

双咪唑苯和双三唑苯及其衍生物非线性光学性质的密度法函研究

刘海波 仇永清* 孙世玲 孙晓娜 苏忠民

(东北师范大学化学学院, 功能材料化学研究所, 长春 130024)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)的 UB3LYP(B3LYP)/6-31+G** 方法对双咪唑苯和双三唑苯双自由基及其衍生物几何结构进行优化, 并结合有限场(FF)方法计算这些体系的非线性光学(NLO)系数. 结果表明, 引入给受体取代基都能使体系的极化率 α 和二阶超极化率 γ 增大. 在双自由基体系中, 引入给体 NH_2 的 α 和 γ 值大于引入受体 NO_2 的, 在闭壳层体系中结果相反. 通过分析自由基成分和电荷对体系的二阶超极化率 γ 的影响, 表明处于中间双自由基成分分子比相似共轭性的闭壳层分子有更大的二阶超极化率 γ ; 带电荷的双自由基体系引入给受体之后, 与中性自由基体系相比具有更大的二阶超极化率 γ .

关键词: 双自由基; 非线性光学(NLO)系数; 自由基成分; DFT

中图分类号: O641; O433

DFT Study on the Nonlinear Optical Properties of Bisimidazole and Bistriazole Benzenes and their Derivatives

LIU Hai-Bo QIU Yong-Qing* SUN Shi-Ling SUN Xiao-Na SU Zhong-Min

(Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, P. R. China)

Abstract: The UB3LYP(B3LYP)/6-31+G** method of density functional theory (DFT) was employed to optimize the geometrical structures of bisimidazole and bistriazole benzenes and their derivatives. In addition, the nonlinear optical (NLO) coefficients of these systems were calculated and combined with a finite field (FF) approach. Results show that the α and γ values of all systems increase by introducing a donor NH_2 or an acceptor NO_2 . For the diradical systems, the α and γ of these systems with a donor are larger than those with an acceptor, which is opposite to the behavior of closed shell systems. By analyzing the effect of the diradical character and charge on the second hyperpolarizability, we demonstrate that the neutral molecule with intermediate diradical character exhibits a much larger γ value than the neutral closed shell molecule with a similar π conjugation length. The charged diradical systems with a donor and an acceptor exhibited large γ values compared to the neutral diradical systems.

Key Words: Diradical; Nonlinear optical (NLO) coefficients; Radical character; DFT

非线性光学(NLO)是光学学科新的分支学科,也是目前活跃的研究领域之一^[1,2]. 有机 NLO 材料在过去的几十年中得到了很大发展,它与传统的无机 NLO 材料相比有易于化学修饰和超快光学响应等优点,因此有机 NLO 材料的设计与研究引起了理论和实验化学家的极大兴趣^[3-6]. 尤其是具有 π 共轭电

子结构的有机分子可能成为一类很有前途的 NLO 材料^[7-11]. 近年来,人们开始探讨开壳层体系的 NLO 性质,预测有机自由基分子可能拥有更高的 NLO 活性. Nakano 研究组^[12-16]以共轭开壳层体系为研究对象,计算讨论了开壳层分子结构与超极化率之间的关系,结果表明开壳层分子电荷对二阶超极化率 γ

Received: June 22, 2009; Revised: August 22, 2009; Published on Web: November 6, 2009.

*Corresponding author. Email: qiuyq466@nenu.edu.cn; Tel: +86-431-85099291.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20873017) and Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University, China (IRT0714).

国家自然科学基金(20873017)和长江学者和创新团队发展计划(IRT0714)资助

有很大影响. 在单重态时, 具有中间自由基成分分子比相同共轭桥的闭壳层分子具有较大的 γ 值. 单重态的多轮自由基, 二阶超极化率随中间杂环芳香性的增加而增加; 引入给体(NH₂)后分子的对称性降低, 体系的二阶超极化率减小; 在相应的位置引入受体(NO₂)后, 体系的二阶超极化率几乎没有变化. 而对于给体 OH 和 CN 双取代的苯类自由基, 体系的对称性降低, 而二阶超极化率却增加. 可见不同的给体与受体取代对自由基分子的 NLO 性质的影响也不同. 研究给体和受体对开壳层分子 NLO 性质的影响, 对开壳层体系非线性光学材料的设计和开发具有重要意义.

