

文章编号 :0253-2239(2002)04-0393-06

萘酞菁化合物 LB 膜的二阶非线性光学特性研究*

王文军¹⁾²⁾ 李淑红¹⁾²⁾ 陆兴泽²⁾ 王恭明²⁾ 王文澄²⁾ 陈鹏磊³⁾ 刘深厚³⁾

(1),聊城师范学院物理系,聊城 252059
(2),复旦大学物理系三束改性国家重点实验室,上海 200433
(3),中国科学院感光化学研究所,北京 100101

摘要:研究了四种萘酞菁化合物 LB 膜的制备和二阶非线性光学特性,并对它们的二阶非线性产生机理进行了简单的讨论。不对称萘酞菁化合物的二阶非线性起源于电偶极子机制,对称萘酞菁化合物的二阶非线性起源于磁偶极子耦合机制。二阶非线性最大的三叔丁基氰基萘酞菁的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 为 3.7×10^{-8} esu,约为三叔丁基萘酞菁的 37 倍。

关键词:萘酞菁;LB 膜;二次谐波产生;物理机制

中图分类号:O484.4⁺1 文献标识码:A

1 引 言

自 20 世纪 60 年代未发现萘酞菁(NPC)以来,对萘酞菁类化合物的研究兴趣不断增加,这主要是由于萘酞菁类化合物比酞菁类化合物有更大的共轭体系,共轭 π 电子更丰富,因此它们在许多方面的性能比相应的酞菁化合物都优越。例如,萘酞菁类化合物的导电能力可达 $10^{-5} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$,比普通的酞菁化合物至少高一个数量级,萘酞菁的最长吸收峰达 750 nm 以上,与半导体激光器的发射波长相当匹配^[1,2];萘酞菁化合物巨大的共轭 π 电子体系易被极化,有利于产生非线性光学效应。利用 LB 膜技术能够制备纳米尺度上精确可控的、有序排列的、非中心对称结构的超薄膜,实现大的宏观二阶非线性极化系数^[3,4]。

尽管对萘酞菁已有较多研究,但主要集中于对萘酞菁的合成、光存贮特性、气敏特性、激发态的动力学特性以及它的三阶非线性光学特性的研究等。

本文报道了四种萘酞菁化合物(包括对称和不对称萘酞菁)LB 膜的制备及其二次谐波产生,并对它们的二阶非线性产生机理进行了简单讨论。

2 实 验

实验所用的四种萘酞菁化合物是由中国科学院

感光化学研究所合成的,分别为三叔丁基萘酞菁(NPC1)、三叔丁基氰基萘酞菁(NPC2)、四叔丁基萘酞菁(NPC3)、四叔丁基萘酞菁锌(NPC4)。四种材料的通用化学结构示意图如图 1 所示。NPC1 和 NPC2 为不对称取代的萘酞菁化合物,它们的中心均为氢原子,它们有三个取代基 R_2, R_3, R_4 均为叔丁基 t-Bu,而另外的一个取代基 R_1 是不同的,NPC1 的 R_1 取代基就是一个氢原子,NPC2 的 R_1 是一个强吸电子基团的氰基。NPC3 与 NPC4 为对称取代的萘酞菁化合物,它们的四个取代基均为叔丁基 t-Bu,而中心原子不同,NPC3 的中心原子 M 为两个氢原子,NPC4 的中心原子 M 为金属原子锌(Zn)。

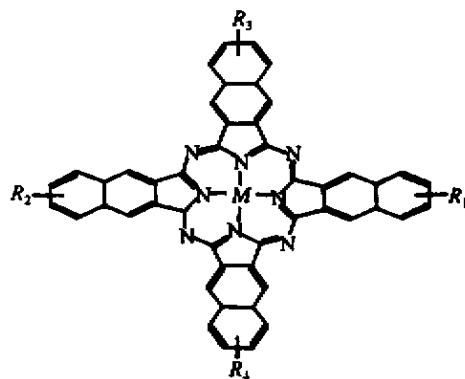


Fig.1 Chemical structure of naphthalocyanine molecules for NPC1 ~ NPC4. (1) NPC1 : $M = \text{H}$, $R_1 = \text{H}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{t-Bu}$ (2) NPC2 : $M = \text{H}$, $R_1 = \text{CN}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{t-Bu}$ (3) NPC3 : $M = \text{H}$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{t-Bu}$ (4) NPC4 : $M = \text{Zn}$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{t-Bu}$

