

扩展卟啉分子的多光子吸收特性

何远航¹ 惠仁杰¹ 易院平² 帅志刚^{2,*}

(¹北京理工大学宇航科学技术学院, 北京 100081; ²中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要: 发展关联电子体系的多参考组态相互作用方法, 应用态求和的张量方法, 计算研究了三种扩展卟啉分子的多光子吸收特性. 计算结果表明, 通过中间插入噻吩杂环基团, 扩展卟啉分子的双光子和三光子吸收峰发生较大红移, 对应的吸收截面得到显著的提高, 并且三光子吸收截面的增加更为明显; 但是由于卟啉环扩大导致分子平面发生扭曲, 三光子吸收截面的增大趋势明显减弱.

关键词: 多光子吸收; 态求和张量方法; 卟啉衍生物; 多参考组态方法

中图分类号: O641

Multiphoton Absorption in Expanded Porphyrins

HE Yuan-Hang¹ HUI Ren-Jie¹ YI Yuan-Ping² SHUAI Zhi-Gang^{2,*}

(¹School of Aerospace Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China;

²Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract: We have calculated the multiphoton absorption cross-sections for three expanded porphyrin derivatives using the sum-over-states-involved tensor approach in combination with the strongly correlated multireference determinant single- and double-configuration interaction method. The calculated results showed that the two- and three-photon energies corresponding to the first peak of the multiphoton absorption spectra showed a decrease (red-shifted) with the number of inserted thiophene groups, whereas the cross sections showed a remarkable increase, particularly for three-photon absorption cross-section. However, the larger twist of the molecular plane for the expanded molecule resulted in an obvious drop in the increasing trend for three-photon absorption cross-section.

Key Words: Multiphoton absorption; Sum-over-states-involved tensor approach; Porphyrin derivatives; Multireference determinant configuration interaction method

多光子吸收是指一个原子或分子同时吸收两个或两个以上光子导致电子从基态跃迁到激发态的过程. 近年来, 由于多光子吸收截面大的材料在三维光信息存储、光动力学治疗以及三维微制造等方面有着重要的潜在应用^[1-4], 多光子吸收(尤其是双光子和三光子吸收)材料的发展引起越来越多的理论和实验研究者的兴趣.

目前具有较大多光子吸收截面的分子体系主要包括偶极、四极、八极以及多分支、树枝状等有机共

轭分子等^[5-11]. 对这些分子的研究表明, 有效的电子离域共轭将导致大的多光子吸收截面. 卟啉衍生物具有大的共轭平面和丰富的物种, 是极具希望的多光子吸收材料之一, 受到研究者的特别关注^[12-17]; 但是对卟啉衍生物分子的结构与其多光子吸收性能的关系理解尚且不足, 有待于进一步的系统研究. 本文应用处理关联电子激发态的量子化学方法计算了三个逐步增大的扩展卟啉分子的双光子和三光子吸收光谱, 分析了扩展分子的结构与其多光子吸收特性

Received: October 24, 2007; Revised: December 21, 2007; Published on Web: February 19, 2008.

English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: zgshuai@iccas.ac.cn; Tel: +8610-62521934; Fax: +8610-62525573.

国家自然科学基金(10425420, 20433070)资助项目

的关系.

1 理论方法

目前态求和方法广泛应用于计算有机分子的非线性光学系数^[18]. 该方法简单直接, 分子的非线性光学系数表示为对跃迁偶极矩的乘积与激发能之商的求和. 但是如果采用完全态求和方法计算高阶非线性光学系数, 特别是计算三光子吸收截面对应的五阶非线性光学系数, 其计算量十分巨大难以完成. 在满足共振条件下, 采用张量方法通过计算跃迁矩阵元也可以获得多光子吸收截面. 在张量方法中, 虽然计算跃迁矩阵元也包含对激发态的求和, 但其计算量大大降低.

