

文章编号: 0258-7025(2009)04-0972-06

新的偶氮类有机共轭化合物的合成及 三阶非线性光学性能

蔡志彬¹ 周 茂² 高建荣¹

(¹ 浙江工业大学精细化工研究所, 浙江 杭州 310014; ² 杭州赛利药物研究所, 浙江 杭州 310052)

摘要 设计合成了 6 个新的偶氮类有机共轭化合物, 用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), ¹H 核磁共振(¹H NMR)和元素分析确证了结构。采用飞秒激光, 运用简并四波混频(DFWM)法, 研究了化合物在非共振状态下的三阶非线性光学(NLO)性能。它们的三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$ 为 $(3.31 \sim 3.96) \times 10^{-13}$ esu, 非线性折射率 n_2 为 $(6.08 \sim 7.27) \times 10^{-12}$ esu, 分子二阶超极化率 γ 为 $(3.44 \sim 4.11) \times 10^{-31}$ esu, 响应时间 τ 为 102~111 fs。探索了化合物的分子结构对三阶非线性光学性能的影响。引入离域能小的芳杂环, 增长共轭链, 形成吸供构型, 增大取代基的供电子能力, 提高共轭体系的共平面程度等因素, 有利于获得较大的三阶非线性光学性能。

关键词 非线性光学; 简并四波混频; 偶氮类有机共轭化合物; 合成

中图分类号 O437 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093604.0972

Synthesis and Third-Order Optical Nonlinearities of New Organic Conjugated Azo Compounds

Cai Zhibin¹ Zhou Mao² Gao Jianrong¹

(¹ Institute of Fine Chemical Industry, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China)
² Hangzhou Sharply Pharmaceutical Institute Co. Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310052, China)

Abstract Six new organic conjugated azo compounds were synthesized and their structures were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR), ¹H nuclear magnetic resonance apparatus ¹H NMR and elemental analysis. By using femtosecond laser, the off-resonant third-order optical nonlinearities of the compounds were measured with degenerate four-wave mixing (DFWM) technique. The third-order nonlinear optical (NLO) susceptibilities $\chi^{(3)}$ were $(3.31 \sim 3.96) \times 10^{-13}$ esu. The nonlinear refractive indexes n_2 were $(6.08 \sim 7.27) \times 10^{-12}$ esu. The second-order hyperpolarizabilities γ of the molecules were $(3.44 \sim 4.11) \times 10^{-31}$ esu. The response times τ were 102~111 fs. The influence of the molecular structure on the third-order optical nonlinearity was studied. The third-order optical nonlinearity is improved by many factors such as aromatic heterocycle with small delocalization energy, long conjugate chain, formation of acceptor-donor structure, strong electron-donating abilities of substituents, and good coplanarity.

Key words nonlinear optics; degenerate four-wave mixing; organic conjugated azo compounds; synthesis

1 引 言

有机共轭化合物具有非线性光学(NLO)系数大、响应时间快、光学损伤阈值高、介电常数低、加工性能优良等特点, 已成为国际上 NLO 材料的研究热点^[1~5]。偶氮类有机化合物具有较大的 π 共轭电

子结构, 是一类重要的三阶 NLO 材料。这类化合物中的典型结构是“推—拉”型偶氮苯^[6~9]。对偶氮苯的发色性能研究表明, 如果一个或两个苯环被杂环所代替, 则发生深色效应^[10]。这也就意味着体系中由 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁所产生的吸收带发生了红移,

收稿日期: 2008-05-09; 收到修改稿日期: 2008-11-14

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4080370)资助项目。

作者简介: 蔡志彬(1972—), 女, 博士, 副教授, 主要从事有机光电材料及精细化学品等方面的研究。

E-mail: caizb-h@tom.com

整个体系的电子离域化程度得以增强,有利于获得较高的三阶 NLO 响应。1,3,4-噻二唑杂环有明显的芳香性和 $p-\pi$ 共轭效应。与苯环相比,它的离域能小,在外场作用下更容易发生分子内电荷转移。本文用 1,3,4-噻二唑杂环代替偶氮苯中的一个苯环,设计合成了 6 个新的偶氮类有机共轭化合物 a~f,用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), ^1H 核磁共振(^1H NMR)和元素分析确证了结构。并采用飞秒激光,运用简并四波混频(DFWM)法,研究了此类化合物的三阶 NLO 性能,分析了分子结构对三阶 NLO 性能的影响。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

