



CHIMICA POLARITONICA: MANIPOLARE LA MATERIA USANDO I FOTONI

In chimica polaritonica, la luce, o meglio i suoi fotoni, vengono utilizzati come nuovi strumenti non intrusivi per modificare le proprietà delle molecole e dei materiali. Reazioni chimiche che in condizioni normali avvengono con una certa velocità possono essere velocizzate, inibite o dirette verso prodotti specifici se fatte avvenire all'interno di dispositivi ottici opportunamente progettati. Questo settore, ancora in piena evoluzione, si propone come una tecnica innovativa per la manipolazione della materia senza ricorrere a modificazioni chimiche del sistema.

La chimica polaritonica [1] si sta imponendo negli ultimi anni come una nuova strategia per manipolare le proprietà di molecole e materiali utilizzando campi elettromagnetici. I dispositivi ottici più utilizzati in chimica polaritonica sono le cavità ottiche (Fig. 1a). Una cavità ottica è composta da specchi altamente riflettenti posti ad una distanza proporzionale alla lunghezza d'onda del campo elettromagnetico confinato all'interno del dispositivo. All'interno della cavità ottica, gli stati (elettronici, vibrazionali etc.) di una molecola o di un materiale, interagiscono fortemente con i fotoni (Fig. 1b) creando nuovi stati ibridi che hanno parziale carattere di materia e parziale carattere di luce. Questi stati prendono il nome di polaritoni. Al variare della com-

ponente fotonica, i polaritoni possono assumere delle proprietà molto diverse da quelle degli stati puri della materia. Esse dipendono, dunque, dalla frequenza del campo elettromagnetico e dal materiale utilizzato e quindi possono essere facilmente controllate dall'esterno.

Gli esperimenti di Ebbesen

Lo studio dell'interazione forte luce-materia è iniziato negli anni Sessanta e Settanta del Novecento grazie alle significative scoperte fatte nel settore dell'ottica quantistica.

Tuttavia la chimica polaritonica ha cominciato a svilupparsi dal 2012 quando il gruppo del prof. Ebbesen dell'Università di Strasburgo ha dimostrato che il per-

corso di certe reazioni chimiche poteva essere modificato se fatte avvenire all'interno di cavità ottiche. Tali risultati possono essere ottenuti, in particolare fissando il campo della cavità in risonanza con una specifica eccitazione vibrazionale del reagente (Fig. 2a).

Con questo tipo di esperimenti si è riusciti ad inibire [3], catalizzare [4] o rendere certe reazioni selettive verso prodotti specifici [5].

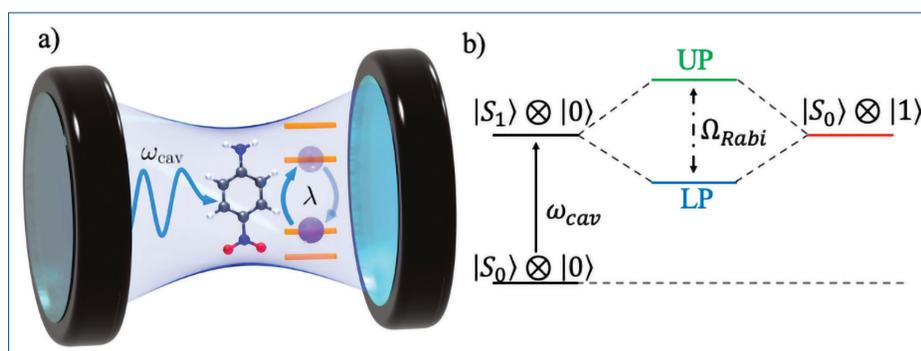


Fig. 1 - a) Schema di una molecola in una cavità ottica [2]; b) schema degli stati molecolari accoppiati con quelli del campo elettromagnetico, ω_{cav} indica la frequenza del campo mentre Ω_{Rabi} indica la separazione energetica (Rabi splitting) generata dall'accoppiamento con il campo. UP e LP indicano rispettivamente il polaritone superiore e inferiore

Enrico Ronca è stato insignito del Premio "Carla Roetti" 2024 dalla Divisione di Chimica Teorica e Computazionale della SCI.

