

Modélisation multi-échelle des propriétés optiques de systèmes hybrides nanoparticule/photochrome: de la TD-DFT au couplage Mécanique Quantique/Electrodynamique

Arnaud Fihey, Aurélie Perrier, François Maurel

Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR CNRS 7086, 15 rue Jean Antoine de Baïf, 75205 Paris, France.

email: arnaud.fihey@etu.univ-paris-diderot.fr

L'immobilisation de composés photochromes sur des nanoparticules métalliques (NP) et le contrôle de leur propriétés électroniques constitue un élément essentiel dans le design de nouveaux dispositifs photoactifs à l'échelle nanométrique. Accéder de façon théorique aux propriétés optiques d'objets hybrides de taille nanométrique permettrait de mettre en évidence des possible interactions entre la résonance plasmon de la NP et la résonance moléculaire de l'unité photoactive, ou des transferts d'électrons/d'énergie entre ces deux entités (par exemple un dithienylethène (DTE) et une NP d'or, voir schéma 1). Malheureusement, la modélisation des propriétés optiques de tels systèmes reste aujourd'hui difficile en raison de la taille de la NP et du nombre considérable d'électrons (plusieurs milliers) à traiter. Pour outrepasser ces limitations, on peut alors considérer : i) un point de vue réductionniste, où seulement une partie de la NP est modélisée (jusqu'à 25 atomes d'or)¹, ou ii) un schéma de calcul approximé, tel que les méthodes DFT tight-binding (DFTB) ou QM/QM'. Ces différentes méthodes sont généralement cantonnées à l'étude de l'état fondamental et accéder aux états excités reste un réel challenge, encore inédit dans la littérature pour ce type de composés.

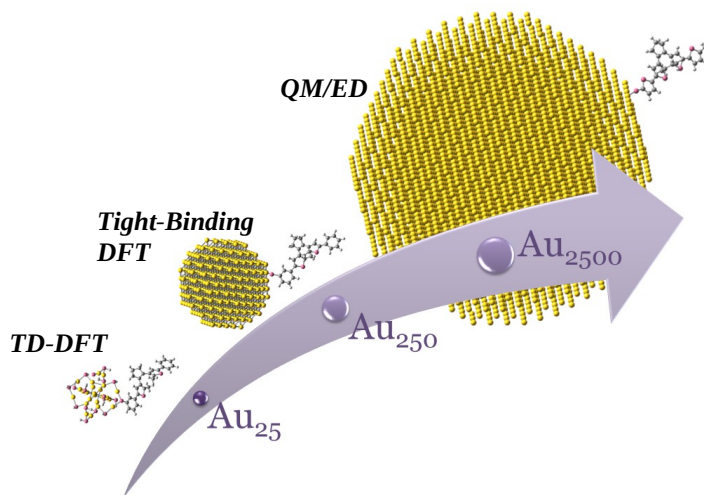


schéma 1: Système hybride NC/NP d'or/DTE et schéma de calcul associé.

Dans cette présentation seront discutées les propriétés optiques de systèmes NP/DTE obtenues à l'aide d'un modèle réductionniste et d'une méthode TD-DFT "standard". Puis les différents schémas de calculs hybrides en cours de développement seront détaillés. Tout d'abord, le développement des paramètres d'interaction or-organique dans le cadre d'une méthode DFT tight-binding (DFTB) apporte des informations sur la conformation et la structure électronique de systèmes de taille nanométrique, et permet de passer de la modélisation de la molécule à celle du matériau. Dans un second temps, nous nous intéresserons à une méthode QM/ED (Electrodynamics) pour accéder au couplage entre le plasmon de la NP et l'excitation moléculaire. Nous montrerons enfin à l'aide de ces différentes méthodes que les propriétés photochromiques de la molécule ne sont pas toujours conservées une fois celle-ci insérée dans le dispositif hybride, ceci en accord avec des résultats expérimentaux.²

1 Fihey, A., Maurel, F. & Perrier, A. , *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 4444–4453 .

2 Kudernac, T., van der Molen, S.J., van Wees, B.J., Feringa, B.L., *Chemical Communications*, **2006**, 3597.