

文章编号:1004-4213(2010)11-1928-5

# p-HPcCo 和 p-HPcZn 的非线性光学性质研究\*

张琨,王芳芳,朱宝华,顾玉宗,郭立俊

(河南大学 微系统物理研究所,河南 开封 475004)

**摘 要:**采用皮秒 Z-扫描技术研究了两种不同中心金属取代的酞菁配合物 2,9,16,23-四-(对羧基苯氧基)酞菁钴(p-HPcCo)和 2,9,16,23-四-(对羧基苯氧基)酞菁锌(p-HPcZn)的非线性光学性质,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:吸电子能力强的金属离子  $Zn^{2+}$  取代的 p-HPcZn 的吸收带相对于  $Co^{2+}$  取代的 p-HPcCo 略有红移;两种样品均具有正的三阶非线性极化率,共振增强使得 p-HPcZn 和 p-HPcCo 的三阶非线性极化率在 532 nm 条件下比 1 064 nm 条件下增强了近两个量级,中心金属离子强的吸电子能力使得 p-HPcZn 的三阶非线性极化率大于 p-HPcCo,并在 532 nm 激发时,  $\chi^{(3)}$  具有最大值  $1.76 \times 10^{-10}$  esu.

**关键词:**金属酞菁配合物;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

doi:10.3788/gzxb20103911.1928

## 0 引言

随着光通信、光计算、光开关和数据储存等领域对材料需求的不断扩展,三阶非线性光学材料引起了人们越来越浓厚的兴趣<sup>[1-2]</sup>.在有机分子的非线性光学特性研究中,金属酞菁及其配合物由于具有独特二维 p- $\pi$  共轭大环体系,其光学非线性系数大、光电响应速度快,而且还有良好的化学稳定性和热稳定性,故成为很有发展前途的有机非线性光学材料<sup>[3-5]</sup>.另外,它们很容易进行中心金属取代,酞菁的苯环上也能方便地引入多种取代基,从而通过对内部中心原子和外围取代基的化学裁剪得到不同光学性能的新材料,使得它们在分子工程及生物医学中得到了广泛应用<sup>[6-7]</sup>.

尽管酞菁类化合物的非线性特性研究已有不少报道<sup>[8-11]</sup>,但利用皮秒 Z-扫描技术系统地研究 p-HPcCo 和 p-HPcZn 两种金属酞菁配合物非线性特性的研究还不多见.本文利用皮秒 Z-扫描技术研究了中心金属离子的不同对这两种酞菁配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,结果表明两种样品均具有大的三阶非线性极化率,共振增强使得 p-HPcZn 和 p-HPcCo 的三阶非线性极化率在 532 nm 条件下比 1 064 nm 条件下增强了近两个量级,中心金属离子强的吸电子能力使得 p-HPcZn

的三阶非线性极化率大于 p-HPcCo.

## 1 实验

### 1.1 样品

实验中所用的样品是  $\beta$ -位被对羧基苯氧基取代的金属酞菁,其结构式如图 1.将这两种金属酞菁配合物分别称为:1) 2,9,16,23-四-(对羧基苯氧基)酞菁钴:p-HPcCo;2) 2,9,16,23-四-(对羧基苯氧基)酞菁锌:p-HPcZn.

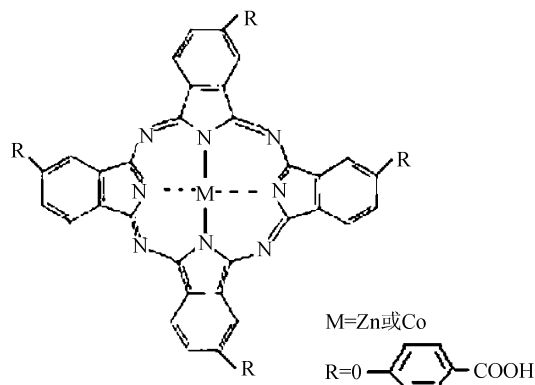


图 1 两种金属酞菁配合物的结构式

Fig. 1 Chemical structure of two kinds of metallophthalocyanines

本实验以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,将两种金属配合物 p-HPcCo 和 p-HPcZn 分别配成浓度为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 的溶液.

