

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.002

聚氨酯/芘衍生物复合材料合成及其非线性光学性能

高丽君,张保丁,李碧宇,崔静,周立明,方少明

(郑州轻工业大学材料与化学工程学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002)

摘要:通过芘衍生物(P1)上的羟基($-\text{OH}$)和异氰酸基($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)反应,将P1连接到聚氨酯(PUR)体系中,制备出一种新型PUR/P1光学非线性复合材料。利用傅立叶变换红外光谱仪、紫外-可见光谱仪、热重分析仪和Z-扫描测试仪器等对PUR/P1复合材料的结构和性能进行表征。在15 ps和4 ns激光脉冲宽度激发下,PUR/P1复合材料表现出反饱和吸收和优异的光限幅性能,随着P1含量的增加,PUR/P1复合材料的三阶非线性吸收系数增大,当P1质量分数为0.3%时,PUR/P1复合材料在15 ps和4 ns激光脉冲宽度激发下的光限幅阈值最低,分别达到 $0.11 \text{ J}/\text{cm}^2$ 和 $0.046 \text{ J}/\text{cm}^2$,表明PUR/P1复合材料在4 ns激光脉冲宽度激发下具有较强的光限幅性能。PUR/P1复合材料具有良好的光学透明性,能够作为光学透明材料。PUR/P1复合材料具有优异的反饱和吸收和光限幅性能,在激光防护领域具有一定的应用前景。

关键词:芘衍生物;聚氨酯;复合材料;Z-扫描;反饱和吸收;光限幅

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0008-06

Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Polyurethane/Pyrene Derivative Composites

Gao Lijun, Zhang Baoding, Li Biyu, Cui Jing, Zhou Liming, Fang Shaoming

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, School of Material and Chemical Engineering,

Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract : A kind of novel polyurethane (PUR)/pyrene derivative (P1) composites with nonlinear optical properties were prepared by the reaction of hydroxyl group ($-\text{OH}$) on P1 and isocyanate group ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$). The structures and properties of PUR/P1 composites were characterized by Fourier transform infrared spectrometer, ultraviolet-visible spectrometer, thermogravimetric analyzer and Z-scan test instrument. Under the excitation of 15 ps and 4 ns laser pulse width, the PUR/P1 composites exhibit reverse saturation absorption and excellent optical limiting properties, and the third-order nonlinear absorption coefficient of PUR/P1 composites increases with the increase of P1 content. When P1 mass fraction is 0.3%, the optical limiting threshold of PUR/P1 composite is the lowest under the excitation of 15 ps and 4 ns laser pulse width, which reach $0.11 \text{ J}/\text{cm}^2$ and $0.046 \text{ J}/\text{cm}^2$, respectively, which indicates that the PUR/P1 composite has the strong optical limiting property under the excitation of 4 ns laser pulse width. PUR/P1 composite has good optical transparency, which can be used as optical transparent material. PUR/P1 composite has good reverse saturation absorption and optical limiting properties, which has a certain application prospect in the field of laser protection.

Keywords : pyrene derivative ; polyurethane ; composite ; Z-scan ; reverse saturation absorption ; optical limiting

芘及其衍生物已被广泛应用于有机发光二极管^[1-4]、有机光伏电池^[5-8]、微环境传感器^[9]、激光染料^[10]和生物探针^[11]等许多科学领域。此外,芘可以作为构建 π 共轭扩展衍生物的基本单元^[12-13]。

π 共轭体系由连接的 π 键组成, π 电子在共轭体系中移动,这些结构对材料的光学非线性有显著的调制作用^[14-18]。芘衍生物具有丰富的 π 电子,使其在可见光区具有很高的光学透过率。因此,芘及

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1704256,21671178),中原科技创新领军人才项目(214200510017)

通信作者: 方少明,博士,教授,主要从事功能聚合物材料研究

收稿日期: 2021-05-10

引用格式: 高丽君,张保丁,李碧宇,等. 聚氨酯/芘衍生物复合材料合成及其非线性光学性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(7):8-13.

Gao Lijun, Zhang Baoding, Li Biyu, et al. Synthesis and nonlinear optical properties of polyurethane/pyrene derivative composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 8-13.

