

文章编号: 0253-2239(2008)01-0132-06

# 取代基对卟啉类化合物三阶非线性光学特性的影响\*

王芳芳<sup>1</sup> 张 琨<sup>1</sup> 朱宝华<sup>1</sup> 闫永丽<sup>2</sup> 顾玉宗<sup>1</sup> 钱士雄<sup>2</sup> 郭立俊<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 河南大学物理与电子学院光学与光电子技术研究所, 河南 开封 475004)  
<sup>2</sup> 复旦大学物理系, 上海 200433)

**摘要** 主要采用吸收光谱、荧光光谱和皮秒 Z-扫描等实验方法研究了三种不同取代基的卟啉化合物 5,10,15,20-四对羟基苯基卟啉[T(4-HP)P]、5,10,15,20-四对酯基苯基卟啉[T(4-EP)P]和 5,10,15,20-四对溴苯基卟啉[T(4-BrP)P]的光学及非线性光学性质,并从离域电子共轭结构理论和共振、非共振增强理论进行了分析。结果表明,强给电子基团取代的 T(4-HP)P 的吸收和荧光发射带比弱给电子基团取代的 T(4-EP)P 及吸电子基团取代的 T(4-BrP)P 有明显红移;三种样品均具有正的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ ,强的给电子能力和共振增强使得 T(4-HP)P 的三阶极化率比 T(4-BrP)P 增强了近两个量级,并在 532 nm 光激发时, $\chi^{(3)}$  具有最大值  $6.81 \times 10^{-10}$  esu。

**关键词** 光学材料;卟啉化合物;三阶非线性极化率;Z-扫描;非线性吸收;共振增强

中图分类号 O437.5 文献标识码 A

## Substituent Effect on the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Porphyrin Compounds

Wang Fangfang<sup>1</sup> Zhang Kun<sup>1</sup> Zhu Baohua<sup>1</sup> Yan Yongli<sup>2</sup> Gu Yuzong<sup>1</sup>

Qian Shixiong<sup>2</sup> Guo Lijun<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Optics and Optoelectronic Technology, School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)  
<sup>2</sup> Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract** The linear and nonlinear optical properties of three porphyrin compounds with different substituents, meso-tetra (p-hydroxyphenyl) porphyrin [T(4-HP)P], meso-tetra (p-esterphenyl) porphyrin [T(4-EP)P] and meso-tetra (p-bromophenyl) porphyrin [T(4-BrP)P] have been investigated by using absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy and picosecond Z-scan technique. The optical properties of the three compounds were discussed on the basis of  $\pi$ -electron conjugated structures and resonant/non-resonant enhancement. The experimental results showed that the absorption and fluorescent emission bands of T(4-HP)P substituted by stronger donating electron group shift towards lower photon energy, in comparison of T(4-EP)P substituted by weaker donating electron group and T(4-BrP)P substituted by accepting electron group. All the three compounds had positive third-order nonlinear susceptibilities  $\chi^{(3)}$ . With the resonant excitation at 532 nm, the third-order nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}$  of T(4-HP)P showed a maximum of  $6.81 \times 10^{-10}$  esu, which is two orders of magnitude larger than that of T(4-BrP)P.

**Key words** optical materials; porphyrin compound; third-order nonlinear polarizability; Z-scan technique; nonlinear absorption; resonant enhancement

## 1 引 言

具有共轭结构的有机分子在强光场作用下存在很强的电子-光子耦合,任何电子结构的改变,同时

伴随着共振光激发过程产生的快速几何结构的弛豫(弛豫时间达到  $10^{-13}$  s 量级),都可能导致诸如孤子、极化子、偶极子、极子-激子等非线性激发的形

收稿日期: 2007-04-25; 收到修改稿日期: 2007-08-06

基金项目: 国家自然科学基金(60476001)和河南大学自然科学基金(05ZDZR008)重点资助课题。

作者简介: 王芳芳(1981-),女,河南周口人,硕士研究生,主要从事有机物光物理性质方面的研究。

E-mail: wff628@yahoo.com.cn

导师简介: 郭立俊(1965-),男,河南封丘人,教授,主要从事激光光谱学、非线性光学及材料、超快光物理、光生物物理等方面的研究。E-mail: juneguo@henu.edu.cn

