

Le potentiel des états hybrides lumière-matière

Résumé En insérant des molécules dans une cavité optique qui est résonante avec une transition moléculaire, il est possible de générer des états hybrides lumière-matière. Ceci a lieu même dans l'obscurité car le phénomène implique les fluctuations du point zéro des transitions de la cavité et de la molécule. L'ensemble des états propres de la molécule s'en trouve modifié, ce qui a naturellement un impact sur ses propriétés telles que la réactivité chimique. Cette nouvelle approche pour contrôler la chimie et les propriétés des matériaux ouvre un potentiel énorme où tout reste encore à explorer.

Mots-clés Molécules, réactivité, propriétés matérielles, états polaritoniques, couplage fort.

Abstract The potential of hybrid light-matter states

By placing molecules in an optical cavity which is resonant with a molecular transition, it is possible to create hybrid light-matter states. This occurs even in the dark because it involves the zero-point fluctuations of the cavity and the molecular transitions. The ladder of eigen states of the molecules are modified by the mere presence of the hybrid states which naturally impacts their properties such as their chemical reactivity. This novel approach for controlling chemistry and material properties has an enormous potential with yet much to be explored.

Keywords Molecules, reactivity, material properties, polaritonic states, strong coupling.

Les interactions lumière-matière sont omniprésentes dans la nature et dans notre environnement moderne. Tous les chimistes savent que la photo-isomérisation est au cœur de la vision et que l'absorption des photons par les plantes est une étape essentielle de notre chaîne alimentaire. Ce qui est beaucoup moins connu est qu'il est possible de créer des états hybrides lumière-matière, et cela même dans l'obscurité la plus totale... Ces états ont un énorme potentiel pour la chimie et les sciences des matériaux qui commence tout juste d'être exploré depuis une décennie. Il a ainsi été montré qu'on peut modifier la vitesse, le rendement et la sélectivité de réactions chimiques et biochimiques [1-9]. Par la même approche, on peut aussi modifier la magnétorésistance, la conductivité et supraconductivité de matériaux, ou encore le transfert d'énergie [10-13]. Les expériences sont faciles à mener mais impliquent certains concepts issus de l'électrodynamique quantique que je commencerai par rappeler avant de donner des exemples de leur utilisation en chimie.

La propriété d'émission d'une molécule n'est pas intrinsèque

L'électrodynamique quantique traite la lumière et la matière de la même manière. Elle définit à la fois des états discrets pour la matière (par exemple, les états moléculaires qui nous sont familiers) et des états appelés « modes » pour le champ électromagnétique (EM) qui peuvent accueillir des photons. Dans ce cadre, la fluorescence moléculaire est décrite comme un double processus : la relaxation depuis l'état moléculaire excité vers le fondamental et l'occupation d'un mode disponible du champ électromagnétique par le photon de fluorescence émis. Dans l'espace libre, il existe une infinité d'états EM qui peuvent « accueillir » ce photon. Mais si les molécules sont placées dans une cavité optique, on peut fortement limiter le nombre d'états EM disponibles. S'il n'y a pas d'états EM à ses longueurs d'onde d'émission, la molécule ne pourra pas émettre ! À l'inverse, en augmentant la densité de ces états EM au voisinage des longueurs d'onde d'émission, on

peut fortement exalter la fluorescence. Ces effets ont été démontrés pour la première fois en 1968 par le physico-chimiste allemand Karl Drexhage en mettant tout simplement des molécules fluorescentes devant un miroir. L'électrodynamique quantique nous apprend ainsi que la propriété d'émission n'est pas une propriété intrinsèque de la molécule, comme nous chimistes l'avons appris à la faculté, mais qu'elle est fondamentalement une propriété de la molécule plongée dans son environnement d'états EM.

Avec cette notion d'états, l'électrodynamique quantique révèle les états dits de vide EM comme des états définis mais non encore peuplés par un photon. Ces états du vide sont caractérisés par une énergie dite de point zéro associée aux fluctuations quantiques du champ électromagnétique qui jouent un rôle très important, par exemple dans les forces de van der Waals. Les fluctuations EM, présentes dans tout l'espace, amorcent aussi la fluorescence des molécules... ; ainsi, dans ce cadre, l'émission dite spontanée n'est en fait pas du tout spontanée !

