

# 对称型席夫碱类二茂铁衍生物的合成与性能研究

林小力<sup>1</sup> 贾建洪<sup>1\*</sup> 余卫国<sup>2</sup> 高建荣<sup>1</sup> 尹 钻<sup>1</sup> 郑玉芬<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)  
<sup>2</sup>浙江医药高等专科学校, 浙江 宁波 315100)

**摘要** 以二茂铁甲醇为原料,经 Wittig 反应后与 2,6-(双胺基)-苯并[1,2-d-4,5-d']双三唑-4,8(2H,6H)-二酮缩合,合成了一个 D- $\pi$ -A- $\pi$ -D 结构的二茂铁席夫碱类金属有机三阶非线性光学材料。化合物结构经<sup>1</sup>H NMR,MS 表征确认。测定了该化合物的紫外-可见吸收光谱,用简并四波混频(DFWM)检测了其三阶非线性参数,检测波长为 800 nm;脉冲宽度为 80 fs。该化合物的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  值为  $3.67 \times 10^{-13}$  esu(静电单位),分子二阶超极化率  $\gamma$  值为  $3.49 \times 10^{-31}$  esu,表明该化合物具有良好的三阶非线性光学性能,优于现有的二茂铁类金属有机材料。探讨了分子结构对三阶非线性光学性能的影响,长共轭链、强电子离域能可提高分子三阶非线性光学性能。

**关键词** 材料;二茂铁衍生物;三阶非线性光学;席夫碱;简并四波混频;合成

中图分类号 O437 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.1006004

## Synthesis and Study of Symmetrical Schiff Base-Ferrocene Derivative

Lin Xiaoli<sup>1</sup> Jia Jianhong<sup>1</sup> Yu Weigu<sup>2</sup> Gao Jianrong<sup>1</sup> Yin Zuan<sup>1</sup> Zheng Yufen<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology,  
Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310032, China  
<sup>2</sup>Zhejiang Pharmaceutical College, Ningbo, Zhejiang 315100, China)

**Abstract** A new donor- $\pi$ -acceptor- $\pi$ -donor Schiff base-ferrocene derivative is synthesized and characterized by <sup>1</sup>H NMR and MS. The UV-vis absorption spectra of the materials are determined and the third-order optical nonlinearity is measured by optical path of degenerate four-wave mixing (DFWM) at wavelength of 800 nm and response time of 80 fs. The third-order nonlinear optical susceptibilities  $\chi^{(3)}$  of this compound is  $3.67 \times 10^{-13}$  esu and the second order hyperpolarizabilities  $\gamma$  of this molecule is  $3.49 \times 10^{-31}$  esu. The influence of molecular structure on the third-order optical nonlinearity is studied and the long conjugate chain, formation of acceptor-donor structure can improve the third-order optical nonlinearity.

**Key words** materials; ferrocene derivative; third-order nonlinear optics; Schiff base; degenerate four-wave mixing; synthesis

**OCIS codes** 160.3900; 190.4400; 040.7190; 230.4320

## 1 引 言

随着光学通信的飞速发展以及皮秒和飞秒等超快、高功率激光器的出现,三阶非线性光学(NLO)材料尤其是大分子三阶非线性光学材料的合成研究越来越活跃<sup>[1,2]</sup>。由于金属有机材料在光电设备中展现出良好的特性<sup>[3]</sup>,且便于加工、热稳定性好和激光损伤阈值高<sup>[4]</sup>,金属有机三阶非线性材料在光电

和电子领域的应用日益广泛<sup>[5]</sup>。金属离子的引入加强了分子内的电子转移而使分子的非线性效应得到相应的增强<sup>[6]</sup>。有机非线性光学材料一般由给电子基与吸电子基通过  $\pi$  电子桥联接组成,具有 D- $\pi$ -A 的共轭体系,大  $\pi$  共轭电子体系的分子能够展现出更好的非线性光学特性<sup>[7]</sup>。常见的  $\pi$  电子桥基包括碳碳双键(-C=C-)、碳氮双键(-C=N-)。受体基团

收稿日期: 2011-05-18; 收到修改稿日期: 2011-06-22

基金项目: 国家自然科学基金(20876148)资助课题。

作者简介: 林小力(1987—),女,硕士研究生,主要从事功能有机色素化学方面的研究。E-mail: angelgirlxiaoli@163.com

导师简介: 高建荣(1957—),男,博士,教授,主要从事功能有机色素化学方面的研究。E-mail: gdgjr@zjut.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: zgjjh@163.com