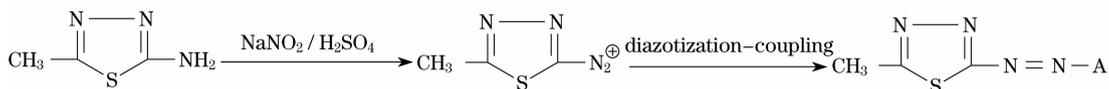
X-4 型数字显示显微熔点仪(温度计未校正); Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片); Shimadzu UV-2550 型紫外可见分光光度计; Varian-400 型核磁共振仪(TMS 内标, DMSO- d_6 作溶剂); Thermo Finnigan Flash EA 1112 型元素分析仪。

间氯苯胺、氨基硫脲、邻甲基苯酚、间甲基苯酚、邻氯苯酚、对氯苯酚为化学纯试剂;其余均为分析纯试剂。

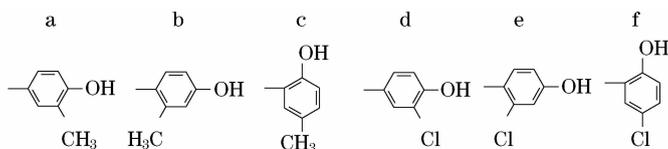
2.2 合成

把 2.30 g (0.02 mol) 2-氨基-5-甲基-1,3,4-噻二唑加入到 30 mL 丙酸中,搅拌溶解。然后控温在 $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$,滴加 1.79 g (0.026 mol) 亚硝酸钠到 22 mL 浓硫酸溶液中,滴毕反应 4 h,得 5-甲基-1,3,4-噻二唑-2-重氮盐溶液。然后控温在 $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$,把此重氮盐溶液滴加到 0.02 mol 酚类偶联组分和 0.80 g 尿素在 50 mL 甲醇的溶液中,滴毕反应 5 h,析出固体,过滤,干燥,甲醇重结晶,得目标化合物 a~f。

原料 2-氨基-5-甲基-1,3,4-噻二唑参考文献 [11] 合成,为白色粉末状结晶,熔点 $233\sim 235\text{ }^\circ\text{C}$ (文献值^[12]: $234\sim 235\text{ }^\circ\text{C}$)。FT-IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3258(N-H), 3096(N-H), 2960(C-H), 1641(C=N),



其中 A 代表 6 种化合物组分



1529(C=N), 1507(C=N), 1336, 1198。原料间氯苯酚参考文献[13]合成。

2.3 三阶 NLO 性能测量

DFWM 法可测量电子非线性和动态非线性。它的最大特点是不仅能给出材料的非线性参数 $\chi^{(3)}$ 和 n_2 , 同时还能给出材料的响应时间 τ , 且它的信号是相位匹配产生的,故具有很高的灵敏度。

实验中用掺钛蓝宝石飞秒激光器作为光源,波长为 800 nm,脉宽为 80 fs,重复频率为 1 kHz,单脉冲能量约为 0.05 mJ。DFWM 波矢量示意图如图 1 所示。用分束片将入射光分成近似等能量的两束光 k_1, k_2 。为了使它们到达样品的时间不同,其中一束光 k_2 用步进电机移动棱镜来实现延迟,然后该光束 k_2 与另一束光 k_1 聚焦到样品上,入射光 k_1 和 k_2 之间的夹角小于 5° 。 k_1 和 k_2 在样品中相干形成强度的强弱相间分布,也就是强度光栅。因样品的非线性产生相位共轭光信号 k_3 和 k_4 , k_3 方向由 k_1 衍射, k_4 方向由 k_2 衍射。该相位共轭光 k_3 或 k_4 经过光阑,由光电二极管接收,信号输入 Lock-in 锁相放大器和计算机进行数据采集与处理。当光束 k_2 脉冲相对于光束 k_1 脉冲超前或者落后时,可得到样品的时间响应 τ 。实验中, k_1 和 k_2 进入样品之前未通过透镜聚焦,因此光强较低,不会发生有机样品的分解和光降解。