成。相应地几何结构的变化也影响电子结构并使电子产生较大的振子强度变化,从而诱导出更大的非线性光学响应。卟啉及其衍生物是一类二维平面结构的 $\pi$ 共轭电子体系,其结构具有可修饰性,如外环上可接任意取代基、中心金属可以改变、环的大小可以扩展等,因此特别适合于非线性光学材料的分子设计<sup>[1~3]</sup>;而且其化学、热稳定性好,易于成膜,容易做成波导结构,吸收峰位在可见光范围内,因此在光电子技术和集成光学领域也有着潜在的应用价值<sup>[4,5]</sup>。

尽管卟啉类化合物的非线性特性研究已有不少报道<sup>[6~9]</sup>,但利用皮秒 Z-扫描技术对 T(4-HP)P、T(4-BrP)P 和 T(4-EP)P 三种卟啉化合物非线性特性的研究还不多见。本文利用皮秒 Z-扫描技术研究了取代基的不同对这三种卟啉类化合物非线性光学特性的影响,并用离域电子共轭结构理论和共振、非共振增强理论对实验结果进行了分析,三种样品均具有大的三阶非线性极化率,且强的给电子能力和共振增强使得 T(4-HP)P 的三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 比 T(4-BrP)P 增强了近两个量级。

## 2 实 验

### 2.1 样品

三种取代四苯基卟啉的结构如图 1 所示,将其分别标记为

- 1) T(4-HP)P : 5,10,15,20-四对羟基苯基卟啉;
- 2) T(4-EP)P : 5,10,15,20-四对酯基苯基卟啉;
- 3) T(4-BrP)P : 5,10,15,20-四对溴苯基卟啉。

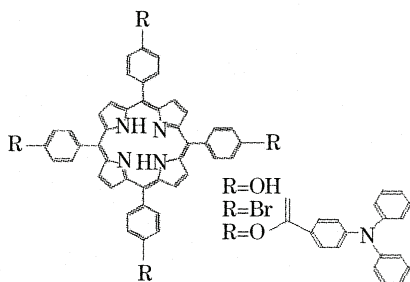


图 1 卟啉化合物的结构式

Fig. 1 Structures of the porphyrin compounds

该卟啉类有机化合物具有共轭大 $\pi$ 键,有很好的平面性,它们在很多有机溶剂中均有较好的溶解性。本实验以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,将三种不同取代的四苯基卟啉配成 $2 \times 10^{-4}$  mol/l 的溶液。

### 2.2 吸收光谱和荧光光谱

吸收光谱采用 Varian 公司生产的 Cary5000 紫外-可见-近红外分光光度计测定,光谱响应范围为

200~3000 nm。稳态荧光光谱在 Jobin Yvon 公司生产的 Tau-3 型稳态-瞬态荧光光谱仪上测定;荧光测试条件:室温,激发光源为氙灯,狭缝宽度 3 nm。

### 2.3 Z-扫描测试方法及原理

皮秒 Z-扫描装置参照文献<sup>[10]</sup>,实验用锁模 Nd:YAG (Continuum PY61-10)激光器作为光源,脉冲宽度约 38 ps,重复频率 10 Hz,激光输出波长为 1064 nm,通过倍频晶体可得到 532 nm 的倍频光。实验中样品池厚度为 1 mm,用 EMP2000 能量/功率计来监测能量的变化。

在仅考虑材料的三阶非线性效应的情况下,由文献<sup>[10]</sup>可推导出材料的非线性折射率 $n_2$ 与 Z-扫描曲线峰谷差值之间的关系为

$$n_2 = \frac{cn_0\lambda\omega_0^2\tau\Delta T_{P-V}}{32.48(1-S)^{0.25}\pi EL_{\text{eff}}}, \quad (1)$$