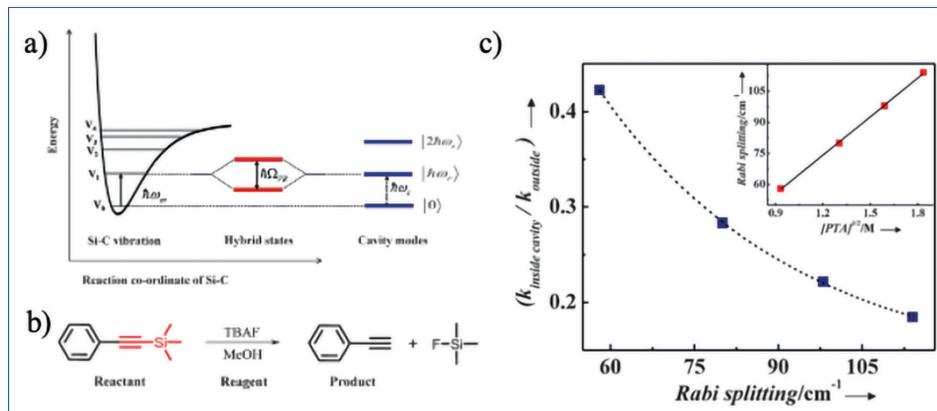


Fig. 2 - Effetto del campo della cavità sulla reattività della reazione rappresentata nel pannello b). a) Schema di accoppiamento dei livelli vibrazionali del reagente con gli stati del campo, c) diminuzione della costante di velocità della reazione dovuta al campo [3]

Nonostante questi studi abbiano avviato un nuovo settore, i fondamenti fisici e chimici alla base di questi esperimenti sono ancora ignoti.

La teoria come strumento di indagine

In questo contesto si inseriscono gli studi teorici eseguiti dal mio gruppo di ricerca e da quello di alcuni dei miei collaboratori. La missione, in questo caso, è quella di sviluppare nuove metodologie teoriche per studiare sistemi molecolari accoppiati fortemente con il campo quantizzato. Tali metodologie, non disponibili al momento nei comuni codici di chimica computazionale, devono essere sviluppate ed implementate in codici di chimica quantistica e successivamente utilizzate per simulare sistemi reali. Questi studi rappresentano una visione alternativa al problema, fornendo dettagli

microscopici sugli effetti indotti dal campo che gli esperimenti non sempre riescono ad evidenziare.

Tuttavia, anche dal punto di vista teorico, sviluppare metodi che riescano a descrivere a pieno la fisica del problema non è banale. Infatti, in questo caso è cruciale trattare sia la materia che la luce a livello quantistico ricorrendo ad approcci basati sulla elettrodinamica quantistica (QED). Questo inevitabilmente complica la simulazione sia dal

punto di vista teorico che dell'efficienza limitando il calcolo a sistemi di dimensioni più ridotte.

Simulazione della reattività in cavità

Se si vuole simulare la reattività chimica del sistema in cavità è necessario affrontare ulteriori complicazioni. In questo caso, infatti, anche la dinamica dei nuclei deve essere trattata in maniera esplicita.

Recentemente in [6] una metodologia approssimata a livello di campo medio è stata utilizzata per simulare la reazione investigata da Ebbesen in Fig. 2b.

In questo caso la dinamica dei nuclei è stata accoppiata a quella degli elettroni e dei fotoni per tener conto dell'effetto del campo sulla reattività del sistema. Da questo studio si è visto che (vedi Fig. 3a) se la reazione viene simulata in cavità in risonanza con il modo di stretching del legame Si-C del reagente, il sistema produce l'intermedio ma non riesce a formare i prodotti. Questi dati riproducono chiaramente l'inibizione della reattività osservata da Ebbesen [3].

Questo studio microscopico ha permesso di attribuire l'inibizione della reazione (Fig. 3b) all'accoppiamento delle vibrazioni indotto dal campo. Questo contribuisce a dissipare l'energia contenuta nel

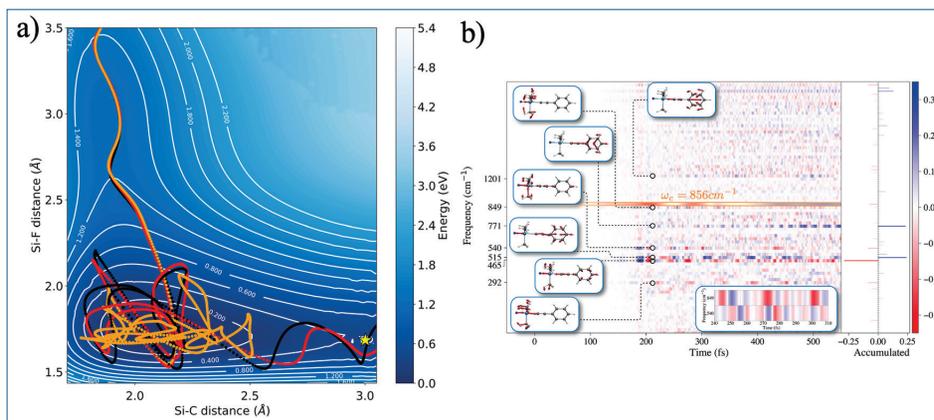


Fig. 3 - a) Dinamiche della reazione in Fig. 2b simulate fuori (nero) e dentro la cavità ottica in risonanza (arancione) e fuori risonanza (rosso) con lo stretching del legame Si-C del reagente; b) occupazione dei modi normali durante la dinamica della reazione in Fig. 2b dentro la cavità (blu) confrontato con il caso fuori cavità (rosso) [6]

