

有机分子二苯乙烯系列衍生物 第一超极化率的理论研究^{*}

王 磊 胡慧芳[†] 韦建卫 曾 晖 于滢滢 王志勇 张丽娟

(湖南大学物理与微电子科学学院,长沙 410082)

(2007 年 8 月 21 日收到 2007 年 9 月 1 日收到修改稿)

采用耦合-微扰 Hartree-Fock 方法(CPHF),计算了二苯乙烯系列衍生物的静态第一超极化率.研究发现,具有离域的共轭体系和电子推拉对结构的分子,有利于发生分子内电荷转移,因而具有大的第一超极化率.进一步研究体系中取代基的位置,给体与受体的数量和得失电子的能力,分子的共面性和对称性对分子第一超极化率的影响.结果表明,有机分子拥有更多数量与更强得失电子能力的给体和受体,最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)空间分布的不对称,具有较高的原子共面性和较低分子中心对称性,都能显著增加分子第一超极化率.研究结果有利于寻找分子结构与非线性光学性质的关系,为非线性光学分子设计,合成提供理论依据.

关键词:二苯乙烯,非线性光学,第一超极化率,空间效应

PACC:4265K,4270

1. 引 言

具有给体(Donor)-共轭 π 桥-受体(Acceptor) D- π -A 结构的有机分子材料^[1]以其超快响应速度、较高的损伤阈值、优异的可加工性和低介电常数等优点,特别是较大的非线性光学极化率而得到重视和广泛的理论和实验研究^[2-10].该类有机分子及聚合物材料在远程通信,光开关,信号处理,光存储以及电致发光、太阳能电池、光计算机等领域具有重要的应用前景.其中,连接了给体和受体的二苯乙烯分子由于具有显著的非线性光学响应而受到了广泛关注.实验上,Wang 等^[11]报道了二苯乙烯通过连接失电子能力较弱的给体合成的非线性光学材料,具有更好的透明性和非中心对称结构;Cheng 等^[12]在溶液中采用电场诱导二次谐波产生(EFISH)和三次谐波产生(THG)方法,测定了二苯乙烯系列衍生物超极化率;Albota 等^[13]报道了二苯乙烯系列衍生物的双光子吸收性质.理论上,Pushkara 等^[14]和 Breitung 等^[15]先后计算了多种含有杂环化合物的二苯乙烯衍生物,研究了杂环结构对二苯乙烯分子超极化率的影响.尽管二苯乙烯分子及其衍生物的非线性光

学性质获得了大量的关注,详细系统地分析其结构-非线性光学性质关系的研究却报道不多.

寻找具有显著的非线性效应,特别是大的第一超极化率的有机分子,是当今非线性光学领域的重要课题之一.从分子水平考虑,有机分子的非线性光学特征主要取决于分子的结构.因此,深入系统地研究分子的不同结构对其非线性光学效应的影响,建立分子结构-性质的关系至关重要.

本文设计了一系列二苯乙烯衍生物,对它们的结构和第一超极化率进行计算,并研究了其结构-性质关系.

2. 计算方法

量子化学主要有三种方法计算分子线性和非线性光学极化率.

第一种方法为含时 Hartree-Fock 方法(TDHF)^[16],即在有外界光场下求解基态的波函数.根据前人的研究,该方法求解的极化率值总是低于相应的实验或者其他理论计算值^[6].

第二种方法为态求和方法(SOS)^[17],即基于量子力学微扰理论,通过对分子极化率用分子本征态

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50372018)与湖南省自然科学基金(批准号 02JJY2013)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: guf66958@hnu.cn

作全微扰展开, 精确计算出分子激发态能量和跃迁偶极矩, 进而全态求和求出分子第一超极化率值。

第三种方法将有限场微扰项包含在哈密顿算符中, 称为耦合法, 在文献中更普遍地称为有限场方法 (FF)^[18-20] 或耦合-微扰 Hartree-Fock 方法 (CPHF)^[21]。

耦合法优于态求和方法 (SOS) 在于, 态求和方法需要求出分子轨道所有的本征态值和跃迁偶极矩, 而耦合法仅仅需要基态的能量值和偶极矩。本文采用 CPHF 方法计算分子的第一超极化率。