### 1.2 吸收光谱

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 200~3 000 nm.

\*国家自然科学基金(50902044)和河南省自然科学基金(082300460070、072300410160)资助

Tel:0378-3881602

Email:xiaokun@henu.edu.cn

收稿日期:2010-04-17

修回日期:2010-08-19

### 1.3 Z-扫描测试方法

皮秒 Z-扫描实验方法参照文献[12-13],装置参照文献[14],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 1 064 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.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

图 2 给出了两种金属酞菁配合物的线性吸收光谱,图 3 给出了两者在 532 nm 与 1 064 nm 处吸收

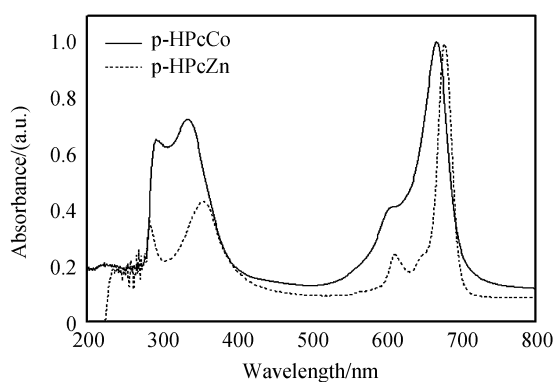


图 2 两种金属酞菁配合物的吸收谱

Fig. 2 Absorption spectra of two kinds of metallophthalocyanines

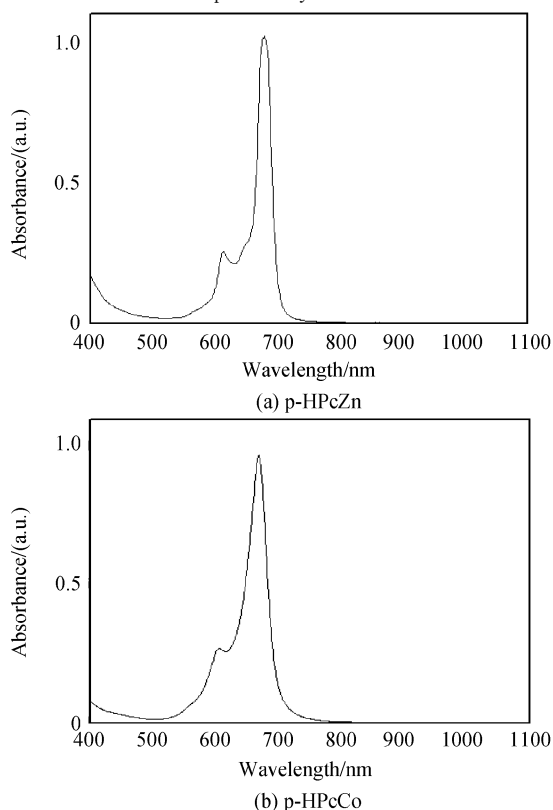


图 3 两种金属酞菁配合物在 532 nm 与 1 064 nm 处吸收比较图

Fig. 3 Comparison of the absorption intensity of two kinds of metallophthalocyanines at 532 nm and 1 064 nm

比较图. 从图中可以看出,两种酞菁配合物都有两个最大吸收波长,位于 670 nm 附近的 Q 带和位于 350 nm 附近的 B 带. 另外从图中还可以看出,中心离子对样品吸收峰的影响并不显著,随着中心离子电负性的增加,吸电子能力增大,使原来的共轭环的电子云越易向平面中心移动,增加共轭度,电子激发能变小,导致主吸收峰红移. 由于  $Zn^{2+}$  的吸电子能力大于  $Co^{2+}$  的,故 p-HPcZn 的最大吸收峰大于 p-HPcCo 的. 但离子的吸电子能力有限,主吸收峰移动程度不大.

### 2.2 三阶非线性特性

在非线性吸收可以忽略的情况下,闭孔 Z-扫描的归一化透过率  $T$  可简化表示为<sup>[15]</sup>

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

式中  $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ ;  $\langle \Delta \Phi_0 \rangle$  为入射光波在轴上焦点处相位变化的时间平均值.