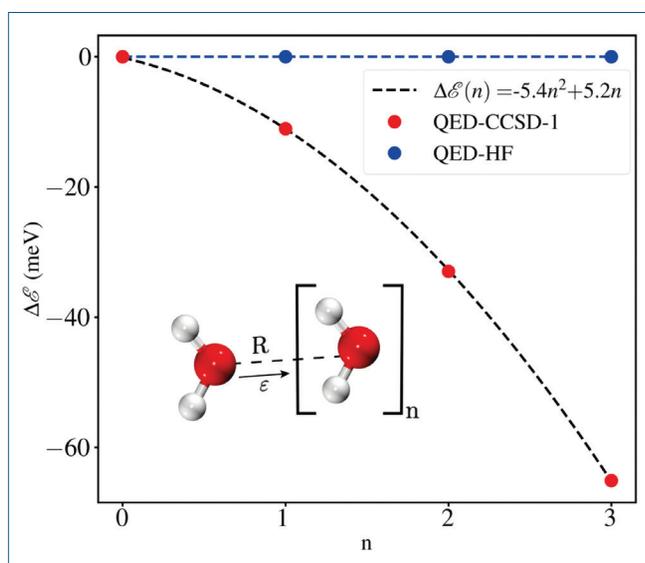


Fig. 4 - Effetti collettivi e correlazione [7]

legame Si-C su altre zone della molecola sfavorendo così la dissociazione.

Limiti attuali dei metodi *ab-initio*

Seppur i risultati ottenuti in [6] siano alquanto promettenti, non riescono comunque a fornire una spiegazione esaustiva agli esperimenti dato che al momento è possibile simulare solo uno o comunque pochi eventi reattivi. Nell'esperimento, invece, un numero macroscopico di molecole viene accoppiato dal campo elettromagnetico. L'inclusione di questi effetti collettivi indotti dal campo è uno dei problemi più pressanti che i teorici nel settore stanno cercando di affrontare. È importante evidenziare in questo contesto che i metodi approssimati a livello di campo medio non sono capaci di trattare questo tipo di interazione ed effetti di correlazione puntuali tra le particelle devono essere inclusi esplicitamente (vedi Fig. 4). A questo fine, recentemente, diversi metodi di Chimica Quantistica sono stati estesi alla QED per includere la correlazione tra le particelle [2].

Conclusioni

La chimica polaritonica si è proposta come nuova strategia per manipolare le proprietà della materia in maniera non intrusiva. Anche se molto promettente, i suoi principi devono ancora essere compresi al fine di renderla utilizzabile come strumento

di controllo per le proprietà elettroniche ma anche magnetiche di molecole e materiali.

Ringraziamenti

Questo lavoro è stato finanziato dal Progetto ERC-StG-2021 QED-Spin (GA: 101040197) dello European Research Council (ERC).

L'autore ringrazia la Società Chimica Italiana e, in particolare, il Presidente e tutto il Direttivo della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale per il Premio Carla Roetti conferitogli nel 2024. Si ringrazia il prof. Filippo De Angelis per la candidatura. L'autore ringrazia, inoltre, i proff. Henrik Koch e Angel Rubio per le proficue collaborazioni, oltre tutti i membri del gruppo di Chimica Teorica Polaritonica dell'Università degli Studi di Perugia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Ruggenthaler *et al.*, *Nat. Rev. Chem.*, 2018, **2**, 0118, DOI: [10.1038/s41570-018-0118](https://doi.org/10.1038/s41570-018-0118)
- [2] T.S. Haugland *et al.*, *Phys. Rev. X*, 2020, **10**, 041043, DOI: [10.1103/PhysRevX.10.041043](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.041043)
- [3] A. Thomas *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 11462, DOI: [10.1002/anie.201605504](https://doi.org/10.1002/anie.201605504)
- [4] J. Lather *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 10635, DOI: [10.1002/anie.201905407](https://doi.org/10.1002/anie.201905407)
- [5] A. Thomas *et al.*, *Science*, 2019, **363**, 615, DOI: [10.1126/science.aau7742](https://doi.org/10.1126/science.aau7742)
- [6] C. Schäfer *et al.*, *Nat. Commun.*, 2022, **13**, 7817, DOI: [10.1038/s41467-022-35363-6](https://doi.org/10.1038/s41467-022-35363-6)
- [7] T.S. Haugland *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2021, **154**, 094113, DOI: [10.1063/5.0039256](https://doi.org/10.1063/5.0039256)

Polaritonic Chemistry: Manipulating Matter Using Photons

In polaritonic chemistry, the light and its photons, are used as a new tool to control molecules and materials properties in a non-intrusive manner. Chemical reactions can be catalyzed, inhibited or made selective toward specific products if they are performed inside properly designed optical devices. This field, still in evolution, represents a novel technique to manipulate matter without recurring to chemical modification of the system.