在耦合法中, 分子的哈密顿算符为

$$H(E) = H^0 - \sum_{\sigma} r_{\sigma} \cdot E, \quad (1)$$

式中 H^0 为未加微扰的分子哈密顿算符, E 为外部均匀基频电场, $\sum_{\sigma} r_{\sigma} \cdot E$ 即是外部均匀基频电场与分子构型的相互作用项, 其中 σ 表示的是电子。

在均匀静电场中, 分子的诱导偶极矩按泰勒级数展开为

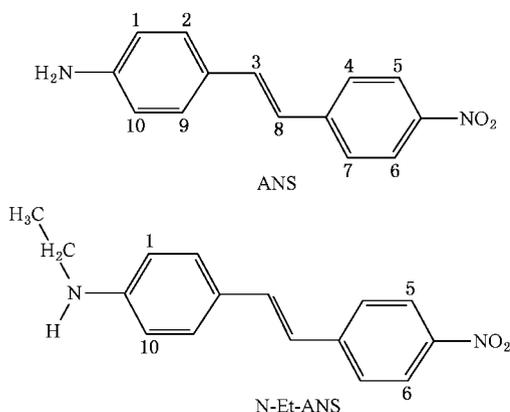
$$\begin{aligned} \mu_i(E) = & \mu_i^0 + \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_j E_k \\ & + \frac{1}{3!} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l \dots \end{aligned} \quad (2)$$

另外一个相似的表达式是把分子的能量展开

$$\begin{aligned} E(E) = & E^0 - \mu_i E_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} E_i E_j E_k \\ & - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} E_i E_j E_k E_l \dots \end{aligned} \quad (3)$$

其中, 下标 i, j, k, l 表示分子的笛卡尔坐标 x, y, z , 这里 i 表示要计算的极化率方向, j, k, l 表示外场方向, μ_i^0, E^0 分别表示无外场时的分子永久偶极矩和能量, α_{ij} 表示线性极化率, β_{ijk} 表示第一超极化率, γ_{ijkl} 为第二超极化率, 分别为二阶, 三阶, 四阶张量。

在静态情况下:



$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial E_j} \right|_{E=0}, \beta_{ijk} = \left. \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k} \right|_{E=0},$$

$$\gamma_{ijkl} = \left. \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} \right|_{E=0}, \mu_i = - \left. \frac{\partial E}{\partial E_i} \right|_{E=0}, \quad (4)$$

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq i} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}), \quad (5)$$

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}, \quad (6)$$

$$\beta_{\mu} = (\mu_x \beta_x + \mu_y \beta_y + \mu_z \beta_z) (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (7)$$

$\beta_i, \beta, \beta_{\mu}$ 分别表示第一超极化率在 i 方向的分量, 平均第一超极化率, 第一超极化率在偶极矩方向的投影。

3. 结果和讨论

本文以 4-氨基-4'-硝基二苯乙烯 (4-amino-4'-nitrostilbene, ANS) 为骨架, 得到了 ANS, N-Me-ANS, N-dMe-ANS, N-Et-ANS (图 1) 四类二苯乙烯衍生物 (N-Me-ANS 表示 ANS 氨基上氮原子位被一个甲基取代所形成的一类分子模型, N-dMe-ANS 表示 ANS 氨基上氮原子位被两个甲基取代形成的一类分子模型, N-Et-ANS 表示氨基上氮原子位被一个乙基取代形成的一类分子模型), 每类衍生物通过改变取代基的位置形成同分异构体。所有分子平面处于 XY 平面内, Z 轴垂直分子平面。

本文应用密度泛函理论, 采用 Gaussian03 程序包中^[22] 具有较高准确性^[23] 的杂化密度泛函 B3LYP^[24] 方法, 选择 6-311G(d) 基组, 对所有分子模型进行几何优化。在 CPHF/6-311G(d) 水平上分别对所有几何优化后分子模型进行超极化率计算。计算结果在表 1—5 中列出。其中 $\alpha(i)$ 表示在图 1 中编号为 i 的碳原子位, ANS- i 表示 $\alpha(i)$ 位上氢原子被

