

Óptica no lineal en materiales orgánicos y polímeros

México y Japón se unen con un mismo propósito

Ana Laura Pérez-Martínez y Takeshi Ogawa,
Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

ana.laura@correo.unam.mx

ogawa@servidor.unam.mx

El presente artículo tiene la intención de dar al lector un panorama muy general de la óptica no lineal (ONL) de primer orden en polímeros y las ventajas que presentan estos materiales para aplicaciones en dispositivos fotónicos. Se ofrece un breve análisis de los principios de la óptica lineal, la no lineal y los fenómenos que ocurren como respuesta a la aplicación de campos eléctricos intensos, así como las principales características —estructurales y químicas— de los materiales poliméricos con tales propiedades, porque estos compuestos son de los más prometedores para aplicaciones prácticas.

Resumen

En los últimos años se han llevado a cabo muchas investigaciones en materiales orgánicos que presentan propiedades de ONL y están considerados como la base tecnológica para aplicaciones en fotónica¹⁻⁵ (control, generación y transmisión de la luz), gracias a las propiedades de estos materiales, que

pueden generar nuevas frecuencias ópticas, modular, refractar y transmitir la luz de acuerdo con el índice de refracción del material, lo que los convierte en la parte medular de los dispositivos fotónicos.

De la misma forma que el microprocesador revolucionó la electrónica a partir de 1971,⁴ la manipulación de información basada en las ciencias ópticas está a punto de convertirse en el motor de las futuras innovaciones tecnológicas. La fotónica tiene aplicaciones en casi todos los sectores industriales: tecnologías de la imagen, la información, las telecomunicaciones y la salud.

Las ciencias ópticas, en particular la ONL, han tenido un desarrollo muy acelerado en los últimos años, principalmente con la invención del láser. Este hecho, aunado al desarrollo de materiales avanzados tanto orgánicos como inorgánicos, ha abierto la posibilidad de observar efectos de ONL con gran eficiencia, por lo que se ha convertido en una prioridad para la ingeniería de materiales.

Dada la flexibilidad de la síntesis de compuestos orgánicos, la mayoría de los científicos especializados en este tema se ha abocado al estudio y desarrollo de

nuevos materiales, cuyo parámetro de referencia son los materiales inorgánicos y sus respuestas ópticas.

Óptica lineal y no lineal

La luz a través de un medio

La materia es un sistema molecular que posee cargas eléctricas que pueden interactuar con una onda electromagnética, de manera que el campo eléctrico de la luz ejerza una fuerza sobre las cargas de la materia y sobre los dipolos, tanto de los átomos como de las moléculas, lo que provoca una vibración o una aceleración.

La óptica no lineal se volvió importante con la invención del láser en 1960

Por tal motivo la luz transmitida y emitida, después de pasar por el material, tendrá ciertas modificaciones que dependerán del mecanismo que suceda durante la propagación de ésta a través del medio.

El futuro está en la fotónica

La fotónica es la ciencia que investiga y desarrolla la tecnología asociada principalmente con la generación

y el control de la luz, cuya unidad cuántica es el fotón. Su propósito principal es la transmisión y manipulación de la información, usando los fotones como portadores de datos e instrucciones. El intervalo de aplicaciones de la fotónica se extiende desde la generación de energía hasta la detección en procesos de telecomunicaciones (por ejemplo, la fibra óptica).

La electrónica funciona con base en flujos electrónicos y es el principio con el cual trabajan los aparatos correspondientes (radio, televisión, teléfonos, computadoras, etc.). Por otro lado, la fotónica se basa en el flujo de fotones. Algunos aparatos clásicos como cámaras fotográficas, telescopios, microscopios y otros más recientes como los lectores de códigos de barras o de CD y los apuntadores láser



Figura 1. Lámpara incandescente: es la fuente de luz artificial más próxima a la luz del día.

combinan una parte electrónica con otra fotónica y se conocen como aparatos optoelectrónicos, considerados como aparatos de transición en el mundo de la electrónica hacia una generación de aparatos puramente fotónicos.

Óptica no lineal (ONL)

Generalmente la presencia de un campo óptico débil (como la luz producida por una lámpara incandescente, figura 1) no afecta al medio molecular con el cual interacciona. Al propagarse el campo eléctrico de la luz a través de la materia, ésta se comporta de forma cuántica y se produce un fenómeno de óptica lineal (refracción o absorción). La luz generada por fuentes comunes se propaga de manera lineal a través de medios homogéneos y transparentes. Así, ni las propiedades ópticas del material ni las de la luz (frecuencia e intensidad) se ven afectadas o transformadas. Existen, sin embargo, ocasiones en que al presentarse un campo eléctrico muy intenso (como un haz de luz producido por un láser, figura 2) el medio se modifica significativamente, muestra una sensibilidad al campo y se modifican

sus propiedades, como el índice de refracción y la absorción, al pasar la luz a través del material. A su vez, el material puede modificar algunas características del haz, como su amplitud e incluso la generación de radiación a otras frecuencias (generación de armónicos); en estas situaciones se dice que se trata de un fenómeno óptico no lineal. Estos fenómenos de ONL no tuvieron mucha importancia hasta la invención del láser en 1960,⁷ debido a la modificación de las propiedades ópticas de un material por la interacción de la materia simultáneamente con una o varias fuentes de radiación emitidas por láser.