其衍生物在非线性光学(NLO)领域具有广阔的应用前景,如光限幅^[19]和全光开关^[20-21]。随着科学技术的发展,关于茚衍生物光学非线性的研究和报道已有很多。但将茚衍生物加入到聚氨酯(PUR)中,研究复合材料NLO的报道却很少。

有机NLO材料通常为 π 共轭体系末端带供体(D)和受体(A)电子基团的D- π -A(D)或D(A)- π -A- π -D(A)结构的分子^[22-24]。由于从D到A的分子内电荷转移,被调节的D和A基团的电子强度和 π 共轭体系的性质来诱导NLO响应^[25-26]。 π - π^* 跃迁和分子内电荷转移在NLO响应过程起着关键作用。笔者利用具有D- π -A- π -D结构的小分子发色团茚衍生物(P1)上的羟基和异氰酸基的反应,将P1连接到PUR体系中,制备出键合型PUR/P1复合材料。PUR改善了小分子发色团P1的热稳定性和可加工性,促进了它在NLO方面应用。利用皮秒和纳秒Z-扫描和光限幅技术,研究了PUR/P1复合材料在不同激光脉冲宽度下的三阶非线性吸收和光限幅性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

P1:分析纯,自制;

聚乙二醇:分析纯,PEG600,天津市科密欧化学试剂有限公司;

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业品,上海和氏璧化工有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTL):分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司;

甲基丙烯酸- β 羟乙酯(HEMA):化学纯,天津市化学试剂研究所;

偶氮二异丁腈(AIBN):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR II型,德国Bruker公司;

同步热分析仪:STA 449 F3 Jupiter[®]型,德国Netzsch公司;

紫外-可见光谱仪:Hitachi U-3900H型,日本Hitachi公司;

透光率/雾度测定仪:WGT-S型,上海精密科学仪器有限公司;

双4f相位成像(含Z-扫描)测量仪:WNLO-IDZ型,苏州微纳激光光子技术有限公司;

光限幅仪:NLO-IOL型,苏州微纳激光光子技术有限公司。

1.3 样品制备

将39 mg P1(结构如图1所示)、18 g 聚乙二醇和13.36 g IPDI加入到圆底烧瓶中,在25℃下搅拌10 min后,加入37 μ L DBTL继续搅拌30 min,然后加入7.8 g HEMA和0.115 g AIBN,接着反应30 min,然后用真空泵将混合液中的气泡除去。将得到的预聚物倒入模具中,放入烘箱中分别在30,40,50,60℃恒温1 h和70℃恒温24 h,使其交联固化。最后得到P1质量分数为0.1%的PUR/P1复合材料。通过调节P1的含量,可得到P1质量分数分别为0.2%,0.3%的PUR/P1复合材料。纯PUR的制备不需要加入P1。

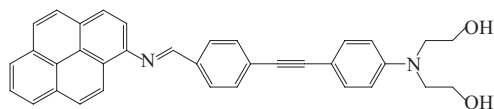


图1 P1的结构

1.4 性能测试与结构表征

FTIR测试:扫描范围为550~4000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数为32次。

热重(TG)测试:氮气气氛,氮气流速为60 mL/min,升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围为30~1000 $^{\circ}\text{C}$ 。

紫外-可见光谱测试:扫描区间为200~800 nm,扫描速率为300 nm/min。

透光率测试:按照GB/T 2410-2008测试,测量3次,最后取平均值。

Z-扫描和光限幅性能测试:入射光波长为532 nm,焦距为0.4 m,焦点光斑半径为 15×10^{-6} m,频率为10 Hz,激光脉冲宽度为15 ps和4 ns。测试样品在开孔条件下的非线性吸收,以及光限幅性能,即经过样品的透过率和输出能流随入射能流的变化。

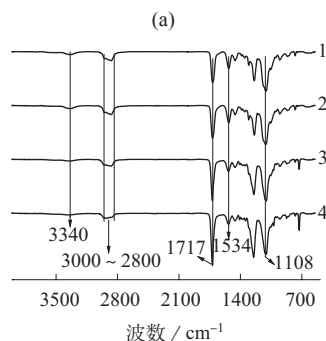
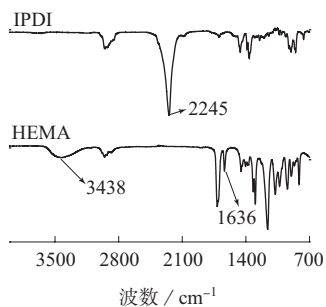
2 结果与讨论

