

**Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie**

**Charles University, Faculty of Science
Department of Physical and Macromolecular Chemistry**

Fyzikální chemie
Physical Chemistry

Autoreferát disertační práce
Summary of the Ph.D. Thesis



**Teoretická studie vlivu spin–orbitální interakce na spektra a fotofyziku
rheniových komplexů**

**Theoretical study of spin–orbit coupling on spectra and photophysics of rhenium
complexes**

RNDr. Radka Heydová

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, v.v.i.
Oddělení biofyzikální chemie

Školitel/Supervisor: Ing. Stanislav Záliš, CSc.

Praha, 2017

Contents

1	Abstract in English	5
1.1	Introduction	5
1.2	Aims of the study	6
1.3	Methods	7
1.3.1	SO-MS-CASPT2 (CASSCF/MS-CASPT2/SO-RASSI)	7
1.3.2	SO-TD-DFT	8
1.4	Results and discussion	9
1.4.1	Rhenium tricarbonyl complexes with halide ligands	9
1.4.2	Rhenium tricarbonyl complex with imidazole	11
1.5	Conclusion	13
2	Autoreferát v českém jazyce	15
2.1	Úvod	15
2.2	Cíle práce	16
2.3	Metodika	17
2.3.1	SO-MS-CASPT2 (CASSCF/MS-CASPT2/SO-RASSI)	17
2.3.2	SO-TD-DFT	18
2.4	Výsledky a diskuse	18
2.4.1	Trikarbonyl rhenné komplexy s halogenidovými ligandy	18
2.4.2	Trikarbonyl rhenný komplex s imidazolem	20
2.5	Závěr	23
	References / Použitá literatura	25
	Curriculum vitae	28
	Životopis	29
	Selected publications / Seznam publikací	30

Title: Theoretical study of spin–orbit coupling on spectra and photophysics of rhenium complexes

Author: RNDr. Radka Heydová

Department: Physical and Macromolecular Chemistry

Supervisor: Ing. Stanislav Záliš, CSc., JHI AS CR, v.v.i.

Supervisor's e-mail address: stanislav.zalis@jh.inst-cas.cz

Abstract: Relativistic effects, especially spin–orbit coupling (SOC), play an essential role in transition metal chemistry and SOC treatment is indispensable for a correct theoretical description. To demonstrate the importance of SOC, the energies and oscillator strengths of vertical transitions for a series of $[\text{ReX}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipyridine})]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and $[\text{Re}(\text{imidazole})(\text{CO})_3(1,10\text{-phenanthroline})]^+$ complexes were calculated in the spin-free (SF) and spin–orbit (SO) conceptual frameworks. Two different computational approaches were adopted: SO-MS-CASPT2 where SOC was added a posteriori using a configuration interaction model (SO-RASSI), and the approximate perturbative SO-TD-DFT method. Relativistic effects were included via the two-component Douglas–Kroll–Hess transformation and the zeroth-order regular approximation in the former and the latter technique, respectively. The SF (i.e. accounting only for the scalar relativistic effects) and SO results from both methods were compared with each other and to available experiments. The character of charge-transfer transitions was used to describe the SF states. The SO states were characterized by their parentages in terms of the SF states and double-group symmetries. In case of complexes with a halide ligand, several observed spectral trends, mainly on going from Cl to I, were studied. We have proven that the SO model is able to interpret absorption spectra, emission characteristics and excited-state behaviour correctly and it improves a quantitative agreement with the experiment. Moreover, only the inclusion of SOC can explain some of spectroscopic features (temperature-dependent emission decay, various picosecond relaxation times, enormous broadness of emission bands etc.) that cannot be captured by the SF model. The photophysical SO excited-state model was developed in order to elucidate ultrafast spectroscopic experimental data – the principal observations (emission, the presence of an intermediate emissive state, electronic/vibrational relaxation, nonradiative transitions, equilibration among the lowest SO states) and detected time constants can be associated with particular processes and SO states.

Several generalizations can be extracted from the SO model, which are applicable to many other closed-shell transition metal complexes, such as high excited-state density, highly spin-mixed character of SO states, and multiple electronic and vibrational excitation and relaxation pathways (occurring after optical excitation). When strong SOC is introduced, the assignment of spin multiplicity is no longer appropriate and hence a unified point of view should be adopted. To sum up, our calculations are capable of providing an insight into the excited-state dynamics of rhenium(I) tricarbonyl complexes, which can be utilized in many photonic applications, e.g. organic light-emitting diodes.

Keywords: rhenium, carbonyl, diimine, spin–orbit coupling, excited states, ultrafast intersystem crossing, luminescence, spectroscopy, photophysics, CASSCF, MS-CASPT2, TD-DFT

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. Zahrnutí 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 uvážením 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 spektroskopií 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 rhenových 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

1 Abstract in English

1.1 Introduction

Transition metal chemistry is not only colourful, but also quite challenging because of many special characteristics that can be attributed to the presence of a heavy metal, e.g. strong spin–orbit coupling (SOC), ultrafast intersystem crossing (ISC), a possibility of long-range charge separation and a high density of electronic states. The size and complexity of these molecules and especially the necessity to account properly for relativistic effects determine that transition metal compounds require indeed an immensely complex and sophisticated treatment. All that implies that transition metal complexes are very attractive systems both from a computational and experimental perspective.¹

Recently, the conjunction of different quantum chemical calculations and experimental measurements has enabled a successful characterization of heavy-metal complexes and related photophysical processes in many projects.^{1–6} For instance, theory might help to identify the origin of radiationless transitions not directly observable in an experiment or to discover excited states which take part in emissive processes. On the other hand, as a result of the ongoing improvements of experimental techniques, experimentalists are able to measure on short time scales (ps–fs) and thus detect ultrafast elementary processes such as ISC or emission. On the whole, the synergy of theory and experiment has turned out to be of great benefit in gaining a deeper insight into electronic structures, molecular spectra and underlying photophysics of heavy-metal complexes.

The effect of relativity can be observed to a different extent across the entire periodic table, having many dramatic consequences for heavier elements such as *5d* transition metals, lanthanides and actinides.⁷ The yellow colour of gold or the liquidity of mercury belong to the well-known examples of relativity manifestation which have been the subject of many publications.⁸ The effects of relativity are conventionally divided into the scalar and spin–orbit coupling parts and both have to be included for a reasonable description. The latter plays a central role in this doctoral thesis – spin–orbit coupling denotes the interaction between the magnetic moments associated with the electron spin and orbital angular momenta. The significance of SOC was recognized in the scientific community almost 50 years ago.⁷ The SOC influence becomes stronger with the increasing atomic number. Nowadays SOC treatment is considered important for high-precision quantum chemical calculations even of light atoms and molecules, whereas for heavy-metal complexes it is indispensable for any comprehensive theoretical study (including photophysics). In fact, the neglect of SOC may often result in inadequate or completely wrong conclusions.

One of the fashionable SOC effects is the ultrafast population of the lowest triplet state(s), mainly via ISC, followed by the strong emission to the singlet ground state (GS), traditionally known as phosphorescence. From a formal point of view, these transitions are strictly forbidden, as transitions between states with different spin multiplicity would violate the selection rules. However, when SOC comes into play, the transitions become allowed and display non-zero intensities and a number of complexes are thus able to exhibit intense phosphorescence. Many practical inventions have taken advantage of these interesting

features, for instance sensitizers of solar-energy conversion (photovoltaic cells⁹) or phosphorescent biological probes and labels.¹⁰ Heavy-metal complexes can be efficiently used in organic light-emitting diodes¹¹ (OLEDs), which are found in modern types of displays.

1.2 Aims of the study

In this doctoral thesis a few representative complexes of a broad class of rhenium(I) tricarbonyl complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimine})]^{0/+}$ (schematically depicted in Figure 1.1) have been investigated by means of advanced quantum chemical methods.

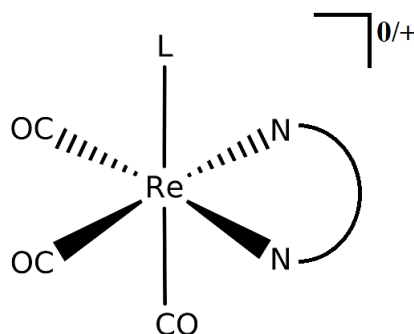


Figure 1.1. The schematic structure of $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimine})]^{0/+}$ complexes.

There are several main reasons why we have decided for these complexes. Firstly, there are available experimental data, e.g. absorption (UV–vis) and emission spectra, and data from ultrafast spectroscopies.^{4,12,13} Our goal is to explain these experiments on the basis of theoretical results and to develop relativistic spin–orbit (SO) models which would interpret spectroscopic measurements and the excited-state dynamics in a satisfactory way. Since previous spin-free TD-DFT calculations^{4,13} were not able to cover experimental observations fully, the answer presumably lies exactly in spin–orbit coupling.

Secondly, *ab initio* calculations of heavy-metal compounds still pose a significant challenge to scientists and especially SO computational studies are rare. The first SOC models¹⁴ showed up in the 1980s and the first theoretical articles about ISC processes¹⁵ come from the late 1990s. The SO treatment thus presents a fairly novel approach to these molecules and offers a possibility of direct comparing with spin-free calculations. Our systems have not been computed in the SO framework before the date of publishing our articles in 2011 and 2012.

Thirdly, the rich diversity of photophysical behaviour observed in this family of rhenium complexes depends profoundly on a particular structure. Therefore one of the aims of this thesis is to analyze the influence of a ligand substitution in the coordination sphere of the rhenium metal centre on physical and optical properties of a complex.^{16,17} To this end, four different axial ligands (chloride, bromide, iodide and imidazole) and two α -diimine ligands (bipyridine or phenanthroline derivatives) were varied. These findings might be helpful in tailoring and tuning systems with the potential for OLED (and other) applications^{1,10} according to concrete requirements.

To demonstrate the importance of SOC, the energies of spin-free (SF) and SO ground and several low-lying excited states and oscillator strengths of vertical (Franck–Condon)

transitions for a series of $[\text{ReX}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipyridine})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and $[\text{Re}(\text{imidazole})(\text{CO})_3(1,10\text{-phenanthroline})]^+$ complexes were evaluated. Two completely different computational approaches (SO-MS-CASPT2 and SO-TD-DFT) were adopted (see Methods). The calculated values and the resulting SF and SO models and theoretical absorption spectra were investigated in combination with the available experiments which originated primarily from the laboratory of Professor Antonín Vlček Jr. and his co-workers.

1.3 Methods

The rigorous treatment of electronic excited states represents quite a difficult task in quantum chemistry. To achieve a satisfactory accuracy one has to include both static and dynamic electron correlation. The correct characterization of transition metal complexes must also account for the scalar and spin-orbit relativistic effects caused mainly by the presence of heavy atoms. In fact, the relativistic effects are introduced by the choice of Hamiltonian and the exact description starts with the fully relativistic one-electron, four-component Dirac equation. However, concerning transition metal compounds one has to resort to approximate relativistic theories¹⁸ in order to keep the computational costs at a feasible level.