Nous avons appris de Huygens au XVII^e siècle que deux pendules peuvent se coupler par échange d'énergie mécanique et se synchroniser. Dans ce cas, deux nouveaux états collectifs d'oscillation sont formés. Celui de plus basse énergie stabilise le système formé par les deux pendules qui oscillent en phase (*figure 1a*). Ceci n'est pas très différent de la formation des orbitales moléculaires de H₂ par l'échange d'électrons entre atomes d'hydrogène ou encore de la formation de nouveaux états dans les agrégats moléculaires appelés J. Dans ce dernier cas, les molécules formant l'agrégat sont assemblées de telle manière que leurs moments dipolaires de transition sont alignés. De nouveau, les moments dipolaires de transition fluctuent, ce qui engendre un couplage entre les molécules et la formation de nouveaux états.

Prolongeant l'analogie, on peut anticiper la formation de nouveaux états en couplant une transition moléculaire avec un mode d'une cavité optique résonante dans laquelle les molécules sont placées (*figure 1b*). Ce phénomène s'appelle

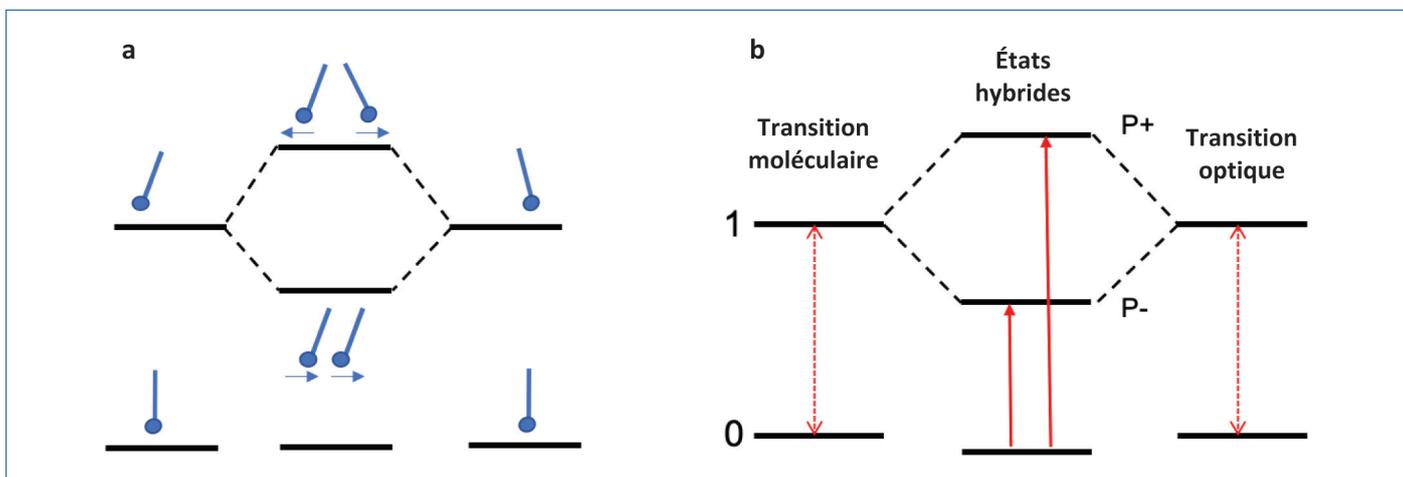


Figure 1 - a) Deux pendules couplés par échange d'énergie mécanique ; b) transition moléculaire couplée à une transition optique par échange de photons virtuels formant deux états hybrides lumière-matière.

