



Jacopo Fregoni*

Dipartimento di Scienze Fisiche, Informatiche e Matematiche 'FIM'
 Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia
 Istituto di Nanoscienze CNR-Nano "S3", Modena
jacopofregoni@gmail.com

UNA NUOVA FOTOCHIMICA ALLA NANOSCALA

All'interno di cavità risonanti, l'accoppiamento fra stati quantistici della luce e delle molecole può diventare talmente intenso da generare stati ibridi luce-materia: i polaritoni. Le molecole in questi stati esibiscono nuove proprietà fotochimiche. Come tali, i polaritoni offrono un approccio non convenzionale per il controllo di reazioni fotochimiche. Nel lavoro dimostriamo che le rese quantiche di fotoisomerizzazione possono essere selettivamente aumentate ricorrendo alla chimica polaritonica.

Nell'ultimo decennio, le nanoparticelle metalliche si sono affermate come strumenti determinanti per modulare le proprietà della luce, avviando una nuova era per l'interazione fra luce e materia. Tale modulazione si avvale di eccitazioni collettive degli elettroni di conduzione nel metallo. Di conseguenza, si generano accumuli di carica localizzati sulla superficie del metallo stesso: i plasmoni di superficie. Quando le eccitazioni plasmoniche sono innescate da irradiazione esterna, le molecole in prossimità delle nanoparticelle sono soggette ad un campo elettromagnetico amplificato. Una strategia consolidata per amplificare ulteriormente l'interazione è quella di confinare il campo elettromagnetico e le molecole in volumi nanometrici, avvalendosi di ca-

vità risonanti (Fig. 1a). Tali cavità supportano stati discreti del campo elettromagnetico, permettendo uno scambio di energia coerente fra transizioni molecolari e transizioni della luce confinata. Quando l'accoppiamento luce-materia (indicato come g , Fig. 1b) diventa maggiore rispetto alle velocità di decadimento della cavità (κ) e della molecola (γ), si raggiunge il cosiddetto regime di *strong coupling*. In questo regime, le funzioni d'onda della luce confinata e delle molecole si mescolano, dando origine a nuovi stati ibridi luce-materia: i polaritoni [1]. A seguito del mescolamento, le molecole ereditano parzialmente le proprietà della luce confinata, aprendo nuove possibilità per una chimica ibrida fra luce e materia. Alcune di queste includono effetti di fotodissociazione [2] e di fotoprotezione [3], trasferimento di energia *long-range* [4], fissione di singoletto [5] e *reverse intersystem crossing* [6]. La chimica polaritonica [7] si sta pertanto affermando come un nuovo ramo della chimica su due fronti: da una parte, si sta delineando una nuova reattività senza ricorrere alle tradizionali strategie sintetiche. Dall'altra, l'ottimizzazione delle cavità come strumento alternativo per manipolare i processi fotochimici.

La chimica polaritonica come disciplina nasce dagli esperimenti di T. Ebbesen e collaboratori [8], dove per la prima volta è stato registrato un cambiamento della velocità di fotoisomerizzazione di spiropirano e merocianina in cavità risonanti. Più recentemente, è

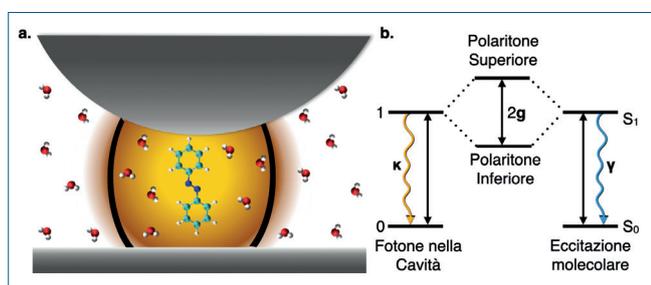


Fig. 1 - a) Schema di una molecola di azobenzene confinata in una nanocavità plasmonica con la configurazione *Nanoparticle on Mirror*; b) stati del sistema in regime di *strong coupling*: quando l'interazione (g) fra il plasmon e la molecola è maggiore dei rispettivi canali di decadimento (κ per il plasmon e γ per la molecola), gli stati del sistema diventano ibridi fra luce e materia: i polaritoni

Jacopo Fregoni è risultato vincitore del **Premio Levi 2020** attribuito dal Gruppo Giovani della Società Chimica Italiana.

Qui i link al [video](#) e all'[articolo](#).