利用张量方法计算双光子吸收(2PA)和三光子吸收(3PA)截面的跃迁矩阵元 $S_{g \rightarrow f}^{ij}$ 和 $T_{g \rightarrow f}^{ijk}$ 分别表示为^[12,19]

$$S_{g \rightarrow f}^{ij} = \mathbf{P}_{ij} \sum_m \frac{\langle g | \bar{\mu}_i | m \rangle \langle m | \bar{\mu}_j | f \rangle}{E_{gm} - \hbar\omega - i\Gamma} \quad (1)$$

$$T_{g \rightarrow f}^{ijk} = \mathbf{P}_{ijk} \sum_{mn} \frac{\langle g | \bar{\mu}_i | m \rangle \langle m | \bar{\mu}_j | n \rangle \langle n | \bar{\mu}_k | f \rangle}{(E_{gm} - \hbar\omega - i\Gamma)(E_{gn} - 2\hbar\omega - i\Gamma)} \quad (2)$$

式中, i, j, k 代表分子轴的 x, y, z 方向; g 表示基态, m, n, f 代表激发态(包含基态); E_{gm} 是从基态 g 到激发态 m 的垂直跃迁能; $\bar{\mu}_i$ 是 i 方向的偶极偏移算符, 当作用在两端的态相同时表示该态的偶极矩减去基态偶极矩, 否则表示两个不同态之间的跃迁偶极矩; $\hbar\omega$ 代表入射光子的能量; Γ 是洛仑兹展宽因子; \mathbf{P}_{ij} 、 \mathbf{P}_{ijk} 是置换算符, 表示对指标 i, j, k 作全交换产生的所有项目求和. 考虑空间平均后^[20], 对于线性偏振光, 双光子和三光子吸收截面表示成跃迁矩阵元的形式分别为

$$\sigma_2(\omega) = \frac{4\pi^2 L^4}{\hbar n^2 c^2} (\hbar\omega)^2 \sum_f \frac{1}{15} \left| \sum_{ij} [S_{g \rightarrow f}^{ii} (S_{g \rightarrow f}^{jj})^* + 2S_{g \rightarrow f}^{ij} (S_{g \rightarrow f}^{ij})^*] \right| \times \frac{\Gamma}{(E_{gf} - 2\hbar\omega)^2 + \Gamma^2} \quad (3)$$

$$\sigma_3(\omega) = \frac{4\pi^3 L^6}{3\hbar n^3 c^3} (\hbar\omega)^3 \sum_f \frac{1}{35} \left| \sum_{ijk} [2T_{g \rightarrow f}^{ijk} (T_{g \rightarrow f}^{ijk})^* + 3T_{g \rightarrow f}^{ij} (T_{g \rightarrow f}^{kj})^*] \right| \times \frac{\Gamma}{(E_{gf} - 3\hbar\omega)^2 + \Gamma^2} \quad (4)$$

其中, n 是介质的折射率(真空下 $n=1$), c 是真空光速, \hbar 是普朗克常数, L 是局域化因子($L=(n^2+2)/3$). 类似地, 空间平均的单光子吸收(1PA)截面表示为

$$\sigma_1(\omega) = \frac{4\pi L^2}{\hbar n c} (\hbar\omega) \frac{2}{3} \sum_m \left| \langle g | \bar{\mu}_i | m \rangle \right|^2 \frac{\Gamma}{(E_{gm} - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2} \quad (5)$$

