
Carbo-benzènes pour l'absorption à deux photons, le point de vue du moment dipolaire de transition.

Corentin Poidevin^{*†1}, Christine Lepetit^{‡1}, Nadia Ben Amor², Jean-Louis Heully², and Remi Chauvin^{§1}

¹LCC – CNRS : UPR8241 – France

²LCPQ – Université Paul Sabatier-Toulouse III - UPS – France

Résumé

Des dérivés carbo-benzéniques quadripolaires sont étudiés dans l'équipe [1] pour leur efficacité en absorption à deux photons (ADP), une propriété optique non linéaire (ONL) du troisième ordre aux nombreuses applications (limitation optique, imagerie médicale haute résolution, photothérapie dynamique, ...)

Les premiers états excités des carbo-chromophores ont été calculés en TD-DFT pour différents substituants électro-donneurs et électro-attracteurs du noyau carbo-benzénique. Les maxima d'absorption expérimentaux sont bien reproduits dans les spectres UV-Visible calculés, car ils correspondent à des transitions vers des états excités qui font intervenir des simples excitations. Par contre, des calculs CASPT2 effectués sur des modèles carbo-benzène de plus petite taille, montrent que les états excités accessibles en ADP, mettent en jeu des contributions non négligeables de doubles excitations, et sont donc mal décrits en TD-DFT (en particulier calculés trop hauts en énergie).

La méthode SOS ("sum-over-state") a été utilisée pour calculer les sections efficaces d'ADP, σ_{ADP} . Les résultats indiquent que les carbo-chromophores s'inscrivent bien dans le cadre du "modèle à trois niveaux", c'est à dire que la réponse ONL peut être approximée par la contribution de trois états excités seulement: $\sigma_{ADP} \approx (\mu_{0i}^2 \mu_{if}^2) / E^2$, où E est la différence entre l'énergie de l'état excité intermédiaire $|Si\rangle$ (permis à un photon) et la moitié de l'énergie de l'état excité final $|Sf\rangle$ (permis à deux photons). Dans le cadre de ce modèle, une visualisation qualitative des moments dipolaires de transition m_{01} et m_{12} a été développée à partir de densités de transition tronquées aux principales mono-excitations, en vue d'analyser l'origine des fortes réponses ADP. Elle sera illustrée sur des carbo-benzènes para-disubstitués par des groupements fluorényles, pour lesquels des valeurs de section efficaces importantes ont été mesurées par la méthode z-scan (collaboration : J.-L. Maldonado-Rivera et G. Ramos-Ortiz, CIO, Léon, Mexique).

Mots-Clés: TD, DFT, absorption à deux photons, moment dipolaire de transition, états excités

*Intervenant

†Auteur correspondant: corentin.poidevin@lcc-toulouse.fr

‡Auteur correspondant: christine.lepetit@lcc-toulouse.fr

§Auteur correspondant: remi.chauvin@lcc-toulouse.fr