推拉电子强度越大,非线性极化率越大;共轭长度的增加也可以使非线性极化率增大。含碳碳双键的二茂铁衍生物、醌构衍生物因其热稳定性、具有典型的电子共轭体系、良好的三阶非线性光学性能等越来越受到人们的关注<sup>[8,9]</sup>。随着杂环化学的迅速发展,三唑类化合物及其衍生物的合成研究受到有机合成、药物合成、含能材料等方面专家的日趋重视<sup>[10]</sup>。

二茂铁类金属有机化合物具有独特的电化学和光学特性,它在光学信息处理、通信和集成光学等高新技术领域的潜在应用价值<sup>[11]</sup>,已经吸引了广大研究者的兴趣,迅速成为功能材料研究的一个热点。具有大 $\pi$ 共轭结构的有机色素发色体是构建有机三阶非线性光学材料的优良组成部分<sup>[12]</sup>。本文设计并合成了一个含有碳碳双键的D- $\pi$ -A- $\pi$ -D结构的二茂铁席夫碱衍生物。

## 2 实 验

### 2.1 实验试剂和仪器

试剂包括二茂铁(国药集团化学试剂有限公司)、对苯二甲醛(上海亭新化工试剂厂)、四氯苯醌(上海晶纯试剂有限公司)、二甲苯(杭州化学试剂有限公司)、碱性氧化铝(上海五四化学试剂有限公司)。

实验仪器有:红外光谱仪(Nicolet 6700,美国,Thermo公司),紫外分光光度计(UV-2802 PC/PCS型,中国,上海龙尼柯仪器有限公司),核磁共振仪(AVANCE III 500 MHz,瑞士,Bruker公司),显微数字熔点仪(X-4,中国,北京泰克仪器有限公司),质谱仪(Thermo Scientific ITQ 1100 Mass Spectrometer,USA,Thermo fisher)。

### 2.2 合成对甲酰基苯基二茂铁基乙烯

将二茂铁甲醇 0.2095 g (0.97 mmol),

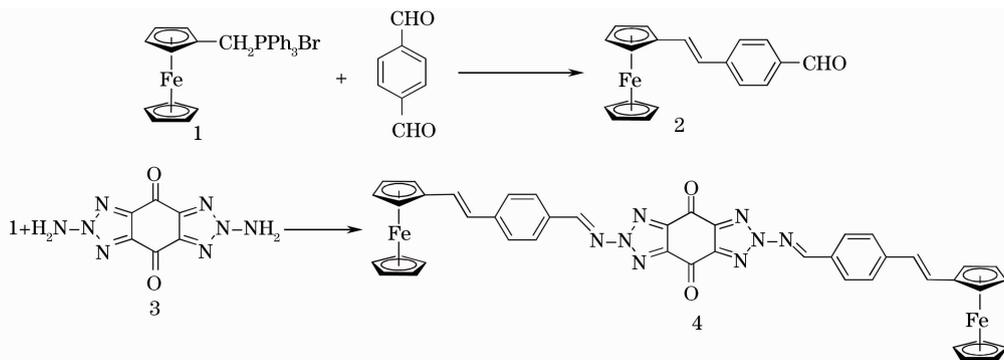


图1 化合物4的合成路线

Fig.1 Synthetic routes for compound 4

0.24 g (0.759 mmol) 化合物 2 与 0.08 g (0.380 mmol) 化合物 3(按照文献[13]报道的方法合

$\text{PPh}_3 \cdot \text{HBr}$  0.3067 g (0.894 mmol) 放入研钵中研磨均匀后,加入氢氧化钠 0.0524 g (1.31 mmol) 继续研磨均匀,再加入对苯二甲醛 0.1554 g (1.16 mmol) 研磨,红外干燥箱中  $77\text{ }^\circ\text{C} \sim 81\text{ }^\circ\text{C}$  加热,TLC 跟踪,30 min 后原料点消失。反应物用二氯甲烷溶解过滤,滤液经饱和食盐水洗涤,无水硫酸镁干燥后,过滤,蒸去溶剂,柱层析纯化,展开剂 V(石油醚):V(乙酸乙酯)=10:1,得产物 0.2467 g,收率 80.5%。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$  9.99 (s, 1H, CHO), 7.85 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d,  $J=8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (d,  $J=16$  Hz, 1H, CH=CH), 6.74 (d,  $J=16$  Hz, 1H, CH=CH), 4.52 (t,  $J=1.5$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.37 (t,  $J=2$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.17 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )。MS (ESI),  $m/z$ : 316.0 (100%), 317.0 (23%), 314.0(6%)。