In this thesis we employed two distinct computational techniques, namely spin-orbit multiconfigurational second-order perturbation theory (SO-MS-CASPT2) by means of the Molcas¹⁹ software and spin-orbit time-dependent density functional theory (SO-TD-DFT) using the ADF^{20,21} program. First, spin-free states (i.e. accounting only for the scalar relativistic (SR) effects) were computed and then the final spin-orbit states (i.e. with the inclusion of SOC) were obtained. Relativistic effects were thus included in two steps via the two-component Douglas-Kroll-Hess^{22,23} transformation and the zeroth-order regular approximation²⁴ (ZORA) in the former and the latter technique, respectively.

Regarding structures, the GS geometries were optimized by density functional theory (DFT)/PBE0 (Perdew, Burke, Ernzerhof exchange and correlation functional²⁵) including solvent corrections in Gaussian²⁶ and used as the inputs for subsequent calculations. For the purpose of studying photophysical characteristics (by SO-TD-DFT), also the geometry optimization of the lowest excited spin-free singlet and triplet states was carried out.

1.3.1 SO-MS-CASPT2 (CASSCF/MS-CASPT2/SO-RASSI)

Regarding the CASSCF/MS-CASPT2/SO-RASSI calculations (referred to as SO-MS-CASPT2), starting orbitals were generated by Kohn-Sham-DFT/B3LYP (Becke, Lee, Yang, Perdew exchange and correlation²⁷). Then the complete active space self-consistent field (CASSCF) method was utilized in order to include the static part of correlation energy.²⁸ The CASSCF wave function contains all possible configuration state functions within the selected active space described by a given number of electrons in the a-priori specified number of orbitals. It is clear that a non-trivial part of the input preparation lies in the appropriate choice of the active space, which is extremely complicated and limited in systems such as transition metal complexes. We performed state-averaged calculations involving several low-lying excited states.

Subsequently we used multi-state CASPT2²⁹ (MS-CASPT2) which accounts for the dynamic correlation. As the zeroth-order reference function, a multiconfigurational CASSCF wave function is taken and a second-order correction to the CASSCF energy is computed. The multi-state variant of CASPT2 is recommended for transition metal compounds for which the high density of excited states is characteristic. The level shift technique³⁰ was applied in CASPT2 to avoid intruder state problems. The SR effects were incorporated by the basis set generation of ANO-RCC³¹ (atomic natural orbital relativistic consistent correlated) type via the SR DKH Hamiltonian.^{22,23}

Finally, SOC and related characteristics were evaluated in the restricted active space state interaction³² (SO-RASSI) procedure, which employs the two-component DKH transformation. The spin-orbit interaction is added a posteriori by calculating the matrix elements of the spin-orbit Hamiltonian over the set of SF states resulting from the preceding spin-independent method.

The SO-MS-CASPT2 calculations were performed only in vacuo, since no fully operational implicit solvent model was available in the Molcas package at that time.

1.3.2 SO-TD-DFT

TD-DFT represents the extension of conventional static DFT into the time-dependent domain.³³ It enables efficient calculations of electronic excitation spectra and is relatively easy to handle in comparison with standard post-Hartree-Fock methods. As in static DFT, the wave function is associated with the time-dependent electronic density, which guarantees that expectation value of any physical observable can be regarded as a unique functional of the exact electronic density. The right choice of an exchange-correlation functional is crucial to quality of TD-DFT results and requires considerable practical experience.¹ The widely used implementation of the TD-DFT equations is based on the linear response theory.³⁴

In our TD-DFT calculations, Slater type orbital basis sets (triple- ζ type with two polarization functions for Re and double- ζ type with one polarization function for the other atoms) and the PBE0²⁵ hybrid functional were used.

The SR effects were introduced by the SR ZORA.³⁵ To incorporate SOC into our calculations we utilized the approximate perturbative SO-TD-DFT technique³⁶ for closed-shell systems. The lowest SF excited states were computed at first and then the SO excited states (within double-group symmetry) were determined by applying SOC as a perturbation. For testing purposes, several lowest SO excited states were calculated also by a more rigorous approach towards SOC treatment in closed-shell systems – TD-DFT in the relativistic two-component ZORA formulation.³⁷ In contrast to the approximate SO-TD-DFT method, the SO effects are included from the outset and they are handled variationally. Since the results turned out to be comparable, only the computationally less demanding (perturbative) SO-TD-DFT method was followed.

Solvent corrections were taken into account by employing the conductor-like screening model COSMO.³⁸

1.4 Results and discussion

The first and second projects are summarized in References 1 and 2 in Selected publications, respectively.

1.4.1 Rhenium tricarbonyl complexes with halide ligands

Regarding $[\text{ReX}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipyridine})]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) complexes with halide ligands, both SF and SO theoretical spectra calculated by means of the MS-CASPT2 and TD-DFT techniques are in qualitative agreement with the experimental UV-vis absorption spectra depicted on the left side of Figure 1.2. Inspecting the lowest-energy band centred at ~ 380 nm, the halide ligand influences its position in the energetic order: $\text{Cl} \geq \text{Br} \gg \text{I}$. Next, the decreasing polarity of solvent also shifts this peak towards lower energies. These experimentally observed spectral trends were reasonably reproduced by theoretical spectra. In contrast to MS-CASPT2, the TD-DFT low-lying transitions tend to be more delocalized with a greater XLCT (X-ligand-to-ligand charge transfer) contribution.

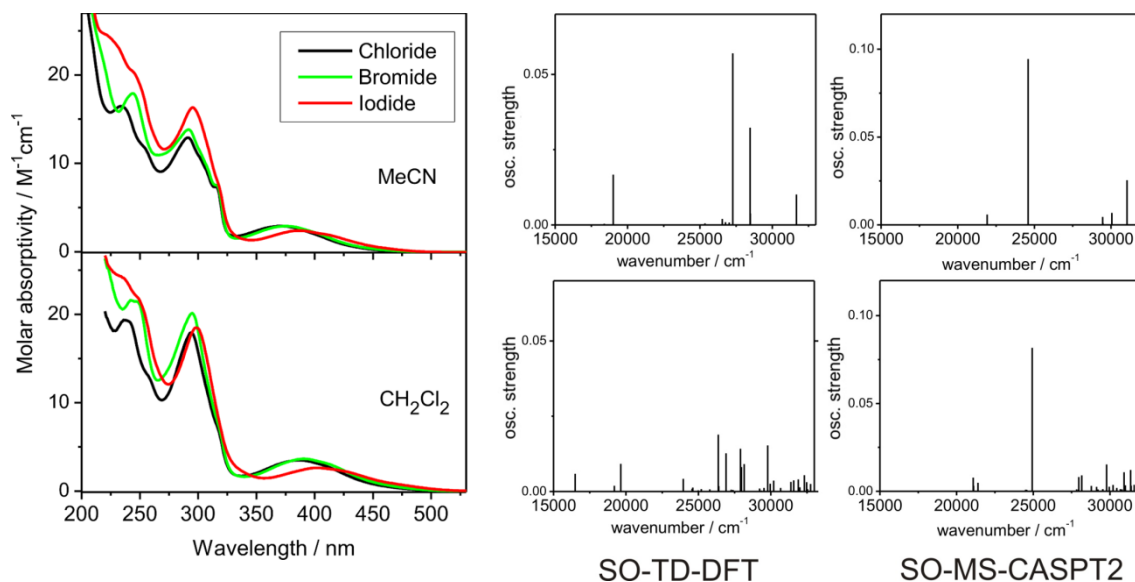


Figure 1.2. Left side: The experimental UV-vis absorption spectra of $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in acetonitrile and dichloromethane. Right side: The comparison of calculated low-lying SF (top) and SO (bottom) transitions of $[\text{ReI}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ by means of TD-DFT/toluene (left) and MS-CASPT2/vacuum (right). (note: $15\,000\text{ cm}^{-1} \approx 670\text{ nm}$, $30\,000\text{ cm}^{-1} \approx 330\text{ nm}$)

Although the SF theoretical spectrum provides a good interpretation of majority of experimental data, solely it is not capable of explaining all the experimental spectroscopic features. Two shoulders on the low-energy side of the lowest-energy absorption band for all the three complexes represent one of such examples. According to the SO calculations they are attributed to transitions to spin-mixed SO states. The lowest-energy band maximum is assigned to the pure singlet b^1A' state in the SF spectrum, whereas in the SO model it is only partly of a singlet origin, namely 88% in the Cl, 81% in the Br and 58% in the I complex (SO-

TD-DFT). The decreasing trend of singlet contributions corresponds well with the decreasing band maximum intensity in the row Cl to I in accordance with the experiment.

Choosing $[\text{ReI}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ as an example, the right side of Figure 1.2 offers a comparison of the SO-TD-DFT and SO-MS-CASPT2 approaches and relates SF and SO transitions within a particular method. SOC splits originally degenerate spin multiplets and induces a strong mixing of SF excited states. Consequently, the SO states are comprised of various spin contributions and their density considerably increases (i.e. in the same energy range more SO states can be identified when compared to original SF states). In a spectrum, these features are reflected by broadening spectral bands and lowering their intensities, as well as by the increase of a total number of allowed transitions. This can be addressed to the fact that already a small admixture of a spectroscopically strongly allowed SF singlet excited state into a SO state with a prevailing SF triplet origin is sufficient for getting a non-zero oscillator strength of a transition to that state. Comparing the top and bottom pictures on the right side of Figure 1.2, we can clearly see that the difference between SF and SO excitations is significantly greater in case of the TD-DFT technique. Here the energy range is more broadened than in the MS-CASPT2 figure and also magnitudes of oscillator strengths become more equal, which matches better with the experimentally observed shoulders and large widths of bands.

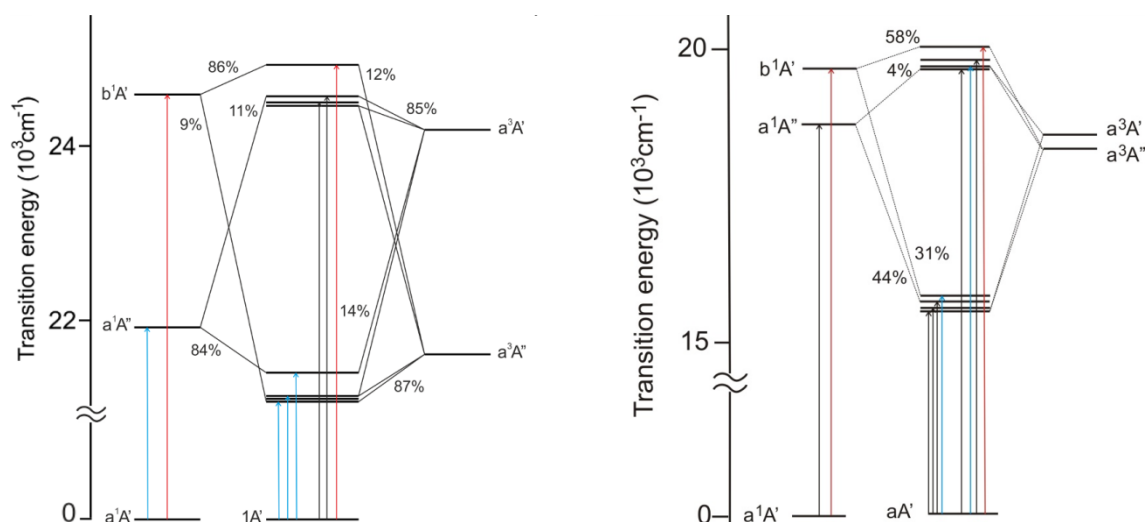


Figure 1.3. The comparison of the MS-CASPT2/vacuum (left) and TD-DFT/PBE0/COSMO/toluene (right) correlation diagrams of $[\text{ReI}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$. Spin-free singlet (left column) and triplet (right column) states give rise to the spin-orbit states (in the middle). The main spin-free contributions to a particular spin-orbit state are depicted by thin lines. Red, blue and black arrows indicate transitions with oscillator strengths larger than 0.01, 0.001–0.01 and 0.0005–0.001, respectively.