2.1 PUR/P1复合材料的结构

(1) FTIR分析。

PUR/P1复合材料的FTIR如图2所示。从图2可知,在2800~3000 cm^{-1} 处的峰归因于饱和C-H的伸缩振动峰。 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 在2245 cm^{-1} 处的伸缩振动峰消失,说明IPDI完全反应,且在3221 cm^{-1} 附近没有出现-OH的伸缩振动峰,说明化合物P1已和IPDI发生反应,成功键合到了PUR

体系中。氨基基的 N—H 伸缩振动和面内弯曲振动的特征吸收峰出现在 3340 cm^{-1} 和 1534 cm^{-1} 附近, —NHCO— 在 1717 cm^{-1} 附近有羰基 (C=O) 的伸缩振动吸收峰, 在 1108 cm^{-1} 处有醚键 (C—O—C) 的伸缩振动吸收峰, 表明体系中形成了氨基基 (—NHCOOCH₂—)。此外, 在 $3438, 1636\text{ cm}^{-1}$ 附近没有发现 —OH 和 —C=C 双键的伸缩振动吸收峰, 说明 HEMA 在后期的反应中已完全交联固化。



P1 质量分数: 1—0%; 2—0.1%; 3—0.2%; 4—0.3% ;

(b)

a—反应物; b—PUR/P1 复合材料

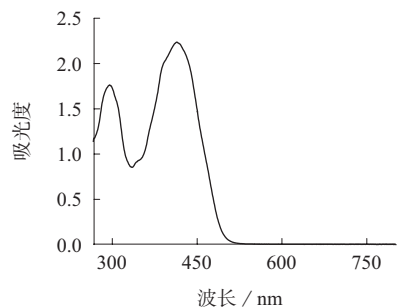
图2 反应物和 PUR/P1 复合材料 FTIR 谱图

(2) 紫外—可见光谱分析。

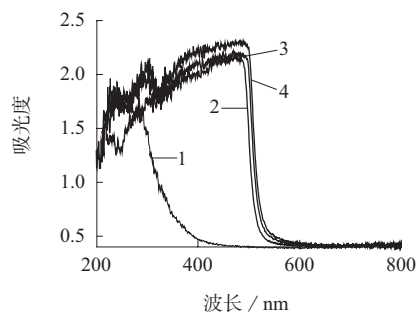
室温下测定的化合物 P1 在 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液 (物质的量浓度 10^{-5} mol/L) 中的紫外—可见吸收光谱如图 3a 所示。

由图 3a 可以看出, P1 的最大吸收峰为 414 nm , 该主要的吸收带对应分子中最高占有分子轨道和最低未占有分子轨道之间的跃迁, 它的宽吸收曲线表明分子内电荷转移的存在^[27]。此外, 化合物 P1 的紫外吸收光谱到 525 nm , 所以它在 525 nm 之后的可见光至近红外区域内可以作为良好的光学透明性材料。

由图 3b 可以看出, 纯 PUR 和 PUR/P1 复合材料的紫外吸收范围分别位于 $200\sim400\text{ nm}$ 和 $200\sim600\text{ nm}$ 。表明将化合物 P1 键合到纯 PUR 材料中, 使其紫外吸收光谱发生明显红移, 且吸收峰明显变宽。PUR/P1 复合材料在波长超过 600 nm 的可见



(a)



P1 质量分数: 1—0%; 2—0.1%; 3—0.2%; 4—0.3% ;

(b)

