

České vysoké učení technické v Praze  
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská  
Katedra fyzikální elektroniky

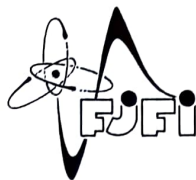
Prenos elektrónovej excitačnej energie  
v organických zlúčeninách

Diplomová práca

Autor práce: Bc. Tomáš Dendis

Vedúci práce: RNDr. Martin Michl, Ph.D.

Konzultant: Ing. Miroslav Dvořák, Ph.D.



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE  
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ  
*Katedra fyzikální elektroniky*

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

<i>Student:</i>	<b>Bc. Tomáš D e n d i s</b>
<i>Studijní program:</i>	<b>Fyzikální elektronika</b>
<i>Obor:</i>	<b>Fotonika</b>
<i>Akademický rok:</i>	<b>2021/2022</b>
<i>Název práce:</i> <i>(česky)</i>	<b>Přenos elektronové excitační energie v organických sloučeninách</b>
<i>Název práce:</i> <i>(anglicky)</i>	<b>Electronic excitation energy transfer in organic compounds</b>

### *Cíl práce:*

Přenos elektronové excitační energie hraje významnou úlohu v přírodě i v různých oblastech vědy a technologie. Zatímco intermolekulární přenos energie je zpravidla možné dobře popsat pomocí Försterova či Dexterova mechanismu, rychlostní konstanty intramolekulárního přenosu ve vícechromoforových molekulách často značně převyšují hodnoty odpovídající uvedeným mechanismům. Tento jev zatím nebyl uspokojivě vysvětlen. Cílem této práce je navrhnout s pomocí metod výpočetní chemie nové struktury vícechromoforových molekuly vhodné pro studium ultrarychlého fotoindukovaného přenosu excitační energie.

### *Pokyny pro vypracování*

1. Seznamte se se základními fotofyzikálními procesy v organických molekulách, obzvláště s přenosem elektronové excitační energie.
2. Seznamte se s kvantově-chemickými metodami výpočtu vlastností excitovaných stavů molekul prostřednictvím softwareového balíku Gaussian.
3. Navrhněte vhodné struktury vícechromoforových sloučenin vhodných pro studium intramolekulárního přenosu excitační energie a pomocí výpočtů charakterizujte jejich nejnižší excitované stavy.
4. V případě zdárné syntézy vybrané sloučeniny proměřte její základní fotofyzikální vlastnosti a s pomocí spočítaných dat je interpretujte.
5. Kromě sepsání práce připravte též dosažené výsledky k prezentaci formou posteru na mezinárodní konferenci.

*Doporučená literatura:*

1. Balzani V., Ceroni P., Juris A., Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications, Wiley-VCH: Weinheim, 2014.
2. Medintz I., Hildebrandt N., Eds., FRET - Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications, Wiley-VCH: Weinheim, 2014.
3. Foresman J. B., Frisch A., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 3rd edition, Gaussian, Inc., Wallingford, 2015.
4. Dvořák M., Fidler V., Lohse P. W., Michl M., Oum K., Wagener P., Schroeder J., Ultrafast intramolecular electronic energy transfer in rigidly linked aminopyrenyl–aminobenzanthronyl dyads - a femtosecond study, Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 317-323, 2009.
5. Alfonso-Hernandez L., Athanasopoulos S., Tretiak S., Miguel B., Bastida A., Fernandez-Alberti S., Vibrational energy redistribution during donor-acceptor electronic energy transfer: criteria to identify subsets of active normal modes. Phys. Chem. Chem. Phys., 22, 18454-18466, 2020.

*Jméno a pracoviště vedoucího práce:*

**RNDr. Martin Michl, Ph.D.**

Katedra fyzikální elektroniky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT v Praze

*Jméno a pracoviště konzultanta:*

**Ing. Miroslav Dvořák, Ph.D.**

Katedra fyzikální elektroniky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT v Praze

*Datum zadání:* 16. říjen 2021

*Datum odevzdání:* 2. květen 2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

*Pridly Ivan*

*Garant oboru*

*[Signature]*

*Vedoucí katedry*



*[Signature]*

*Děkan*

V Praze dne 16. 10. 2021

## Prehlásenie

Prehlasujem, že som predloženú prácu vypracoval samostatne a že som uviedol všetku použitú literatúru.

V Prahe dňa 2.5.2022

Tomáš Dendis

## Podakovanie

Týmto by som chcel poďakovať vedúcemu mojej diplomovej práce RNDr. Martinovi Michlovi, Ph.D. za jeho čas, odbornú pomoc a cenné poznatky, ktoré zohrali dôležitú rolu pri tvorbe tejto práce. Zároveň by som chcel poďakovať Ing. Miroslavovi Dvořákovi, Ph.D. za užitočné rady a pripomienky. V neposlednom rade by som chcel poďakovať rodine a priateľom za podporu počas môjho doterajšieho štúdia.

## Abstrakt

Táto práca sa zaoberá fotofyzikálnymi procesmi prebiehajúcimi v molekulárnych látkach, najmä prenosom elektrónovej excitačnej energie. Ďalej sa pomocou výpočtových metód kvantovej chémie snaží charakterizovať najnižšie excitované stavy vybraných molekulárnych látok a následne pomocou nich interpretovať namerané výsledky.

Kľúčové slová: prenos energie, elektrónová excitačná energia.

## Abstract

This work deals with photophysical processes taking place in molecular substances, especially electronic excitation energy transfer. Furthermore, with the use of computational methods of quantum chemistry, it tries to characterise the lowest excited states of selected molecular substances and subsequently use the results to interpret data obtained from measurements.

Key words: energy transfer, electronic excitation energy.

# Obsah

Obsah .....	1
Úvod.....	3
1. Energetické stavy v molekulách .....	4
1.1. Bornova–Oppenheimerova aproximácia.....	4
1.2. Franckov–Condonov princíp.....	6
1.3. Elektrónová štruktúra molekúl .....	7
1.3.1. Molekulárne orbitály (MO) .....	7
1.3.2. Hartreeova–Fockova metóda.....	8
1.3.3. Funkcionálna teória hustoty .....	9
1.3.3.1. Hybridné funkcionály .....	11
2. Fotofyzikálne procesy.....	12
2.1. Jablonského diagramy.....	12
2.2. Žiarivé prechody .....	13
2.2.1. Absorpcia.....	13
2.2.1.1. Lambertov–Beerov zákon.....	13
2.2.2. Fluorescencia .....	14
2.2.3. Fosforescencia .....	14
2.2.4. Oneskorená fluorescencia.....	15
2.3. Nežiarivé prechody .....	15
2.3.1. Vnútoraná konverzia .....	16
2.3.2. Vibračná relaxácia .....	16
2.3.3. Medzysystémový prechod.....	16
2.4. Nežiarivé prenosy energie.....	17
2.4.1. Försterov rezonančný prenos energie.....	17
2.4.2. Dexterov prenos energie.....	19
2.4.3. Prenos cez väzbu (TBET).....	19
3. Charakteristické vlastnosti fluorescencie.....	21
3.1. Spektrálne charakteristiky a Stokesov posun.....	21
3.2. Kvantový výťažok.....	22

3.3. Doba života .....	22
3.4. Zhasínanie fluorescencie .....	24
3.4.1. Dynamické zhasínanie fluorescencie .....	24
3.4.2. Statické zhasínanie .....	25
4. Spektroskopické metódy .....	26
4.1. Stacionárna spektroskopia.....	26
4.2. Časovo rozlíšená spektroskopia .....	26
4.2.1. TCSPC .....	28
5. Výpočtová časť .....	29
5.1. Výber molekúl.....	29
5.2. Optimalizácia geometrie molekuly .....	30
5.3. Hraničné orbitály.....	32
5.4. Výpočty excitovaných stavov .....	33
5.4.1. Sila oscilátorov .....	34
5.4.2. Izoplochy .....	34
5.4.3. Prirodzené prechodové orbitály (NTO).....	34
5.5. Výsledky výpočtov excitovaných stavov.....	35
5.5.1. DPPDI.....	35
5.5.2. ADPPDI.....	41
5.5.3. FDPPDI .....	46
5.5.4. CDPPDI.....	51
6. Experimentálna časť .....	57
6.1. Syntéza látok .....	57
6.2. Absorpčné spektrá.....	58
Záver .....	62
Použitá literatúra .....	64



# Úvod

Prenos elektrónovej excitačnej energie je jedným zo základných fotofyzikálnych a fotochemických procesov prebiehajúcich v molekulárnych systémoch a bohato sa využíva napr. v technológiách zameraných na zber energie, fluorescenčných snímačoch a mnoho ďalších. Nakoľko intramolekulárny prenos elektrónovej excitačnej energie dodnes nie je javom dostatočne prebádaným a vysvetleným, obsahuje táto téma, aj vzhľadom na množstvo potenciálnych aplikácií, priestor na ďalší výskum.

Cieľom tejto práce je zoznámenie sa so základnými fotofyzikálnymi procesmi a spôsobmi ich štúdia, ktorých pochopenie je nevyhnutné pre skúmanie prenosu elektrónovej excitačnej energie. Ďalej navrhnutie štruktúr viacchromoforových molekúl, u ktorých existuje potenciál pre výskyt ultrarýchleho fotoindukovaného prenosu excitačnej energie, a pomocou kvantovo – chemických metód charakterizovať ich najnižšie excitované stavy. Dodatočne v prípade úspešnej syntézy daných látok zmerať ich základné fotofyzikálne vlastnosti a s pomocou vypočítaných dát interpretovať získané výsledky.

# 1. Energetické stavy v molekulách

## 1.1. Bornova–Oppenheimerova aproximácia

Aj pre najjednoduchšie molekuly, napr.  $\text{H}_2^+$ , ktorá pozostáva iba z troch častíc, je prakticky nemožné analyticky riešiť jej odpovedajúcu bezčasovú Schrödingerovu rovnicu. Bezčasová Schrödingerova rovnica má tvar

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1)$$

kde  $\psi$  je hľadaná vlnová funkcia a  $\hat{H}$  je príslušný Hamiltonián, ktorého pozorovateľnou je energia  $E$ . Hamiltonián  $\hat{H}$  má v tomto prípade tvar

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (2)$$

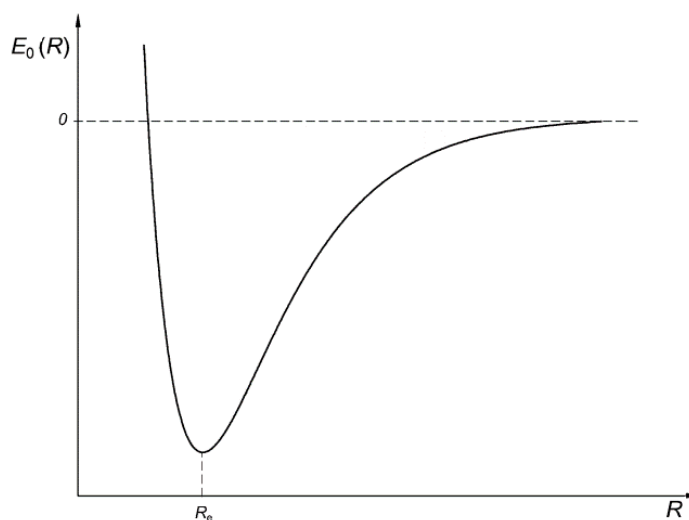
kde indexy  $A$  a  $B$  sčítajú cez  $M$  jadier a  $i$  a  $j$  sčítajú cez  $N$  elektrónov systému,  $Z$  sú protónové čísla charakterizujúce jednotlivé jadrá,  $e$  je elementárny náboj elektrónu a  $\hbar$  označuje redukovanú Planckovu konštantu. Prvé dva členy Hamiltoniánu udávajú kinetickú energiu elektrónov a jadier. Zvyšné tri členy dopĺňajú potenciálovú časť Hamiltoniánu. Popisujú prítiažlivé elektrostatické interakcie medzi jadrami a elektrónmi a odpudivé interakcie medzi jednotlivými elektrónmi, resp. jadrami. [1] [2]

Je nutné pristúpiť k aproximácii s cieľom zjednodušiť daný problém. S touto aproximáciou prišli v roku 1923 Max Born a Julius Robert Oppenheimer. Tzv. Bornova–Oppenheimerova aproximácia berie v úvahu veľké rozdiely medzi hmotnosťami atómových jadier a elektrónov. Ako dôsledok tohto rozdielu sú elektróny schopné reagovať takmer okamžite na pohyby jadier, vďaka čomu môžeme pri riešení Schrödingerovej rovnice nazerať na jadrá ako na nehybné a riešiť ju namiesto pre celú sústavu len pre elektróny, ktoré sa nachádzajú v poli konštantného potenciálu jadier. Kalkulácie je možné opakovať pre rôzne potenciály dané rozložením jadier. Z kalkulácií je následne možné pozorovať priebeh potenciálnej energie. Pre komplikovanejšie molekuly ide vo všeobecnosti o multidimenzionálnu závislosť, ktorej grafické znázornenie sa nazýva povrch potenciálnej energie. [3] [4]

Na popis nukleárnej geometrie molekuly s  $N$  jadrami je nutných  $3N - 6$  súradníc. Každé z  $N$  jadier má 3 stupne voľnosti. Nakoľko ale povrch potenciálnej energie nezáleží na absolútnej polohe molekuly a ani na jej natočení, je možné transláciu aj rotáciu celého systému vylúčiť. Celková dimenzia povrchu potenciálnej energie bude teda  $3N - 6$ . Výnimkou je dvojatómová molekula, ktorá má iba dve osi rotácie a preto len dva stupne voľnosti a jej plocha potenciálnej energie bude následne dimenzie  $3N - 5$ . Nejde teda už o plochu ale o krivku. Povrch potenciálnej energie v sebe zahŕňa nielen kinetickú a potenciálnu energiu elektrónov ale aj potenciálnu energiu jadier. Nakoľko viacdimenzionálne povrchy potenciálnej energie nie je ľahké zobrazit', tak sa často

vykresľujú dvoj alebo trojdimenzionálne výrezy z celkového popisu. Minimum povrchu potenciálnej energie následne odpovedá rovnovážnej štruktúre molekuly z hľadiska jej väzobných dĺžok a uhlov. [5] [6]

Bornova–Oppenheimerova aproximácia je spoľahlivý nástroj pre výpočty najmä základných hladín. Pri excitovaných stavoch sú kalkulácie založené na nej už o niečo menej presné. Bez ohľadu na to je však táto aproximácia mimoriadne významným nástrojom vo výpočtoch najmä v obore kvantovej chémie.



Obrázok 1: krivka potenciálnej energie pre dvojatómovú molekulu, tzn. závislosť potenciálnej energie  $E_0$  ako funkcie vzdialenosti jadier  $R$ . Hodnota  $R_e$  odpovedá rovnovážnej hodnote. [7]

Vďaka Bornovej–Oppenheimerovej aproximácii je možné riešenia Schrödingerovej rovnice, v podobe vlastných funkcií  $\psi$ , rozložiť na súčin vlnových funkcií elektrónov  $\psi_{el}$  a jadra  $\psi_{jdr}$  ako

$$\psi(q_{el}, q_{jdr}) = \psi_{el}(q_{el}, q_{jdr}) \cdot \psi_{jdr}(q_{jdr}), \quad (3)$$

kde  $\psi_{jdr}$  je len funkciou súradníc jadra a odpovedá jeho vibračným a rotačným pohybom. V molekulárnej spektroskopii to znamená možnosť považovať celkovú energiu molekuly za rozložiteľnú na súčet jednotlivých príspevkov energie elektrónovej, vibračnej a rotačnej ako

$$E_{celk} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}, \quad (4)$$

kde všeobecne platí

$$E_{el} > E_{vib} > E_{rot}. \quad (5)$$

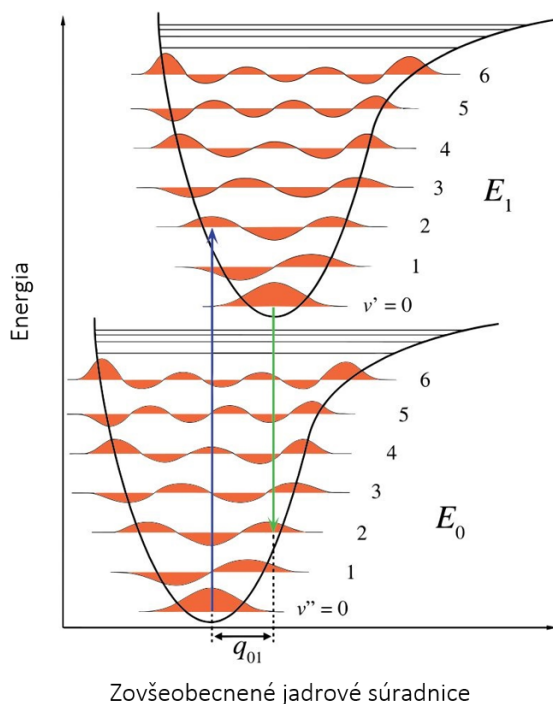
Elektrónová energia  $E_{el}$  zahŕňa kinetickú energiu elektrónov, vzájomné odpudivé sily medzi jednotlivými elektrónmi a príťažlivé sily medzi elektrónmi a jadrom. Vibračná energia  $E_{vib}$  a rotačná energia  $E_{rot}$  tvorí energia oscilujúcich, resp. rotačných pohybov atómových jadier. [8] [9]

## 1.2. Franckov–Condonov princíp

Vždy, keď v molekule dôjde k elektronickému prechodu, je jadro molekuly vystavené zmene Coulombickej sily ako výsledok zmeny rozloženia elektrónov v obale. To znamená, že aj povrch potenciálnej energie sa mení so zmenou elektronického stavu molekuly. Molekula sa tieto zmeny snaží kompenzovať a ako dôsledok prechodu sa zintenzívnia vibrácie jej jadra. Súčasné elektronické aj vibračné prechody sa označujú ako vibronické a sú pôvodcom vibračnej štruktúry elektronických pásov. Základ ich analýzy spočíva v tzv. Franckovom–Condonovom princípe. [3]

Podľa Bornovej–Oppenheimerovej aproximácie sú, ako bolo spomenuté vyššie, pohyby elektrónov omnoho rýchlejšie ako pohyby jadier. Prechod elektrónu do orbitálu pripadajúcemu vyššiemu energetickému stavu trvá rádovo  $10^{-15}$  s, čo je veľmi krátky čas v porovnaní s molekulovou vibráciou. Táto skutočnosť tvorí základ Franckovho–Condonovho princípu. Princíp bol sformulovaný Jamesom Franckom a Edwardom Condonom v roku 1926 a hovorí, že elektronické prechody s najväčšou pravdepodobnosťou prebehnú bez zmien v jadrovej konfigurácii molekuly. V najjednoduchšom prípade dvojatómovej molekuly je možno tento princíp znázorniť ako vertikálny prechod na grafe kriviek potenciálnej energie pre stav základný a excitovaný (obrázok 2). Inými slovami, polohy jadier na tomto grafe ostanú behom prechodu nezmenené. Z obrázku je možno vidieť, že vertikálnym prechodom je možné dosiahnuť mnoho vibračných hladín ak má absorbované žiarenie dostatok energie. [10] [11]

Z klasického hľadiska prechod nastane pokiaľ vzdialenosti medzi jadrami odpovedajú rovnovážnym vzdialenostiam pre základný stav. Počas prechodu sa tieto vzdialenosti nemenia. Prechod sa ukončí, keď vertikálna čiara pretne krivku potenciálnej energie najnižšieho excitovaného stavu. Následne sa prechod skončí a molekula začne vibrovať energiou odpovedajúcou tomuto pretnutiu. V ponímaní kvantovej mechaniky prechod nastane zo základného stavu do takého vibračného stavu pripadajúcemu k vyššiemu elektronickému stavu, ktorý mu najviac odpovedá. Týmto spôsobom vibračná vlnová funkcia prechádza najmenšou možnou zmenou. [3]



Obrázok 2: zobrazené krivky potenciálnej energie základného stavu  $E_0$  a excitovaného stavu  $E_1$  dvojjatómovej molekuly. Vibračné hladiny sú označené  $v''$  pre základný a  $v'$  pre excitovaný stav. Vertikálne prechody zobrazujúce absorpciu (modrá šípka) a emisiu (zelená šípka) fotónu demonštrujú Franckov–Condonov princíp. [12]

## 1.3. Elektrónová štruktúra molekúl

### 1.3.1. Molekulárne orbitály (MO)

Pred pristúpením k riešeniu bezčasovej Schrödingerovej rovnice je nutné nájsť spôsob, akým bude reprezentovaná vlnová funkcia. Na základe úspešného riešenia tejto rovnice pre atóm vodíka je možné pristúpiť k postupu skladania vlnovej funkcie z funkcií centrovanej do jednotlivých jadier, ktoré odpovedajú vlastným funkciám Hamiltoniánu atómu vodíka. Túto množinu funkcií, spoločne s ich jednotlivými počtami a exponentmi, nazývame bázou. Tieto atomárne funkcie  $\chi_\mu$  sa bežne definujú ako lineárna kombinácia gaussovských funkcií, nakoľko to zabezpečuje ich efektívnu integrabilitu. Taktiež je možné ich sčítat' a aproximovať nimi radiálne orbitály vodíka, ktoré sú tvorené exponenciálami, ako

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu,p} g_p(\xi, r), \quad (6)$$

kde

$$g_p(\xi, r) = c x^n y^m z^l e^{-\xi r^2}. \quad (7)$$

V tomto vzťahu je  $d_{\mu,p}$  pevný koeficient gaussovskej funkcie  $g_p(\xi, r)$  pre atomárny orbitál  $\chi_\mu$ . Orbitálny exponent  $\xi$  parametrizuje „šírku“ danej gaussovskej funkcie, zatiaľ čo exponenty  $n, m, l$  určujú jej tvar. Koeficient  $c$  je normalizačný. Molekulárny orbitál  $\phi_i$  je následne daný ako

$$\phi_i = \sum_{\mu} a_{i\mu} \chi_{\mu}, \quad (8)$$

teda lineárna kombinácia funkcií z bázy, kde  $a_{i\mu}$  sú koeficienty molekulárnych orbitálov. Jednotlivé molekulárne orbitály budú obsahovať príspevky rôznych atómových orbitálov skrz celý molekulárny systém. [2] [3]

Molekulárne orbitály sú teda čisto matematický konštrukt, a okrem orbitálov HOMO (highest occupied molecular orbital) a LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), teda najvyššieho obsadeného MO a najnižšieho neobsadeného MO, nemajú fyzikálny význam. Preto aj existuje mnoho rôznych základných množín funkcií, ktoré však dávajú rovnaké výsledky.

### 1.3.2. Hartreeova–Fockova metóda

Aj s využitím Bornovej–Oppenheimerovej aproximácie sa dá Schrödingerova rovnica vyriešiť presne len pre najjednoduchšie dvojatómové molekuly ( $\text{H}_2^+$ ). Pri zložitejších molekulách je však možné získať približné riešenia za pomoci ďalších aproximácií. Cieľom ostáva nájsť riešenie bezčasovej Schrödingerovej rovnice, ktoré určuje elektrónovú štruktúru atómov a molekúl, a následné určenie povrchu potenciálnej energie. Vo všeobecnosti platí, že aj keď je vlnová funkcia takéhoto systému príliš zložitá na jej priamy výpočet, môže byť aproximovaná za pomoci jednoduchšej vlnovej funkcie, čo umožní numerické riešenie Schrödingerovej rovnice. Základnú metódu navrhol Douglas Hartree a neskôr bolo doplnená Vladimirom Fockom. Táto metóda sa nazýva aj metóda samo-konzistentných polí a ňou získané orbitály sa označujú aj ako Hartreeove–Fockove orbitály. [13] [14]

Aby bola Schrödingerova rovnica riešiteľná, musia byť jej premenné separovateľné. Premennými sú v tomto prípade súradnice jednotlivých elektrónov. V zmysle zachovania dostatočnej presnosti je potrebné nejakým spôsobom zahrnúť aj elektrón-elektrónové interakcie. Lenže práve tie sú funkciou kombinácie polôh jednotlivých elektrónov. Aby sme teda mohli premenné odseparovať spôsobom, ktorý nám zachová informáciu o elektrón-elektrónových interakciách, je nutné Coulombickú odpudivosť elektrónov aproximovať tak, aby závisela len na súradniciach jedného elektrónu. Zavádza sa teda predpoklad, ktorý hovorí, že ktorýkoľvek jeden elektrón sa pohybuje v potenciáli nehybných jadier a časovo priemerovaného poľa zvyšných elektrónov. Tento potenciál je rovnaký pre každý jeden elektrón a je funkciou len jeho polohy. Následne je Schrödingerová rovnica separabilná a je možné ju integrovať. Takýmto spôsobom je spočítaná vlnová funkcia pre každý jeden elektrón. Následne je z vlnových funkcií dopočítaný presnejší potenciál a cyklus sa opakuje až dokým sa

výsledné vlnové funkcie nelíšia dostatočne málo od tých na začiatku cyklu, teda sú tzv. samo-konzistentné. Výpočet začína so skúšobným potenciálom, ktorý sa každou iteráciou približuje k tomu skutočnému. Skúšobný potenciál na popis molekulových orbitálov využitý na začiatku iteračného procesu býva aproximovaný ako lineárna kombinácia funkcií z bázy. [3] [6]

### 1.3.3. Funkcionálna teória hustoty

Na rozdiel od Hartreeovej–Fockovej metódy, ktorého centrum záujmu sa točí okolo elektrónovej vlnovej funkcie, sa využíva aj iný postup, ktorý sa zameriava na elektrónovú hustotu pravdepodobnosti. Táto teória sa nazýva Funkcionálna teória hustoty. Bežne sa označuje skratkou DFT podľa anglického názvu Density functional theory.

