

COMPUESTOS ORGANICOS CON PROPIEDADES OPTICAS NO LINEALES:

hacia las nuevas tecnologías fotónica y fotoelectrónica

1. INTRODUCCION

La Óptica No Lineal (ONL)^{1,2}, se ha desarrollado en los últimos años como un importante campo de investigación debido a su potencial aplicabilidad en el área de la fotoelectrónica³ y, en un futuro inmediato, en la tecnología fotónica. En ésta última son los fotones en lugar de los electrones, los encargados de adquirir, guardar, procesar y transmitir información.⁴ Esta nueva tecnología supone importantes ventajas frente a la electrónica actual, tales como un aumento en la velocidad de respuesta y menores interferencias eléctricas y magnéticas en el procesamiento de la información. Así pues, los materiales con propiedades ópticas no lineales pueden ser empleados para la manipulación de señales ópticas en telecomunicación además de otras importantes aplicaciones tecnológicas como computación óptica, litografía láser y procesamiento de imagen. Fotoelectrónica (fotónica) y fotónica están, por tanto, destinadas a representar un papel fundamental en la tecnología del siglo XXI.

El primer descubrimiento de un fenómeno óptico no lineal tuvo lugar en 1961 cuando Franken observó la generación de una onda de frecuencia doble al hacer atravesar un cristal de cuarzo con una luz láser (**Figura 1**).⁵ A partir de ese momento, y a lo largo de esta década y de la siguiente, se descubrieron un elevado número de efectos ópticos no lineales y de técnicas espectroscópicas para el estudio



Gema de la Torre



Luis Sánchez



Nazario Martín

Departamento de Química Orgánica I, Facultad de Química, Universidad Complutense de Madrid, E-28040, España

de estos fenómenos que impulsaron la investigación en este área.

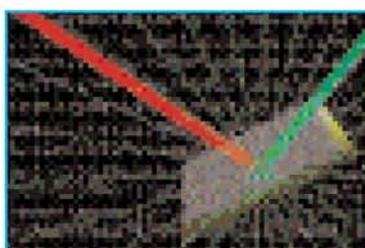


Figura 1. Doblado de frecuencias al incidir un láser sobre un material con propiedades de ONL

La actividad óptica no lineal se encontró en primer lugar en semiconductores y en cristales inorgánicos, como el LiNbO_3 , pero la aplicabilidad comercial de este tipo de materiales se encuentra muy limitada, ya que casi todos presentan bajas respuestas (especialmente los materiales semiconductores) y son difíciles de incorporar a dispositivos microelectrónicos por su deficiente procesabilidad. Sin embargo, a mediados de los años 80 los materiales orgánicos se revelaron como materiales apropiados para la obtención de altas y rápidas respuestas no lineales, siendo además fáciles de procesar e integrar en dispositivos ópticos.⁶⁻⁸ Otra de las razones del avance de estos

materiales en el campo de la ONL es su inigualable posibilidad de diseño, lo que permite la modulación de las propiedades ópticas no lineales a través de modificaciones estructurales, así como establecer relaciones estruc-

tura-actividad que permitan un mejor conocimiento y control de estas propiedades ópticas no lineales. Los compuestos orgánicos presentan, no obstante, algunos inconvenientes tales como su falta de transparencia y bajo umbral de daño óptico. Dado que los procesos ópticos no lineales son el resultado de la interacción del campo electromagnético intenso de un láser con el material, hay que comprender, en primer lugar, porque esta interacción produce dichos efectos. En el siguiente apartado describiremos brevemente los aspectos teóricos fundamentales de este interesante fenómeno.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

Cuando una onda electromagnética incide sobre una molécula ésta se polariza, ya que la propagación de la onda a través del medio hace vibrar los electrones de las capas externas, produciendo una redistribución de cargas en su interior en sentido contrario al campo aplicado, que se traduce en la aparición de dipolos inducidos (μ). Cuando se irradia con campos eléctricos de baja intensidad se produce un efecto lineal, de manera que la polarización inducida será pro-

porcional a la intensidad del campo aplicado. Si ésta oscila con alguna frecuencia, entonces la polarización variará con la misma frecuencia y fase:

$$p(\omega) = \mu_0 + \alpha_{ij}(\omega) \cdot E(\omega) \quad (1)$$

donde μ_0 es el momento dipolar intrínseco de la molécula y α_{ij} es el tensor de la polarizabilidad lineal a frecuencia ω . Es decir, el movimiento de carga provoca la reemisión de radiación a la misma frecuencia de oscilación de la radiación incidente (**Figura 2**).

Sin embargo, cuando se utiliza luz de alta intensidad proveniente de un láser, el campo eléctrico de la radiación es comparable en magnitud a los campos que actúan sobre las moléculas, lo que provoca la desaparición de la proporcionalidad entre la polarización y el campo eléctrico, siendo la polarización dependiente de la dirección de desplazamiento de la nube electrónica. La polarización a nivel microscópico vendrá dada en este caso por

(2)

$$p = \mu_0 + \alpha_{ij} \cdot E + \beta_{ijk} \cdot E \cdot E + \gamma_{ijkl} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots$$

donde α_{ij} es la polarizabilidad lineal y β_{ijk} y γ_{ijkl} son las llamadas hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden, respectivamente. Ambos coeficientes son tensores, es decir, son dependientes de la dirección de emisión de la onda incidente. Los términos que contienen β (también llamado polarizabilidad de primer orden) y γ (o polarizabilidad de segundo orden) son los responsables de los efectos ópticos no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente (**Figura 2**).

En general, la búsqueda de materiales con interesantes propiedades ópticas no lineales requiere, en una primera etapa, la optimización de los coeficientes microscópicos de las moléculas aisladas y, en segundo lugar, la organización de dichas moléculas en un cristal o fase

condensada en la que los efectos no lineales se sumen. Cuando se trabaja con cristales o fases condensadas, la polarización macroscópica lineal del medio viene dada por la siguiente expresión

$$P = P_0 + \chi_{ij}^{(1)} \cdot E + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot E \cdot E + \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots \quad (3)$$

donde $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal del material, $\chi^{(2)}$ es la susceptibilidad no lineal de segundo orden y $\chi^{(3)}$ es la susceptibilidad no lineal de tercer orden. Al igual que los correspondientes coeficientes microscópicos, $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son tensores con 9, 27 y 71 componentes aunque, bajo condiciones en que se puede aplicar la simetría de Kleinman, los tensores son invariables frente a cualquier permutación de los subíndices. Además, ciertas condiciones de simetría geométrica pueden reducir de manera adicional el número de componentes. Así, los tensores de orden par se anulan en un medio centrosimétrico mientras que los

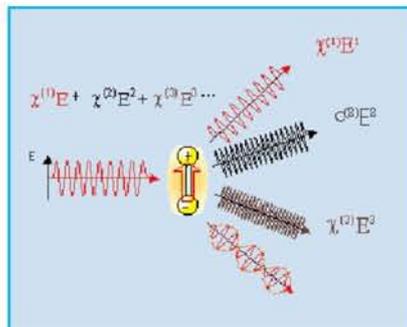


Figura 2. Fenómenos ópticos en materiales

de orden impar no presentan restricciones de simetría.

Esta clase de efectos ópticos no lineales que se rigen por las relaciones entre la polarización del material y el campo eléctrico aplicado, a menudo llamadas *paramétricas*, son extremadamente rápidas, en el régimen de los subpicosegundos, siendo el tiempo de respuesta el que requieren los electrones para redistribuirse bajo la influencia del campo externo aplicado.

