

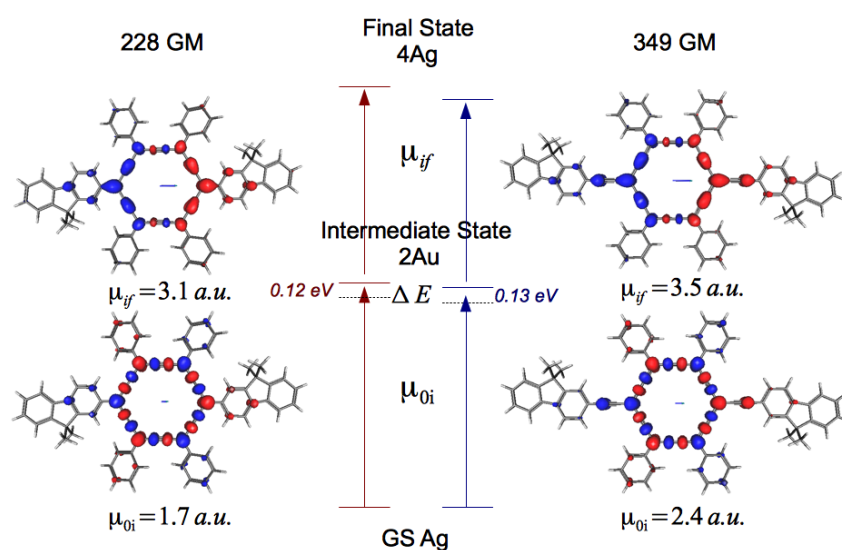
## Carbo-benzènes pour l'absorption à deux photons, le point de vue du moment dipolaire de transition

Corentin Poidevin, Christine Lepetit, Nadia Ben Amor, Jean-Louis Heully, Remi Chauvin

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  $\sigma_{ADP}$ . 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:  $\sigma_{ADP} \propto (\mu_{0i}^2 * \mu_{if}^2) / \Delta E^2$ , où  $\Delta E$  est la différence entre l'énergie de l'état excité intermédiaire  $|S_i\rangle$  (permis à un photon) et la moitié de l'énergie de l'état excité final  $|S_f\rangle$  (permis à deux photon). Dans le cadre de ce modèle, une visualisation qualitative des moments dipolaires de transition  $\mu_{0i}$  et  $\mu_{if}$  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).



Modèle à trois niveaux pour l'absorption à deux photons, et visualisation des moments dipolaires de transition à l'aide de densités de transitions tronquées pour deux carbo-benzènes.

Références :

[1] (a) Rives, A.; Baglai, I.; Malytskyi, V.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Voitenko, Z.; Chauvin, R. *Chem. Commun.* 2012, 48, 8763. (b) Baglai, I.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Bijani, C; Voitenko, Z.; Volovenko, Y.; Chauvin, R. *Chem. Commun.* 2013, 49, 8374.