Počiatky DFT boli položené v Thomasovej–Fermiho teórii. Tá bola nezávisle od seba navrhnutá Llewellynom Thomasom a Enricom Fermim v 20. rokoch minulého storočia. Thomas a Fermi argumentovali, že pokiaľ poznáme elektrónovú hustotu náboja, nie je nutné zaoberať sa vlnovými funkciami. Táto teória dokázala dostatočne dobre reprezentovať profil elektrónovej hustoty atómov v porovnaní s riešeniami kvantovej mechaniky. Zlyhávala však vo vykreslení jednotlivých orbitálov a taktiež zlyhávala pri vykresľovaní medziatomárných väzieb. Taktiež neumožňovala tvorbu molekúl z jednotlivých atómov. [15] [16] [17]

Myšlienka náhrady výpočtu vlnových funkcií pri skúmaní elektronickej štruktúry bola postupne rozvíjaná a kľúčový posun prišiel v 60. rokoch v podobe dôkazov dvoch matematických teorém od Kohna a Hohenberga. Prvá teoréma hovorí, že pre základný stav molekuly je energia zo Schrödingerovej rovnice jedinečným funkcionálom elektrónovej hustoty. To znamená, že existuje bijektívne zobrazenie medzi vlnovými funkciami základného stavu a jeho elektrónovou hustotou. To značí, že elektrónová hustota základného stavu určuje všetky vlastnosti daného stavu vrátane energie a jeho vlnovej funkcie. Tento dôkaz umožňuje hľadať riešenie Schrödingerovej rovnice v podobe funkcie troch priestorových premenných namiesto vlnovej funkcie  $3N$  premenných. Táto teoréma však len dokazuje existenciu takejto funkcie, nehovorí nič o tom, ako ju nájsť. Druhá teoréma určuje dôležitú vlastnosť daného funkcionálu. Hovorí, že elektrónová hustota, ktorá minimalizuje energiu tohoto funkcionálu, je skutočná elektrónová hustota odpovedajúca plnému riešeniu Schrödingerovej rovnice. Tento funkcionál je možné zapísať v zmysle jednoelektrónových vlnových funkcií  $\psi_i(\vec{r})$ . Funkcie  $\psi_i(\vec{r})$  následne definujú elektrónovú hustotu  $\rho(\vec{r})$  ako

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}). \quad (9)$$

Sčítanie prebieha cez všetky vlnové funkcie, ktoré sú obsadené elektrónmi. Vnútro sumy teda vyjadruje pravdepodobnosť, že elektrón v konkrétnej vlnovej funkcii  $\psi_i(\vec{r})$  má polohu  $\vec{r}$ . Faktor pred sumou je dôsledkom Pauliho vylučovacieho princípu, ktorý hovorí,

že každá vlnová funkcia môže byť obsadená nanajvýš dvoma elektrónmi, a to len za predpokladu, že majú opačný spin. Funkcionál energie potom môže byť zapísaný ako

$$E[\{\psi_i\}] = \frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ion} + E_{XC}[\{\psi_i\}], \quad (10)$$

kde jednotlivé členy udávajú za radom kinetickú energiu elektrónov, Coulombické interakcie medzi elektrónmi a jadrami, medzi párami elektrónov a medzi párami jadier. Posledný člen  $E_{XC}[\{\psi_i\}]$  je výmenný-korelačný funkcionál, v ktorom sú obsiahnuté všetky kvantovo-mechanické efekty, ktoré nie sú zahrnuté v predchádzajúcich členoch. [18] [2] [19]

Kohn a Sham ukázali, že elektrónová hustota môže byť nájdená postupom, ktorý obsahuje set rovníc, z ktorých každá popisuje iba jeden elektrón – tzv. Kohnove–Shamove rovnice

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (11)$$

Riešením týchto rovníc sú jedoelektrónové vlnové funkcie. Rovnice v sebe obsahujú tri potenciály. Potenciál  $V(\vec{r})$  definuje interakcie medzi elektrónom a setom atómových jadier. Potenciál  $V_H(\vec{r})$  sa nazýva Hartreeho potenciál a je definovaný ako

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (12)$$

a popisuje Coulombické odpudzovanie medzi daným elektrónom a celkovou elektrónovou hustotou danou všetkými elektrónmi systému. V tomto člene je zahrnutý aj príspevok interakcie elektrónu samého so sebou, keďže aj ten je zahrnutý v celkovej hustote. Táto interakcia nemá fyzikálne opodstatnenie. Jej korekcia je zahrnutá v treťom potenciáli  $V_{XC}(\vec{r})$ , ktorý obsahuje výmenné a korelačné príspevky. Ide o funkcionálnu deriváciu výmennej-korelačnej energie  $E_{XC}$ :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (13)$$

Na základe týchto skutočností je možné vytýčiť iteratívny postup na výpočet elektrónovej hustoty. Daný algoritmus sa dá zhrnúť do nasledujúcich krokov:

1. Definovanie počiatocnej – skúšobnej hustoty elektrónov  $\rho_0(\vec{r})$ .
2. Vyriešenie Kohnových–Shamových rovníc vychádzajúcich z počiatocnej hustoty elektrónov  $\rho(\vec{r})$ .
3. Výpočet elektrónovej hustoty definovanej Kohnovými–Shamovými jedoelektrónovými vlnovými funkciami z predchádzajúceho kroku  
 $\rho_{KS}(\vec{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})$ .



4. Porovnanie vypočítanej elektrónovej hustoty  $\rho_{KS}(\vec{r})$  s elektrónovou hustotou využitou pri riešení Kohnových–Shamových rovníc  $\rho_0(\vec{r})$ . Ak sú hustoty rovnaké, tak ide o hľadanú elektrónovú hustotu základnej hladiny. Ak sa tieto hustoty líšia, tak je nutné upraviť počiatočnú hustotu  $\rho_0(\vec{r})$  a proces zopakovať.

V týchto samo-konzistentných rovniciach zohráva dôležitú rolu práve výmenná-korelačná energia  $E_{XC}$ . Pre malé systémy sa dá tento funkcionál určiť presne, ale jeho kalkulácia je výpočetne náročnejšia ako priame riešenie Schrödingerovej rovnice. V praxi sa teda využíva jeho aproximácia a výsledok je len tak presný, ako je samotná aproximácia. [18] [20] [21]

#### 1.3.3.1. Hybridné funkcionály

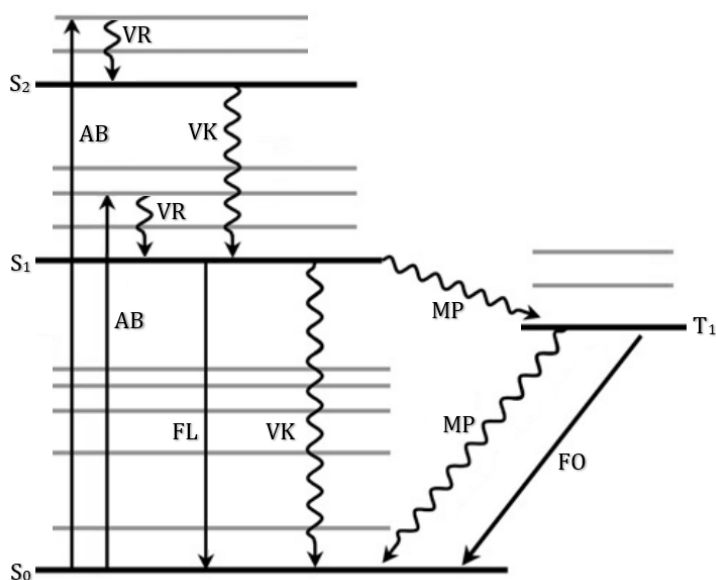
Z textu vyššie je zjavná dôležitosť výmennej korelačnej energie  $E_{XC}$  pre výsledok kalkulácie. V 90. rokoch 20. storočia bolo preukázané A. Beckom, že je možné dôjsť k presnejším výsledkom energie, ak bude funkcionál  $E_{XC}$  obsahovať aj časti z Hartree–Fockovej výmennej energie – konkrétne člen reprezentujúci fyzikálnu veličinu prítomnú ako dôsledok podmienky antisymetrie vlnovej funkcie. Pridanie tohto členu umožnilo DFT metódam dosiahnuť presnosť potrebnú pre výpočty širokej škály kvantovo-chemických problémov. Funkcionály, ktoré spájajú výmennú-korelačnú energiu a Hartree–Fockovu energiu sa nazývajú hybridné funkcionály. Jednou z najčastejšie používaných verzií hybridných funkcionálov je tzv. B3LYP, čo je skratka pre Beck, 3 parameter, Lee–Yang–Parr. [2]

## 2. Fotofyzikálne procesy

Fotofyzikálne procesy sú procesy prostredníctvom ktorých molekuly prechádzajú z jedného energetického stavu do druhého. Týmito procesmi nedochádza k žiadnym štrukturálnym zmenám v molekule, akurát niektoré väzobné dĺžky a väzobné uhly sa môžu pre jednotlivé stavy čiastočne líšiť. [9]

### 2.1. Jablonského diagramy

Na zobrazenie energetických stavov molekúl a prechodov medzi nimi sa používajú tzv. Jablonského diagramy. Vertikálna os udáva energie a do stĺpcov na horizontálnej osi sú zoradené stavy podľa príslušných spinových multiplicít. Molekulárne elektronické stavy sú vyznačené hrubou horizontálnou čiarou a sú usporiadané podľa ich príslušných energií, začínajúc od základného stavu, ktorý je nasledovaný vyššími elektronickými hladinami. Vibračné hladiny sú zobrazené pomocou tenších horizontálnych čiar. Na vyobrazenie jednotlivých procesov sa zvyknú používať dva druhy šípok. Rovné šípky označujú prechody žiarivé a vlnité šípky zas prechody nežiarivé. Žiarivé prechody sú také, ktoré sa spájajú s absorpciou alebo emisiou fotónu. Pri nežiarivých procesoch k absorpcii alebo emisii fotónu nedochádza. [22]



Obrázok 3: typický Jablonského diagram zobrazujúci hladiny systému a prechody medzi nimi.  $S_0$  – singletový základný stav,  $S_1$ ,  $S_2$  – excitované singletové stavy,  $T_1$  – excitovaný tripletový stav, FL – fluorescencia, FO – fosforescencia, AB – absorpcia, VR – vibračná relaxácia, VK – vnútorná konverzia, MP – medzisystémový prechod.

## 2.2. Žiarivé prechody

### 2.2.1. Absorpcia

Z kvantovej mechaniky vyplývajúci kvantový charakter energie elektromagnetického žiarenia znamená, že jeho energia môže byť absorbovaná, alebo emitovaná, len v určitých diskretných hodnotách, ktoré sú celočíselným násobkom najmenšieho kvanta – fotónu. Energia  $e$  fotónu závisí na jeho frekvencii  $\nu$ . Túto závislosť udáva vzťah

$$e = h\nu = h\frac{c}{\lambda}, \quad (14)$$

kde  $h$  je Planckova konštanta ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ),  $c$  je rýchlosť svetla a  $\lambda$  je vlnová dĺžka žiarenia. Absorpcia svetla molekulou spočíva v povýšení elektrónu z orbitálu príslušného k základnému stavu do neobsadeného orbitálu, prevádzajúc molekulu do excitovaného stavu. [23] [10]

#### 2.2.1.1. Lambertov–Beerov zákon

Experimentálne je schopnosť molekuly absorbovať svetlo konkrétnej vlnovej dĺžky popísaná Lambertovým–Beerovým zákonom. Tento zákon je občas označovaný aj ako Beerov–Lambertov–Bouguerov zákon, podľa nemeckého fyzika A. Beera, švajčiarskeho astronóma J. H. Lamberta a francúzskeho astronóma P. Bouguera. Zákon hovorí, že absorpčná schopnosť rozpustenej látky je priamo úmerná svojej koncentrácii v roztoku. Tento vzťah v matematickej podobe nadobúda tvar

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) lc, \quad (15)$$

kde  $A(\lambda)$  je absorbanca,  $\varepsilon(\lambda)$  je molárny absorpčný koeficient závislý na vlnovej dĺžke  $\lambda$ ,  $l$  je dĺžka dráhy lúča v absorbujúcom médiu a  $c$  je koncentrácia absorbujúcej látky v roztoku. Absorbanca je definovaná ako

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = -\log_{10} T(\lambda), \quad (16)$$

kde  $I_{\lambda}^0$  je intenzita svetla vlnovej dĺžky  $\lambda$  na vstupe do absorbujúceho média a  $I_{\lambda}$  je jeho intenzita na výstupe. Veličina  $T(\lambda)$  sa nazýva transmitancia a platí pre ňu vzťah

$$T(\lambda) = \frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda}^0}. \quad (17)$$

Transmitancia je, rovnako ako absorbanca, bezrozmernou veličinou. [23] [24] [25]

Molárny absorpčný koeficient  $\varepsilon(\lambda)$  vyjadruje schopnosť molekuly absorbovať svetlo v danom rozpúšťadle. Pomocou klasickej fyziky je možné nazerať na molekulu absorbujúcu svetlo ako na oscilujúci dipól. To nám umožňuje zaviesť fyzikálnu veličinu,

ktorá sa nazýva sila oscilátorov, ktorá bude mať priamy vzťah k integrálu absorpčného pásu ako

$$f = \frac{mc_0^2}{N_a\pi e^2 n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{4,32 \times 10^{-9}}{n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}, \quad (18)$$

kde  $m$  a  $e$  sú hmotnosť a náboj elektrónu,  $c_0$  je rýchlosť svetla,  $N_a$  je Avogadrova konštanta,  $n$  je index lomu prostredia a  $\bar{\nu}$  je vlnové číslo. Sila oscilátorov  $f$  je teda bezrozmerná veličina a jej hodnoty sú normalizované tak, aby jej maximálna hodnota dosahovala 1.

### 2.2.2. Fluorescencia

Emisia fotónov excitovanou molekulou bez zmeny spinovej multiplicity sa nazýva fluorescencia. Vo väčšine prípadov ide o emisiu z najnižšieho excitovaného singletového stavu  $S_1$ , čo znamená, že jej charakteristiky (s výnimkou polarizácie) nezávisia na vlnovej dĺžke excitujúceho žiarenia. Tento jav popisuje Kashovo pravidlo. To hovorí, že iba najnižší stav každej multiplicity emituje svetlo a každý vyšší sa konvertuje na nižší skôr, než by stihol emitovať svetlo. Aj keď Kashovo pravidlo platí pre väčšinu organických molekúl, existujú určité výnimky, ktoré emitujú z vyšších excitovaných stavov. Dokonca je známych niekoľko procesov, ktoré vedú k emisii z vyšších excitovaných stavov, ako napr. fluorescencia spôsobená termálnou repopuláciou nižších excitovaných stavov (napr.  $S_1$ ), alebo môže nastať aj za pomoci spätnej vnútornej konverzie z nižšieho excitovaného singletového stavu. [26] [10]

Emisia fotónu je proces po časovej škále porovnateľný s jeho absorpciou (približne  $10^{-15}$  s). Excitovaná molekula ostáva v stave  $S_1$  istý čas (od desiatok pikosekúnd po stovky nanosekúnd), než dôjde k emisii fotónu, prípadne k inej forme deexcitácie. Takže po excitácii fluoroforu krátkym pulzom môžeme pozorovať exponenciálne dohasínania fluorescencie s charakteristickým časom dohasínania. Emisia fluorescenčných fotónov je spontánny proces, no za istých okolností môžeme pozorovať aj stimulovanú emisiu (ako napr. vo farbivových laseroch). [10]

### 2.2.3. Fosforescencia

Na rozdiel od fluorescencie, pri žiarivej deexcitácii niektorých molekúl dochádza k zmene multiplicity spinu (najčastejšie ide o deexcitáciu  $T_1 \rightarrow S_0$ ). Takýto proces sa nazýva fosforescencia. Prechod medzi dvoma energetickými stavmi, kde ma každý inú spinovú multiplicitu, je však zakázaný spinovým výberovým pravidlom, ktoré je jedno zo základných výberových pravidiel kvantovej mechaniky. Teoretický model, na základe ktorého bolo toto pravidlo odvodené, však nezahŕňa spin-orbitálne väzby. Ide o interakciu, pri ktorej je spin elektrónu ovplyvnený svojím pohybom v rámci orbitálu. To môže následne viesť k porušeniu výberového pravidla a umožneniu inak zakázaného prechodu. Tento jav najčastejšie pozorujeme v molekulách, ktoré obsahujú ťažké atómy, nakoľko v prítomnosti ťažkých jadier, je väzba medzi orbitálmi a spinom elektrónu

výraznejšia a prechody medzi hladinami líšiacimi sa spinovou multiplicitou sú viac pravdepodobné. Pravdepodobnosť takéhoto prechodu je omnoho nižšia ako pravdepodobnosť povolených prechodov, čo vedie na násobne dlhšiu dobu dohasínania, oproti fluorescencii. Doba dohasínania fosforescencie všeobecne trvá od  $10^{-4} - 10^{-1}$  s. [27] [28]

#### 2.2.4. Oneskorená fluorescencia

Okrem fosforescencie môžeme pozorovať aj iné procesy, pre ktoré je charakteristická dlhšia doba dohasínania. Takáto emisia má spektrálne vlastnosti totožné s fluorescenciou, ale jej doba života je značne predĺžená. Emisia, a teda prechod do základného stavu  $S_0$ , pochádza zo stavu  $S_1$ , čo vysvetľuje spektrálne vlastnosti. Pôvod dlhej doby dohasínania je však ukotvený v medzysystémovom prechode zo stavu  $T_1$ . V takomto prípade hovoríme o tzv. oneskorenej fluorescencii. Rozlišujeme dva základné druhy oneskorenej fluorescencie.

Prvým typom oneskorenej fluorescencie je tzv. oneskorená fluorescencia typu E, ktorá sa taktiež nazýva aj termálne aktivovaná oneskorená fluorescencia (TADF). Tento typ oneskorenej fluorescencie bol prvýkrát opísaný C. A. Parkerom a C. G. Hatchardom v roku 1961 na farbive eozín (odtiaľ pochádza aj jej názov – oneskorená fluorescencia typu E). Pre molekuly, ktoré vykazujú túto fluorescenciu, je príznačný malý rozdiel medzi energiami stavov  $S_1$  a  $T_1$  a zároveň dostatočne dlhá doba života stavu  $T_1$ . Za takýchto podmienok môže dôjsť k spätnému medzysystémovému prechodu do stavu  $S_1$ . Následná emisia bude mať spektrálnu charakteristiku obdobnú fluorescencii, ale zároveň výrazne dlhšiu dobu dohasínania. V posledných rokoch sa TADF ukázala ako veľmi perspektívna metóda na zvýšenie účinnosti v technológiách OLED. [29] [30] [31]

Okrem oneskorenej fluorescencie typu E poznáme aj oneskorenú fluorescenciu typu P. Táto oneskorená fluorescencia bola prvýkrát popísaná v roku 1962, opäť C. A. Parkerom a C. G. Hatchardom, a nesie označenie podľa farbiva pyrénu, v ktorom bola pozorovaná. Tento typ oneskorenej fluorescencie má pôvod v procese triplet-tripletovej anihilácie (TTA). TTA je proces, pri ktorom dôjde k zrážke dvoch molekúl v tripletových stavoch  $T_1$ . Za predpokladu dostatočnej energie obsiahnutej v zrážke bude výsledkom jedna molekula v základnom stave  $S_0$  a druhá v excitovanom stave  $S_1$ , odkiaľ následne dôjde k oneskorenej fluorescencii. Oneskorená fluorescencia typu P vykazuje pre seba charakteristickú kvadratickú závislosť intenzity fluorescencie na intenzite excitujúceho žiarenia. [10] [32]

### 2.3. Nežiarivé prechody

Okrem žiarivých prechodov sa molekula môže z excitovaného stavu dostať do toho základného aj pomocou prechodovo nežiarivých. V takýchto procesoch nedochádza k vyžiareniu fotónu a energia je rozptýlená inou formou, napr. teplom.

### 2.3.1. Vnútoraná konverzia

Vnútoraná konverzia je nežiarivý prechod nastávajúci medzi dvoma elektronickými stavmi rovnakej spinovej multiplicity. Ak je rozdiel energií dvoch hladín, medzi ktorými dochádza k vnútornej konverzii, dostatočne veľký a odpovedá viditeľnému alebo UV žiareniu, tak jeho kinetická konštanta konkuruje fluorescencii. U mnoho molekúl to platí pre prechod  $S_1 \rightarrow S_0$ . Fluorescencia zvyčajne dominuje v molekulách, kde tento rozdiel energií odpovedá UV žiareniu, prípadne modrej farbe viditeľného svetla. Naopak vnútoraná konverzia dominuje pri rozdieloch energií odpovedajúcich červenej farbe viditeľného svetla. [6] [10]

### 2.3.2. Vibračná relaxácia

V molekulách je interná konverzia často nasledovaná vibračnou relaxáciou. Ide o prechod medzi vibračnými hladinami smerom k najnižšej energetickej hladine. [10]

### 2.3.3. Medzisystémový prechod

Medzisystémový prechod je nežiarivý prechod medzi dvoma vibračnými hladinami s porovnateľnou energiou, keď sú tieto vibračné hladiny príslušné k stavom s rozdielnou spinovou multiplicitou. Po tom, čo sa excitovaná molekula prostredníctvom vibračnej relaxácie dostala na najnižšiu vibračnú hladinu elektronického stavu  $S_1$ , môže podstúpiť medzisystémový prechod, ktorý ju privedie na jednu z vyšších vibračných hladín príslušných tripletovému stavu  $T_1$ . Následne sa vibračnou relaxáciou dostane na najnižšiu hladinu tohto elektronického stavu. Tento prechod je však kvôli zmene spinu omnoho pomalší ako vnútoraná konverzia. [6] [10]

Proces	Charakteristická doba
Absorpcia	$10^{-15}$ s
Vibračná relaxácia	$10^{-12} - 10^{-10}$ s
Doba života excitovaného stavu $S_1$	$10^{-10} - 10^{-7}$ s $\rightarrow$ fluorescencia
Medzisystémový prechod	$10^{-10} - 10^{-8}$ s
Vnútoraná konverzia	$10^{-11} - 10^{-9}$ s
Doba života excitovaného stavu $T_1$	$> 10^{-6}$ s $\rightarrow$ fosforescencia

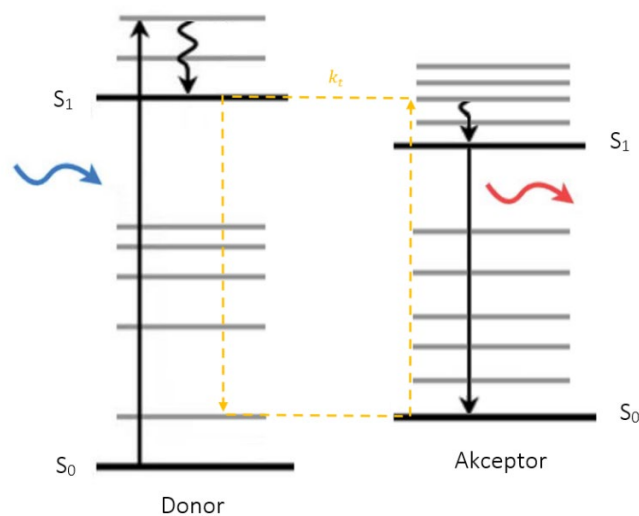
Tabuľka 1: charakteristické časy odpovedajúce jednotlivým žiarivým a nežiarivým procesom. [10]

## 2.4. Nežiarivé prenosy energie

Ako dôsledok interakcie dvoch molekúl, z ktorých je aspoň jedna v excitovanom stave, môže dôjsť k nežiarivému prenosu energie medzi týmito dvoma molekulami. Molekulu odovzdávajúcu energiu nazývame donor, a molekulu, ktorá energiu prijíma, nazývame akceptor. Prenos energie môže byť dôsledkom rôznych interakčných mechanizmov, či už Coulombických interakcií alebo interakcií umožnených medzi-molekulárnym orbitálnym prekryvom. Coulombické interakcie sa skladajú z dipól-dipólovej interakcie, pôsobiacej na väčšie vzdialenosti, a multipolárných interakcií s pôsobením na blízke vzdialenosti. Interakcie umožnené orbitálnym prekryvom, ako napr. záměna elektrónov a nábojová rezonancia, sú taktiež pôsobiace len na krátke vzdialenosti. [10]

### 2.4.1. Försterov rezonančný prenos energie

Försterov rezonančný prenos energie, skrátene FRET (Förster resonance energy transfer), bol prvýkrát popísaný Theodorom Försterom v 40. rokoch 20. storočia a neskôr potvrdený v 70. rokoch Lubertom Stryerom. Ide o prenos energie medzi dvoma fluoroformi – donorom a akceptorom, za pomoci dipól-dipólovej interakcie. Na molekuly môžeme nazerať ako na oscilujúce dipóly, ktoré si dokážu vymieňať energiu v prípade vzájomnej rezonancie. Energia je najskôr absorbovaná donorom a ten je následne excitovaný zo základného stavu do vyššieho elektronického stavu. Za predpokladu, že v blízkosti sa nachádza správna molekula – akceptor, môže dôjsť k nežiarivému prenosu energie. Prenos energie nastáva, pokiaľ sa emisné spektrum donora a absorpčné spektrum akceptoru prekrývajú. To znamená, že určité množstvo vibračných hladín v donore a akceptore má prakticky totožnú energiu. Prechody z takýchto hladín sú vo vzájomnej rezonancii a môže dôjsť k prenosu energie. [33]



Obrázok 4: Jablonského diagram zobrazujúci Försterov rezonančný prenos energie medzi dvoma molekulami.