Estos procesos se corresponden con transiciones ópticas "virtuales" y cumplen estrictamente las reglas de conservación de fase. Como efectos de segundo orden se pueden citar la generación del segundo armónico (SHG), el fenómeno de rectificación óptica (OR) o el efecto electroóptico, también conocido como el efecto Pockels (EOPE). Algunos de los efectos generados por los términos de tercer orden son la generación del tercer armónico (THG) o el efecto electroóptico Kerr (EOKE). Los procesos de generación del segundo y tercer armónico son probablemente los más ampliamente estudiados y se utilizan para generar radiación coherente de frecuencia doble y triple, respectivamente, en la zona transparente del espectro del material no lineal. Así, en SHG ($2\omega:\omega,\omega$) interactúan dos ondas de igual frecuencia, emitiéndose una de frecuencia doble a la incidente. A su vez, el fenómeno THG ($3\omega:\omega,\omega,\omega$) se produce por interacción de tres haces de igual frecuencia para dar otro de frecuencia triple. Para este tipo de experimentos es determinante que las longitudes de onda a las que se irradia, así como los armónicos de doble o triple frecuencia generados, no coincidan con ninguna zona de absorción importante del material, para asegurar la obtención de respuestas ópticas no lineales que no se encuentren falseadas por fenómenos de resonancia.

Por otro lado cabe mencionar la existencia de procesos ópticos no lineales denominados *no-paramétricos* que se basan en cambios de la población de los niveles energéticos de las moléculas inducidos por la luz. Estos cambios se traducen asimismo en cambios en las propiedades ópticas del medio. El fenómeno denominado "*Optical Limiting*"^{9,10} se basa en este tipo de procesos. Un limitador óptico es un dispositivo que presenta una transmisión de la luz dependiente de la intensidad, es decir,

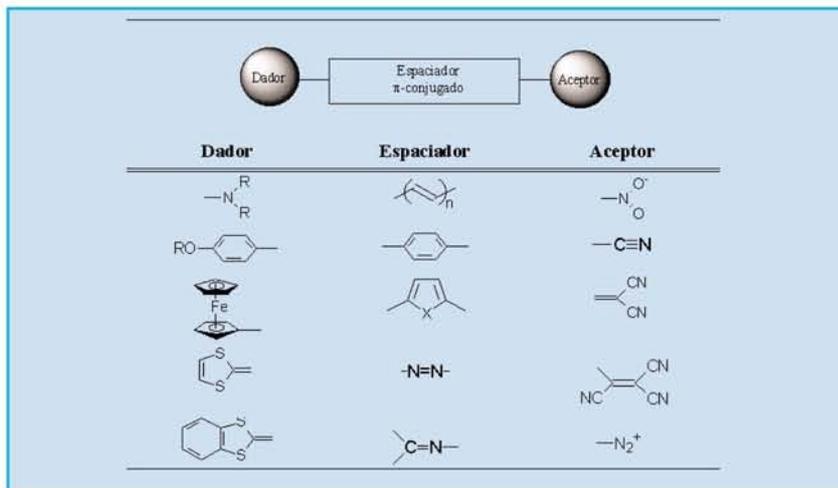


Figura 4. Constitución básica de un compuesto orgánico con respuesta ONL de segundo orden, junto con algunos fragmentos utilizados en moléculas para ONL de segundo orden

unidos covalentemente a través de un espaciador, el cual debe contener un sistema de electrones π deslocalizado (**Figura 4**). Además de este requisito, para conseguir moléculas que presenten una elevada respuesta no lineal de segundo orden, también se deben cumplir las siguientes condiciones:

a) La molécula debe ser *no centrosimétrica*;

b) La diferencia entre los momentos dipolares en estado fundamental (μ_g) y en estado excitado (μ_e) debe ser lo mayor posible;

c) El empaquetamiento cristalino debe ser *acéntrico*; en este sentido, la introducción de un centro quiral suele garantizar este requisito.

Pero el campo de la ONL de segundo orden no está restringido solamente a moléculas dipolares, sino también, a las moléculas *octupolares*, es decir aquellas que aún careciendo de un momento dipolar permanente, pueden presentar esta propiedad, como veremos al final de este apartado.

La descripción teórica más aceptada para explicar el fenómeno de ONL de segundo orden en moléculas dipolares conjugadas consiste en el modelo de *alternancia en la longitud de enlace (BLA)* propuesta por Mar-der.¹⁴ Este modelo correlaciona el coeficiente β con el grado de

polarización o, lo que es igual, el grado de separación de cargas, en el estado fundamental. Este grado de polarización dependerá básicamente de la estructura química del compuesto a estudiar. En polienos D-A, la alternancia en la longitud de enlaces (BLA) se define como la diferencia media en longitud entre enlaces C-C adyacentes en la cadena poliénica $(CH)_n$. Los polienos con alternancia de enlaces dobles y simples, de longitudes 1,34 y 1,45 Å respectivamente, muestran un alto grado de BLA (+0,11 Å).

Para entender mejor esta correlación, se considera la función de onda del estado fundamental en términos de una combinación lineal de dos estructuras resonantes límite: (1) una forma neutra, caracterizada por una BLA positiva y (2) una forma de car-

gas separadas, con BLA negativa. Para polienos sustituidos con dadores y aceptores débiles, la forma neutra domina la función de onda del estado fundamental, y la molécula presenta un alto grado de BLA. Con grupos D-A más fuertes, aumenta la contribución de la forma resonante con separación de cargas y decrece el grado de BLA.

Cuando las dos formas resonantes contribuyen igualmente a la estructura del estado fundamental, la molécula carece de BLA, alcanzándose el llamado límite de cianina. Finalmente, si la forma resonante de cargas separadas domina la función de onda del estado elemental, la molécula adquiere una BLA inversa (**Figura 5**).

La mayoría de las moléculas examinadas para ONL de segundo orden, tales como estilbenos o difenilpolienos sustituidos con grupos dador y aceptor, presentaban elevados valores de BLA, típicamente mayores de 0,10 Å. Estas moléculas no estaban lo suficientemente polarizadas para presentar un valor de BLA adecuado para maximizar β . Se propuso que el alto valor de BLA observado para estilbenos funcionalizados y moléculas relacionadas, era indicativo de una contribución insuficiente de las formas resonantes con separación de cargas a la configuración del estado fundamental de las moléculas, debido a la pérdida de estabilización aromática

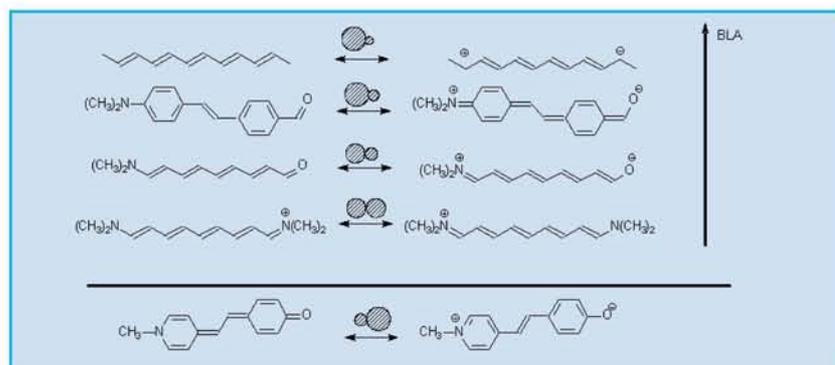


Figura 5. Representación de la variación de BLA en función del tipo de estructura. Los círculos representan la contribución de cada una de las formas resonantes de transferencia de carga al estado fundamental.

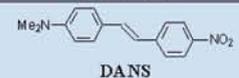
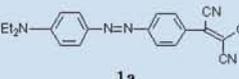
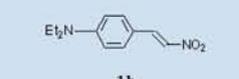
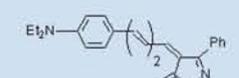
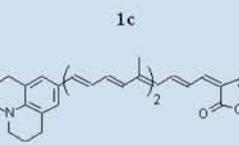
Compuesto	$\beta \cdot 10^{30}$ (esu)	μ (D)
 DANS	73	6,6
 1a	390	10,5
 1b	23	10,7
 1c	362	8,9
 1d	1781	16,0

Tabla 1. Polarizabilidades no lineales de segundo orden (β) y momentos dipolares (μ) de DANS y compuestos **1a-d**.

en dichas formas. Análisis teóricos han puesto de manifiesto que los valores máximos de β se alcanzarán cuando el valor de BLA sea de 0.04 Å.

