

文章编号: 0253-2239(2009)06-1714-05

# 稀土夹心双酞菁铽 LB 膜非线性光学特性

刘云龙<sup>1</sup> 王文军<sup>1\*</sup> 高学喜<sup>1</sup> 李 云<sup>1</sup> 李 慧<sup>1</sup> 王惠临<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059)  
<sup>2</sup> 山东建筑大学 理学院, 山东 济南 250101

**摘要** 利用  $\pi$ -A 等温曲线和二次谐波产生方法研究了稀土夹心双酞菁铽(TbPcPc<sup>\*</sup>)分子在 Langmuir 膜及 Langmuir Blodgett(LB)膜中分子的排列状态及其非线性光学特性,并对非线性产生机制进行了简单的讨论。实验结果表明,TbPcPc<sup>\*</sup>分子在亚相表面可形成稳定的 Langmuir 膜,且以 edge-on 构型面对面倾斜排列。其 X 型 LB 膜具有较好的二次谐波信号,二次谐波信号的最大值在基频光入射角为 55°的地方。其二阶非线性极化率  $\chi^{(2)}$  和分子超极化率  $\beta$  分别为  $1.64 \times 10^{-8}$  esu 和  $6.21 \times 10^{-30}$  esu。通过测量样品二次谐波信号的偏振特性,并与理论分析相比较,其二阶非线性起源于电四极子和电偶极子机制。

**关键词** 非线性光学;LB 膜;二次谐波产生;酞菁铽

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092906.1714

## Study on Nonlinear Optical Properties of Bisphthalocyaninato Terbium in Langmuir-Blodgett Films

Liu Yunlong<sup>1</sup> Wang Wenjun<sup>1</sup> Gao Xuexi<sup>1</sup> Li Yun<sup>1</sup> Li Hui<sup>1</sup> Wang Huilin<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Physical Science & Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China)  
<sup>2</sup> School of Science, Shandong Jianzhu University, Jinan, Shandong 250101, China

**Abstract** The arranging state and second-order nonlinear optical properties of sandwich terbium bisphthalocyanine (TbPcPc<sup>\*</sup>) molecule in Langmuir films and Langmuir-Blodgett (LB) films were investigated by using the surface pressure-area ( $\pi \sim A$ ) isotherm and second harmonic generation method. The mechanisms of nonlinearity were discussed. The experimental results indicate that the TbPcPc<sup>\*</sup> molecules form well-ordered stable monolayer films on interface of water/air, and the TbPcPc<sup>\*</sup> molecules take the face to face orientation for the macrocycles and edge-on configuration in Langmuir films. The dependence of second harmonic generation intensity on the incident angle of fundamental beam was measured. The second harmonic generation signal intensity is very strong and its maximum is obtained at the incident angle of 55°. The second order nonlinear optical susceptibility  $\chi^{(2)}$  is about  $1.64 \times 10^{-8}$  (esu) and the hyperpolarizability  $\beta$  is about  $6.21 \times 10^{-30}$  (esu). The origin of second harmonic generation is attributed to the electric quadrupole mechanism and the electric dipole mechanism for TbPcPc<sup>\*</sup> molecule.

**Key words** nonlinear optics; Langmuir-Blodgett (LB) films; second harmonic generation; terbium bisphthalocyanine

### 1 引 言

酞菁类化合物具有 18 个  $\pi$  电子共轭体系结构,其平面分子结构及其环间具有强烈的非共价键相互作用。作为功能材料,如果用 Langmuir Blodgett

(LB)膜技术将其制备成微观上分子排列高度有序,宏观上表现出光电各向异性的超薄膜,更能在各个技术领域的应用中体现出它们优良的物理化学性能,有利于其逐步实现其器件化<sup>[1,2]</sup>。自 Baker 等人

收稿日期: 2008-07-18; 收到修改稿日期: 2008-11-10

基金项目: 国家自然科学基金(10874063)、山东省自然科学基金(Y2007A34)、山东省教育厅科技发展计划(J07YI05)和聊城大学校基金资助项目。

作者简介: 刘云龙(1977—),男,讲师,硕士。主要从事有机功能材料薄膜的光学特性研究。

E-mail: liyunlong@lcu.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: phywwang@163.com