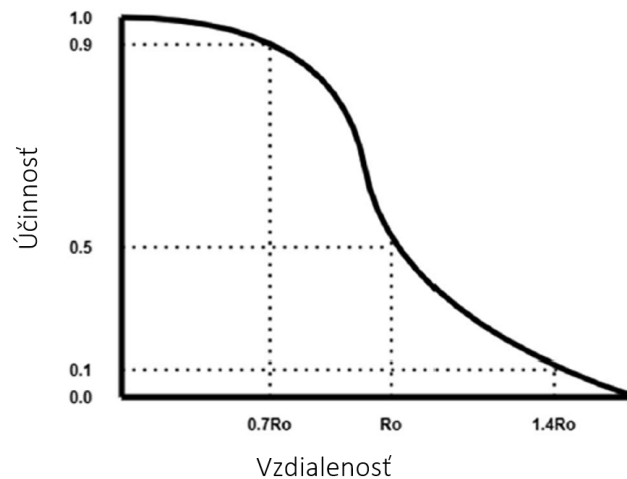
Vzdialenosť medzi donorom a akceptorom môže byť určená z účinnosti prenosu energie, ktorú je možno určiť z pozorovania dohasínania donorovej fluorescencie v prítomnosti molekúl akceptoru. Účinnosť prenosu  $E$  je daná vzťahom

$$E = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}, \quad (19)$$

kde  $F_{DA}$  je fluorescencia vzorky s prítomnosťou akceptoru a  $F_D$  bez neho.  $\tau_{DA}$  a  $\tau_D$  sú obdobne značené doby života fluorescencie. Prenos energie zvykne prebiehať vo vzdialenostiach porovnateľných s rozmermi biologických makromolekúl. Vzdialenosť molekúl, pri ktorej nadobudne prenos energie hodnotu 50% je známy ako Försterova vzdialenosť a platí pre ňu závislosť

$$k_t = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (20)$$

kde  $k_t$  je rýchlosť prenosu energie,  $\tau_D$  je doba dohasínania vzorky bez molekúl akceptoru,  $R_0$  je Försterova vzdialenosť a  $r$  je vzdialenosť medzi donorom a akceptorom. [10] [33]



Obrázok 5: účinnosť FRET ako funkcie vzdialenosti. Účinnosť je rovná 50%, keď je vzdialenosť donoru a akceptoru rovná Försterovej vzdialenosti. [33]

Vzdialenosť  $R_0$ , ktorá sa zvyčajne pohybuje v rozmedzí 1 – 8 nm, môže byť určená zo spektroskopických dát pomocou vzťahu

$$R_0^6 = \frac{9(\ln 10)\kappa^2\phi_D^0}{128\pi^5 N_A n^4} J, \quad (21)$$

kde  $\kappa^2$  je orientačný faktor,  $\phi_D^0$  je fluorescenčný kvantový výťažok v absencii prenosu energie,  $n$  je index lomu média a  $J$  je spektrálny integrál daný vzťahom



$$J = \frac{\int_0^{\infty} F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int_0^{\infty} F_D(\lambda) d\lambda}, \quad (22)$$

kde  $F_D$  je emisné spektrum donoru,  $\lambda$  je vlnová dĺžka a  $\varepsilon_A$  je molárny absorpčný koeficient akceptoru. Orientačný faktor  $\kappa$  je daný vzťahom

$$\kappa = \widehat{\mu}_A \cdot \widehat{\mu}_D - 3(\widehat{\mu}_D \cdot \widehat{R})(\widehat{\mu}_A \cdot \widehat{R}), \quad (23)$$

kde  $\widehat{\mu}_i$  je normalizovaný tranzitný dipólový moment pre daný fluorofor a  $\widehat{R}$  je normalizovaný medzifluoroforový posun. [10] [34]

#### 2.4.2. Dexterov prenos energie

Na rozdiel od Försterovho rezonančného prenosu má Dexterov prenos energie pôvod nie v pôsobení Coulumbických síl, ale umožňuje ho prekryv vlnových funkcií donoru a akceptoru. Tento prekryv je aj nutnou podmienkou Dexterovho prenosu energie. Oproti Försterovmu prenosu nie je jeho rýchlosť nepriamo úmerná 6 mocnine vzdialenosti, ale so zvyšujúcou sa vzdialenosťou slabne exponenciálne. Prenos energie prebieha výmenou elektrónov medzi molekulami alebo časťami molekuly. Nakoľko si tento prenos okrem prekryvu absorpčného spektra akceptoru a emisného spektra donoru vyžaduje aj prekryv ich vlnových funkcií, znamená to, že vzdialenosť medzi nimi musí byť dostatočne malá, zvyčajne do 1 nm. Rýchlosť prenosu energie je potom daná vzťahom

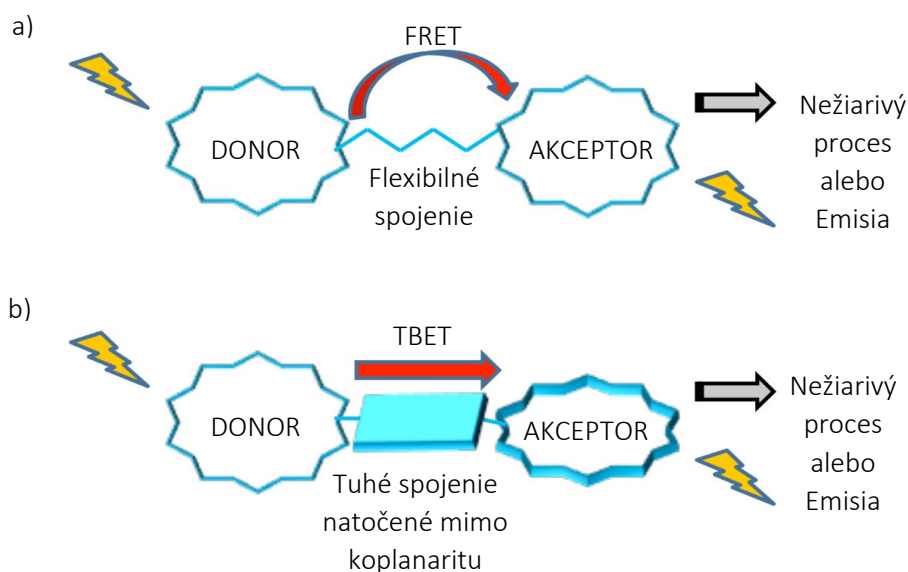
$$k_d = KJ \cdot \exp\left(\frac{-2R_{DA}}{L}\right), \quad (24)$$

kde  $J$  je normalizovaný integrál spektrálneho prekryvu, daný vzťahom (22),  $K$  je experimentálne určovaný koeficient prenosu,  $R_{DA}$  je vzdialenosť medzi donorom a akceptorom a  $L$  je suma Van der Waalsových polomerov donoru a akceptoru. [10] [35]

#### 2.4.3. Prenos cez väzbu (TBET)

Doposiaľ zmienené prenosy elektrónovej excitačnej energie bývajú označené aj ako prenosy cez priestor. Okrem nich však existuje aj tzv. prenos cez väzbu – TBET (Through-bond energy transfer). Tento mechanizmus prenosu energie ešte nie je tak dôsledne objasnený ako napr. Försterov rezonančný prenos energie. V molekule, ktorá je spojením donorovej a akceptorovej časti, môžu tieto procesy, ako prenos cez priestor, tak aj prenos cez väzbu, prebiehať simultánne a prispievať k celkovej rýchlosti prenosu excitačnej energie. Dnes sú už známe niektoré charakteristické črty, ktoré sú spájané práve s prenosom cez väzbu. Rýchlosť takéhoto prenosu je vo všeobecnosti omnoho rýchlejšia ako pri FRET. Doposiaľ nebola zistená systematická korelácia medzi rýchlosťou prenosu a vlastnosťami akceptoru. Zníženie vzdialenosti medzi donorom a akceptorom taktiež neukázalo významné zvýšenie rýchlosti tohto procesu. Na rozdiel od Försterovho prenosu sa nevyžaduje nutnosť prekryvu emisného spektra donoru

a absorpčného spektra akceptoru. Prenos energie najčastejšie prebieha v systémoch, kde sa energia prenáša z donorovej skupiny na akceptorovú skupinu, keď sú tieto skupiny spojené elektronicke konjugovaným neohybným spojením. Toto spojenie je často tvorené fenylokom alebo trojitou väzbou, ktoré sú schopné vytočiť donorovú a akceptorovú skupinu mimo planárnej polohy v rámci molekuly. To je nevyhnutné, aby v rámci molekuly zostali excitované stavy lokalizované na donorovej a akceptorovej časti, aj keď sú kovalentne spojené. [36] [37]



Obrázok 6: rozdiel medzi a) Försterovým rezonančným prenosom energie (FRET) a b) prenosom energie cez väzbu (TBET). [38]

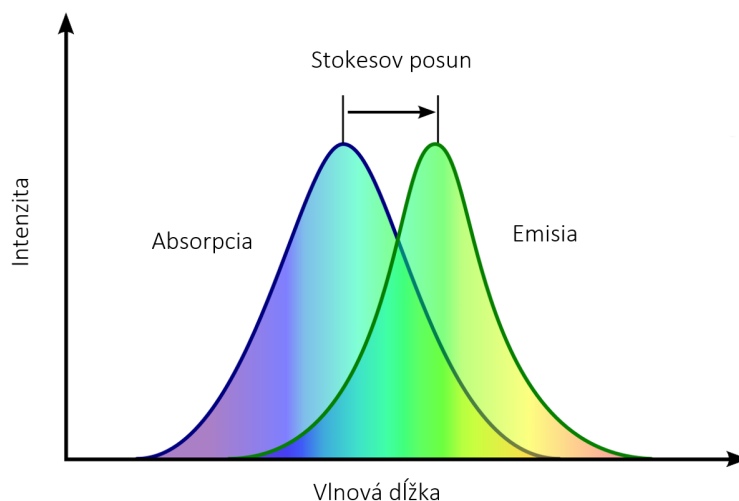
### 3. Charakteristické vlastnosti fluorescence

Fluorescencia vykazuje viacero všeobecných vlastností, podľa ktorých môžeme proces charakterizovať. Medzi základné takéto vlastnosti patria spektrálne charakteristiky – či už ide o spektrum absorpčné, excitačné alebo emisné, ďalej doba dohasínania a kvantový výťažok.

#### 3.1. Spektrálne charakteristiky a Stokesov posun

Azda najzákladnejšou charakteristikou v spektroskopii je emisné spektrum. Emisné spektrum mapuje závislosť intenzity emitovaného žiarenia na vlnovej dĺžke, zatiaľ čo je skúmaná vzorka nasvecovaná svetlom konštantnej vlnovej dĺžky. Pri meraní emisných (alebo excitačných) spektier je nutné brať do úvahy, že odozva optických zariadení (ako sú fotonásobiče a monochromátory) sa mení s energiou, a teda aj vlnovou dĺžkou dopadajúceho svetla. Namerané spektrá je teda nutné upraviť o túto závislosť. [23]

Ďalším dôležitým spektrálnym parametrom je excitačné spektrum. Na získanie tejto závislosti je na výstupe pozorovaná emisia na konštantnej vlnovej dĺžke, zatiaľ čo meníme vlnovú dĺžku excitujúceho žiarenia. Ide teda o závislosť intenzity emisie na vlnovej dĺžke excitačného svetla. [23]



Obrázok 7: Stokesov posun. [39]

Z Jablonského diagramu je možné pozorovať, že energia emitovaného svetla je všeobecne nižšia ako energia absorbovaného svetla. To je dôsledok nežiarivých procesov, cez ktoré je tento rozdiel energií strácaný, medzi absorpciou a emisiou. Táto skutočnosť

bola prvýkrát pozorovaná G. G. Stokesom v roku 1852. Tento posuv v energiách sa následne prejaví vo vlnových dĺžkach a je pozorovaný ako posuv absorpčného spektra voči tomu emisnému. [40]

### 3.2. Kvantový výťažok

Spoločne s dobou života fluorescencie je kvantový výťažok azda najvýznamnejšou vlastnosťou fluoreskujúcich látok. Ide o pomer emitovaných fotónov, k fotónom absorbovaným. Látky s najvyššími kvantovými výťažkami, bližiacimi sa k jednej, ako napríklad rodamíny, ukazujú najjasnejšiu emisiu. Matematicky sa kvantový výťažok  $Q$  definuje ako

$$Q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}, \quad (25)$$

kde  $k_r$  predstavuje kinetickú konštantu žiarivých deexcitačných procesov a  $k_{nr}$  tých nežiarivých. [40]

Vo všeobecnosti platí, že so zvyšujúcou sa teplotou klesá fluorescenčný kvantový výťažok a rovnako aj doba života fluorescencie. Dôvodom toho je, že nežiarivé procesy bývajú často účinnejšie pri vyšších teplotách. Tieto skutočnosti dobre odpovedajú experimentálnym dátam. Napr. pre fosforenciu sú excitované tripletové stavy veľmi ľahko nežiarivo deaktivované zrážkami s molekulami rozpúšťadla, a tak je prudko znížená aj jej účinnosť. V prípade, že sú molekuly v zamrznutom rozpúšťadle, alebo v pevnej matici, sú tieto efekty signifikantne obmedzené a výrazne sa zvýši aj kvantový výťažok. [10]

### 3.3. Doba života

Fluorescenčná emisia je náhodný proces. Nedokážeme povedať, kedy presne daná molekula v excitovanom stave vyžiari fotón. Dokážeme však určiť s celkom vysokou mierou presnosti parametre dohasínania súboru, skladajúceho sa z mnoho excitovaných molekúl. Doba života je potom priemerná doba, ktorú molekula strávi v excitovanom stave. Doba života hladiny, z ktorej dôjde k fluorescencii, sa nazýva doba dohasínania fluorescencie a patrí medzi základné parametre fluoroforov. [23] [40]

Ako už bolo spomenuté, existuje viacero spôsobov, ktorými sa molekula vie dostať z excitovaného stavu späť do toho základného. Každý daný proces je charakterizovaný konkrétnou kinetickou konštantou  $k$ . Vzťah medzi danými konštantami a dobou života  $\tau$  excitovaného stavu je

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}, \quad (26)$$

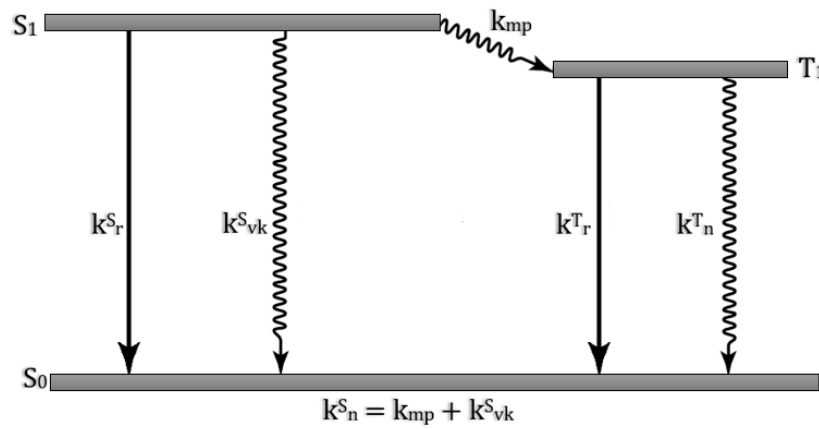
kde  $k_r$  predstavuje kinetickú konštantu žiarivých deexcitačných procesov a  $k_{nr}$  tých nežiarivých. Doba života fluoroforu, bez nežiarivých deexcitačných procesov, sa nazýva vlastná doba života fluoroforu a je daná ako

$$\tau_v = \frac{1}{k_r}. \quad (27)$$

Vlastnú dobu života  $\tau_v$  je možné určiť z absorpčného a emisného spektra. Pre  $k_r$  platí vzťah

$$k_r \cong 2.88 \times 10^9 n^2 \frac{\int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu} / \bar{\nu}^3} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu}, \quad (28)$$

kde  $F(\bar{\nu})$  je emisné spektrum ako funkcia vlnového čísla  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $\varepsilon(\bar{\nu})$  je absorpčné spektrum a  $n$  je index lomu prostredia. Aj napriek tomu, že v mnoho prípadoch tento vzťah funguje dostatočne dobre (napr. pre roztoky polynukleárných aromatických uhlíkov), existuje niekoľko dôvodov, prečo v niektorých prípadoch môže zlyhať. Vzťah (28) neberie v úvahu interakcie fluoroforu s rozpúšťadlom, alebo zmeny indexu lomu medzi absorpčnou a emisnou vlnovou dĺžkou. [40] [41]



Obrázok 8: kinetické konštanty pre jednotlivé deexcitačné procesy zo stavu  $S_1$ .

$k^S_r$  – žiarivá deexcitácia  $S_1 \rightarrow S_0$  (fluorescencia).

$k^S_{vk}$  – vnútorná konverzia  $S_1 \rightarrow S_0$ .

$k_{mp}$  – medzisystémový prechod  $S_1 \rightarrow T_1$ .

$k^T_r$  – žiarivá deexcitácia  $T_1 \rightarrow S_0$  (fosforescencia).

$k^T_n$  – nežiarivá deaktivácia medzisystémovým prechodom  $T_1 \rightarrow S_0$ .

$k^S_n$  – celková konštantka pre všetky nežiarivé deaktivácie zo stavu  $S_1$ , kde  $k^S_n = k_{mp} + k^S_{vk}$ . [10]

Vlastnú dobu života  $\tau_v$  je možné určiť aj z nameranej doby života  $\tau$  a kvantového výtlačku  $Q$  ako

$$\tau_v = \frac{\tau}{Q}. \quad (29)$$

Vlastná doba života určená podľa vzťahov (27) a (29) sa môže líšiť. Je to dôsledok toho, že mnoho biochemických fluoroforov sa nespráva tak podľa očakávaní, ako sa správajú nesubstituované aromatické zlúčeniny. Toto chovanie má viacero dôvodov, medzi ktoré patrí napr. prítomnosť zhasínačov fluorescence v blízkosti fluoroforov.

### 3.4. Zhasínanie fluorescence

Existuje mnoho procesov, ktoré vedú k zníženiu intenzity fluorescence. Tieto javy sa nazývajú zhasínanie fluorescence. Spomedzi týchto procesov zohrávajú najväčšiu rolu tzv. dynamické a statické zhasínanie fluorescence.

#### 3.4.1. Dynamické zhasínanie fluorescence

Dynamické zhasínanie fluorescence býva často označované aj ako kolízne. Nastáva vtedy, keď sa excitovaný fluorofor dostane do kontaktu (kolízie) s inou molekulou alebo atómom. Tento kontakt môže viesť k nežiarivému prechodu späť do základného stavu. Medzi bežné zhasínače fluorescence patria napr. molekuly  $O_2$ . V tom najjednoduchšom prípade sa dynamické zhasínanie chová podľa tzv. Sternovej–Volmerovej rovnice

$$F_0/F = 1 + K_{SV}[Q], \quad (30)$$

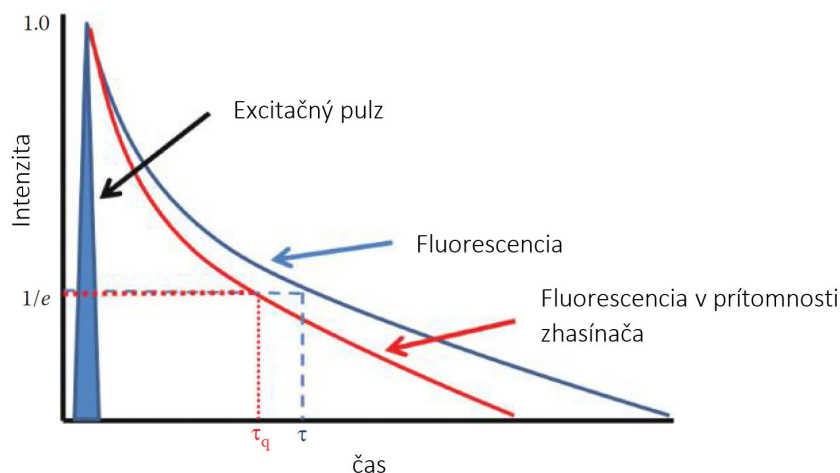
kde  $F_0$  a  $F$  sú intenzity fluorescence namerané bez, resp. s prítomnosťou zhasínača.  $[Q]$  je koncentrácia zhasínača a  $K_{SV}$  je tzv. Sternova–Volmerova zhasínacia konštanta, ktorá je daná vzťahom

$$K_{SV} = k_z \tau_0, \quad (31)$$

kde  $k_z$  je kinetická konštanta zhasínania a  $\tau_0$  je doba života excitovaného stavu bez prítomnosti zhasínača. Z týchto vzťahov taktiež vyplýva, že

$$F_0/F = \tau_0/\tau, \quad (32)$$

kde  $\tau$  je doba života excitovaného stavu v prítomnosti zhasínača. [23] [40]



Obrázok 9: vplyv zhasínača na dohasínanie fluorescence. [23]

### 3.4.2. Statické zhasínanie

Ďalším významným typom zhasínania je tzv. statické zhasínanie. Tento typ zhasínania nastáva, keď fluorofor vytvorí stabilnejší komplex s inou molekulou. Ak má tento komplex nefluorescentný základný stav, tak tento jav nazveme statickým zhasínaním fluoroforu. V tomto prípade má závislosť intenzity fluorescence, ako funkcie koncentrácie zhasínača, tvar podobný ako Sternova–Volmerova rovnica pri dynamickom zhasínaní –

$$F_0/F = 1 + K_a[Q], \quad (33)$$

akurát Sternova–Volmerova zhasínacia konštanta  $K_{SV}$  je nahradená asociačnou konštantou fluoroforu a zhasínača  $K_a$ . [23]

V praxi sa dá rozlíšiť, či vo vzorke dochádza k dynamickému alebo statickému zhasínaniu, meraním dôb života fluorescence. Statické zhasínanie odstráni vo vzorke istú časť fluoroforov. Doba života fluoroforov, ktoré nevytvorili nefluorescenčné komplexy ale zostáva nezmená, teda rovná  $\tau_0$ . Z toho vyplýva, že na rozdiel od dynamického zhasínania, kde  $F_0/F = \tau_0/\tau$ , pri statickom zhasínaní platí, že  $\tau_0/\tau = 1$ . [40]

## 4. Spektroskopické metódy

Metódy fluorescenčnej spektroskopie sa dajú rozdeliť do dvoch základných kategórií – na stacionárnu spektroskopiu a časovo rozlíšenú spektroskopiu. Stacionárna spektroskopía patrí medzi najčastejšie a najrozšírenejšie merania vlastností fluorescenčných látok. Z týchto meraní však nemožno získať informácie o dynamických procesoch prebiehajúcich vo vnútri molekúl. Pre získanie týchto informácií prichádzajú na rad práve metódy časovo rozlíšenej spektroskopie.

### 4.1. Stacionárna spektroskopía

Stacionárna spektroskopía pozostáva z metód, pri ktorých je skúmaná vzorka nepretržite osvetľovaná svetelným zväzkom a zaznamenáva sa intenzita ako funkcia vlnovej dĺžky. Takýmto spôsobom sme schopní zaznamenať absorpčné, excitačné, či emisné spektrá, ktoré poskytujú dôležité informácie o vlastnostiach skúmanej látky.

Pri absorpčnej spektroskopii, ktorá sa tiež označuje ako UV-vis spektroskopía, je vzorka nasvecovaná monochromatickým svetlom premennej vlnovej dĺžky. Svetlo, ktoré vzorkou prejde dopadá na detektor, ktorý zaznamená jeho intenzitu. Z toho je možné určiť absorbanciu pozorovanej vzorky. Absorpčným spektrom je potom závislosť absorbancie látky na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia.

Ďalším významným meraním v rámci stacionárnej spektroskopie je meranie emisných spektier. Pri týchto typoch meraní je vzorka osvecovaná monochromatickým svetlom konštantnej vlnovej dĺžky. Zvyčajne ide o vlnovú dĺžku príslušnú absorpčnému maximu skúmanej vzorky. Následne je zaznamenávaná intenzita fluorescencie, ako funkcia vlnovej dĺžky emitovaného žiarenia. Takto je získané emisné spektrum danej látky.

Okrem absorpčného a emisného spektra býva často predmetom záujmu ešte aj spektrum excitačné. Pri meraní excitačného spektra je vzorka nasvecovaná monochromatickým svetlom o premennej vlnovej dĺžke. Pomocou monochromátoru na výstupe je na detektor prepúšťané, počas celého merania, len monochromatické svetlo konštantnej vlnovej dĺžky, zvyčajne odpovedajúce emisnému maximu skúmanej vzorky. Zaznamenáva sa intenzita fluorescenčnej emisie, ako funkcia vlnovej dĺžky excitujúcej vzorku. Táto závislosť tvorí excitačné spektrum skúmanej látky.

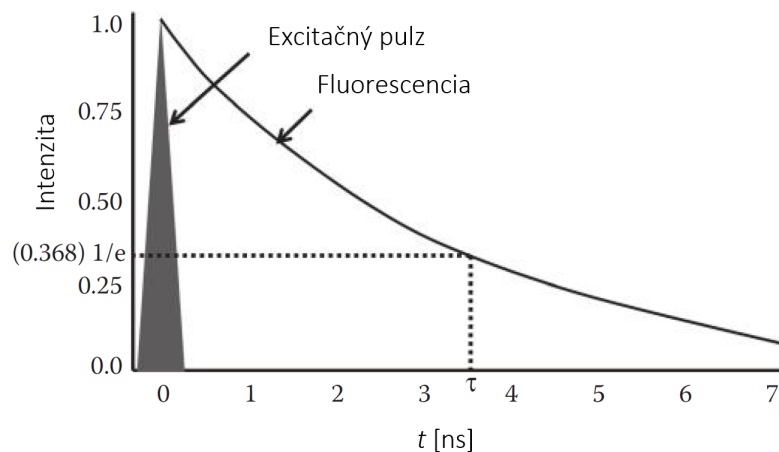
### 4.2. Časovo rozlíšená spektroskopía

Pri metódach stacionárnej spektroskopie je možné si jednotlivé spektrá predstaviť ako integrál intenzity cez časový interval. Takýmto spôsobom však nemožno získať



informácie o dynamike excitovaných stavov, ktorá je pre pochopenie odohrávajúcich sa fotofyzikálnych procesov pomerne dôležitá. V časovo rozlíšenej spektroskopii, získané výsledky nemajú formu integrálu, ale skôr funkcie času.

Merania časovo rozlíšenej spektroskopie je možné zaznamenávať či už v časovej, alebo vo frekvenčnej doméne. Pre merania v časovej doméne je vzorka excitovaná krátkym pulzom svetla. Zdroj svetla musí spĺňať podmienku, že dĺžka pulzu je výrazne kratšia ako doba dohasínania fluorescence. Následne sa zaznamenáva intenzita fluorescence ako funkcia času, a doba života sa určí priamo z krivky zaznamenaného priebehu dohasínania. Meranie vo frekvenčnej doméne nevyužíva krátky pulz, ale intenzita excitačného svetla je sinusoidne modulovaná. Fluorescencia vzorky excitovanej takýmto spôsobom bude mať následne rovnako sinusoidne modulovaný charakter, akurát bude voči krivke excitujúceho žiarenia vykazovať fázový posun. Tento posun je priamy dôsledok doby života excitovaného stavu a z jeho znalosti sme ho následne schopní určiť. [10] [42]



Obrázok 10: zobrazený priebeh dohasínania fluorescence. [23]

Priebeh dohasínania v časovej doméne má špecifický tvar. Po excitácii krátkym pulzom dochádza k exponenciálnemu poklesu intenzity. Časová závislosť intenzity  $I$  je daná ako

$$I(t) = \alpha \cdot e^{\frac{-t}{\tau}}, \quad (34)$$

kde  $t$  je čas,  $\tau$  je konštanta predstavujúca dobu života fluorescence a  $\alpha$  je normalizačná konštanta. V skutočnosti však veľmi často pozorujeme okrem priamej fluorescence aj oneskorenú fluorescenciu, prípadne sa vzorka skladá z rôznych fluoroforov, z ktorých sa každý prejavuje vlastnou dobou dohasínania. To má za následok skutočnosť, že na dostatočne presné popísanie celkového zaznamenaného priebehu už nebude stačiť len

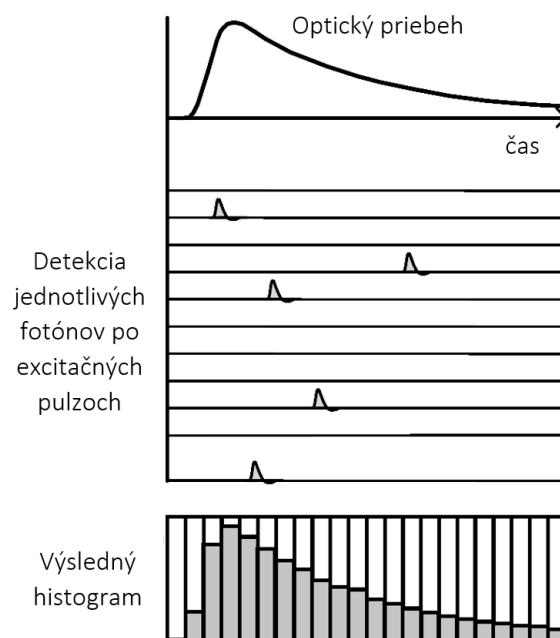
jedna exponenciála, ale bude ich potrebných viac. Priebeh dohasínania teda nadobudne tvar

$$I(t) = \sum_i^N \alpha_i \cdot e^{\frac{-t}{\tau_i}}. \quad (35)$$

Dohasínanie takéhoto charakteru ja omnoho náročnejšie na analýzu, nakoľko jednotlivé parametre sú silne korelované, čo znamená, že zmenu hodnoty jedného parametru môžeme vyvážiť zmenou hodnôt iných parametrov.