式中 $\Delta T_{P-V}$ 为 Z-扫描归一化透射率的峰谷差值; $\omega_0$ 为光束腰半径; $\lambda$ 为入射光波长; $c$ 为光速; $\tau$ 为激光脉冲宽度; $n_0$ 为材料的线性折射率; $E$ 为入射激光能量; $S$ 为小孔光阑的线性透射率; $L_{\text{eff}}$ 为样品的有效厚度, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ , $L$ 为样品厚度, $\alpha$ 是样品的线性吸收系数。

如果样品存在非线性吸收,则开孔情况下 T 归一化透射率 $T(z)$ 为<sup>[11]</sup>

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad (|q_0| < 1) \quad (2)$$

式中 $q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$ , $\beta$ 为用(2)式拟合开孔的归一化 Z-扫描实验曲线可得到样品的非线性吸收系数。此时,样品的三阶非线性折射率 $n_2$ ,可以通过将归一化的闭孔 Z-扫描实验数据除以归一化的开孔 Z-扫描实验数据得到扣除非线性吸收影响后的纯折射 Z-扫描实验曲线,并由(1)式计算得到。

材料的三阶非线性极化率的表达式及其非线性折射率 $n_2$ 、非线性吸收系数 $\beta$ 与其三阶非线性极化率的实部和虚部的关系分别为<sup>[10]</sup>

$$\text{Re } \chi^{(3)} = 80\pi n_0 \epsilon_0 n_2, \quad (3)$$

$$\text{Im } \chi^{(3)} = \lambda c \epsilon_0 n_0^2 \beta / (2\pi), \quad (4)$$

$$|\chi^{(3)}| = \sqrt{[\text{Re } \chi^{(3)}]^2 + [\text{Im } \chi^{(3)}]^2}, \quad (5)$$

式中 $\epsilon_0$ 为真空中的介电常量。

样品的非线性吸收曲线可由(2)式拟合得到;当材料的非线性吸收扣除之后,纯折射作用的闭孔 Z-扫描的归一化透射率 $T$ 可简化表示为<sup>[10]</sup>

$$T(z) = 1 + \frac{4\langle \Delta \Phi_0 \rangle (z/z_0)}{(z^2/z_0^2 + 9)(z^2/z_0^2 + 1)}, \quad (6)$$

式中 $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ , $\langle \Delta \Phi_0 \rangle$ 为入射光波在轴上焦点处

相位变化的时间平均值,由(6)式拟合实验曲线可以求得。拟合所获得的归一化透射率与样品位置的关系曲线如图3中实线所示。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 稳态吸收光谱和荧光光谱

图2(a)是化合物 T(4-HP)P 的紫外-可见吸收光谱,其他样品的吸收谱与之类似,图2(b)是各样品在 515 nm 光激发时的稳态荧光光谱,各样品的吸收峰值和荧光峰值列于表1。

从图2和表1可以看出,几种样品的吸收光谱都表现为5个特征紫外吸收带:一个强的索雷(Soret)带和四个Q带。但与未取代的四苯基卟啉(TPPH<sub>2</sub>)<sup>[12]</sup>相比,各样品的吸收峰位均有所红移。