En un principio, todos los esfuerzos por aumentar la hiperpolarizabilidad molecular se centraron en la búsqueda de nuevos grupos dador y aceptor más fuertes y en el aumento de la longitud del sistema espaciador π -electrónico. En este sentido, los primeros espaciadores conjugados empleados fueron bencenos sustituidos, bifenilos, estilbenos o azoestilbenos.¹⁵ En la **Tabla 1** están recogidos ejemplos representativos de las moléculas investigadas.

De los compuestos mostrados en la **Tabla 1**, se observa como la presencia de grupos dador y aceptor de mayor fortaleza conduce a una mejor respuesta ONL de segundo orden, tal es el caso de la molécula **1a** con respecto a **1b**. En las estructuras **1c** y **1d** se produce una ganancia de aromaticidad del grupo 3-fenilisoaxazolona en el estado con separación de cargas, de tal forma que estas moléculas presentan altos valores de β , para su moderada longitud. En consecuencia, mediante la cuidadosa manipulación de la fortaleza dadora o

aceptora de los cromóforos electroactivos, así como la topología del sistema espaciador entre ambos fragmentos, es posible acceder a una gran variedad de compuestos en los que el grado de BLA se modula, pudiéndose obtener valores de β máximos, para una longitud determinada.

3.1. TIOFENOS Y OTROS ANILLOS AROMÁTICOS COMO ESPACIADORES π -CONJUGADOS.

Las estructuras derivadas de anillos de benceno presentan el

inconveniente de la pérdida de estabilidad en el estado de cargas separadas. Sin embargo, el uso de anillos heteroaromáticos de cinco eslabones y, muy especialmente el tiofeno, como espaciadores ha permitido solventar este problema. El tiofeno posee una menor energía de resonancia que el benceno¹⁶ y, en consecuencia, ofrece una mayor conjugación efectiva en compuestos del tipo D- π -A. En la **Tabla 2**, se encuentran recogidos algunos ejemplos de estructuras que incorporan este espaciador heteroaromático indicando el producto de la hiperpolarizabilidad por el momento dipolar, junto con sus características de absorción electrónica.¹⁷ De los datos relativos a los compuestos **2a-f**, recogidos en la **Tabla 2**, se pueden extraer algunas conclusiones. Así, se comprueba como la sustitución de anillos de benceno por tiofeno provoca un importante aumento en las respuestas ONL de estos compuestos. La extensión de la conjugación, mediante diferentes espaciadores, también revela un importante aumento en la hiperpolarizabilidad de las moléculas estudiadas. Las respuestas obtenidas indican que la utilización del tiofeno como sistema separador π -conjugado tiene grandes ventajas

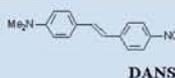
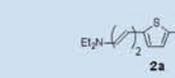
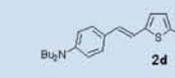
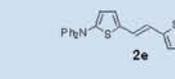
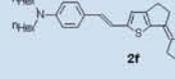
Compuesto	λ_{max} (nm)	$\mu\beta \cdot 10^{18}$ (esu)
 DANS	424	580
 2a	662	9100
 2d	662	10600
 2e	665	10200
 2f	768	19400

Tabla 2. Valores de λ_{max} y $\mu\beta$ de derivados de tiofeno.

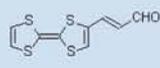
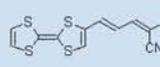
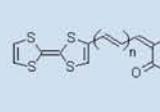
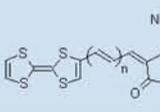
Compuesto	$\lambda(\text{nm})^a$	$\mu\beta \cdot 10^{48} \text{esu}$	
3		486	80
4		633	470
5a: n = 0		716	480
5b: n = 1		661	760
5c: n = 2		646	960
6b: n = 1		726	700
6c: n = 2		690	1350

Tabla 3: Valores de λ_{max} y propiedades de ONL de derivados de TTF.

con respecto al benceno, incluyéndose mejores respuestas de ONL, mayor solubilidad y facilidad de síntesis.

Más recientemente, se ha propuesto que la naturaleza dadora o aceptora del anillo heterocíclico también juega un papel importante en la respuesta de ONL de sistemas D-A. Así, se han considerado anillos de furano,^{18a} pirrol,^{18b} tiazol,^{18c} pirazol,^{18d} o pirano^{18e} como heterociclos π -excedentes y π -deficientes que podrían actuar como fragmentos dadores y aceptores. De este modo, uniendo grupos fuertemente dadores a anillos heteroaromáticos π -excedentes, como el tiofeno, y grupos de gran capacidad aceptora a heterociclos π -deficientes, como el tiazol, podrían obtenerse cromóforos con propiedades de ONL notablemente mejoradas.

3.2. SUBUNIDADES ESTRUCTURALES DADORAS Y ACEPTORAS UTILIZADAS EN ONL DE SEGUNDO ORDEN.

A lo largo de este apartado ya hemos visto algunos de los grupos dadores de electrones más utilizados en ONL de segundo orden (Figura 4). También hemos mencionado como la mayor fortaleza de estos fragmentos hace que la respuesta ONL de segundo orden aumente notablemente. En este sentido, las subunidades dadoras de

electrones más comúnmente utilizadas para obtener buenas respuestas de segundo orden son: aminas sustituidas, de las cuales ya hemos visto algunos ejemplos en las Tablas 1 y 2, y anillos de 1,3-ditio, incluido el propio tetratíafulvaleno (TTF), molécula ampliamente conocida por sus excelentes propiedades dadoras.¹⁹ Esta unidad dadora de electrones presenta el interés adicional de la ganancia de aromaticidad en el estado con separación de cargas lo que contribuye a aumentar esta propiedad.²⁰ Algunos de los ejemplos que muestran el interés de estas subunidades dadoras en ONL de segundo orden están recogidos en la **Tabla 3**:

La incorporación de metales de transición en un sistema orgánico conjugado introduce nuevas variables a la hora del diseño de cromóforos para óptica no lineal de tercer orden, de ahí que los sistemas organometálicos hayan sido ampliamente estudiados como materiales para este fin.²¹ Los metales de transición pueden tener una gran variedad de

estados de oxidación, convirtiéndose en centros fuertemente atractores o fuertemente dadores de electrones en comparación con las moléculas orgánicas convencionales. Asimismo presentan electrones *d* altamente polarizables que pueden contribuir a la conjugación π -electrónica. Por supuesto, el control en las propiedades electrónicas se puede modular con la variación de ligandos que pueden coordinarse al metal central. El problema que presentan estos complejos metálicos es la falta de transparencia en el visible debido a las transiciones poco energéticas de tipo *d-d*.²² Por lo tanto, los compuestos organometálicos pueden ser utilizados como cromóforos electroactivos en ONL de segundo orden,²³ concretamente como subunidades dadoras, por ejemplo, el ferroceno (**Figura 6**). La medida de los valores de β para este tipo de compuestos ha revelado unos valores muy interesantes (a modo de ejemplo, el valor de $\mu\beta$ para el compuesto **9c** es de 11200×10^{-48} esu) lo que ha hecho que actualmente numerosos grupos de investigación estén trabajando con este tipo de compuestos. Algunos de los más interesantes se recogen en la **Figura 6**:

A lo largo de este apartado dedicado a la ONL de segundo orden también hemos visto algunos de los fragmentos aceptores de electrones más utilizados, así como su influencia en los correspondientes valores de hiperpolarizabilidad. Los más frecuentes son los grupos *nitro*, *carbonilo*, *di o tricriánovinilo*, *sulfonas*, *derivados de indenos*, etc... En las **Tablas 1-3** se