*Affiliazione attuale: Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada - Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid

stato osservato *strong coupling* di singole molecole a temperatura ambiente [9], estendendo le possibilità della chimica polaritonica al controllo della chimica a livello di singola molecola. La capacità di modificare gli stati elettronici con luce quantizzata ha ispirato un'attività teorica estensiva per esplorare la fenomenologia polaritonica. Dal punto di vista di effetti collettivi in cavità risonanti, l'oggetto di studio è stato prevalentemente orientato al trasferimento di energia in ambienti modello e realistici. A livello di singola molecola, invece, sono stati applicati metodi *ab-initio* [10] per studiare nuovi fenomeni nei sistemi polaritonici, come il ruolo dei processi di rilassamento radiativi e non radiativi sulla reattività polaritonica. Questi eventi sono centrali per predire la resa di reazioni fotochimiche: al momento della realizzazione del lavoro "Strong Coupling with light enhances the photoisomerization quantum yield of azobenzene" [11], solamente il quenching di reazioni di fotoisomerizzazione era stato predetto sulla base dello studio di molecole modello [12]. Nel lavoro dimostriamo che è possibile aumentare le rese quantiche di fotoisomerizzazione ricorrendo alla chimica polaritonica.

L'oggetto dello studio è la reazione di fotoisomerizzazione dell'azobenzene in una nanocavità attraverso simulazioni atomistiche ibride quantistiche/classiche. Un concetto chiave per capire qualitativamente come lo *strong coupling* modifichi la reattività fotochimica rispetto alle reazioni tradizionali è quello delle superfici di potenziale, rappresentate in Fig. 2. Nel pannello 2a sono riportati, lungo una singola co-

ordinata, i profili di energia potenziale associati alla fotoisomerizzazione di una molecola di azobenzene isolata. Nel pannello 2b, invece, sono mostrati i medesimi profili per il caso dell'azobenzene in *strong coupling*. Se pensiamo approssimativamente alle superfici di potenziale come al cammino che una molecola deve percorrere per completare una reazione, per esempio passando dalla regione *cis* (0 deg) alla regione *trans* (180 deg) in Fig. 2, diventa immediato capire come, grazie alla presenza dello stato plasmonico (*Plas*), il cammino di reazione venga drasticamente modificato. Descriviamo la molecola attraverso un metodo di *quantum chemistry* già applicato e validato estensivamente per simulare reazioni di fotochimica tradizionale [13]. La complessità del nostro modello si distingue rispetto ai lavori precedenti [14] per il suo alto grado di accuratezza e realismo: trattiamo simultaneamente tutti i gradi di libertà nucleari reattivi e non-reattivi e includiamo le molecole che compongono l'ambiente di reazione (solvente, cucurbiturile e superfici di oro della nanocavità) attraverso tecniche di simulazione QM/MM. L'inclusione di questi effetti riesce a catturare dettagliatamente la dinamica polaritonica ed i processi di rilassamento della molecola (γ) e del plasmone (κ) in *strong coupling*.

Il focus del lavoro è lo studio della reazione *trans-cis* dell'azobenzene, la cui resa quantica in solvente è intorno al 20%. Sfruttando l'alto grado di realismo delle nostre simulazioni, identifichiamo delle condizioni realistiche di *strong coupling* per raddoppiare

tale resa quantica, come abbozzato in Fig. 3. In particolare, abbiamo identificato un canale di rilassamento nella regione *trans* delle superfici di energia potenziale responsabile dello spegnimento della reazione fotochimica in solvente. La nostra strategia è stata quindi quella di ricorrere alla *chimica polaritonica* per modificare la forma delle superfici di energia potenziale, spegnendo selettivamente il canale di rilassamento non-reattivo.

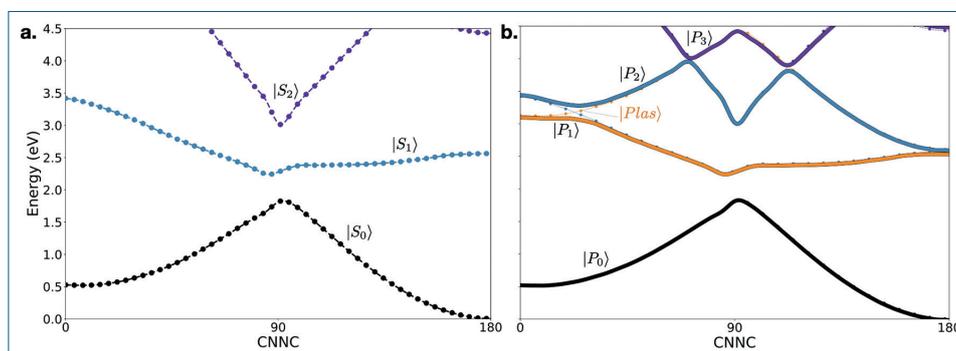


Fig. 2 - a) Superfici di energia potenziale per gli stati elettronici (indicate con la lettera S) dell'azobenzene lungo la coordinata torsionale. Muovendosi lungo tale coordinata da sinistra a destra, la molecola cambia di configurazione da *cis* a *trans*; b) superfici di potenziale polaritoniche (indicate con la lettera P) per la medesima coordinata di reazione. Attraverso l'interazione degli stati elettronici con lo stato plasmonico (*Plas*, curva arancione tratteggiata), è possibile modificare drasticamente il percorso di reazione e, di conseguenza, le rese quantiche della reazione

