišková K., Vlčková B., Pflieger J., Šloufová I., Šlouf M., Mojžeš P.: *Spectrochim. Acta, Part A* 59, 2321 (2003).
25. Sládková M., Vlčková B., Mojžeš P., Šlouf M., Naudin C., Le Bourdon G.: *Faraday Discuss.* 132, 121 (2006).
26. Vlčková B., Matějka P., Šimonová J., Pančoška P., Čermáková K., Baumruk V.: *J. Phys. Chem.* 97, 9719 (1993).
27. Vlčková B., Šmejkal P., Michl M., Procházka M., Mojžeš P., Lednický, F., Pflieger J.: *J. Inorg. Biochem.* 79, 295 (2000).
28. Šloufová-Srnová I., Vlčková B.: *Nano Lett.* 2, 121 (2002).
29. Solecá-Čermáková K., Vlčková B., Lednický F.: *J. Phys. Chem.* 100, 4954 (1996).
30. Procházka M., Mojžeš P., Štěpánek J., Vlčková B., Turpin P.-Y.: *Anal. Chem.* 69, 5103 (1997).
31. Šišková K., Vlčková B., Turpin P.-Y., Thorel A., Grosjean A.: *Vibr. Spectr.* 112, 4436 (2008).
32. Dammer O., Vlčková B., Procházka M., Sedláček J., Vohlidal J., Pflieger J.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 5455 (2009).
33. Vlčková B., Moskovits M., Pavel I., Šišková K., Sládková M., Šlouf, M.: *Chem. Phys. Lett.* 455, 131 (2008).
34. Holý P.: *Supramolekulární chemie I*. ÚOCHAB AV ČR, Praha 2004.
35. Aakeröy C. B., Seddon K. R.: *Chem. Soc. Rev.* 22, 397 (1993).
36. Steiner T.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48 (2002).
37. Etter M. C.: *J. Phys. Chem.* 95, 4601 (1991).
38. Pimentel G. C., McClellan A. L.: *The Hydrogen Bond*. Freeman & Co, San Francisco 1960.
39. Steiner T., Saenger W.: *J. Chem. Soc.* 115, 4540 (1993).
40. Desiraju G. R., Steiner T.: *The Weak Hydrogen Bond*. Oxford University Press, Oxford 1999.
41. Maréchal Y.: *The Hydrogen Bond and Water Molecule*. Elsevier, Amsterdam 2006.
42. Hobza P., Havlas Z.: *Z. Chem. Rev.* 100, 4253 (2000).
43. Novak A.: *Struct. Bonding* 18, 177 (1974).
44. Libowitzky E.: *Monatsh. Chem.* 130, 1047 (1999).
45. Gu Y. L., Kar T., Scheiner S.: *J. Am. Chem. Soc.* 121, 9411 (1999).
46. Masunov A., Dannenberg J. J., Contreras R. H.: *J. Phys. Chem., A* 105, 4737 (2001).
47. Steiner T.: *Cryst. Rev.* 9, 177 (2003).
48. Nolasco M. M., Ribeiro-Claro P. J. A.: *Chem. Phys. Chem.* 6, 496 (2005).
49. Qian W., Krimm S.: *J. Phys. Chem., A* 106, 6628 (2002).
50. Hobza P.: *Chem. Listy* 102, 884 (2008).
51. Steinwender E., Lutz E. T. G., van der Maas J. H., Kanters J. A.: *Vib. Spectrosc.* 4, 217 (1993).
52. Derollez P., Hernandez O., Hédoux A., Guinet Y., Masson O., Lefebvre J., Descamps M.: *J. Mol. Struct.* 694, 131 (2004).
53. Chang H. C., Jiang J. C., Lai W. W., Lin J. S., Chen G. C., Tsai W. C., Lin S. H.: *J. Phys. Chem., B* 109, 23103 (2005).
54. Chang H. C., Jiang J. C., Tsai W. C., Chen G. C., Chang C. Y., Lin S. H.: *Chem. Phys. Lett.* 432, 100 (2006).
55. Mička Z., Kratochvíl B., Podlahová J., Niinisto L.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 50, 1368 (1985).
56. Hiltunen L., Hölsä J., Mička Z.: *J. Solid State Chem.* 68, 307 (1987).