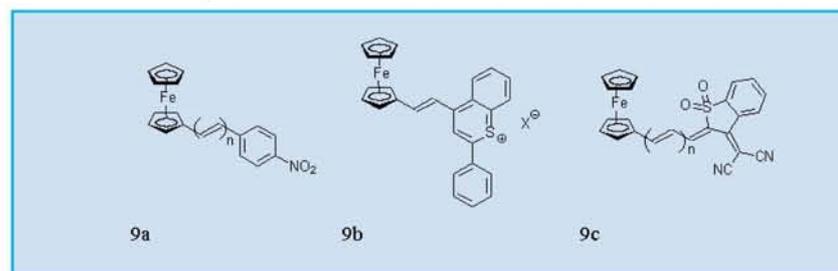


Figura 6. Estructuras de cromóforos para ONL basadas en ferroceno

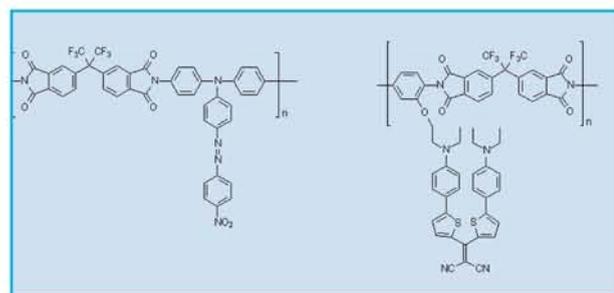


Figura 7. Ejemplos de polímeros polarizados

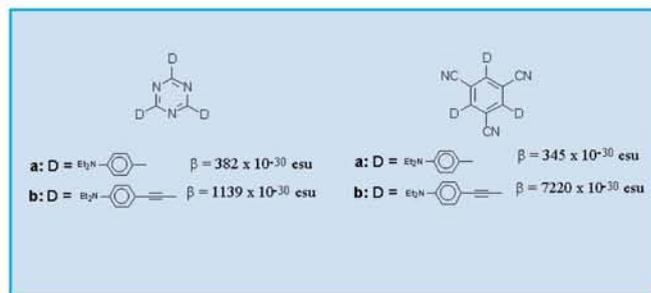


Figura 8. Respuesta ONL en Moléculas Octupolares

puede ver claramente la influencia que tiene esta subunidad estructural en la respuesta ONL de segundo orden, por lo que no vamos a incidir más sobre este tema.

3.3.- POLÍMEROS POLARIZADOS.

La inclusión de los polímeros polarizados en el campo de la ONL en la pasada década, cambió el escenario existente con nuevas posibilidades químicas, cuyo resultado ha sido la preparación de algunos dispositivos optoelectrónicos ya comercializados a partir de dichos polímeros orgánicos.

Estos materiales orgánicos son fácilmente manipulables y ligeros, además de baratos y fáciles de preparar. Es más, pueden ser fácilmente integrados con otros semiconductores y líneas de transmisión de fibra óptica.

Los polímeros polarizados se consiguen a partir de moléculas orgánicas con elevadas respuestas de ONL (vistas anteriormente) mediante su incorporación en matrices poliméricas que interactúan no linealmente con la luz.

Para que estos materiales poliméricos sean prácticos requieren una cierta resistencia a las altas temperaturas, necesarias para la fabricación del dispositivo. Pero, además, su respuesta no lineal debe persistir durante periodos de tiempo largos.

La molécula orgánica con propiedades ONL puede incorporarse a la matriz polimérica mediante su simple disolución en el polímero o, con mejores

resultados, mediante su unión covalente al esqueleto polimérico como cadena lateral, o bien como parte de la cadena central del polímero.

No obstante, para conseguir elevadas no linealidades, los momentos dipolares de los cromóforos deben estar alineados de forma que el material no tenga centrosimetría. Esto se consigue calentando la matriz polimérica a una temperatura próxima o superior a su temperatura de transición vítrea (T_g) - temperatura a la que el polímero empieza a estar gomoso - y aplicando un campo eléctrico muy elevado. A esta temperatura, las moléculas con propiedades ONL tienen la libertad suficiente como para orientarse (o polarizarse) por la acción del campo eléctrico. La película polimérica se enfría mientras se mantiene aplicado el campo eléctrico, obteniéndose una asimetría permanente que resulta en un polímero con elevada respuesta óptica no lineal.

De cualquier modo, los políme-

ros polarizados no son fáciles de conseguir y, pasado un cierto tiempo, la orientación de las moléculas se pierde gradualmente, aumentando el desorden y perdiendo, por tanto, las propiedades ONL.

Actualmente existen dos aproximaciones para preservar la alineación de los cromóforos en los polímeros polarizados, una de ellas consiste en utilizar polímeros con elevadas temperaturas de transición vítrea (T_g), con objeto de conseguir que al tener valores de $T_g > 100$ °C, por encima de la temperatura de funcionamiento del dispositivo electrónico, la alineación de los cromóforos no decaiga durante el tiempo de vida del dispositivo. La segunda aproximación consiste en la unión covalente del cromóforo al polímero por más de un lugar mediante polimerización cruzada.

En ambos casos, los requerimientos térmicos necesarios para la preparación del dispositivo, próximos a 250 °C, son extremadamente difíciles de alcanzar

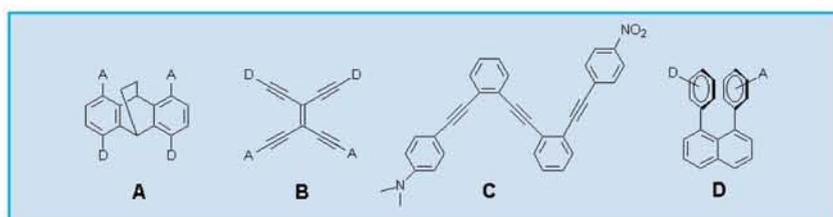


Figura 9. Estrategias en el diseño de cromóforos no clásicos para ONL

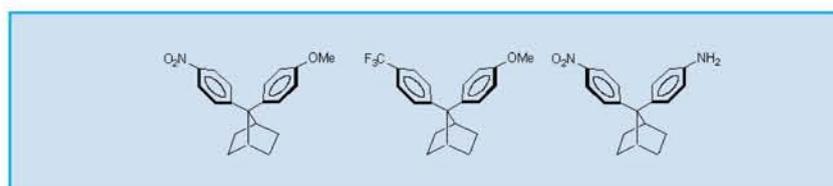


Figura 10

para las moléculas orgánicas ya que, en general, estas suelen descomponer a estas temperaturas. Por tanto, la estabilidad térmica representa otro de los retos sintéticos para estos compuestos.

Mencionaremos, finalmente, que ya se han descrito numerosos ejemplos de polímeros polarizados con elevadas estabilidades térmicas y buenas respuestas ONL, tal y como se recoge en el ejemplo de la **Figura 7**.

3.4. CROMÓFOROS ORGÁNICOS NO CONVENCIONALES.

Como ya hemos visto, todos estos sistemas de tipo "push-pull" presentan buenos valores de hiperpolarizabilidad de primer orden, β . Sin embargo, presentan el inconveniente de su baja estabilidad térmica así como su baja transparencia óptica en el espectro visible. Esto ha hecho que se estén desarrollando otros compuestos orgánicos, denominados cromóforos no clásicos, que mejoran no sólo los valores de β , sino, también, otras propiedades necesarias para que puedan ser utilizados en aplicaciones prácticas. A continuación vamos a ver algunos de los ejemplos más interesantes.

a) Moléculas octupolares.²⁴

Estas moléculas se caracterizan por tener más de un par D-A unidos a un mismo núcleo π -conjugado. Esta distribución molecular va a provocar la ausencia de un momento dipolar permanente en la molécula. Pero estos compuestos pueden presentar elevados valores de β como consecuencia del componente octupolar de este parámetro. Algunos ejemplos de este tipo de sistemas se recogen en la **Figura 8**, junto con los valores de β .

b) Cromóforos multidipolares.²⁵

En estos compuestos, varios cromóforos clásicos están unidos a través de un espaciador. Estos compuestos presentan algunas ventajas muy interesan-