To illustrate the high density of SO states and their concrete compositions, the MS-CASPT2 (left) and TD-DFT (right) correlation diagrams of $[\text{ReI}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ are presented in Figure 1.3. They demonstrate how the lowest-lying SF singlet and triplet states mix together to form the SO states when SOC is taken into account. Usually, SO-TD-DFT predicts seven SO states between the optically populated excited state ($\sim b^1A'$) and the GS of

[ReI(CO)₃(bpy)], compared to only three SF states. SO-MS-CASPT2 provides the same results as can be seen in Figure 1.3.

The experimental discovery⁴ of ultrafast ISC from the lowest optically predominantly populated ¹MLCT (metal-to-ligand CT) state to the two emissive ³MLCT states is viewed from the SO standpoint. The long-lived phosphorescence comes mainly from the SO cA' state. Moreover, the temperature dependence of phosphorescence decay parameters is successfully described based on SOC considerations, revealing the occurrence of the deactivating, thermally populated SO bA'' state, whose prevailing singlet character enables a nonradiative decay to the ground state. The singlet origin of the bA'' state decreases in a row Cl > Br > I, which explains the increasing trend of emission lifetimes from the Cl to the I complex.

1.4.2 Rhenium tricarbonyl complex with imidazole

Another project concerning the [Re(imidazole)(CO)₃(1,10-phenanthroline)]⁺ complex aims to look into the dynamics and evolution of excited states of this system and to interpret the available experimental data.¹³

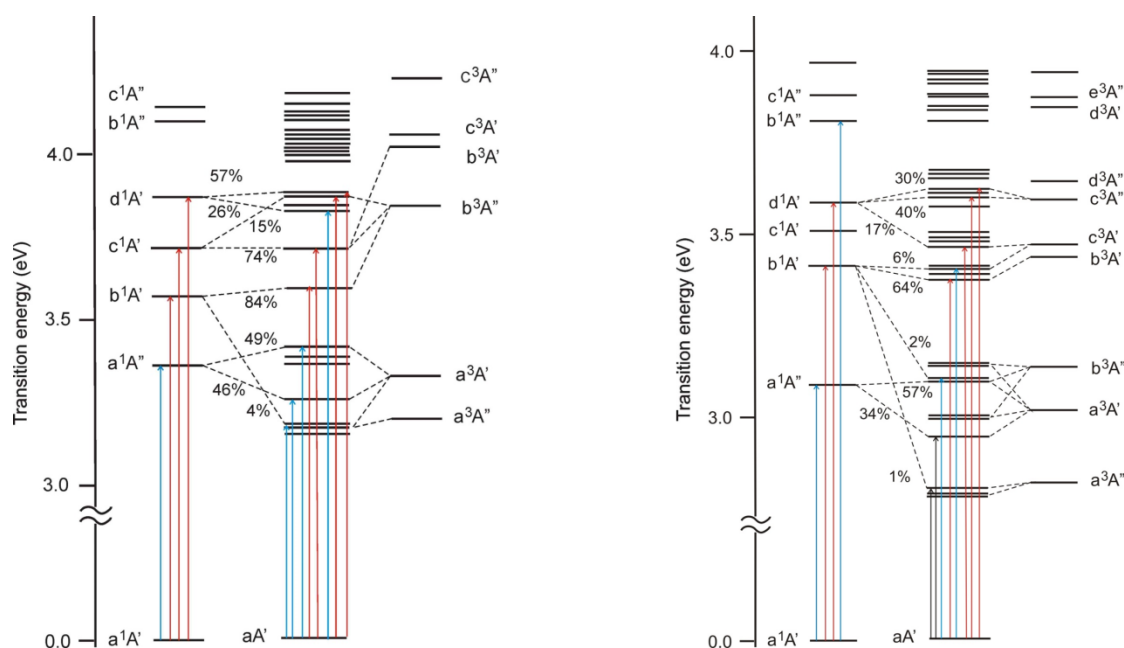


Figure 1.4. The comparison of the MS-CASPT2/vacuum (left) and TD-DFT/PBE0/COSMO/dimethylformamide (right) correlation diagrams of [Re(imH)(CO)₃(phen)]⁺. SF singlet (left column) and triplet (right column) states give rise to the SO states (in the middle). The main spin-free contributions to a particular spin-orbit state are depicted by dashed lines. Red, blue and black arrows indicate transitions with oscillator strengths larger than 0.01, 0.001–0.01 and 0.0005–0.001, respectively.

The experimental UV-vis absorption spectrum¹³ is compared to its theoretical counterparts yielding a reasonable agreement for the SO-TD-DFT and SO-MS-CASPT2 approaches. The SF and SO spectra resemble each other, however, when scrutinizing their origin there is a marked difference between them. The SOC inclusion leads to the same

spectral observations as in the first project and the SO spectrum reproduces well the broad and asymmetric shape of the experimental lowest-energy band. The direct comparison of both methods can be seen in Figure 1.4. The MS-CASPT2 (left) and TD-DFT (right) correlation diagrams are qualitatively similar to each other for the first six SO states.

On the basis of spin-free TD-DFT calculations, the relatively simple SF model consisting of the customary sets of singlet and triplet states was established, schematically shown on the left side of Figure 1.5. It assumes that optical excitation populates the lowest spectroscopically allowed (i.e. singlet) b^1A' MLCT state, which gives rise to “instantaneous” fluorescence Stokes shift.

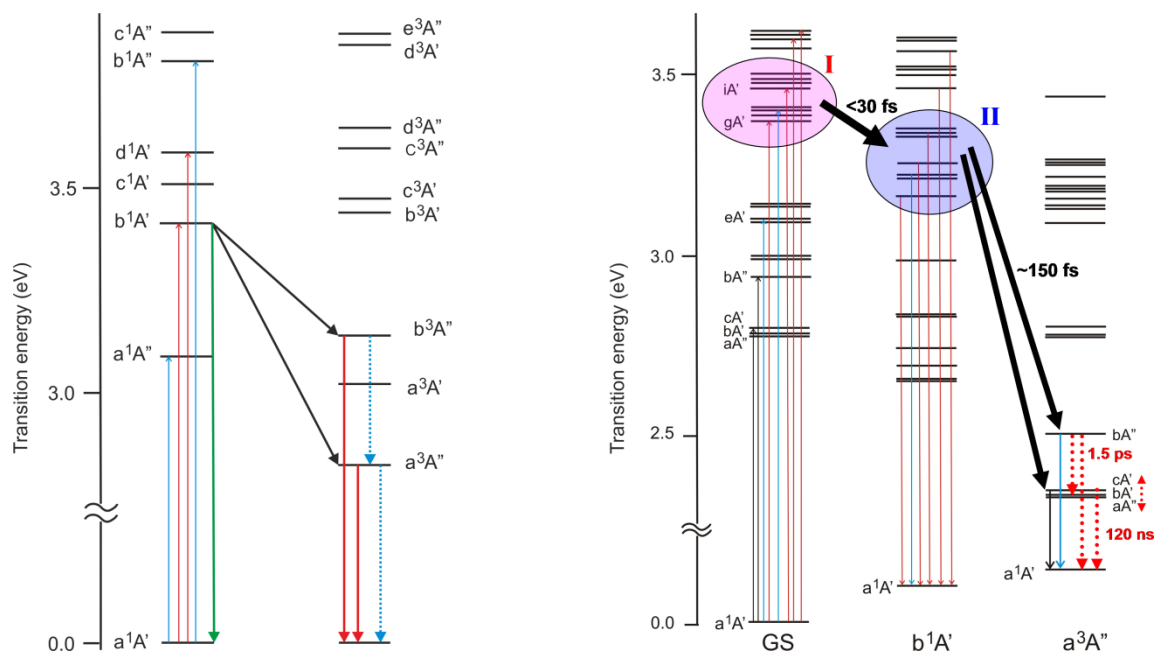


Figure 1.5. The spin-free (left) and spin-orbit (right) model of $[\text{Re}(\text{imH})(\text{CO})_3(\text{phen})]^+$.

The SF model: Green arrow = fluorescence, black arrow = ISC, red arrow = phosphorescence, blue dotted arrow = nonradiative decay. Calculated by means of spin-free TD-DFT (PBE0, COSMO/DMF).

The SO model: Red filled circle **I** = optically populated states, blue filled circle **II** = emissive states (prompt emission indicated by red thin arrows), black bold arrows = electronic and vibrational redistribution/nonradiative transition, blue and black thin arrows = emission of the four lowest SO states, red bold dotted arrow = nonradiative decay, double red bold dotted arrow = equilibration of the three lowest SO states. Energies are related to the GS at its relaxed geometry. Calculated by means of SO-TD-DFT (PBE0, COSMO/DMF).

Vibrational relaxation is not depicted for clarity.

The fluorescence decay corresponds to ISCs to the low-lying a^3A'' MLCT state and to an intermediate triplet state, identified as the b^3A'' state. Both triplet states undergo phosphorescence and at the same time they decay also nonradiatively. Vibrational and solvational relaxations participate in this nonradiative energy dissipation and redistribution. It ought to be emphasized that even the SF model would not have been able to cover the whole mechanism if it had not included some of SO-based processes, e.g. ISC or phosphorescence.

The spin-free considerations serve as a good starting point to understand the photophysical behaviour in transition metal complexes. Nevertheless, there are experimental observations which the SF model is not able to explain satisfactorily. For instance, it is not capable of accounting for various measured ps time constants¹³ associated with relaxation processes during emission and absorption, or for the temperature-dependent emission decay.

On the other hand, the photophysical SO excited-state model characterized by manifold spin-mixed states is developed, as depicted on the right side of Figure 1.5. Three sets of SO states calculated at the optimized geometries of the ground state (a^1A'), lowest singlet (b^1A') and lowest triplet (a^3A'') excited states are examined, putting emphasis on investigating the influence of structural changes on characters and emissivity of SO states.