在非线性吸收存在的情况下,开孔 Z-扫描的归一化透过率  $T$  可表示为<sup>[15]</sup>

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

式中  $q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$

图 4 给出了样品 p-HPcZn 在 532 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

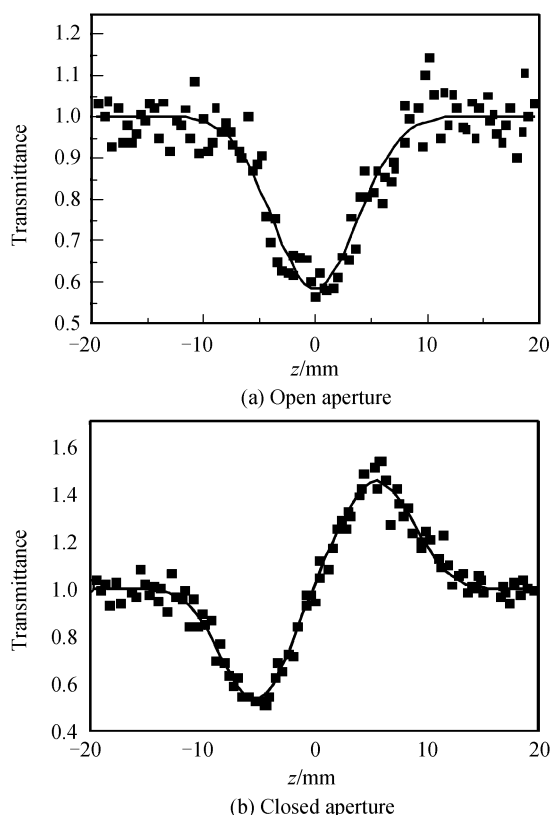


图 4 532 nm 光激发下 p-HPcZn 的归一化 Z-扫描曲线

Fig. 4 Z-scan curves of p-HPcZn at 532 nm

曲线,图中的黑点为实验结果,实线是根据式(1)和式(2)拟合出来的曲线.两种样品在基频光和倍频光作用下的 Z-扫描曲线形状相似,均为闭孔先谷后峰,开孔时为谷.

从测量结果可以看出:1)样品的归一化透过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 1 064 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 接近共振区,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,但样品的透过率反而最低,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.

由文献[13]可知介质的非线性折射率  $n_2$  (esu) 与闭孔归一化 Z-扫描曲线峰谷差值  $\Delta T_{PV}$  和三阶极化率实部  $\text{Re}\chi^{(3)}$  (esu) 之间的关系,及介质的非线性吸收系数  $\beta$  (单位为  $\text{m} \cdot \text{W}^{-1}$ ) 与开孔归一化 Z-扫描曲线焦点处透过率  $T(z=0)$  之间的关系分别为

$$n_2 = \frac{cn_0\lambda\omega_0^2\tau\Delta T_{PV}}{32.48(1-S)^{0.25}\pi EL_{\text{eff}}} \quad (3)$$

$$\text{Re}\chi^{(3)} = 80\pi n_0\epsilon_0 n_2 \quad (4)$$

$$\beta = 2\sqrt{2}(1-T(z=0))(1+z^2/z_0^2)/I_0 L_{\text{eff}} \quad (5)$$

$$\text{Im}\chi^{(3)} = \frac{\lambda c\epsilon_0 n_0^2 \beta}{2\pi} \quad (6)$$

$$|\chi^{(3)}| = \sqrt{(\text{Re}\chi^{(3)})^2 + (\text{Im}\chi^{(3)})^2} \quad (7)$$

式中  $\lambda$  是激发波长;  $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$  为样品有效长度,  $\alpha$  为激光波长处样品的吸收系数;  $E$  为脉冲能量;  $\tau$  为脉冲宽度;  $\omega_0$  为束腰半径;  $n_0$  为线性折射率;  $\epsilon_0$  为真空介电常量;  $S$  为小孔的线性透过率,  $S = 1 - \exp(-2r_a^2/\omega_a^2)$ .