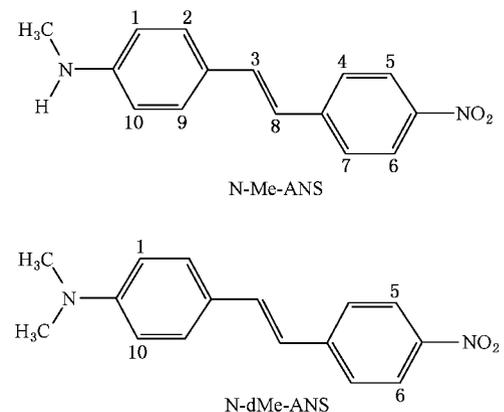


图 1 二苯乙烯系列衍生物分子模型

甲基取代形成的分子模型。

计算结果得出,由于为所有模型都含有离域的共轭体系和电子推拉对结构,因而具有较高的平均第一超极化率 β 值。Davydov 等^[1]指出,分子具有给体-共轭 π 桥-受体(D- π -A)的结构,即分子两端分别连有给电子基团(D)和受电子基团(A)形成电子推拉对结构,使分子内组成离域的 π 电子共轭体系,则有利于体系内给体和受体的强烈相互作用,导致分子内部电荷易于发生转移(intramolecular charge transfer, ICT),这可以显著提高分子非线性光学性能。

表 1 中列出了 ANS 系列模型的计算结果,图 2 与表 1 相对应。在图 2 中我们发现,当 ANS 分子模型(α 1)位氢原子被甲基(Me)取代形成 ANS-1 时, β 值有所增大,然而,当(α 2)至(α 5)位依次被甲基取代形成 ANS-2 至 ANS-5 分子模型时, β 值均有所下降,其中,ANS-2,ANS-3,ANS-4 下降显著。研究发现,这三个分子中两个苯环在几何构型优化后均在一定程度上不共面,致使 β 值在 Z 轴的分量值 β_z 较大。根

据有机化学空间效应,相邻碳原子的取代基过于邻近时将产生空间排斥作用,致使系统不共面,降低系统的共轭性,从而导致 β 值显著下降。其中,ANS-3 由于甲基与相邻两个碳原子取代基均发生空间排斥作用,空间作用影响最为明显,致使共面性最差,因此 β 值最小。

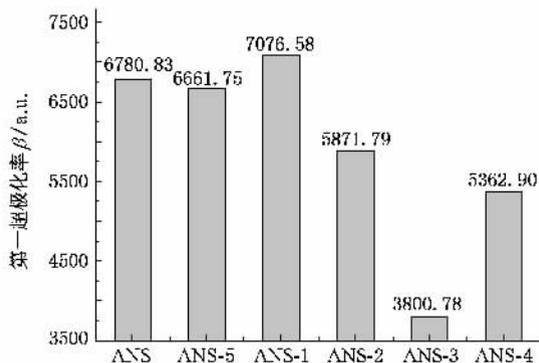


图 2 ANS 系列模型比较图

表 1 ANS 系列分子模型静态第一超极化率 β 与 HOMO-LUMO 能隙 E_{gap} 值

ANS 系列	取代	β_x	β_y	β_z	$\beta/a.u.$	E_{gap}/eV
ANS	—	5364.03	4148.12	2.11	6780.83	8.27
ANS-1	(α 1)-Me	5571.43	4363.16	3.61	7076.58	8.21
ANS-2	(α 2)-Me	4608.53	3637.16	102.40	5871.79	8.33
ANS-3	(α 3)-Me	2967.63	2374.68	120.90	3800.78	8.68
ANS-4	(α 4)-Me	4238.78	3285.34	-173.33	5362.90	8.41
ANS-5	(α 5)-Me	5298.06	4038.50	2.76	6661.75	8.30
ANS-6	(α 6)-Me	5302.38	4120.64	1.76	6715.27	8.31
ANS-7	(α 7)-Me	4201.54	3344.57	-110.85	5371.34	8.42
ANS-8	(α 8)-Me	3074.46	2337.95	-104.97	3863.84	8.66
ANS-9	(α 9)-Me	4629.90	3471.06	48.65	5786.76	8.40
ANS-10	(α 10)-Me	4929.54	3742.39	-81.58	6189.70	8.33