For the situation just prior to and during irradiation, the GS geometry seems to be the most adequate, since mainly the Franck–Condon gA' MLCT and the other close-lying spectroscopically allowed states are populated (indicated by a pink filled circle **I**). The b^1A' geometry suits better the situation right after excitation when ongoing intramolecular vibrational reorganization probably changes the molecular structure towards this geometry. In addition, it is very likely that electronic energy redistribution within a group with high density of SO states (a blue filled circle **II**) takes place at the same time. This ultrafast vibrational and electronic relaxation is accompanied by “instantaneous” fluorescence Stokes shift. Finally, the group of the four lowest SO excited states populated by a nonradiative transition from the group **II** is best estimated by the a^3A'' geometry that corresponds with the main component of these lowest SO states. It is the very presence of strong mixing of triplet and singlet contributions in the SO states that allows for the efficient transitions between particular SO states. The states **II** are not pure singlets in nature and thus their triplet content can be thought of as a “channel” through which transitions between states are facilitated. The low-lying SO states populated by the transition from the group **II** are in an unequilibrated solvent arrangement and therefore the equilibrium distribution will establish. Based on these relaxation and solvent restructuring processes, the ps relaxation times detected experimentally¹³ can be explained, whereas the SF model fails at this point. The intermediate emission (i.e. the phosphorescence occurring from the intermediate state in the SF model) is assigned to the fourth bA'' state, which could also decay nonradiatively to the four lower-lying SO states including the GS when thermally populated and thus could play a role in the temperature-dependent quenching of emission.

The SO approach is thus able to elucidate majority of ultrafast spectroscopic experimental data, or at least to propose possible and plausible hypotheses. The principal photophysical features (i.e. prompt/long-lived emission, electronic/vibrational relaxation, nonradiative transitions, equilibration among the lowest SO states) and detected time constants can be associated with particular processes and SO states.

1.5 Conclusion

Our theoretical studies on rhenium(I) tricarbonyl complexes have proven that the relativistic SO treatment is crucial for the interpretation of spectroscopic and photophysical data of transition metal complexes. The SO framework provides a physically more correct description of electronic excited states and improves a quantitative agreement with the

experiment. Moreover, the SO model has the power to explain some of the features (temperature-dependent emission decay, various picosecond relaxation times, enormous broadness of emission bands etc.) that cannot be captured by the SF model.

Several generalizations can be extracted from this SO model, which are applicable not only to the broad class of Re^I carbonyl-diimine complexes, but also to many other closed-shell heavy-metal complexes, such as high excited-state density, highly spin-mixed character of SO states, and multiple electronic and vibrational excitation and relaxation pathways (occurring after optical excitation). SOC dramatically affects characters of individual excited states and is thus responsible for a change in the overall appearance of electronic excitation spectra. The SO states are characterized by their parentages in terms of the SF states and double-group symmetries. When strong SOC is introduced, the assignment of spin multiplicity is no longer appropriate and a unified point of view should be adopted. Our calculations are potentially useful in gaining an insight and better control of excited-state dynamics of rhenium(I) tricarbonyl complexes, which can be utilized in many photonic applications such as OLEDs.¹¹

Regarding the performances of the SO-MS-CASPT2 and SO-TD-DFT approaches applied to our systems, we have found out that CASPT2 was not capable of describing spectral properties of the studied complexes as quantitatively as TD-DFT and as was originally expected. Indeed, the SO-TD-DFT method employing a solvent model and a suitable XC functional usually yielded a better agreement with experimental data. By contrast, the CASSCF/CASPT2 level of theory was severely restricted by the limitations due to the active space selection and owing to the neglect of solvent effects. This outcome is in line with the general trend in computational chemistry, since nowadays TD-DFT predominates in calculating excited states of medium-sized and large molecules such as transition metal complexes. Despite a lack of expected accuracy, the SO-MS-CASPT2 calculations were able to interpret the experimental data in a qualitatively similar manner as SO-TD-DFT. To conclude, it can be stated that both theoretical approaches used in this thesis confirm the general SOC observations.

2 Autoreferát v českém jazyce

2.1 Úvod

Chemie komplexů přechodných kovů je nejen barevná, ale také náročná vzhledem k mnoha speciálním charakteristikám, které plynou z přítomnosti těžkého kovu, např. silná spin-orbitální interakce (SOI), ultrarychlý mezisystémový přechod (intersystem crossing, ISC), možnost prostorové separace náboje a vysoká hustota elektronických stavů. Díky velikosti a komplexnosti, a především v důsledku nezbytnosti zahrnutí relativistických efektů je popis sloučenin přechodných kovů velmi složitý a vyžaduje sofistikovaný přístup. Proto jsou komplexy přechodných kovů velmi atraktivní systémy jak z výpočetního, tak experimentálního hlediska.¹

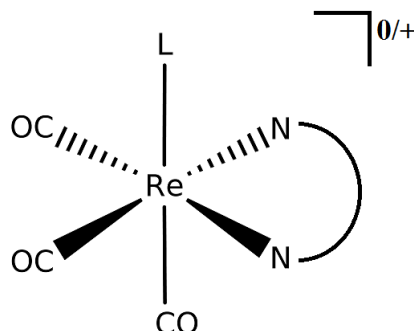
V poslední době umožnila kombinace různých kvantově-chemických výpočtů a experimentů v mnoha projektech úspěšnou charakterizaci komplexů těžkých kovů a souvisejících fotofyzikálních procesů.¹⁻⁶ Teorie například pomáhá v identifikaci původu zářivých přechodů, které není možné přímo pozorovat v experimentu, nebo může odhalit excitované stavy, jež se účastní emisních procesů. V důsledku pokračujícího rozvoje experimentálních technik lze dnes měřit v krátkých časových škálách (ps–fs), a tak detekovat ultrarychlé elementární procesy, jako je ISC nebo emise. Souhra teorie a experimentu se ukázala být velkým přínosem pro získání hlubšího vhledu do elektronických struktur, molekulárních spekter a základní fotofyziky komplexů těžkých kovů.

Vliv relativity se projevuje v různé míře napříč celou periodickou tabulkou, což má řadu důsledků pro vlastnosti těžších prvků, jako jsou *5d* přechodné kovy, lanthanoidy a aktinoidy.⁷ Žlutě zbarvené zlato či tekutý stav rtuti patří k dobře známým příkladům projevů relativity, které byly předmětem mnoha publikací.⁸ Relativistické efekty se konvenčně dělí na skalární a spin-orbitální a pro rozumný popis je nutné zahrnout obě zmíněné složky. V této dizertační práci hraje ústřední roli spin-orbitální vazba, která označuje interakci mezi magnetickými momenty spojenými se spinem a orbitálním momentem hybnosti elektronů. Význam SOI byl ve vědecké komunitě rozpoznán již téměř před padesáti lety.⁷ Síla SOI roste s atomovým číslem. V současné době je SOI považována za důležitou i pro velice přesné kvantově-chemické výpočty lehkých atomů a molekul, zatímco u komplexů těžkých kovů je její zahrnutí přímo nezbytné pro jakoukoliv teoretickou studii (včetně fotofyziky). Zanedbání SOI může často vést k nepřesným nebo zcela nesprávným závěrům.

Jedním z působivých účinků SOI je ultrarychlá populace nejnižšího tripletního stavu (především prostřednictvím ISC), následovaná intenzivní emisí do singletního základního stavu, tradičně známou jako fosforescence. Z formálního hlediska jsou tyto přechody striktně zakázány, jelikož přechody mezi stavy s různou spinovou multiplicitou jsou v rozporu s výběrovými pravidly. Nicméně, v přítomnosti SOI se tyto přechody stanou dovolenými, mají nenulovou intenzitu, a řada komplexů je tak schopna silně fosforeskovat. Tyto zajímavé vlastnosti našly využití v mnoha praktických aplikacích, například při přeměně sluneční energie (fotovoltaické články⁹) nebo jako fosforeskující biologické sondy.¹⁰ Komplexy těžkých kovů se používají v organických luminiscenčních diodách¹¹ (OLED), které najdeme v moderních typech displejů.

2.2 Cíle práce

V této dizertační práci bylo pokročilými kvantově-chemickými metodami zkoumáno několik vybraných komplexů patřících do obecné skupiny trikarbonyl-diimin rhených komplexů $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimin})]^{0/+}$ (schematicky znázorněno na Obrázku 2.1).



Obrázek 2.1. Schematicky znázorněná struktura komplexů $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimin})]^{0/+}$.

Pro tyto komplexy jsme se rozhodli hned z několika důvodů. V první řadě jsou k dispozici experimentální data, např. absorpční (UV–vis) a emisní spektra, a data z ultrarychlých spektroskopí.^{4,12,13} Naším cílem je vysvětlit tyto experimenty na základě teoretických výsledků a vyvinout relativistické spin–orbitální (SO) modely, které by uspokojivým způsobem interpretovaly spektroskopická měření a dynamiku excitovaných stavů. Vzhledem k tomu, že předchozí bez-spinové (spin-free, SF) výpočty^{4,13} s použitím metody TD-DFT nebyly schopny plně zachytit podstatu experimentálních pozorování, odpověď se pravděpodobně skrývá v SOI.

Za druhé, *ab initio* výpočty sloučenin těžkých kovů jsou i dnes velikou výzvou a SO studie jsou stále vzácné. První SO modely¹⁴ se objevily v 80. letech minulého století a první teoretické články o procesech ISC¹⁵ pocházejí z konce 90. let. SO konceptuální rámec představuje nový přístup k těmto molekulám a nabízí možnost přímého srovnání se SF výpočty. Prezentované systémy nebyly tímto přístupem počítány před datem publikování našich článků v letech 2011 a 2012.

Za třetí, široká rozmanitost fotofyzikálního chování, pozorovaná v této skupině komplexů rhenia, je úzce spjata s konkrétní chemickou strukturou. Jedním ze záměrů této práce je tak analýza vlivu substituce ligandu v koordinační sféře centrálního kovu (rhenia) na fyzikální a optické vlastnosti komplexu.^{16,17} Z toho důvodu byly porovnány komplexy se čtyřmi různými axiálními ligandy (chlorid, bromid, jodid a imidazol) a dvěma α -diiminovými ligandy (deriváty bipyridinu nebo fenantrolinu). Naše pozorování mohou být užitečná při navrhování systémů s potenciálem v OLED a jiných aplikacích^{1,10} dle konkrétních požadavků.

Za účelem prokázání významu SOI byly pro základní stav a několik nejnižších excitovaných stavů komplexů $[\text{ReX}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipyridin})]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) a $[\text{Re}(\text{imidazol})(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolin})]^+$ napočítány SF a SO energie a oscilátorové síly vertikálních (Franck–Condonovských) přechodů. Byly použity dva různé výpočetní přístupy (SO-MS-CASPT2 a SO-TD-DFT) (viz Metody). Napočtené hodnoty, výsledné SF a SO modely a teoretická absorpční spektra byla studována v kombinaci s dostupnými experimenty, které pochází především z laboratoře profesora Antonína Vlčka Jr. a jeho spolupracovníků.

2.3 Metodika

Rigorózní přístup k výpočtům electronicly excitovaných stavů představuje obtížnou úlohu v kvantové chemii. Pro dosažení uspokojivé přesnosti musí být zahrnuta jak statická, tak dynamická elektronová korelace. Správná charakterizace komplexů přechodných kovů musí také postihnout skalární a spin-orbitální relativistické efekty související především s přítomností těžkých atomů. Ve své podstatě zavádíme relativistické korekce do výpočtu volbou Hamiltoniánu. Exaktní popis vychází z plně relativistické jednoelektronové čtyřkomponentní Diracovy rovnice. U sloučenin přechodných kovů je nutné uchýlit se k některé z aproximativních teorií,¹⁸ aby se výpočetní náročnost pohybovala na únosné úrovni.