本文以文献[17]报道的双咪唑苯和双三唑苯为母体, 在其对称的位置上引入给体 NH₂ 和受体 NO₂ 取代基, 讨论体系的电荷、自由基成分(γ)和给受体等对 NLO 性质的影响, 为非线性光学材料的实验合成提供理论基础.

1 计算模型和方法

双咪唑苯和双三唑苯以及它们的带电荷体系初始几何结构对称性为 D_{2h} 点群^[17]. 在这些体系咪唑环或三唑环对称的位置加上相同的给体(NH₂)和受体(NO₂), 得到它们的取代体系, 带有取代基的分子体系均属于 C_{2h} 点群(见图 1). 双咪唑苯及其取代物(1a-1c)和双三唑苯二正离子及其取代物(2a-2c)为双自由基体系, 双咪唑苯二负离子及其取代物(3a-3c)和双三唑苯及其取代物(4a-4c)为闭壳层体系. 采用密度泛函理论(DFT)的 UB3LYP(B3LYP)方法在 6-31+G** 基组水平上优化所有体系的几何构型. 研究发现, 双自由基体系的自由基成分(γ)与其 NLO 活性有一定的对应关系, 通过调节自由基成分改变

体系 NLO 性质的可行方案之一^[14]. 采用 Yamaguchi 等^[18,19]提出的 UHF 自然轨道方法, 这种方法用自旋投影(PUHF)表述为

$$y_i = 1 - \frac{2T_i}{1+T_i^2} \quad (1)$$

$$T_i = \frac{n_{\text{HOMO}-i} - n_{\text{LUMO}+i}}{2} \quad (2)$$

其中, T_i 表示相对应的成对轨道之间的轨道重叠情况; $n_{\text{HOMO}-i}$ 和 $n_{\text{LUMO}+i}$ 是用 UHF 自然轨道方法(UNOS)计算得到前线分子轨道占据数. 当 $y=0$ 时, 分子处于闭壳层状态; 当 $y=1$ 时, 分子处于纯粹的双自由基状态.

采用有限场(FE)方法可计算体系的极化率(α)和二阶超极化率(γ)分量^[20-22]. 在均匀的静电场中, 分子的能量可按 Taylor 级数展开^[23]:

$$E = E^{(0)} - \mu_i F_i - \alpha_{ij} F_i F_j - \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l \cdots \quad (3)$$

其中, 各下标取遍笛卡尔坐标 x, y, z , $E^{(0)}$ 为无外场时分子的能量, F_i 为外电场在 i 方向的分量, μ_i 为分子偶极矩向量的分量, α_{ij} 为一阶线性极化率张量, β_{ijk} 和 γ_{ijkl} 分别为分子二阶和三阶 NLO 极化率张量. 通过计算一系列不同电场下的总能量, 得到一组方程, 联立求解可得到 $\mu_i, \alpha_{ij}, \beta_{ijk}$ 和 γ_{ijkl} 的值. 利用公式(4)和(5)计算极化率的平均值 α_s 和二阶超极化率的平均值 γ_s .

$$\alpha_s = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (4)$$

$$\gamma_s = 1/5 \{ \gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2[\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz}] \} \quad (5)$$

结合有限场方法, 采用密度泛函理论 (DFT) 的 UBHandHLYP(BHandHLYP)方法在 6-31+G** 基组水平上计算极化率和超极化率分量. 外电场加在分子坐标 x, y, z 轴正负 6 个方向, 其大小分别为 0.0010、0.0020 和 0.0030 a.u., 全部计算采用 Gaussian 03^[24]程