表 2 N-Me-ANS 系列分子模型静态第一超极化率 β 与 HOMO-LUMO 能隙 E_{gap} 值

N-Me-ANS 系列	取代	β_x	β_y	β_z	$\beta/a.u.$	E_{gap}/eV
N-Me-ANS	—	5549.01	4426.47	-101.77	7098.25	8.26
N-Me-ANS-1	(α 1)-Me	4156.99	3448.88	231.63	5406.38	8.44
N-Me-ANS-5	(α 5)-Me	5474.00	4300.36	-106.09	6961.97	8.29
N-Me-ANS-6	(α 6)-Me	5007.81	4888.47	-28.10	6998.29	8.33
N-Me-ANS-10	(α 10)-Me	5243.50	5025.73	-20.54	7263.10	8.22

表 3 N-Et-ANS 系列分子模型静态第一超极化率 β 与 HOMO-LUMO 能隙 E_{gap} 值

N-Et-ANS 系列	取代	β_x	β_y	β_z	$\beta/\text{a.u.}$	E_{gap}/eV
N-Et-ANS	—	6269.89	5064.6	-4.52	8059.88	8.18
N-Et-ANS-1	(1) Me	4258.70	3568.26	274.51	5562.76	8.45
N-Et-ANS-5	(5) Me	6202.66	4927.77	-4.36	7921.86	8.22
N-Et-ANS-6	(6) Me	6185.90	5026.01	-4.09	7970.32	8.23
N-Et-ANS-10	(10) Me	6530.27	5160.97	-4.07	8323.46	8.13

表 4 N-dMe-ANS 系列分子模型静态第一超极化率 β 与 HOMO-LUMO 能隙 E_{gap} 值

N-dMe-ANS 系列	取代	β_x	β_y	β_z	$\beta/\text{a.u.}$	E_{gap}/eV
N-dMe-ANS	—	6369.03	4891.03	2.31	8030.36	8.15
N-dMe-ANS-1	(1) Me	4117.22	3277.59	91.41	5263.31	8.47
N-dMe-ANS-5	(5) Me	6297.48	4768.89	2.19	7899.40	8.19
N-dMe-ANS-6	(6) Me	6274.07	4854.59	1.91	7932.90	8.20
N-dMe-ANS-10	(10) Me	4232.38	3160.80	-110.99	5283.56	8.48