### 2.3 合成 2,6-(双胺基)-苯并[1,2-d-4,5-d']双三唑-4,8(2H,6H)-二酮

1.5 g (23.07 mmol) 叠氮化钠用甲醇转入 1.23 g (4.92 mmol) 四氯苯醌的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中,室温下搅拌 1 h。后缓慢加入 2.64 g (10 mmol)  $\text{PPh}_3$ , 室温下搅拌 3 h。旋蒸除去  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和部分甲醇,有固体析出。过滤,滤饼用蒸馏水洗涤,烘干。干燥的滤饼加 400 mL 物质的量浓度为 1 mol/L 的盐酸回流 3 h。冷却至室温析出固体。过滤,滤饼用甲醇洗,得黄色固体 0.79 g,收率 73.6%。

### 2.4 合成化合物

实验设计并合成了一个含有碳碳双键的 d- $\pi$ -A- $\pi$ -D 结构的二茂铁席夫碱衍生物 4,如图 1 所示。它由化合物 1 经 Wittig 反应制备苯甲醛衍生物 2,后者再与 3 缩合脱水生成。

成),溶解在 50 mL 二甲苯中,加入 0.1 g (0.98 mmol) 碱性  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,回流 10 h,过滤除去  $\text{Al}_2\text{O}_3$  得到粗产物,

蒸干溶剂,柱层析纯化,展开剂  $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=2:1$  得到红色固体 0.05 g, 收率 16.4%。 $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.97 (s, 1H, C=N), 7.83 (d,  $J=8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (t,  $J=8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d,  $J=16.1$  Hz, 1H, CH=CH), 6.74 (s, 1H, CH=CH), 4.51 (s, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.37 (s, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.16 (d,  $J=4.0$  Hz, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )。MS(ESI),  $m/z$ : 816.2 (100%), 817.2 (43%), 814.5 (14%)。

## 2.5 光谱测定

$^1\text{H NMR}$  谱由 AVANCE III 500 MHz 检测,  $\text{CDCl}_3$  作溶剂, 四甲基硅烷作内标。UV-vis 吸收光谱由 UV-2802 PC/PCS 检测, 室温下二氯甲烷作溶剂。

## 2.6 三阶非线性光学性能测试

非线性光学效应的产生是由于激光与介质发生非线性相互作用的结果。一般来讲, 三阶非线性光学效应受三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  的影响。本文采用简并四波混频(DFWM)来测定  $\chi^{(3)}$  值。三阶极化率  $\chi^{(3)}$  值的测量取决于很多因素, 测量波长、脉冲条件、激光能量、材料状态等都对  $\chi^{(3)}$  值有所影响。DFWM 技术可以用来检测包括电子效应和热效应等影响在内的材料<sup>[14]</sup>。

简并四波混频实验光路如图 2 所示。测定了化合物 4 的三阶非线性性能参数, 光源为 Ti:Sapphire 飞秒激光器, 波长为 800 nm, 脉宽为 80 fs, 重复频率为 1 kHz。用分束片将入射光分成近似等能量的两束光  $k_1, k_2$ , 为使它们到达样品的时间不同,  $k_2$  用步进电机移动棱镜来实现延迟, 然后与  $k_1$  聚焦到样品上,  $k_1, k_2$  之间夹角小于  $5^\circ$ 。  $k_3$  是样品的 DFWM 产生的相位共轭光信号, 经过光阑后, 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  $k_2$  脉冲相对于  $k_1$  脉冲超前或者