本文使用 Gaussian 03 程序包^[21]中的密度泛函理论(DFT) B3LYP/6-31G*方法优化分子的基态几何结构, 然后通过自主编写的多参考的单双激发组态相互作用方法(MRDCI)^[22,23]计算分子的基态和激发态的能量以及它们之间的跃迁偶极矩. 多参考组态相互作用计算采用半经验的中间忽略微分重叠(ZINDO)哈密顿^[24], Mataga-Nishimoto 势用来描述库仑排斥项^[25]. 选取的参考态包括 Hartree-Fock 基态, 三个重要的单激发行列式即最高占据轨道(HOMO)跃迁到最低空轨道(LUMO)、HOMO-1到LUMO和HOMO到LUMO+1, 以及一个(HOMO, HOMO)跃迁到(LUMO, LUMO)的双激发行列式. 在发展的 MRDCI 计算程序中, 可选取的活化轨道数目相对 ZINDO 程序包大大增加, 组态数目达到 3×10^5 之多^[25]. 为保证一致性和计算可行性, 在本文中我们只选取最靠近 HOMO 和 LUMO 的全部连续 π 轨道作为活化轨道产生组态空间^[26]. 对于 hexaphyrin 分子, 连续占据 π 轨道有 8 个, 连续未占据 π 轨道有 11 个; 对于较大的 octaphyrin 分子, 分别都有 11 个; 而对于最大的 decaphyrin 分子, 占据和未占据的轨道数目则都达到 13 个. 采用 Davidson 迭代算法对角化哈密顿矩阵, 得到 130 个左右单重激发态用于计算分子的多光子吸收性质. 与耦合簇运动方程方法相比^[27], MRDCI 考虑了更高阶的电子相关效应, 对于正确描述激发态之间的偶极跃迁过程至关重要. 我们所建立的这些方法已经被 Marder、Coe 等人应用在一系列双光子吸收体系的分子设计^[28-31], 很好地解释了实验结果.

我们也注意到, 非线性响应理论在近10多年来取得了重要进展, 其最具代表性的工作是量子化学程序包 Dalton^[32]. Shuai 等也提出了“修正矢量”方法^[25], 并同时从从头计算和半经验的量子化学模型哈密顿以及多参考组态相互作用和耦合簇运动方程的框架中实现了数值计算方案相应的计算软件包^[33]. 修正矢量方法对于准确的基态问题, 完全等价于一般性的非线性响应理论, 但数值计算上更为简便. 响应理论原则上可以直接通过基态性质直接给出非线性光吸收界面的数值, 但必须针对每一个外加光频都求解一整套迭代方程, 经常不收敛, 因此难以得到一张完整的多光子吸收光谱, 而“修正矢量”方法却永远是收敛的, 其缺点在于用准确的基态理论形式但实际计算中却采用近似的基态, 因此, 形式上不自洽, 尽管如此, 无论是数值计算还是表达式都简单

表 1 B3LYP/6-31G*方法优化的分子基态几何结构
Table 1 Molecular ground-state geometries optimized by B3LYP/6-31G* method

Molecule	hexaphyrin	octaphyrin	decaphyrin
Top view			
Side view			

多了. 只要基态足够好, 不会带来原则性的问题. 无论是响应理论还是“修正矢量”方法, 最主要的问题还在于只是给出了所需要的某一频率下的非线性吸收截面数值, 难以往更深层次深入, 如对分子设计方面提供更多指导. 态求和或者本文采用的张量法能够从分子激发态结构、电偶极结构与跃迁等多个具有物理内涵的量来探讨结构-性能关系, 而不只是简单的一个数值.

2 结果与讨论

本文所研究的三个扩展卟啉分子的基态优化结构和分子 xyz 坐标如表 1 所示. 随着插入的噻吩基团数目的增加, 分子环逐渐扩大, π 电子离域的空间增大; 但是分子环的扭曲也随着增大, 从而减弱了电子的有效 π 共轭.

图 1 给出了分子的单光子电子吸收谱. 由图可见, 在低光子能量区域, 三个扩展卟啉分子的光谱图形极为相似, 在最高吸收峰左侧低光子能量区都有一个小峰. 随着分子环的增大, 吸收峰位置整体发生

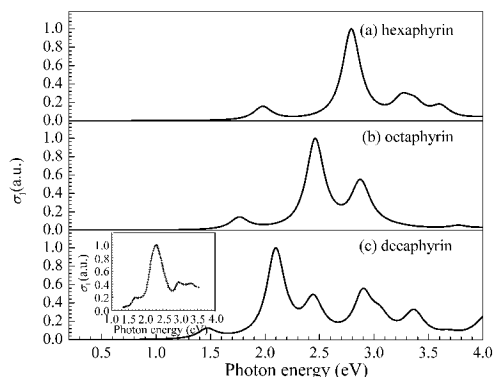


图 1 MRDCI/INDO 方法计算所得的分子单光子吸收谱
Fig.1 MRDCI/INDO calculated one-photon absorption spectra for the three molecules

Experimental spectrum^[15] was given in the inset of (c) for comparison.

