



Universiteit
Leiden

The Netherlands

Coupled electronic and nuclear dynamics at interfaces of artificial photosynthesis devices

Haas, T. de

Citation

Haas, T. de. (2025, September 4). *Coupled electronic and nuclear dynamics at interfaces of artificial photosynthesis devices*. Ridderprint, Leiden. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4259657>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/4259657>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting

Gekoppelde Dynamica van Elektronen en Kernen op Interfaces van Apparaten voor Kunstmatige Fotosynthese

Het terugdringen van broeikasgasuitstoot is een van de grootste maatschappelijke uitdagingen van de komende decennia. Met kleurstof gesensibiliseerde foto-elektrochemische cellen (*dye-sensitized electrochemical cells*, DS-PEC's) bieden een veelbelovende stap op weg naar de aanpak van dit probleem. Door zonne-energie op te slaan in chemische bindingen zijn DS-PEC's in staat duurzame brandstoffen te genereren. Deze brandstoffen zouden een belangrijke rol kunnen spelen in de transportsector, waar energiedichte opslag essentieel is, of ze zouden kunnen helpen in het afstemmen van een niet synchroon lopend vraag en aanbod van duurzame energie. De ontwikkeling van efficiënte DS-PEC's blijft echter lastig vanwege trage katalytische omzettingen en vanwege de lage efficiëntie van belangrijke ladingsscheidingsprocessen. Om deze horden te nemen moet men de fysica en chemie die hieraan ten grondslag ligt goed begrijpen. Daarom richt dit proefschrift zich op het ontrafelen van de mechanismen achter de door licht geïnduceerde ladingsscheidingsprocessen en katalyse in verschillende componenten van DS-PEC's. Binnen dit kader wordt er een sterke nadruk gelegd op de onderlinge wisselwerking tussen nucleaire en elektronische subsystemen. In het bijzonder de koppeling tussen deze twee vrijheidsgraden speelt een belangrijke rol in veel van de onderzochte systemen in dit proefschrift.

Hoofdstukken 1 en 2 geven een inleiding in DS-PEC's en in de relevante computationele methoden die zijn gebruikt in het onderzoek. Vervolgens richt ik me op fotokatalytische wateroxidatie in met kleurstof gesensibiliseerde fotoanodes. Aangezien trage katalytische omzettingen vaak de beperkende factor zijn in de fotochemische reacties van dit soort systemen, is het belangrijk om deze stappen te optimaliseren.

Samenvatting

Hoofdstuk 3 onderzoekt het potentiële energieoppervlak van de aangeslagen toestand van twee kleurstof-katalysator complexen die inzetbaar zijn in een fotoanode van een DS-PEC. Het onderzoek laat zien dat de proton-gekoppelde elektronoverdracht (*proton-coupled electron transfer*, PCET) processen, die inherent zijn aan de wateroxidatie cyclus, worden gekenmerkt door een elektronische reactant- en producttoestand die elkaar kruisen langs de protonoverdracht reactiecoördinaat. Op basis hiervan stel ik nieuwe strategieën voor om de fotochemie van dit systeem te versnellen.

Hoofdstuk 4 onderzoekt de dynamische eigenschappen van een [Ru-bda]-kleurstof-complex door middel van simulaties die expliciet ook de wateromgeving meenemen. Deze simulaties bieden inzicht in het dynamisch evenwicht dat leidt tot de vorming van het Ru^{III}-OH₂-intermediair, en verklaren daarmee EPR-waarnemingen die zijn gerapporteerd in de literatuur. Een gedetailleerde analyse laat zien dat snelheidsbepalende vorming van de O-O binding kan plaatsvinden via een nucleofiele aanval van een watermolecuul op het Ru^V=O intermediair. Echter, de hoge kinetische barrière en lage thermodynamische drijvende kracht tonen aan dat deze reactiestap erg langzaam verloopt. Voor toepassing in verankerde systemen is het dus belangrijk om katalysatoren te optimaliseren voor dit water nucleofiele aanval mechanisme.