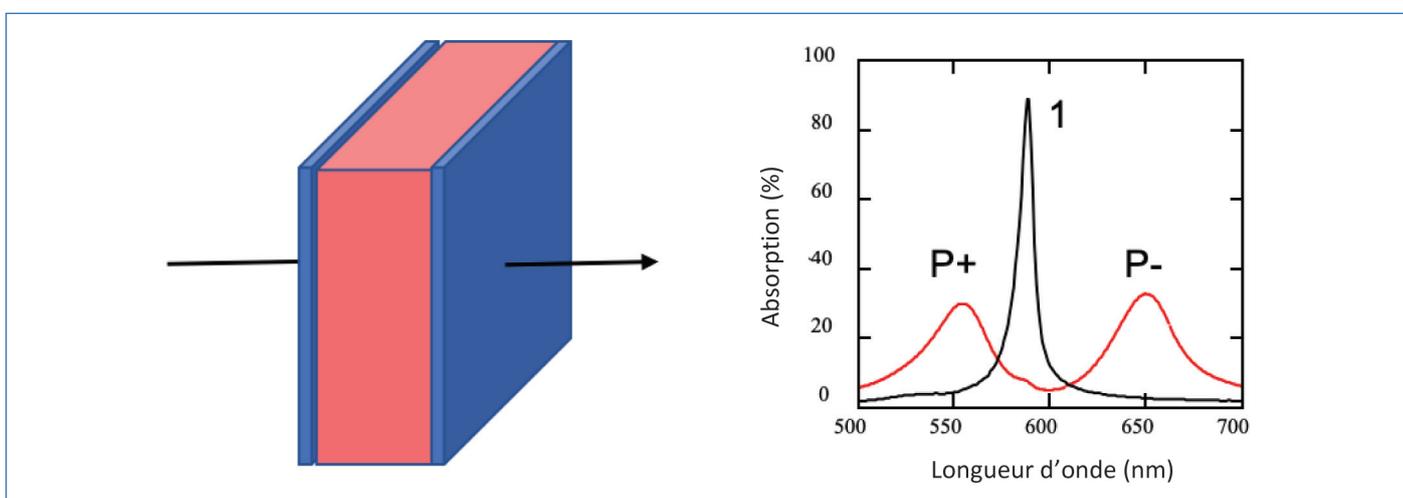


Figure 2 - Cavité optique formée par deux miroirs parallèles entre lesquels se trouvent des molécules. Lorsque la cavité et les molécules sont fortement couplées (figure 1b), le spectre d'absorption change d'un simple pic associé à la transition naturelle moléculaire 1 vers deux nouveaux pics correspondant aux états hybrides P+ et P-.

le couplage fort lumière-matière et peut être induit même dans l'obscurité la plus totale. Comme dans le cas des agrégats J, les molécules et la cavité peuvent échanger, par le biais des fluctuations, des photons virtuels. Les états hybrides lumière-matière qui sont alors formés (notés P+ et P- dans la figure 1b) sont appelés des états polaritoniques. Ils sont, à résonance, 50 % optiques et ont donc des propriétés que l'on associe habituellement avec les photons. Par exemple, ils dispersent comme la lumière à travers un prisme, c'est-à-dire que leurs bandes d'absorption et d'émission varient avec l'angle d'observation.

États polaritoniques : du scepticisme à la démonstration

Le volume d'une résonance optique est de l'ordre de la longueur d'onde (autour du μm dans le spectre le plus utile à la chimie, comme décrit plus loin), ce qui implique qu'on peut mettre beaucoup de molécules dans ce volume. Ainsi, dans une expérience typique, on a au moins $N = 10^5$ molécules qui interagissent avec un mode d'une cavité optique formé par deux miroirs parallèles (figure 2). Chaque molécule peut se coupler avec le même mode optique. La mécanique quantique nous dit qu'en sommant sur ces N molécules, les

états collectifs formés sont séparés par une énergie, dite de Rabi, qui augmente comme \sqrt{N} . Par exemple, si on couple une transition électronique d'un colorant dans le visible à une cavité résonante, les états P+ et P- sont typiquement délocalisés sur 10^5 molécules et la séparation de Rabi peut atteindre une énergie de l'ordre de l'eV. Le spectre d'absorption du système fortement couplé est ainsi totalement différent de celui de la molécule de départ, comme on peut le voir dans la figure 2 (pour plus de détails sur le couplage fort, voir [2]). Alors que les physiciens, notamment en France, ont étudié les propriétés quantiques et optiques de systèmes fortement couplés depuis plus de cinquante ans, nous nous sommes intéressés aux conséquences du couplage fort sur les propriétés des molécules et des matériaux. En effet, pour un chimiste, il est très clair que si on modifie les états propres d'une molécule, ses propriétés doivent changer comme le spectre d'absorption en témoigne (figure 2). Les propriétés collectives, comme la conductivité, doivent potentiellement aussi être modifiées par la création de ces états délocalisés. On peut également se demander si la nature hybride des états polaritoniques induit des propriétés particulières. Ce sont ces aspects que nous étudions depuis une décennie, travaux qui ont d'abord suscité énormément de scepticisme avant d'inspirer beaucoup d'autres équipes dans le monde.