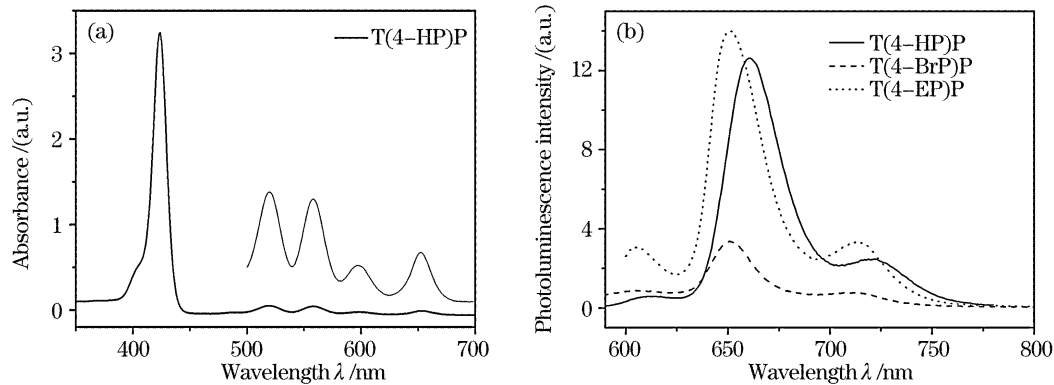


图2 (a)化合物 T(4-HP)P 的吸收光谱,(b)各样品的稳态荧光光谱,激发波长 515 nm

Fig. 2 (a) Absorption spectra of compound T(4-HP)P, (b) steady-state fluorescence spectra of three samples excited at 515 nm

表1 三种卟啉样品的吸收和荧光峰位

Table 1 Absorption and emission peaks' position of samples

Sample	Absorption peaks, $\lambda_{ab}/\text{nm}$					Emission peak $\lambda_{em}/\text{nm}$
	Soret	Q I	Q II	Q III	Q IV	
T(4-HP)P	423	519	558	598	653	659
T(4-EP)P	419	515	550	591	647	651
T(4-BrP)P	418	515	548	590	647	652

从实验结果还可以看出,三种取代苯基卟啉的荧光峰相对于 TPPH<sub>2</sub> 都有部分红移<sup>[15]</sup>,且其相对荧光强度也有所不同,无论是给电子取代基,还是吸电子取代基,如若带有未成键电子对,其孤对电子或者  $\sigma$  电子将会参与卟啉分子的共轭大  $\pi$  键,增大体系共轭强度,使卟啉大环上的电子跃迁能级降低,从而使荧光发射波长比未取代的苯基卟啉有一定程度的红移<sup>[16]</sup>。-OR 属于给电子取代基,其  $n$  电子的电子云几乎与芳环上的  $\pi$  电子云轨道平行,因而实际上它们共享了共轭  $\pi$  电子的结构,同时扩大了其共轭双键体系,其激发态常有环外的取代基上的  $n$

这是因为三种取代基均带有非键电子对,与卟啉环连接后,取代基上的不成键电子对与苯环  $\pi$  电子部分重叠,形成给电子的  $p-\pi$  共轭,导致了共轭作用的增强,其增强大小为 -OH 基作用大于 -OOC- 基作用大于 -Br 共轭作用。由于  $p-\pi$  共轭效应能使  $\pi$  电子活动范围增大,从而使  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所吸收的光波长向长波方向移动<sup>[13]</sup>,即产生红移效应,且红移程度是 T(4-HP)P > T(4-EP)P > T(4-BrP)P。但这并不足以对卟啉环的大  $\pi$  键体系的能级结构产生显著影响而使其中的一些电子能级发生分裂或简并,只会引起卟啉环的某些能级位置发生一些偏移,在紫外-可见光谱图上表现为吸收峰位置发生红移,这与卢小泉<sup>[14]</sup>等人的理论分析结果相一致。

电子激发转移到环上。因此,这类化合物的吸收光谱与发射光谱的波长,都比未被取代的苯基卟啉的波长有所红移,荧光效率也提高许多。而 -Br 属于得电子取代基,其  $n$  电子的电子云并不与芳环上的  $\pi$  电子云轨道平行,其与芳环共享  $\pi$  键和扩大共轭  $\pi$  键的程度则不如给电子取代基强,所以 -Br 取代的苯基卟啉的吸收及荧光峰红移程度不如给电子基 -OR 取代的苯基卟啉的红移程度大。另外,得电子取代基 -Br 取代的苯基卟啉的  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁属于禁阻跃迁,摩尔吸收系数很小,产生的激发态分子数相对较少;又由于“重原子效应”,-Br 的取代使得苯基卟啉中的电子自旋轨道耦合作用增强, $S_1 \rightarrow T_1$  的系间窜跃显著增大, $S_1 \rightarrow S_0$  非辐射的内转换过程也有所增强,结果导致荧光强度减弱。