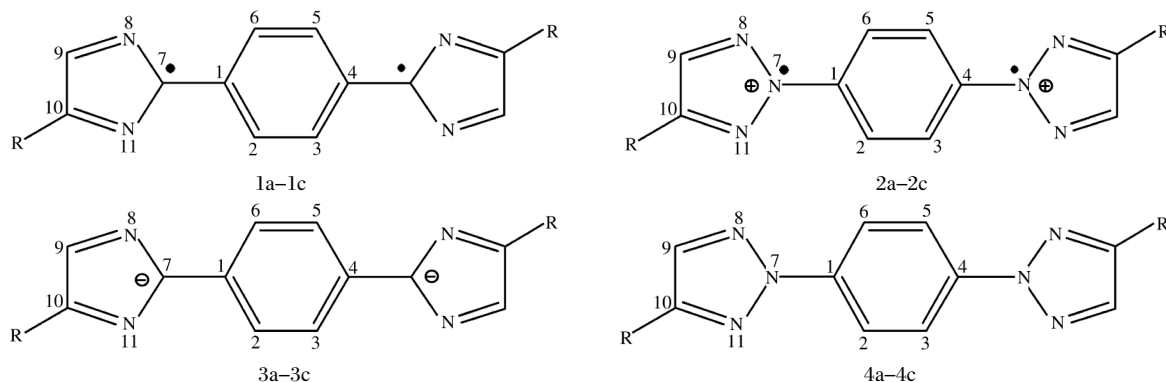


图 1 双咪唑苯和双三唑苯及其带电荷体系和取代物的几何构型

Fig.1 Geometrical structures of bisimidazole and bistriazole benzenes, their charged systems and substituents

a) R=H, b) R=NH₂, c) R=NO₂

序包.

2 结果与讨论

2.1 体系的几何结构和稳定性

采用 DFT 的 UB3LYP(B3LYP)/6-31G** 方法对图 1 中的体系进行优化, 双自由基体系 1a-1c 和 2a-2c 有单重态和三重态两种自旋耦合情况. 对两种自旋态的优化结果表明, 这些双自由基体系都有三重态能量高于单重态能量, 这一结果符合自旋极化规则^[2]. 因此本文只对双自由基体系 1a-1c 和 2a-2c 相对稳定的单重态的几何结构和 NLO 性质进行讨论. 表 1 为双自由基体系 1a-1c 和 2a-2c 单重态的键长, 表 2 为闭壳层体系 3a-3c 和 4a-4c 的键长. 从表 1 可以看出, 给受体取代基对双自由基体系的键长有一定影响, 给电子基团 NH₂ 使 C₁-C₇(C₁-N₇) 键长增加, 同样使苯环中 C₅-C₆ 键长增加, 而使 C₁-C₆ 键长减小, 而吸电子基团 NO₂ 与给电子基团 NH₂ 的作用相反; 给体 NH₂ 对咪唑环(三唑环)键长 C₇-N₈(N₇-N₈)-C₇-N₁₁(N₇-N₁₁) 的影响大于受体 NO₂ 的影响. 同样, 给受体取代基对闭壳层体系的构型也有影响, 从表 2 可以看出, 加上给体 NH₂ 和受体 NO₂ 都使 C₁-C₇(C₁-N₇) 键长减小, 给体 NH₂ 使体系苯环的 C₁-C₆ 键长增大, 而受体 NO₂ 使体系苯环中 C₁-C₆ 的键长变化规律不同, 给体 NH₂ 和受体 NO₂ 使 3b 和 3c 体系苯环上的 C₅-C₆ 键长增加, 而给体 NH₂ 和受体 NO₂ 使 4b 和 4c 体系的键长 C₅-C₆ 减小; 受体 NO₂ 对咪唑环(三唑环)C₇-N₈(N₇-N₈)-C₇-N₁₁(N₁₁-N₇) 键长的影响大于给体 NH₂ 的影响.

从上面的结果可知, 取代基对咪唑环(三唑环)上的键长影响大于对苯环上键长的影响, 这与取代基离咪唑环(三唑环)和苯环的距离相关. 因此, 取代基的性质对自由基体系及闭壳层体系的构型都有一定的影响, 也将对体系的 NLO 系数产生影响.

表 1 双自由基体系 1a-1c 和 2a-2c 的键长(nm)
Table 1 Bond lengths (nm) of diradical systems

1a-1c and 2a-2c						
System	1a	1b	1c	2a	2b	2c
C ₁ -C ₇ (C ₁ -N ₇)	0.1391	0.1394	0.1385	0.1331	0.1340	0.1320
C ₁ -C ₆	0.1354	0.1352	0.1363	0.1352	0.1342	0.1353
C ₅ -C ₆	0.1364	0.1369	0.1354	0.1354	0.1365	0.1355
C ₇ -N ₈ (N ₇ -N ₈)	0.1390	0.1371	0.1391	0.1390	0.1331	0.1382
N ₈ -C ₉	0.1390	0.1404	0.1396	0.1390	0.1403	0.1389
C ₉ -C ₁₀	0.1309	0.1323	0.1300	0.1300	0.1344	0.1296
C ₁₀ -N ₁₁	0.1309	0.1308	0.1307	0.1300	0.1294	0.1302
C ₇ -N ₁₁ (N ₁₁ -N ₇)	0.1470	0.1467	0.1466	0.1485	0.1475	0.1477