V této práci jsme použili dvě odlišné výpočetní techniky, a sice multikonfigurační poruchovou teorii druhého řádu se zahrnutím SOI (SO-MS-CASPT2), implementovanou v sadě programů Molcas,¹⁹ a časově závislou teorii funkcionálu elektronové hustoty s poruchovým zahrnutím SOI (SO-TD-DFT), pomocí softwaru ADF.^{20,21} Nejprve byly napočteny spin-free stavy (tj. obsahující pouze skalární relativistické (SR) efekty) a posléze na jejich základě spin-orbitální stavy (tj. se zahrnutím SOI). Relativistické efekty byly tedy začleněny ve dvou krocích prostřednictvím dvoukomponentní Douglas–Kroll–Hessovy transformace^{22,23} a regulární aproximace nultého řádu²⁴ (ZORA) v prvním, resp. druhém případě.

Co se týče geometrií, základní stavy komplexů byly optimalizovány pomocí teorie funkcionálu hustoty (DFT)/PBE0 (Perdew, Burke, Ernzerhof výměnně-korelační funkcionál²⁵) včetně korekcí na rozpouštědlo v Gaussianu.²⁶ Tyto struktury byly použity jako vstupy pro následné výpočty. Pro účely studia fotofyzikálních charakteristik (pomocí SO-TD-DFT) byla provedena rovněž optimalizace geometrií nejnižšího excitovaného spin-free singletního a tripletního stavu.

2.3.1 SO-MS-CASPT2 (CASSCF/MS-CASPT2/SO-RASSI)

Pokud jde o výpočty CASSCF/MS-CASPT2/SO-RASSI (zde označované jako SO-MS-CASPT2), vstupní orbitály byly generovány metodou Kohn-Sham-DFT/B3LYP (Becke, Lee, Yang, Perdew výměnně-korelační funkcionál²⁷). Poté byla použita metoda CASSCF (complete active space self-consistent field) s cílem zahrnout statickou část korelační energie.²⁸ Vlnová funkce CASSCF obsahuje všechny možné konfigurační stavové funkce ve zvoleném aktivním prostoru, jenž je popsán počtem elektronů v a-priori specifikovaném počtu orbitalů. Je zřejmé, že netriviální část výpočtu spočívá právě ve vhodné volbě aktivního prostoru, což je v systémech, jako jsou komplexy přechodných kovů, extrémně komplikované. Provedli jsme stavově zprůměrované výpočty zahrnující několik nejnižších excitovaných stavů.

Následně jsme použili metodu multi-state CASPT2²⁹ (MS-CASPT2), která zohledňuje dynamickou korelaci. Jako referenční funkce nultého řádu se uvažuje multikonfigurační vlnová funkce CASSCF a je spočtena porucha druhého řádu k energii CASSCF. Metoda MS-CASPT2 je vhodná pro sloučeniny přechodných kovů, pro které je charakteristická vysoká hustota excitovaných stavů. Aby se zabránilo problémům s tzv. „intruder“ stavy, byla použita

technika tzv. „level shiftu“.³⁰ SR efekty byly zahrnuty volbou báze typu ANO-RCC³¹ (atomic natural orbital relativistic consistent correlated) prostřednictvím SR DKH Hamiltoniánu.^{22,23}

Konečně, SOI a související charakteristiky byly napočítány konfiguračním stavovým modelem³² (SO-RASSI), který využívá dvoukomponentní DKH transformaci. SOI je přidána *a posteriori* na základě výpočtu maticových elementů spin-orbitálního Hamiltoniánu pro sadu SF stavů z předchozího spin-free postupu.

Výpočty SO-MS-CASPT2 byly provedeny pouze ve vakuu, protože v té době nebyl v Molcasu implementován žádný plně funkční implicitní model rozpouštědla.

2.3.2 SO-TD-DFT

TD-DFT představuje rozšíření tradiční statické metody DFT do časově závislé domény.³³ Tato technika umožňuje efektivně počítat elektronická excitační spektra a ve srovnání se standardními post-Hartree-Fockovskými metodami je uživatelsky poměrně přístupná. Stejně jako u statické metody DFT koresponduje vlnová funkce s časově závislou elektronovou hustotou, což zaručuje, že střední hodnota jakékoliv fyzikálně pozorovatelné veličiny může být vyjádřena jednoznačným funkcioálem přesné elektronové hustoty. Pro kvalitu výsledků TD-DFT je rozhodující vhodná volba výměnně-korelačního funkcioálu, což vyžaduje značné praktické zkušenosti.¹ Častá implementace metody TD-DFT je založena na teorii lineární odezvy.³⁴

V našich TD-DFT výpočtech byly použity báze Slaterova typu (triple- ζ s dvěma polarizačními funkcemi pro Re a double- ζ s jednou polarizační funkcí pro ostatní atomy) a hybridní funkcioál PBE0.²⁵

SR efekty byly zohledněny prostřednictvím SR ZORA.³⁵ Za účelem zahrnutí SOI do našich výpočtů jsme využili přibližnou poruchovou metodu SO-TD-DFT.³⁶ Nejprve byly napočteny nejnižší SF excitované stavy a poté byly určeny SO excitované stavy (v rámci dvojité grupy symetrie) aplikováním SOI ve formě poruchy. Pro testovací účely bylo několik nejnižších SO excitovaných stavů spočteno rigoróznější SO metodou pro systémy s konfigurací uzavřených slupek – TD-DFT v relativistické dvoukomponentní formulaci ZORA.³⁷ Na rozdíl od přibližné metody SO-TD-DFT jsou SO efekty zahrnuty již od počátku, a to variačním způsobem. Vzhledem k tomu, že výsledky se ukázaly být srovnatelné, byl použit pouze výpočetně méně náročný (poruchový) SO-TD-DFT přístup.

Korekce na rozpouštědlo byly zohledněny použitím dielektrického modelu kontinua COSMO.³⁸

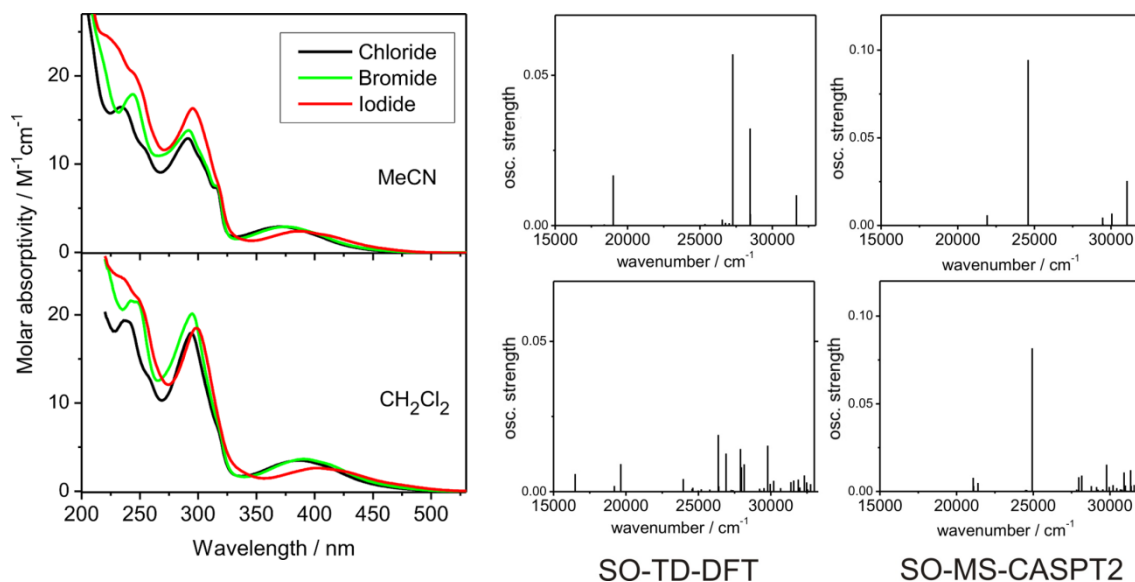
2.4 Výsledky a diskuse

První a druhý projekt je shrnut v Referencích 1, resp. 2 v Seznamu publikací.

2.4.1 Trikarbonyl rhenné komplexy s halogenidovými ligandy

Teoretická SF a SO spektra vypočtená pomocí metod MS-CASPT2 a TD-DFT jsou pro komplexy s halogenidovými ligandy [ReX(CO)₃(2,2'-bipyridin)] (X = Cl, Br, I) v kvalitativní shodě s experimentálními UV-vis absorpčními spektry vyobrazenými na levé straně Obrázku 2.2. Bližším prozkoumáním energeticky nejnižší položeného pásu se středem ~380 nm bylo

zjištěno, že halogenidový ligand ovlivňuje jeho polohu v energetickém pořadí: $\text{Cl} \geq \text{Br} \gg \text{I}$. Rovněž klesající polarita rozpouštědla posouvá tento pás k nižším energiím. Tyto experimentálně pozorované spektrální trendy byly reprodukovány v teoretických spektrech. Na rozdíl od MS-CASPT2 mají nejnižší TD-DFT přechody tendenci být více delokalizované s větším podílem XLCT.

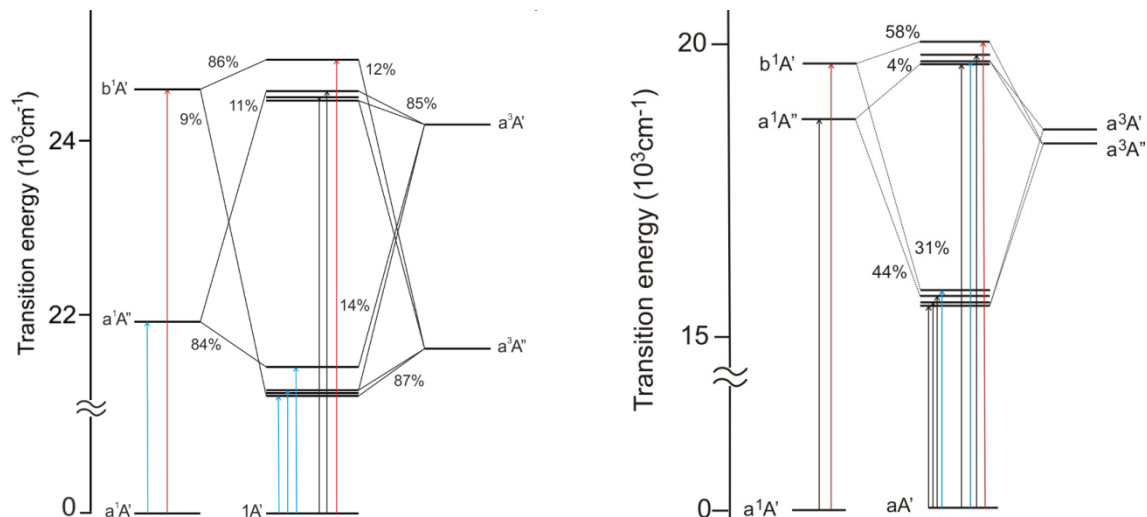


Obrázek 2.2. Vlevo: Experimentální UV–vis absorpční spektra $[\text{ReX}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipyridin})]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) v acetonitrilu a dichlormethanu. Vpravo: Srovnání nejnižších SF (nahore) a SO (dole) přechodů komplexu $[\text{ReI}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ vypočtených pomocí metod TD-DFT/toluen (vlevo) a MS-CASPT2/vakuum (vpravo). (pro orientaci: $15\,000\text{ cm}^{-1} \approx 670\text{ nm}$, $30\,000\text{ cm}^{-1} \approx 330\text{ nm}$)

Přestože teoretické SF spektrum interpretuje rozumně převážnou část experimentálních dat, samotné není schopné vysvětlit všechny experimentální spektroskopické jevy. Jedním z příkladů je výskyt dvou ramen nejnižše položeného absorpčního pásu u všech tří komplexů. Na základě SO výpočtů jsou tato ramena přisouzena přechodům do SO stavů se smíšeným spinovým charakterem. Ve SF spektru odpovídá maximum energeticky nejnižšího pásu čistému singletnímu stavu b^1A' , zatímco v SO modelu má pouze částečný singletní charakter, konkrétně 88% v komplexu s Cl, 81% s Br a 58% s I (SO-TD-DFT). Klesající trend příspěvků singletů dobře koresponduje se snižující se intenzitou maxima pásu v řadě od Cl k I v souladu s experimentem.