La toute première démonstration d'une modification de propriété chimique sous couplage fort a été la modification de la vitesse et le rendement d'une réaction photochromique (isomérisation) entre le spiropyrane (forme bicyclique) et la mérocyanine (forme ouverte) [1]. Le couplage fort a été effectué sur la première transition électronique de la mérocyanine dans le visible. Techniquement, un polymère dopé en photochrome a été inséré entre deux miroirs (*figure 2*) espacés d'environ 120 nm pour être en résonance avec le pic d'absorption de la mérocyanine. Cette expérience était une démonstration de principe mais pas très utile pour la chimie. Nous avons cependant suggéré que s'il était possible de modifier une réaction chimique à l'état fondamental en couplant une transition vibrationnelle, cela ouvrirait de nouvelles opportunités pour la synthèse. Les modes vibrationnels étant spectralement localisés dans l'infrarouge, nous pouvions pour ce faire utiliser des cavités optiques microfluidiques avec des miroirs espacés d'une dizaine de microns. À notre grande surprise, ces expériences ont fonctionné au-delà de ce que nous avons imaginé. Nous avons immédiatement constaté que le couplage fort vibrationnel (CFV) est capable de perturber fortement la réactivité chimique, suggérant même une modification de mécanisme réactionnel [3].

Pour illustrer le potentiel en chimie, j'ai choisi deux exemples récents. Le premier est une réaction dans laquelle **R** donne deux produits, **1** et **2** (*figure 3a*); nous voulions savoir si le couplage fort pouvait favoriser un produit par rapport à l'autre, c'est-à-dire affecter la sélectivité. Alors que dans une cuvette normale, le rapport des rendements des produits **1** et **2** est de 60 : 40, il devient 20 : 80 sous couplage fort, montrant que la sélectivité est inversée et favorise le produit **2**. En même temps, il s'accompagne d'un ralentissement de la réaction, traduisant de grands changements dans la thermodynamique d'activation. Je rappelle que cette expérience est faite sans aucune excitation par de la lumière infrarouge.

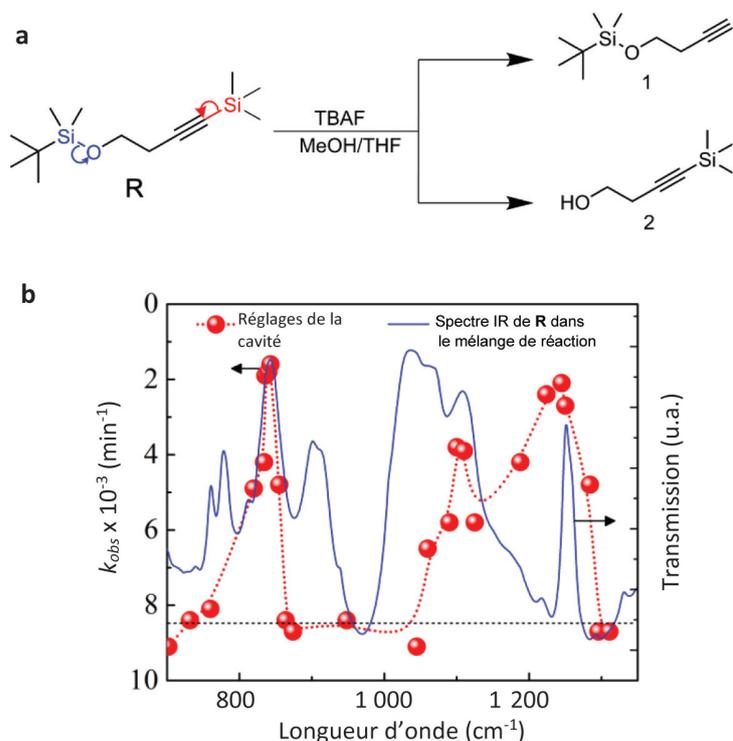


Figure 3 - a) La réaction étudiée (TBAF : fluorure de tétrabutyl ammonium). b) Vitesse observée (points rouges) de la réaction en fonction du couplage fort à différents modes vibrationnels (tracé bleu : spectre IR). La réaction ne ralentit que lorsqu'une des trois vibrations suivantes est couplée : les modes d'étirement Si-C, Si-O et S-CH₃ (reproduit de [6]).