a—P1; b—PUR/P1 复合材料

图3 P1 和 PUR/P1 复合材料的紫外—可见吸收光谱图

光至近红外区域内具有良好的光学透明性。

2.2 PUR/P1 复合材料的透光性能

添加不同质量分数 P1 的 PUR/P1 复合材料的透光率如图 4 所示。

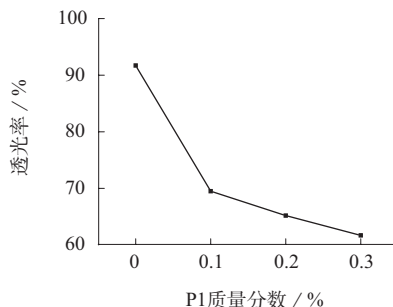


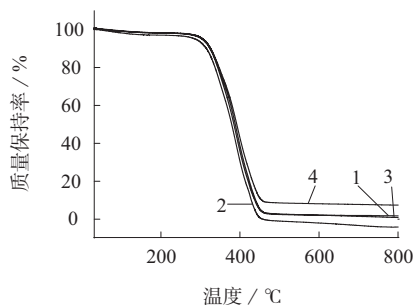
图4 添加不同质量分数 P1 的 PUR/P1 复合材料的透光率

从图 4 可知, 纯 PUR 材料的光学透光率最高。随着 P1 含量的增加, PUR/P1 复合材料的透光率逐渐降低, 但降低幅度越来越小。结合紫外—可见吸收光谱可知, PUR/P1 复合材料透光率的降低与其吸收带的红移有关。纯 PUR 材料无色透明, 而 PUR/P1 复合材料为黄色, 它们在自然光下都具有良好的光学透明性, 因此, 能够作为光学透明材料。

2.3 PUR/P1 复合材料的热稳定性能

添加不同质量分数 P1 的 PUR/P1 复合材料的 TG 曲线如图 5 所示。

从图 5 可看出, 添加 P1 质量分数分别为 0%,



P1 质量分数: 1—0%; 2—0.1%; 3—0.2%; 4—0.3%;

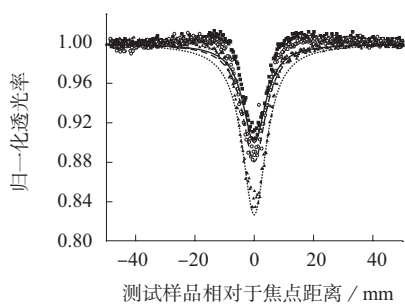
图5 PUR/P1 复合材料的 TG 曲线

0.1%, 0.2%, 0.3% 时, PUR/P1 复合材料的外延起始热分解温度分别为 331.8, 331.7, 343.2, 341.6 °C。由此可知, 化合物 P1 的加入对 PUR 材料的热稳定性并没有太大影响, 依然保持良好的热稳定性。因此, PUR/P1 复合材料既具有小分子发色团自身的光学非线性, 又有 PUR 材料良好的热稳定性。

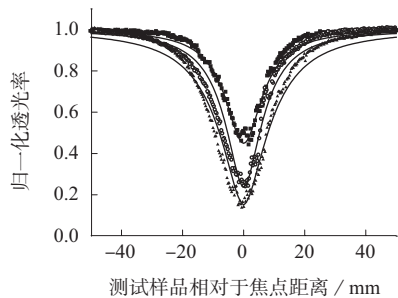
2.4 PUR/P1 复合材料的非线性光学性能

(1) 三阶非线性光学性能。

PUR/P1 复合材料在激光脉冲宽度为 15 ps 和 4 ns 开孔的 Z-扫描曲线如图 6 所示, 对开孔的 Z-扫描实验曲线进行数值拟合, 得到 PUR/P1 复合材料在激光脉冲宽度为 15 ps 和 4 ns 激发下的三阶非线性吸收系数见表 1。



(a)



(b)

P1 质量分数: ---或●—0.1; ---或●—0.2; ---或●—0.3

散点为实验数据, 线段为理论拟合线

激光脉冲宽度: a—15 ps; b—4 ns

图6 PUR/P1 复合材料在激光脉冲宽度为 15 ps 和 4 ps 激发下的开孔 Z-扫描曲线

表1 PUR/P1 复合材料在激光脉冲宽度为 15 ps 和

P1 质量分数 / %	4 ps 激发下的三阶非线性吸收系数 m/W	
	激光脉冲宽度	
	4 ns	15 ps
0.1	1.2×10^{-9}	3×10^{-12}
0.2	2.7×10^{-9}	3.7×10^{-12}
0.3	5.7×10^{-9}	6.1×10^{-12}

从图 6 可以看出, PUR/P1 复合材料表现出反饱和吸收性质, 而且随着 P1 含量的增加, 其反饱和和吸收性能逐渐增强。尤其在 4 ns 激光脉冲宽度下, P1 质量分数为 0.3% 的 PUR/P1 复合材料在焦点处的归一化透过率下降到 0.2 以下, 具有突出的反饱和吸收性能。