* 国家自然科学基金重点基金(19834030)和国家自然科学基金面上基金(69978004)资助课题。

E-mail : gmwang@fudan.edu.cn

收稿日期 2001-04-17 ; 收到修改稿日期 2001-05-30

为了制备 LB 多层膜,以氯仿为溶剂将萘酞菁衍生物配制成浓度为 2×10^{-4} mol/L 的溶液铺展到亚相为超纯水的界面上,超纯水的电阻率为 18.2 MΩ/cm。LB 多层膜的制备是在德国 R&K 公司制造的 Langmuir 槽制膜系统上完成的。表面压对分子的面积(π -A)等温线可由 Wilhelmy 型的压力测量系统测量并自动记录。在 20 mN/m 恒定表面压下,采用水平附着的方法,将气-液界面的单层膜转移到经疏水处理的、维度为 11 mm × 35 mm 的玻璃基板上,转移比近似为 1。所制备的 LB 膜为 X 型。

测量二次谐波产生的实验装置可参见文献 [5]。一台锁模 Nd:YAG 激光器产生的脉宽为 35 ps、重复率为 10 Hz、脉冲能量为 2 mJ、波长为 1.064 μm 的基频光通过透红外滤光片照射到样品的表面上。透射光经过一块隔红玻璃 F₂ 及透 532 nm 的干涉滤光片,无样品时没有观测到信号,说明测量到的为样品的二次谐波信号,信号用光电倍增管探测后通过 Boxcar 平均积分器输入到计算机进行处理。

3 结果与讨论

3.1 不对称取代的萘酞菁的非线性特性

不对称萘酞菁化合物为三叔丁基萘酞菁(NPC1)和三叔丁基氰基萘酞菁(NPC2)。实验测得 NPC1 二次谐波产生(SHG)的信号非常弱,层数较小时几乎观察不到二次谐波,以至于 40 层的 NPC1 分子的 LB 膜也无法测量二次谐波 $I_{pp}(P_{in}/P_{out})$ 信号随入射角的变化关系。图 2 为 NPC2 分子 53 层 LB 膜的二次谐波强度 I_{pp} 随入射角的变化关系。图中可以看出,二次谐波的信号的最大值在入射角约为 60° 的地方。在后面的测量中,将保持 60° 的入射角不变,以得到较大的信噪比。

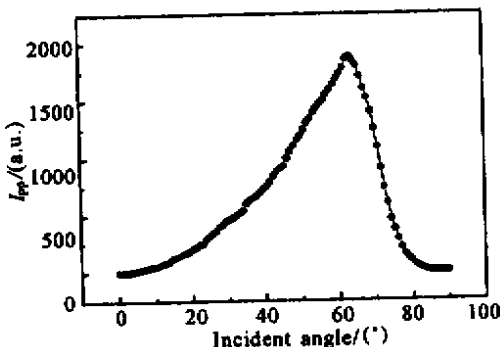


Fig. 2 Dependence of the SHG intensity from 53 layers LB film on the incident angle of the fundamental beam for NPC2

根据文献 [6],LB 膜二次谐波的强度可由下式表示

$$I_{2\omega} \propto \frac{\chi^{(2)} l I_{\omega}^2}{n_{\omega}^2 n_{2\omega}^2}, \quad (1)$$

其中 l 为膜的厚度, I_{ω} 为入射光的强度, n_{ω} 、 $n_{2\omega}$ 分别对应波长为 1.064 μm 和 532 nm 的基频光和倍频光 LB 膜材料的折射率, $\chi^{(2)}$ 为萘酞菁分子的二阶非线性极化率。由上式可知,若分子在 LB 多层膜中形成完美的有序排列结构,则多层 LB 膜透射二次谐波信号的强度应与膜厚的平方成正比,即二次谐波强度的平方根与 LB 膜层数成正比。二次谐波强度随膜厚的平方增长,成为多年来人们判断多层膜理想结构的标准之一。

