

Posudek k disertační práci RNDr. Radky Heydové:

“Theoretical study of spin-orbit coupling on spectra and photophysics of rhenium complexes”

V předkládané disertační práci, založené na výsledcích publikovaných ve dvou mezinárodních odborných časopisech, kandidátka RNDr. Radka Heydová prezentuje využití relativistických kvantově-chemických metod ke studiu elektronových struktur základních a vzbuzených stavů koordinačních komplexů s těžkými ionty rhenia. Cílem této práce je popis základních spektroskopických (tj. absorpčních a luminiscenčních) vlastností vybraných látek spolu s detailním studiem vlivu zahrnutí relativistických jevů na přesnost výpočtu. Práce využívá experimentálních výsledků dosažených v laboratoři prof. A. Vlčka. Po stručném obecném úvodu o významu studovaných látek a poměrně dlouhé teoretické sekci, ve které je čtenář seznámen s užitými metodami a aproximacemi, následuje rozbor a diskuze výsledků samotné práce. Tato hlavní část je rozdělena do dvou kapitol, ve kterých se kandidátka zabývá především těmito body:

1. Spektroskopické vlastnosti tří rheniových komplexů, které se liší jedním halidovým ligandem. Zahrnuje analýzu a srovnání absorpčních spekter vypočtených v první řadě na úrovni multireferenční CASPT2 metody kombinované s DKH a kvazi-degenerovanou poruchovou teorií pro výpočet skalárních a spin-orbitálních relativistických příspěvků a dále na úrovni časově závislé teorie funkcionálu hustoty kombinované s relativistickou aproximací ZORA. Je diskutován význam zahrnutí spin-orbitální vazby pro správnou interpretaci experimentálních dat.
2. Spektroskopické vlastnosti rheniového komplexu podobného komplexům z předchozí kapitoly, avšak s imidazolem namísto halidového ligandu. Vedle podobných cílů kladených v první kapitole je také sestaven relativistický model Jablonskiho typu pro vývoj systému v excitovaném stavu a korelován s experimentálními daty získanými z ultrarychlých spektroskopických měření.

Na základě obou studií je konstatováno, že zahrnutí relativistických efektů (zejména zahrnutí spin-orbitální interakce) je nezbytné pro porozumění spektroskopických a fotofyzikálních vlastností rheniových komplexů. Oceňuju, že práce, jejíž výsledky byly publikovány již v letech 2011-2012, představovala ve své době poměrně pionýrský počín na poli fyzikální anorganické chemie.

K práci mám nejprve několik malých výhrad a drobných poznámek:

1. Text, který je napsán v anglickém jazyce, obsahuje však nemalé množství gramatických a stylistických chyb. Například anglicky psaný nadpis samotné práce není v pořádku. Mám pocit, že z názvu vypadlo slovo “effect”. Měl by podle mého názoru být spíše formulován takto: “Theoretical study of a spin-orbit coupling effect on spectra and photophysics of rhenium complexes”.

2. Teoretický úvod, který dohromady čítá téměř 50 stran, považuji za místy příliš detailní a technický. Často se také nejprve prezentují rovnice a aproximace, a teprve závěrem se uvede jejich zjednodušený fyzikální význam. Preferoval bych opačný způsob seznamování čtenáře s fyzikálními základy a principy užitými v teoretické chemii.
3. K teoretickému úvodu mám ještě několik specifických poznámek:
 - Strana 3: Zkratka MS užívaná v MS-CASPT2 neznamená multikonfigurační, ale multistavový.
 - Strana 6: kandidátka dělí relativistické příspěvky na skalární a spin-orbitální vazbu. Toto dělení není přesné, protože vedle spin-orbitální vazby řadíme do skupiny neskálních příspěvků také například spin-spinovou vazbu, která může být pro lehčí atomy dominantnějším neskálním relativistickým příspěvkem.
 - Poslední odstavec na straně 19: píše se o Rydbergových stavech, které nejsou pro samotnou práci podstatné. Navíc je věta nesprávná – tj. Rydbergovy stavy nevznikají tím, že excitujeme elektrony z Rydbergových orbitalů (naopak, excitujeme do Rydbergových orbitalů z valenční sféry).
4. V disertační práci se pro energie přechodů mezi stavy používají vlnové délky a vlnočty. V některých částech práce se tyto jednotky volně kombinují, což považuji za nadbytečné a nabeurávající koherentnost textu. Doporučoval bych místo vlnových délek používat vlnočty – a to i pro experimentální data.
5. Doporučoval bych označit molekulové orbitály z obrázků 3.4 a 3.13 podle jejich dominantního charakteru (d_{Re} , p_{halid} , π_{bpy} atd). Protože se jedná o orbitály, podle kterých jsou též klasifikovány přechody uvedené ve většině tabulek, usnadnilo by to čtenáři orientaci v rozboru výsledků a v diskuzi. Chybí mi dále více názorných obrázků, které by zjednodušily srovnání s experimenty a poskytly by průhlednější pohled na kvalitu výpočtů bez a se zahrnutím spin-orbitální interakce.

Závěrem mám několik otázek, na které může kandidát případně reagovat:

1. Experimentální absorpční spektra v obrázku 3.7 (na straně 60) jsou fitovány třemi pásy. Dva pásy (“shoulders”) jsou v práci připisovány přechodům do stavů, které lze identifikovat pouze na základě započítání spin-orbitální vazby. Je možné vyloučit, že se nejedná o náznak vibronické struktury spjaté s jedním elektronovým přechodem? Jakým způsobem byly tyto pásy fitovány, tedy jakým způsobem byla volena šířka pásu?
2. Struktury z kapitol 3 a 4 jsou si vcelku podobné. Přesto kandidátka použila jinou velikost aktivních prostorů ve výpočtech metodou CASSCF/CASPT2. Zatímco pro struktury v kapitole 3 byl zvolen jednotný prostor (16,13), struktura v kapitole 4 byla počítána s prostorem (18,14)? Jaký byl pro to důvod?

3. V metodě CASPT2 je obecně doporučováno používat hodnotu tzv. IPEA shiftu 0.25 a.u. Kandidátka použila hodnotu 0.15 a.u., s tím že poskytuje nejlepší řešení. Můžete diskutovat závislost CASPT2 výsledků na tomto empirickém parametru?
4. TDDFT metody obecně podceňují excitační energie elektronových přechodů s přenosem náboje. Vzhledem k povaze přechodů v rheniových komplexech, které mají z velké části tento "charge-transferový" charakter, můžete prosím okomentovat přesnost a použitelnost SO-TDDFT metody pro výpočet absorpčních / emisních spekter?
5. Přesnost popisu spin-orbitální interakce s rámci SO-MS-CASPT2 metody se odvíjí od počtu a typu zahrnutých nerelativistických elektronových stavů. Je možné okomentovat, jakým způsobem byl tento počet určen v předkládané práci? Co bylo rozhodujícím faktorem?
6. Můžete prosím stručně popsat, jaké fotofyzikální vlastnosti je třeba požadovat při vývoji látek, které by byly vhodné pro použití v OLED technologiích?

Jsem přesvědčen, že tato disertační práce podaná RNDr. Radkou Heydovou splňuje nároky kladené na disertační práci, jak po formální tak obsahové stránce. Přestože výsledky disertace byly publikovány již v letech 2011-2012, jsou podle mého názoru i dnes přínosem pro (teoretickou) spektroskopii, jak je ostatně doloženo dobrou a stále živou citovaností obou prací. Doporučuji proto udělit kandidátce Radce Heydové titul Ph.D.

RNDr. Martin Srnec, Ph.D.