#### 4.2.1. TCSPC

Jednou z najrozšírenejších metód časovo rozlíšených meraní doby života fluorescence je tzv. metóda TCSPC (Time-correlated single-photon counting), teda časovo korelované počítanie fotónov. Táto metóda je založená na skutočnosti, že pravdepodobnosť detekcie fotónu v čase  $t$ , po excitácii laserovým pulzom, je priamo úmerná intenzite fluorescence v čase  $t$ . Technika merania je nastavená tak, aby bola pravdepodobnosť detegovania jedného fotónu pri jednej excitácii pulzom omnoho nižšia ako jedna. Typicky je zaznamenaný jeden fotón na každých približne sto excitačných pulzov. Po zaznamenaní fotónu je určená doba medzi excitačným pulzom a detekciou fotónu. Takto zaznamenané časové hodnoty sú následne uložené do histogramu. Po zaznamenaní dostatočného počtu fotónov dostávame pravdepodobnostné rozloženie, ktoré je na základe prvotného predpokladu, priamo úmerné intenzite fluorescence. [43]



Obrázok 11: základný princíp fungovania metódy TCSPC. [44]

## 5. Výpočtová časť

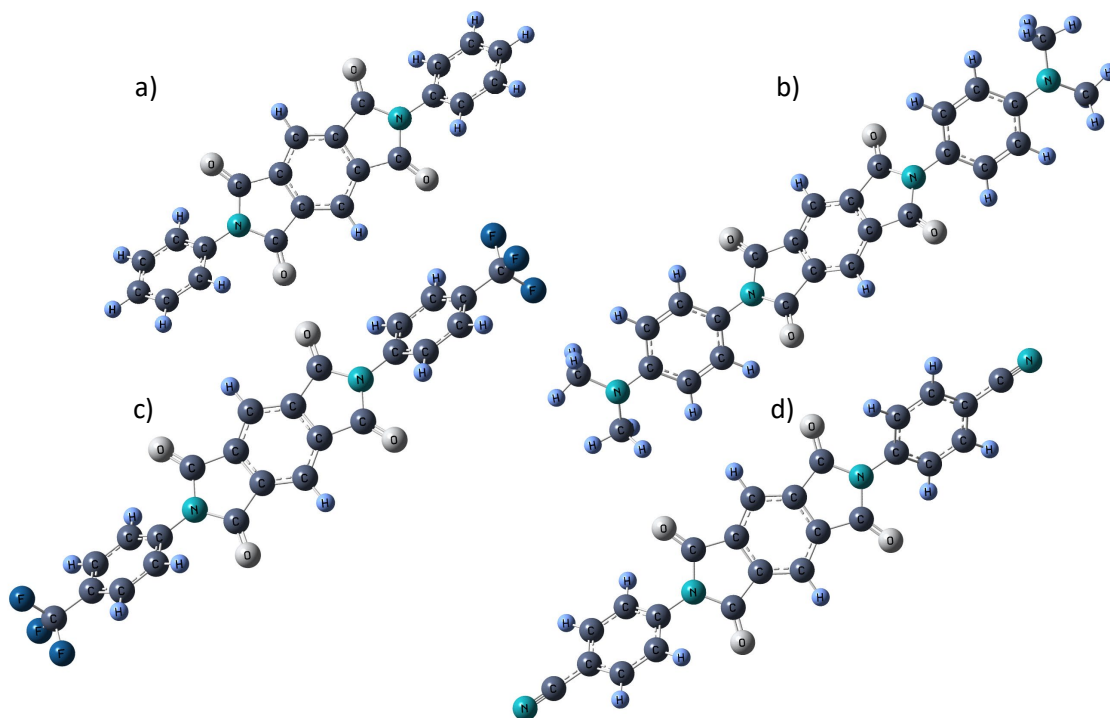
Všetky výpočty zahrnuté v tejto práci boli uskutočnené za pomoci softwareového balíku Gaussian (Gaussian 09 [45], GaussView 6.0 [46]). Pre všetky výpočty boli použité hybridné funkcionály CAM-B3LYP a báza 6-31G ++ g(d,p). Funkcionály CAM-B3LYP boli uprednostnené pred B3LYP funkcionálmi, kvôli ich schopnosti správne popísať aj prechody s prenosom náboja, kde B3LYP funkcionály, najmä v prípadoch, že ide o prenos na väčšie vzdialenosti, často zlyhávajú. [47] [48]

### 5.1. Výber molekúl

Na základe ich odhadovaného potenciálu vykazovať prenos elektrónovej excitačnej energie medzi donorovou a akceptorovou časťou molekuly, boli pre tento účel vybrané molekuly N,N'-bis(aryl) derivátov diimidov kyseliny pyromellitovej, ktoré je pomerne jednoduché pripraviť kondenzáciou dianhydridu kyseliny pyromellitovej s rôznymi aromatickými amínmi. Okrem difenyldiimidu, boli študované molekuly substituované v *para*- polohe benzénových kruhov elektrón-donorovou dimethylamino-skupinou a elektrón-akceptorovými trifluormethyl- a kyano- skupinami. Konkrétne ide o štyri deriváty:

- N,N'-difenyldiimid kyseliny pyromellitovej (DPPDI),
- N,N'-di(4-dimethylaminofenyl)diimid kyseliny pyromellitovej (ADPPDI),
- N,N'-di(4-trifluorofenyl)diimid kyseliny pyromellitovej (FDPPDI),
- N,N'-di(4-kyanofenyl)diimid kyseliny pyromellitovej (CDPPDI).

Vďaka odpudzovaniu medzi neväzobnými elektrónovými párami karbonylových kyslíkov a *ortho*- vodíkmi N-substituentov je možné predpokladať, že roviny aromatických  $\pi$ -systémov budú vzájomne vytočené, a tým pádom budú spĺňať predpoklady pre prípadný výskyt ultrarýchleho prenosu excitačnej energie v podobe TBET.



Obrázok 12: molekuly záujmu: a) DPPDI, b) ADPPDI, c) FDPPDI, d) CDPPDI.

## 5.2. Optimalizácia geometrie molekuly

Spôsob, akým sa celková energia molekulového systému mení so zmenami vo svojej štruktúre, vykresľuje povrch potencionalnej energie. Ide o matematický vzťah medzi molekulovou štruktúrou a jej energiou. Zložitost' povrchu potencionalnej energie rastie s počtom stupňov voľnosti systému, nakoľko od nich závisí dimenzia povrchu. Globálne minimum povrchu potencionalnej energie odpovedá rovnovážnemu stavu molekuly a jeho nájdenie je počiatočným bodom pre ďalšie výpočty. Okrem miním však v rámci povrchu môžu existovať aj sedlové body, ktoré odpovedajú prechodným stavom. [2]

Geometrická optimalizácia molekuly je proces, ktorý sa snaží nájsť stacionárne body na povrchu potencionalnej energie, a tým spôsobom nájsť rovnovážne stavy. V minimách aj sedlových bodoch je gradient energie nulový. Výpočet začne v bode špecifikovanom na začiatku a postupne sa pohybuje po povrchu. V každom bode je určený gradient energie, ktorý určuje smer a veľkosť ďalšieho kroku. Optimalizácia je ukončená akonáhle je set konvergenčných kritérií naplnený, čo znamená, že sily a aj ďalší krok sú dostatočne malé a nájdený bod je skutočne stacionárnym bodom. [2]

Aby sme overili, že optimalizácia bola úspešná, a naozaj bolo nájdené minimum povrchu potenciálnej energie, je nutné uskutočniť tzv. výpočet frekvencií. Samotná optimalizácia geometrie molekuly neberie do úvahy vibrácie molekulového systému a na polohy jadier nazerá staticky. Jadrá molekúl sú však v skutočnosti v neustálom pohybe. V rovnovážnych stavoch molekuly sú tieto vibrácie pravidelné a predvídateľné a majú za následok diskkrétne vibračné energetické stavy. Dôsledkom povahy ich výpočtov sú platné len v stacionárnych bodoch a na základe ich výsledkov, podľa počtu imaginárnych frekvencií, vieme klasifikovať o aký typ stacionárneho bodu ide. V prípade, že sa vo výsledku neobjavujú žiadne imaginárne frekvencie môžeme skonštatovať, že ide o minimum povrchu potenciálnej energie. [2]

Základným predpokladom, ktorý musí byť naplnený, aby mohol prenos elektrónovej excitačnej energie cez väzbu nastať, je natočenie elektrónodonorovej časti voči elektrónakceptorovej časti molekuly. Preto bol dôležitým predmetom záujmu v skúmaných molekulách dihedrálny uhol zvieraný rovinou jadra molekuly, pozostávajúceho z jadra kyseliny pyromellitovej, a rovinami danými jednotlivými funkčnými substituentami. Z optimalizácie geometrie molekúl vzišli hodnoty dihedrálnych uhlov, ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke. Je zjavné, že roviny sú voči sebe natočené mimo planárny tvar a predpoklad je tak splnený.

Molekula	Dihedrálny uhol
DPPDI	47°
ADPPDI	51°
FDPPDI	42°
CDPPDI	41°

Tabuľka 2: prehľad dihedrálnych uhlov medzi rovinou jadra molekuly a rovinami funkčných skupín. Vždy bol do úvahy braný menší z dvoch vedľajších uhlov zvieraných týmito rovinami.

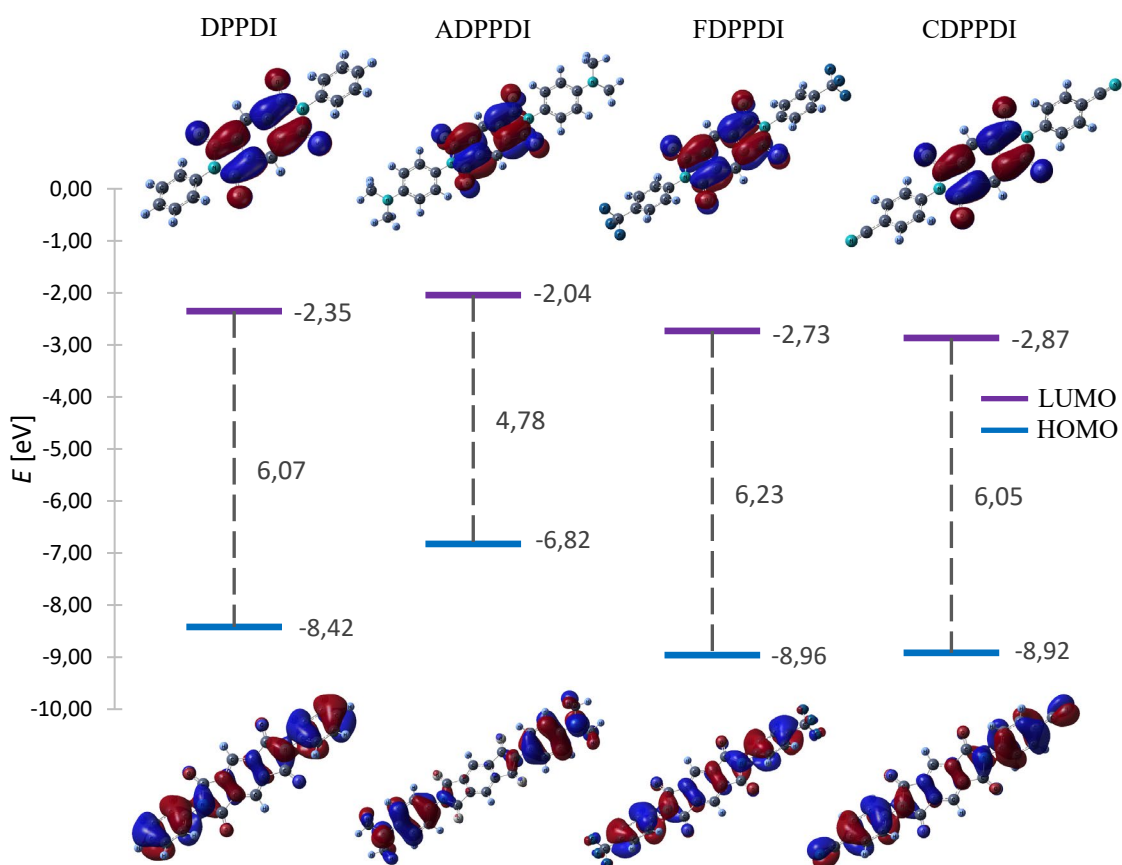
Z tabuľky 2 je zároveň možné pozorovať, že v prítomnosti dodatočnej funkčnej skupiny (oproti molekule DPPDI), ktorá je elektrónovým donorom (prípád ADPPDI) sa dihedrálny uhol zväčšil, kdežto v prípade dodatočnej elektrónakceptorovej funkčnej skupiny (prípád FDPPDI a CDPPDI) sa naopak zmenšil. To je v súlade s predstavou, že zvýšenie, resp. zníženie, elektrónovej hustoty na benzénovom kruhu vedie k zvýšeniu, resp. zníženiu, odpudivosti s voľnými elektrónovými párami karbonylových kyslíkov.

### 5.3. Hraničné orbitály

Užitočné informácie o elektrochemickom správaní molekuly nám môžu poskytnúť aj energetické hladiny príslušné hraničným orbitálom a najmä rozdiel medzi nimi. Vypočítané energie, spoločne s ich rozdielom, sú uvedené v tabuľke 3.

Molekula	LUMO [eV]	HOMO [eV]	Rozdiel [eV]
DPPDI	-2,35	-8,42	6,07
ADPPDI	-2,04	-6,82	4,78
FDPPDI	-2,73	-8,96	6,23
CDPPDI	-2,87	-8,92	6,05

Tabuľka 3: Energetické hladiny príslušné hraničným orbitálom HOMO/LUMO.



Obrázok 13: energetické hladiny jednotlivých molekúl s vyobrazenými hraničnými orbitálmi HOMO/LUMO. Z obrázku je možné vidieť ako sa mení energia týchto hladín s prítomnosťou rôznych funkčných substituentov pre jednotlivé molekuly.

Posuny hodnôt HOMO a LUMO substituovaných derivátov voči hodnotám pre DPPDI sú v zhode s elektrón donorovým, resp. elektrón akceptorovým, charakterom substituentov. Zatiaľ čo LUMO je pre všetky zlúčeniny lokalizovaný na akceptorovej časti molekuly, príslušné HOMO sú delokalizované po celej molekule, s výnimkou ADPPDI, kde je HOMO lokalizovaný na donorových častiach molekuly vrátane imidových dusíkov. Vypočítané rozdiely HOMO a LUMO sú značne vysoké, z čoho je možné usúdiť, že prechody do najnižších excitovaných stavov budú mať komplikovanejší charakter než jednoduchý HOMO  $\rightarrow$  LUMO prechod.

## 5.4. Výpočty excitovaných stavov

Elektronický stav molekuly je definovaný ako konkrétne pravdepodobnostné rozdelenie popisujúce elektróny (taktiež sa nazýva aj hustota elektrónov). Z dôsledkov, ktoré prináša kvantová mechanika, vyplýva, že iba určité pravdepodobnostné rozdelenia (elektronické stavy) môžu existovať. Rôzne elektronické stavy majú rôzne energie a základný stav je stav s najnižšou možnou energiou. Molekula môže z tohto stavu nadobudnúť aj ďalšie stavy – stavy excitované. V našom prípade tak nastane dôsledkom absorpcie fotónu molekulou. Systém krátkodobo ostane v excitovanom stave a následne sa vráti do stavu základného. Tento koncept je ľahké vizualizovať pre jednoduché kvantovo-mechanické systémy, pre ktoré poznáme presné riešenie Schrödingerovej rovnice (napr. atóm vodíka).

Výpočty optimalizácie geometrie molekuly predpokladajú túto molekulu v základnom stave. Keďže ide o najnižšie elektrónové usporiadanie, matematika v pozadí funguje na báze optimalizovania parametrov s cieľom minimalizovania energie. Pre riešenie problémov spojených s vyššími energetickými stavmi je potrebné ich modifikovať. Pre získanie výpočtov pre excitované stavy je nutné prejsť od Funkcionálnej teórie hustoty k tzv. asovo-závislej Funkcionálnej teórii hustoty zn. TDDFT (Time-dependent DFT), ktorá spočíta vytvorené póly, ako reakciu hustoty základného stavu na časovo premenlivé priložené elektrické pole. Tieto póly následne predstavujú excitačné energie. Z takto spočítaných výsledkov je následne možné extrahovať užitočné informácie, ako napr. excitačné energie, či absorpčné spektrá. [2] [49]

Výsledky TDDFT výpočtov nám poskytujú dôležitý náhľad do vlastností molekuly a najmä do jej fotofyzikálneho správania pri prechode do excitovaného stavu. Zaujímali sme sa prednostne o excitované stavy, ktoré odpovedajú luminiscencii vo viditeľnej, prípadne UV časti spektra. Preto bolo pre každú molekulu predmetom výpočtov 8 najnižších excitovaných stavov, ktoré túto časť pokrývali. Niektoré z týchto stavov sú však zakázané alebo veľmi málo pravdepodobné. Bližšie sa malo teda zmysel

zaoberať len tými najpravdepodobnejšími prechodmi pre danú molekulu. V kapitole 5.5 sú zhrnuté výsledky získané týmito výpočtami. Okrem tabuliek dokumentujúcich dané prechody obsahuje kapitola vyobrazenia MO podieľajúcich sa na daných prechodoch. Následne sú graficky zobrazené prirodzené prechodové orbitály a taktiež izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov daným prechodom. Nasledujúce podkapitoly obsahujú komentár k veličinám a termínom, ktoré sú v kapitole 5.5 používané.

#### 5.4.1. Sila oscilátorov

Sila oscilátorov  $f$  je bezrozmerná veličina úmerná sile pozorovaného elektronického prechodu (teda úmerná molárnemu absorpčnému koeficientu meranému spektrometrom). Nulová hodnota tohto parametru znamená, že daný prechod je opticky zakázaný. Na silu oscilátorov  $f$  sa dá nazerať pomocou atomárnych veličín ako

$$f^r = \frac{2\omega}{3} |\langle \psi_{\text{základný}} | \widehat{\mu}_e | \psi_{\text{excitovaný}} \rangle|^2, \quad (36)$$

kde  $\omega$  je excitačná energia prechodu,  $\widehat{\mu}_e$  je operátor dipólového tranzitného momentu pôsobiaci na vlnové funkcie základného a excitovaného stavu. Sily oscilátorov sa využívajú aj ku grafickému znázorneniu UV-Vis spektier danej molekuly, kde sú simulované peaky priamo úmerné k hodnotám síl oscilátorov  $f$  pre dané prechody. [2]

#### 5.4.2. Izoplochy

Na vykreslenie rozdielov v hustote elektrónov pri prechode molekuly zo základného do konkrétneho excitovaného stavu sú v kapitole 5.5 využité izoplochy, teda trojdimenzionálne mapy reprezentujúce body konštantných hodnôt v rámci priestoru. Konkrétne boli využité dva typy izoplôch, ktoré síce zobrazujú rovnakú informáciu ale dvoma odlišnými spôsobmi pre lepšiu interpretáciu danej informácie.

Prvý typ izoplochy zobrazuje rozdiel hustoty elektrónov  $\rho_{\text{excitovaný}} - \rho_{\text{základný}}$  so špecifickou hodnotou hustoty  $\pm 0,0001$ . Tyrkysovo-zelená farba indikuje plochu, kde je rozdiel v hustote elektrónov  $-0,0001$  a svetlo-šedá farba indikuje plochu, kde je rozdiel v hustote elektrónov naopak kladný  $+0,0001$ . To znamená, že hustota elektrónov sa presúva z tyrkysovo-zelenej časti do svetlo-šedej, keď molekula prechádza zo základného stavu do excitovaného stavu.

Druhý typ izoplochy zobrazuje rozdiel hustoty elektrónov  $\rho_{\text{excitovaný}} - \rho_{\text{základný}}$  mapovaný na izoplochu hustoty elektrónov základného stavu. Hodnota hustoty je opäť  $\pm 0,0001$ . Modrá časť plochy zobrazuje pozitívnu zmenu hustoty a červená zápornú.

#### 5.4.3. Prirodzené prechodové orbitály (NTO)

Výsledkom TDDFT kalkulácie je excitačná energia a množina koeficientov (excitačných amplitúd) charakterizujúcich príspevky jednotlivých párov častica – diera, ktoré sú obsiahnuté v danom prechode. Často sa stáva, že neexistuje jedna dominantná



konfigurácia medzi jednotlivými excitačnými amplitúdami, čo značne komplikuje interpretáciu takéhoto výsledku. Nakoľko jednotlivé molekulárne orbitály sú len matematické funkcie, a s výnimkou HOMO a LUMO nemajú hmatateľný fyzikálny význam, je možné pristúpiť k transformácii s cieľom izolovať špecifický prechod do excitovaného stavu do čo najmenšieho množstva párov orbitálov. Za pomoci rozdielnych unitárnych transformácií uplatnených na jednotlivé obsadené a virtuálne orbitály, je možné nájsť maximálnu zhodu medzi časticou a dierou bez zmeny dôležitej a fyzikálne relevantnej veličiny – hustoty elektrónov. Takto novo nadobudnuté orbitály sa nazývajú prirodzené prechodové orbitály a sú často využívané vo výpočtoch kvantovej chémie, nakoľko umožňujú oveľa intuitívnejší pohľad na interpretáciu prechodu molekuly do excitovaného stavu. [2] [50]

## 5.5. Výsledky výpočtov excitovaných stavov

Pomocou TDDFT výpočtov boli počítané vlastnosti vertikálnych prechodov z optimalizovaného základného stavu do ôsmich najnižších excitovaných singletových stavov študovaných molekúl. Podrobnejšie boli študované iba stavy s významnými hodnotami síl oscilátorov, ktoré sa môžu prejaviť v absorpčných spektrách. Na povahu tripletových a temných singletových stavov, ktoré môžu zohrávať rolu v deexcitačných procesoch, zatiaľ nebolo prihliadané. Rovnako nebolo prihliadané ani na solvačné javy.

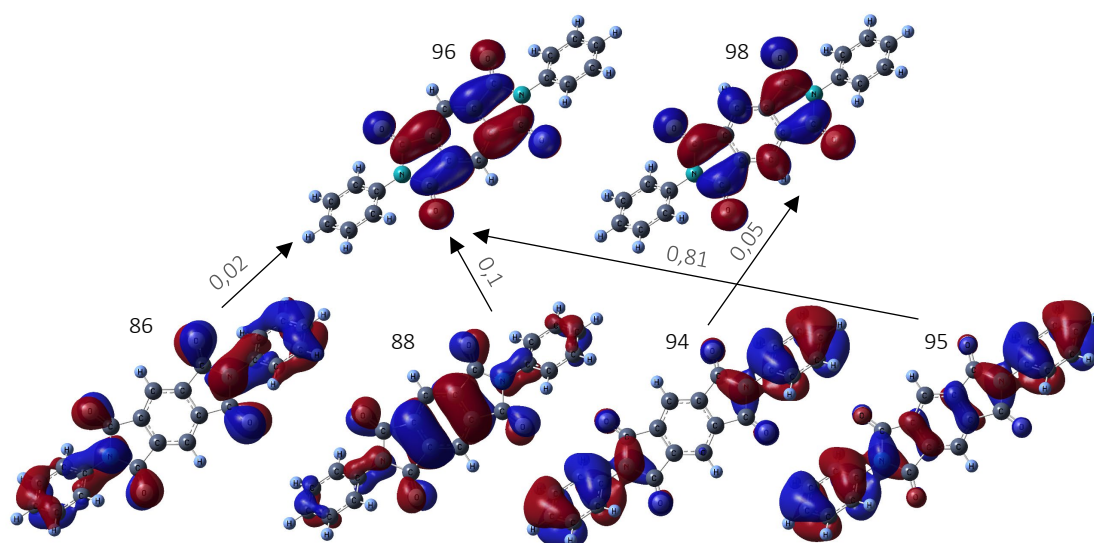
### 5.5.1. DPPDI

Excitovaný stav	$f$ [-]	$E$ [eV]	$\lambda$ [nm]
<b>1</b>	<b>0,0043</b>	<b>3,77</b>	<b>329</b>
2	0,0005	4,03	307
3	0,0000	4,11	302
4	0,0000	4,15	299
5	0,0000	4,44	279
<b>6</b>	<b>0,0012</b>	<b>4,50</b>	<b>276</b>
<b>7</b>	<b>0,0105</b>	<b>4,57</b>	<b>271</b>
8	0,0000	4,88	254

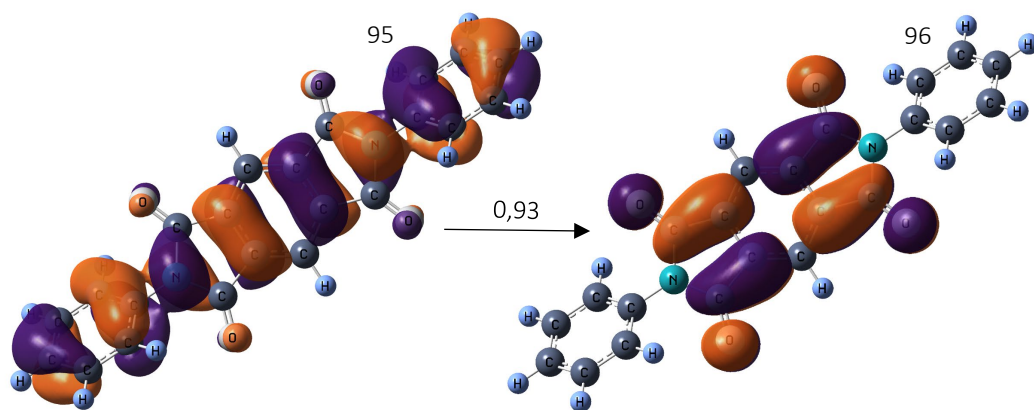
Tabuľka 4: 8 najnižších excitovaných stavov pre DPPDI. Pre každý stav je uvedená sila oscilátorov  $f$ , energia  $E$  rozdielu excitovaného stavu a stavu základného a vlnová dĺžka  $\lambda$  odpovedajúca tejto energii. Zvýraznené stavy boli predmetom ďalšieho skúmania.

Excitovaný stav	Konfigurácia MO	Podiel konfigurácie
1	86 → 96	0,02
	88 → 96	0,10
	94 → 98	0,05
	95 → 96	0,81
6	84 → 96	0,37
	87 → 98	0,11
	91 → 97	0,06
	92 → 96	0,35
	93 → 98	0,04
7	88 → 97	0,15
	89 → 96	0,67
	95 → 97	0,13

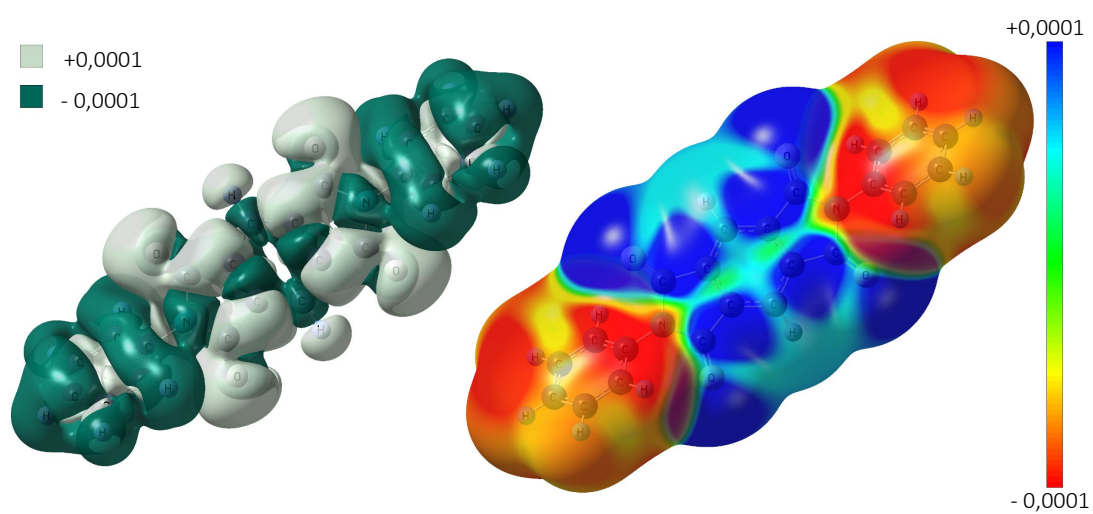
Tabuľka 5: zvolené excitované stavy molekuly DPPDI s najvyššou silou oscilátorov. Pre každý excitovaný stav je zobrazená kombinácia konfigurácií molekulárnych orbitálov (MO), ktoré sa na prechode do daného stavu podieľajú aj s ich podielom. Hraničné orbitály sú HOMO – 95 a LUMO – 96.