首次将酞菁化合物  $\text{Li}_2\text{Pc}$  引入到有序分子膜中研究以来<sup>[3]</sup>, 已经有多种取代、非取代的酞菁化合物组成了有序分子体系, 并运用多种手段对膜中分子的取向、分子间的组织形式及相互作用、膜的结构、光谱特性、光学非线性等进行了深入的研究<sup>[4,5]</sup>。酞菁类化合物具有较大的二阶或三阶非线性系数( $\chi^{(2)}$  或  $\chi^{(3)}$ ) 及较快的响应速度, 成为非线性光学领域所关注研究对象之一。国内外学者对酞菁类化合物光学非线性都投入了较大的人力和物力进行研究, 但主要集中在三阶非线性光学特性的研究上<sup>[6,7]</sup>, 对其二阶非线性光学特性研究较少。本文主要对三明治型酞菁铽 LB 膜的二阶非线性光学产生特性进行了研究。

## 2 实 验

实验所用材料是由山东大学化学化工学院提供的三明治型酞菁铽化合物  $\text{TbPcPc}^*$ , 其分子结构见文献<sup>[8]</sup>。以氯仿为溶剂(纯度为分析纯), 将  $\text{TbPcPc}^*$  配制成一定浓度的溶液用于吸收光谱的测定和 LB 膜的制备。

$\pi$ -A 等温曲线的测定和 LB 膜的制备在芬兰产 KSV-5000 双槽制膜系统上完成。取适量溶液, 用微量注射器均匀铺展到温度为  $20 \pm 0.5$  °C 的亚相表面, 等待 30 min 以使溶剂充分挥发, 以 5 mm/min 的速度压膜, 在亚相表面形成稳定的 Langmuir 膜, 并测得  $\text{TbPcPc}^*$  的  $\pi$ -A 等温曲线。在 20 mN/m 的恒定膜压下, 用水平提拉法将亚相表面的 Langmuir 膜转移到衬底上, 制备成 X 型 LB 膜。

样品二次谐波产生实验装置见参考文献<sup>[9]</sup>, 光源为美国 Continuum 公司生产的锁模 Nd:YAG 皮秒激光器, 激光器输出的基频光波长为 1064 nm, 能量 75 mJ, 脉冲宽度为 35 ps, 重复频率 10 Hz, LB 膜样品的二次谐波信号由光电倍增管探测, 通过 Boxcar 门积分器采集后输入到计算机中进行数据处理。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 $\pi$ -A 等温曲线

图 1 是  $\text{TbPcPc}^*$  分子在亚相表面形成稳定 Langmuir 膜时的  $\pi$ -A 等温曲线。曲线有较明显的气态区、液态区和固态区, 分子的表面压可高达 60 mN/m。表明在亚相表面能够形成稳定的单分子膜。在 20 mN/m 的表面压下,  $\text{TbPcPc}^*$  单分子

的平均占有面积大约为  $2.30 \text{ nm}^2$ 。根据分子空间填充模型<sup>[10]</sup>计算, 无取代基的稀土双酞菁  $\text{MPC}_2$  在平躺和竖直的情况下分子面积分别约为  $1.7 \text{ nm}^2$  和  $0.65 \text{ nm}^2$ <sup>[11]</sup>。而  $\text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_8$  分子的对角线距离约为  $3.5 \text{ nm}$ <sup>[12]</sup>。X 射线衍射测定稀土夹心双酞菁分子的厚度为  $0.854 \text{ nm}$ <sup>[13]</sup>, 则可以计算出  $\text{M}[\text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_8]_2$  分子平躺和竖直时的分子面积大约分别为  $6.13 \text{ nm}^2$  和  $2.11 \text{ nm}^2$ 。由此可知  $\text{TbPcPc}^*$  分子在亚相表面形成稳定的 Langmuir 膜时是以 edge-on 构型面对面倾斜排列的, 取代基- $\text{OC}_8\text{H}_{17}$  在亚相表面占有一定的面积。

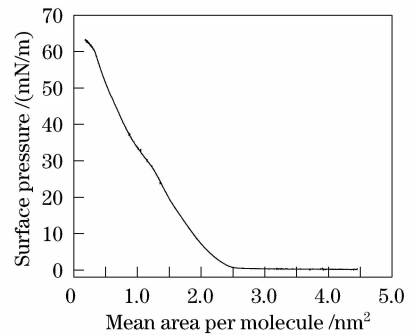


图 1  $\text{TbPcPc}^*$  分子的  $\pi$ -A 等温曲线  
Fig. 1  $\pi$ -A isotherm curve of  $\text{TbPcPc}^*$