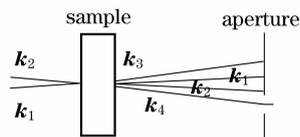


图 1 简并四波混频波矢量示意

Fig. 1 Wave vector diagram of DFWM

3 结果与讨论

3.1 合成路线

偶氮类有机共轭化合物 a~f 是以 2-氨基-5-甲基-1,3,4-噻二唑为原料,经重氮化、偶合反应合成。具体合成路线为

3.2 结构表征

新化合物 a~f 用 FT-IR, ^1H NMR 和元素分析确证了结构。它们的物理性质、收率及元素分析数据如表 1 所示, 它们的 FT-IR 及 ^1H NMR 数据如表

表 1 化合物 a~f 的物理性质、收率及元素分析数据

Table 1 Physical properties and yields and elemental analysis data of the compounds a~f

Compound	m. p. / $^{\circ}\text{C}$	Color	Crystal form	Analysis(found) / %			Yield/%
				C	H	N	
a	252~254	orange	Powder	51.27(50.89)	4.30(4.24)	23.91(23.59)	38.5
b	266~267	yellow	Powder	51.27(51.32)	4.30(4.28)	23.91(23.66)	34.2
c	157~159	red	Needle	51.27(51.12)	4.30(4.30)	23.91(23.52)	25.6
d	256~258	yellow	powder	42.44(42.50)	2.77(2.71)	22.00(21.70)	58.8
e	265~269	yellow	powder	42.44(42.56)	2.77(2.75)	22.00(21.67)	35.3
f	190~191	yellow	powder	42.44(42.26)	2.77(2.70)	22.00(21.69)	19.6

表 2 化合物 a~f 的傅里叶变换红外光谱及 ^1H NMR 数据

Table 2 FT-IR and ^1H NMR data of the compounds a~f

Compound	FT-IR	^1H NMR
a	3450, 3093, 2900, 2865, 1599, 1439, 1303	10.96(s, 1H), 7.81(s, 1H), 7.76(d, 1H), 7.02(d, 1H), 2.77(s, 3H), 2.22(s, 3H)
b	3424, 3121, 2875, 2750, 1594, 1464, 1251	10.88(s, 1H), 7.76(d, 1H), 6.84(s, 1H), 6.79(d, 1H), 2.75(s, 3H), 2.56(s, 3H)
c	3443, 3070, 2910, 2850, 1585, 1499, 1286	10.61(s, 1H), 7.52(s, 1H), 7.37(d, 1H), 7.04(d, 1H), 2.79(s, 3H), 2.27(s, 3H)
d	3442, 3046, 2934, 1572, 1439, 1317, 832	11.80(s, 1H), 8.02(s, 1H), 7.90(d, 1H), 7.21(d, 1H), 2.79(s, 3H)
e	3447, 3015, 2810, 1568, 1458, 1243, 818	11.42(s, 1H), 7.87(d, 1H), 7.12(s, 1H), 6.94(d, 1H), 2.78(s, 3H)
f	3443, 3020, 2875, 1573, 1488, 1261, 823	11.15(s, 1H), 7.66(s, 1H), 7.57(d, 1H), 7.17(d, 1H), 2.80(s, 3H)