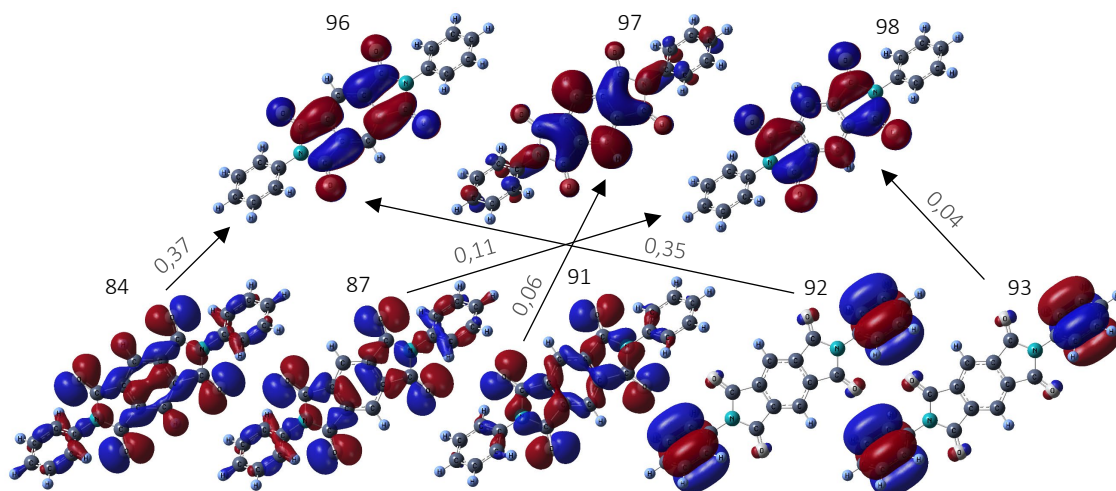
Obrázok 14: konfigurácie kanonických molekulárnych orbitálov podieľajúcich sa na prechode do 1. excitovaného stavu pre DPPDI spoločne s číslami MO a podielmi konfigurácií.



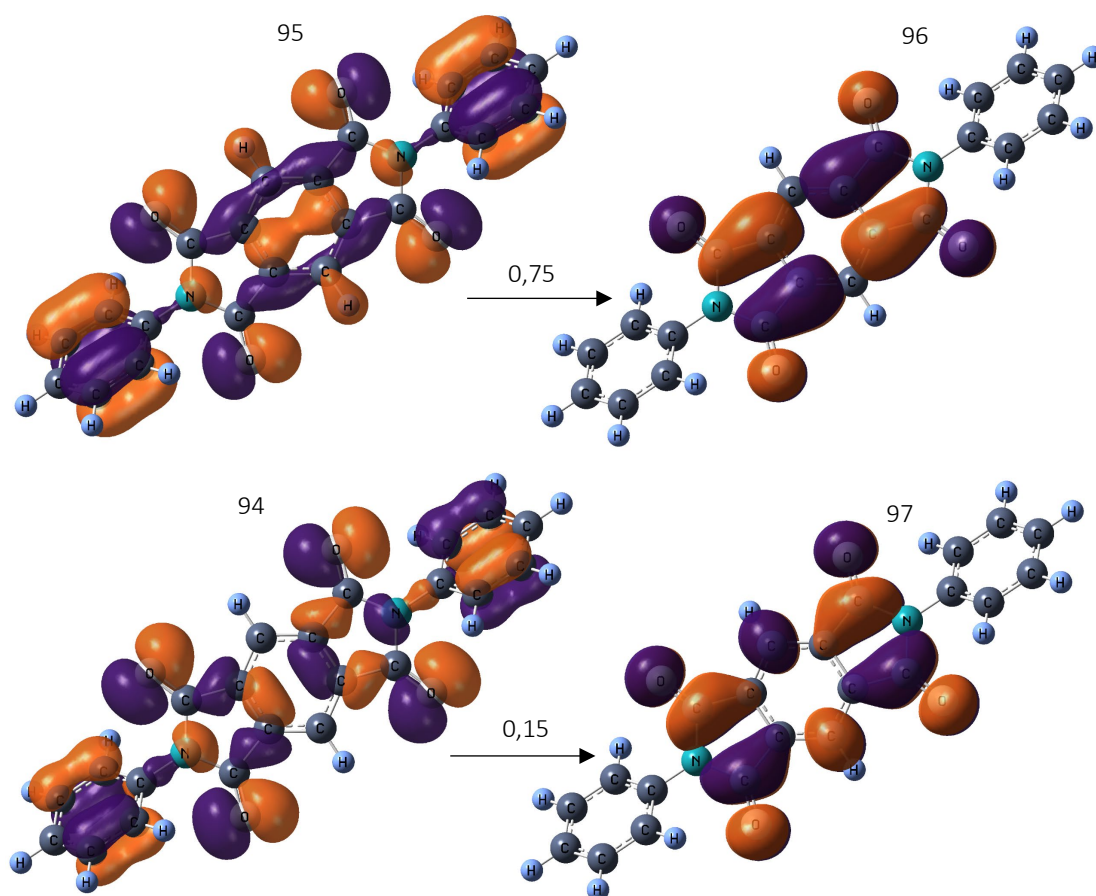
Obrázok 15: NTO pre prechod molekuly DPPDI do 1. excitovaného stavu spoločne s číslami jednotlivých NTO a podielom konfigurácie na danom prechode.



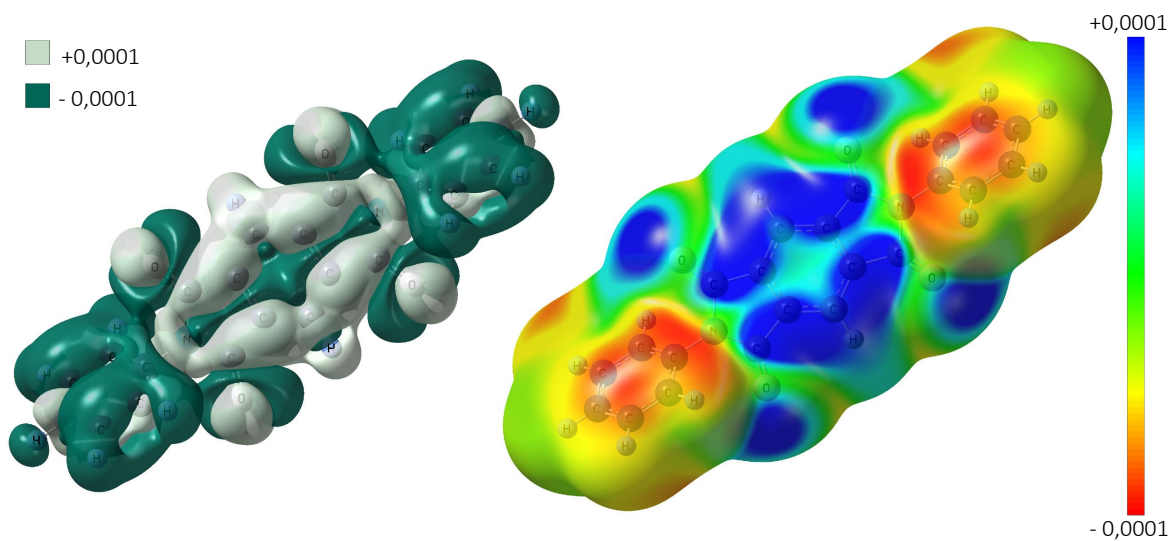
Obrázok 16: izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov pri prechode molekuly DPPDI do 1. excitovaného stavu.



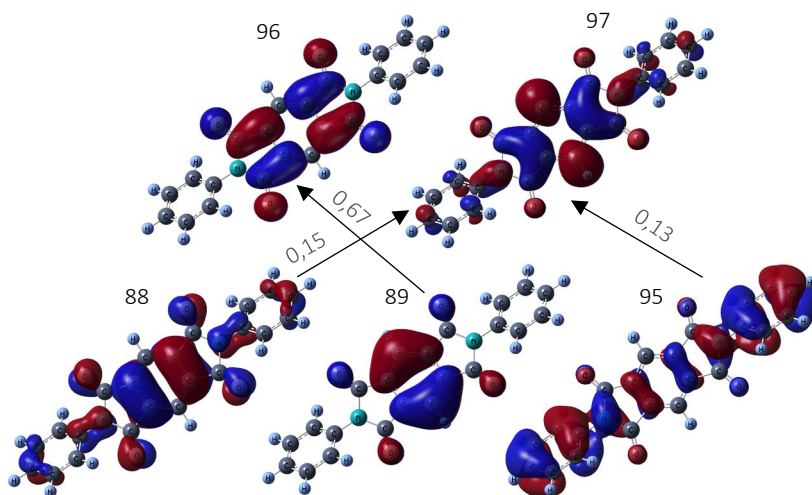
Obrázok 17: konfigurácie kanonických molekulárnych orbitálov podieľajúcich sa na prechode do 6. excitovaného stavu pre DPPDI spoločne s číslami MO a podielmi konfigurácií.



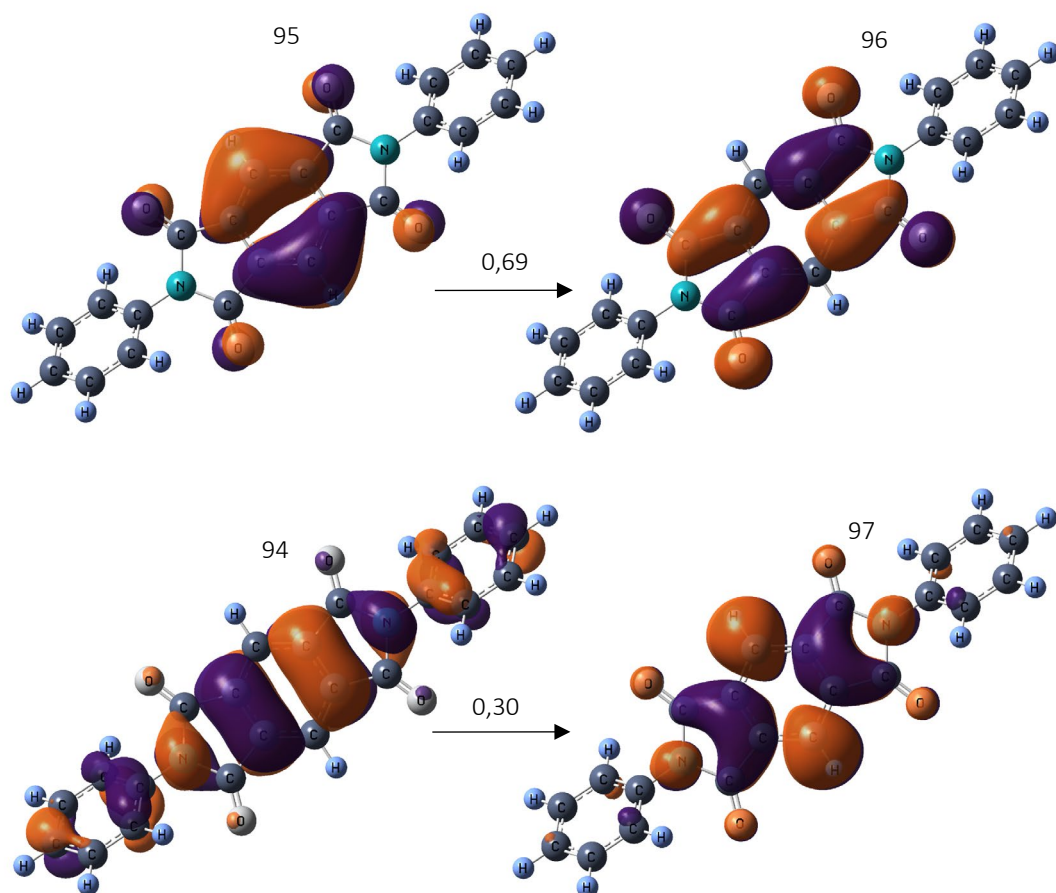
Obrázok 18: NTO pre prechod molekuly DPPDI do 6. excitovaného stavu spoločne s číslami jednotlivých NTO a podielmi konfigurácií na prechode.



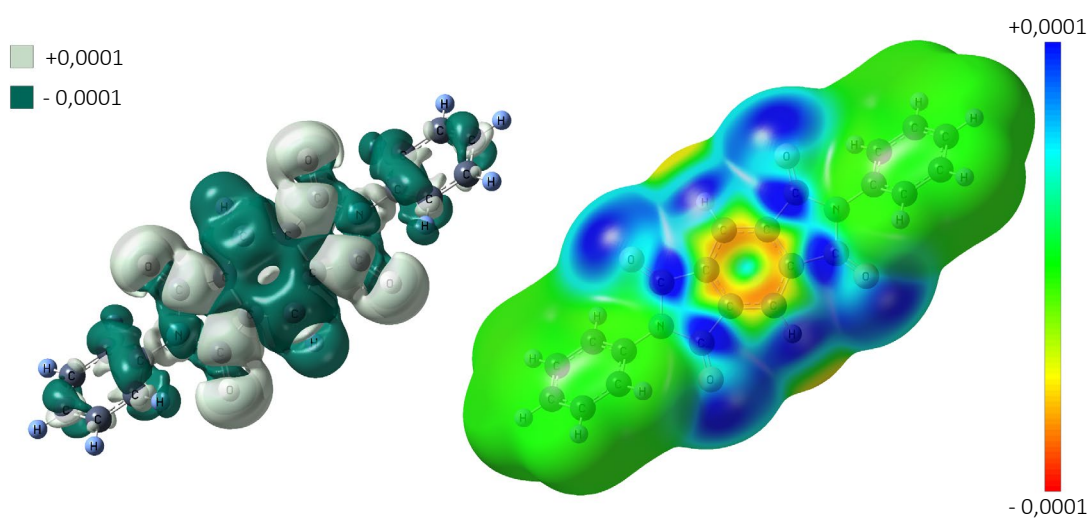
Obrázok 19: izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov pri prechode molekuly DPPDI do 6. excitovaného stavu.



Obrázok 20: konfigurácie kanonických molekulárnych orbitálov podieľajúcich sa na prechode do 7. excitovaného stavu pre DPPDI spoločne s číslami MO a podielmi konfigurácií.



Obrázok 21: NTO pre prechod molekuly DPPDI do 7. excitovaného stavu spoločne s číslami jednotlivých NTO a podielmi konfigurácií na prechode.



Obrázok 22: izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov pri prechode molekuly DPPDI do 7. excitovaného stavu.

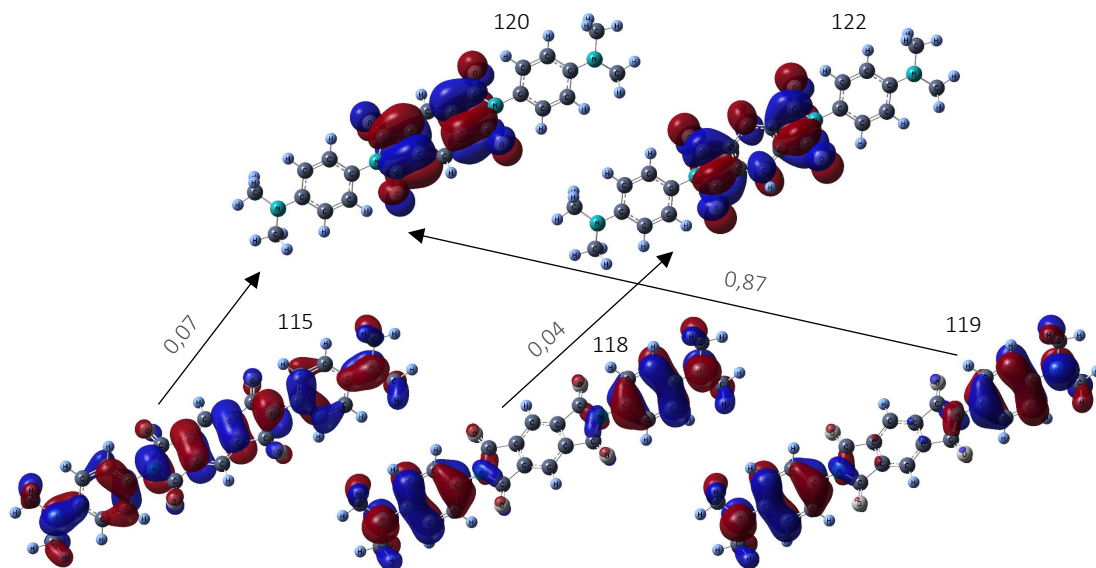
## 5.5.2. ADPPDI

Excitovaný stav	$f$ [-]	$E$ [eV]	$\lambda$ [nm]
<b>1</b>	<b>0,0038</b>	<b>3,07</b>	<b>404</b>
2	0,0000	3,20	387
3	0,0004	4,03	308
4	0,0000	4,14	300
<b>5</b>	<b>0,4979</b>	<b>4,26</b>	<b>291</b>
6	0,0007	4,43	280
7	0,0001	4,47	277
<b>8</b>	<b>0,0034</b>	<b>4,53</b>	<b>274</b>

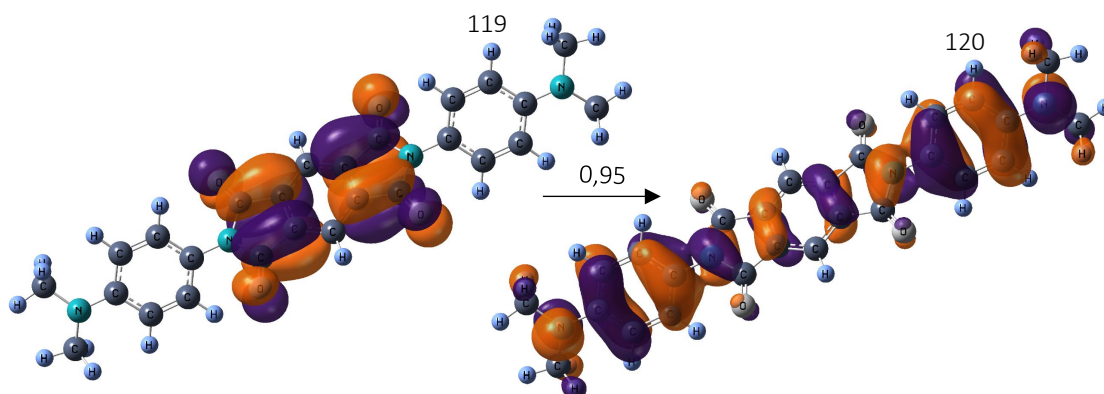
Tabuľka 6: 8 najnižších excitovaných stavov pre ADPPDI. Pre každý stav je uvedená sila oscilátorov  $f$ , energia  $E$  rozdielu excitovaného stavu a stavu základného a vlnová dĺžka  $\lambda$  odpovedajúca tejto energii. Zvýraznené stavy boli predmetom ďalšieho skúmania.

Excitovaný stav	Konfigurácia MO	Podiel konfigurácie
1	115 → 120	0,07
	118 → 122	0,04
	119 → 120	0,87
5	111 → 120	0,05
	115 → 121	0,06
	118 → 132	0,03
	119 → 121	0,82
8	108 → 120	0,43
	109 → 122	0,12
	113 → 121	0,06
	116 → 120	0,26
	117 → 122	0,03

Tabuľka 7: zvolené excitované stavy molekuly ADPPDI s najvyššou silou oscilátorov. Pre každý excitovaný stav je zobrazená kombinácia konfigurácií molekulárnych orbitálov (MO), ktoré sa na prechode do daného stavu podieľajú aj s ich podielom. Hraničné orbitály sú HOMO – 119 a LUMO – 120.

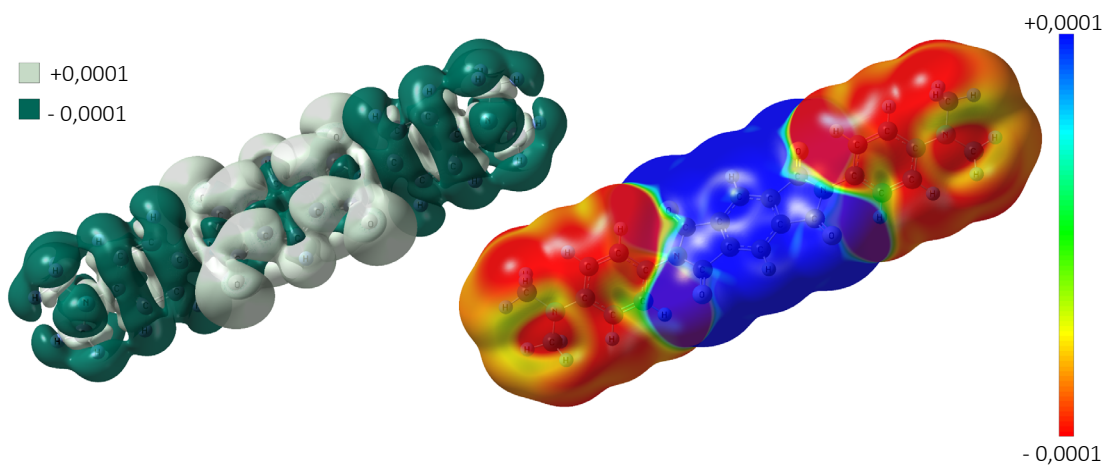


Obrázok 23: konfigurácie kanonických molekulárnych orbitálov podieľajúcich sa na prechode do 1. excitovaného stavu pre ADPPDI spoločne s číslami MO a podielmi konfigurácií.

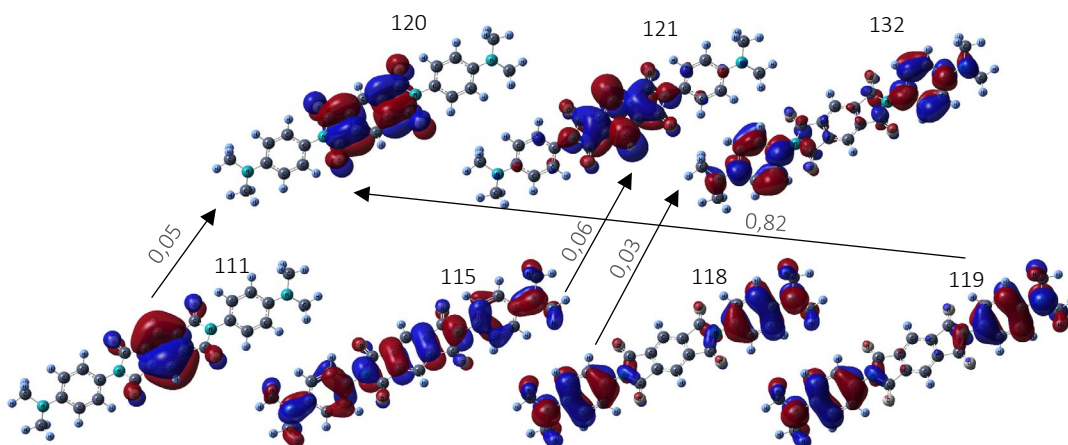


Obrázok 24: NTO pre prechod molekuly ADPPDI do 1. excitovaného stavu spoločne s číslami NTO a podielom konfigurácie na danom prechode.

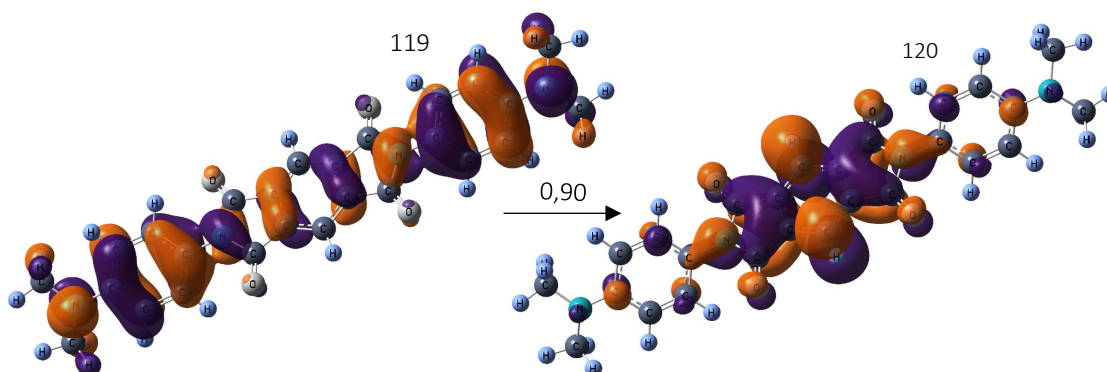




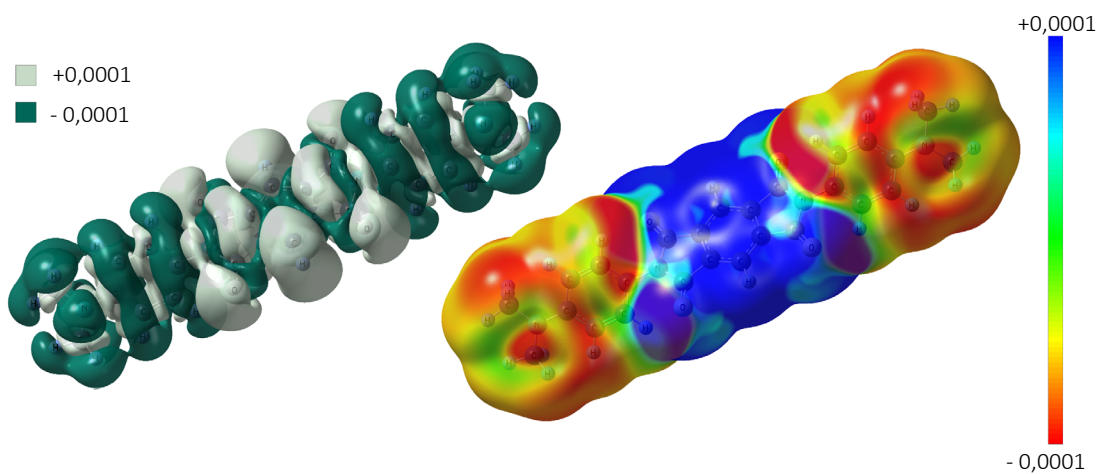
Obrázok 25: izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov pri prechode molekuly ADPPDI do 1. excitovaného stavu.