#### 3.2 三阶非线性特性

图3给出了样品 T(4-EP)P 在 1064 nm 光激发下的归一化开孔 Z-扫描曲线和纯折射的闭孔 Z-扫

描曲线,点为实验结果,实线是根据(2)式和(6)式拟合出来的曲线。三种样品的 Z-扫描曲线形状相似,

均为闭孔先谷后峰,开孔时为谷。所得三种样品的相关数据列于表 2 和表 3 中。

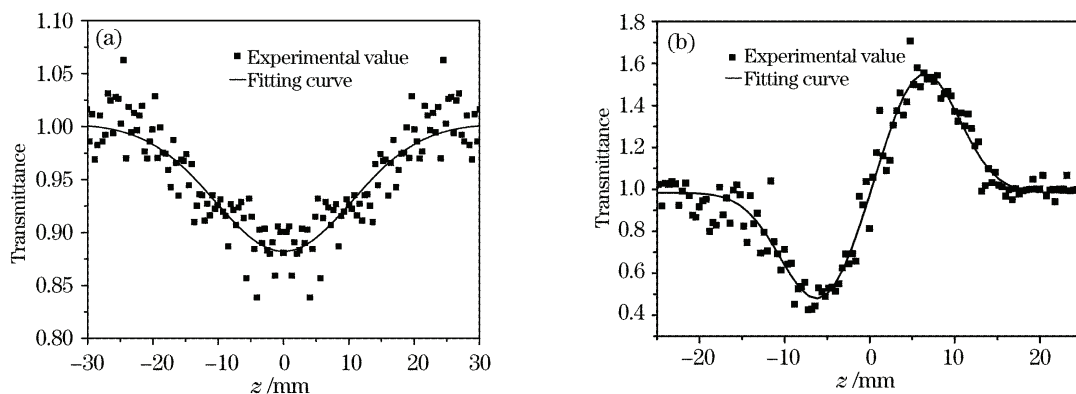


图 3 1064 nm 光激发下 T(4-EP)P 的归一化 Z-扫描曲线。(a) 开孔,(b) 闭孔

Fig. 3 Normalized Z-scan curves of T(4-EP)P at 1064 nm. (a) Open aperture, (b) closed aperture

表 2 Z-扫描开孔实验数据与计算结果

Table 2 The experimental dates and calculated results of open aperture Z-scan

Wavelength	1064 nm				532 nm			
	$E_0/\mu\text{J}$	$T$	$\beta/(10^{-11} \text{ m/W})$	$\text{Im}\chi^{(3)}/10^{-12}$	$E_0/\mu\text{J}$	$T$	$\beta/(10^{-10} \text{ m/W})$	$\text{Im}\chi^{(3)}/10^{-10}$
T(4-HP)P	6.91	0.85	2.42	7.97	0.48	0.41	34.3	5.65
T(4-EP)P	7.42	0.88	1.83	6.03	0.76	0.44	27.5	4.53
T(4-BrP)P	7.66	0.92	1.51	4.97	0.89	0.65	7.53	1.24

表 3 纯折射 Z-扫描闭孔实验数据与计算结果

Table 3 The experimental dates and calculated results of pure refractive closed aperture Z-scan

Wavelength	1064 nm				532 nm			
	$\Delta T$	$n_2/10^{-11}$	$\text{Re}\chi^{(3)}/10^{-12}$	$\chi^{(3)}/10^{-12}$	$\Delta T$	$n_2/10^{-9}$	$\text{Re}\chi^{(3)}/10^{-10}$	$\chi^{(3)}/10^{-10}$
T(4-HP)P	1.08	4.84	7.35	10.8	1.55	2.5	3.80	6.81
T(4-EP)P	0.58	4.88	7.41	9.55	1.34	1.82	2.76	5.30
T(4-BrP)P	0.44	4.61	6.90	8.50	0.68	0.49	0.74	1.20