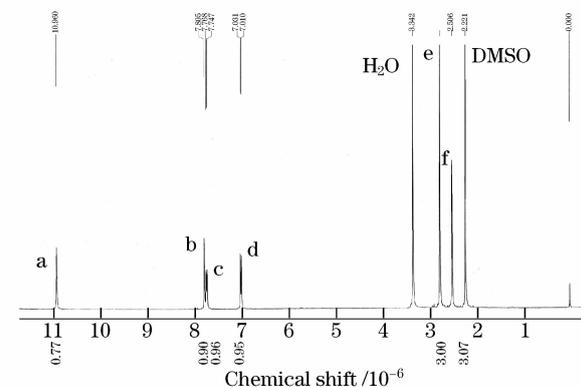
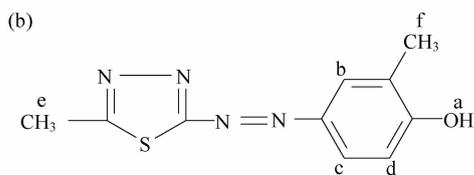
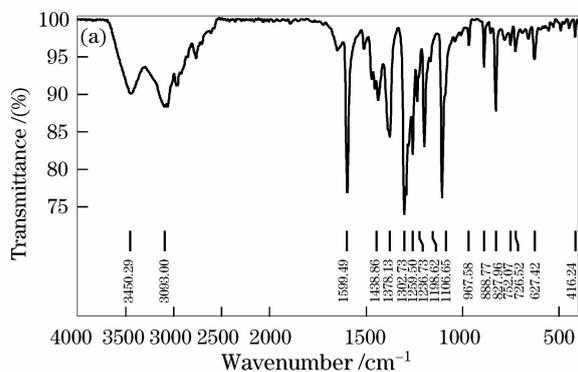


图 2 化合物 a 的 FT-IR(a) 和 ^1H NMR(b) 光谱图

Fig. 2 FT-IR(a) and ^1H NMR(b) spectrum of the compound a

2 所示。图 2 为化合物 a 的 FT-IR 光谱图, 3450 cm^{-1} , 1599 cm^{-1} 和 1303 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别表明 -OH, N=N 和 =C-N 的存在。图 3 为化合物 a 的 ^1H NMR 光谱和 H 位置。

3.3 紫外-可见吸收光谱

化合物 a~f 在 DMF 溶液中的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示。化合物 a~f 的最大吸收波长分别为 533 nm, 527 nm, 345 nm, 528 nm, 520 nm 和 337 nm, 在激光波长 800 nm 处透明无吸收, 因此它们的三阶 NLO 性能不会由于电子共振而增强。

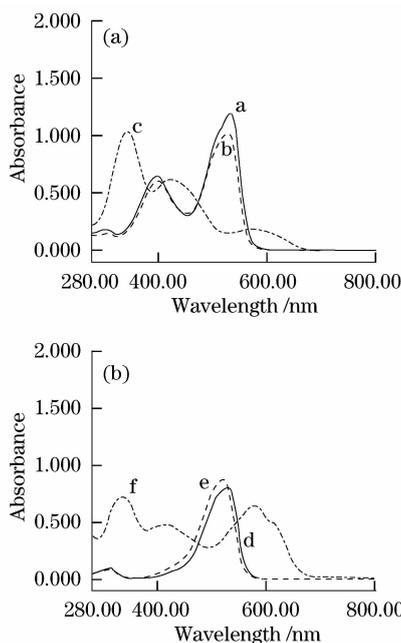


图 3 化合物 a~f 在 DMF 溶液中的紫外可见吸收光谱

Fig. 3 UV-visible absorption spectrum of the compounds a~f in DMF

3.4 三阶 NLO 性能

化合物 a~f 溶于 DMF 中, 配成浓度为 4.80×10^{-4} mol/L 的稀溶液进行三阶 NLO 性能测试。它们的三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$ 是通过相对测量法得到的, 即在相同的条件下, 用 $\chi^{(3)}$ 已知的 CS_2 介质作参考, 通过比较样品和参照品信号的相对大小, 求出样品的 $\chi^{(3)}$ 。 $\chi^{(3)}$ 的计算公式为^[14]

$$\chi_s^{(3)} = \left(\frac{I_s}{I_r}\right)^{1/2} \frac{L_r}{L_s} \left(\frac{n_s}{n_r}\right)^2 \frac{\alpha L \exp(\alpha L/2)}{1 - \exp(-\alpha L)} \chi_r^{(3)}, \quad (1)$$