图 3 为 NPC2 分子 LB 膜二次谐波强度的平方根与 LB 膜层数的关系。图中可以看出,二次谐波强度与 LB 膜的层数基本成线性关系,说明 NPC2 分子在 LB 膜的成膜过程中,随着膜层数的增加,分子能够保持较好的转移比和膜内分子的有序性直到 100 多层。同时也说明 NPC2 分子是一种较好的 LB 成膜材料。

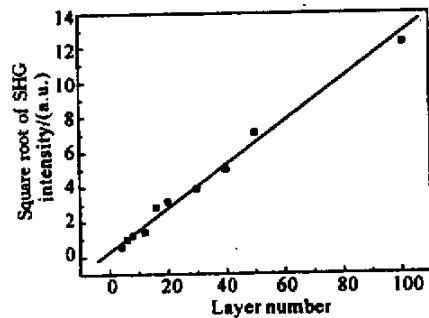


Fig. 3 Measured SHG intensity vs. layer number of LB films for NPC2

将测得的二次谐波信号与 z 切的石英晶体进行比较,利用(1)式可计算出萘酞菁分子 LB 膜宏观的二阶非线性极化率。也可导出对应的分子超极化率为^[7]

$$\beta = \frac{\chi^{(2)} l'}{f_{2\omega}(f_{\omega})^2 \sigma}, \quad (2)$$

其中 $f_{\omega}(n_{\omega}^2 + 2)^3$ 和 $f_{2\omega}(n_{2\omega}^2 + 2)^3$ 为局域场因子, σ 为单层膜分子的面密度, l' 为分子单层膜的厚度。石英的一些参数取自于文献 [8],由于萘酞菁与酞菁在结构上非常相似,其折射率取自于文献 [9,10] 的酞菁的值,相应的实验数据及结果如表 1 所示。由表 1 可看出, NPC2 二阶非线性光学极化率远大于 NPC1, NPC2 的超分子极化率约为 NPC1 的 37 倍。

这是由于它们的二阶非线性起源于不对称萘酞菁 LB 膜中宏观偶极矩的形成, NPC1 只有三个叔丁基, 破坏了分子原来的对称性, 形成不对称结构, 使分子内部形成一个偶极矩, 再利用 LB 膜技术, 使之形成宏观上的偶极矩的叠加, 从而产生宏观的二阶

非线性光学特性。NPC2 有一个强吸收电子性质的氰基, 使分子内的偶极矩增大, 因而具有较大的光学二阶非线性极化率。

由此可见, 不对称取代基推拉电子的直接影响分子的二阶非线性极化率的大小。

Table 1. Second-order nonlinear polarizability and hyperpolarizability of asymmetric naphthalocyanines

sample	thickness l /nm	l' /nm	n_{ω}	$n_{2\omega}$	σ/cm^{-2}	$\chi^{(2)}/\text{esu}$	β/esu
quartz	20.65×10^3		1.51	1.52		0.96×10^{-9}	
NPC1	68.0	1.7	1.9	1.50	9.52×10^{13}	8.0×10^{-10}	1.9×10^{-31}
NPC2	90.1	1.7	1.9	1.50	1.17×10^{14}	3.7×10^{-8}	7.2×10^{-30}

Shirota 和 Kajikawa 等人^[11]利用偶极子模型得出了具有 $C_{\infty v}$ 对称性的 LB 膜二次谐波强度随入射和出射光偏振角的变化关系, 如下式所示

$$I^{2\omega}(\alpha_p, \alpha_a) = K \cdot |P_x^{2\omega} \sin\alpha_a + P_y^{2\omega} \cos\theta \cos\alpha_a + P_z^{2\omega} \sin\theta \cos\alpha_a|^2, \quad (3)$$

其中

$$P_x^{2\omega}(\alpha_p) = (\chi_{xx} \sin 2\alpha_p \sin\theta) E^2, \quad (4)$$

$$P_y^{2\omega}(\alpha_p) = (\chi_{yy} \cos^2 \alpha_p \sin 2\theta) E^2, \quad (5)$$

$$P_z^{2\omega}(\alpha_p) = (\chi_{zz} \sin^2 \alpha_p + \chi_{yy} \cos^2 \alpha_p \cos^2 \theta + \chi_{zz} \cos^2 \alpha_p \sin^2 \theta) E^2, \quad (6)$$