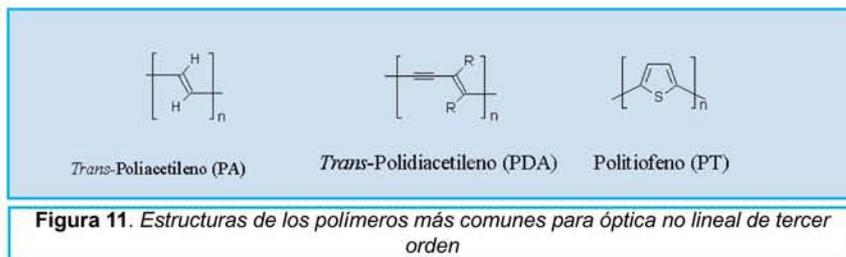


Figura 11. Estructuras de los polímeros más comunes para óptica no lineal de tercer orden

tes con respecto a los correspondientes sistemas clásicos, como por ejemplo, mayor estabilidad térmica, alta transparencia óptica y mejor orientación espacial. En general, estos compuestos pueden dividirse en cuatro grandes grupos: a) asociaciones multicromofóricas multidipolares (A, **Figura 9**), b) cromóforos D- π -A múltiples (B, **Figura 9**), c) cromóforos dipolares en zig-zag (C, **Figura 9**) y d) cromóforos no conjugados (D, **Figura 9**)

Un caso muy interesante es el de los derivados de 7,7-diaril-norbornano (7) (**Figura 10**), los cuales serían otro ejemplo más de los compuestos de tipo D.²⁶ Los valores de β determinados para este tipo de sistemas resultaron ser análogos a aquellos encontrados para la p-nitroanilina, lo que demuestra, por tanto, la interacción por homocombinación existente entre ambos anillos de arilo a través del C_{ipso} .

4. MATERIALES ORGÁNICOS EN ÓPTICA NO LINEAL DE TERCER ORDEN.

Al contrario que sucede con el tensor $\chi^{(2)}$, responsable de la respuesta ONL de segundo orden, el tensor $\chi^{(3)}$ no posee restricciones de simetría, de manera que se pueden observar efectos de tercer orden tanto en medios sólidos, líquidos y gaseosos. Varios procesos no lineales de tercer orden derivan de $\chi^{(3)}$, por ejemplo, el efecto Kerr, la absorción de dos fotones o el ampliamente estudiado THG o generación del tercer armónico. Las susceptibilidades de tercer orden pueden ser medidas empleando técnicas como el THG ("Third Harmonic Genera-

tion"), DFWM ("Degenerate Four Wave Mixing"), EFISH ("Electric Field Induced Second Harmonic Generation"), OKG ("Optical Kerr Gate"), Z-scan etc. Los valores de $\chi^{(3)}$ medidos por diferentes técnicas presentan diferentes orígenes, pudiéndose obtener valores de susceptibilidad de un mismo material que difieran en varios órdenes de magnitud. Esto dificulta la comparación de los parámetros, siendo difícil establecer valores estándar que sirvan de referencia. Otros parámetros de tercer orden son el índice de refracción no lineal (n^2), y el coeficiente de absorción no lineal (β) que pueden tener diferentes orígenes, tanto electrónicos como no electrónicos, y que están interrelacionados con $\chi^{(3)}$ y con γ . En cualquier caso, nuestra pretensión aquí es presentar correlaciones entre la estructura electrónica y molecular con el comportamiento ONL para exponer cuales son los factores que afectan a la respuesta no lineal y dar unas guías para el diseño molecular, más que una recopilación sistemática de los resultados obtenidos con diferentes tipos de materiales orgánicos. En este punto hay que decir que existe un menor conocimiento de las relaciones estructura-propiedad que gobiernan γ y $\chi^{(3)}$ con respecto a los parámetros de segundo orden β y $\chi^{(2)}$, aunque se pueden establecer una serie de tendencias destacadas.

4.1. CROMÓFOROS, POLÍMEROS CONJUGADOS Y OLIGÓMEROS MODELO

A nivel general, cabe mencionar que estudios realizados sobre moléculas orgánicas

sencillas²⁷⁻²⁹ revelan que las propiedades ópticas no lineales de tercer orden, al igual que sucede para aquellas de segundo orden, se ven enormemente afectadas por la presencia de grupos fuertemente dadores y/o aceptores y por la presencia de sistemas de electrones π -deslocalizados. Los valores de hiperpolarizabilidad a nivel molecular se ven fuertemente incrementados, por ejemplo en compuestos aromáticos sustituidos con grupos dadores o aceptores de electrones. Estudios llevados a cabo sobre estilbenos y estirenos sustituidos²⁷ muestran que la respuesta no lineal se ve afectada por la extensión de la conjugación y por la fortaleza dadora y aceptora de los sustituyentes, así como por la geometría del doble enlace siendo γ en los *trans*-estilbenos dos veces mayor que en los *cis*-estilbenos. Asimismo, se han medido sistemáticamente una serie de sistemas π -conjugados de diferente naturaleza,²⁷ asimétricamente sustituidos con grupos dadores y aceptores de electrones. De los datos obtenidos, han podido extraerse las siguientes conclusiones: (i) una dependencia general de γ con la longitud de la conjugación; (ii) mejores valores de γ para benzenos deficientes de electrones y estilbenos monosustituidos y (iii) una fuerte correlación entre γ y la naturaleza de la transferencia de carga.

Debido a la constatación del efecto positivo de la deslocalización π -electrónica, numerosas investigaciones se han dirigido al estudio de polímeros conjugados como el poliacetileno, polidiacetileno y el politiofeno (Figura 11).^{27-29,30} Se han estu-

Compuesto	$\chi^{(3)}$ (10^{-12} esu)	γ (10^{-33} esu)	Técnica experimental	λ (μm)
<i>p</i> -Nitroanilina (acetona)	0.86	1.1	EFISH	1.064
<i>p</i> -Dimetilamino-4'-nitroestilbeno (acetona)	0.24	17	EFISH	1.064
<i>p</i> -Dimetilamino-4'-nitroestireno (cloroformo)	0.27	8.8	EFISH	1.064
Polidiacetileno(PDA)-PTS ^a	850	—	THG	1.89
Politiofeno	3.52	—	THG	1.907
Politienilvinileno	32	—	THG	1.85
Poliacetileno	500	—	THG	1.06
poli(<i>p</i> -fenilvinileno) (PPV)	75	—	THG	1.064
Polipirrol	2	—	DFWM	0.602
Poliazina	8	—	THG	1.5
β -caroteno ^b	190	—	THG	1.90

^a PTS: R = *p*-toluensulfonil en Figura 11; ^b en matriz de poliestireno

Tabla 4. Valores de γ y $\chi^{(3)}$ de diferentes moléculas orgánicas y polímeros.

diado de manera teórica y experimental las relaciones entre los valores de γ y la longitud de la conjugación de oligómeros modelo y se ha establecido que γ presenta una relación exponencial con el número de unidades repetidas N ($\gamma \propto N^n$). Las predicciones teóricas ofrecen un valor de n entre 3 y 5.4. Experimentalmente, los valores exponenciales son dependientes de la sustitución y la estructura, aunque se encuentran también en este entorno. Con respecto a los resultados a escala macroscópica, estudios realizados, por ejemplo, sobre películas finas de oligómeros de tiofeno con la técnica THG muestran que los valores de $\chi^{(3)}$ aumentan en función de la longitud,³¹ poniéndose también de manifiesto que la conformación espacial de las moléculas tiene también una influencia significativa. En todos los casos, este crecimiento de la respuesta óptica no lineal presenta un límite de saturación que depende de la estructura y sustitución del polímero.