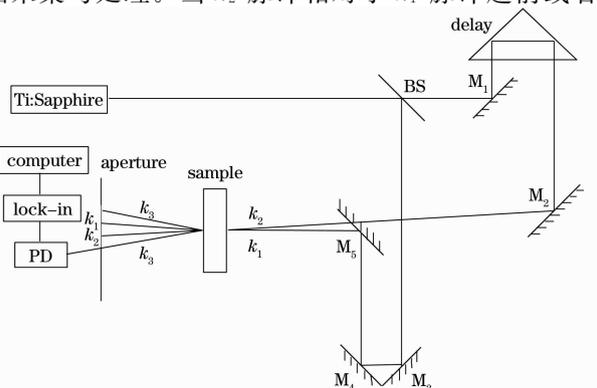


图 2 DFWM 光路图

Fig. 2 Geometry of DFWM

落后时, 可得到样品的响应时间  $\tau$ 。实验中,  $k_1, k_2$  进入样品之前未通过透镜聚焦, 光强较低, 不会发生有机分子的分解和光降解<sup>[15]</sup>。

## 3 结果与讨论

经检测, 化合物 4 的 UV-vis 吸收光谱如图 3 所示。

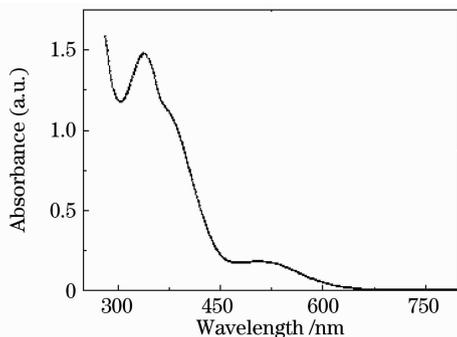


图 3 化合物 4 的紫外吸收光谱图

Fig. 3 UV-absorption spectrogram of compound 4

该化合物在 338 和 507 nm 处有最大吸收峰, 在波长 800 nm 处透明无吸收, 表明在 DFWM 实验中其三阶非线性光学性能不会因电子共振而增强<sup>[16]</sup>。二茂铁在 440 nm (assigned to the  $1E1 g \leftarrow iA1 g$  transition) 以及 325 nm (assigned to the  $1E2 g \leftarrow 1A1 g$  transition) 有两个特征吸收<sup>[17]</sup>, 化合物 4 也显示出类似的吸收光谱, 并相比二茂铁产生红移, 这可归因于该化合物的碳碳双键以及碳氮键桥基与芳环或杂环连接, 使整个分子的  $\pi$  共轭体系得到增大。

非线性光学效应与材料的极化率密切相关。三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  和三阶分子超极化率  $\gamma$  是非线性光学材料的主要性能指标<sup>[18]</sup>。

三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  值可由相对测量法测得, 其计算公式为<sup>[9]</sup>

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

该法以  $\text{CS}_2$  为参照介质, 式中下标 s 和 r 分别表示待测样品与  $\text{CS}_2$  所对应的物理量。  $n$  为线性折射率,  $L$  为比色皿厚度,  $\alpha$  为线性吸收系数,  $I_s$  和  $I_r$  分别是待测样品与参照品的共轭信号光强度。参照介质  $\text{CS}_2$  的三阶非线性极化率为  $6.7 \times 10^{-14}$  esu (静电单位), 线性折射率为 1.632<sup>[19]</sup>。比色皿厚度为  $L_s = L_r = 1$  mm, 化合物 4 在 800 nm 以上无吸收, 所以  $\frac{\alpha L \exp(\alpha L/2)}{1 - \exp(-\alpha L)}$  的值为 1, (1) 式可以简化为

$$\chi_s^{(3)} = \left(\frac{I_s}{I_r}\right)^{1/2} \left(\frac{n_s}{n_r}\right)^2 \chi_r^{(3)}. \quad (2)$$

分子二阶超极化率  $\gamma$  的计算公式为<sup>[20]</sup>

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

式中  $N=6.02 \times 10^{23} c$  为溶质的分子密度,  $c$  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 为化合物 4 的 DFWM 相位共轭信号光强

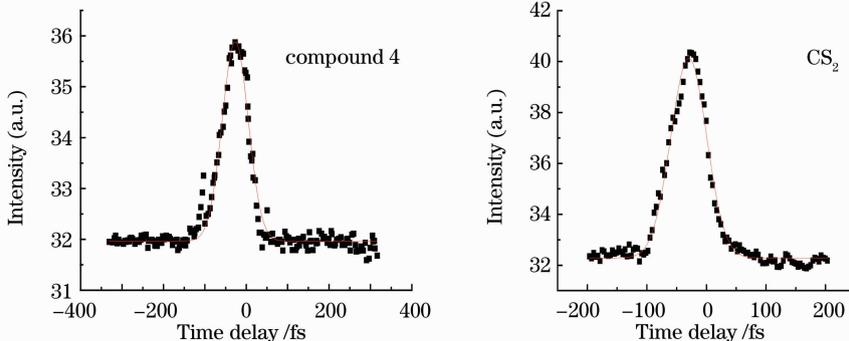


图 4 化合物 4 和 CS<sub>2</sub> 的 DFWM 相位共轭信号光强度随延迟时间的变化曲线

Fig. 4 Intensity of DFWM phase conjugate signal versus delay time for material compound 4 and CS<sub>2</sub>