式中下标 s 和 r 分别表示待测样品与参照样品 CS_2 所对应的物理量。 n 为线性折射率, L 为比色皿的厚度, α 为线性吸收系数, I_s 和 I_r 分别为待测样品与参照样品的共轭信号光强度。参照样品 CS_2 的 $\chi^{(3)}$ 为 6.7×10^{-14} esu, n 为 1.632^[15]。实验中温度恒定在 22 °C, 比色皿的厚度为 1 mm。

由三阶光学非线性系数引起的非线性折射率 n_2 为^[16]

$$n_2(\text{esu}) = 12\pi\chi^{(3)}/n^2, \quad (2)$$

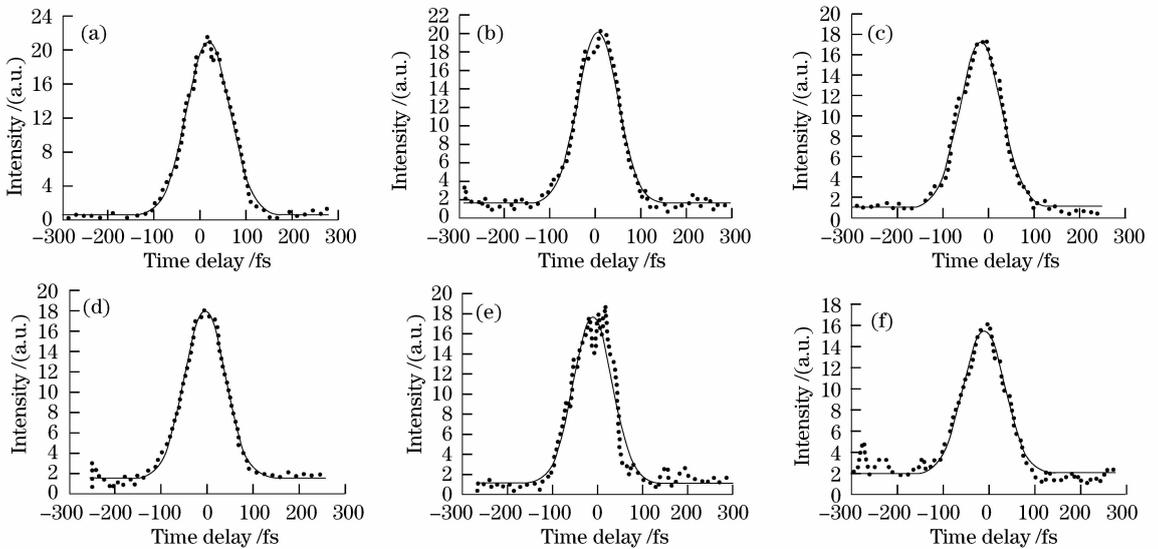


图 4 化合物 a~f 的简并四波混频相位共轭信号光强度随延迟时间的变化曲线

Fig. 4 Intensity of DFWM phase conjugate signal versus delay time for the compounds a~f

表 3 化合物 a~f 的三阶非线性光学参数

Table 3 Third-order nonlinear optical parameters of the compounds a~f

Compound	n	$\chi^{(3)}/(10^{-13} \text{ esu})$	$n_2/(10^{-12} \text{ esu})$	$\gamma/(10^{-31} \text{ esu})$	Response time τ / fs
a	1.4325	3.96	7.27	4.11	111
b	1.4328	3.91	7.19	4.06	103
c	1.4323	3.52	6.46	3.66	107
d	1.4323	3.67	6.74	3.82	104
e	1.4324	3.61	6.64	3.76	102
f	1.4323	3.31	6.08	3.44	107