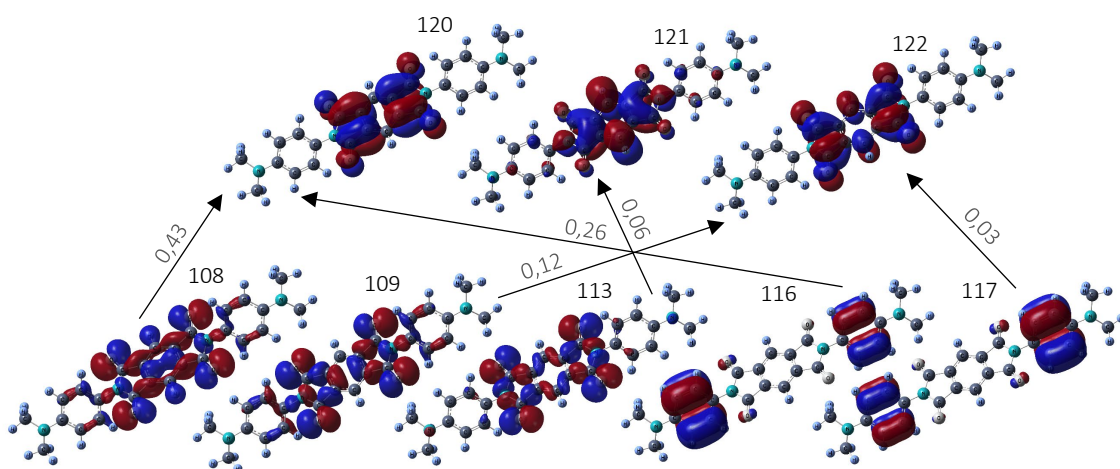
Obrázok 26: konfigurácie kanonických molekulárnych orbitálov podieľajúcich sa na prechode do 5. excitovaného stavu pre ADPPDI spoločne s číslami MO a podielmi konfigurácií.



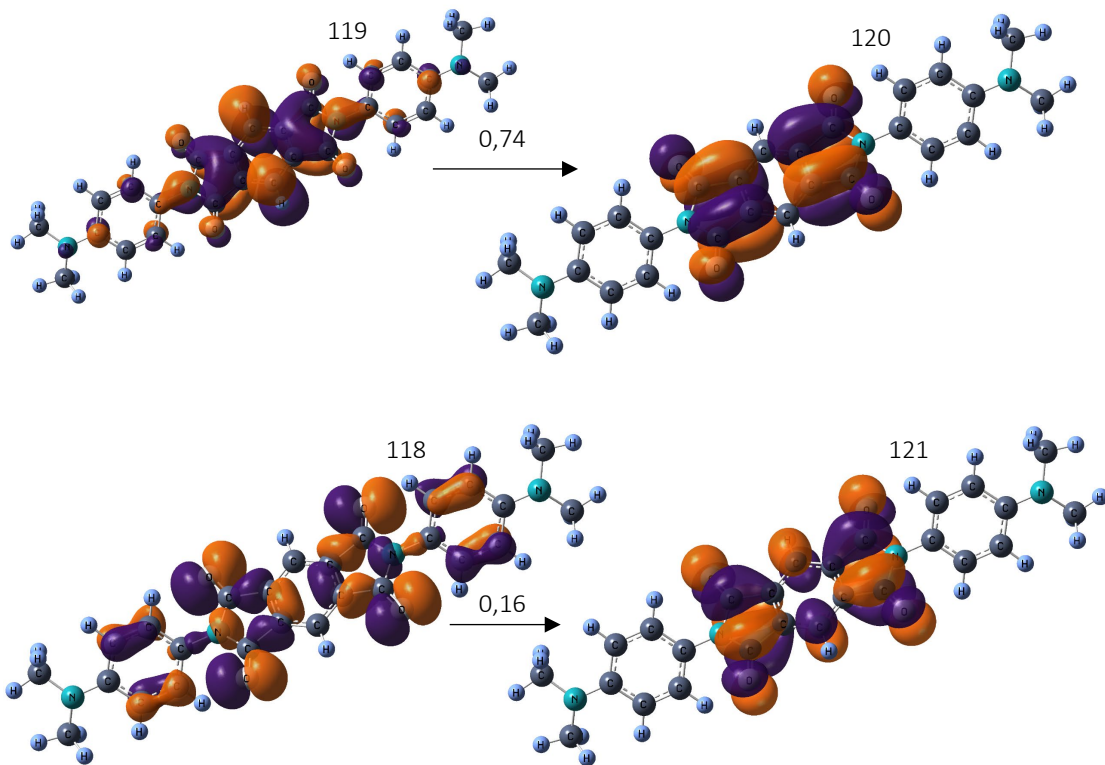
Obrázok 27: NTO pre prechod molekuly ADPPDI do 5. excitovaného stavu spoločne s číslami jednotlivých NTO a podielom konfigurácie na danom prechode.



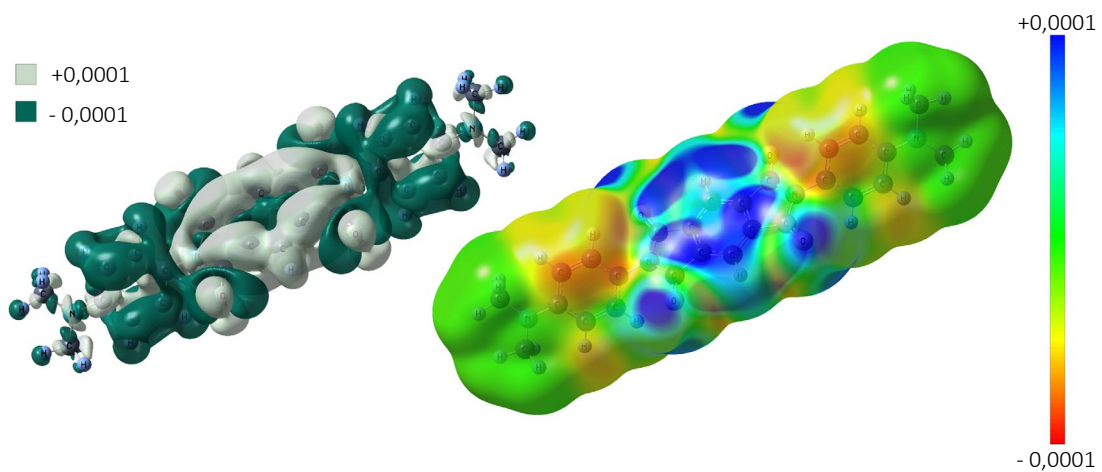
Obrázok 28: izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov pri prechode molekuly ADPPDI do 5. excitovaného stavu.



Obrázok 29: konfigurácie kanonických molekulárnych orbitálov podieľajúcich sa na prechode do 8. excitovaného stavu pre ADPPDI spoločne s číslami MO a podielmi konfigurácií.



Obrázok 30: NTO pre prechod molekuly ADPPDI do 8. excitovaného spoločne s číslami jednotlivých NTO a podielmi konfigurácií na prechode.



Obrázok 31: izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov pri prechode molekuly ADPPDI do 8. excitovaného stavu.

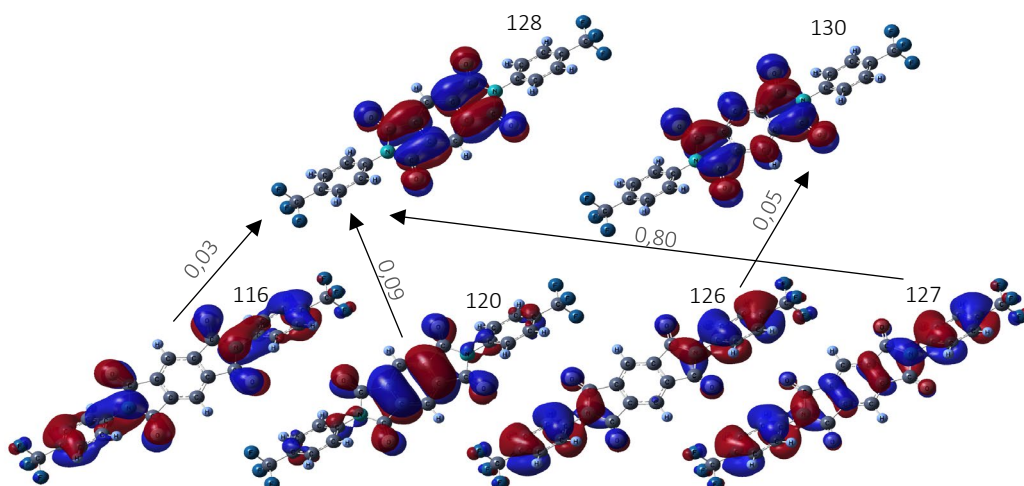
### 5.5.3. FDPPDI

Excitovaný stav	$f$ [-]	$E$ [eV]	$\lambda$ [nm]
<b>1</b>	<b>0,0032</b>	<b>3,86</b>	<b>321</b>
2	0,0005	4,04	307
3	0,0000	4,15	299
4	0,0000	4,26	291
5	0,0000	4,47	277
6	0,0024	4,53	274
<b>7</b>	<b>0,0139</b>	<b>4,57</b>	<b>271</b>
<b>8</b>	<b>0,0344</b>	<b>5,05</b>	<b>246</b>

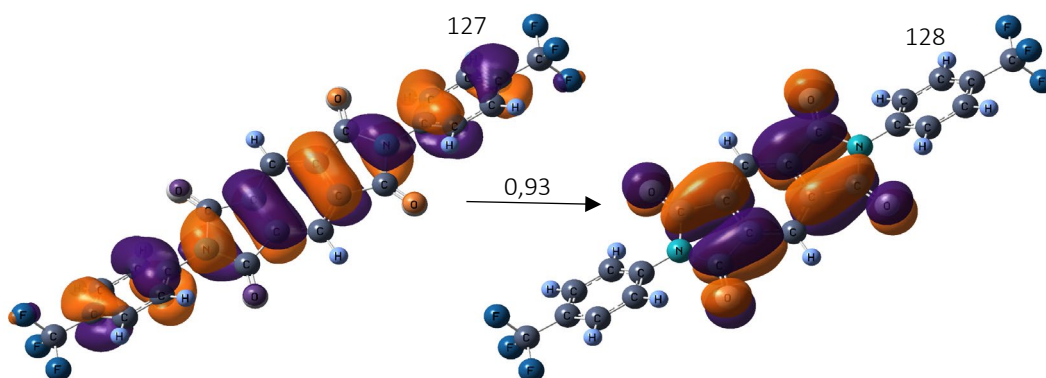
Tabuľka 8: 8 najnižších excitovaných stavov pre FDPPDI. Pre každý stav je uvedená sila oscilátorov  $f$ , energia  $E$  rozdielu excitovaného stavu a stavu základného a vlnová dĺžka  $\lambda$  odpovedajúca tejto energii. Zvýraznené stavy boli predmetom ďalšieho skúmania.

Excitovaný stav	Konfigurácia MO	Podiel konfigurácie
1	116 → 128	0,03
	120 → 128	0,09
	126 → 130	0,05
	127 → 128	0,80
7	118 → 128	0,05
	120 → 129	0,14
	121 → 128	0,64
	127 → 129	0,11
8	118 → 128	0,14
	119 → 130	0,04
	123 → 129	0,04
	124 → 128	0,70
	125 → 130	0,03

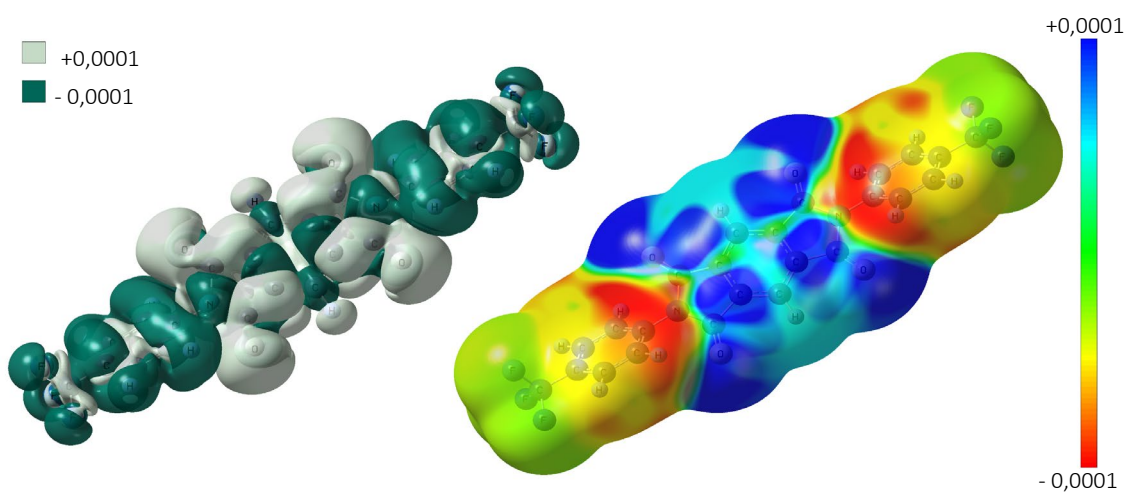
Tabuľka 9: zvolené excitované stavy molekuly FDPPDI s najvyššou silou oscilátorov. Pre každý excitovaný stav je zobrazená kombinácia konfigurácií molekulárnych orbitálov (MO), ktoré sa na prechode do daného stavu podieľajú aj s ich podielom. Hraničné orbitály sú HOMO – 127 a LUMO – 128.



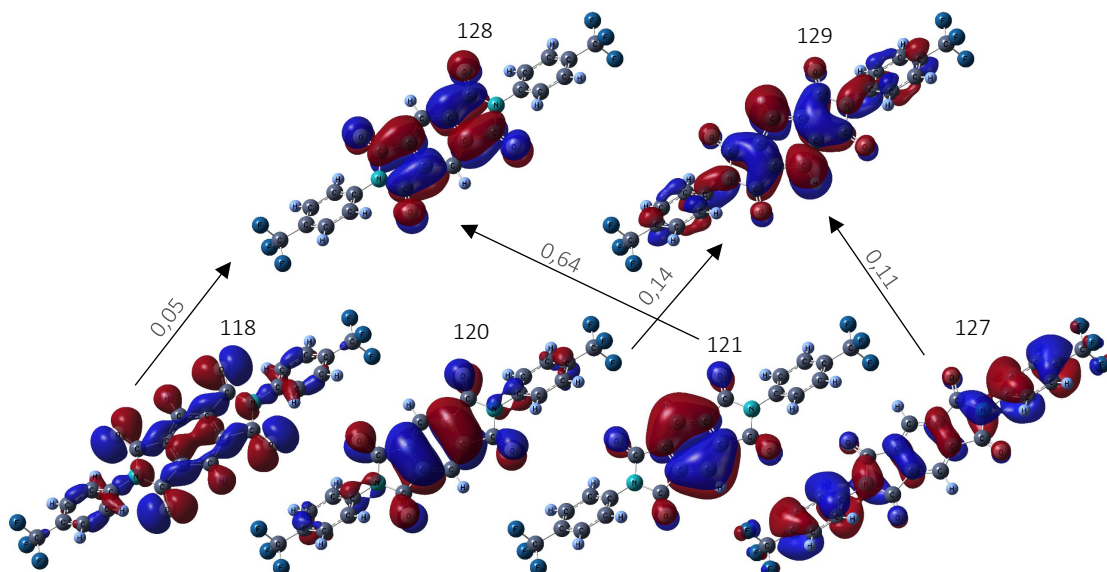
Obrázok 32: konfigurácie kanonických molekulárnych orbitálov podieľajúcich sa na prechode do 1. excitovaného stavu pre FDPPDI spoločne s číslami MO a podielmi konfigurácií.



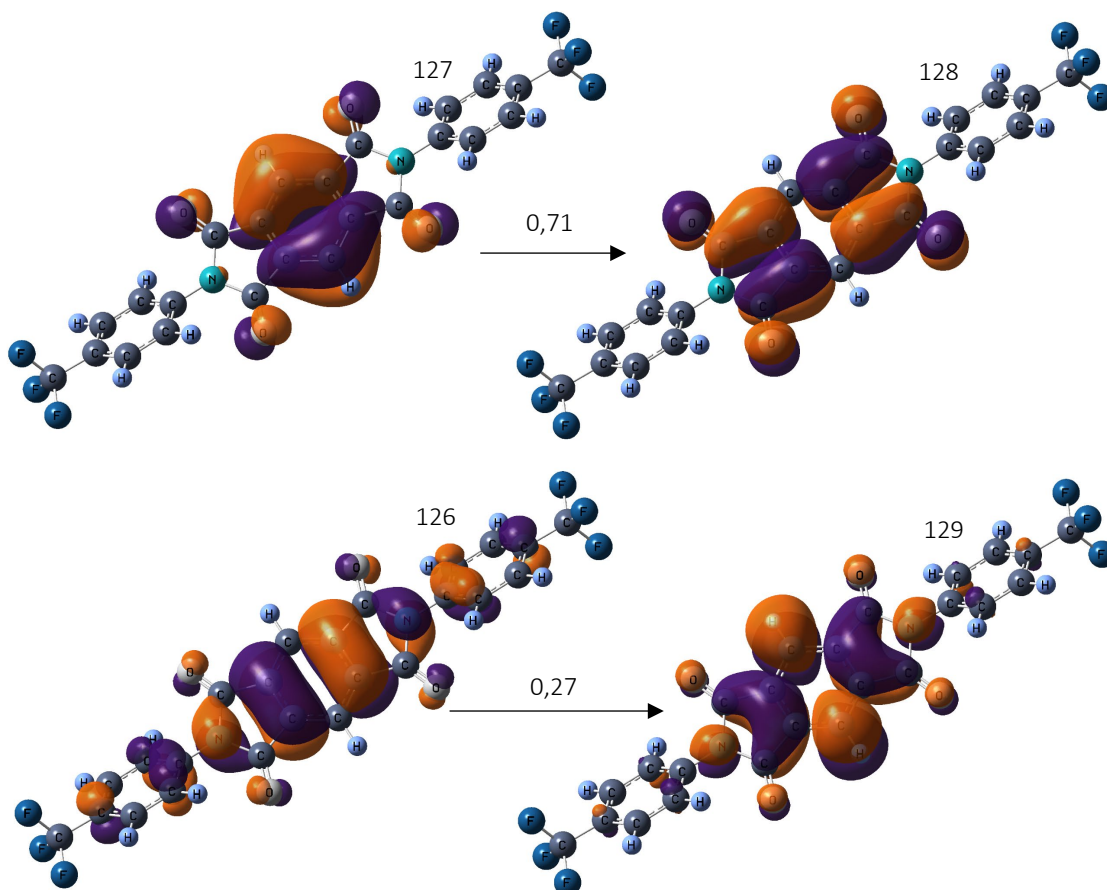
Obrázok 33: NTO pre prechod molekuly FDPPDI do 1. excitovaného stavu spoločne s číslami jednotlivých NTO a podielom konfigurácie na danom prechode.



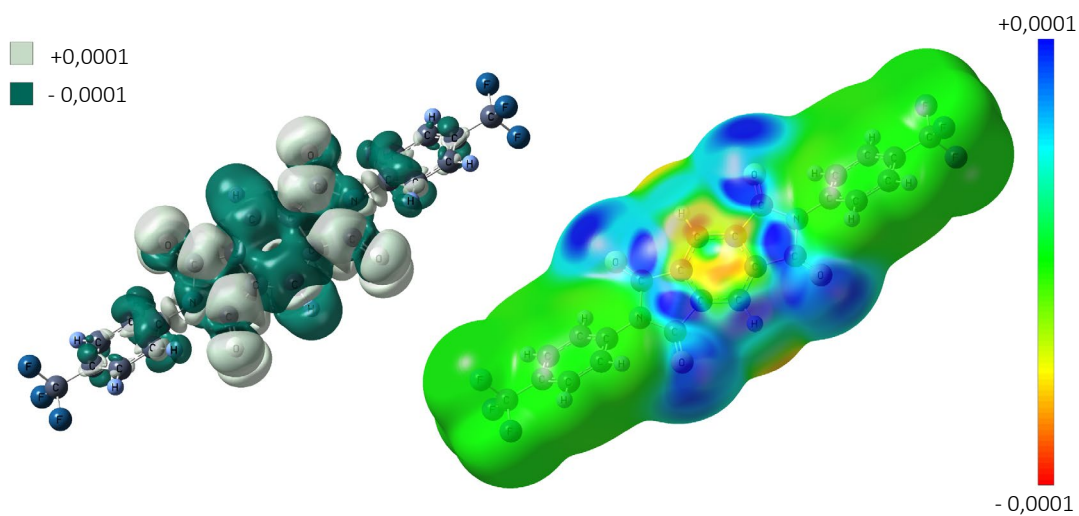
Obrázok 34: izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov pri prechode molekuly FDPPDI do 1. excitovaného stavu.



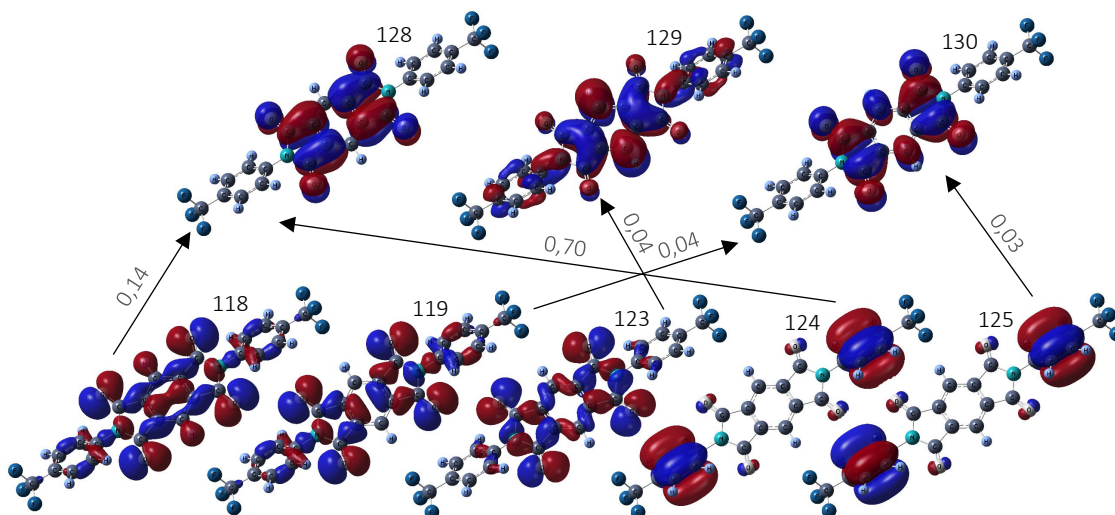
Obrázok 35: konfigurácie kanonických molekulárnych orbitálov podieľajúcich sa na prechode do 7. excitovaného stavu pre FDPPDI spoločne s číslami MO a podielmi konfigurácií.



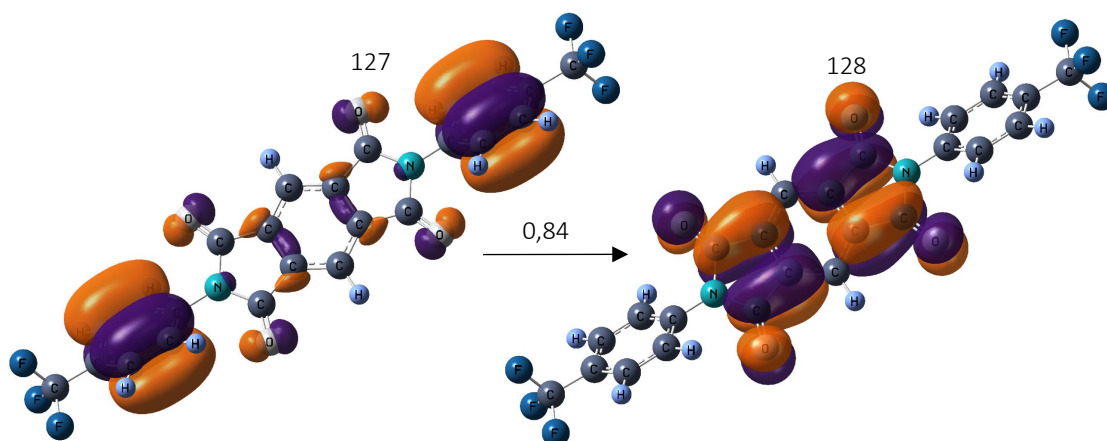
Obrázok 36: NTO pre prechod molekuly FDPPDI do 7. excitovaného spoločne s číslami jednotlivých NTO a podielmi konfigurácií na prechode.



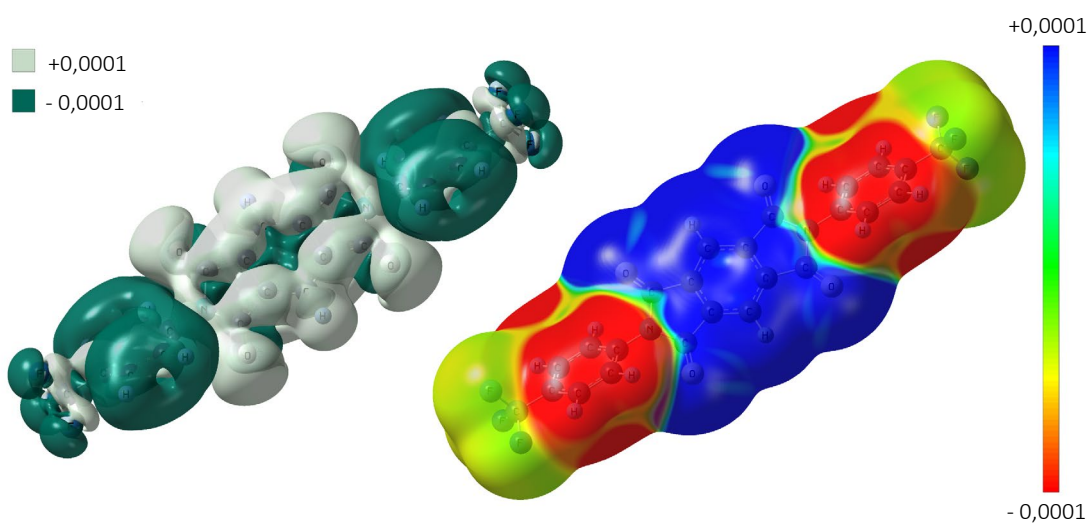
Obrázok 37: izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov pri prechode molekuly FDPPDI do 7. excitovaného stavu.



Obrázok 38: konfigurácie kanonických molekulárnych orbitálov podieľajúcich sa na prechode do 8. excitovaného stavu pre FDPPDI spoločne s číslami MO a podielmi konfigurácií.



Obrázok 39: NTO pre prechod molekuly FDPPDI do 8. excitovaného stavu spoločne s číslami jednotlivých NTO a podielom konfigurácie na danom prechode.



Obrázok 40: izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov pri prechode molekuly FDPPDI do 8. excitovaného stavu.