红移. 对于最大的分子 decaphyrin 由于其吸收峰红移和分子平面扭曲较大, 吸收光谱在较高光子能量区域出现更多吸收峰. 图 1(c)中的插图是氟苯基取代的decaphyrin分子的实验光谱图^[15]. 从光谱的形状来看, 理论计算光谱与实验测量结果十分吻合; 整体上实验光谱往光子能量较高处整体偏移 0.3 eV 左右, 这可能是计算中所忽略的氟苯基的空间位阻使得 decaphyrin 分子环在实际体系发生更大扭曲带来的结果.

在单光子吸收透明区域分子的双光子吸收谱见图 2. 在该光子能量范围内, 分子双光子吸收仅由一个强烈的吸收峰主宰. 吸收峰对应的双光子能量随着分子环扩大, 从分子 hexaphyrin、octaphyrin 到 decaphyrin 依次降低, 最小双光子能量仅为 0.74 eV, 但是降幅减小; 对应的最大双光子吸收截面依次增大, 并且从 octaphyrin 到 decaphyrin 的吸收截面的增量比从 hexaphyrin 到 octaphyrin 的也增大了 2 倍 (见表 2). 从表 2 给出的最大贡献的通道来看(S 值大于最大通道的二分之一), 从 hexaphyrin 到 octa-

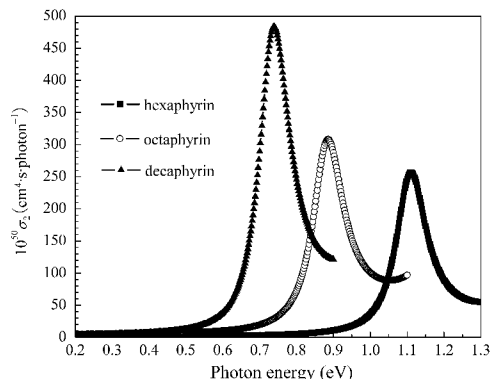


图 2 MRDCI/INDO 方法计算所得的分子双光子吸收谱
Fig.2 MRDCI/INDO calculated two-photon absorption spectra for the three molecules

表 2 分子最低能量的双光子吸收峰所对应的的光子能量($\hbar\omega$)和吸收截面(σ_2)以及对该吸收峰贡献最大的通道及其跃迁矩阵元的绝对值

Table 2 Two-photon energies ($\hbar\omega$) and cross-sections (σ_2) at the first peaks of the spectra for the three molecules, the dominant channels and their corresponding absolute values of the transition matrix elements

Molecule	$\hbar\omega/\text{eV}$	$10^{30}\sigma_2/(\text{cm}^4\cdot\text{s}\cdot\text{photon}^{-1})$	Channels ^a	S
hexaphyrin	1.11	257	$S_0 \xrightarrow[7.87]{y} S_2 \begin{pmatrix} 1.98 \\ 0.87 \end{pmatrix} \xrightarrow[7.53]{y} S_3 \begin{pmatrix} 2.21 \\ -0.01 \end{pmatrix}$	68.0
			$S_0 \xrightarrow[17.15]{x} S_5 \begin{pmatrix} 2.79 \\ 1.68 \end{pmatrix} \xrightarrow[4.25]{x} S_3 \begin{pmatrix} 2.21 \\ -0.01 \end{pmatrix}$	43.4
octaphyrin	0.89	308	$S_0 \xrightarrow[-8.79]{y} S_3 \begin{pmatrix} 1.76 \\ 0.87 \end{pmatrix} \xrightarrow[7.76]{y} S_2 \begin{pmatrix} 1.76 \\ -0.01 \end{pmatrix}$	77.4
			$S_0 \xrightarrow[-20.51]{x} S_5 \begin{pmatrix} 2.46 \\ 1.57 \end{pmatrix} \xrightarrow[5.67]{x} S_2 \begin{pmatrix} 1.76 \\ -0.01 \end{pmatrix}$	73.9
decaphyrin	0.74	483	$S_0 \xrightarrow[17.27]{y} S_3 \begin{pmatrix} 2.10 \\ 1.36 \end{pmatrix} \xrightarrow[11.20]{y} S_1 \begin{pmatrix} 1.47 \\ -0.01 \end{pmatrix}$	142.2
			$S_0 \xrightarrow[-6.72]{x} S_1 \begin{pmatrix} 1.47 \\ 0.73 \end{pmatrix} \xrightarrow[-10.55]{x} S_1 \begin{pmatrix} 1.47 \\ -0.01 \end{pmatrix}$	96.7
			$S_0 \xrightarrow[17.27]{y} S_3 \begin{pmatrix} 2.10 \\ 1.36 \end{pmatrix} \xrightarrow[-7.03]{x} S_2 \begin{pmatrix} 1.48 \\ 0.00 \end{pmatrix}$	89.2