Otro de los efectos estudiados es la influencia de la sustitución de los polienos y otros oligómeros conjugados con grupos fuertemente dadores o fuertemente atractores de electrones.²⁷⁻²⁹ Aunque existe cierta controversia sobre que tipo de sustituyentes son los más apropiados para aumentar la respuesta no lineal de tercer orden, los experimentos realizados revelan claramente el efecto positivo de la funcionalización terminal con grupos de tipo nitro, alcoxi o amino. Una comparación entre polienos y poliinos terminalmente funcionalizados³² muestra que los primeros dan lugar a coeficientes no lineales de tercer orden más elevados que los poliinos, posiblemente debido a una mayor capacidad de transmitir la polarización de los grupos alqueno frente a los triples enlaces. Derivados de tipo poliazina también han mostrado una mejora de sus propiedades de tercer orden al ser funcionalizados con grupos dadores de electrones y también presentan mejoras en sus valores de γ en

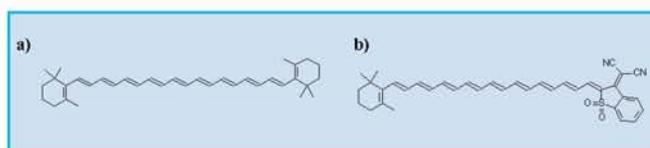


Figura 12. Estructura química de a) β -caroteno ($\gamma = 1 \times 10^{-32}$ esu) y b) derivado carotenoide que muestra un elevado valor de hiperpolarizabilidad de segundo orden ($\gamma = 35 \times 10^{-32}$ esu).³³

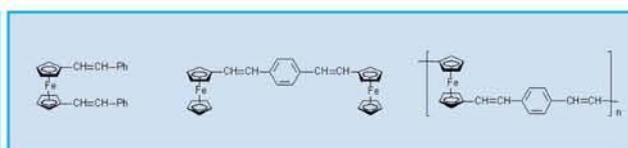


Figura 13. Estructuras de algunos (arilvinil)ferrocenos estudiados en ONL de tercer orden.

función de la longitud de la conjugación. Aunque en general las poliazinas presentan respuestas no lineales moderadas, su principal ventaja es su gran transparencia óptica.

Otro tipo de compuestos modelo empleados para el estudio del efecto de la longitud de la conjugación en los valores de γ son los derivados de dietinileno y tetraetniletano.²⁹ Estos estudios muestran que la conjugación bidimensional y la baja simetría son elementos determinantes para optimizar los valores de γ en moléculas orgánicas.

Al igual que ocurría con la hiperpolarizabilidad de primer orden β , también en este caso se puede aplicar la teoría propuesta por Marder sobre la alternancia de dobles enlaces (BLA), observándose una fuerte correlación entre este parámetro y la respuesta no lineal de tercer orden a nivel microscópico.¹⁴

El β -caroteno y otros análogos de tipo carotenoide (Figura 12) han sido uno de los objetivos preferidos de los investigadores en este área.³³ Al igual que los anteriores materiales orgánicos conjugados, estos derivados presentan un aumento de γ proporcional al aumento de la conjugación. También se han llevado a cabo investigaciones del efecto de la sustitución terminal con grupos fuertemente atractores y dadores en derivados con sustitución de tipo D-D, A-A y D-A. Por un lado se ha puesto de manifiesto una relación exponencial $\gamma \propto N^n$, donde N es el número de dobles enlaces y siendo n dependiente de las características electrónicas de los grupos terminales y del patrón de sustitución. Cuando se

compara una serie de carotenoides de similar longitud de conjugación que varían en el grado de transferencia de carga, la tendencia observada es que el aumento en la polarización provoca un aumento en γ , que puede llegar a ser 35 veces superior en relación a la molécula simétrica de β -caroteno.³³ Curiosamente, no se ha encontrado un límite de saturación para este tipo de moléculas.

Además de los aquí mencionados, existe una amplia variedad de cromóforos, polímeros conjugados y compuestos modelo relacionados que han sido investigados con el ánimo de obtener elevadas respuestas ONL de tercer orden y de establecer relaciones estructura-propiedad que permitan mejorar los valores encontrados. En la tabla aparece una relación de valores de $\chi^{(3)}$ de cromóforos orgánicos y diferentes tipos de polímeros.

4.2. MATERIALES ORGANOMETÁLICOS.

Como se ha comentado anteriormente, los compuestos organometálicos han sido objetivo destacado en la búsqueda de materiales con respuesta ONL de segundo orden, pero también se han utilizado ampliamente para obtener buenas respuestas ONL de tercer orden. Para el caso de derivados de tipo metaloceno,²¹ se ha observado que los valores de γ son claramente superiores a los valores de γ medidos para los componentes orgánicos. Concretamente, se han llevado a cabo medidas para determinar las propiedades no lineales de tercer orden de derivados de ferroceno como los representa-

dos en la Figura 13, de las cuales se ha podido extraer que el valor de γ aumenta con la longitud del sistema conjugado, como en los sistemas poliénicos tratados anteriormente, pero el grupo ferrocenilo no contribuye a este respecto. Parece que la deslocalización π -electrónica a través del centro ferrocenilo es menos efectiva que a través de un doble enlace o grupo fenilo. En este caso, son las transiciones $d-\pi^*$ y $p-\pi^*$ las que contribuyen mayoritariamente al aumento de la respuesta no lineal.

Otros derivados interesantes, en cuanto a sus propiedades ONL de tercer orden se refiere, son los complejos metálicos de polímeros orgánicos de tipo acetilénico,²¹ como los mostrados en la Figura 14a. El tipo de metal, el espaciador arénico y la longitud de la conjugación son todos parámetros relevantes a la hora de optimizar la respuesta no lineal. Incluso la presencia de grupos fuertemente atractores en los ligando acetilénicos puede aumentar los valores de γ . Se han descrito derivados con geometría de coordinación plano cuadrada (M = Ni, Pd, Pt) y octaédrica (M = Ru). Este tipo de complejos organometálicos resultan prometedores ya que, concretamente, complejos acetilénicos de oro presentan valores de γ de entre los más altos descritos en la bibliografía para compuestos organometálicos ($\gamma_{\text{real}} \sim 1000 \times 10^{-36}$ esu medido por la técnica Z-scan). Los polímeros de silicio o de germanio,²¹ que consisten en una estructura de silicio (o germanio) con dos cadenas orgánicas unidas a cada uno de los átomos de la cadena principal, también

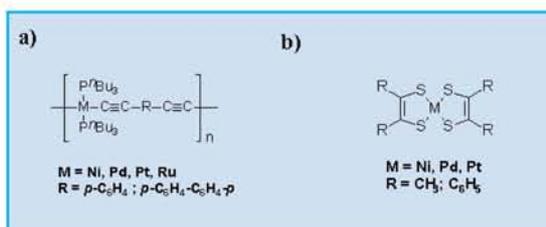


Figura 14. a) Complejos metálicos de polímeros de tipo acetilénico; b) derivados de ditioleno

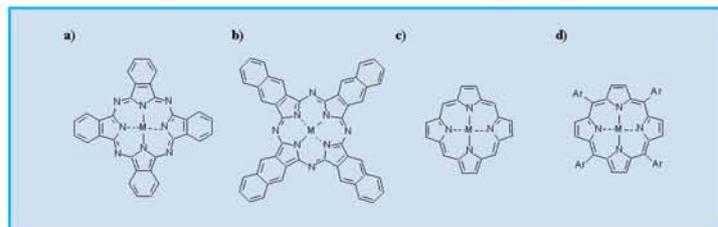


Figura 15. Estructuras de a) ftalocianina; b) naftalocianina; c) porfirina; d) tetrabenzoporfirina

presentan interesantes propiedades ópticas no lineales. Estos sistemas se caracterizan por su alta transparencia y su excelente procesabilidad, lo que los convierte en candidatos óptimos para la fabricación de dispositivos. Por ejemplo, el poli(metilfenilsilano) presenta un valor de $\chi^{(3)}$ de 7.2×10^{-12} esu cuando se irradia a una longitud de onda de 1064 nm.

Otra de las familias de complejos organometálicos con destacadas propiedades ópticas no lineales de tercer orden es la de los derivados de ditioleno (**Figura 14b**).²¹ Sin embargo, aunque los valores obtenidos para este tipo de complejos son altos ($\chi^{(3)} \sim 5 \times 10^{-11}$ esu), los valores pueden estar incrementados por los efectos resonantes, ya que estos derivados absorben entre 700 y 1400 nm.

