

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Physik

Fachgebiet: Experimentalphysik

Betreuer: Prof. Dr. Stefan Lochbrunner

M. Sc. Ayla Kruse

(e-mail: ayla.kruse@uni-rostock.de)

Lichtinduzierte Prozesse von Photosensibilisatoren/ Light-induced processes in photosensitizers

Für den Einsatz von Photosensibilisatoren (PS), zum Beispiel in der photokatalytischen Wasserspaltung, ist ein breites Absorptionsspektrum vom UV bis ins NIR und eine lange Lebensdauer der photokatalytisch relevanten Ladungstransferzustände wesentlich. Um die Eignung von Molekülen als PS in Bezug auf den zweiten Punkt zu beurteilen, kann ultraschnelle Absorptionsspektroskopie auf Zeitskalen von 100 fs bis einigen ns gut verwendet werden. In dieser Arbeit wurden so die Lebensdauern und Zerfallsmechanismen der für die Katalyse relevanten angeregten Zustände einer Reihe von oktaedrischen Eisenkomplexen mit unterschiedlichem Ligandendesign untersucht, um effiziente eisenbasierte PS zu identifizieren. Durch gezielte Modifikation von Liganden durch unsere Kooperationspartner*innen wurde die Lebensdauer des photokatalytisch aktiven $^3\text{MLCT}$ - (Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer) Zustands in Fe(II)-Komplexen von 9 ps auf 35 ps verlängert. Als Vergleich zu Fe(II)-Komplexen wurden Ru(II)-Komplexe mit gleichem Ligandendesign untersucht. Diese zeigen lange Lebensdauern der Ladungstransfer- (CT) Zustände im Nanosekundenbereich, was sie für den Einsatz als PS qualifiziert. Ruthenium ist jedoch selten und teuer, weshalb nach Eisenkomplexen als kostengünstige Alternative geforscht wird. Messungen an Fe(III)-Komplexen, die in dieser Arbeit begonnen wurden, zeigen ebenfalls lange Lebensdauern der CT-Zustände und Emissionen. Das lässt auf eine erfolgreiche Anwendung von Eisenkomplexen in der Photokatalyse hoffen.

Eine weitere Entwicklung in der Photokatalyse ist das Koppeln des PS an den Katalysator in einem Molekül in Form einer Dyade. Es zeigt sich, dass in Zink(II)-Gold(III)-Porphyrindyaden durch einen optischen Anregungspuls schnell Ladung vom Zink- zum Goldporphyrin verschoben und ein Gold(II)-Zentrum gebildet wird, das einen Rückelektronentransfer verlangsamt. Dieser ladungsverschobene, photokatalytisch aktive Zustand ist mit einer Lebensdauer von 3 ns sehr langlebig und macht die Dyaden attraktiv für photokatalytische Anwendungen.

An efficient photosensitizer (PS), e.g. in photocatalytic water splitting, requires a broad absorption spectrum from the UV to the NIR and a long lifetime of the photocatalytically relevant charge-transfer states is essential. To quantify the usability of molecules as PS, ultrafast absorption spectroscopy on time scales from 100 fs to a few ns is a powerful tool. In this work, the lifetimes and decay mechanisms of the photocatalytically relevant excited states of a series of octahedral iron complexes with different ligand design were investigated to identify efficient iron-based PS. We found that specific modifications of the ligands by our cooperation partners extended the lifetime of the photocatalytically active $^3\text{MLCT}$ (metal-to-ligand charge-transfer) state in Fe(II) complexes from 9 ps to 35 ps. For comparison to Fe(II) complexes, Ru(II) complexes with the same ligand design were studied showing long lifetimes of charge transfer (CT) states in the nanosecond range qualifying them for the application as PS. However, ruthenium is a rare and expensive metal. That is why iron complexes represent a more sustainable alternative. Measurements on Fe(III) complexes, started in this work, also show long lifetimes of CT states and emission. This raises the expectation for a successful application of iron complexes in photocatalysis.

Another development in photocatalysis is the coupling of the PS to the catalyst within one molecule as a dyad. After optical excitation of zinc(II)-gold(III) porphyrin dyads, an ultrafast electron transfer from the zinc to the gold porphyrin takes place featuring a gold(II) center. Here, the electron is “trapped” which decelerates the back electron transfer and leads to a long-lived photocatalytically active charge-shifted state with a lifetime of 3 ns. This characteristic qualifies the dyads as good candidates for photocatalytic applications.