从表 1 能够发现, 随着 P1 含量的增加, PUR/P1 复合材料的三阶非线性吸收系数逐渐增大, 表明更大的三阶非线性吸收系数导致更强的反饱和和吸收。此外, 在 4 ns 激光脉冲宽度下, PUR/P1 复合材料的三阶非线性吸收系数 ($10^{-9} m/W$) 较小分子化合物 P1 的三阶非线性吸收系数 ($10^{-11} m/W$) 大两个数量级。由此表明, PUR/P1 复合材料的三阶光学非线性吸收性能相比于化合物 P1 显著增强。

(2) 光限幅性能。

由 Z-扫描实验可知, PUR/P1 复合材料在 4 ns 激光脉冲宽度的反饱和吸收最强, 能够作为光限幅材料, 应用到激光防护领域。为了进一步探究, PUR/P1 复合材料的光限幅性能, 在入射波长为 532 nm、激光脉冲宽度分别为 4 ns 和 15 ps 条件下, 对 PUR/P1 复合材料进行了光限幅性能测试, 光限幅性能曲线如图 7 和图 8 所示, 测得的光限幅阈值见表 2。

从图 7 和图 8 可以看出, PUR/P1 复合材料的透过率随着入射能流的增加不断减小, 而输出能流随着入射能流的增加, 其逐渐趋于不变。这些现象都表明, 入射激光能量越大, PUR/P1 复合材料对光的吸收越强, 表现出有效的光限幅效应。从图 7 发现, 当入射能流达到 $0.07 J/cm^2$ 左右时, P1 质量分数为 0.3% 的 PUR/P1 复合材料的输出能流不再增加; 从图 8 发现, 当入射能流达到 $0.1 J/cm^2$ 后, P1 质量分数为 0.2% 和 0.3% 的 PUR/P1 复合材料的输出能流不再增加。因此, PUR/P1 复合材料具有优异的光限幅性能。

从表 2 可以发现, P1 的含量越高, PUR/P1 复合材料的光限幅阈值越低, 而且 PUR/P1 复合材料在 4 ns 激光脉冲宽度下具有较低的光限幅阈值。