Obrázek 2.2 (pravá strana) srovnává SO-TD-DFT a SO-MS-CASPT2 přístupy a znázorňuje rozdíly mezi SF a SO přechody v rámci jedné metody na příkladu $[\text{ReI}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$. SOI štěpí původně degenerované spinové multiplety a způsobuje silné mixování SF excitovaných stavů. SO stavy jsou tedy složeny z různých spinových příspěvků a jejich hustota značně vzroste (tj. ve stejném rozmezí energií se nachází více SO stavů ve srovnání s původními SF stavy). Ve spektru se tyto jevy odrážejí rozšířením spektrálních pásů a snižováním jejich intenzity, stejně jako nárůstem celkového počtu dovolených přechodů. To lze vysvětlit faktem, že již malá příměs spektroskopicky silně dovoleného singletního SF excitovaného stavu v SO stavu s převládajícím SF tripletním charakterem dostává k tomu,

aby měl přechod do tohoto SO stavu nenulovou oscilátorovou sílu. Porovnáním horních a spodních panelů na pravé straně Obrázku 2.2 můžeme vidět, že rozdíl mezi SF a SO přechody je výrazně větší v případě techniky TD-DFT. Zde je rozsah napočtených energií přechodů větší než u MS-CASPT2 a hodnoty oscilátorových sil se více vyrovnávají, což souhlasí s experimentálně pozorovanými rameny a velkými šířkami pásů.



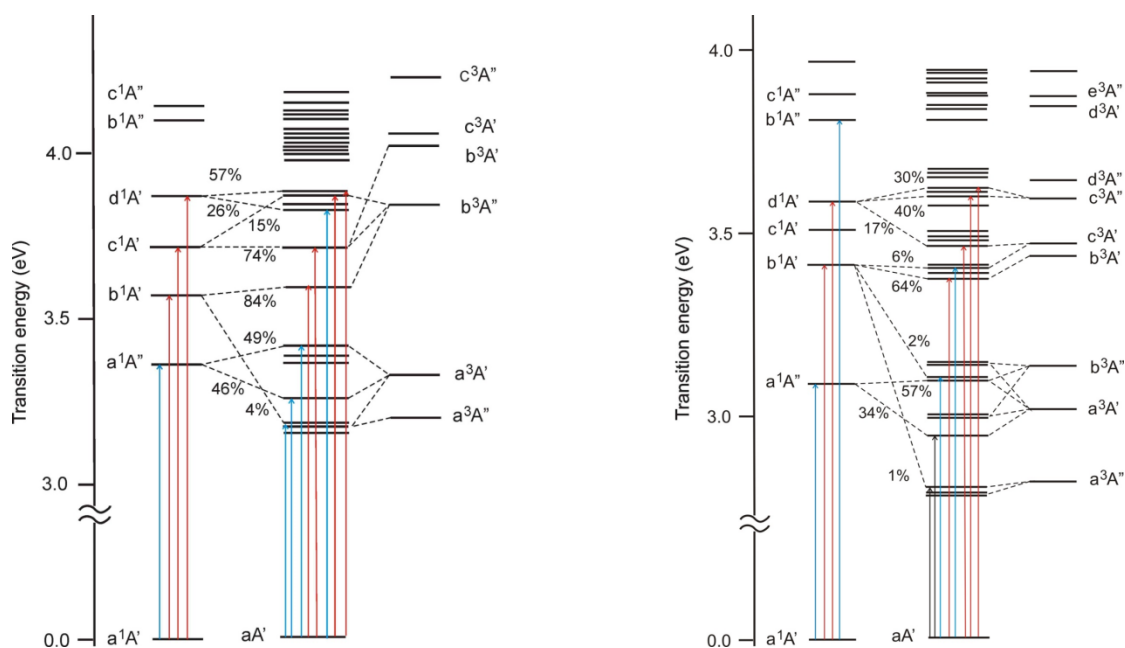
Obrázek 2.3. Srovnání korelačních diagramů komplexu $[\text{ReI}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ pro metody MS-CASPT2/vakuum (vlevo) a TD-DFT/PBE0/COSMO/toluene (vpravo). Ze SF singletů (levý sloupec) a tripletů (pravý sloupec) vznikají SO stavy (uprostřed). Hlavní příspěvky SF stavů pro konkrétní SO stav jsou znázorněny tenkými čarami. Červené, modré a černé šipky označují přechody s oscilátorovou silou větší než 0.01, 0.001–0.01, resp. 0.0005–0.001.

Pro ilustraci vysoké hustoty SO stavů a jejich konkrétních složení jsou na Obrázku 2.3 znázorněny korelační diagramy komplexu $[\text{ReI}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ napočtené metodami MS-CASPT2 (vlevo) a TD-DFT (vpravo). Je z nich patrné, jak se při zohlednění SOI mísí SF singletní a tripletní stavy dohromady za vzniku SO stavů. SO-TD-DFT obvykle předpovídá sedm SO stavů mezi opticky populovaným excitovaným stavem ($\sim b^1A'$) a základním stavem komplexu $[\text{ReI}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ oproti pouze třem SF stavům. SO-MS-CASPT2 poskytuje stejné výsledky, jak je vidět na Obrázku 2.3.

Experimentálně pozorované ultrarychlé ISC⁴ z nejnižšího převážně opticky populovaného ¹MLCT stavu do dvou emisních ³MLCT stavů jsou popsány z SO perspektivy. Na základě SOI úvah pochází dlouhožijící fosforescence převážně ze SO stavu cA' . Dále byla úspěšně popsána teplotní závislost parametrů vyhasínání fosforescence. V našich výpočtech byl identifikován deaktivující tepelně populovaný stav bA'' , jehož převládající singletní charakter umožňuje nezářivý rozpad do základního stavu. Singletní podíl ve SO stavu bA'' se snižuje v řadě $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, což vysvětluje rostoucí trend emisních dob života od Cl k I.

2.4.2 Trikarbonyl rhenný komplex s imidazolem

Druhý projekt studuje dynamiku a vývoj excitovaných stavů komplexu $[\text{Re}(\text{imidazol})(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolin})]^+$ a má za cíl interpretovat dostupná experimentální data.¹³



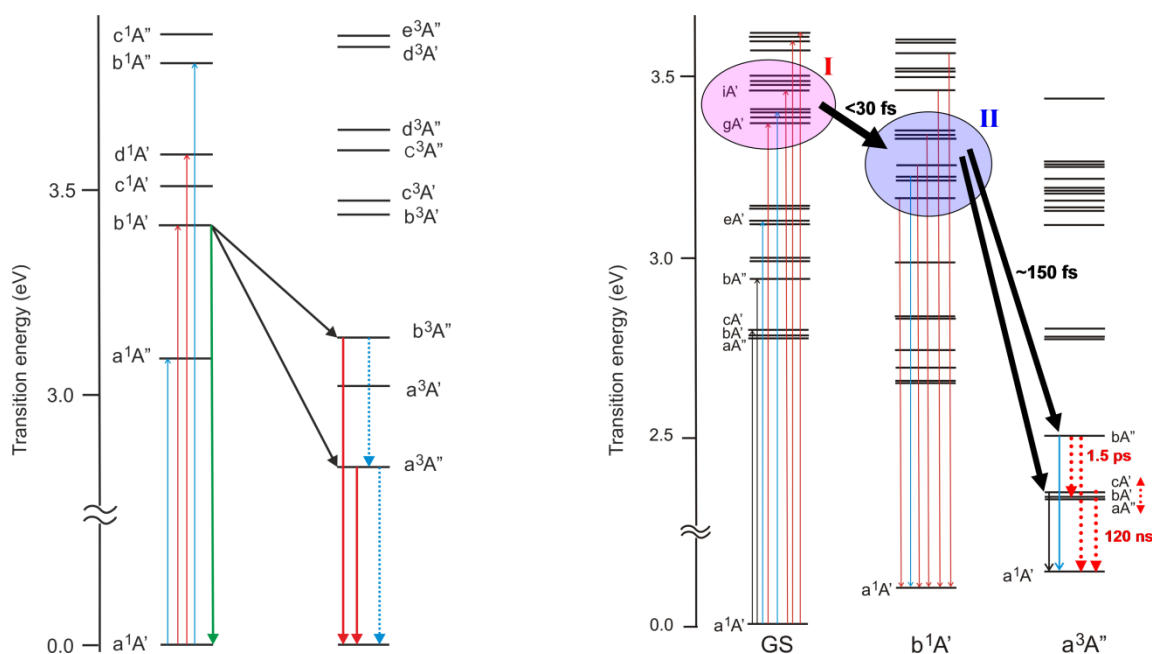
Obrázek 2.4. Srovnání korelačních diagramů komplexu $[\text{Re}(\text{imH})(\text{CO})_3(\text{phen})]^+$ pro metody MS-CASPT2/vakuum (vlevo) a TD-DFT/PBE0/COSMO/dimethylformamid (vpravo). Ze SF singletů (levý sloupec) a tripletů (pravý sloupec) vznikají SO stavy (uprostřed). Hlavní příspěvky SF stavů pro konkrétní SO stav jsou znázorněny přerušovanou čarou. Červené, modré a černé šipky označují přechody s oscilátorovou silou větší než 0.01, 0.001–0.01, resp. 0.0005–0.001.

Experimentální UV–vis absorpční spektrum¹³ je porovnáno se svými teoretickými protějšky z přístupů SO-TD-DFT a SO-MS-CASPT2, přičemž je dosaženo rozumné shody. SF a SO spektra se navzájem podobají, avšak při bližším vyšetření jejich původu je mezi nimi patrný značný rozdíl. Zahnutí SOI vede ke stejným spektrálním pozorováním jako u prvního projektu a SO spektrum dobře reprodukuje šířku a asymetrický tvar experimentálního energeticky nejnižšího pásu. Přímé srovnání obou metod je zobrazeno na Obrázku 2.4. Korelační diagramy pro metodu MS-CASPT2 (vlevo) a TD-DFT (vpravo) jsou kvalitativně podobné pro prvních šest SO stavů.

