

Press release**Max-Planck-Institut für Struktur und Dynamik der Materie****Jenny Witt**

12/21/2022

<http://idw-online.de/en/news807025>Research results, Scientific Publications
Chemistry, Energy, Physics / astronomy
transregional, national**Theorieteam entdeckt, warum optische Hohlräume chemische Reaktionen verlangsamen**

Wir sind umgeben von chemischen Prozessen. Von neuartigen Materialien bis hin zu wirksameren Medikamenten oder Kunststoffprodukten: Chemische Reaktionen spielen eine Schlüsselrolle bei der Gestaltung der Dinge, die wir alltäglich benutzen. Wissenschaftler*innen suchen ständig nach besseren Kontrollmöglichkeiten für diese Reaktionen, beispielsweise um neue Materialien zu entwickeln. Nun hat ein internationales Forschungsteam unter der Leitung des MPSD eine Erklärung dafür gefunden, warum sich chemische Reaktionen in verspiegelten Hohlräumen, wo Moleküle in eine Wechselwirkung mit Licht gezwungen werden, langsamer abspielen.

Die Arbeit, nun in Nature Communications erschienen, ist ein wichtiger Schritt zum Verständnis dieses experimentell beobachteten Prozesses.

Chemische Reaktionen finden auf der Ebene von Atomschwingungen statt - eine Million Mal kleiner als die Dicke eines menschlichen Haares. Diese winzigen Bewegungen sind schwer zu kontrollieren. Zu den etablierten Methoden gehören die Kontrolle der Temperatur oder die Bereitstellung von Oberflächen und Komplexen in Lösungen aus seltenen Materialien. Solche Techniken gehen das Problem jedoch in einem größeren Maßstab an und können nicht auf bestimmte Teile des Moleküls abzielen. Im Idealfall möchten die Forscher einigen Atomen zum richtigen Zeitpunkt nur eine geringe Energiemenge zuführen, so wie ein Billardspieler nur eine einzige Kugel auf dem Tisch anstößt.

In den letzten Jahren wurde deutlich, dass sich Moleküle grundlegend verändern, wenn sie sich in optischen Hohlräumen mit gegenüberliegenden Spiegeln befinden. In diesen engen Räumen ist das System gezwungen, mit virtuellem Licht – den Photonen – zu interagieren. Entscheidend ist, dass diese Wechselwirkung die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen verändert. Dieser Effekt wurde schon in Experimenten beobachtet, aber der ihm zugrunde liegende Mechanismus blieb bislang ein Rätsel.

Jetzt hat ein Team von theoretischen Physikern aus Deutschland, Schweden, Italien und den USA eine mögliche Erklärung gefunden. An der Arbeit, die in qualitativer Hinsicht mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt, waren Forscher*innen des Max-Planck-Instituts für Struktur und Dynamik der Materie (MPSD) in Hamburg, der Chalmers University of Technology in Schweden, des Center for Computational Quantum Physics am Flatiron Institute der Harvard University (beide in den USA) und des Istituto per i Processi Chimico Fisici des CNR (Nationaler Forschungsrat) in Italien beteiligt.

Mit Hilfe einer fortschrittlichen theoretischen Methode, der Quantum-Electrodynamical Density-Functional Theory (QEDFT), haben die Autor*innen den mikroskopischen Mechanismus aufgedeckt, der die chemische Reaktionsgeschwindigkeit für den speziellen Fall der Reaktion von 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylen reduziert. Ihre Ergebnisse stehen im Einklang mit den Beobachtungen der Gruppe von Thomas Ebbesen in Straßburg.

Das Team entdeckte, dass die Bedingungen innerhalb des optischen Hohlraums die Energie beeinflussen, die die Atome um die Einzelbindungen des Moleküls schwingen lässt, welche wiederum für die chemische Reaktion entscheidend sind. Bei einer chemischen Reaktion außerhalb des Hohlraums wird diese Energie normalerweise nur in einer Einzelbindung deponiert, was letztlich zum Bruch der Bindung führen kann – ein wichtiger Schritt in der Reaktion. „Wir stellen jedoch fest, dass der Hohlraum einen neuen Pfad für die Energie erzeugt und es weniger wahrscheinlich ist, dass sie nur in eine einzige Bindung geleitet wird“, sagt der Erstautor, Christian Schäfer. „Somit sinkt die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Bindung zu brechen und dies ist der Schlüsselprozess, der die chemische Reaktion hemmt.“

Die Manipulation von Materialien durch den Einsatz von Hohlräumen (die so genannte „polaritonische Chemie“) eignet sich für viele potenziellen Anwendungen, so Autor Enrico Ronca vom CNR: „Es wurde zum Beispiel beobachtet, dass die Kopplung an spezifische Schwingungsanregungen einen chemischen Prozess bei Raumtemperatur hemmen, steuern und sogar katalysieren kann. Unsere theoretische Arbeit verbessert das Verständnis der zugrunde liegenden mikroskopischen Mechanismen für den speziellen Fall einer durch das Feld gehemmten Reaktion.“