物质的电子结构和几何构型存在着密切的关系。具有共轭结构的有机分子在强光作用下会产生很强

样品溶质分子的二阶超极化率 γ 为^[17]:

$$\gamma = \chi^{(3)}/Nf^4, \quad (3)$$

式中 N 为溶质的分子密度(个数/ cm^3), $N = 6.02 \times 10^{23} C$, C 为样品溶液的浓度。 f^4 为局域场修正因子, $f^4 = [(n^2 + 2)/3]^4$ 。

图 4 是化合物 a~f 的 DFWM 相位共轭信号光强度随延迟时间的变化曲线。图中的点由实验测量而得, 信号幅度反映了三阶非线性光学系数。当激光脉冲入射至样品时, 样品对脉冲的响应有一个弛豫过程, 信号前沿反映样品的响应时间, 而后沿反映样品横向弛豫时间。图中的实线是脉冲的自相关函数与单指数衰减函数 $\exp(t/T_2)$ 的时间卷积进行拟合而得, 拟合曲线中的半峰全宽即为样品的响应时间 τ 。

表 3 列出了化合物 a~f 的 DFWM 实验测定、计算和拟合的三阶 NLO 参数。

的电子-光子耦合, 导致分子几何结构的快速弛豫, 从而形成了非线性的激发态, 如孤子、极化子、偶极子、

极化子-激子。反过来,几何结构的改变会影响电子结构,使电子产生较大的振子强度变化,从而诱导出更大的 NLO 响应。有机共轭分子的三阶 NLO 响应来源于离域 π 电子的快速极化。这一极化的响应过程,即使对于亚皮秒量级的光脉冲,也可以看作是瞬时的。在超短脉冲作用下,入射激光脉宽远小于系间跃迁时间,有机分子的能级可以简化为单重态多能级系统^[18,19]。在这个模型中,非线性响应主要来自于三态,即基态、第一激发态和第二激发态。此时非共振的分子二阶超极化率可以表达为^[20]

$$\gamma_{iii} = \frac{1}{6} \left(\frac{M_{gm}^2 M_{mm}^2}{E_{gm}^2 E_{mm}} - \frac{M_{gm}^4}{E_{gm}^3} + \frac{M_{gm}^2 \Delta\mu_{gm}^2}{E_{gm}^3} \right), \quad (4)$$

式中 M_{gm} 为基态 g 和激发态 m 之间的电子跃迁距, E_{gm} 为基态 g 和激发态 m 之间的电子跃迁能量, $\Delta\mu_{gm} = \mu_m - \mu_g$ 是基态 g 和激发态 m 之间的偶极距差值。

化合物 a~f 在 N=N 基团两侧不对称地引入了 1,3,4-噻二唑杂环和苯环,具有较大的 π 电子离域体系。噻二唑杂环上的甲基则通过 $\sigma\pi$ 超共轭效应,使体系的电子密度进一步增大。而且噻二唑杂环不仅离域能小,并是一个缺电子环,具有吸电子功能,因此另侧苯环上的供电子性羟基、甲基可有效地把电子推向它,从而形成了吸供体系,增强了分子内电荷转移程度。这种较长的共轭链,良好的共轭骨架的引入,以及吸供体系的存在,减小了电子由基态到激发态的跃迁能 E_{gm} ,增大了电子跃迁偶极距。从(4)式可知, E_{gm} 越小,越有利于产生大的分子二阶超极化率 γ ,因此它们的 γ 较高,为 10^{-31} esu 数量级。

在噻二唑杂环吸电子能力不变的情况下,苯环上取代基的供电子能力越强, γ 越大。甲基具有供电子的诱导效应和共轭效应,氯则具有吸电子的诱导效应和供电子的共轭效应 ($-I > +C$),因此苯环上甲基取代的化合物的 γ 大于相应氯取代的化合物,即 $a > d, b > e, c > f$ 。