Na základě spin-free výpočtů TD-DFT byl sestaven relativně jednoduchý SF model, jenž vychází ze sady obvykle používaných singletů a tripletů (schematicky znázorněno na levé straně Obrázku 2.5). Model je založen na předpokladu, že optická excitace populuje nejnižší spektroskopicky dovolený (tj. singletní) stav b^1A' MLCT, který je zodpovědný za vznik okamžitého fluorescenčního Stokesova posunu.

Fluorescenční rozpad koresponduje s procesy ISC do níže ležícího stavu a^3A'' MLCT a do intermediárního tripletního stavu, identifikovaného jako stav b^3A'' . Oba tripletní stavy vyzařují fosforescenci a současně se nezářivě rozpadají. Na této nezářivé disipaci a redistribuci energie se podílí i vibrační a solvatační relaxace. Je třeba zdůraznit, že SF model by nebyl schopen popsat celý mechanismus, pokud by nezahrnoval některé procesy přímo vyplývající z existence SOI, např. ISC nebo fosforescence. V každém případě slouží spin-free úvahy jako dobrý výchozí bod k pochopení fotofyzikálního chování v komplexech přechodných kovů. Nicméně existují experimentální pozorování, která jsou nad rámec SF

modelu. Například není schopen zdůvodnit naměřené ps časové konstanty¹³ spojené s relaxačními procesy během emise a absorpce, nebo nedokáže objasnit teplotní závislost vyhasínání emise.



Obrázek 2.5. SF (vlevo) a SO (vpravo) model $[\text{Re}(\text{imH})(\text{CO})_3(\text{phen})]^+$.

SF model: Zelená šipka = fluorescence, černá šipka = ISC, červená šipka = fosforescence, modrá tečkovaná šipka = nezářivý rozpad. Napočteno pomocí spin-free TD-DFT (PBE0, COSMO/DMF).

SO model: růžově vyplněný ovál **I** = opticky populované stavy, modře vyplněný ovál **II** = emisivní stavy (okamžitá emise znázorněná červenými tenkými šipkami), černé tučné šipky = elektronická a vibrační redistribuce/nezářivý přechod, modré a černé tenké šipky = emise nejnižších čtyř SO stavů, červená tučná tečkovaná šipka = nezářivý rozpad, oboustranná červená tučná tečkovaná šipka = ustanovení rovnováhy nejnižších tří SO stavů. Energie jsou vztaženy k základnímu stavu v jeho relaxované geometrii. Napočteno pomocí SO-TD-DFT (PBE0, COSMO/DMF).

Pro lepší přehlednost není zobrazena vibrační relaxace.

Naproti tomu je vyvinut fotofyzikální SO model excitovaných stavů charakterizovaný velkým množstvím spinově smíšených stavů, jak je znázorněno na pravé straně Obrázku 2.5. Model zkoumá vzájemné poměry tří sad SO stavů napočtených pro optimalizované geometrie základního (a^1A'), nejnižšího singletního (b^1A') a nejnižšího tripletního (a^3A'') stavu, přičemž se klade důraz na vyšetření vlivu strukturálních změn na charakteru a emisivitu SO stavů.

Pro situaci těsně před a během optické excitace se jako nejvhodnější jeví geometrie základního stavu, jelikož jsou populovány především Franck–Condonovy gA' MLCT a blízké spektroskopicky dovolené stavy (označené růžově vyplněným oválem **I**). Geometrie stavu b^1A' vyhovuje stavu ihned po excitaci, kdy probíhající intramolekulární vibrační reorganizace zřejmě změní molekulární strukturu právě do této geometrie. Je velmi pravděpodobné, že ve skupině s vysokou hustotou SO stavů (modře vyplněný ovál **II**) dochází též současně k přerozdělování energie – tato ultrarychlá vibrační a elektronická relaxace je doprovázena

okamžitým fluorescenčním Stokesovým posunem. Nakonec, geometrie stavu a^3A'' odpovídá nejlépe nejnižším čtyřem SO excitovaným stavům, které jsou populované nezářivým přechodem ze skupiny **II** a jejichž hlavní složkou je tento nejnižší SF tripletní stav. Právě existence silného mixování tripletních a singletních příspěvků umožňuje efektivní přechody mezi jednotlivými SO stavy. Stav **II** nejsou čisté singlety, a tak v nich obsaženou tripletní příměs lze považovat za jakýsi "kanál", kterým jsou usnadněny přechody mezi jednotlivými stavy. Nízko ležící SO stavy, populované přechodem ze skupiny **II**, jsou v nerovnovázném uspořádání s okolím, což má za následek ustanovení rovnovážné distribuce. Na základě těchto relaxačních a restrukturalizačních procesů lze vysvětlit experimentální relaxační ps časy,¹³ zatímco SF model v tomto bodě selhává. Intermediární emise (tj. fosforescence z intermediárního stavu v SF modelu) je přiřazena čtvrtému SO stavu bA'' , který se může rozpadat rovněž nezářivě do čtyř níže položených SO stavů, včetně základního stavu. Je-li tento stav tepelně populován, může hrát roli v teplotně závislém vyhasínání emise.

SO přístup je schopen osvětlit většinu ultrarychlých spektroskopických dat nebo alespoň navrhuje možné a hodnověrné hypotézy. Hlavní fotofyzikální jevy (tj. okamžitá/dlouhožijící emise, elektronická/vibrační relaxace, nezářivé přechody, ekvibrace mezi nejnižšími SO stavy) a detekované časové konstanty tak mohou být spojeny s jednotlivými procesy a SO stavy.

2.5 Závěr

Naše teoretické studie trikarbonyl rhenných komplexů prokázaly, že relativistický SO přístup je zásadní pro interpretaci spektroskopických a fotofyzikálních dat komplexů přechodných kovů. Spin-orbitální rámec poskytuje fyzikálně správnější popis elektronicky 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.

Ze SO modelu lze vyvodit několik zobecnění, jež se dají aplikovat nejen na širokou škálu karbonyl-diimin rhenných komplexů, ale také na mnohé 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). SOI výrazně ovlivňuje charaktery jednotlivých excitovaných stavů, a je tak zodpovědná za změnu celkového vzhledu elektronických excitačních spekter. SO stavy jsou charakterizovány svým složením z původních SF stavů a označeny podle dvojité grupy symetrie. V případě silné SOI není již klasifikace stavů podle spinové multiplicity korektní a je třeba použít obecnější SO přístup. Naše výsledky poskytují vzhled do dynamiky excitovaných stavů trikarbonyl rhenných komplexů, které mají potenciální využití v mnoha fotonických aplikacích, např. v OLED.¹¹

Pokud jde o výstupy metod SO-MS-CASPT2 a SO-TD-DFT aplikovaných na naše systémy, zjistili jsme, že technika CASPT2 nedokázala popsat spektrální vlastnosti studovaných komplexů tak kvantitativně jako TD-DFT, a jak se původně očekávalo. V našich studiích přístup SO-TD-DFT obvykle dosahoval lepší shody s experimentem, zejména díky vhodně zvolenému výměnně-korelačnímu funkcionálu v kombinaci se zahrnutím korekcí na

rozpouštědlo. Naproti tomu na CASSCF/CASPT2 teoretické úrovni jsme byli vážně limitováni omezeními vyplývajícími z nedostatečnosti aktivního prostoru a zanedbáním vlivu rozpouštědla. Tento výsledek je v souladu s všeobecným trendem ve výpočetní chemii, neboť v současné době TD-DFT dominuje ve výpočtech excitovaných stavů středně velkých a velkých molekul, jako jsou právě komplexy přechodných kovů. Navzdory nedosažené očekávané přesnosti byly výpočty SO-MS-CASPT2 schopny interpretovat experimentální data kvalitativně podobným způsobem jako SO-TD-DFT. Závěrem můžeme konstatovat, že oba teoretické přístupy použité v této práci potvrzují obecná pozorování týkající se SOI.

References / Použitá literatura

- (1) Vlček, A.; Záliš, S. Modeling of Charge-Transfer Transitions and Excited States in d6 Transition Metal Complexes by DFT Techniques. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (3–4), 258–287.
- (2) Neese, F.; Petrenko, T.; Ganyushin, D.; Olbrich, G. Advanced Aspects of Ab Initio Theoretical Optical Spectroscopy of Transition Metal Complexes: Multiplets, Spin-Orbit Coupling and Resonance Raman Intensities. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (3–4), 288–327.
- (3) Turki, M.; Daniel, C.; Zalis, S.; Vlcek, A.; van Slageren, J.; Stufkens, D. J. UV-Visible Absorption Spectra of [Ru(E)(E')(CO)(2)(iPr-DAB)] (E = E' = SnPh₃ or Cl; E = SnPh₃ or Cl, E' = CH₃; iPr-DAB = N,N'-Di-Isopropyl-1,4-Diaza-1,3-Butadiene): Combination of CASSCF/CASPT2 and TD-DFT Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (46), 11431–11440.
- (4) Cannizzo, A.; Blanco-Rodríguez, A. M.; El Nahhas, A.; Šebera, J.; Záliš, S.; Vlček, Jr., A.; Chergui, M. Femtosecond Fluorescence and Intersystem Crossing in Rhenium(I) Carbonyl–Bipyridine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (28), 8967–8974.
- (5) Gabrielsson, A.; Busby, M.; Matousek, P.; Towrie, M.; Hevia, E.; Cuesta, L.; Perez, J.; Zalis, S.; Vlcek Jr., A. Electronic Structure and Excited States of rhenium(I) Amido and Phosphido Carbonyl-Bipyridine Complexes Studied by Picosecond Time-Resolved IR Spectroscopy and DFT Calculations. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (24), 9789–9797.
- (6) Daniel, C. Electronic Spectroscopy and Photoreactivity in Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 143–166.
- (7) Pyykko, P. Relativistic Effects in Structural Chemistry. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (3), 563–594.
- (8) Pyykko, P. Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought. In *Annual Review of Physical Chemistry*; Johnson, MA and Martinez, T., Ed.; Annual Review of Physical Chemistry; Annual Reviews: 4139 El Camino Way, PO BOX 10139, Palo Alto, CA 94303-0897 USA, 2012; Vol. 63, pp 45–64.
- (9) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (5), 269–277.
- (10) Lo, K. K.-W.; Louie, M.-W.; Zhang, K. Y. Design of Luminescent iridium(III) and rhenium(I) Polypyridine Complexes as in Vitro and in Vivo Ion, Molecular and Biological Probes. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (21–22, SI), 2603–2622.
- (11) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. The Triplet State of Organo-Transition Metal Compounds. Triplet Harvesting and Singlet Harvesting for Efficient OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (21–22), 2622–2652.
- (12) Nahhas, A. El; Cannizzo, A.; Mourik, F. van; Blanco-Rodríguez, A. M.; Záliš, S.; Vlček, Jr., A.; Chergui, M. Ultrafast Excited-State Dynamics of [Re(L)(CO)₃(bpy)] N Complexes: Involvement of the Solvent. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (22), 6361–6369.
- (13) El Nahhas, A.; Consani, C.; Blanco-Rodríguez, A. M.; Lancaster, K. M.; Braem, O.;