从测量结果可以看出:

1) 样品的归一化透射率曲线均表现为先谷后峰,表明材料的非线性折射率符号为正,是自聚焦介质;

2) 样品开孔情况下的 Z-扫描曲线均呈现一谷,表明在两种波长情况下均存在非线性吸收;

3) 由于波长 1064 nm 远离线性吸收带,满足双光子吸收条件,认为此处的非线性吸收为双光子吸收;而 532 nm 位于共振区,不属于双光子吸收,又由于样品在焦点附近移动时照射光强是变化的,焦点处最强,但样品的透射率反而最低,说明样品的吸收随着光强的增加而增加,表现为反饱和吸收现象。

通过吸收光谱测量得到了三种吡啶化合物在 1064 nm 和 532 nm 的吸收系数  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ );根据闭孔 Z-扫描实验数据  $E_0$  ( $\mu\text{J}$ )、 $\Delta T$  和(1)式、(2)式、以  $\text{CS}_2$  作为参比物质可以计算出各自的非线性折射率  $n_2$  和三阶非线性极化率实部  $\text{Re}\chi^{(3)}$ ,根据开孔 Z-扫

描实验数据  $T(z=0)$  可以计算出各自的非线性吸收系数  $\beta$  和三阶非线性极化率虚部  $\text{Im}\chi^{(3)}$ ,由实部和虚部可以计算出三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ 。结果分别列于表 2 和表 3,波长 1064 nm 时  $n_2$  的数量级为  $10^{-11}$ ,波长 532 nm 时  $n_2$  的数量级为  $10^{-9}$ 。

从表可以看出:

1) 与未取代的苯基吡啶相比<sup>[17]</sup>,三种取代苯基吡啶的非线性吸收系数  $\beta$  和三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  都增大一个量级左右;

2) 倍频光激发时,每一种样品的非线性吸收系数和三阶极化率均比基频光激发时增强近两个量级;

3) 在同一波长光激发三种样品时,强给电子基团取代的 T(4-HP)P 的非线性吸收系数  $\beta$  和三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  最大,吸电子基团取代的 T(4-BrP)P 的非线性吸收系数  $\beta$  和三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  较小。



卟啉类化合物具有高度离域的  $\pi$ -电子共轭结构,这是导致其具有大的三阶非线性的主要原因。对于具有  $\pi$ -电子共轭体系的有机物,其分子的三阶非线性极化率随共轭长度的变化而改变<sup>[18,19]</sup>:

$$\gamma \propto N^{a(N)}, \quad (7)$$

$$\lg \gamma \propto a(N) \lg N, \quad (8)$$

式中  $\gamma$  为分子的三阶非线性极化率,  $a$  为  $N$  的函数,  $N$  为链长或  $\pi$  电子数的有效共轭长度。 $\pi$  电子有效离域长度的增加,使诱导极化增强,因而非线性极化率随共轭长度的增加而增大,所以取代苯基卟啉的三阶非线性极化率比未取代时有所增强。

三种不同样品所得到的不同非线性吸收系数  $\beta$  和三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ , 主要可能源于热效应、光折变效应和电子离域程度。实验采用的激光脉冲宽度较窄(38 ps)、重复频率较低(10 Hz),可排除热效应的影响,又通过把样品制成稀溶液的方法消除了光折变效应的影响,可认为只有电子离域程度的不同在其光学非线性性质中起主要作用。三种样品取代基的不同改变了卟啉环上的电子云密度,从而改变了其电子离域程度。当在卟啉分子中苯基上连接不同属性的电子基团时,由于这些电子基团的诱导效应和共轭效应的作用,卟啉平面大  $\pi$  键的电子云密度发生相对变化。在 TPPH<sub>2</sub> 中卟啉上连接的是给电子基团,该电子基团的取代使得卟啉平面大  $\pi$  键的电子云密度相对增加;而在卟啉分子中苯基上连接的是吸电子基团,该电子基团的取代使得卟啉平面大  $\pi$  键的电子云密度相对减少<sup>[18]</sup>,卟啉的光学非线性来源于它的离域的大  $\pi$  键的极化,其三阶光学非线性主要来自于电子的贡献<sup>[3]</sup>,因而取代基的属性对其三阶非线性特性有重要影响。羟基和酯基都是给电子基团,且羟基的给电子能力大于酯基,而溴基属于吸电子基团<sup>[16]</sup>,故在同一波长光激发下, T(4-HP)P 的非线性吸收系数  $\beta$  和三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  最大, T(4-BrP)P 的非线性吸收系数  $\beta$  和三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  相对较小。