根据式(3)~(7)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 1 和表 2, 各量的单位分别为:  $E_0$  的单位为  $\mu\text{J}$ ;  $n_2$ 、 $\text{Re}\chi^{(3)}$ 、 $\text{Im}\chi^{(3)}$  和  $\chi^{(3)}$  的单位为 esu;  $\Delta T$  无单位;  $\beta$  的单位为  $\text{m} \cdot \text{W}^{-1}$ ; 1 064 nm 时  $n_2$  的数量级为  $10^{-11}$ , 532 nm 时  $n_2$  的数量级为  $10^{-10}$ .

从表中可以看出:1)与未取代的金属酞菁相比<sup>[16]</sup>,两种取代金属酞菁的非线性吸收系数  $\beta$  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)在同一波长光激发两种样品时,吸电子能力强的金属离子  $\text{Zn}^{2+}$  取代的 p-HPcZn 的非线性吸收系数  $\beta$  和三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  均比  $\text{Co}^{2+}$  取代的 p-HPcCo 的大.

表 1 开孔实验数据与计算结果

Table 1 The experimental dates and calculated results of open aperture Z-scan

Wavelength	1 064 nm				532 nm			
	$E_0$	$T$	$\beta$	$\text{Im}\chi^{(3)}$	$E_0$	$T$	$\beta$	$\text{Im}\chi^{(3)}$
p-HPcCo	7.27	0.85	$2.78 \times 10^{-11}$	$1.31 \times 10^{-12}$	1.66	0.66	$1.21 \times 10^{-9}$	$2.84 \times 10^{-11}$
p-HPcZn	6.46	0.56	$3.43 \times 10^{-11}$	$1.61 \times 10^{-12}$	1.47	0.58	$1.72 \times 10^{-9}$	$4.02 \times 10^{-11}$

表 2 纯折射闭孔实验数据与计算结果

Table 2 The experimental dates and calculated results of pure refractive closed aperture Z-scan

Wavelength	1 064 nm				532 nm			
	$\Delta T$	$n_2$	$\text{Re}\chi^{(3)}$	$\chi^{(3)}$	$\Delta T$	$n_2$	$\text{Re}\chi^{(3)}$	$\chi^{(3)}$
p-HPcCo	0.28	2.97	$4.66 \times 10^{-12}$	$4.84 \times 10^{-12}$	0.68	6.93	$1.09 \times 10^{-10}$	$1.13 \times 10^{-10}$
p-HPcZn	0.36	3.14	$4.93 \times 10^{-12}$	$5.19 \times 10^{-12}$	0.94	10.96	$1.72 \times 10^{-10}$	$1.76 \times 10^{-10}$

在超短脉冲作用下,入射激光脉冲远小于系间窜越的时间,有机分子的能级可以忽略三重态能级的作用,简化为单重态多能级系统<sup>[17]</sup>. 根据有机分子的单重态多能级模型,分子三阶非线性极化率主要来源于基态、第一激发态和第二激发态,此时非共振的极化率可以表示为

$$\gamma_{\text{iii}} = \frac{1}{6} \left[ \frac{M_{\text{gm}}^2 M_{\text{mn}}^2}{E_{\text{gm}}^2 E_{\text{mn}}} - \frac{M_{\text{gm}}^4}{E_{\text{gm}}^3} + \frac{M_{\text{gm}}^2 \Delta\mu_{\text{gm}}^2}{E_{\text{gm}}^3} \right] \quad (8)$$

式中  $M_{\text{gm}}$  是基态  $g$  和激发态  $m$  之间的电子跃迁矩,  $E_{\text{gm}}$  是基态  $g$  和激发态  $m$  之间的电子跃迁能量,  $\Delta\mu_{\text{gm}} = \mu_{\text{m}} - \mu_{\text{g}}$  是基态  $g$  和激发态  $m$  之间的偶极矩

差值. 从式(8)中的三项中提取一个因子 ( $M_{\text{gm}}^2/E_{\text{gm}}$ ), 它与  $\pi$ -电子的线性极化率成正比, 那么分子三阶非线性极化率也可以表示为<sup>[18]</sup>

$$\gamma \propto a_{\pi} \times \left[ \frac{\Delta\mu_{\text{gm}}^2}{E_{\text{gm}}^2} - \frac{M_{\text{gm}}^2}{E_{\text{gm}}^2} + \frac{M_{\text{mn}}^2}{E_{\text{gm}} E_{\text{mn}}} \right] \quad (9)$$