^a The value below the arrow line is the transition dipole moment or difference of state dipole moment (in $10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$), index x , y , or z above the arrow line denotes the direction of the dipole moment; the two values in parentheses represent the excitation energy (up) and the detuning energy (down), both expressed in eV.

phyrin, 双光子吸收截面的增加主要来源于分子环扩大带来的跃迁偶极矩的增大; 而从 octaphyrin 到 decaphyrin, 双光子吸收截面的增大来源更为复杂, 主要包括 y 方向的跃迁偶极矩显著增强, xx 跃迁通道的能量双共振和新增的 xy 跃迁通道(基态到中间态以及中间态到末态的跃迁偶极矩的分量分别为 x 和 y 方向, 见表 2)的贡献。

图3给出了在单光子和双光子吸收透明的光子能量范围内的分子三光子吸收谱. 从图中可以发现, 分子的三光子吸收谱图形貌整体上与双光子吸收相似: 吸收曲线由单个吸收强峰主宰; 随着分子环的

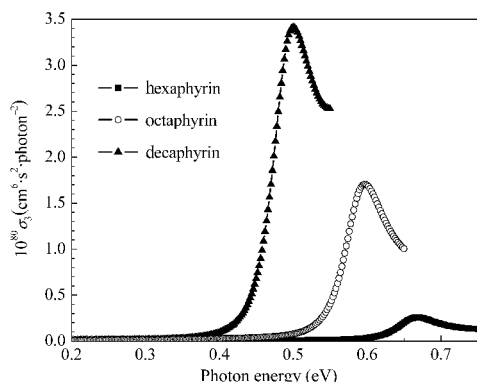


图 3 MRDCI/INDO 方法计算所得的分子三光子吸收谱

Fig.3 MRDCI/INDO calculated three-photon absorption spectra for the three molecules

增大, 吸收峰发生红移, 吸收截面显著提高. 比照表2和表3可知, 与双光子吸收截面相比, 从 hexaphyrin 分子到 octaphyrin 或者 decaphyrin 分子, 三光子吸收截面增大倍数更加明显; 但是每插入一对噻吩基团带来的三光子吸收截面增量的相对大小比双光子吸收减小, 也就是说分子环的扩大导致的三光子吸收截面增加的趋势比双光子吸收减缓. 从表 3 给出的对分子三光子吸收峰贡献最大的三个通道分析可以发现, hexaphyrin 与 octaphyrin 分子的通道类型相同, 包括两个 xyx 型(基态到第一个中间态、两个中间态之间以及第二个中间态到末态的跃迁偶极矩的分量分别为 x 、 x 和 y 方向, 见表 3)和一个 yyy 型; 比较而言, octaphyrin 分子的最大贡献通道的跃迁偶极矩都比 hexaphyrin 分子的大, 而且调谐能都较小, 因而导致三光子吸收截面提高至 6 倍以上. 对于 decaphyrin 分子, 由于 y 方向更多噻吩基团的插入和分子环的扭曲增大, 三光子吸收峰的最大通道类型发生变化; 并且跃迁偶极矩和调谐能的相互补偿效应使得 decaphyrin 分子的三光子吸收截面相对于 octaphyrin 分子的增加倍数比 octaphyrin 分子相对于 hexaphyrin 的增加倍数减小。