共轭体系的共平面程度对 γ 影响很大,若共轭体系不在一个平面上,就会导致 π 电子云的交盖程度减小,因此不能有效地实现分子内电荷转移, γ 也将随之减小。比较化合物 a, b, c, 以及化合物 d, e, f, 它们间的区别仅在于甲基或氯引入到了苯环羟基的邻位、间位或对位,从而使得苯环的扭曲角度不同,共轭体系的共平面程度为邻位取代优于间位取代优于对位取代,所以 γ 的变化趋势为 $a > b > c, d > e > f$ 。

非共振光电场的诱导极化主要由电子效应、分子

重新取向、电致伸缩效应和热效应四种过程产生,每个过程都有一个特定的时间尺度。化合物 a~f 的 τ 为 102~111 fs,如此飞秒量级的超快响应时间确证了材料的 NLO 响应主要来自于离域电子的贡献。

4 结 论

合成了 6 个新的偶氮类有机共轭化合物 a~f, 用 FT-IR, $^1\text{H NMR}$ 和元素分析表征了其结构。

采用飞秒激光,运用 DFWM 法,研究了化合物 a~f 在非共振状态下的三阶 NLO 性能。它们的 $\chi^{(3)}$ 为 $(3.31 \sim 3.96) \times 10^{-13}$ esu, n_2 为 $(6.08 \sim 7.27) \times 10^{-12}$ esu, γ 为 $(3.44 \sim 4.11) \times 10^{-31}$ esu, τ 为 102~111 fs。

分析了化合物 a~f 的分子结构对三阶 NLO 性能的影响。引入离域能小的芳杂环,增长共轭链,形成吸供构型,增大取代基的供电子能力,提高共轭体系的共平面程度,从而增大分子中电子离域度,有利于获得较大的三阶 NLO 性能。

参 考 文 献

- 1 T. Geethakrishnan, P. K. Palanisamy. Z-scan determination of the third-order optical nonlinearity of a triphenylmethane dye using 633 nm He-Ne laser[J]. *Opt. Commun.*, 2007, **270**:424~428
- 2 I. Fuks-Janczarek, J. Luc, B. Sahraoui *et al.*. Third-order nonlinear optical figure of merits for conjugated TTF-Quinone molecules[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**:10179~10183
- 3 Gao Xuexi, Wang Wenjun, Liu Yunlong *et al.*. Spectra and nonlinear optical properties of two azobenzene compounds in langmuir-blodgett films[J]. *Chinese. J. Lasers*, 2007, **34**(9): 1276~1281
高学喜,王文军,刘云龙等.两种偶氮苯化合物 LB 膜的光谱与非线性光学特性[J]. *中国激光*, 2007, **34**(9):1276~1281
- 4 T. Michinobu, J. C. May, J. H. Lim *et al.*. A new class of organic donor-acceptor molecules with large third optical nonlinearities[J]. *Chem. Commun.*, 2005, **6**:737~739
- 5 Wang Fangfang, Zhang Kun, Zhu Baohua *et al.*. Substituent effect on the third-order nonlinear optical properties of porphyrin compounds[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(1):132~137
王芳芳,张 琨,朱宝华等.取代基对卟啉类化合物三阶非线性光学特性的影响[J]. *光学学报*, 2008, **28**(1):132~137
- 6 Shen Yuquan, Fu Xingfa, Ye Peixian *et al.*. Third order optical nonlinearity and bistability observed from push-pull azobenzene compounds[J]. *Acta Optica Sinica*, 1992, **12**(3):218~222
沈玉全,傅兴发,叶佩弦等.推拉型偶氮化合物的三阶非线性和光学双稳效应[J]. *光学学报*, 1992, **12**(3):218~222
- 7 Su Lijuan, Liu Guoliang, Zhang Xiaobin *et al.*. Investigations of the third order nonlinear optical property of 3-bromo-4-butoxy-4'-nitroazobenzene[J]. *Opt. Technique*, 2006, **32**(3):474~475
苏丽娟,刘国良,张晓槟等.3-溴-4-丁氧基-4'-硝基偶氮苯三阶非线性光学性能的研究[J]. *光学技术*, 2006, **32**(3):474~475
- 8 Qian Ying, Shan Xunying, Liu Juzheng. The third-order susceptibility of some azobenzene compounds[J]. *J. Functional Materials*, 1999, **30**(5):535~536
钱 鹰,单训英,刘举正.非线性光学活性分子的三阶非线性极