从式(9)可知,第一项  $\Delta\mu_{\text{gm}}^2/E_{\text{gm}}^2$  正比于基态和激发态偶极矩  $\Delta\mu_{\text{gm}}$  差值的平方,分子基态和激发态之间的跃迁偶极矩差值越大,对三阶非线性极化率的贡献也越大. 对于有机金属配合物,金属原子和配体之间发生电荷转移,由于电子要经过一段显著距

离,所以偶极矩变化较大,故该类配合物有较大的三阶非线性极化率.另一方面,金属配合物具有高度离域的 $\pi$ -电子共轭结构,其分子的三阶非线性极化率随共轭长度的变化而改变<sup>[19-20]</sup>,表达式为

$$\gamma \propto N^a \langle N \rangle \quad (10)$$

$$L_g \gamma \propto a(N) L_g N \quad (11)$$

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.取代基的引入增加了体系 $\pi$ 电子的电子云密度和共轭长度, $\pi$ 电子有效离域长度的增加,使诱导极化增强,故非线性极化率随共轭长度的增加而增大,由此可知金属酞菁配合物的三阶非线性极化率较大,且比未取代时有所增强.

两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 $\chi^{(3)}$ ,可能主要源于热效应、光折变效应和中心离子取代.实验中采用的激光脉冲宽度较窄(38 ps)、重复频率较低(10 Hz),因此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,所以可认为只有中心金属离子的不同在非线性中起主要作用.作为中心离子,过渡金属在影响酞菁的 $\pi$ 共轭时涉及到一些电荷转移机理,其中包括金属-配体(d- $\pi$ )电荷转移机理、配体-金属( $\pi$ -d)电荷转移机理和金属-金属(d-d)电荷转移机理.这些电荷转移机理将在 $S_0-S_1$ 之间产生新的低激发态能级和 $\pi$ 电子云的扩展,因而会对其非线性响应有贡献<sup>[21]</sup>.钴和锌作为过渡金属元素,也存在上述电荷转移机理,由于本文采用溶液法测量,可以不考虑d-d电荷转移机理,但是 $Zn^{2+}$ 比 $Co^{2+}$ 多一个d电子,在电荷转移过程中,d- $\pi$ 或 $\pi$ -d电子的共轭水平也要比 $Co^{2+}$ 的高一些.因此,对于取代基相同的金属酞菁衍生物,锌为中心离子的 $\chi^{(3)}$ 值要比钴为中心离子的 $\chi^{(3)}$ 值大一些.

对于同一样品,532 nm条件下所得到的 $\beta$ 和 $\chi^{(3)}$ 比1 064 nm对应的 $\beta$ 和 $\chi^{(3)}$ 大近两个量级,这是因为532 nm接近共振区,激发样品时产生了大的电子共振增强,而1 064 nm远离吸收带.当激光场频率 $\omega$ 与分子某个能级发生共振时,共轭有机材料的三阶光学非线性通过激发态布居可以得到大大地增强,这是由于有机分子被激发到激发态,它的电子云体系比基态松散,即离域性更大,更容易被光场极化而发生畸变,并且此时有更多的电子态对三阶非线性极化率作贡献,所以 $\beta$ 和 $\chi^{(3)}$ 将显著增大,出现共振增强<sup>[22]</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,而酞菁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,此类样品的响应时间短,响应速度快,响应增强大<sup>[23]</sup>.短的响应时间、快的响应速度和大的非线性极化率表明该类材料是很有前途的光子学材料.