### 3.2 二次谐波产生特性

酞菁类化合物具有大的  $\pi$  电子共轭体系, 容易导致具有较大的二阶非线性系数。对于双酞菁  $\text{TbPcPc}^*$  分子 LB 膜, 我们在实验中也测量到了较大的二次谐波信号产生。图 2 为 60 层  $\text{TbPcPc}^*$  X 型 LB 膜二次谐波产生强度随基频光入射角变化的关系。二次谐波信号强度最大值出现在入射角大约为  $55^\circ$  的地方, 对于  $\text{TbPcPc}^*$  分子 LB 膜, 在后面的测量中, 保持  $55^\circ$  的入射角不变, 以得到最大的信噪比。

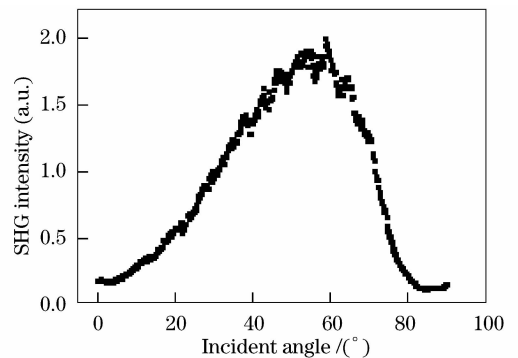


图 2 60 层  $\text{TbPcPc}^*$  LB 膜 SHG 强度随入射角的变化  
Fig. 2 Dependence of the SHG intensity from 60 layers LB film on the incident angle of the fundamental beam for the  $\text{TbPcPc}^*$

LB膜二次谐波的强度可以由下式来表示<sup>[14]</sup>:

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

得到

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

式中  $l$  为 LB 膜的厚度,  $I_{\omega}$  为入射光的强度,  $n_{\omega}$  为 LB 膜材料在 1064 nm 的基频光下的折射率,  $n_{2\omega}$  为 LB 膜材料在 532 nm 的倍频光下的折射率,  $\chi^{(2)}$  是样品材料的二阶非线性极化率。

利用(1)式,将测量得到的二次谐波信号与 Z 切型的石英晶体进行比较,就可以计算出样品材料二阶非线性极化率  $\chi^{(2)}$  的值。同样也可以推导出样品材料对应的分子超极化率<sup>[15]</sup>:

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

式中  $f_{\omega} = \frac{n_{\omega}^2 + 2}{3}$ ,  $f_{2\omega} = \frac{n_{2\omega}^2 + 2}{3}$  为局域场因子,  $\sigma$  为单层 LB 膜的分子面密度,  $l'$  为分子单层 LB 膜的厚度。

根据文献[16]报道,Z 切型的石英晶体的相关参数为  $l = 20.65 \times 10^3 \text{ nm}$ ,  $n_{\omega} = 1.51$ ,  $n_{2\omega} = 1.52$ ,  $\chi^{(2)} = 0.96 \times 10^{-9} \text{ esu}$  ( $1 \text{ esu} = 3.3356 \times 10^{-10} \text{ C}$ )。TbPcPc\* 分子的折射率近似取文献[17]中酞菁的折射率  $n_{\omega} = 1.9$ ,  $n_{2\omega} = 1.5$ 。TbPcPc\* 分子 LB 膜的单层厚度为 0.854 nm,60 层的总厚度为 51.24 nm。通过相同条件下测量到的石英标准样品的二次谐波信号强度,则可以计算出 TbPcPc\* 分子 LB 膜的二阶非线性极化率:

$$\chi^{(2)} = \frac{l_{(Q)} \cdot n_{\omega(LB)}}{l_{(LB)} \cdot n_{\omega(Q)}} \sqrt{\frac{I_{2\omega(LB)} \cdot n_{2\omega(LB)}}{I_{2\omega(Q)} \cdot n_{2\omega(Q)}}} \times \chi^{(2)}_{(Q)} = 1.64 \times 10^{-8} \text{ esu},$$

对于 TbPcPc\* 分子,可以算出

$$f_{\omega} = \frac{n_{\omega}^2 + 2}{3} = 1.87, f_{2\omega} = \frac{n_{2\omega}^2 + 2}{3} = 1.417,$$

$$\sigma = \frac{1}{2.3 \times 10^{-14}} = 0.455 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}.$$