K 为比例常数, θ 是基频光的入射角, α_p 和 α_a 分别为入射光和出射光的偏振方向与入射面之间的夹角。

图 4 为 NPC2 分子 53 层 LB 膜的 p 偏振的二次谐波强度随入射偏振角的变化关系。“■”为实验测得的数据点, 实线为理论拟合结果, 可以看到, 实验结果和理论拟合符合得较好。

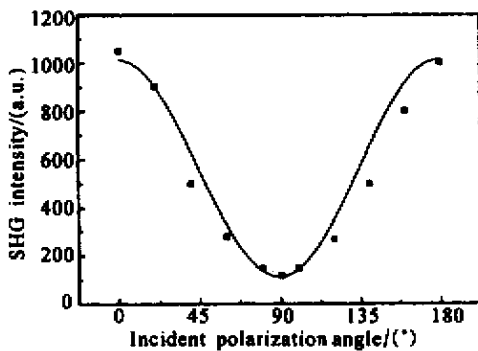


Fig.4 p-polarized SHG intensity vs. incident polarization angle for NPC2 LB film of 53 layers

Liu 等人^[12]对具有相似结构的三叔丁基酞菁的 LB 膜进行了二阶非线性光学效应的测量并得出它的超分子极化率 β 为 $(2 \sim 3) \times 10^{-8}$ esu。我们所选用的 NPC1 比它小, NPC2 比它大。这是因为尽管萘酞菁有较大的共轭 π 电子体系, 但由于第四个

取代基没有硝基那样的强吸电子基团, 因而其单分子的偶极矩较小, NPC1 的超分子极化率也就较小; NPC2 不仅具有萘酞菁的较大的共轭 π 电子体系, 而且具有一个强吸引电子的氰基取代基, 因而分子的偶极矩较大, 其二阶非线性光学效应也就大。

3.2 对称萘酞菁化合物的二阶非线性光学特性

从理论上讲, 对于非中心对称的分子二次谐波的产生总是允许的, 而中心对称的分子, 并不总是有二次谐波的信号产生。最早关心于中心对称介质的二次谐波产生理论是在 20 世纪 60 年代^[13-16], 但自从 20 世纪 90 年代初人们报道了三维中心对称的分子 C_{60} ^[17,18] 和二维中心对称的分子酞菁铜^[19] 的强的二次谐波信号产生, 又引起了新一轮关于中心对称分子的二次谐波产生起源的研究高潮^[20-25]。根据文献^[13], Adler 把产生二阶非线性的可能机制分成五类, 即电偶极子模型、电四极子模型、磁偶极子模型、电四极子耦合模型、磁偶极子耦合模型五类。

本文实验所用的对称取代的萘酞菁化合物为四叔丁基萘酞菁 (NPC3) 和四叔丁基萘酞菁锌 (NPC4)。实验测得 NPC3 和 NPC4 分子的 101 层 LB 膜的二次谐波强度 I_{pp} 随入射基频光入射角的变化关系如图 5 所示。图中可以看出, 两种化合物的二次谐波强度随入射角的变化规律基本相同, 二次谐波信号的最大值在入射角约为 55° 的地方。在后面的测量中, 将保持 55° 的入射角不变, 以得到较大的信噪比。

将测得的二次谐波信号与 z 切的石英晶体进行比较, 同样可计算出 NPC3 和 NPC4 分子 LB 膜宏观的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 及它们的分子超极化率 β , 如表 2 所示。

由表 2 可看出, NPC4 二阶非线性光学极化率大于 NPC3, NPC4 的分子超极化率约为 NPC3 的 2.3 倍。从结构上来看, NPC3 和 NPC4 之间的差别就是大萘环的中心原子不同, NPC3 是氢, 而 NPC4