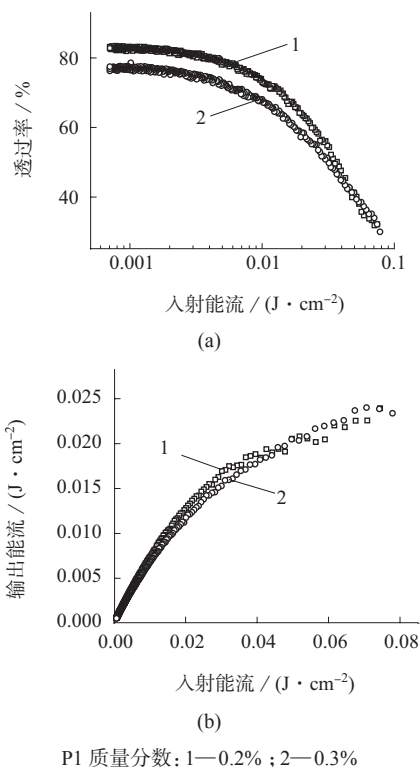


图7 在入射波长 532 nm、激光脉冲宽度 4 ns 激发下 PUR/P1 复合材料的光限幅性能曲线

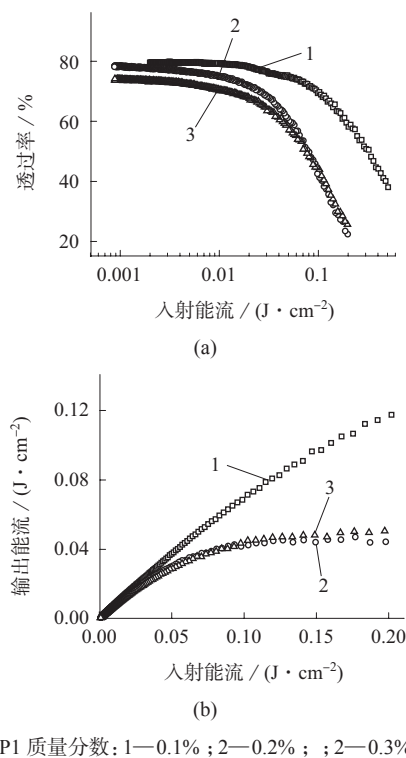


图8 在入射波长 532 nm、激光脉冲宽度 15 ps 激发下 PUR/P1 复合材料的光限幅性能曲线

当 P1 质量分数为 0.3% 时, PUR/P1 复合材料的光限幅阈值达到 0.046 J/cm^2 , 结合 Z-扫描实验结果

表2 在入射波长 532 nm、激光脉冲宽度 15 ps 和 4 ns 条件下

P1 质量分数 / %	PUR/P1 复合材料的光限幅阈值 J/cm^2	
	激光脉冲宽度	
	4 ns	15 ps
0.1		0.48
0.2	0.053	0.13
0.3	0.046	0.11

可以看出,更强的反饱和吸收导致更低的光限幅阈值^[28],因此, PUR/P1 复合材料在 4 ns 激光脉冲宽度下具有较强的光限幅性能。

3 结论

(1) PUR/P1 复合材料在波长超过 600 nm 的可见光至近红外区域内具有良好的光学透明性,同时又有良好的热稳定性和可加工性,能够作为光学透明材料。

(2) 在 15 ps 和 4 ns 激光脉冲宽度激发下, PUR/P1 复合材料表现出反饱和吸收性能。在 4 ns 激光脉冲宽度激发下,随着 P1 含量的增加, PUR/P1 复合材料的反饱和吸收性能增大。当 P1 质量分数为 0.3% 时, PUR/P1 复合材料在 15 ps 和 4 ns 激光脉冲宽度激发下的光限幅阈值最低,分别达到了 0.11 J/cm^2 和 0.046 J/cm^2 ,表明 PUR/P1 复合材料在纳秒激发下具有较强光限幅性能,能够作为光限幅材料应用到激光防护领域。

参考文献

- [1] Salunke J, Singh A, He Dongxu, et al. Fluorination of pyrene-based organic semiconductors enhances the performance of light emitting diodes and halide perovskite solar cells[J]. Organic Electronics, 2020, 77.doi:10.1016/j.orgel.2019.105524.
- [2] Niu Yahui, Wang Rong, Pu Liang, et al. Pyrene meets 2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazole: Creation of highly efficient solid-state monomeric emitter for organic light-emitting diode[J]. Dyes and Pigments, 2019, 170.doi:10.1016/j.dyepig.2019.107594.
- [3] Liu Hui, Kang Liangliang, Li Jinyu, et al. Highly efficient deep-blue organic light-emitting diodes based on pyreno[4,5-*d*] imidazole-anthracene structural isomers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(33):10 273–10 280.
- [4] Najare M S, Patil M K, Nadaf A A, et al. Synthesis, characterization and photophysical properties of a new class of pyrene substituted 1,3,4-oxadiazole derivatives[J]. Optical Materials, 2019, 88:256–265.
- [5] Tepliakov M, Yakushenko I K, Romadina E I, et al. Strength of attraction: Pyrene-based hole-transport materials with effective $\pi-\pi$ stacking for dopant-free perovskite solar cells[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, 5(1):283–288.
- [6] Kumar C V, Cabau L, Koukaras E N, et al. Solution processed organic solar cells based on A-D-D'-D-A small molecule with

- benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene donor (D') unit, cyclopentadithiophene donor (D) and ethylrhodanine acceptor unit having 6% light to energy conversion efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(9):4 892–4 902.
- [7] Li Xiangchun, Wang Chunyu, Lai Wenyong, et al. Triazatruxene-based materials for organic electronics and optoelectronics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(45):10 574–10 587.
- [8] Gong Yanbin, Zhan Xuejun, Li Qianqian, et al. Progress of pyrene-based organic semiconductor in organic field effect transistors[J]. *Science China Chemistry*, 2016, 59(12):1 623–1 631.
- [9] Mondal T, Roy S, Mondal I, et al. Deeper insight into the multifaceted photodynamics of a potential organic functional material emphasizing aggregation induced emission enhancement (AIEE) properties[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2021, 406.doi:10.1016/j.jphotochem.2020.112998.
- [10] Jana D, Jana S. Donor-pyrene-acceptor distance-dependent intramolecular charge-transfer process:A state-specific solvation preferred to the linear-response approach[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(17):9 944–9 956.
- [11] Mahia A, Conde-Gimenez M, Salillas S, et al. A pyrene-inhibitor fluorescent probe with large Stokes shift for the staining of A β ₁₋₄₂, α -synuclein, and amylin amyloid fibrils as well as amyloid-containing *Staphylococcus aureus* biofilms[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(1):251–265.
- [12] Li Junbo, Chen Shao, Wang Zilong, et al. Pyrene-fused acenes and azaacenes:synthesis and applications[J]. *Chemical Record*, 2016, 16(3):1 518–1 530.
- [13] Wu Xingzhi, Xiao Jinchong, Sun Ru, et al. Pyrene derivatives as broadband nonlinear optical material:Magnitude and mechanism of transient refraction[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 143:165–172.
- [14] Wang Xiangke, Wang Dong, Gao Hong, et al. Third-order nonlinear optical properties of a novel series of D- π -A pyrene-aldehyde derivatives[J]. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 2016, 25(2).doi:10.1142/S0218863516500144.
- [15] Zawadzka A, Karakas A, Plóciennik P, et al. Optical and structural characterization of thin films containing metallophthalocyanine chlorides[J]. *Dyes and Pigments*, 2015, 112:116–126.
- [16] Ricci F, Carloti B, Keller B, et al. Enhancement of two-photon absorption parallels intramolecular charge-transfer efficiency in quadrupolar versus dipolar cationic chromophores[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(7):3 987–4 001.
- [17] Jia Jianhong, Li Yizhu, Gao Jianrong. A series of novel ferrocenyl derivatives:Schiff bases-like push-pull systems with large third-order optical responses[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 137:342–351.
- [18] Kulyk B, Taboukhat S, Akdas-Kilig H, et al. Nonlinear refraction and absorption activity of dimethylaminostyryl substituted BO-DIPY dyes[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(88):84 854–84 859.
- [19] Zhan Xuejun, Zhang Ji, Tang Sheng, et al. Pyrene fused perylene diimides:Synthesis, characterization and applications in organic field-effect transistors and optical limiting with high performance[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(33):7 156–7 159.
- [20] Ballestas-Barrientos A R, Woodward A W, Moreshead W V, et al. Synthesis and linear and nonlinear photophysical characterization of two symmetrical pyrene-terminated squaraine derivatives[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(14):7 829–7 838.
- [21] Saima B, Khan N, Al-Faiyz Y S S, et al. Photo-tunable linear and nonlinear optical response of cyclophanediene-dihydropyrene photoswitches[J]. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 2019, 88:261–272.
- [22] Elhorri A M. Theoretical study of new push-pull molecules based on transition metals for NLO applications and determination of ICT mechanisms by DFT calculations[J]. *Journal of Theoretical & Computational Chemistry*, 2020, 19(7).doi:10.1142/S0219633620500261.
- [23] Wei Jia, Li Yuanzuo, Song Peng, et al. Enhancement of one-and two-photon absorption and visualization of intramolecular charge transfer of pyrenyl-contained derivatives[J]. *Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 245.doi:10.1016/j.saa.2020.118897.
- [24] Maidur S R, Patil P S, Rao S V, et al. Experimental and computational studies on second-and third-order nonlinear optical properties of a novel D- π -A type chalcone derivative:3-(4-methoxyphenyl)-1-(4-nitrophenyl) prop-2-en-1-one[J]. *Optics and Laser Technology*, 2017, 97:219–228.
- [25] Komori N, Jakkampudi S, Motoishi R, et al. Design and synthesis of a new chromophore, 2-(4-nitrophenyl) benzofuran, for two-photon uncaging using near-IR light[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(2):331–334.
- [26] Ricci F, Carloti B, Keller B, et al. Enhancement of two-photon absorption parallels intramolecular charge-transfer efficiency in quadrupolar versus dipolar cationic chromophores[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(7):3 987–4 001.
- [27] Wu Xingzhi, Xiao Jinchong, Sun Ru, et al. Pyrene derivatives as broadband nonlinear optical material:magnitude and mechanism of transient refraction[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 143:165–172.
- [28] Jia Jidong, Wu Xingzhi, Fang Yu, et al. Ultrafast broad-band optical limiting in simple hydrazone derivatives with a π -conjugated system:Effect of two-photon induced singlet-state absorption[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(28):16 234–16 241.