表 2 闭壳层体系 3a-3c 和 4a-4c 的键长 (nm)
Table 2 Bond lengths(nm) of closed shell systems

3a-3c and 4a-4c						
System	3a	3b	3c	4a	4b	4c
C ₁ -C ₇ (C ₁ -N ₇)	0.1470	0.1452	0.1453	0.1420	0.1384	0.1392
C ₁ -C ₆	0.1344	0.1346	0.1341	0.1323	0.1328	0.1324
C ₅ -C ₆	0.1384	0.1394	0.1392	0.1390	0.1387	0.1386
C ₇ -N ₈ (N ₇ -N ₈)	0.1344	0.1373	0.1336	0.1338	0.1356	0.1329
N ₈ -C ₉	0.1344	0.1351	0.1408	0.1338	0.1334	0.1348
C ₉ -C ₁₀	0.1352	0.1347	0.1367	0.1332	0.1332	0.1327
C ₁₀ -N ₁₁	0.1352	0.1376	0.1287	0.1332	0.1328	0.1327
C ₇ -N ₁₁ (N ₁₁ -N ₇)	0.1404	0.1401	0.1422	0.1411	0.1424	0.1410

2.2 体系的极化率

UBHandHLYP(BHandHLYP)/6-31+G** 和 FF 方法结合计算得到文中体系的极化率分量及平均值列于表 3 中. 从表 3 可知, 所有体系的 α_{xx} 分量明显大于其它分量, 因此 α_s 的主要贡献来自于 α_{xx} , 可见这些体系的极化率主要由 α_{xx} 分量决定. 同时看出引入取代基体系的极化率平均值 α_s 均大于无取代基体系. 且在自由基体系中有 $\alpha_{s(1b)} > \alpha_{s(1c)} > \alpha_{s(1a)}$, $\alpha_{s(2b)} > \alpha_{s(2c)} > \alpha_{s(2a)}$; 在闭壳层体系中有 $\alpha_{s(3c)} > \alpha_{s(3b)} > \alpha_{s(3a)}$, $\alpha_{s(4c)} > \alpha_{s(4b)} > \alpha_{s(4a)}$; 说明引入取代基给受体都可以使体系极化率值增大, 且在自由基体系中引入给体 NH₂ 的极化率大于引入受体 NO₂ 的极化率; 在闭壳层体系中引入受体 NO₂ 的极化率大于给体 NH₂ 的极化率; 这与取代基给、受体 NH₂ 和 NO₂ 对咪唑环和三唑环键长变化规律一致.

2.3 体系的二阶超极化率

2.3.1 取代基对二阶超极化率的影响

采用 UBHandHLYP(BHandHLYP)/6-31+G** 和 FF 方法计算得到所有体系的二阶超极化率值列于

表 3 体系的极化率分量和平均值 α_s (a.u.)
Table 3 Components and their average values α_s (a.u.) of polarizabilities of systems

System	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_s
1a	745.715	79.466	133.481	319.554
1b	983.991	90.276	156.060	410.109
1c	915.365	89.513	178.765	394.548
2a	537.149	63.457	115.401	238.669
2b	940.638	73.243	144.969	386.283
2c	656.843	76.134	158.302	297.093
3a	348.674	112.598	174.677	211.983
3b	399.100	120.614	191.648	237.121
3c	462.963	106.270	230.027	266.420
4a	267.294	78.115	138.266	161.225
4b	329.210	88.459	154.803	190.824
4c	345.753	87.541	180.617	204.636

The date of α_{xx} , α_{yy} , and α_{zz} are the components of α in x -direction, y -direction, and z -direction, respectively.