4.3. MACROCICLOS METALORGÁNICOS

Dentro de este grupo destacan las ftalocianinas y las porfirinas (**Figura 15**) como las dos familias que han dado lugar a unas mejores respuestas no lineales.³⁴⁻³⁶ Esto se debe fundamentalmente a que son sistemas π -conjugados altamente polarizables con una deslocalización electrónica bidimensional, la cuál favorece enormemente la generación de elevadas respuestas ONL de tercer orden. La versatilidad química de estos compuestos permite la modulación de la respuesta no lineal, por ejemplo, (i) mediante la introducción de sustituyentes periféricos que alteren la estructura electrónica de la molécula y originen procesos de transferencia de carga efectivos; (ii) mediante la introducción de metales en la cavidad central o (iii) variando la extensión de la conjugación, como ocurre con las denominadas naftalocianinas que se encuentran representadas en la **Figura 15b**. Todo esto unido a su elevada estabilidad óptica, térmica y química y a la

posibilidad de formar fases condensadas, las convierte en candidatos óptimos para la fabricación de dispositivos ópticos no lineales.

Con respecto a la variación del metal central, se ha estudiado el efecto de la introducción de metales de transición y tierras raras.^{34,36} De manera general se puede decir que la presencia de metales que den lugar a procesos de transferencia de carga metal-ligando o ligando-metal mejora la respuesta no lineal con respecto, por ejemplo, a la base libre. A modo de ejemplo, una ftalocianina de Pt(II) sustituida con grupos cumilfenoxi presenta un valor de $\chi^{(3)}$ de 2×10^{-10} esu medido por la técnica DFWM.²¹ Asimismo, se han preparado complejos tipo sandwich y derivados oligoméricos en las que los anillos ftalocianínicos y porfirínicos se encuentran apilados cofacialmente, para determinar la influencia del solapamiento de los anillos aromáticos, que suele dar lugar a respuesta ONL mejoradas.^{34,36} Al igual que en otros sistemas orgánicos π -conjugados, la funcionalización periférica con sustituyentes dadores o atractores de electrones también mejora los valores de γ y $\chi^{(3)}$. Un ejemplo destacado es el del derivado de tetrabenzoporfirina (**Figura 15d**) donde los anillos de benceno de las posiciones meso se encuentran funcionalizados con átomos de flúor.²¹ Estos compuestos presentan valores de $\chi^{(3)}$ de ca. 2×10^{-8} esu. Otra de las estrategias empleadas es la unión de ftalocianinas a moléculas aceptoras de tipo fullereno o antraquinona, lo que permite la ocurrencia de fenómenos de procesos de transferencia de carga que mejoran la respuesta no lineal. Por otro lado, estudios comparativos entre moléculas de ftalocianina y de naftalocianina muestran que la extensión de la conjugación en el plano del macrociclo también parece incrementar los valores de los coeficientes γ y $\chi^{(3)}$. La misma

tendencia se observa en derivados de porfirina, por ejemplo en polímeros unidos por las posiciones meso a través de puentes etinilo.³⁷ En este caso, el valor de γ por macrociclo es aproximadamente tres veces mayor que el correspondiente al monómero, lo que indica la eficiencia de la estrategia.

Con respecto a su comportamiento como limitadores ópticos,^{34,36} las ftalocianinas aparecieron como potenciales candidatos para la preparación de estos dispositivos cuando en 1989 se llevaron a cabo medidas de Z-scan sobre la ftalocianina de aluminio. El buen valor observado para este compuesto fue pronto superado por la tetraquis(β -cumilfenoxi)ftalocianina de Pb(II). Hasta la fecha, los mejores valores de absorción no saturable reversa han sido encontrados en complejos de metales pesados tales como el In (III),³⁸ ya que la presencia de este tipo de metales aumenta la velocidad de cruce entre sistemas (ISC) entre el estado S_1 y el T_1 . Concretamente, ftalocianinas de In (III) con sustituyentes axiales que dificultan los procesos de agregación han aparecido recientemente en la literatura como potenciales derivados para la preparación de dispositivos.³⁹

4.4. COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Debido a la elevada deslocalización electrónica que presentan los complejos de transferencia de carga, estos derivados son candidatos óptimos para el estudio de las propiedades ópticas no lineales.^{27,28} En los complejos de transferencia de carga la respuesta no lineal deriva de la "polarización electrónica supramolecular" a lo largo del eje de transferencia de carga. Se han encontrado valores de $\chi^{(3)} \sim 5 \times 10^{-8}$ empleando la técnica DFWM del complejo (BEDT-TTF)₂I₃ (**Figura 16a**), que presenta una estructura con apila-

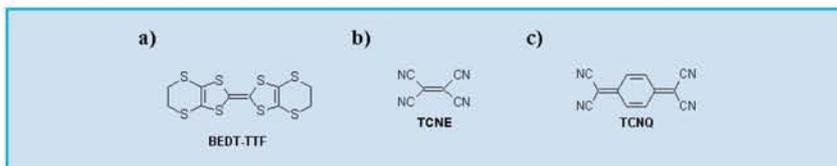


Figure 16. Estructuras de a) BEDT-TTF b) tetracyanoetileno c) tetracyanoquinodimetano

miento segregado en la cuál el dador (BEDT-TTF) y el aceptor (iodo) se apilan en columnas separadas. Otro tipo de complejos con apilamiento segregado lo forman moléculas aceptoras de tipo tetracyanoetileno (Figura 16b) y tetracyano-*p*-quinodimetano (Figura 16c) con moléculas aromáticas de tipo perileno, naftaleno y pireno. Algunos de los valores encontrados son mayores que los obtenidos para el poliacetileno-*p*-toluensulfonato, como se recoge en la **Tabla 5**. Cabe destacar que la intensidad de THG es aproximadamente 100 veces mayor a lo largo del eje de transferencia de carga que en la dirección perpendicular, lo cuál pone de manifiesto la anisotropía de la respuesta.

4.4. FULLERENOS

El [60]fullereno o C_{60} (Figura 17) es una molécula ideal para la obtención de respuestas ópticas no lineales^{27,28,40,41} de tercer orden por su particular carácter aromático. Estos derivados han sido medidos experimentalmente empleando diferentes técnicas (DFWM, THG, Z-scan, EFISH), tanto en solución como en película delgada. Los valores de $\chi^{(3)}$ obtenidos difieren aproximadamente en cuatro órdenes de magnitud (10^{-8} y 10^{-12}) dependiendo de la técnica y la longitud de onda empleada. Una de las particularidades del C_{60} y de sus homólogos superiores es su comportamiento como limitadores ópticos, que deriva de un mecanismo de absorción

saturable reversa, aunque otros mecanismos como la refracción no lineal puedan ser operativos en menor medida en el proceso de limitación óptica. Se han llevado a cabo estudios de sus propiedades como limitador óptico tanto en solución, como en matrices poliméricas, composites o sistemas sol-gel. El principal problema de su utilización en dispositivos prácticos es su baja solubilidad que dificulta la procesabilidad. Por ello, gran parte de la investigación en este área se encuentra dirigida a la preparación de fullerenos solubles que permitan su procesado en fases condensadas.⁴²

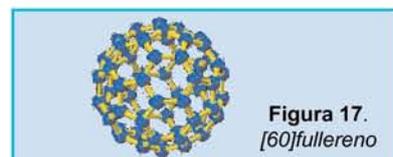


Figura 17. [60]fullereno

AGRADECIMIENTOS

Los autores manifiestan su agradecimiento a los profesores Carlos Seoane (Universidad Complutense), Javier Garín y Jesús Orduna (Universidad de Zaragoza), Rafael Alcalá y Belén Villacampa (Universidad de Zaragoza), Tomás Torres (Universidad Autónoma de Madrid) y Martin Bryce (Universidad de Durham, UK), con quienes han desarrollado su investigación en el área de la óptica no lineal. Igualmente, nuestro agradecimiento al MCYT por la concesión del proyecto BQU2002-00855.

