

Název práce: Teoretická studie vlivu spin–orbitální interakce na spektra a fotofyziku rheniových komplexů

Autor: RNDr. Radka Heydová

Katedra: Fyzikální a makromolekulární chemie

Školitel: Ing. Stanislav Záliš, CSc., ÚFCH JH AV ČR, v.v.i.

E-mail školitele: stanislav.zalis@jh.inst-cas.cz

Abstrakt: Předkládaná práce poukazuje na důležitost relativistických efektů, obzvláště spin–orbitální interakce (SOI), jež hrají zásadní roli v chemii komplexů přechodných kovů. Zahnutí SOI je tak nezbytné pro jejich správný teoretický popis. Za účelem prokázání významu SOI byly pro komplexy $[\text{ReX}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipyridin})]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) a $[\text{Re}(\text{imidazol})(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolin})]^+$ napočítány energie a oscilátorové síly vertikálních přechodů v bez-spinovém (spin-free, SF) a spin–orbitálním (SO) konceptuálním rámci. Byly použity dva různé výpočetní přístupy: SO-MS-CASPT2, kde byla SOI přidána *a posteriori* pomocí konfiguračního stavového modelu (SO-RASSI), a přibližná poruchová metoda SO-TD-DFT. Relativistické efekty byly zohledněny prostřednictvím dvoukomponentní Douglas–Kroll–Hessovy transformace a regulární aproximace nultého řádu (ZORA) v prvním, resp. druhém případě. SF (tj. obsahující pouze skalární relativistické efekty) a SO výsledky z obou metod byly porovnány navzájem a s dostupnými experimenty. Charakter přenosových (charge-transfer) přechodů byl použit k popisu SF stavů. SO stavy byly charakterizovány svým složením z původních SF stavů a označeny podle dvojité grupy symetrie. V případě komplexů s halogenidovým ligandem bylo studováno několik trendů pozorovaných ve spektru, zejména v závislosti na aktuálním halogenidu. Dokázali jsme, že spin–orbitální model umožňuje správně interpretovat absorpční spektra, emisní charakteristiky a problematiku excitovaných stavů a dosahuje lepší kvantitativní shody s experimentem. Mimo to některé spektroskopické jevy mohou být objasněny pouze s uvažováním SOI, jako např. teplotní závislost vyhasínání emise, různé pikosekundové relaxační časy, enormně široké emisní pásy apod., které nemohou být vysvětleny s použitím SF modelu. S cílem detailněji prozkoumat experimentální data z ultrarychlých spektroskopii byl vyvinut fotofyzikální model SO excitovaných stavů – jednotlivá pozorování (emise, přítomnost intermediárního emisivního stavu, elektronická/vibrační relaxace, nezářivé přechody, ustanovení rovnováhy mezi nejnižšími SO stavy) a detekované časové konstanty tak mohou být identifikovány s konkrétními procesy a SO stavy.

Z SO modelu lze vyvodit několik zobecnění, jež se dají aplikovat i na další komplexy přechodných kovů s konfigurací uzavřených slupek, jako je vysoká hustota excitovaných SO stavů s výrazně spinově smíšeným charakterem, a velké množství elektronických a vibračních excitačních a relaxačních dějů (probíhajících po optické excitaci). V případě silné SOI není již klasifikace stavů podle spinové multiplicity korektní a je třeba použít obecnější SO přístup. Závěrem můžeme konstatovat, že naše výpočty umožňují lépe porozumět dynamice excitovaných stavů trikarbonyl rhenných komplexů, které mohou být využity v mnoha fotonických aplikacích, např. v organických luminiscenčních diodách.

Klíčová slova: rhenium, karbonyl, diimin, spin–orbitální interakce, excitované stavy, ultrarychlý mezisystémový přechod, luminiscence, spektroskopie, fotofyzika, CASSCF, MS-CASPT2, TD-DFT