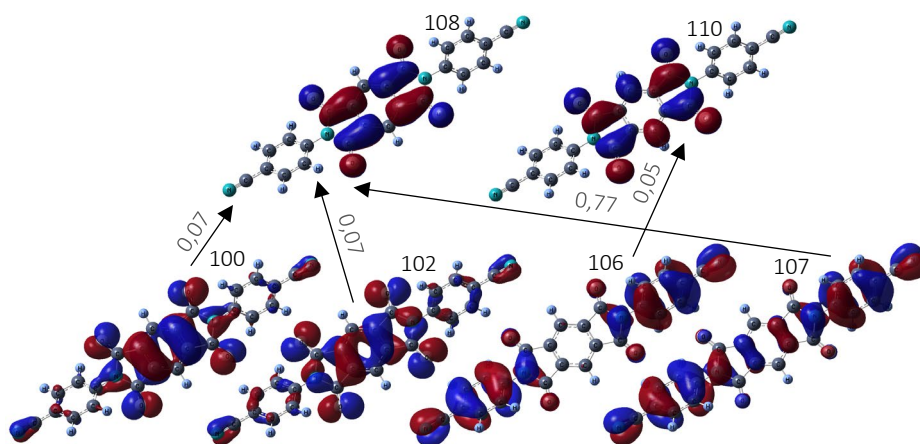
#### 5.5.4. CDPPDI

Excitovaný stav	$f$ [-]	$E$ [eV]	$\lambda$ [nm]
<b>1</b>	<b>0,0032</b>	<b>3,82</b>	<b>325</b>
2	0,0004	4,04	307
3	0,0000	4,15	299
4	0,0004	4,18	297
5	0,0002	4,48	277
6	0,0000	4,54	273
<b>7</b>	<b>0,0023</b>	<b>4,56</b>	<b>272</b>
<b>8</b>	<b>1,9981</b>	<b>4,98</b>	<b>249</b>

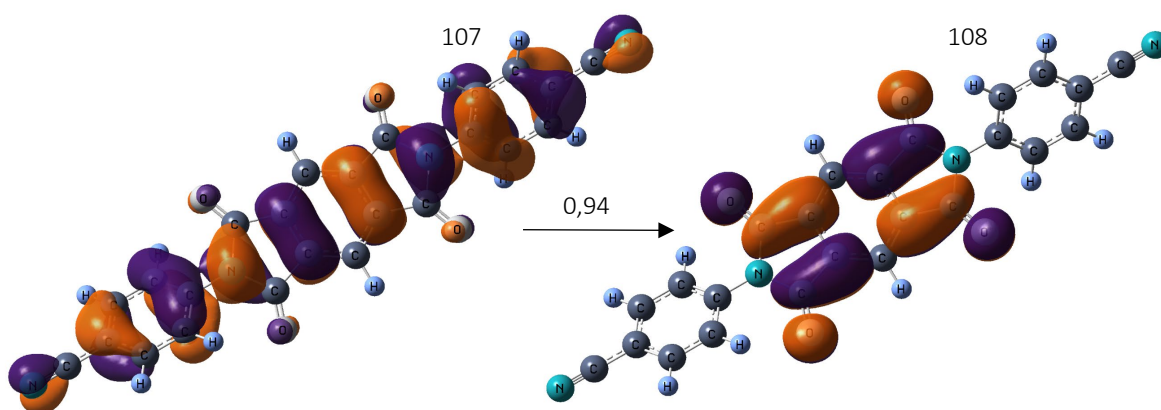
Tabuľka 10: 8 najnižších excitovaných stavov pre CDPPDI. Pre každý stav je uvedená sila oscilátorov  $f$ , energia  $E$  rozdielu excitovaného stavu a stavu základného a vlnová dĺžka  $\lambda$  odpovedajúca tejto energii. Zvýraznené stavy boli predmetom ďalšieho skúmania.

Excitovaný stav	Konfigurácia MO	Podiel konfigurácie
1	100 → 108	0,07
	102 → 108	0,07
	106 → 110	0,05
	107 → 108	0,77
7	100 → 109	0,11
	101 → 108	0,66
	102 → 109	0,04
	107 → 109	0,13
8	101 → 108	0,14
	106 → 111	0,18
	107 → 109	0,57
	107 → 112	0,06

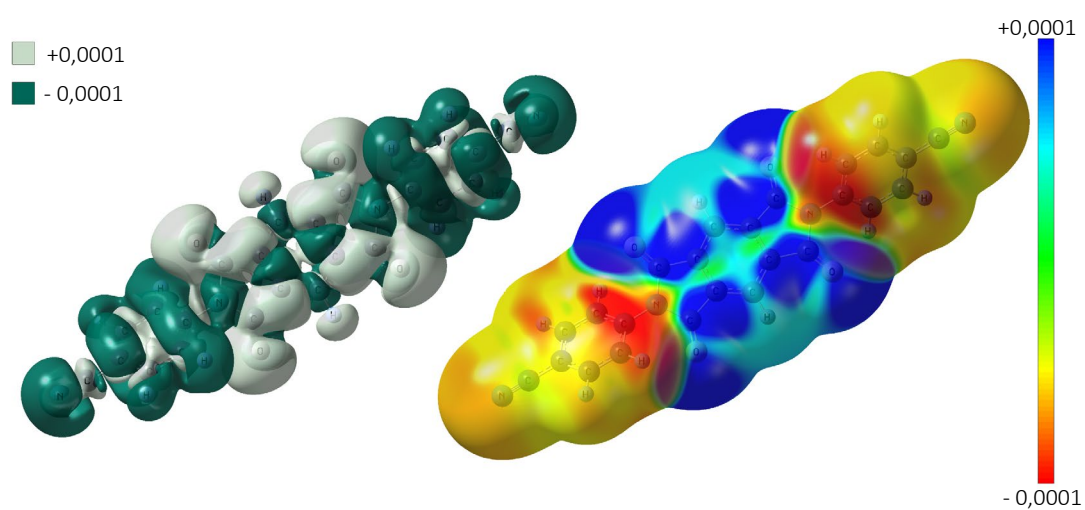
Tabuľka 11: zvolené excitované stavy molekuly CDPPDI s najvyššou silou oscilátorov. Pre každý excitovaný stav je zobrazená kombinácia konfigurácií molekulárnych orbitálov (MO), ktoré sa na prechode do daného stavu podieľajú aj s ich podielom. Hraničné orbitály sú HOMO – 107 a LUMO – 108.



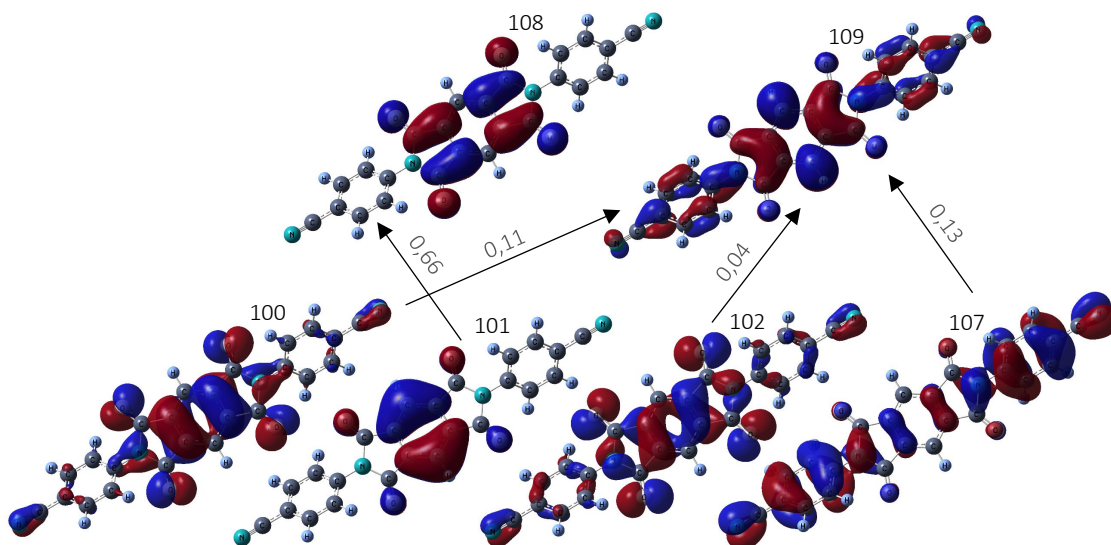
Obrázok 41: konfigurácie kanonických molekulárnych orbitálov podieľajúcich sa na prechode do 1. excitovaného stavu pre CDPPDI spoločne s číslami MO a podielmi konfigurácií.



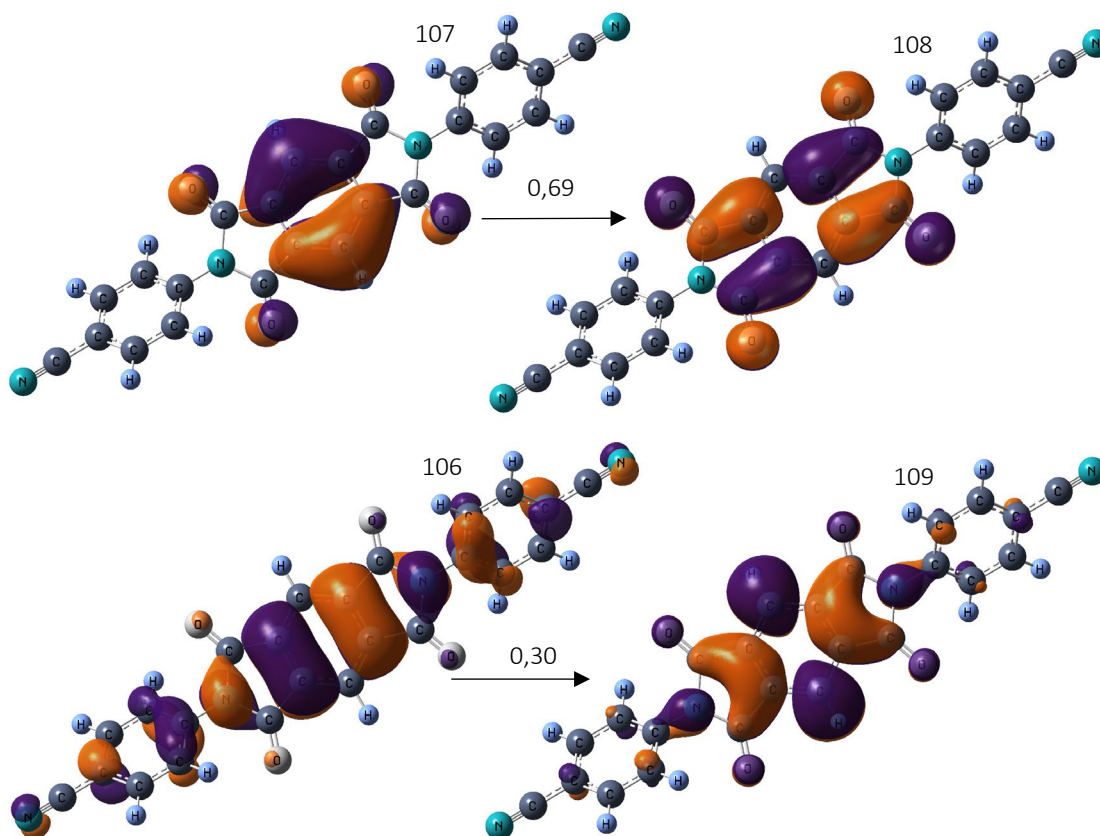
Obrázok 42: NTO pre prechod molekuly CDPPDI do 1. excitovaného stavu spoločne s číslami jednotlivých NTO a podielom konfigurácie na danom prechode.



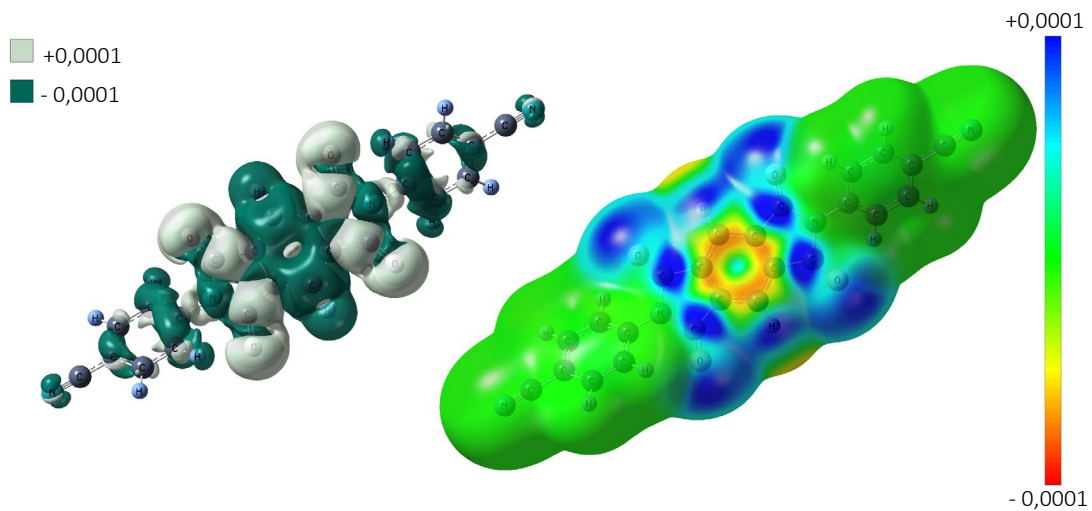
Obrázok 43: izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov pri prechode molekuly CDPPDI do 1. excitovaného stavu.



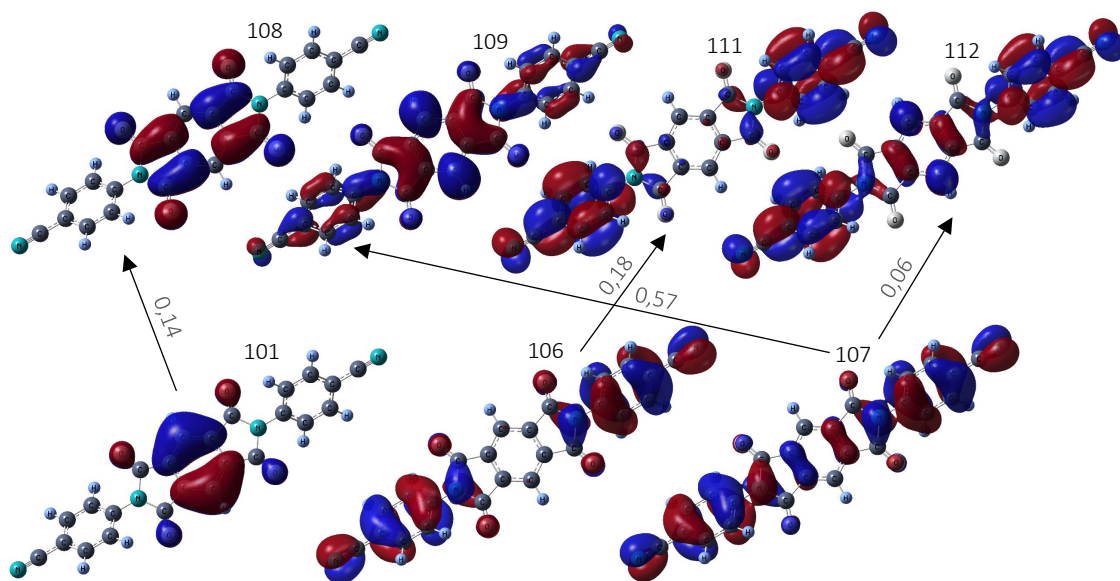
Obrázok 44: konfigurácie kanonických molekulárnych orbitálov podieľajúcich sa na prechode do 7. excitovaného stavu pre CDPPDI spoločne s číslami MO a podielmi konfigurácií.



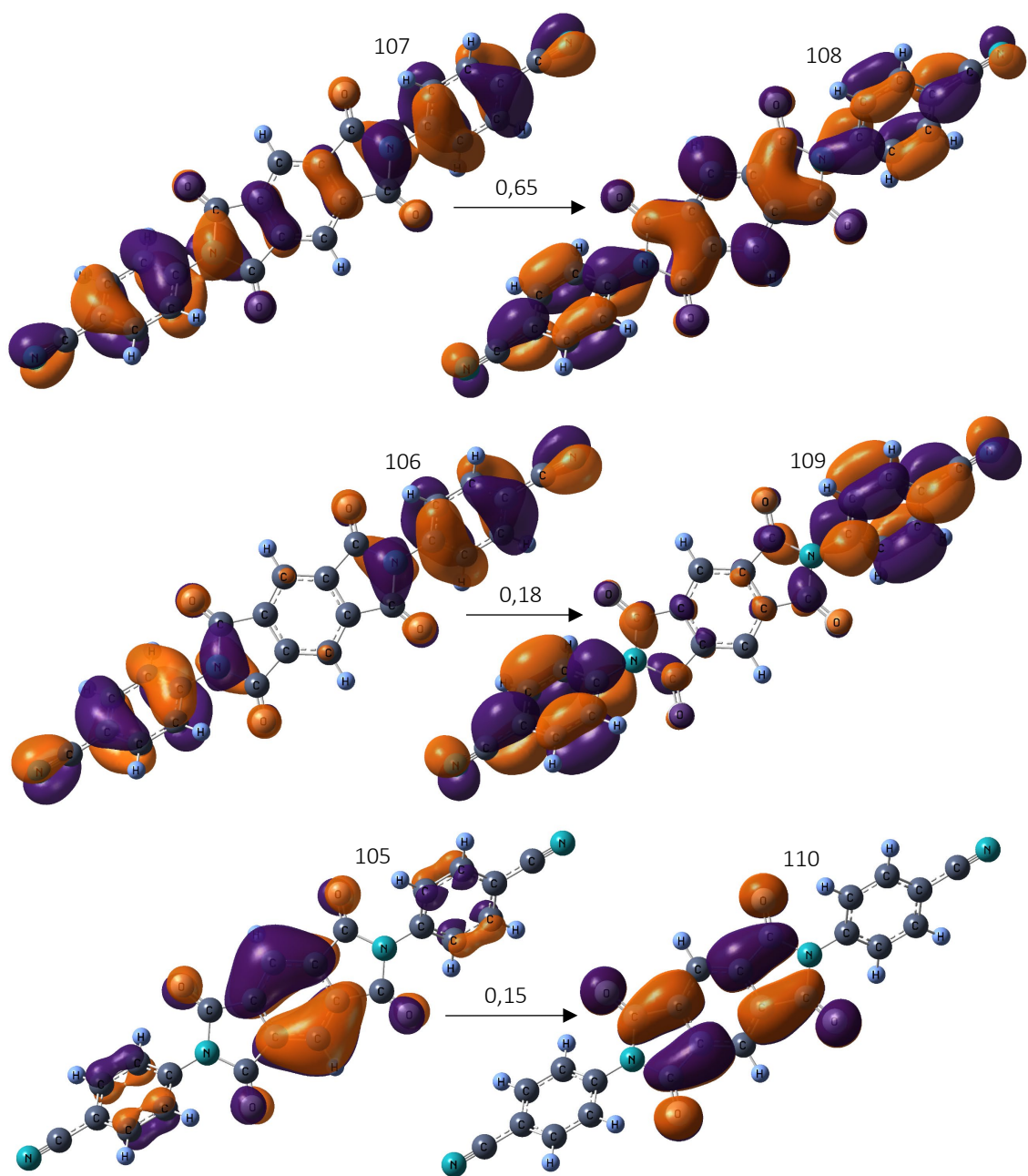
Obrázok 45: NTO pre prechod molekuly CDPPDI do 7. excitovaného stavu spoločne s číslami jednotlivých NTO a podielmi konfigurácií na prechode.



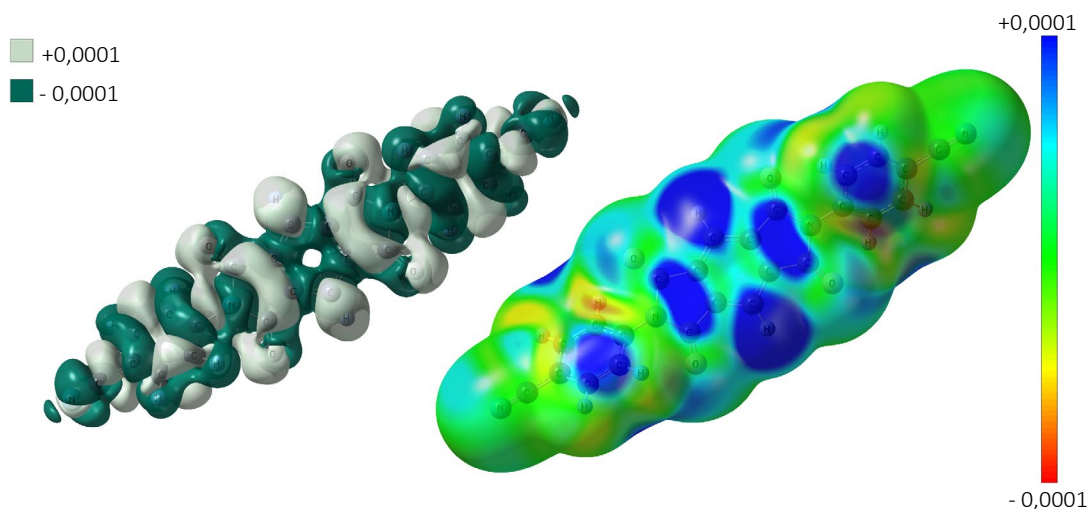
Obrázok 46: izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov pri prechode molekuly CDPPDI do 7. excitovaného stavu.



Obrázok 47: konfigurácie kanonických molekulárnych orbitálov podieľajúcich sa na prechode do 8. excitovaného stavu pre CDPPDI spoločne s číslami MO a podielmi konfigurácií.



Obrázok 48: NTO pre prechod molekuly CDPPDI do 8. excitovaného stavu spoločne s číslami jednotlivých NTO a podielmi konfigurácií na prechode.



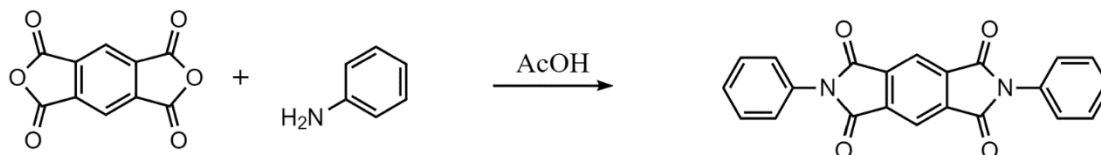
Obrázok 49: izoplochy zobrazujúce zmenu hustoty elektrónov pri prechode molekuly CDPPDI do 8. excitovaného stavu

Z výsledkov výpočtov a priložených obrázkov vyplýva, že elektronické prechody vo všetkých študovaných molekulách nie je možné vystihnúť jednoduchými kanonickými kombináciami MO. Ako je možné pozorovať z izoplôch redistribúcie elektrónovej hustoty, aj transformácií do NTO, všetky najnižšie excitované stavy, ale aj niektoré vyššie, majú charakter simultánneho prenosu náboja (CT) z oboch arylimidových donorov na centrálnu časť molekuly, a to aj pre deriváty s elektrónakceptorovými skupinami pôsobiacimi proti smeru CT. Ostatné prechody sú lokalizované čisto na centrálnej časti molekuly.

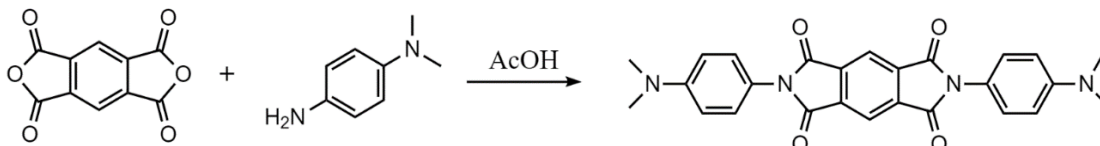
## 6. Experimentálna časť

### 6.1. Syntéza látok

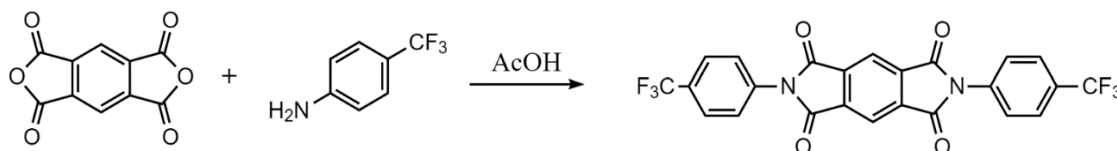
Pri syntéze látok sa postupovalo podľa postupu uvedeného v [51]. Banka s guľatým dnom o objeme 50 ml vybavená magnetickou miešacou tyčinkou a spätným chladičom bola napustená dianhydridom kyseliny pyromellitovej (6,81 mmol, 1ekv.), kyselinou octovou (20 ml) a príslušným arylamínom (14,98 mmol, 2,2 ekv.) v uvedenom poradí. Suspenzia bola miešaná po dobu 30 minút za izbovej teploty predtým, než bola zahriata na teplotu 120°C po dobu 4 hodín. Dodatočných 10 ml kyseliny octovej bolo pridaných na zamiešanie reakčnej zmesi po tom, čo teplota dosiahla 100°C. Po vychladnutí reakčnej suspenzie na izbovú teplotu sa zrazenina oddelila vákuovou filtráciou a triturovala sa s MeOH.



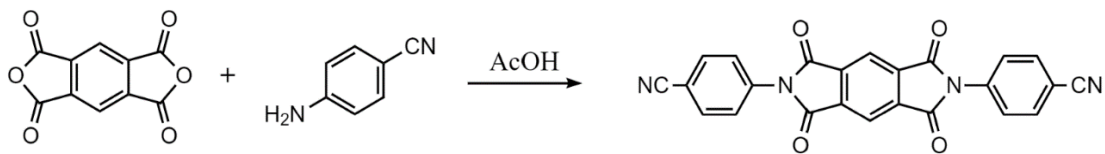
Obrázok 50: schéma chemickej reakcie pre syntézu DPPDI z reaktantov dianhydridu kyseliny pyromellitovej a anilínu v prostredí kyseliny octovej.



Obrázok 51: schéma chemickej reakcie pre vznik ADPPDI z reaktantov dianhydridu kyseliny pyromellitovej a 4-dimethylaminoanilínu v prostredí kyseliny octovej.



Obrázok 52: schéma chemickej reakcie pre vznik FDPPDI z reaktantov dianhydridu kyseliny pyromellitovej a 4-trifluorometylanilínu v prostredí kyseliny octovej.



Obrázok 53: schéma chemickej reakcie pre vznik CDPPDI z reaktantov dianhydridu kyseliny pyromellitovej a 4-kyanoanilínu v prostredí kyseliny octovej.

## 6.2. Absorpčné spektrá

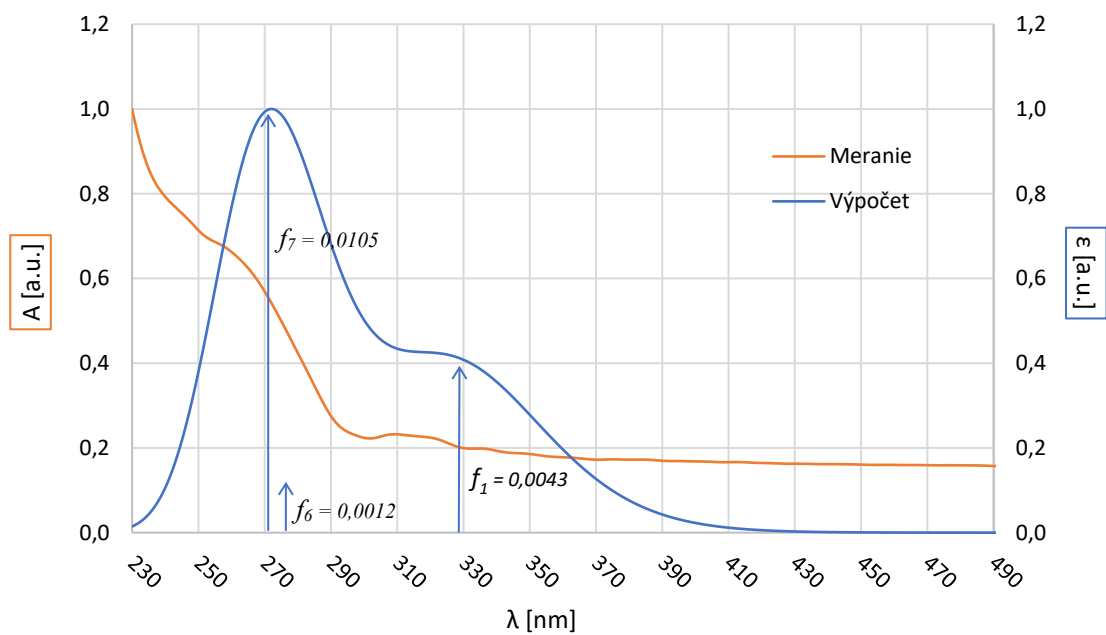
Pre meranie absorpčných spektier boli pripravené látky prečistené tenkovrstvovou chromatografiou na Silufole UV-254 pomocou elučnej zmesi n-hexán/ethylacetát (4:1). Škvrna odpovedajúca produktu bola následne rozpustená v dichlórmetáne ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Absorpčné spektrá roztokov boli merané v 1 cm kvetách z kremenného skla s čistým dichlórmetánom ako referenčnou vzorkou. Merania absorpčných spektier boli uskutočnené na spektrofotometri Shimadzu UV-2600. Dáta boli zaznamenávané pomocou softvéru Shimadzu UVProbe v.2.62. Namerané spektrá boli následne pre každú látku zobrazené na grafoch spoločne s predpokladaným spektrom, ktoré bolo výsledkom TDDFT výpočtov. Obe spektrá boli pre každú látku normalizované pre jednoduchšie porovnanie, keďže zásadnú informáciu nesie najmä poloha peakov.