Complejo	Técnica experimental	$\chi^{(3)}$ (10^{-10} esu)	γ (10^{-33} esu)
(BEDT-TTF) ₂ I ₃	DFWM	500	
Naftaleno/TCNE	THG	1.3	7.2
Perileno/TCNE	THG	10	58
Pireno/TCNQ	THG	2.3	12

Tabla 5. Valores de γ y $\chi^{(3)}$ de complejos de transferencia de carga

REFERENCIAS

- [1] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics*, Academic Press, New York, 1993.
- [2] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, CA, 1992.
- [3] J. Zyss, *Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*, Academic Press, Boston 1993.
- [4] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, Wiley, New York, 1991.
- [5] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* 1961, 7, 118.
- [6] D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vols. 1 and 2, Academic Press, Orlando, 1987.
- [7] H. S. Nalwa, S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Ratón, FL, 1997
- [8] T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 155.
- [9] E. Van Stryland, D. J. Hagan, T. Xia, A. A. Said en *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, (Eds.: H. S. Nalwa, S. Miyata) CRC Press, Boca Ratón, FL, 1997, p. 841.
- [10] J. Perry en *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, (Eds.: H. S. Nalwa, S. Miyata) CRC Press, Boca Ratón, FL, 1997, p. 813.
- [11] J. Zyss, *Photonics Science News* 1995, 1, 2.
- [12] a) H. Haug, *Optical Nonlinearities and Instabilities in Semiconductors*, Academic Press, Londres, 1988; b) V. Dimitriev, D. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystal*, Springer, Ber-

- lín, **1991**; c) F. Agulló-López, J.M. Cabrera, F. Agulló-Rueda, *Electrooptics: Phenomena, Materials and Applications*, Academic Press, Londres, 1994.
- [13] a) P.N. Prasad, D.R. Ulrich, *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Plenum Press, Nueva York, **1988**; b) R.W. Munn, C.N. Ironside, *Principles and Applications of Nonlinear Optical Materials*, Chapman & Hall, Londres, **1993**; c) D.M. Burland, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1; d) M. Blanchard-Dece, V. Alain, S.R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortman, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091.
- [14] a) S.R. Marder, D. Beratan, *Science* **1991**, *252*, 103; b) S. R Marder, J. W. Perry, G. Bourhill, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, K. Mansour, *Science* **1993**, *261*, 186; c) S. R Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas, B. M. Pierce, *Science*, **1994**, *265*, 632; d) F. Meyers, S.R. Marder, B. Pierce, J. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10703.
- [15] a) S. R. Marder, L. Cheng, B. Tiemann, A. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. Perry, J. Skindhoj, *Science*, **1994**, *2K63*, 511; b) H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Sohn, C. W. Dirk, L. A. King, H. M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6561.
- [16] G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Willey, New York, **1955**.
- [17] a) A. K. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 90; b) V. P. Rao, Y. M. Cai, A. K. Jen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1689; c) C. F. Shu, W. J. Tsai, J. Y. Chen, A. K. Jen, Y. Zhang, T. A. Chen, *Chem. Commun.*, **1996**, 2279; d) P.V. Bedworth, Y. M. Cai, A. K. Jen, S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 2242; e) C. Cai, I. Liakatas, M.-S. Wong, M. Bösch, C. Bosshard, P. Günter, S. Concilio, N. Tirelli, U. W. Suter, *Org. Lett.*, **1999**, 1847; f) J.-M. Raimundo, P. Blanchard, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, L. Michaux, J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2000**, 1597.
- [18] a) B. R. Cho, K. N. Son, S. J. Lee, T. I. Kang, M. S. Han, S. J. Jeon, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 3167; b) L. Groenendaal, M. J. Bruining, E. H. J. Hendrickx, A. Persoons, J. A. J. M. Veke-mans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 226; c) Y.-K. Wang, C.-F. Shu, E. M. Breitung, R. J. McMahon, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1449; d) J. Barberá, K. Clays, R. Giménez, S. Houbrechts, A. Persoons, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1725; e) C. R. Moylan, S. Ermer, S. M. Lovejoy, I.-H. McComb, D. S. Leung, R. Wortmann, P. Krädmer, R. J. Twieg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12950.
- [19] Para una revisión reciente, véase: J.L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.
- [20] a) A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 6107; b) T. T. Nguyen, M. Sallé, J. Delaunay, A. Riou, P. Richomme, J. M. Raimundo, A. Gorgues, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, J. Orduna, J. Garín, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1185; c) M. González, N. Martín, J. L. Segura, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 3269; d) R. Andreu, I. Malfant, P. G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 737; e) M.R. Bryce, A. Green, A.J. Moore, D.F. Perepichka, A.S. Batsanov, J.A.K. Howard, I. Ledoux-Rak, M. González, N. Martín, J.L. Segura, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1927; f) M. González, J.L. Segura, C. Seoane, N. Martín, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8872.
- [21] N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21.
- [22] I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *43*, 349.
- [23] a) S. R. Marder, *Inorganic Materials*, Ed.: D. W. Bruce, D. O'Hare, Willey: Chichester, **1996**; b) Para una revisión muy reciente, véase: S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Commun.*, **2000**, 1555.
- [24] J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1436.
- [25] M. S. Wong, C. Bosshard, F. Pan, P. Günter, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 677.
- [26] A. García-Martínez, J. Osio, A. de Fresno, G. Rojo, F. Agulló-López, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 43.
- [27] H. Nalwa en *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, (Eds.: H. S. Nalwa, S. Miyata) CRC Press, Boca Ratón, FL, **1997**, p. 611.
- [28] H. S. Nalwa, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 341.
- [29] R. R. Tykwinski, U. Gubler, R. E. Martin, F. Diederich, C. Bosshard, P. Gunter, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4451.
- [30] B. Champagne, B. Kirtman en *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials*, (Ed.: H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, **2001**, p. 63.
- [31] D. Fichou, F. Garnier, F. Charra, F. Kajzar, J. Messier en *Organic Materials for Nonlinear Optics*, (Eds.: R. A. Hann, D. Bloor), The Royal Society of Chemistry, London, **1989**, p. 176.
- [32] J. W. Perry, A. E. Stiegman, S. R. Marder, D. R. Coulter en *Organic Materials for Nonlinear Optics*, (Eds.: R. A. Hann, D. Bloor), The Royal Society of Chemistry, London, **1989**, p. 189.
- [33] S. R. Marder, W. E. Torruellas, M. Blanchard-Desce, V. Ricci, G. I. Stegeman, S. Gilmour, J.-L. Brédas, J. Li, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, *Science* **1997**, *276*, 1233.
- [34] G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Mat. Chem.* **1998**, *8*, 1671.
- [35] G. de la Torre, T. Torres, F. Agulló-López, *Adv. Mat.* **1997**, *9*, 265.
- [36] H. S. Nalwa, J. S. Shirk en *Phthalocyanines. Properties and Applications*, Vol. 4 (Eds. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH Publishers (LSK) Ltd., Cambridge, **1996**, p. 79.
- [37] T. E. O. Screen, K. B. Lawton, G. S. Wilson, N. Dolney, R. Ispasoiu, T. Goodson III, S. J. Martin, D. C. D. Bradley, H. L. Anderson, *J. Mat. Chem.* **2001**, *11*, 312.
- [38] J. W. Perry, K. Mansour, I.-Y. S. Lee, X.-L. Wu, P. V. Bedworth, C. -T. Chen, D. Ng, S. R. Marder, P. Miles, T. Wada, M. Tian, H. Sasabe, *Science* **1996**, *273*, 1533.
- [39] M. Hanack, T. Schneider, M. Bart-hel, J. S. Shirk, S. R. Flom, R. G. S. Pong, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 235.
- [40] L. W. Tutt, A. Kost, *Nature* **1992**, *356*, 225.
- [41] R. H. Xie en *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials*, (Ed.: H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, **2001**, p. 267.
- [42] *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*. D.M. Guldi, N. Martín, eds. Kluwer, **2002**.