最低能量吸收峰对应的多光子吸收截面随着求和态数目增加的演化关系如图 4 所示. 从图中可以

表 3 分子最低能量的三光子吸收峰所对应的光子能量($\hbar\omega$)和吸收截面(σ_3)、以及对该吸收峰贡献最大的通道及其跃迁矩阵元的绝对值

Table 3 Three-photon energies ($\hbar\omega$) and cross-sections (σ_3) for the first peaks of the spectra for the three molecules, the dominant channels and their corresponding absolute values of the transition matrix elements

Molecule	$\hbar\omega/\text{eV}$	$10^{31}\sigma_3/(\text{cm}^6\cdot\text{s}^2\cdot\text{photon}^{-2})$	Channels	T
hexaphyrin	0.67	0.26	$S_0 \xrightarrow{x} S_5 \begin{pmatrix} 2.79 \\ 2.12 \end{pmatrix} \xrightarrow{x} S_0 \begin{pmatrix} 0.00 \\ -1.34 \end{pmatrix} \xrightarrow{y} S_2 \begin{pmatrix} 1.98 \\ -0.03 \end{pmatrix}$	813.6
			$S_0 \xrightarrow{y} S_2 \begin{pmatrix} 1.98 \\ 1.31 \end{pmatrix} \xrightarrow{y} S_3 \begin{pmatrix} 2.21 \\ 0.88 \end{pmatrix} \xrightarrow{y} S_2 \begin{pmatrix} 1.98 \\ -0.03 \end{pmatrix}$	385.7
			$S_0 \xrightarrow{x} S_5 \begin{pmatrix} 2.79 \\ 2.12 \end{pmatrix} \xrightarrow{x} S_3 \begin{pmatrix} 2.21 \\ 0.88 \end{pmatrix} \xrightarrow{y} S_2 \begin{pmatrix} 1.98 \\ -0.03 \end{pmatrix}$	293.4
octaphyrin	0.60	1.70	$S_0 \xrightarrow{x} S_5 \begin{pmatrix} 2.46 \\ 1.86 \end{pmatrix} \xrightarrow{x} S_0 \begin{pmatrix} 0.00 \\ -1.20 \end{pmatrix} \xrightarrow{y} S_3 \begin{pmatrix} 1.76 \\ -0.03 \end{pmatrix}$	1653.7
			$S_0 \xrightarrow{x} S_5 \begin{pmatrix} 2.46 \\ 1.86 \end{pmatrix} \xrightarrow{x} S_2 \begin{pmatrix} 1.76 \\ 0.56 \end{pmatrix} \xrightarrow{y} S_3 \begin{pmatrix} 1.76 \\ -0.03 \end{pmatrix}$	847.1
			$S_0 \xrightarrow{y} S_3 \begin{pmatrix} 1.76 \\ 1.16 \end{pmatrix} \xrightarrow{y} S_2 \begin{pmatrix} 1.76 \\ 0.56 \end{pmatrix} \xrightarrow{y} S_3 \begin{pmatrix} 1.76 \\ -0.03 \end{pmatrix}$	791.9
decaphyrin	0.50	3.41	$S_0 \xrightarrow{y} S_3 \begin{pmatrix} 2.10 \\ 1.60 \end{pmatrix} \xrightarrow{y} S_1 \begin{pmatrix} 1.47 \\ 0.47 \end{pmatrix} \xrightarrow{x} S_1 \begin{pmatrix} 1.47 \\ -0.04 \end{pmatrix}$	2686.9
			$S_0 \xrightarrow{x} S_1 \begin{pmatrix} 1.47 \\ 0.97 \end{pmatrix} \xrightarrow{x} S_1 \begin{pmatrix} 1.47 \\ 0.47 \end{pmatrix} \xrightarrow{x} S_1 \begin{pmatrix} 1.47 \\ -0.04 \end{pmatrix}$	1622.6
			$S_0 \xrightarrow{y} S_3 \begin{pmatrix} 2.10 \\ 1.60 \end{pmatrix} \xrightarrow{y} S_0 \begin{pmatrix} 0.00 \\ -1.00 \end{pmatrix} \xrightarrow{x} S_1 \begin{pmatrix} 1.47 \\ -0.04 \end{pmatrix}$	1247.9