是金属锌原子,可见,金属原子的加入对萘酞菁化合

物的二阶非线性有较大的影响。

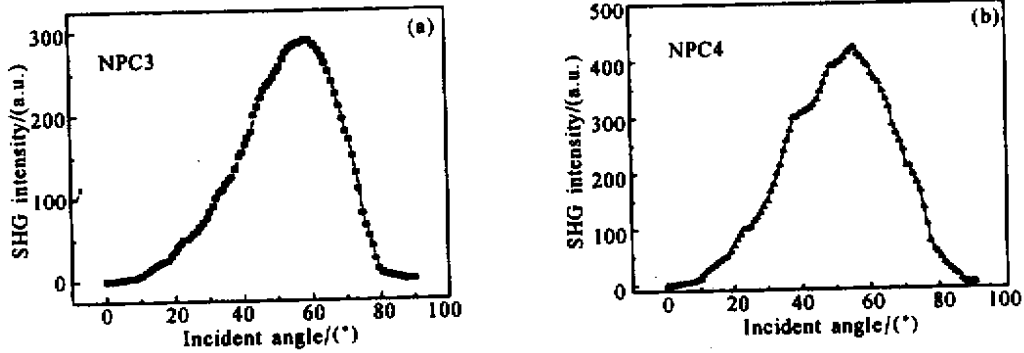


Fig.5 Dependence of the SHG intensity from 101 layers LB film on the incident angle of the fundamental beam for NPC3 (a) and NPC4 (b)

Table 2. Second-order nonlinear polarizability and hyperpolarizability of asymmetric naphthalocyanines

sample	thickness l/nm	l'/nm	n_{ω}	$n_{2\omega}$	σ/cm^{-2}	$\chi^{(2)}/\text{esu}$	β/esu
quartz	20.65×10^3		1.51	1.52		0.96×10^{-9}	
NPC3	171.7	1.7	1.9	1.50	1.03×10^{14}	1.5×10^{-9}	3.3×10^{-31}
NPC4	171.1	1.7	1.9	1.50	8.00×10^{13}	2.6×10^{-9}	7.5×10^{-31}

对称的萘酞菁化合物的二阶非线性特性的产生机制应该与对称的酞菁化合物的产生机理是相同的。而具有对称结构的酞菁铜,20世纪90年代初人们发现了它的二阶非线性特性并提出了几种产生的机制。Kumagai等人^[19]于1993年首先观察到蒸发酞菁铜薄膜的二次谐波产生。他们认为,酞菁铜的二次谐波产生是由于薄膜晶体结构的轻微变形,破坏了分子的结构对称性,从而产生偶极矩,而引起的二次谐波产生。Yamada和Hashi等人^[23]1995年又实时观察了酞菁铜的二次谐波产生随蒸发的薄膜厚度的变化关系。通过理论计算对电偶极子、电四极子和磁偶极子三种机制厚度的变化关系进行拟合后得出结论,酞菁铜薄膜的二次谐波起源于磁偶极子或电四极子机制,而不可能是电偶极子。在1995年,Yamada和Hoshi等人^[25]又发表了他们的进一步的研究结果,他们采用三层模型,推导出电偶极子、电四极子、磁偶极子、电四极子耦合和磁偶极子耦合五种机制的二次谐波的表达式,将二次谐波随厚度的变化关系与实验进行比较后,最后得出结论,酞菁铜薄膜的二次谐波产生主要起源于磁偶极子耦合机制。

测量的NPC3(a)和NPC4(b)的LB膜的p偏振的二次谐波强度随入射光偏振角的变化关系如图6所示。因为萘酞菁与酞菁结构相似,因此,我们认为对称萘酞菁LB膜的二阶非线性特性也是起源于磁偶极子耦合的机制。

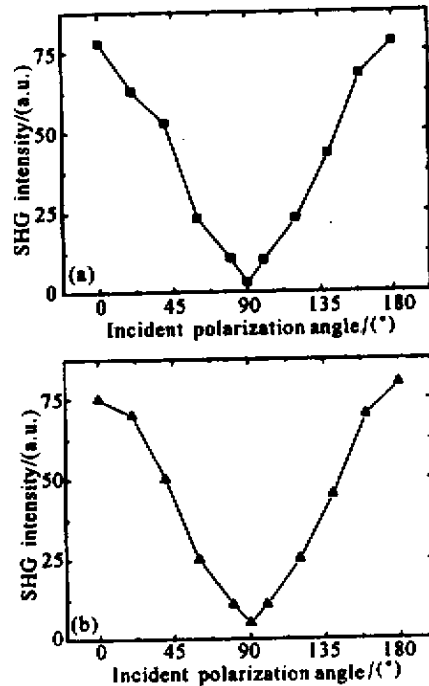


Fig.6 p-polarized SHG intensity vs. incident polarization angle for NPC3 (a) and NPC4 (b) LB film of 101 layers