Die Autor*innen weisen zwar darauf hin, dass wichtige Aspekte noch nicht verstanden sind und weitere experimentelle Überprüfungen erforderlich sind, betonen aber auch die besondere Rolle dieser neuen Richtung. „Diese Arbeit hebt das umstrittene Gebiet der polaritonischen Chemie auf eine neue Ebene“, fügt MPSD-Theoriedirektor Angel Rubio hinzu. „Sie liefert grundlegende Einblicke in die mikroskopischen Mechanismen, die die Kontrolle chemischer Reaktionen ermöglichen. Wir gehen davon aus, dass die vorliegenden Ergebnisse auf eine größere Anzahl relevanter Reaktionen (einschließlich der mit dem diesjährigen Nobelpreis für Chemie verbundenen Klickreaktionen) bei starker Licht-Materie-Kopplung anwendbar sind.“

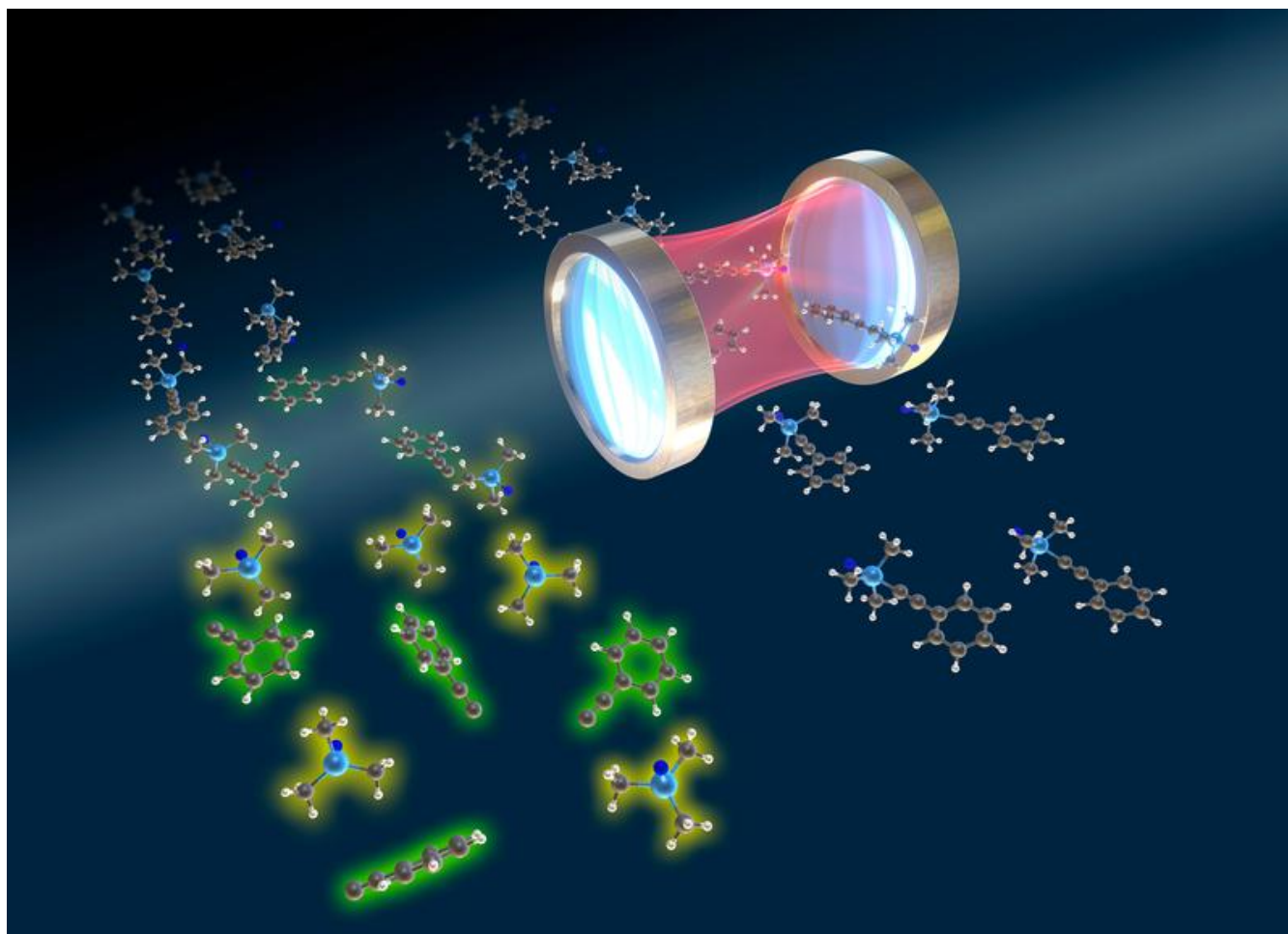
contact for scientific information:

Christian Schäfer, Erstautor: christian.schaefer.physics@gmail.com

Original publication:

<https://doi.org/10.1038/s41467-022-35363-6>

URL for press release: <https://www.mpsd.mpg.de/691038/2022-12-cavities-schaefer>



Starke resonante Schwingungskopplung kann chemische Reaktionen hemmen. Eine starke Resonanzkopplung zwischen Hohlraum und Schwingungsmoden kann selektiv eine chemische Reaktion hemmen.
E. Ronca / C. Schäfer