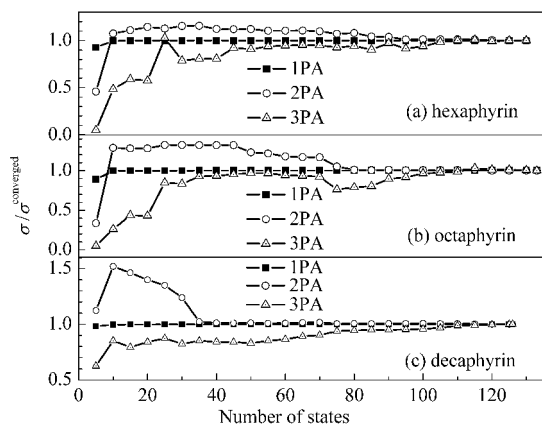


图 4 张量方法计算的分子单光子、双光子和三光子吸收谱的最低能量峰对应的吸收截面随求和态数目增加的收敛演化图

Fig.4 Evolution of one-, two-, and three-photon absorption cross-sections for the first peaks of the spectra for the three molecules with the number of states involved in summation in the tensor approach

发现,三个分子的演化关系相似,单光子吸收截面在包含几个态求和就收敛了;在求和包含几十个态后,双光子吸收截面由过高估计变小而恒定收敛;三光子吸收截面在超过 100 个中间态才逐渐收敛不变。因而利用类似态求和的方法计算高阶的非线性光学系数,为得到收敛值需要越来越多的激发态,需要的

运算量增加将更大。

3 结论

计算了三个逐步插入噻吩基团的扩展卟啉环分子的多光子吸收性质。计算结果表明,卟啉环的扩大导致单光子和多光子吸收峰红移,双光子和三光子吸收截面的显著提高,尤其是三光子吸收截面增大得更为明显;但是扩展卟啉环的分子平面扭曲增大使得三光子吸收截面的增加趋势相对双光子吸收明显减弱。

References

- Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. *Opt. Commun.*, **1995**, *119*: 341
- Fisher, W. G.; Partridge, W. P.; Dees, C.; Wachter, E. A. *Photochem. Photobiol.*, **1997**, *66*: 141
- Cumpston, B. H.; Ananthavel, S. P.; Barlow, S.; Dyer, D. L.; Ehrlich, J. E.; Erskine, L. L.; Heikal, A. A.; Kuebler, S. M.; Lee, I. Y. S.; McCord-Maughon, D.; Qin, J. Q.; Rockel, H.; Rumi, M.; Wu, X. L.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Nature*, **1999**, *398*: 51
- He, G. S.; Markowicz, P. P.; Lin, T. C.; Prasad, P. N. *Nature*, **2002**, *415*: 767
- Pati, S. K.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*: 7287
- Rumi, M.; Ehrlich, J. E.; Heikal, A. A.; Perry, J. W.; Barlow, S.; Hu, Z. Y.; McCord-Maughon, D.; Parker, T. C.; Rockel, H.;