结论 研究了四种萘酞菁化合物LB膜的制备,并通过二次谐波产生的方法研究了对称和不对称的萘酞菁化合物的二阶非线性光学特性及其产生机理。尽管不对称和对称的萘酞菁化合物均能产生二次谐波信号,但是由于它们结构不同,其二次谐波信号的强弱及它们的产生机制也不同。它们的二阶非线性

性极化率 $\chi^{(2)}$ (或超极化率 β) 的大小依次为: $\chi_{NPC2}^{(2)} > \chi_{NPC4}^{(2)} > \chi_{NPC3}^{(2)} > \chi_{NPC1}^{(2)}$ 二阶非线性最大的 NPC2 的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 为 3.7×10^{-8} esu (或超极化率 β 为 7.2×10^{-30} esu) 约为 NPC1 的 37 倍。不对称的萘酞菁化合物, 由于叔丁基与氢(或氟基)的推拉电子的能力不同, 形成了分子内的偶极矩, LB 膜使得分子有序排列, 因而 LB 膜宏观的偶极矩不为零, 它们的二阶非线性光学特性起源于电偶极子机制。对称萘酞菁化合物, 它们的四个取代基均为叔丁基, 分子为中心对称结构, 它们的二次谐波产生机制不同于不对称萘酞菁化合物, 为磁偶极子耦合机制, 并且中心原子对它们的二阶非线性特性具有较大的影响。