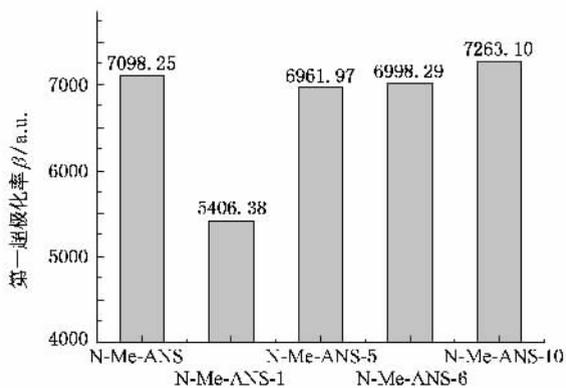


图 3 N-Me-ANS 系列模型比较图

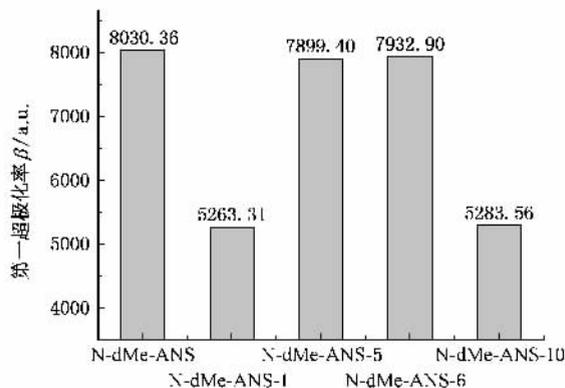


图 5 N-dMe-ANS 系列模型比较图

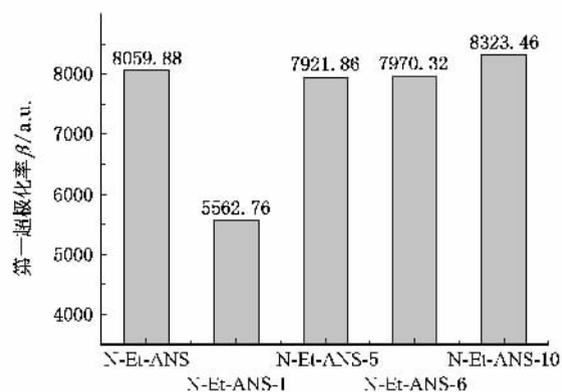


图 4 N-Et-ANS 系列模型比较图

表 2 中列出了 N-Me-ANS 系列衍生物的计算结果 图 3 与表 2 相对应. 值得注意的是, N-Me-ANS-

10 的 β 值要明显大于 N-Me-ANS-1 的 β 值, 这同样是由于空间效应, (1) 位上的甲基与氨基上的甲基太过邻近, 彼此相互排斥, 导致分子结构扭曲, 氨基上的甲基碳原子脱离 XY 面, 不共面性导致分子的共轭程度下降, 而使 β 值减小 (表 3 与图 4 相对应) 中的 N-Et-ANS-1 (表 4 与图 5 相对应) 中的 N-dMe-ANS-1 和 N-dMe-ANS-10 分子模型同样因为空间效应而具有较小的 β 值.

由此可见, 共面性对于分子第一超极化率具有重要影响. 在设计和合成分子模型时, 为了使分子得到更大的第一超极化率 β , 应尽量减少分子内部结构的空

间效应. 计算结果得出, ANS-5 与 ANS-1 模型中所有的原子均共面, 前者却具有较小的 β 值. 众所周知, 如

果每个分子模型的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能量差值,即能隙 E_{gap} 较小时,电子就容易发生跃迁,分子内电荷转移也相对容易, β 值就较大.因此 E_{gap} 对于分子内部电荷的转移(ICT)起着十分重要的作用,从而直接影响着分子非线性光学性质.为此我们计算了 E_{gap} ,发现 ANS-5 的 E_{gap} 较 ANS-1 大而具有较小的 β 值.进一步研究发现, $\alpha(1)$ 位氢原子被甲基取代生成 ANS-1 时,具有给体性质的甲基靠近给体(NH_2),使 HOMO 轨道更多集中在给体(NH_2)周围,而 LUMO 轨道更多集中在受体(NO_2)周围,导致体系具有较小的能隙;与之相反,ANS-5 中甲基靠近受体(NO_2),降低了 HOMO 轨道在给体(NH_2)周围的集中程度,使 E_{gap} 增大.因此,从分子轨道图可以得出结论,即 HOMO 和 LUMO 越不对称,分子内从 HOMO 至 LUMO 电荷转移越容易^[25],从而具有更大的 β 值.

为了定量的解释 E_{gap} 对第一超极化率的影响,我们引入计算 β 的双能级模型(two-level model)^[26]:

$$\beta_{\text{two-level}} = \frac{3e^2}{2\hbar} \frac{\omega_{\text{ge}} f \Delta\mu}{(\omega_{\text{ge}}^2 - \omega^2)(\omega_{\text{ge}}^2 - 4\omega^2)}, \quad (8)$$

其中 ω_{ge} 表示跃迁角频率, $\hbar\omega_{\text{ge}}$ 即表示激发能量, ω 表示入射光频率, f 表示震荡强度, $\Delta\mu$ 表示激发态和基态时分子的电偶极矩之差.从双能级模型中明显看出,当分子内电荷转移产生 HOMO \rightarrow LUMO 激发时, $\hbar\omega_{\text{ge}}$ 等于 E_{gap} .在静态情况下,当入射光场 $\omega = 0$ 时, β 随着 E_{gap} 的减小而增加,正如 ANS-1 和 ANS-5 的比较,ANS-1 因为具有较小的 E_{gap} 值,从而比 ANS-5 具有更大的 β 值.