Výpočty absorpčných spektier, ktoré vzišli z TDDFT kalkulácií boli vykreslené na základe vzťahu

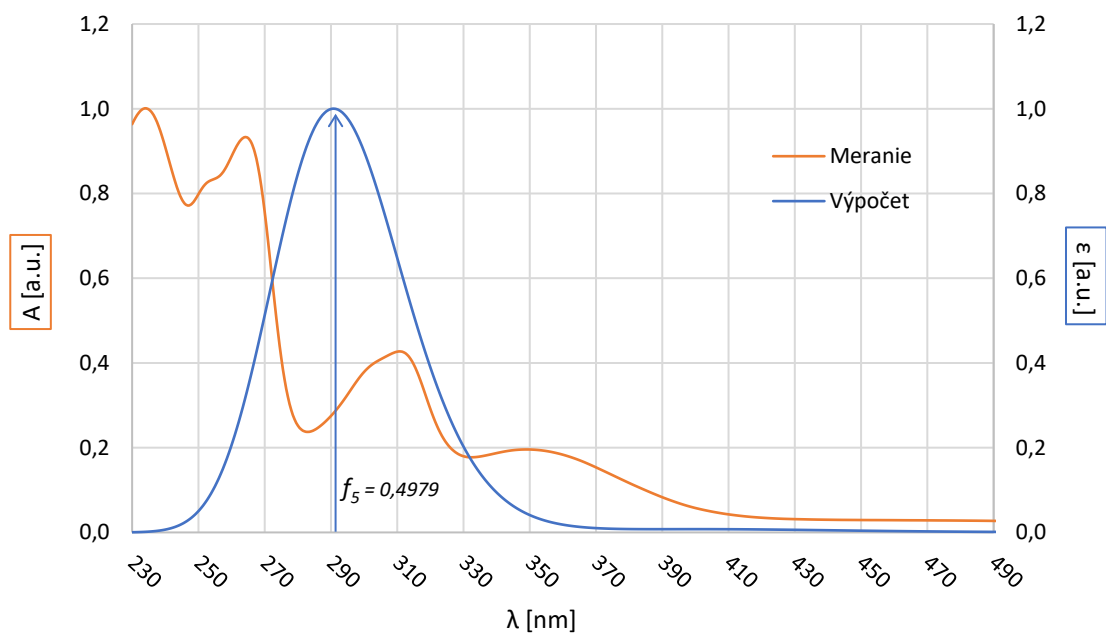
$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^n C \cdot \frac{f_i}{\sigma} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i}{\sigma} \right)^2 \right], \quad (37)$$

kde  $\varepsilon(\tilde{\nu})$  je výsledný molárny absorpčný koeficient ako funkcia vlnového čísla  $\tilde{\nu}$ ,  $\sigma$  je parameter normálneho rozdelenia, čo je predpokladaný tvar jednotlivých absorpčných pásov, s peakom v bode, kde  $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i$  pre daný prechod  $i$ .  $\tilde{\nu}_i$  a  $f_i$  sú vlnové číslo odpovedajúce excitačnej energii a sila oscilátorov pre prechod  $i$ . Výsledný  $\varepsilon(\tilde{\nu})$  je daný súčtom jednotlivých  $\varepsilon_i(\tilde{\nu})$  cez všetky prechody až po  $n$ .  $C$  je konštanta upravujúca jednotky. [52]

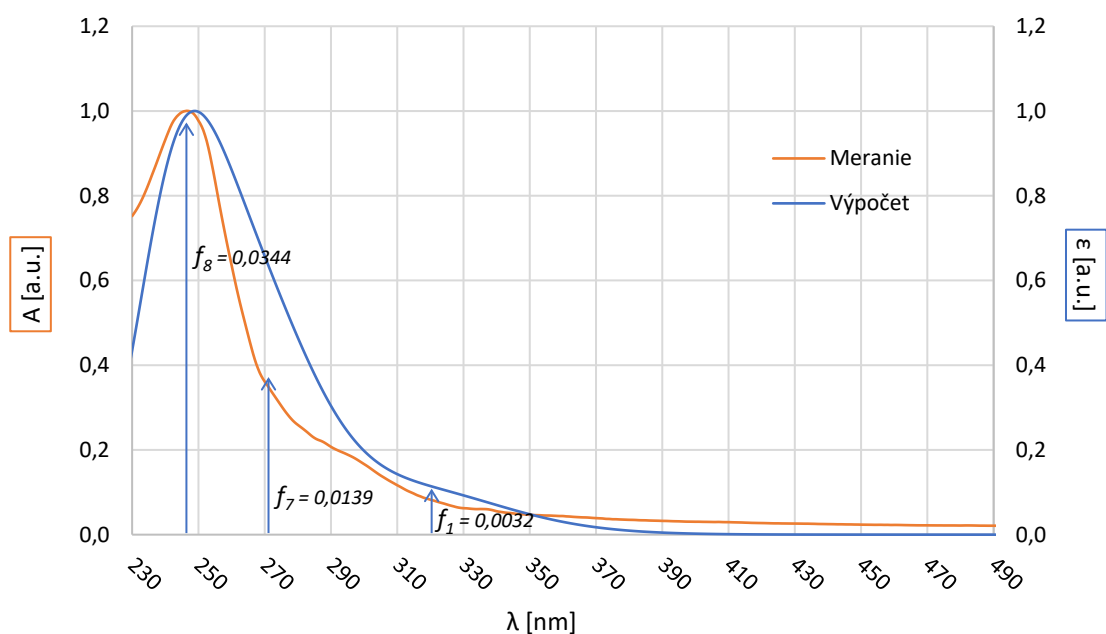




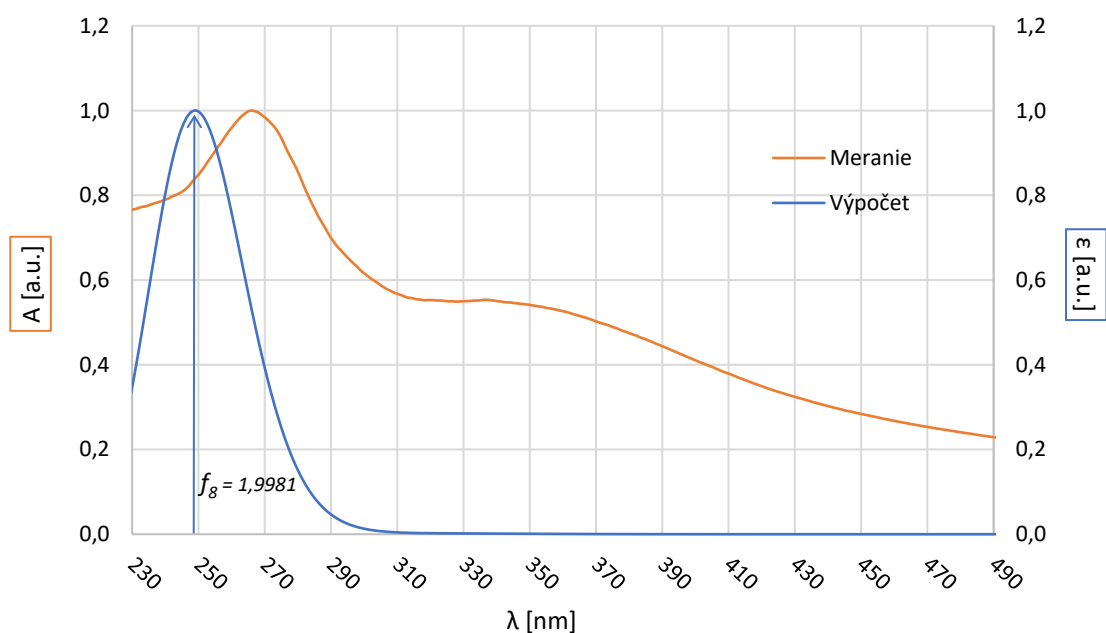
Obrázok 54: porovnanie vypočítaného a namerané absorpčné spektra pre DPPDI. Na obrázku sú vyznačené jednotlivé podieľajúce sa prechody s príslušnou silou oscilátorov.



Obrázok 55: porovnanie vypočítaného a namerané absorpčné spektra pre ADPPDI. Na obrázku je vyznačený podieľajúci sa prechod s príslušnou silou oscilátorov.



Obrázok 56: porovnanie vypočítaného a namerané absorpčné spektra pre FDPPDI. Na obrázku sú vyznačené jednotlivé podieľajúce sa prechody s príslušnou silou oscilátorov.



Obrázok 57: porovnanie vypočítaného a namerané absorpčné spektra pre CDPPDI. Na obrázku je vyznačený podieľajúci sa prechod s príslušnou silou oscilátorov.

Hodnoty vlnových dĺžok vypočítané pomocou TDDFT bývajú zvyčajne o niečo nižšie než experimentálne údaje. Zahnutie solvačnej energie v dichlórmetáne by tento rozdiel ešte o niečo zmenšilo. Je teda možné konštatovať, že absorpčné spektrá DPPDI a FDPPDI sú v znamení s súhlase s výsledkami výpočtov. Zatiaľ čo je možné predpokladať, že pás v okolí 265 nm v spektre ADPPDI by mohol byť priradený ku konkrétnemu prechodu, pokiaľ by sa do výpočtov zahrnul väčší počet excitovaných stavov, tak pre výskyt pásu okolo cca 360 nm v spektre ADPPDI a CDPPDI neposkytujú uskutočnené výpočty žiadne vysvetlenie. Vzhľadom k obťažnému chromatografickému čisteniu týchto látok by bolo potrebné ďalšími experimentami vylúčiť prípadnú prítomnosť produktov vedľajších reakcií.

## Záver

V rámci práce som sa zoznámil so základnými fotofyzikálnymi procesmi prítomnými v organických zlúčeninách s dôrazom najmä na prenos elektrónovej excitačnej energie. Nadobudnuté poznatky som zužitkoval a demonštroval spísaním teoretickej časti práce. Taktiež som sa zoznámil s kvantovo-chemickými metódami výpočtu vlastností excitovaných stavov molekúl prostredníctvom softwareového balíku Gaussian.

Pre prenos elektrónovej excitačnej energie fromou TBET je potrebné, aby molekula obsahovala donor energie, akceptor energie a kovalentné spojenie medzi nimi tak, aby umožňovalo vytočenie jednotlivých častí mimo planárny tvar molekuly. V rámci práce boli navrhnuté látky, ktoré by to mali spĺňať. Konkrétne išlo o molekuly N,N'-bis(aryl)derivátov kyseliny pyromellitovej, menovite:

- N,N'-difenyldiimid kyseliny pyromellitovej (DPPDI),
- N,N'-di(4-dimethylaminofenyl)diimid kyseliny pyromellitovej (ADPPDI),
- N,N'-di(4-trifluorofenyl)diimid kyseliny pyromellitovej (FDPPDI),
- N,N'-di(4-kyanofenyl)diimid kyseliny pyromellitovej (CDPPDI).

Z výsledkov výpočtov uvedených v tabuľke 2 je zjavné, že táto podmienka TBET je pre všetky skúmané molekuly splnená. Ďalšou nevyhnutnou podmienkou však je, aby najnižšie excitované stavy boli lokalizované oddelene na akceptorovej a donorovej časti molekuly. Táto podmienka ale naplnená nie je. Z uskutočnených výpočtov vyplýva, že najnižšie excitované stavy všetkých študovaných molekúl majú charakter simultánneho prenosu náboja z oboch arylimidových donorov na centrálnu časť molekuly. Z tohto dôvodu je možné konštatovať, že molekuly nie sú vhodné na štúdium intramolekulárneho prenosu elektrónovej excitačnej energie. Vhodné by mohli byť napr. na štúdium nelineárnych optických vlastností, nakoľko s ich lineárnym kvadrupolárnym charakterom prechodov môžu vykazovať vysoké hodnoty účinného prierezu pre dvojfotónovú absorpciu. [53]

V rámci experimentálnej časti bola uskutočnená syntéza skúmaných látok a následne boli premerané absorpčné spektrá. Tieto spektrá sú v dobrej zhode s vypočítanými výsledkami, až na prítomnosť pásu v okolí 360 nm vo spektrách ADPPDI a CDPPDI, ktorého pôvod je nejasný. Ako súčasť charakterizácie fotofyzikálneho správania skúmaných látok bolo v pláne zmerať aj fluorescenčné spektrá a krivky dohasínania daných látok. Z dôvodu časovej tiesne a vzhľadom k tomu, že podľa pozorovania pod UV lampou študované vzorky vykazujú sotva postrehateľnú fluorescenciu, sa nakoniec od týchto meraní upustilo. V pevnej fáze však látky FDPPDI a CDPPDI javia pod UV lampou pomerne silnú žlto-oranžovú luminiscenciu a mohli by byť zaujímavé pre štúdium javov agregáciou indukovanej emisie (AIE). [54]

Okrem spísania tejto práce, boli výsledky zároveň spracované aj formou posteru, ktorý je súčasťou priloženého CD. Je teda možné skonštatovať, že všetky body zadania diplomovej práce boli splnené.

## Použitá literatura

- [1] WOOLLEY, RG a BT SUTCLIFFE. P.-O. Lowdin and the quantum mechanics of molecules. *Fundamental World of Quantum Chemistry. A Tribute to the Memory of Per-Olov L.* 2003, 21.
- [2] FORESMAN, James a Aeleen FRISCH. *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, 3rd edition.* 2015. ISBN 978-1-935522-03-4.
- [3] ATKINS, P. a Ronald FRIEDMAN. *Molecular quantum mechanics.* 5th ed. New York: Oxford University Press, 2011. ISBN 9780199541423.
- [4] HANSON, David, Erica HARVEY, Robert SWEENEY a Theresa ZIELINSKI. *The Born-Oppenheimer Approximation* [online]. In: . Chemical Education Digital Library (ChemEd DL), 2021, [cit. 2022-01-16]. Dostupné z: <https://chem.libretexts.org/@go/page/1973>
- [5] LOWER, Stephen. *Potential Energy Surfaces* [online]. In: . -, 2016, [cit. 2022-01-16]. Dostupné z: <https://chem.libretexts.org/@go/page/20275>
- [6] MONTALTI, Marco, Alberto CREDI, Luca PRODI a M. GANDOLFI. *Handbook of Photochemistry* [online]. CRC Press, 2006 [cit. 2022-01-16]. ISBN 9780429115387. Dostupné z: doi:10.1201/9781420015195
- [7] MUSTROPH, Heinz. Potential-Energy Surfaces, the Born-Oppenheimer Approximations, and the Franck-Condon Principle: Back to the Roots. *ChemPhysChem* [online]. 2016, **17**(17), 2616-2629 [cit. 2022-01-16]. ISSN 14394235. Dostupné z: doi:10.1002/cphc.201600243
- [8] ROBERTS, John a Marjorie CASERIO. *Energy States of Molecules* [online]. In: . California Institute of Technology, 2021, [cit. 2022-01-16]. Dostupné z: <https://chem.libretexts.org/@go/page/22223>
- [9] KLÁN, Petr a Jakob WIRZ. *Photochemistry of organic compounds: from concepts to practice.* Chichester, West Sussex, U.K.: Wiley, 2009. ISBN 978-1-405-16173-2.
- [10] VALEUR, Bernard. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications* [online]. Weinheim: Wiley-VCH, 2002 [cit. 2022-01-15]. ISBN 9783527299195.
- [11] GUPTA, V.P. Interaction of Radiation and Matter and Electronic Spectra. *Principles and Applications of Quantum Chemistry* [online]. Elsevier, 2016, s. 291-337 [cit. 2022-01-22]. ISBN 9780128034781. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803478-1.00009-1

- [12] Franck–Condon principle. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2022-22-01]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Franck%E2%80%93Condon\\_principle#/media/File:Franck\\_Condon\\_Diagram.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Franck%E2%80%93Condon_principle#/media/File:Franck_Condon_Diagram.svg)
- [13] HANSON, David M., Erica HARVEY, Robert SWEENEY a Theresa Julia ZIELINSKI. *The Self-Consistent Field Approximation (Hartree-Fock Method)* [online]. In: . Chemical Education Digital Library (ChemEd DL), 2021, [cit. 2022-01-18]. Dostupné z: <https://chem.libretexts.org/@go/page/4537>
- [14] BLINDER, S.M. Introduction to the Hartree-Fock method. *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry* [online]. Elsevier, 2019, s. 1-30 [cit. 2022-01-18]. ISBN 9780128136515. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-813651-5.00001-2
- [15] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* [online]. 1927, **23**(5), 542-548 [cit. 2022-02-09]. ISSN 0305-0041. Dostupné z: doi:10.1017/S0305004100011683
- [16] FERMI, Enrico. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*. 1927, **6**(602-607), 5.
- [17] CHELIKOWSKY, J.R. *Introductory Quantum Mechanics with MATLAB: For Atoms, Molecules, Clusters, and Nanocrystals: For Atoms, Molecules, Clusters, and Nanocrystals*. Wiley, 2019. ISBN 9783527409266. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=QRVqDwAAQBAJ>
- [18] SHOLL, D. a J.A. STECKEL. *Density Functional Theory: A Practical Introduction: A Practical Introduction*. Wiley, 2009. ISBN 9780470373170. Dostupné také z: [https://books.google.cz/books?id=tSy\\_lgEACAAJ](https://books.google.cz/books?id=tSy_lgEACAAJ)
- [19] KOHN, W., A. BECKE a R. PARR. Density Functional Theory of Electronic Structure. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1996, **100**(31), 12974-12980 [cit. 2022-02-08]. ISSN 0022-3654. Dostupné z: doi:10.1021/jp9606691
- [20] BURKE, Kieron. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2012, **136**(15) [cit. 2022-02-08]. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.4704546
- [21] PARR, R.G., W. YANG a Yang WEITAO. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules: Density-functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, USA, 1994. ISBN 9780195092769. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=8XQ8DwAAQBAJ>

- [22] MCEWEN, Jordan. *Jablonski diagram* [online]. In: . [cit. 2022-01-15]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic\\_Spectroscopy/Jablonski\\_diagram](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Jablonski_diagram)
- [23] JAMESON, David M. *Introduction to Fluorescence* [online]. 1st edition. CRC Press, 2014 [cit. 2022-01-15]. ISBN 9780429192890. Dostupné z: doi:10.1201/b16502
- [24] SWINEHART, Donald F. The Beer-Lambert law. *Journal of chemical education*. ACS Publications, 1962, **39**(7), 3. ISSN 0021-9584.
- [25] SKOOG, Douglas, Donald WEST, Stanley CROUCH a F. HOLLER. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 8th edition. Thomson-Brooks/Cole, 2004. ISBN 9780030355233.
- [26] ITOH, Takao. Fluorescence and Phosphorescence from Higher Excited States of Organic Molecules. *Chemical Reviews* [online]. 2012, **112**(8), 4541-4568 [cit. 2022-01-24]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr200166m
- [27] OMARY, Mohammad a Howard PATTERSON. Luminescence, Theory. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* [online]. Elsevier, 2017, s. 636-653 [cit. 2022-01-15]. ISBN 9780128032244. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803224-4.00193-X
- [28] WARDLE, Brian. *Principles and applications of photochemistry*. John Wiley & Sons, 2009. ISBN 0470710136.
- [29] PANDER, PIOTR a FERNANDO DIAS. Photophysical Characterisation of Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Materials. *Disp. Imaging*. 2017, **2**, 249-263.
- [30] DIAS, Fernando, Thomas PENFOLD a Andrew MONKMAN. Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules. *Methods and Applications in Fluorescence* [online]. 2017, **5**(1), 1-26 [cit. 2022-01-15]. ISSN 2050-6120. Dostupné z: doi:10.1088/2050-6120/aa537e
- [31] GOUSHI, Kenichi, Kou YOSHIDA, Keigo SATO a Chihaya ADACHI. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nature Photonics* [online]. 2012, **6**(4), 253-258 [cit. 2022-02-23]. ISSN 1749-4885. Dostupné z: doi:10.1038/nphoton.2012.31
- [32] RAUCH, Martin a Robert KNOWLES. Applications and Prospects for Triplet-Triplet Annihilation Photon Upconversion. *CHIMIA International Journal for Chemistry* [online]. 2018, **72**(7), 501-507 [cit. 2022-01-15]. ISSN 0009-4293. Dostupné z: doi:10.2533/chimia.2018.501



- [33] KAUR, Amrita, Pardeep KAUR a Sahil AHUJA. Förster resonance energy transfer (FRET) and applications thereof. *Analytical Methods* [online]. 2020, **12**(46), 5532-5550 [cit. 2021-11-14]. ISSN 1759-9660. Dostupné z: doi:10.1039/D0AY01961E
- [34] Förster resonance energy transfer. In: *Wikipedia* [online]. [cit. 2021-09-13]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/F%C3%B6rster\\_resonance\\_energy\\_transfer](https://en.wikipedia.org/wiki/F%C3%B6rster_resonance_energy_transfer)
- [35] Dexter Energy Transfer. In: *LibreTexts* [online]. [cit. 2021-08-16]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Fundamentals/Dexter\\_Energy\\_Transfer](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Fundamentals/Dexter_Energy_Transfer)
- [36] ATHANASOPOULOS, Stavros, Laura ALFONSO HERNANDEZ, David BELJONNE, Sebastian FERNANDEZ-ALBERTI a Sergei TRETIAK. Ultrafast Non-Förster Intramolecular Donor–Acceptor Excitation Energy Transfer. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2017, **8**(7), 1688-1694 [cit. 2022-04-24]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.7b00259
- [37] CAO, Duxia, Linlin ZHU, Zhiqiang LIU a Weiyang LIN. Through bond energy transfer (TBET)-based fluorescent chemosensors. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2020, **44** [cit. 2022-04-24]. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2020.100371
- [38] CHEN, Yingche, Kelvin TSAO a Jeffrey KEILLOR. Fluorogenic protein labelling: a review of photophysical quench mechanisms and principles of fluorogen design. *Canadian Journal of Chemistry* [online]. 2015, **93**(4), 389-398 [cit. 2022-04-24]. ISSN 0008-4042. Dostupné z: doi:10.1139/cjc-2014-0405
- [39] Stokes-Verschiebung. In: *Wikipedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2022-04-30]. Dostupné z: [https://cs.m.wikipedia.org/wiki/Soubor:Stokes-Verschiebung\\_Cs.svg](https://cs.m.wikipedia.org/wiki/Soubor:Stokes-Verschiebung_Cs.svg)
- [40] LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd edition. Springer, 2006. ISBN 978-0-387-31278-1.
- [41] STRICKLER, S. a Robert BERG. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1962, **37**(4), 814-822 [cit. 2022-02-13]. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1733166
- [42] ROSSO, L. a V. FERNICOLA. Time- and frequency-domain analyses of fluorescence lifetime for temperature sensing. *Review of Scientific Instruments* [online]. 2006, **77**(3) [cit. 2022-02-14]. ISSN 0034-6748. Dostupné z: doi:10.1063/1.2176085

- [43] O'CONNOR, D. *Time-correlated single photon counting*. Elsevier Science, 2012. ISBN 9780323141444. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=ELQ0Mz6Rq1EC>
- [44] BECKER, Wolfgang. *Advanced time-correlated single photon counting techniques*. 81. Springer Science & Business Media, 2005, . ISBN 3540288821.
- [45] FRISCH, M., Gary TRUCKS, H SCHLEGEL et al. Gaussian 09 (Revision D01). *Gaussian Inc. Wallingford CT*. 2009.
- [46] CHEESEMAN, James, Todd KEITH, John MILLAM a Roy DENNINGTON. GaussView Version 6. *Semichem Inc., Shawnee Mission, KS*. 2016.
- [47] YANAI, Takeshi, David TEW a Nicholas HANDY. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* [online]. 2004, **393**(1-3), 51-57 [cit. 2022-04-28]. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/j.cplett.2004.06.011
- [48] DREUW, Andreas a Martin HEAD-GORDON. Failure of Time-Dependent Density Functional Theory for Long-Range Charge-Transfer Excited States: The Zincbacteriochlorin–Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll–Spheroidene Complexes. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2004, **126**(12), 4007-4016 [cit. 2022-04-28]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja039556n
- [49] ELLIOTT, Peter, Filipp FURCHE a Kieron BURKE. Excited States from Time-Dependent Density Functional Theory. LIPKOWITZ, Kenny B. a Thomas R. CUNDARI, ed., Kenny LIPKOWITZ, Thomas CUNDARI. *Reviews in Computational Chemistry* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2008, s. 91-165 [cit. 2022-04-03]. *Reviews in Computational Chemistry*. ISBN 9780470399545. Dostupné z: doi:10.1002/9780470399545.ch3
- [50] MARTIN, Richard L. Natural transition orbitals. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2003, **118**(11), 4775-4777 [cit. 2022-03-29]. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1558471
- [51] GREENLEE, Andrew, Charles OFOSU, Qifan XIAO, Mohammed MODAN, Daron JANZEN a Dennis CAO. Pyridinium-Functionalized Pyromellitic Diimides with Stabilized Radical Anion States. *ACS Omega* [online]. 2018, **3**(1), 240-245 [cit. 2021-09-13]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.7b01887
- [52] Creating UV/Visible Plots from the Results of Excited States Calculations. In: *Gaussian* [online]. [cit. 2022-04-27]. Dostupné z: <https://gaussian.com/uvvisplot/>

- [53] LEE, Won-Ho, Minhaeng CHO, Seung-Joon JEON a Bong Rae CHO. Two-Photon Absorption and Second Hyperpolarizability of the Linear Quadrupolar Molecule. *The Journal of Physical Chemistry A* [online]. 2000, **104**(47), 11033-11040 [cit. 2022-05-01]. ISSN 1089-5639. Dostupné z: doi:10.1021/jp001363o
- [54] MEI, Ju, Nelson L. C. LEUNG, Ryan T. K. KWOK, Jacky W. Y. LAM a Ben Zhong TANG. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar!. *Chemical Reviews* [online]. 2015, **115**(21), 11718-11940 [cit. 2022-05-01]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.5b00263