- Thayumanavan, S.; Marder, S. R.; Beljonne, D.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**: 9500
- 7 Beljonne, D.; Wenseleers, W.; Zojer, E.; Shuai, Z. G.; Vogel, H.; Pond, S. J. K.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Bredas, J. L. *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, **12**: 631
- 8 Drobizhev, M.; Karotki, A.; Dzenis, Y.; Rebane, A.; Suo, Z. Y.; Spangler, C. W. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 7540
- 9 Drobizhev, M.; Karotki, A.; Kruk, M.; Dzenis, Y.; Rebane, A.; Suo, Z.; Spangler, C. W. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 4221
- 10 Zhu, L. Y.; Yi, Y. P.; Shuai, Z. G.; Bredas, J. L.; Beljonne, D.; Zojer, E. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 044101
- 11 Yi, Y.; Li, Q.; Zhu, L.; Shuai, Z. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 9291
- 12 Zhu, L. Y.; Yang, X.; Yi, Y. P.; Xuan, P. F.; Shuai, Z. G.; Chen, D. Z.; Zojer, E.; Bredas, J. L.; Beljonne, D. *J. Chem. Phys.*, **2004**, **121**: 11060
- 13 Zhu, L. Y.; Yi, Y. P.; Shuai, Z. G.; Schmidt, K.; Zojer, E. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 8509
- 14 Rath, H.; Sankar, J.; PrabhuRaja, V.; Chandrashekar, T. K.; Nag, A.; Goswami, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 11608
- 15 Rath, H.; Prabhuraja, V.; Chandrashekar, T. K.; Nag, A.; Goswami, D.; Joshi, B. S. *Org. Lett.*, **2006**, **8**: 2325
- 16 Ahn, T. K.; Kwon, J. H.; Kim, D. Y.; Cho, D. W.; Jeong, D. H.; Kim, S. K.; Suzuki, M.; Shimizu, S.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 12856
- 17 Ahn, T. K.; Kim, K. S.; Kim, D. Y.; Noh, S. B.; Aratani, N.; Ikeda, C.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**: 1700
- 18 Orr, B. J.; Ward, J. F. *Mol. Phys.*, **1971**, **20**: 513
- 19 Cronstrand, P.; Luo, Y.; Norman, P.; Agren, H. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **375**: 233
- 20 McClain, W. M. *J. Chem. Phys.*, **1971**, **55**: 2789
- 21 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision B.05. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- 22 Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. *Theor. Chim. Acta*, **1974**, **35**: 33
- 23 Ridley, J.; Zerner, M. *Theor. Chim. Acta*, **1973**, **32**: 111
- 24 Mataga, N.; Nishimoto, K. *Z. Phys. Chem.*, **1957**, **12**: 35
- 25 Yi, Y. P.; Zhu, L. Y.; Shuai, Z. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 164505
- 26 Albert, I. D. L.; Morley, J. O.; Pugh, D. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **102**: 237
- 27 Zhu, L. Y.; Yi, Y. P.; Shuai, Z. *J. Mol. Sci.*, **2005**, **21**: 1
- 28 Chung, S. J.; Zheng, S. J.; Odani, T.; Beverina, L.; Fu, J.; Padhila, L. A.; Biesso, A.; Hales, J. M.; Zhan, X. W.; Schmidt, K.; Ye, A. J.; Zojer, E.; Barlow, S.; Hagan, D. J.; van Stryland, E. W.; Yi, Y. P.; Shuai, Z.; Pagani, G. A.; Brédas, J. L.; Perry, J. W.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**: 14444
- 29 Coe, B. J.; Samoc, M.; Samoc, A.; Zhu, L. Y.; Yi, Y. P.; Shuai, Z. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 472
- 30 Zheng, S. J.; Beverina, L.; Fu, J.; Padilha, L.; Zojer, E.; Barlow, S.; Fink, C.; Kwon, O.; Yi, Y. P.; Shuai, Z.; van Stryland, E. W.; Hagan, D. J.; Brédas, J. L.; Marder, S. R. *Chem. Commun.*, **2007**: 1372
- 31 Zheng, S. J.; Leclercq, A.; Fu, J.; Beverina, L.; Padilha, L.A.; Zojer, E.; Schmidt, K.; Barlow, S.; Luo, J. D.; Jen, A.; Yi, Y. P.; Shuai, Z.; van Stryland, E. W.; Hagan, D. J.; Brédas, J. L.; Marder, S. R. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**: 432
- 32 Angeli, C.; Bak, K. L.; Bakken, V.; *et al.* Dalton, an *ab initio* electronic structure program. release 1.2, 2001. available from <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.