表 5 ANS,N-Me-ANS,N-dMe-ANS,N-Et-ANS 分子模型静态第一超极化率 β 与 HOMO-LUMO 能隙 E_{gap} 值

	$\beta/\text{a. u.}$	E_{gap}/eV
ANS	6780.83	8.27
N-Me-ANS	7098.25	8.26
N-dMe-ANS	8030.36	8.15
N-Et-ANS	8059.88	8.18

我们将 ANS 硝基上的氢原子依次被甲基,双甲基,乙基取代分别形成 N-Me-ANS,N-dMe-ANS 和 N-Et-ANS.在表 5(与图 6 对应)中发现,ANS,N-Me-ANS,N-dMe-ANS 三个分子模型随着甲基数目的增加 E_{gap} 递减, β 值递增,表明氨基(NH_2)上甲基取代数越多,给体失电子的能力也越强,分子内电荷转移

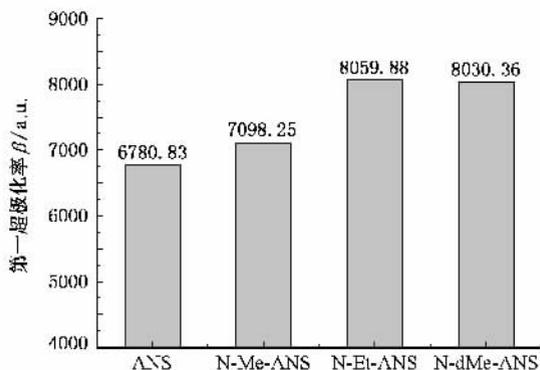


图 6 ANS,N-Me-ANS,N-dMe-ANS,N-Et-ANS 分子模型比较图

越容易, β 值越大.

表 6 $\alpha(4),\alpha(5),\alpha(6),\alpha(7)$ 位甲基取代分子模型静态第一超极化率 β 与 HOMO-LUMO 能隙 E_{gap} 值

	$\beta/\text{a. u.}$	E_{gap}/eV
ANS-5	6661.75	8.30
ANS-6	6715.27	8.31
ANS-4	5362.90	8.41
ANS-7	5371.34	8.42
N-Me-ANS-5	6961.97	8.29
N-Me-ANS-6	6998.29	8.33
N-Et-ANS-5	7921.86	8.22
N-Et-ANS-6	7970.32	8.23
N-dMe-ANS-5	7899.40	8.19
N-dMe-ANS-6	7932.90	8.20

比较同分异构体 N-Et-ANS 与 N-dMe-ANS 分子模型(图 6),令人感兴趣的是,前者能隙 E_{gap} 虽然大,反而有着更高的 β 值.我们对其特殊的结构特征进行了研究.根据对称性对分子非线性光学的影响^[27],分子的第一超极化率值随着对称性的增加而减小,当分子完全呈中心对称时,则不显示二阶非线性特性.N-Et-ANS 比 N-dMe-ANS 更具有中心不对称性从而具有更大的 β 值.在表 6 中,列出了 $\alpha(4),\alpha(5),\alpha(6),\alpha(7)$ 位甲基取代分子模型.比较发现,虽然 $\alpha(6)$ 位取代比 $\alpha(5)$ 位取代使分子具有更大的 E_{gap} 值,但前者 β 值反而大,这是因为 $\alpha(6)$ 位取代比 $\alpha(5)$ 位取代更具有中心不对称性.与此相似, $\alpha(7)$ 位取代与 $\alpha(4)$ 位取代比较也满足此规律.

4. 结 论

电荷转移对分子的非线性光学性质起重要作用

用.具有给体- π 共轭桥-受体(D- π -A)电子推拉对结构的二苯乙烯系列衍生物,其结构有利于电荷转移,因此具有较大的静态第一超极化率.本文对二苯乙烯系列衍生物中取代基的位置,给体和受体的数量及其得失电子的能力,分子的共面性,分子的对称性等对分子第一超极化率重要影响进行了研究.结果

表明,具有更多数量与更强得失电子能力的给体和受体,具有更不对称的 HOMO, LUMO, 减少取代基间空间效应引起的不共面性,降低分子的中心对称性等都能增大分子的第一超极化率.本工作有利于探讨分子结构与非线性光学性质的关系,为 NLO 分子设计,合成提供参考.