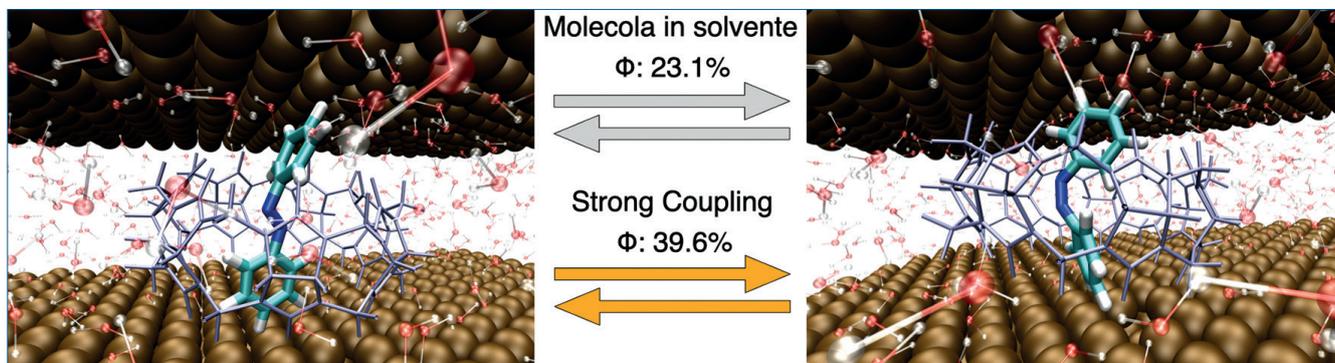
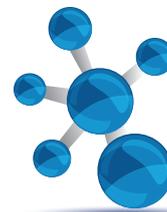


Fig. 3 - Rese quantiche della reazione di fotoisomerizzazione *trans-cis* dell'azobenzene. La resa quantica della molecola in solvente è stata simulata nello stesso ambiente chimico in assenza di *strong coupling*

Le implicazioni dei risultati presentati nel nostro lavoro spaziano dalla più ristretta comunità polaritonica ad applicazioni di potenziale interesse per tutta la chimica. Da un punto di vista metodologico, abbiamo dimostrato che l'inclusione di un ambiente di reazione realistico nelle simulazioni contraddice le previsioni effettuate sulla base di molecole modello [12, 14]. Infatti, l'inclusione della complessità dell'ambiente è strumentale al design di nuovi processi e dispositivi polaritonici [15] orientati a controllare la chimica; sottovalutare tale complessità equivale a trascurare nuove possibilità di manipolare i processi fotochimici. L'implicazione più generale, invece, è che la *chimica polaritonica* possa diventare a tutti gli effetti uno strumento per manipolare selettivamente i processi fotochimici. A differenza della fotochimica tradizionale, dove la luce viene utilizzata come un innesco per le reazioni, la *chimica polaritonica* sfrutta la luce sia come innesco che come vero e proprio reagente. In questa misura, lo *strong coupling* apre nuove possibilità per la fotochimica stessa, dove il controllo dei processi può avvenire, senza ricorrere a strategie sintetiche, mediante un effetto esclusivamente quantistico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Galego, *Polaritonic Chemistry*, Springer, Cham, 2020.
- [2] M. Kowalewski, K. Bennett, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 054309.
- [3] S. Felicetti, J. Fregoni *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**(20), 8810.
- [4] M. Du, R.F. Ribeiro, J. Yuen-Zhou, *Chem*, 2019, **5**, 1167.
- [5] L. Martínez-Martínez, M. Du *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**(8), 1951.
- [6] Y. Yu, S. Mallick *et al.*, *Nat. Commun.*, 2021, **12**, 3255.
- [7] J. Feist, J. Galego, F.J. García-Vidal, *ACS Photonics*, 2018, **5**(1), 205.
- [8] T. Schwartz, J.A. Hutchison *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 196405.
- [9] R. Chikkaraddy, B. De Nijs *et al.*, *Nature*, 2016, **535**, 127.
- [10] T.S. Haugland, E. Ronca *et al.*, *Phys. Rev. X*, 2020, **10**, 041043.
- [11] J. Fregoni, G. Granucci *et al.*, *Chem*, 2020, **6**, 250.
- [12] J. Galego, F.J. García-Vidal, J. Feist, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 13841.
- [13] V. Cantatore, G. Granucci, M. Persico, *Comput. Theor. Chem.*, 2014, **1040**, 126.
- [14] J. Fregoni, G. Granucci *et al.*, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 4688.
- [15] D. Sanvitto, S. Kéna-Cohen, *Nat. Mater.*, 2016, **15**, 1061.

A New Photochemistry at the Nanoscale

Strong coupling between molecules and light can be achieved in resonant cavities, originating hybrid light-molecule states: the polaritons. In such states, the molecules exhibit brand-new photochemical properties. As such, polaritons offer a non-conventional approach to manipulate photochemistry. In this work, we demonstrate that polaritonic chemistry can selectively enhance the quantum yields of photoisomerization reactions.