De focus van het onderzoek verschuift daarna naar fotokathodes. Een cruciale uitdaging in DS-PEC's is het in stand houden van een pH-gradiënt voor proton-diffusie van de fotoanode naar de fotokathode. Fotokathodes moeten dus actief zijn in relatief basische omstandigheden ten opzichte van fotoanodes. Hoewel er waterstofevolutiekatalysatoren (*hydrogen evolution catalyst*, HEC's) bestaan die goed werken onder neutrale pH-omstandigheden, bevatten deze meestal zeldzame aardmetalen. Om minder afhankelijk te worden van deze groep elementen is het dus belangrijk om ook katalysatoren op basis van eerste rij overgangsmetalen te identificeren die efficiënt werken onder neutrale pH-omstandigheden. In **Hoofdstuk 5** wordt een reeks kobalt-porfyrinecomplexen onderzocht op hun

fotochemische reactiviteit voor protonreductie tot waterstof onder verschillende pH-condities. De katalysatoren werden voorzien van elektronenzuigende of elektronenstuwende groepen, wat de ladingsdichtheid op het kobalt-centrum beïnvloedt. Opmerkelijk genoeg presteerden de elektronenarme katalysatoren beter dan de elektronenrijke katalysatoren onder pH-neutrale condities. Dit wordt verklaard op basis van uitgebreide DFT-berekeningen die aantonen dat de elektronenzuigende substituenten een ligand-gestuurd mechanisme bevorderen, terwijl de elektronenrijke katalysatoren via een metaal-gestuurd mechanisme opereren. Deze resultaten bieden een veelbelovend nieuw perspectief op het ontwerp van HEC's die gebaseerd zijn op porfyrones en opereren met een bijna kwantitatieve omzetting van reactanten onder pH-neutrale condities.

Naast de katalysator, speelt ook de ladingsoverdracht tussen de aangeslagen kleurstofmoleculen en het halfgeleideroppervlak een prominente rol in de efficiëntie van de fotokathode. Veel studies hebben de energetische eigenschappen van kleurstof-halfgeleider systemen onderzocht, maar zowel de invloed van de moleculaire structuur als de invloed van thermische beweging van de kernen op de dynamica van elektronen en gaten is tot nu toe grotendeels onderbelicht gebleven. **Hoofdstuk 6** onderzoekt de ladingsoverdracht van aangeslagen kleurstofmoleculen naar een NiO halfgeleideroppervlak met behulp van kwantum-klassieke moleculaire dynamica simulaties en *transient* absorptie (TA) spectroscopie. De simulaties bieden een atomaire interpretatie van de verschillende signalen die werden waargenomen in TA. De specifieke manier van absorptie van de kleurstofmoleculen op het oppervlak blijkt een grote invloed te hebben op de injectiesnelheid van de gaten. Daarnaast blijkt ook dat de beweging van de kernen een belangrijke rol speelt in het mechanisme van het ladingsscheidingsproces, vooral op tijdschalen langer dan 100 fs. Deze bevindingen verbeteren ons begrip van ladingsoverdracht tussen kleurstoffen en halfgeleiders, en kunnen gebruikt worden voor het ontwerp van efficiënte DS-PEC's.

Samenvatting

Het laatste deel van dit proefschrift richt zich op een ander systeem waarin koppeling tussen de elektronische en nucleaire subsystemen een zeer belangrijke rol speelt. Recentelijk is aangetoond dat hexagonaal boornitride (hBN) kan functioneren als gastmatrix voor fluorescentiestudies van individuele organische kleurstofmoleculen. Wanneer bepaalde moleculen op deze matrices adsorberen, vertonen ze opmerkelijke spectrale eigenschappen, waaronder zwakke vibronische intensiteiten en een naar het rood verschoven spectraallijn van de puur elektronische transitie tussen de grondtoestand en de eerste aangeslagen toestand. De veelbelovende toepassingen van deze uiterst gevoelige spectrale techniek op het gebied van moleculaire detectie en kwantumtechnologieën, maakt het bijzonder interessant om de onderliggende mechanismen achter deze observaties beter te begrijpen. In **Hoofdstuk 7** gebruik ik uitgebreide kwantumchemische modellen om deze mechanismen te onderzoeken. Het blijkt dat de uiterst zwakke vibronische koppeling en de roodverschuiving van bepaalde spectraallijnen wordt veroorzaakt door adsorptie van het kleurstofmolecuul op vervormingen in het hBN die in staat zijn lading te doneren. Dit inzicht leidt tot een nieuwe strategie voor het ontkoppelen van elektronische transities en nucleaire vibraties in materiaal-molecuul systemen. Deze systemen zijn in staat zeer nauwkeurig gedefinieerde fotonen uit te zenden met minimale koppeling aan vibraties