### 3 结论

中心金属离子取代对酞菁类配合物的线性和非线性效应都有影响,吸电子能力强的金属离子取代酞菁配合物后,其吸收光谱较之吸电子能力弱的金属离子取代的酞菁配合物有所红移,三阶非线性效应增强.实验中还观察到样品在1 064 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 $\beta$ 和非线性折射率 $n_2$ ,进而求得其三阶极化率 $\chi^{(3)}$ .两种样品均具有正的三阶非线性极化率,共振增强使得p-HPcZn和p-HPcCo的三阶非线性极化率在532 nm条件下比1 064 nm条件下增强了近两个量级,中心金属离子强的吸电子能力使得p-HPcZn的三阶非线性极化率大于p-HPcCo,并在532 nm激发时, $\chi^{(3)}$ 具有最大值 $1.76 \times 10^{-10}$  esu.

#### 参考文献

- [1] NALWA H S. Organic materials for third-order nonlinear optics[J]. *Adv Mater*, 1993, **5**(5): 341-358.
- [2] MANI S E, JANG J I, KETTERSON J B. Large third-order susceptibility and third-harmonic generation in centrosymmetric  $Cu_2O$  crystal[J]. *Opt Lett*, 2009, **34**(18): 2817-2819.
- [3] FOX J M, KATZ T J, van ELSHOCHT S, *et al.* Synthesis, self-assembly, and nonlinear optical properties of conjugated helical metal phthalocyanine derivatives[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**(14): 3453-3459.
- [4] WANG Wen-jun, ZHANG Shan-biao, LI Shu-hong, *et al.* Experimental studies on second harmonic generations in centrosymmetric naphthalocyanine molecules [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(4): 489-493.  
王文军,张山彪,李淑红,等.中心对称萘酞菁分子二次谐波产生的实验研究[J]. *光子学报*, 2004, **33**(4): 489-493.
- [5] CHEN Y, EI-KHOULY M E, DOYLE J J, *et al.* Phthalocyanines and related compounds: nonlinear optical response and photoinduced electron transfer process [M]// NALWA H S. Handbook of Organic Electronics and Photonics, Stevenson Ranch: American Scientific Publisher, 2008: 151-181.
- [6] PAKHOMOV G L, KOSTERIN D A, PAKHOMOV L G, *et al.* Doping of phthalocyanine films: structural reorganization versus acceptor effect[J]. *Mater Sci: Mater Electron*, 2008, **19**(6): 500-504.
- [7] KARIMOV K S, QAZI I, KHAN T A, *et al.* Humidity and illumination organic semiconductor copper phthalocyanine sensor for environmental monitoring [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **141**(1-3): 323-328.
- [8] GU Y Z, WANG Y, GAN F X. Third-order optical nonlinearities in thin films of a new subphthalocyanine[J]. *Mater Lett*, 2002, **52**(6): 404-407.
- [9] LAPKINA L A, SAKHAROV S G, LARCHENKO V E, *et al.* Cation-induced aggregation of sandwich lutetium(III) and Yb(III) complexes with tetra(15-crown-5)-substituted phthalocyanine as probed by  $^1H$  NMR[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **52**(4): 543-550.