所以 TbPcPc\* 分子的超分子极化率为

$$\beta = \frac{\chi^{(2)} l'}{f_{2\omega} (f_{\omega})^2 \sigma} = \frac{1.82 \times 10^{-8} \times 8.54 \times 10^{-8}}{1.417 \times 1.87^2 \times 0.465 \times 10^{14}} = 6.74 \times 10^{-30} \text{ esu}.$$

### 3.3 二阶非线性产生机制

非中心对称分子的二次谐波的产生总是允许的,其产生机制一般为电偶极子模型。但对于中心对称的分子,并不总是有二次谐波的信号产生。分子二阶非线性光学特性产生机制可以分为电偶极子、电四极子、电四极子耦合、磁偶极子和磁偶极子耦合五种<sup>[18]</sup>。Yamada 和 Hoshi 等人<sup>[19]</sup>实时观察了具有二维对称结构酞菁铜二次谐波产生随蒸发薄膜厚度的变化关系,并与酞菁铜二次谐波产生随厚度的变化关系与实验进行比较,确定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。Qin 等<sup>[20]</sup>人对具有三维对称结构的 C<sub>60</sub> 薄膜二次谐波的产生进行了研究,认为其起源于电四极子机制,并且采用三层模型对透射的二次谐波产生进行了推导,如图 3 所示。其透射 P-偏振的二次谐波产生电场强度表达式:

$$E_4^p = \frac{1}{1 + r_{12}^p(2\omega)r_{23}^p(2\omega)e^{2i\varphi}} \left[ \frac{\cos \theta_3 B_{(z=d)y}/\mu_2(2\omega) + \sqrt{\epsilon_2(2\omega)/\mu_2(2\omega)} E_{(z=d)x}}{\sqrt{\epsilon_3(2\omega)/\mu_3(2\omega)} \cos \theta_3 + \sqrt{\epsilon_2(2\omega)/\mu_2(2\omega)} \cos \theta_4} - \right. \\ \left. t_{23}^p(2\omega) e^{i\varphi} \frac{\cos \theta_1 B_{(z=0)y}/\mu_2(2\omega) + \sqrt{\epsilon_1(2\omega)/\mu_1(2\omega)} E_{(z=0)x}}{\sqrt{\epsilon_1(2\omega)/\mu_1(2\omega)} \cos \theta_3 + \sqrt{\epsilon_2(2\omega)/\mu_2(2\omega)} \cos \theta_1} - \right. \\ \left. r_{12}^p(2\omega) e^{2i\varphi} \frac{\cos \theta_3 B_{(z=d)y}/\mu_2(2\omega) - \sqrt{\epsilon_2(2\omega)/\mu_2(2\omega)} E_{(z=d)x}}{\sqrt{\epsilon_3(2\omega)/\mu_3(2\omega)} \cos \theta_3 + \sqrt{\epsilon_2(2\omega)/\mu_2(2\omega)} \cos \theta_4} \right], \quad (3)$$

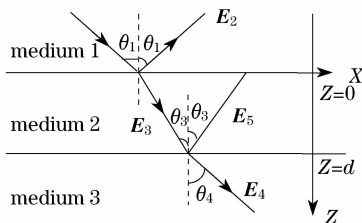


图 3 二次谐波在三层模型中的传播示意图

Fig. 3 SHG propagation geometry in three-layer structure

式中  $r_{12}^p$ ,  $r_{23}^p$ ,  $t_{23}^p$  为非涅耳透射系数和反射系数,  $E_{(z=0)}$ ,  $E_{(z=d)}$ ,  $B_{(z=0)}$ ,  $B_{(z=d)}$  是由电四极子产生的电场和磁场在上下两个界面上的振幅。

若入射基频光的偏振角用  $\alpha$  表示,则入射光可表示为  $E_1^p = |E_1| \cos \alpha$  和  $E_1^s = |E_1| \sin \alpha$ ,所以由(3)式可化简得到 P 偏振的透射 SHG 随入射光偏振角的变化关系:

$$E_4^p = D_1(\theta_1) \cos^2 \alpha + D_2(\theta_1) \sin^2 \alpha + D_3(\theta_1) \cos \alpha \sin \alpha \quad (4)$$