Cette étude a aussi permis de démontrer que le couplage fort vibrationnel permettait de savoir quelle vibration joue un rôle dans la réaction. En effet, comme l'espacement des deux miroirs de la cavité microfluidique est obtenue avec un joint en Mylar flexible, il suffit de serrer plus ou moins quatre vis pour accorder la cavité à différentes vibrations de la molécule (voir vidéo [14]). Comme on peut le voir dans la *figure 3b*, il n'y a que trois modes de vibrations qui jouent un rôle dans la chimie. Le CFV est donc aussi un outil qui aide à comprendre ou vérifier un mécanisme réactionnel.

Depuis que nous avons commencé à analyser la chimie sous CFV, il a été très difficile d'expliquer les très grands changements dans les valeurs thermodynamiques (enthalpie et entropie) d'activation qui sont de l'ordre de 20 kJ/mole ou plus, alors que la perturbation énergétique induite par le CFV, c'est-à-dire la séparation entre les états P+ et P-, n'est que d'environ 1 kJ/mole. De plus, on observe que la vitesse ralentit pour certaines réactions [1, 3, 6, 8-9], alors que pour d'autres, le CFV a un effet catalytique accélérant la réaction jusqu'à un facteur 10⁴ en abaissant la barrière [4-5]. Les nombreuses études théoriques n'ont pas encore pu élucider cette question clé. Nous pensons aujourd'hui que la symétrie peut jouer un rôle fondamental dans la diversité des effets réactionnels observés sous couplage fort.

Grâce aux travaux notamment de Fukui, Woodward et Hoffmann au milieu du siècle dernier, nous savons que la symétrie joue un rôle central dans la réactivité comme l'illustrent les fameux diagrammes de corrélation entre la symétrie des états électroniques des réactifs et des produits. On sait de plus que la symétrie des vibrations peut favoriser ou défavoriser une réaction. Pour vérifier le rôle que la symétrie joue en CFV, nous avons étudié, et c'est le second exemple que je propose ici, une réaction d'équilibre bien connue, celle de la complexation à transfert de charge entre le mésitylène et l'iode :



Le complexe donne lieu à un nouveau pic d'absorption dans l'UV que l'on peut suivre pour extraire la constante d'équilibre K_{DA} de la complexation. Les résultats sont très clairs : non seulement le CFV modifie fortement l'équilibre (1), mais la symétrie du mode vibrationnel détermine à elle seule si la constante d'équilibre augmente ou baisse, comme illustré dans la *figure 4*. La fréquence et la nature de la vibration (e.g. étirement, cisaillement...) n'ont aucun effet. Le CFV des modes de symétrie A' défavorise la réaction alors que celui des modes E' la favorise. Ainsi, le CFV agit sur la symétrie du paysage réactionnel. Si l'on prend en compte la symétrie des molécules en jeu, il apparaît que l'hybridation de la vibration avec le mode de la cavité modifie la stabilité du complexe en agissant sur le diagramme de corrélation électronique par interaction vibronique. Cette étude nous donne une première piste pour expliquer la variété des résultats obtenus et aussi pour pouvoir prédire si une réaction va être accélérée ou ralentie par le CFV.

Les perspectives du couplage fort, au-delà de la chimie

La possibilité de modifier des réactions simplement en les effectuant entre deux miroirs dans l'obscurité ouvre ainsi

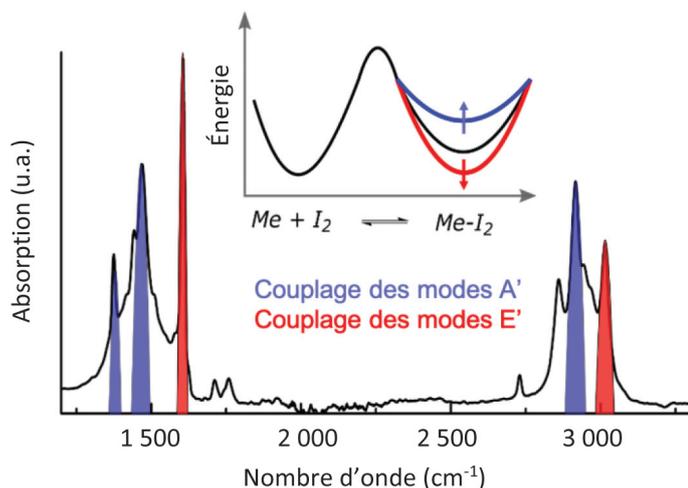


Figure 4 - Le spectre infrarouge du mésitylène et les modifications de l'équilibre avec I_2 en fonction de la symétrie des modes vibrationnels sous couplage fort (reproduit de [7]). Sous CFV, la constante d'équilibre K_{DA} augmente d'un facteur 2,5 pour les vibrations E' et diminue d'un facteur 3 à 4 pour les vibrations A' .