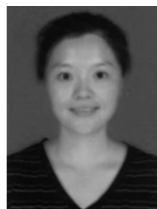
- [10] BELOGOROKHOV I A, RYABCHIKOV Y V, TIKHONOV E V, *et al.* Photoluminescence in semiconductor structures based on butyl-substituted erbium phthalocyanine complexes[J]. *Semiconductors*, 2008, **42**(3): 321-324.
- [11] DOLOTOVA O V, KALIYA O L. Synthesis and some physicochemical properties of the aqua complexes of covalent conjugates of platinum (II) with octacarboxy-substituted cobalt phthalocyanine[J]. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2007, **33**(2): 111-115.
- [12] HU Jian-li, DING Ying-chun. Study on closed-aperture Z-scan diffraction theory for large optical nonlinear absorption phase shift[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(11): 2163-2166.  
胡建莉, 丁迎春. 基于衍射理论的大非线性相移 Z 扫描研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(11): 2163-2166.
- [13] HU Jian-li, DING Ying-chun, LIN Jing. Diffraction Z-scan theory and experiment with strong nonlinear absorption[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(4): 809-813.  
胡建莉, 丁迎春, 林静. 强非线性吸收下 Z 扫描衍射模型及实验研究[J]. *光子学报*, 2009, **38**(4): 809-813.
- [14] WANG C X, GUAN L S, MAO Y L, *et al.* Optical nonlinearity of ZnS - polyvinyl pyrrolidone nanocomposite suspension[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2009, **42**: 045403.
- [15] SHEIK-BAHAIE M, SAID A A, van STRYLAND E W. High-sensitivity single-beam  $n_2$  measurements[J]. *Opt Lett*, 1989, **14**(17): 955-957.
- [16] LI Lin, HUANG Yan-ping, LI Shan-shan, *et al.* Third order nonlinear optical properties of three kinds of metal phthalocyanines [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, **24**(2): 149-151.  
李琳, 黄燕萍, 李姗姗, 等. 三种金属酞菁配合物的非线性光学性质研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, **24**(2): 149-151.
- [17] LI C, ZHANG L, YANG M. Dynamic and steady state behavior of reverse saturable absorption in metallophthalocyanine[J]. *Phys Rev A*, 1994, **49**(2): 1149-1157.
- [18] HE G S, LIU S H. *Physics of nonlinear optics* [M]. Singapore: World Scientific, 1999.
- [19] CRAIG G S W, COHEN R E, SCHROCK R R, *et al.* Nonlinear optical analysis of a series of triblock copolymers containing mode polymers: the dependence of hyperpolarizability on conjugation length [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**(3): 860-867.
- [20] CAI Zhi-bin, ZHOU Mao, GAO Jian-rong. Synthesis and relation between structure and optical nonlinearities of anthracenedione compounds [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(5): 823-828.  
蔡志彬, 周茂, 高建荣. 蒽二酮类化合物的合成及结构-非线性光学性能关系的研究[J]. *光子学报*, 2010, **39**(5): 823-828.
- [21] KANBARA H, MARUNO T, YAMASHITA A, *et al.* Third-order nonlinear optical properties of phthalocyanine and fullerene[J]. *J Appl Phys*, 1996, **80**(7): 3674-3682.
- [22] BLAU W, BYRNE H, DENNES W M, *et al.* Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins [J]. *Opt Commun*, 1985, **56**(1): 25-29.
- [23] NALWA H S, KAKUTA A. Third-order non-linear optical properties of donor-and acceptor-substituted metallophthalocyanines[J]. *Thin Solid Films*, 1995, **254**(1-2): 218-223.

## Nonlinear Optical Properties of p-HpCco and p-HPcZn

ZHANG Kun, WANG Fang-fang, ZHU Bao-hua, GU Yu-zong, GUO Li-jun  
(*Institute for Physics of Microsystem, Henan University, Kaifeng Henan, 475004, China*)

**Abstract:** The nonlinear optical properties of two kinds of metallophthalocyanines with different central ions, 2,9,16,23-tetra(p-carboxyphenoxy) phthalocyanine cobalt (p-HPcCo) and 2,9,16,23-tetra(p-carboxyphenoxy) phthalocyanine zinc (p-HPcZn), are investigated mainly by UV-VIS-NIR spectroscopy and picosecond Z-scan technique with 532 nm and 1 064 nm excitation. The optical properties of these two compounds are discussed using the theories of  $\pi$ -electron conjugated structures and resonant/non-resonant enhancement, respectively. The obtained results demonstrate that the stronger ability of the central ion to attract electron, the larger absorption band shifts towards long wavelength. Both the two metallophthalocyanines have positive third-order nonlinear susceptibilities. Under the excitation of wavelength of 532 nm close to the resonance field, the third-order nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}$  of p-HPcZn and p-HpCco is almost two-order of magnitude larger than at 1 064 nm. With the stronger ability of the central ion to attract electron, the third-order nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}$  of p-HPcZn is larger than p-HpCco, and shows a maximum value,  $1.76 \times 10^{-10}$  esu, under the excitation of wavelength of 532 nm.

**Key words:** Metallophthalocyanine; Third-order nonlinearities; Z-scan technique; Nonlinear absorption; Resonant enhancement



**ZHANG Kun** was born in 1977. She graduated from Henan University with her M. S. degree in 2007. Now she works as a lecturer at Department of Physics, Henan University. Her research interests focus on photophysics of organic material and non-linear optics.