表 4 中. 由表 4 可知, γ_{xxxx} 的分量远远大于其它分量, 因此 γ_s 的主要贡献来自分量于 γ_{xxxx} . 体系引入给体 NH_2 和受体 NO_2 取代基都使体系的 γ_s 增大, 且在自由基体系中引入给体 NH_2 的 γ_s 大于受体 NO_2 ; 在闭壳层体系中, 引入受体 NO_2 的 γ_s 大于给体 NH_2 (如图 2). 另外, 表 4 给出了采用 UB3LYP(B3LYP)/6-31+G** 方法计算的 12 个体系最低空轨道与最高占有轨道的能量差(ΔE), 从表 4 中可以看出, 在自由基体系中, ΔE 的变化顺序是 $\Delta E_{1b} < \Delta E_{1c} < \Delta E_{1a}$, $\Delta E_{2c} < \Delta E_{2b} < \Delta E_{2a}$; 在闭壳层体系中 $\Delta E_{3b} < \Delta E_{3c} < \Delta E_{3a}$, $\Delta E_{4c} < \Delta E_{4b} < \Delta E_{4a}$, 说明引入取代基体系的 ΔE 都要小于未加取代基的体系, 但双咪唑苯和双三唑苯体系的 ΔE 受取代基的影响结果不同, 在双咪唑苯体系中引入 NH_2 取代基 ΔE 最小, 而双三唑苯体系中引入 NO_2 取代基 ΔE 最小; 其 γ_s 值在自由基体系大小顺序为 $\gamma_s(b) > \gamma_s(c) > \gamma_s(a)$, 在闭壳层体系中大小顺序为 $\gamma_s(c) > \gamma_s(b) > \gamma_s(a)$, 可见 ΔE 与 γ_s 不完全一致. 引入给体 NH_2 和受体 NO_2 取代基之后, 在中性体系 1b-1c 和 4b-4c 中, γ_s 值变化规律与能量差 ΔE 的变化规律相反, 说明体系的 ΔE 越小体系越容易跃迁, 其二阶超极化率 γ_s 越大; 在带电荷体系 2b-2c 和 3b-3c 中 γ_s 变化规律与 ΔE 相同, 表明除 ΔE 外, 电荷对体系的二阶超极化率也有重要影响.

2.3.2 电荷对二阶超极化率的影响

体系 2a 是 4a 失去两个电子得到的二正离子自由基体系, 体系 2a 的 $y(y=0.4073)$ 接近于中间双自由基成分, 可期望具有较大的二阶超极化率, 但是计算结果表明体系 2a 和 4a 具有相似的二阶超极化率, 说明在体系 2a 中自由基特征和电荷对二阶超极

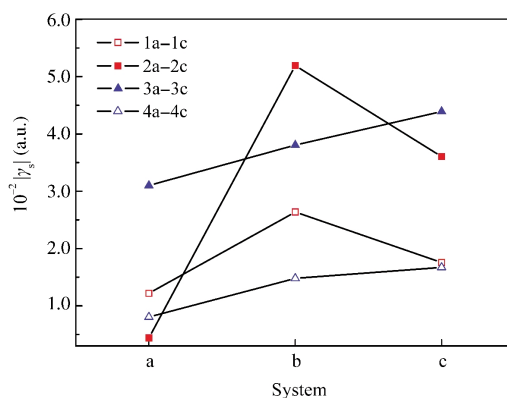


图 2 体系 1a-1c, 2a-2c, 3a-3c 和 4a-4c 的二阶超极化率 $|\gamma_2|$ (a.u.)

Fig.2 The second hyperpolarizabilities $|\gamma_2|$ (a.u.) of these systems 1a-1c, 2a-2c, 3a-3c and 4a-4c

化率的贡献相互制约, 使 2a 和 4a 具有相近的二阶超极化率; 体系 3a 是体系 1a 得到两个电子的二负离子体系, 体系 3a 与 1a 相比, 体系 3a 由于两个负电荷贡献使 3a 具有相对较大的二阶超极化率值. 1a 和 2a, 3a 和 4a 互为等电子体系, 从表 4 中看出, 在开壳层体系中, 加取代基之后的体系 2b 和 2c 的 γ_s 值要比未加取代基 2a 体系的 γ_s 值大 10 倍左右, 而体系 1b 和 1c 只比体系 1a 的 γ_s 值大 2 倍左右; 在闭壳层体系中, 加取代基之后的体系 3b 和 3c 的 γ_s 值与 3a 体系的 γ_s 值相近, 而体系 4b 和 4c 比体系 4a 的 γ_s 大 2 倍左右. 可见, 带正电自由基体系引入取代基后体系的二阶超极化率增加更为明显.