对于同一样品,532 nm 条件下所得到的  $\beta$  和  $\chi^{(3)}$  比 1064 nm 对应的  $\beta$  和  $\chi^{(3)}$  大近两个量级,这是因为 532 nm 位于共振区,激发样品时产生了大的电子共振增强,而 1064 nm 远离吸收带。当激光场频率  $\omega$  与分子某个能级吸收频率发生共振时,产生激发态粒子数布居,从而引起激发态粒子对三阶非线性极化率的贡献, $\beta$  和  $\chi^{(3)}$  将显著增大,出现共振增强<sup>[20]</sup>。可以看出,共振增强是实现大的三阶非线性效应的一种有效手段,而卟啉类分子在可见光范

围内的吸收带也提供了利用共振增强来获得大  $\chi^{(3)}$  的可能性。另外,在皮秒激光脉冲作用下,三种样品的响应时间短,响应速度快,并有较大的三阶非线性增强<sup>[2]</sup>,这些性质对于其作为可能的光子学应用材料具有一定的意义。

## 4 结 论

取代基对卟啉类化合物的线性和非线性效应都有影响,给电子基团取代的卟啉化合物较之吸电子基团取代的卟啉化合物的吸收和荧光峰红移,三阶非线性效应增强,且随着取代基给电子能力的增强,样品的吸收和荧光峰红移越大,三阶非线性效应增强越多。实验还观察到样品在 1064 nm 和 532 nm 激发下的非线性吸收现象,并计算出了相应的非线性吸收系数和非线性折射率,进而求得其三阶极化率。三种样品均具有正的三阶非线性极化率,强的给电子能力和共振增强使得 T(4-HP)P 的三阶极化率比 T(4-EP)P 增强了近两个量级,并在 532 nm 激发时, $\chi^{(3)}$  具有最大值  $6.81 \times 10^{-10}$  esu。

## 参 考 文 献

- 1 F. Z. Henari, W. J. Blau, L. R. Milgrom *et al.*. Third-order optical non-linearity in Zn(II) complexes of 5, 10, 15, 20-tetraarylethynyl-substituted porphyrins[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **267**(3~4): 229~233
- 2 S. V. Rao, N. K. M. N. Srinivas, D. N. Rao *et al.*. Studies of third-order optical nonlinearity and nonlinear absorption in tetra tolyl porphyrins using degenerate four wave mixing and Z-scan [J]. *Opt. Commun.*, 2000, **182**(3): 255~264
- 3 D. V. G. L. N. Rao, F. J. Aranda, J. F. Roach *et al.*. Third-order, nonlinear optical interactions of some benzporphyrins[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(12): 1241~1243
- 4 R. A. Norwood, J. R. Sounik. Third-order nonlinear optical response in polymer thin films incorporating porphyrin derivatives [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(3): 295~297
- 5 N. Ono, S. Ito, C. H. Wu *et al.*. Nonlinear light absorption in meso-substituted tetrabenzoporphyrin and tetraarylporphyrin solutions[J]. *Chem. Phys.*, 2000, **262**(3): 467~473
- 6 S. Guha, K. Kang, P. Porter *et al.*. Third-order optical nonlinearities of metallotetrabenzoporphyrins and platinum poly-yne[J]. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(4): 264~266
- 7 K. Kandasamy, K. D. Rao, R. Deshpande *et al.*. Z-scan studies on porphyrin derivative [J]. *Appl. Phys. B*, 1997, **64**(2): 479~484
- 8 Yang Shaochen, Fu Jingang, Gong Runze *et al.*. Third-order optical nonlinear response in asymmetric pentaazadentate porphyrin-link metal complexes[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(7): 917~921  
杨少辰,富金刚,宫润泽等. 微微秒时域上对二维卟啉类分子材料的三阶非线性光学性质的研究[J]. *光学学报*, 1996, **16**(7): 917~921
- 9 Bi Dongying, He Hongshan, Liao Changjun *et al.*. Investigation on nonlinear optical properties in para-benzenthiazolethiol-linked iron(III) porphyrins by single beam[J]. *Acta Photonica Sinica*,