- [1] Davydov B L , Derkacheva L D , Dunina V V 1970 *JETP. Lett.* **12** 16
 Davydov B L , Derkacheva L D , Dunina V V 1971 *Opt. Spectrosc. Engl. Trans.* **30** 503
 Davydov B L , Dunina V V , Zolin V F , Koreneva L G 1973 *Opt. Spectrosc. Engl. Trans.* **34** 267
- [2] Franken F A , Hill A E , Peters C W 1961 *Phys. Rev. Lett.* **7** 118
- [3] Baumert J C , Twieg R J 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 1484
- [4] Zhao C Y 1996 *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **367** 73
- [5] Singer K D , Sohn J E 1989 *J. Opt. Soc. Am. B* **6** 1339
- [6] Guthmuller J , Simon D 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 9967
- [7] Bredas J L , Adant C , Tackx P , Persoons A 1994 *Chem. Rev.* **94** 243
- [8] Su Y , Wang C K , Wang Y H , Tao L M 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2112 (in Chinese) [苏 燕、王传奎、王彦华、陶丽敏 2004 物理学报 **53** 2112]
- [9] Liang X R , Zhao B , Zhou Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 0723 (in Chinese) [梁小蕊、赵 波、周志华 2006 物理学报 **55** 0723]
- [10] Huang X M , Tao L M , Guo Y H , Gao Y , Wang C K 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2570 (in Chinese) [黄晓明、陶丽敏、郭雅慧、高云、王传奎 2007 物理学报 **56** 2570]
- [11] Wang Y , Tam W , Stevenson S H , Clement R A , Calabrese J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **148** 136
- [12] Cheng L T , Tam W , Stevenson S H 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 10631
- [13] Albota M , Beljonne D , Bredas J L 1998 *Science* **281** 5383
- [14] Pushkara R V , Jen Alex K Y , Chandrasekhar J 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 12443
- [15] Breitung E M , Shu Ching-Fong , McMahon Robert J 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 1154
- [16] Langhoff P W , Epstein S T , Karplus M 1972 *Rev. Mod. Phys.* **44** 602
- [17] Orr J , Ward J F 1971 *Mol. Phys.* **20** 513
- [18] Buckingham A D 1959 *J. Chem. Phys.* **30** 1580
- [19] Waite J , Papadopoulos M G 1989 *J. Phys. Chem.* **93** 43
- [20] Kanis D R , Ratner M A , Marks T J 1994 *Chem. Rev.* **94** 195
- [21] Rice J E , Amos R D , Colwell S M 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 8828
- [22] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , Scuseria G E , Robb M A , Cheeseman J R , Montgomery J A 2003 *Gaussian 03 , Revision B. 03. Gaussian, Inc. , Pittsburgh PA*
- [23] Champagne B , Perpete E A 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 4755
- [24] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [25] Kinnibrugh T , Bhattacharjee S 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 13512
- [26] Luo Y , Agren H , Vahtras O , Jørgensen P 1993 *Chem. Phys. Lett.* **207** 190
- [27] Yamamoto H , Katogi S , Watanabo T 1992 *Appl. Phys. Lett.* **50** 935

Theoretical study on the first hyperpolarizabilities of stilbene derivatives^{*}

Wang Lei Hu Hui-Fang[†] Wei Jian-Wei Zeng Hui Yu Ying-Ying Wang Zhi-Yong Zhang Li-Juan

(College of Physics and Microelectronics Science , Hunan University , Changsha 410082 , China)

(Received 21 August 2007 ; revised manuscript received 1 September 2007)

Abstract

Static first hyperpolarizabilities of a series of stilbene derivatives are calculated at the CPHF/6-311G(d) level. The molecules which possess the electron push-pull pair and delocalized conjugated bridge structure have larger first hyperpolarizabilities because of the intramolecular charge transfer. The influence of position of the substitution, strength and number of donors and acceptors, and their coplanarity and asymmetry is discussed. The results indicate that the molecules may have larger first hyperpolarizabilities when the molecules have stronger and more donors and acceptors, large asymmetry of HOMO and LUMO, better coplanarity and higher eccentricity. This work attempts at finding out the relationship between the structure and the property, thus providing theoretical basis for designing nonlinear optical molecules.

Keywords : stilbene , nonlinear optics , first hyperpolarizability , steric effect

PACC : 4265K , 4270

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50372018), and the Natural Science Foundation of Hunan Province , China (Grant No. 02JJY2013).

[†] Corresponding author , E-mail : guf66958@hnu.cn