2.3.3 自由基成分和二阶超极化率的关系

采用 UNOS/6-31+G** 方法计算得到的自由基成分 y 值也列于表 4 中. 从表 4 可知, 体系 1a 和 4a

表 4 体系的二阶超极化率 γ (a.u.), 自由基成分 (y) 和前线分子轨道能级差 ΔE (a.u.)

Table 4 The second hyperpolarizabilities γ (a.u.), radical character (y) and frontier molecular orbital energy gap ΔE (a.u.) of these systems

System	$10^{-2} \gamma_{xxxx}$	$10^{-2} \gamma_{yyyy}$	$10^{-2} \gamma_{zzzz}$	$10^{-2} \gamma_{xyxy}$	$10^{-2} \gamma_{xzyz}$	$10^{-2} \gamma_{yyzz}$	$10^{-2} \gamma_s$	y	ΔE
1a	-8900.273	158.363	211.889	438.855	708.322	66.430	-1220.561(6534)*	0.4186	0.0648
1b	-17008.158	178.158	305.171	461.124	1120.871	80.538	-2639.953	0.5872	0.0519
1c	-12677.769	120.625	280.495	141.358	1551.300	50.232	-1758.174	0.5402	0.0634
2a	-3913.805	58.164	97.730	80.063	684.378	22.620	-436.758	0.4073	0.0565
2b	-26837.139	78.347	127.605	162.992	147.237	33.399	-5188.786	0.4366	0.0490
2c	13906.344	56.156	166.570	74.009	1843.139	25.315	3602.799	0.3135	0.0275
3a	9591.723	824.008	574.026	1357.676	492.963	400.036	3098.221		0.1310
3b	13885.086	699.602	662.230	1079.323	394.552	410.119	3802.981		0.0866
3c	19582.984	274.825	268.050	117.814	645.765	149.064	4390.229		0.1173
4a	3100.491	182.188	173.992	140.387	59.186	75.612	801.408		0.1847
4b	6366.484	201.412	209.684	147.149	73.823	84.154	1477.566		0.1570
4c	6773.670	128.849	196.952	196.952	369.753	57.395	1669.534		0.1495

(6534*) is the calculated value of system 1a^[17], because the possibility of chosen basis set is different, it is disagreement with calculated result of the text.

具有相似的共轭性,而体系 4a 的 γ 值相对较小.这是由于 4a 为闭壳层体系,而自由基体系 1a 的 γ 值较大($\gamma=0.4186$),接近于中间双自由基成分,这也验证了具有中间双自由基成分分子比相似共轭性的闭壳层分子有更大的三阶非线性光学系数.同样,1b 与 4b 和 1c 与 4c 相比,体系 1b 和 1c 仍处于中间双自由基成分,具有较大的二阶超极化率,而具有相似共轭性闭壳层体系 4b 和 4c 的二阶超极化率相对较小,这说明 1a 和 4a 体系引入给受体取代基之后,都使体系的二阶超极化率增大,处于中间双自由基成分分子(1b 和 1c)与具有相似共轭性的闭壳层分子(4b 与 4c)相比,仍保持有较大的三阶非线性光学系数.

上述结果表明,体系 1a, 2a, 3a 和 4a 引入相同给体取代基 NH_2 和受体取代基 NO_2 都使体系的 γ 值增大,且在自由基体系中引入给体取代基 NH_2 的 γ 值大于受体取代基;在闭壳层体系中,引入受体取代基 NO_2 的 γ 值大于给体取代基.当体系 1a 和 4a 引入给受体之后,处于中间自由基成分分子 1b 和 1c 其三阶非线性光学系数仍大于具有相似共轭性的闭壳层分子 4b 和 4c.此外,具有带正电荷自由基体系引入取代基之后要比中性自由基体系引入取代基之后具有更大的 γ 值.