化合物 4 拥有飞秒级的响应时间表明该化合物的非线性光学响应主要来自离域电子的贡献。经过 DFWM 实验测定、计算和拟合, 化合物 4 的三阶非线性性能参数如表 1 所示。

表 1 化合物 4 的三阶非线性性能参数

Table 1 NLO values of compound 4

Compound	$n$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$I$	$\chi^{(3)}/10^{-13} \text{ esu}$	$\gamma/10^{-31} \text{ esu}$
4	1.4289	507 338	1.07026	3.67	3.49

DFWM 实验光路测得化合物的  $\gamma$  为  $3.49 \times 10^{-31} \text{ esu}$ , 以碳碳双键为桥基的化合物 1-二茂铁基-2-苯基乙烯 ( $\text{FcCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ) 的  $\gamma$  为  $(8.55 \pm 1.98) \times 10^{-35} \text{ esu}$ , 对比可见, 设计合成的化合物 4 的分子二阶超极化率比其他二茂铁类金属有机材料高 4 个量级, 是一种性能优异的三阶非线性光学材料。从结构上分析, 化合物 4 中含有吸电子中心, 两端的二茂铁又是供电子基团, 该化合物中存在典型的供-吸-供 (DAD) 体系。苯环的引入又使整个分子体系的共轭链增长, D- $\pi$ -A- $\pi$ -D 结构为电子提供了更好的离域轨道, 增加了分子间电荷转移的几率, 提高了电子离域能, 所以化合物的  $\gamma$  较高。D- $\pi$ -A 结构使得电子轨道间的能隙降低, 分子极化率升高,  $\chi^{(3)}$  值增大, 因此分子的 NLO 性能得到改善。

## 4 结 论

二茂铁甲醇与对苯二甲醛经 Wittig 反应得到

度随延迟时间的变化曲线。图中“点”是实验测量的数据, 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得到的结果, 峰高对应  $\chi^{(3)}$  公式中的  $I$ , 拟合曲线中的半峰全宽即为样品的响应时间  $\tau$ 。

苯甲醛衍生物, 再与 2,6-(双胺基)-苯并[1,2-d-4,5-d']双三唑-4,8(2H,6H)-二酮缩合, 合成了一个具有 D- $\pi$ -A- $\pi$ -D 结构的二茂铁席夫碱衍生物。用 <sup>1</sup>H NMR, MS 表征确认其结构, DFWM 测定了它的三阶非线性性能, 该化合物的  $\chi^{(3)}$  值为  $1.91 \times 10^{-13} \text{ esu}$ ,  $\gamma$  值为  $1.82 \times 10^{-31} \text{ esu}$ , 表明该化合物具有良好的三阶非线性光学性能, 优于现有的二茂铁类金属有机材料。结果表明 D- $\pi$ -A- $\pi$ -D 结构、长共轭链、强电子离域能可提高分子三阶非线性光学性能。

## 参 考 文 献

- 1 D. Wang, S. L. Zhang, Y. H. Zhang *et al.*. Preparation and nonlinear optical characterization of a novel hyperbranched poly (aryl ether ketone) end-functionalized with nickel phthalocyanine [J]. *Dyes and Pigments*, 2008, **79**(3): 217~223
- 2 Y. Qian, G. M. Xiao, G. Wang *et al.*. Synthesis and third-order optical nonlinearity in two-dimensional A- $\pi$ -D- $\pi$ -A carbazole-cored chromophores [J]. *Dyes and Pigments*, 2006, **71**(2): 109~117
- 3 Tingchao He, Changsun Wang, Xu Pan *et al.*. The nonlinear optical properties and photoinduced anisotropy of a novel stilbene-containing fluorinated polyimide [J]. *Dyes and Pigments*, 2009, **82**(1): 47~52
- 4 Sun Xiangbing, Ren Quan, Zhang Fujun *et al.*. Study on third-order optical nonlinearities of a novel organo-metallic compound [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(11): 1501~1505  
孙香冰, 任 诠, 张福军等. 一种新型有机金属化合物的三阶光学非线性研究 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(11): 1501~1505
- 5 Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran *et al.*. Third-order nonlinear optical properties of organoboron compounds: molecular structures and second hyperpolarizabilities [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 1996, **10**(3-4): 305~316
- 6 F. Zhang, V. Vill, J. Heck. Cellulose-based polymers with long-chain pendant ferrocene derivatives as organometallic