图 4 是 TbPcPc\* 分子 60 层 X 型 LB 膜二次谐波强度  $I_{pp}$  随基频光入射角的变化关系以及 P 偏振光二次谐波强度随入射基频光偏振角的变化关系, 图中■是实验测量的数据点, 实线是根据电四极子产生机制理论拟合的曲线。由图可知, TbPcPc\* 分子 LB 膜二次谐波特性的实验值和理论值基本符合。由此可推出 TbPcPc\* 分子产生的二阶非线性主要是起源于电四极子机制。Wang 等<sup>[21]</sup>人曾对具有相似三维对称结构的双酞菁化合物薄膜的二次谐波产生进行了研究, 认为其产生于电四极子机制。但是图中理论值和实验值并不是完全的重合。图 4

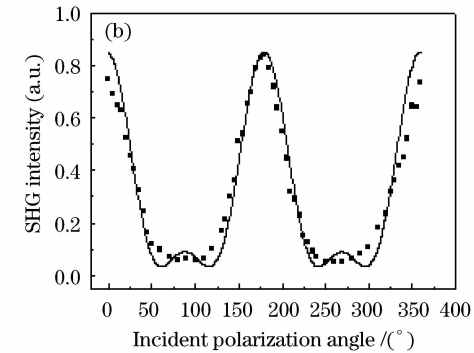
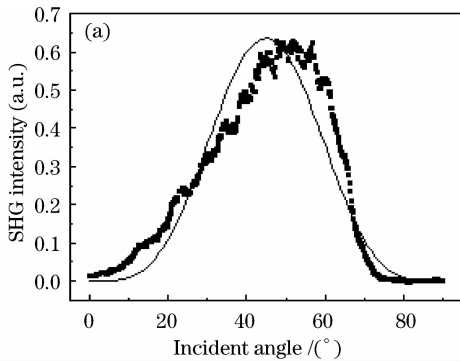


图 4 TbPcPc\* 分子 60 层 X 型 LB 膜 SHG 强度 ( $I_{pp}$ ) 随入射角 (a), p 偏振的 SHG 强度随入射光偏振角 (b) 的变化关系

Fig. 4 Dependence of the p-in/p-out SHG intensity on incident angle of fundamental beam for TbPcPc\* (a), p-polarized SHG intensity (b) on incident polarization angle from a 60-layer LB films of TbPcPc\*

## 4 结 论

利用 LB 膜技术将三明治型酞菁铽分子制备成 60 层 LB 膜, 研究了三明治型酞菁铽分子在 Langmuir 膜中的存在状态及其二阶非线性光学特性。实验发现, TbPcPc\* 分子在亚相表面可以形成稳定的 Langmuir 膜, 且 TbPcPc\* 分子在 Langmuir 膜中的平均占有面积为  $2.3 \text{ nm}^2$ , 以 edge-on 方式面对面的排列。二次谐波产生实验表明双酞菁铽的 X 型 LB 膜具有较好的二阶非线性光学特性, 分子具有较大的二阶非线性超极化率。根据偏振二次谐波产生的理论与实验值相比较, 结合前人得出的结论, 认为其二阶非线性起源于电四极子机制与电偶极子机制。

## 参 考 文 献

- Dennis K. P. Ng, Jianzhuang Jiang. Sandwich-type heteroleptic phthalocyaninato and porphyrinato metal complexes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 1997, **26**: 433~442
- Matsuda M., Naito T., Inabe T. *et al.*. Phthalocyanine molecular conductors with paramagnetic iron(III) [J]. *Synthetic*

(a)中二次谐波强度  $I_{pp}$  随基频光入射角变化的最大值理论上出现在  $45^\circ$  位置附近, 而实验的最大值出现在  $55^\circ$  位置附近。图 4 (b) 中入射光偏振角为  $90^\circ$  和  $270^\circ$  的位置理论值和实验值也有稍微的差别。这是由于分子中只是一个酞菁环上引入了 8 个  $\text{OC}_8\text{H}_{17}$  取代基, 使得分子在上下两个酞菁面并不是完全对称的, 分子的对称性有所降低, 从而使得二次谐波的产生机制有电偶极子的贡献。所以 TbPcPc\* 分子 LB 膜二阶非线性起源于电四极子机制和电偶极子机制, 但起主要作用的是电四极子机制。