参 考 文 献

- [1] Kumar G A , Milsom P , Duignan J *et al.* . Spectral studies of naphthalocyanine (Nc) and rare earth phthalocyanine (PePc) molecules in an inorganic glassy borate matrix. *Phys. Chem. Glasses* , 200 , **41** (4) : 199 ~ 203
- [2] Kaplina M L , Lovinger A J , Reents Jr W D *et al.* . Udenstand preparation , spectral properties , and X-ray structural features of 2 β -naphthalocyanines. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 1984 , **112** (3 ~ 4) : 345 ~ 358
- [3] Roberts G . *Langmuir-Blodgett Films* . New York : Plenum Press , 1990 . 20 ~ 45
- [4] Chen Y , Zgss J . *Theory and Practice of Molecular Nonlinear Optics* (分子非线性光学的理论与实践) . Beijing : Chemical Industry Press , 1996 (in Chinese)
- [5] Han Kui , Lu Xingze , Zhou Guangpeng *et al.* . Azimuthal anisotropy and second harmonic generation super-quadratic enhancement in optical nonlinear LB films. *Acta Optica Sinica* (光学学报) , 1997 , **17** (5) : 533 ~ 538 (in Chinese)
- [6] Ashwell G J , Hargreaves R C , Baldwin C E *et al.* . Improved second-harmonic generation from Langmuir-Blodgett films of hemicyanine dyes. *Nature* , 1992 , **357** (6377) : 393 ~ 395
- [7] Lupo D , Prass W , Scheunemann U *et al.* . Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett monolayers of stilbazium salt and phenylhydrazone dyes. *J. Opt. Soc. Am. (B)* , 1988 , **5** (2) : 300 ~ 308
- [8] Jerphagnon J , Kurtz S K . Optical nonlinear susceptibilities : Accurate relative values for quartz , ammonium dihydrogen phosphate , and potassium dihydrogen phosphate. *Phys. Rev. (B)* , 1970 , **1** (4) : 1739 ~ 1744
- [9] Schechtman B H , Spicer W E . Near infrared to vacuum ultraviolet absorptiot spectra and udenstand optical constants of phthalocyanine and porphyrin films. *J. Mol. Spectrosc.* , 1970 , **33** (1) : 28 ~ 48
- [10] Hoshi H , Yamada T , Ishikawa K *et al.* . Second-harmonic generation in centrosymmetric molecular films : Analysis under anisotropic conditions. *Phys. Rev. (B)* , 1995 , **52** (16) : 12355 ~ 12365
- [11] Shirota K , Kajikawa K , Takezoe H *et al.* . Molecular orientation in mixed monolayers of hemicyanine and fatty acid at an air/water interface studied by second harmonic generation. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1990 , **29** (4) : 750 ~ 755
- [12] Liu Y , Xu Y , Zhu D *et al.* . Optical second-harmonic generation from the Langmuir-Blodgett films of asymmetrically substituted phthalocyanine. *J. Phys. Chem.* , 1995 , **99** (18) : 6957 ~ 6960
- [13] Adler E . Nonlinear optical frequency polarization in a dielectric. *Phys. Rev.* , 1964 , **134** (3A) : A728 ~ A733
- [14] Pershan P S . Nonlinear optical properties of solids : Energy considerations. *Phys. Rev.* , 1963 , **130** (3) : 919 ~ 929
- [15] Bloembergen N , Shen Y R . Optical nonlinearities of a plasma. *Phys. Rev.* , 1966 , **141** (1) : 298 ~ 305
- [16] Bloembergen N , Chang R K , Jha S S *et al.* . Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry. *Phys. Rev.* , 1968 , **174** (3) : 813 ~ 822
- [17] Hoshi H , Nakamura N , Maruyama Y *et al.* . Optical second- and third-harmonic generation in C₆₀ film. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1991 , **30** (8A) : L1397 ~ L1398
- [18] Wang X K , Zhang T G , Lin W P *et al.* . Large second-harmonic responsibility of C₆₀ thin films. *Appl. Phys. Lett.* , 1992 , **60** (7) : 810 ~ 812
- [19] Kumagai K , Mizutani G , Tsukioka H *et al.* . Second-harmonic generation in thin films of copper phthalocyanine. *Phys. Rev. (B)* , 1993 , **48** (19) : 14488 ~ 14495
- [20] Qin J S , You W M , Su Z B . Second-harmonic generation from the quadrupole response in C₆₀ films. *Phys. Rev. (B)* , 1993 , **48** (23) : 17562 ~ 17568
- [21] Wilk D , Johannsmann D , Stanners C *et al.* . Second-harmonic generation from C₆₀ thin films at 1.064 μ m. *Phys. Rev. (B)* , 1995 , **51** (15) : 10057 ~ 10067
- [22] Koopmans B , Janner A M , Jonkman H T *et al.* . Strong bulk magnetic dipole induced second-harmonic generation from the C₆₀. *Phys. Rev. Lett.* , 1993 , **71** (21) : 3569 ~ 3572
- [23] Yamada T , Hoshi H , Ishikawa K *et al.* . Origin of second-harmonic generation in vacuum-evaporated copper phthalocyanine film. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1995 , **34** (3A) : L299 ~ L302
- [24] Yamada T , Hoshi H , Manaka T *et al.* . Resonant enhancement of second-harmonic generation of electric quadrupole origin in phthalocyanine films. *Phys. Rev. (B)* , 1996 , **53** (20) : R13314 ~ R13317
- [25] Hoshi H , Yamada T , Ishikawa K *et al.* . Second-harmonic generation in centrosymmetric molecular films : Analysis under anisotropic conditions. *Phys. Rev. (B)* , 1995 , **52** (16) : 12355 ~ 12365

Second Order Nonlinear Optical Properties of Naphthalocyanine Derivatives in Langmuir-Blodgett Multilayers

Wang Wenjun¹⁾²⁾ Li Shuhong¹⁾²⁾ Lu Xingze²⁾ Wang Gongming²⁾ Wang Wencheng²⁾
Chen Penglei³⁾ Liu Shenhou³⁾

(1), Department of Physics, Liaocheng Techer's University, Liaocheng 252059
(2), State Key Joint Lab for Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433
(3), Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Science, Beijing 100101
(Received 17 April 2001 ; revised 30 May 2001)

Abstract : Deposition of Langmuir-Blodgett and second order nonlinear optical properties of four naphthalocyanine derivatives were investigated by using second harmonic generation (SHG) technique. The mechanisms of nonlinearity were discussed simply. For asymmetrical naphthalocyanine, the origin of SHG was the electric dipole mechanism. For symmetrical naphthalocyanine, the origin of SHG was the magnetic dipole coupling mechanism. The maximal second order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(2)}$ was about 3.7×10^{-8} esu for tri-tert-butyl-cyan naphthalocyanine, which was 37 times more than that of tri-tert-butyl naphthalocyanine.

Key words : naphthalocyanine ; Langmuir-Blodgett (LB) films ; second-harmonic generation ; physical mechanics