toute une nouvelle perspective pour la chimie. C'est non seulement une nouvelle approche de la synthèse, mais aussi un nouvel outil mécanistique. La technologie pourrait aussi en bénéficier car il n'est pas très difficile de rendre des systèmes microfluidiques massivement parallèles si l'amélioration du rendement ou de la sélectivité est suffisante. Il n'est donc pas surprenant que l'industrie s'y intéresse déjà.

Mais cela ne se limite pas à la chimie. L'activité enzymatique peut en effet être modifiée en couplant les vibrations de l'eau, ouvrant la voie vers la biologie [8]. Les propriétés des matériaux peuvent aussi bénéficier des effets du couplage fort ; plusieurs expériences l'ont déjà montré. La conductivité de semi-conducteurs organiques a été exaltée par la nature délocalisée des états hybrides et la température critique des supraconducteurs a pu être baissée (ou augmentée) par le CFV [13]. Le transfert d'énergie de type Förster peut non seulement être exalté mais aussi s'affranchir de la distance limite d'environ 10 nm en intriquant le donneur et l'accepteur par le couplage fort [11]. Ainsi, s'il est devenu clair depuis une dizaine d'années que le couplage fort a un potentiel exceptionnel pour les sciences moléculaires et celles des matériaux, tout reste à explorer.

- [1] Hutchison J.A., Schwartz T., Genet C., Devaux E., Ebbesen T.W., Modifying chemical landscapes by coupling to vacuum fields, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1592-1596.
- [2] Ebbesen T.W., Hybrid light-matter states in a molecular and material science perspective, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, 2403-2412.
- [3] Thomas A. *et al.*, Ground-state chemical reactivity under vibrational coupling to the vacuum electromagnetic field, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 11462-11466.
- [4] Hiura H., Shalabney A., George J., Vacuum-field catalysis: accelerated reactions by vibrational ultra-strong coupling, **2019**, <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.7234721.v4>
- [5] Lather J., Bhatt P., Thomas A., Ebbesen T.W., George J., Cavity catalysis by cooperative vibrational strong coupling of reactant and solvent molecules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 10635-10638.
- [6] Thomas A. *et al.*, Tilting a ground-state reactivity landscape by vibrational strong coupling, *Science*, **2019**, *363*, 615-619.
- [7] Pang Y. *et al.*, On the role of symmetry in vibrational strong coupling: the case of charge transfer complexation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, <https://doi.org/10.1002/anie.202002527>
- [8] Vergauwe R.M.A. *et al.*, Modification of enzyme activity by vibrational strong coupling of water, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 15324-15328.
- [9] Hirai K., Takeda R., Hutchison J., Uji-I H., Modulation of Prins cyclization by vibrational strong coupling, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 5332-5335, <https://doi.org/10.1002/anie.201915632>
- [10] Orgiu E. *et al.*, Conductivity in organic semiconductors hybridized with the vacuum field, *Nat. Mater.*, **2015**, *14*, 1123-1129.
- [11] Zhong X. *et al.*, Energy transfer between spatially separated entangled molecules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 9034-9038.
- [12] Paravicini-Bagliani G.L. *et al.*, Magneto-transport controlled by Landau polariton states, *Nat. Phys.*, **2019**, *15*, 186-190.
- [13] Thomas A. *et al.*, Exploring superconductivity under strong coupling with the vacuum electromagnetic field, **2019**, arXiv:1911.01459v2.
- [14] <https://seafire.unistra.fr/d/7bb78e5a4607424f94b5>

Thomas W. EBBESEN,

Directeur du Centre international de recherche en chimie (ICFRC) et de l'Institut d'études avancées de l'Université de Strasbourg (USIAS), et membre de l'Institut de science et d'ingénierie supramoléculaires (ISIS).
Il a reçu la Médaille d'or du CNRS en 2019.

*ebbesen@unistra.fr



© Frédérique PLAS/ISI/CNRS Photothèque.