- chromophores[J]. *Organometallics*, 2004, **23**(16): 3853~3864
- 7 Z. B. Qin, Y. Q. Wen, Y. L. Shang *et al.*. Study of an organic nonlinear optical material for nanoscale data storage by scanning tunneling microscope[J]. *Appl. Phys. A-Materials Science & Processing*, 2007, **87**(2): 277~280
- 8 E. Klimova, T. Klimova, J. M. M. Mendoza *et al.*. 5-aryl-1-ferrocenylpenta-1, 4-dien-3-ones: synthesis, structures, electrochemistry and third-order nonlinear optical properties[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2009, **362**(8): 2820~2827
- 9 Q. Meng, W. Yan, M. Yu *et al.*. A study of third-order nonlinear optical properties for anthraquinone derivatives [J]. *Dyes and Pigments*, 2003, **56**(2): 145~1149
- 10 Li Huixue, Xu Hengxia, Li Zhifeng *et al.*. Crystal structure and photoelectric properties of 3-phenyl-6-(4-methylphenyl)-1, 2, 4-triazolo[4, 3-b]-1, 2, 4-triazine[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(1): 236~243
- 李会学, 胥亨霞, 李志峰 等. 3-苯基-6-(4-甲基苯基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三嗪晶体结构及其光电性能[J]. *光学学报*, 2009, **29**(1): 236~243
- 11 Zhou Xiaoli, Li Linke, Song Yingli *et al.*. Syntheses, crystal structures and properties of [(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)methyl] ferrocene complexes [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, **66**(7): 775~782
- 周晓莉, 李林科, 宋瑛玲 等. 二茂铁亚甲基三氮唑配合物的合成晶体结构及性能研究[J]. *化学学报*, 2008, **66**(7): 775~782
- 12 Gao Jianrong, Chen Xing, Cheng Lübai *et al.*. Study on the third-order nonlinear optical properties of symmetric alkylamino anthraquinone[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(5): 533~536
- 高建荣, 陈 兴, 程侣柏 等. 对称型二烷基氨基蒽醌的三阶非线性光学性质研究[J]. *光学学报*, 1998, **18**(5): 533~536
- 13 Satish G. Bodige, Miguel A. Mendez-Rojas, William H. Watson. 2-Amino-1, 2, 3-triazole derivatives [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 1999, **29**(8): 931~942
- 14 K. Bouchouit, B. Derkowska, A. Migalska-Zalas *et al.*. Nonlinear optical properties of selected natural pigments extracted from spinach: carotenoids[J]. *Dyes and Pigments*, 2010, **86**(2): 161~165
- 15 Z. B. Cai, J. R. Gao, X. N. Li. Synthesis and third-order optical nonlinearities of anthracenedione derivatives[J]. *Dyes and Pigments*, 2007, **74**(2): 494~500
- 16 Cai Zhibin, Zhou Mao, Gao Jianrong. Synthesis and third-order optical nonlinearities of new organic conjugated Azo compounds [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 972~977
- 蔡志彬, 周 茂, 高建荣. 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[J]. *中国激光*, 2009, **36**(4): 972~977
- 17 H. B. Gray, Y. S. Sohn, N. Hendrickson. Electronic structure of metallocenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**(15): 3603~3612
- 18 D. F. Eaton. Nonlinear optical materials [J]. *Science*, 1991, **253**(5017): 281~287
- 19 M. E. Orczyk, M. Samoc, J. Swiatkiewicz *et al.*. Dynamics of 3rd-order nonlinearity of canthaxanthin carotenoid by the optically heterodyned phase-tuned femtosecond optical Kerr gate[J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(4): 2524~2533
- 20 Z. Cai, L. Deng, M. Zhou *et al.*. Third-order nonlinear optical studies of new anthraquinone derivatives [J]. *Opt. Commun.*, 2010, **283**(24): 5199~5202