3 结论

利用 DFT 的 UBHandHLYP (BHandHLYP)/6-31G** 方法对双咪唑苯和双三唑苯及其带电荷体系稳定性和三阶 NLO 系数计算,得到以下结果:(1) 体系 1a-4a 引入取代基 NH_2 和 NO_2 都能使体系的 α 和 γ 增大,且在双自由基体系中引入 NH_2 的 α 和 γ 值大于引入 NO_2 ,在闭壳层体系中结果相反;(2) 引入取代基后,中性体系中 γ 的变化规律与能量差 ΔE 的变化规律相反,在带电荷体系中 γ 的变化规律与能量差 ΔE 的变化规律相同;(3) 双自由基体系 1a 的 γ 值接近于中间双自由基成分,它比具有相似共轭性的闭壳层分子 4a 具有更大的三阶非线性光学系数.体系 1a 和 4a 引入取代基之后,都使体系的 γ 值增大,处于中间双自由基成分的体系 1b 和 1c 分子仍然比具有相似共轭性的闭壳层分子 4b 和 4c 具有较大的三阶非线性光学系数;(4) 在双自由基体系 1a 和 2a 中,引入取代基都使体系的二阶超极化率增大,且具有带正电荷自由基体系引入取代基之后要比中性自由基体系引入取代基之后具有更大的二阶超极化率.

References

- Nakano, M.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **206**: 285
- Nakano, M.; Nitta, T.; Yamaguchi, K.; Champagne, B.; Botek, E. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 4105
- Moylan, C. R.; Twieg, R. J.; Lee, V. Y.; Swanson, S. A.; Betterton, K. M.; Miller, R. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**: 12599
- Clays, K.; Coe, B. *J. Chem. Mater.*, **2003**, **15**: 642
- Orimoto, Y.; Aoki, Y. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 8241
- Qiu, Y. Q.; Fan, H. L.; Sun, S. L.; Liu, C. G.; Su, Z. M. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, **112**: 83
- Chopra, P.; Carlucci, L.; King, H. F.; Prasad, P. N. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 7120
- Yan, L. K.; Yang, G. C.; Guan, W.; Su, Z. M.; Wang, R. S. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 22332
- Izuoka, A.; Hiraishi, M.; Abe, T.; Sugawara, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**: 3234
- Nakano, M.; Yamada, S.; Yamaguchi, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, **37**: 369
- Fuks-Janczarek, I.; Luc, J.; Sahraoui, B.; Dumur, F.; Hudhomme, P.; Berdowski, J.; Kityk, I. V. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 10179
- Nakano, M.; Champagne, B.; Botek, E.; Kishi, R.; Nitta, T.; Yamaguchi, K. *Synth. Met.*, **2005**, **154**: 309
- Champagne, B.; Botek, E.; Nakano, M.; Nitta, T.; Yamaguchi, K. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **122**: 114315
- Ohta, S.; Nakano, M.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Kishi, R.; Nakagawa, N.; Champagne, B.; Botek, E.; Takebe, A.; Umezaki, S. Y.; Nate, M.; Takahashi, H.; Furukawa, S. I.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Yamaguchi, K. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 3633
- Nakano, M.; Nakagawa, N.; Kishi, R.; Ohta, S.; Nate, M.; Takahashi, H.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Boke, B.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Yamaguchi, K. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 9102
- Nakano, M.; Ohta, S.; Tokushima, K.; Kishi, R.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E.; Takahashi, H. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, **443**: 95
- Nakano, M.; Kishi, R.; Nakagawa, N.; Ohta, S.; Takahashi, H.; Furukawa, S. I. *J. Phys. Chem., A*, **2006**, **110**: 4238
- Yamanaka, S.; Okumura, M.; Nakano, M.; Yamaguchi, K. *J. Mol. Struct.*, **1994**, **310**: 205
- Yamaguchi, K.; Okumura, M.; Takada, K.; Yamanaka, S. *Int. J. Quantum Chem., Quantum chem. Symp.*, **1993**, **27**: 501
- (a) Sim, F.; Chin, S.; Dupuis, M.; Rice, J. E. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 115
(b) Dehu, C.; Meyers, F.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**: 6198
- Nakano, M.; Fujita, H.; Takahata, M.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 9648
- Qiu, Y. Q.; Qin, C. S.; Su, Z. M.; Yang, G. C.; Pan, X. M.; Wang, R. S. *Synth. Met.*, **2005**, **152**: 273
- McLean, A. D.; Yoshimine, M. *J. Chem. Phys.*, **1967**, **47**: 1927
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 03, revision C. 02. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2004
- Yamaguchi, K.; Toyoda, Y.; Fueno, T. *Synth. Met.*, **1987**, **19**: 81