*Metals*, 1999, **102**(1-3): 1774~1775

- Baker S., Petty M. C., Roberts G. G. *et al.*. The preparation and properties of stable metal-free phthalocyanine Langmuir-Blodgett films [J]. *Thin Solid Films*, 1983, **99**: 53~59
- Ji Z., Xiang Y., Ueda Yasukiyo. Controlling the orientation of phthalocyanine molecules by heat treatment in magnetic field [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, **49**(2): 180~182
- Zdravkovski Dean, Milletti M. C.. A comparison of structural and electronic characteristics among subphthalocyanine and phthalocyanine complexes [J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005, **717**(1-3): 85~89
- Gu Yuzong, Gan Fuxi, Yin Guosheng *et al.*. Third-order optical nonlinearities of bromoboron trineopentyl-oxy-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
- Liang Zhijian, Gan Fuxi, She Baolong *et al.*. Nonlinear optical properties of phthalocyanine-doped organically modified sol-gels [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2000, **27**(5): 419~422
- 梁志坚, 干福熹, 余保龙等. 酞菁掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的 Z-扫描研究 [J]. *中国激光*, 2000, **A27**(5): 419~422
- Liu Yunlong, Wang Wenjun, Gao Xuexi *et al.*. Study on fluorescence properties of sandwich bisphthalocyanine terbium [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, **29**(1): 67~70
- 刘云龙, 王文军, 高学喜等. 稀土夹心双酞菁铽的荧光特性研究 [J]. *发光学报*, 2008, **29**(1): 67~70
- Wang Wenjun, Xu Jianhua, Liu Xiu *et al.*. Second order nonlinear optical properties of indium Tin Oxide thin films [J].

- Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(10): 1421~1424  
王文军, 徐建华, 刘 秀等. 氧化铜锡薄膜的二阶非线性光学特性研究 [J]. *光学学报*, 2000, **20**(10): 1421~1424
- 10 Wang Wenjun, Zhang Shanbiao, Li Shuhong *et al.*. Spectral properties of asymmetric substituted naphthalocyanine derivatives in Langmuir-Blodgett multilayers [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, **23**(5): 873~876  
王文军, 张山彪, 李淑红等. 酞菁化合物的LB膜及光谱特性研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, **23**(5): 873~876
- 11 Blower M. A., Bryce M. R., Devonport W.. Synthesis and aggregation of a phthalocyanine, symmetrically-functionalized with eight tetrathiafulvalene units [J]. *Adv. Mater.*, 1996, **8**(1): 63~65
- 12 Fan Yingju, Chen Yanli, Wang Xueying *et al.*. Study on mixed LB films of triple-decker sandwich rare earth phthalocyaninato complex [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, **20**(10): 1197~1202  
范迎菊, 陈艳丽, 王雪莹等. 稀土三酞菁夹心化合物混合LB膜的研究 [J]. *无机化学学报*, 2004, **20**(10): 1197~1202
- 13 Liu Yunqi, Shigehara Kiyotaka, Hara Masahiko *et al.*. Electrochemistry and electrochromic behavior of Langmuir-Blodgett films of octakis-substituted rare-earth metal diphthalocyanines [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**(2): 440~443
- 14 Ashwell G. J., Hargreaves R. C., Baldwin C. E. *et al.*. Improved second-harmonic generation from Langmuir-Blodgett films of hemicyanine dyes [J]. *Nature*, 1992, **357**(6377): 393~395
- 15 Lupo D., Prass W., Scheunemann U. *et al.*. Second harmonic generation in Langmuir-Blodgett monolayers of stilbazium salt and phenylhydrazone dyes [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1988, **5**(2): 300~307
- 16 Jerphagnon J., Kurtz S. K.. Optical nonlinear susceptibilities: accurate relative values for quartz, ammonium dihydrogen phosphate, and potassium dihydrogen phosphate [J]. *Phys. Rev. B*, 1970, **1**(4): 1739~1744
- 17 Hoshi H., Yamada T., Ishikawa K. *et al.*. Second harmonic generation in centrosymmetric molecular films: analysis under anisotropic conditions [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(16): 12355~12365
- 18 Adler E.. Nonlinear optical frequency polarization in a dielectric [J]. *Phys. Rev.*, 1964, **134**(3A): A728-733
- 19 Toshiki Yamada, Hajime Hoshi, Ken Ishikawa *et al.*. Origin of Second-Harmonic Generation in Vacuum-Evaporated Copper Phthalocyanine Film [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**(3A): L299~L302
- 20 Qin Shaojin, You Weimin, Su Zhaobin. Second-harmonic generation from the quadrupole response in C<sub>60</sub> films [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, **48**(23): 17562~17568
- 21 Wang Wenjun, Zhang Shanbiao, Li Shuhong *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