- Cannizzo, A.; Towrie, M.; Clark, I. P.; Záliš, S.; Chergui, M.; Vlček, A. Ultrafast Excited-State Dynamics of Rhenium(I) Photosensitizers [Re(Cl)(CO)₃(N,N)] and [Re(imidazole)(CO)₃(N,N)]⁺: Diimine Effects. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (7), 2932–2943.
- (14) Ferguson, J.; Herren, F. A Model for the Interpretation of the Electronic-Spectra of the Complex-Ions M(bpy)₂+3 (M=Fe,Ru,Os) in D₃ and C₂ Sites. *Chem. Phys.* **1983**, *76* (1), 45–59.
- (15) Daniel, C.; Heitz, M.-C.; Manz, J.; Ribbing, C. Spin-orbit Induced Radiationless Transitions in Organometallics: Quantum Simulation of the 1E→3A₁ Intersystem Crossing Process in HCo(CO)₄. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102* (2), 905–912.
- (16) Kumar, A.; Sun, S. S.; Lees, A. J. Photophysics and Photochemistry of Organometallic Rhenium Diimine Complexes. *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *29*, 1–35.
- (17) Stufkens, D. J.; Vlček, A. Ligand-Dependent Excited State Behaviour of Re(I) and Ru(II) Carbonyl-Diimine Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 127–179.
- (18) Dylla, K. G.; Faegri Jr., K. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*; Oxford University Press: New York, 2007.
- (19) Aquilante, F.; De Vico, L.; Ferré, N.; Ghigo, G.; Malmqvist, P.-A.; Neogrády, P.; Pedersen, T. B.; Pitonák, M.; Reiher, M.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L.; Urban, M.; Velyazov, V.; Lindh, R. MOLCAS 7: The next Generation. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31* (1), 224–247.
- (20) ADF2010, SCM. Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands.
- (21) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22* (9), 931–967.
- (22) Hess, B. A. Relativistic Electronic-Structure Calculations Employing a Two-Component No-Pair Formalism with External-Field Projection Operators. *Phys. Rev. A* **1986**, *33* (6), 3742–3748.
- (23) Douglas, M.; Kroll, N. M. Quantum Electrodynamical Corrections to the Fine Structure of Helium. *Ann. Phys. (N. Y.)* **1974**, *82* (1), 89–155.
- (24) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic Regular 2-Component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99* (6), 4597–4610.
- (25) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158–6170.
- (26) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant,

- J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision A.02. Wallingford, CT 2009.
- (27) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (28) Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. A Complete Active Space SCF Method (CASSCF) Using a Density Matrix Formulated Super-CI Approach. *Chem. Phys.* **1980**, *48* (2), 157–173.
- (29) Finley, J.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L. The Multi-State CASPT2 Method. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288* (2–4), 299–306.
- (30) Roos, B. O.; Andersson, K. Multiconfigurational Perturbation Theory with Level Shift — the Cr2 Potential Revisited. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245* (2–3), 215–223.
- (31) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. New Relativistic ANO Basis Sets for Transition Metal Atoms. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (29), 6575–6579.
- (32) Roos, B. O.; Malmqvist, P.-Å. Relativistic Quantum Chemistry: The Multiconfigurational Approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6* (11), 2919–2927.
- (33) Runge, E.; Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52* (12), 997–1000.
- (34) Casida, M. E. *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*; Seminario, J. M., Ed.; Theoretical and Computational Chemistry; Elsevier, 1996; Vol. 4.
- (35) van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E.-J. Geometry Optimizations in the Zero Order Regular Approximation for Relativistic Effects. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (18), 8943–8953.
- (36) Wang, F.; Ziegler, T. A Simplified Relativistic Time-Dependent Density-Functional Theory Formalism for the Calculations of Excitation Energies Including Spin-Orbit Coupling Effect. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (15), 154102.
- (37) Wang, F.; Ziegler, T.; van Lenthe, E.; van Gisbergen, S.; Baerends, E. J. The Calculation of Excitation Energies Based on the Relativistic Two-Component Zeroth-Order Regular Approximation and Time-Dependent Density-Functional with Full Use of Symmetry. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122* (20), 204103.
- (38) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, No. 5, 799–805.

Curriculum vitae

Name, title: Radka HEYDOVÁ (born Baková), RNDr.

Born: 8th March 1983 in Chlumec nad Cidlinou

Status: married, 2 children (Dominik *2012, Karolína *2015)

E-mail: radka.heydova@gmail.com

Phone number: +420 722 940 892

Address: Lipovská 436/8, Praha 5 - Zličín, 155 21

Work experience:

Since 7/2012 **maternity leave**

6/2012 – 12/2012 **Lesní projekty České Budějovice a. s.**

Position: programmer

4/2008 – 5/2012 **J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry AV CR, v.v.i.**

Pozice: Ph.D. student

8/2010 – 10/2011 **Raiffeisenbank a.s. (Hvězdova 1716/2b, 140 78 Praha 4)**

Position: **Portfolio Manager** in Basel II & Scoring team led by RNDr. Stanislav Keprta, Ph.D.

Job description: estimates of Basel II parameters and their validation, stress testing, adjustments, ad-hoc analyses of credit portfolio

10/2007 – 2/2008 **Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AV CR, v.v.i.**

Position: Ph.D. student in NMR spectroscopy Research-Service Group

Education:

Since 2008 Ph.D. study, Faculty of Science, Charles University

Study program: Physical Chemistry (part-time study since 3rd year)

Supervisor: Ing. Stanislav Záliš, CSc.

9/2009 State rigorous exam in Physical Chemistry (title: RNDr.)

2007 – 2008 Ph.D. study, Faculty of Science, Charles University

Study program: Organic Chemistry

Supervisor: RNDr. Miloš Buděšínský, CSc.

2005 – 2007 Faculty of Science, Charles University

Study program: Physical Chemistry (graduated with honors, title: Mgr.)

Diploma thesis: Theoretical study of molecular dication NO²⁺ (published in JCP, 2008)

Supervisor: doc. RNDr. Jiří Fišer, CSc.

2002 – 2005 Faculty of Science, Charles University

Study program: Biochemistry

Odborné výcviky a kurzy:

2009 Two-week study stay at Université Louis Pasteur, Strasbourg, France

2008 4th MOLCAS Workshop, Bojnice, Slovakia (one week)

2004 – 2006 Study of psychology and graphology – Czech Chamber of Graphology, Prague

Language skills:

- **English** – Certificate of Advanced English (CAE) C1 (2012)
- **German** – Goethe-Zertifikat B2 (2014)

Životopis

Jméno a příjmení, titul: Radka HEYDOVÁ (rozená Baková), RNDr.

Narozena: 8. března 1983 v Chlumci nad Cidlinou

Stav: vdaná, 2 děti (Dominik *2012, Karolína *2015)

E-mail: radka.heydova@gmail.com

Telefon: +420 722 940 892

Adresa: Lipovská 436/8, Praha 5 - Zličín, 155 21

Pracovní zkušenosti:

- 7/2012 – **mateřská/rodičovská dovolená**
- 6/2012 – 12/2012 **Lesní projekty České Budějovice a. s.**
Pozice: programátor
- 4/2008 – 5/2012 **Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, v.v.i.**
Pozice: doktorand – odborný pracovník výzkumu a vývoje
- 8/2010 – 10/2011 **Raiffeisenbank a.s. (Hvězdova 1716/2b, 140 78 Praha 4)**
Pozice: **Specialista kreditních rizik (Portfolio Manažer)** v týmu Basel II & Scoring pod vedením RNDr. Stanislava Kepřty, Ph.D.
Náplň práce: odhady Basel II parametrů a jejich validace, stress testing, opravné položky, ad-hoc analýzy kreditního portfolia
- 10/2007 – 2/2008 **Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i.**
Pozice: doktorand ve vědecko-servisním týmu NMR spektroskopie

Dosažené vzdělání:

- 2008 – Doktorské studium, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova
Studijní program: fyzikální chemie (kombinovaná forma studia - od 3. ročníku)
Školitel: Ing. Stanislav Záliš, CSc.
- 9/2009 Státní rigorózní zkouška z fyzikální chemie na PřF UK (udělen titul RNDr.)
- 2007 – 2008 Doktorské studium, PřF UK
Studijní program: organická chemie
Školitel: RNDr. Miloš Buděšínský, CSc.
- 2005 – 2007 Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova
Studijní program: fyzikální chemie (studium řádně ukončeno SZZ s červeným diplomem, udělen titul Mgr.)
Diplomová práce: Teoretické studium molekulového dikationtu NO^{2+} (publikováno v JCP, 2008)
Školitel: doc. RNDr. Jiří Fišer, CSc.
- 2002 – 2005 Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova
Studijní program: biochemie

Odborné výcviky a kurzy:

- 2009 2-týdenní stáž na Université Louis Pasteur, Strasbourg, Francie
- 2008 4th MOLCAS Workshop, Bojnice, Slovensko (týdenní kurz)
- 2004 – 2006 Studium psychologie a grafologie – Česká grafologická komora, Praha

Jazykové znalosti:

- **anglický jazyk** – Certificate of Advanced English (CAE) C1 (2012)
- **německý jazyk** – mezinárodní zkouška Goethe-Zertifikat B2 (2014)

Selected publications / Seznam publikací

1. R. Heydová, E. Gindensperger, R. Romano, J. Sýkora, A. Vlček, Jr., S. Záliš, and C. Daniel, “Spin–orbit Treatment of UV–vis Absorption Spectra and Photophysics of Rhenium(I) Carbonyl-Bipyridine Complexes: MS-CASPT2 and TD-DFT Analysis”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **116**(46), pp. 11319–11329 (2012). (WOS, 30th April 2017, 40 citations)
2. R. Baková, M. Chergui, C. Daniel, A. Vlček Jr., and S. Záliš, “Relativistic effects in spectroscopy and photophysics of heavy-metal complexes illustrated by spin–orbit calculations of $[\text{Re}(\text{imidazole})(\text{CO})_3(\text{phen})]^+$ ”, *Coordination Chemistry Reviews*, **255**(7-8), pp. 975–989 (2011). (WOS, 30th April 2017, 51 citations)
3. S. Chatterjee, P. Singh, J. Fiedler, R. Baková, S. Záliš, W. Kaim, and S. Goswami, “Effect of metal exchange (Os vs. Ru) and co-ligand variation (Cl^- vs. acac^-) on the oxidation state distribution in complexes of an o-phenylenediamido(2(-))/o-quinonediimine redox system”, *Dalton Transactions*, **37**, pp. 7778–7785 (2009). (WOS, 30th April 2017, 13 citations)
4. R. Baková, J. Fišer, T. Šedivcová-Uhlíková, and V. Špirko, “Computed lifetimes of metastable states of the NO^{2+} dication”, *The Journal of Chemical Physics*, **128**(14), pp. 144301 (2008). (WOS, 30th April 2017, 10 citations)