57. Mička Z., Daněk M., Loub J., Strauch B., Podlahová J., Hašek J.: *J. Solid State Chem.* 77, 306 (1988).
58. Mička Z., Němec I., Vojtíšek P., Ondráček J., Hölsä J.: *J. Solid State Chem.* 112, 237 (1994).
59. Mička Z., Němec I., Vojtíšek P., Ondráček J.: *J. Solid State Chem.* 122, 338 (1996).
60. Němec I., Císařová I., Mička Z.: *J. Solid State Chem.* 140, 71 (1998).
61. Němec I., Císařová I., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 476, 243 (1999).
62. Němec I., Gyepes R., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 476, 203 (1999).
63. Němec I., Císařová I., Mička Z.: *J. Solid State Chem.* 158, 1 (2001).
64. Němec I., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 563-564, 289 (2001).
65. Němec I., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 482-483, 23 (1999).
66. Němec I., Gyepes R., Mička Z., Trojáněk F.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 725, 213 (2002).
67. Dhanuskodi S., Vasantha K., Angeli Mary P. A.: *Spectrochim. Acta, A* 66, 637 (2007).
68. Caroline M. L., Vasudevan S.: *Mater. Lett.* 62, 2245 (2008).
69. Kirubavathi K., Selvaraju K., Valluvan R., Vijayan N., Kumararaman S.: *Spectrochim. Acta, A* 69, 1283 (2008).
70. Chudoba V., Mička Z., Havlíček D., Císařová I., Němec I., Robinson W. T.: *J. Solid State Chem.* 170, 390 (2003).
71. Havlíček D., Chudoba V., Němec I., Císařová I., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 606, 101 (2002).
72. Havlíček D., Plocek J., Němec I., Gyepes R., Mička Z.: *J. Solid State Chem.* 150, 305 (2000).
73. Plocek J., Havlíček D., Němec I., Císařová I., Mička Z.: *J. Solid State Chem.* 170, 308 (2003).
74. Němec I., Chudoba V., Havlíček D., Císařová I., Mička Z.: *J. Solid State Chem.* 161, 312 (2001).
75. Matulková I., Němec I., Císařová I., Němec P., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 834-836, 328 (2007).
76. Matulková I., Němec I., K. Teubner, Němec P., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 873, 46 (2008).
77. Němec I., Macháčková Z., Teubner K., Císařová I., Vaněk P., Mička Z.: *J. Solid State Chem.* 177, 4655 (2004).
78. Macháčková Z., Němec I., Teubner K., Němec P., Vaněk P., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 832, 101 (2007).
79. Matulková I., Němec I., Císařová I., Němec P., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 886, 103 (2008).
80. Matulková I., Němec I., Císařová I., Němec P., Vaněk P.: *J. Mol. Struct.* 966, 23 (2010).
81. Fridrichová M., Němec I., Císařová I., Němec P.: *Cryst. Eng. Comm.* 12, 2054 (2010).
82. Večerka J.: *Bakalářská práce*. Katedra anorganické chemie, PĚF UK v Praze, Praha 2007.

B. Strauch, B. Vlčková, and I. Němec (*Department of Inorganic Chemistry and Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Infrared and Raman Spectroscopy in Chemistry Departments of Faculty of Science at Charles University in Prague – from History to the Present**

The history of applications and development of the methods of infrared and Raman spectroscopy at chemistry departments of Faculty of Science, Charles University in Prague, are reviewed. Historical overview, from the late fifties of past century to the present, is completed with short reviews concerning two selected research fields, which are actually studied, i.e. Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Spectroscopy of Hydrogen Bonded Crystalline Materials.