- 化率[J]. 功能材料,1999,**30**(5):535~536
- 9 S. C. Yin, H. Y. Xu, W. F. Shi *et al.*. The enhancement effect of hydrogen bond on the third-order nonlinear optical properties[J]. *Dyes and Pigments*,2006,**71**:138~144
- 10 Cheng Zhusheng, Zhu Chengyan, Wang Xuemei *et al.*. Chemistry of Fine Chemicals[M]. Shanghai:East China Institute of Chemical Engineering Press,1990, 16
- 程铸生,朱承炎,王雪梅等. 精细化学品化学[M]. 上海:华东化工学院出版社,1990. 16
- 11 Le Zhanggao, Jiang Guofang, Yang Sijin. Synthesis of 5-propyl-1,3,4-thiadiazolyl thiohydantoic acid[J]. *Chem. Reagents*,2002, **24**(5):310
- 乐长高,姜国芳,杨思金. 5-丙基-1,3,4-噻二唑硫脲乙酸的合成[J]. 化学试剂,2002,**24**(5):310
- 12 Hu Bingfang, Li Zengmin. The bactericidal activity of some 2-amino-5-alkyl- 1, 3, 4-thiadiazoles [J]. *Chem. J. Chin. Universities*,1987,**8**(9):802~806
- 胡秉方,李增民. 一些 2-氨基-1,3,4-噻二唑类化合物的合成及其对水稻白叶枯病活性的研究[J]. 高等学校化学学报,1987,**8**(9):802~806
- 13 Li Dezeng. Study on the synthesis of m-chlorophenol [J]. *Tianjin Chem. Industry*,1996,(3):16~17
- 李德增. 间氯苯酚合成的探讨[J]. 天津化工,1996,(3):16~17
- 14 L. Yang, R. Dorssinville, Q. Z. Wang *et al.*. Third-order optical nonlinearity in polycondensed thiophene-based polymers and polysilane polymers[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*,1989,**6**(4): 753~756
- 15 M. E. Orczyk, M. Samoc, J. Swiatkiewicz *et al.*. Dynamics of third-order nonlinearity of canthaxanthin carotenoid by the optically heterodyned phase-tuned femosecond optical gate[J]. *J. Chem. Phys.*, 1993,**98**:2524~2533
- 16 S. A. Jenekhe, S. K. Lo, S. R. Flom *et al.*. Third-order nonlinear optical properties of a soluble conjugated polythiophene derivative[J]. *Appl. Phys. Lett.*,1989, **54**(25):2524~2526
- 17 M. T. Zhao, B. P. Singh. P. N. Prasad. A systematic study of polarizability and microscopic third-order optical nonlinearity in thiophene oligomers[J]. *J. Chem. Phys.*,1988,**89**:5535~5541
- 18 C. Li, L. Zhang, M. Yang. Dynamic and stead state behavior of reverse saturable absorpotion in metallophthaloyanine[J]. *Phys. Rev. A*,1994, **49**(2):1149~1157
- 19 Deng Xiaoxu, Zhang Xueru, Miao Rui *et al.*. The types of nonlinear refraction in organic molecular system [J]. *Acta Photonic Sinica*,2000, **29**(8):718~721
- 邓晓旭,张学如,苗瑞等. 有机分子系统非线性折射的类型[J]. 光子学报,2000,**29**(8):718~721
- 20 J. L. Brédas, C. Adant, P. Tackx *et al.*. Third-order nonlinear optical response in organic materials; theoretical and experimental aspects[J]. *Chem. Rev.*,1994, **94**:243~278