- 1997, **26**(7): 590~594  
毕东瀛,何宏山,廖常俊等. 单光束对“对一苯并噻唑基尾式铁(III)卟啉”非线性光学特性的研究[J]. 光子学报, 1997, **26**(7): 590~594
- 10 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, **26**(4): 760~769
- 11 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. van Stryland. High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements[J]. *Opt. Lett.*, 1989, **14**(17): 955~957
- 12 Gao Cancheng, Yin Zhenming, Zhu Jintao *et al.*. Synthesis, characterization and spectrum property of a new red-fluorescence porphine[J]. *Chemical J. Chinese Universities*, 2002, **23**(5): 832~834  
郭灿城,尹振明,朱锦涛等. 一种新型红色荧光卟啉的合成、表征及光谱性质[J]. 高等学校化学学报, 2002, **23**(5): 832~834
- 13 D. J. Quimby, F. R. Longo. Luminescence studies on several tetraaryloporphins and their zinc derivatives[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**(18): 5111~5117
- 14 Lu Xiaoquan, Geng Zaixin, Kang Jingwan *et al.*. Synthesis and ultraviolet-visible spectrum of two new symmetrical porphyrins [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, **21**(4): 512~514  
卢小泉,耿再新,康敬万等. 两种新型对称卟啉的合成及紫外可见光谱特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, **21**(4): 512~514
- 15 J. B. Kim, J. J. Leonard, F. R. Longo. A mechanistic study of the synthesis and spectral properties of meso-tetraarylporphyrins [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**(11): 3986~3992
- 16 Chen Xinbin, Sun Yongfen, Chen Junchen *et al.*. Study of substituent effects on fluorescent properties of porphyrin compounds [J]. *Chin. J. Spectroscopy Laboratory*, 2006, **23**(2): 374~376  
陈新斌,孙咏芬,陈俊琛等. 卟啉化合物荧光性能取代基效应研究[J]. 光谱实验室, 2006, **23**(2): 374~376
- 17 Liu Zhibin, Pan Haibin, Jin Feng *et al.*. Substituent effect on the three-order optical nonlinear properties and the excited state relaxation processes in porphyrins[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(7): 922~925  
刘志斌,潘海滨,金锋等. 取代基对卟啉三阶光学非线性及弛豫过程的影响[J]. 光学学报, 1996, **16**(7): 922~925
- 18 G. S. W. Craig, R. E. Cohen, R. R. Schrock *et al.*. Nonlinear optical analysis of a series of triblock copolymers containing model polyenes: the dependence of hyperpolarizability on conjugation length[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**(3): 860~867
- 19 B. M. Pierce. A theoretical analysis of third-order nonlinear optical properties of linear polyenes and benzene[J]. *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**(2): 791~811
- 20 Gu Yuzong, Gan Fuxi, Yin Guosheng *et al.*. Third-order optical nonlinearities of bromoboron trineopentylxy-subphthalocyanine films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 144~147  
顾玉宗,干福熹,尹国盛等. 三新戊氧基溴硼亚酞菁薄膜材料的三阶非线性光学特性[J]. 光学学报, 2002, **22**(2): 144~147