Al incidir un rayo de luz en el material puede suceder que la frecuencia del rayo sea igual a una frecuencia de transición entre dos niveles de energía del material, lo que da como resultado una emisión de luz o una absorción de radiación; sin embargo, si la frecuencia del campo electromagnético no corresponde a la frecuencia de resonancia del material, lo que sucederá es un desplazamiento de la distribución normal de las cargas eléctricas presentes en la materia; esto es lo que se conoce como polarización

inducida. Si este efecto se presenta de forma no armónica da origen a los efectos de ONL. La luz tiene un campo eléctrico (E) que al interactuar con las cargas del material, como se dijo, provoca un desplazamiento de la densidad electrónica, lo cual resulta en un dipolo inducido con momento dipolar μ . Lo anterior, para campos pequeños, se representa como sigue:

58

$$\text{Polarización} = \mu = \alpha E \quad [1]$$

donde α es la polarizabilidad lineal del material. Este parámetro es una medida del grado de desplazamiento de los electrones bajo la presencia de un campo eléctrico (E).

Una respuesta lineal del material será aquella radiación que se reemite con la misma frecuencia (ω) que la de la radiación incidente (figura 3a) y una respuesta no lineal se producirá cuando la reemisión de la luz por medio del material tenga una frecuencia diferente, por ejemplo del doble (2ω) (figura 3b) o triple (3ω) de la frecuencia incidente. Los casos de respuestas no lineales se clasifican como generación de segundo (2ω) o tercer orden (3ω) y se denominan generación de segundo o tercer armónico respectivamente.

Si se tiene una respuesta óptica no lineal en el material debido a la interacción de la luz láser, ésta puede describirse con una serie de potencias (ecuación 2) para expresar el cambio inducido en el momento dipolar molecular en un material:

$$P(E) = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE \quad [2]$$

donde P es la polarización electrónica, E el campo eléctrico aplicado, α la polarizabilidad lineal, β la hiperpolarizabilidad lineal y γ la hiperpolarizabilidad cuadrática.

Ahora bien, si el material tiene un arreglo macroscópico, existirá una correspondiente polarización macroscópica en el bulto del material (ecuación 3), que puede expresarse en esta forma:

$$P(E) = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots + \dots \quad [3]$$

donde $\chi^{(n)}$ es la susceptibilidad macroscópica. Este parámetro tiene una relación

directa con los correspondientes términos moleculares (α , β y γ) y se obtiene mediante correcciones de interacciones moleculares y macroscópicas.

Al analizar la ecuación 3, el primer término se refiere a efectos de óptica lineal, el segundo corresponde a los siguientes fenómenos; por ser el primer término no lineal, $\chi^{(2)}$ representa los términos no lineales de primer orden, es decir, generación de segundo armónico, suma de frecuencias, diferencia de frecuencias, rectificación óptica y efecto Pockels.

Y el tercer término involucra los efectos de óptica no lineal de segundo orden: generación de tercer armónico, absorción de dos fotones, autoenfocamiento y efecto Kerr.

Los campos utilizados para que estos efectos se presenten se encuentran dentro del orden de 10^3 a 10^6 V/cm y con unas frecuencias que oscilan entre 10^{15} y 10^{18} Hz.⁸

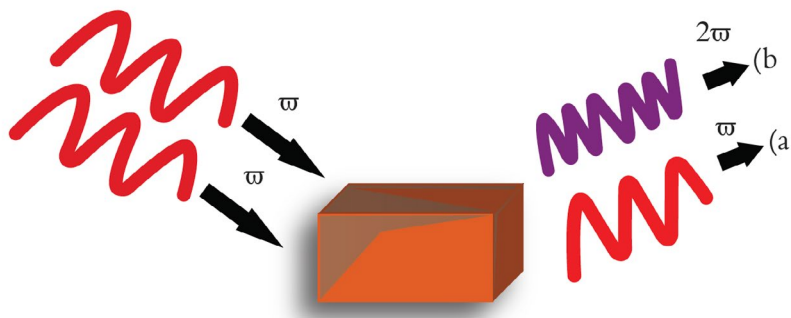


Figura 3. Procesos ópticos a) lineales y b) no lineales de primer orden (1-ONL).

Generación del segundo armónico (SHG)

La generación del segundo armónico es un proceso no lineal, en el cual los fotones interactúan efectivamente con un material no lineal, combinándose para formar nuevos fotones con el doble de energía y, por lo tanto, con el doble de la frecuencia y la mitad de la longitud de onda de los fotones iniciales. Este fenómeno se conoce como SHG por sus siglas en inglés (second harmonic generation).

La SHG se produce como una suma de frecuencias (ecuación 4), en la cual se suman dos ondas de luz con ω_1 y ω_2 , que dan como resultado una onda con frecuencia ω_3 . Un caso especial para la SHG se presenta cuando ambas ondas de luz tienen la misma frecuencia ω ($\omega = \omega_1 = \omega_2$) e inciden sobre un material con propiedades de ONL de primer orden, lo que da como resultado la generación del doble de la frecuencia ($2\omega = \omega_3$) (figura 3b).

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad [4]$$

Para sistemas no isotrópicos (la isotropía es la propiedad de ciertos cuerpos

en los que uno o más parámetros no dependen de la dirección en que se miden), el término dominante de la polarización no lineal es generalmente el de primer orden, por esta razón, una condición para el estudio del segundo armónico es que el material a estudiar sea no isotrópico y no tenga centros de simetría.

La respuesta no lineal se produce cuando la reemisión de luz por medio del material tiene una frecuencia diferente

Materiales orgánicos para fotónica

En los últimos años ha crecido el interés por los materiales orgánicos con propiedades de ONL debido a que presentan gran versatilidad y son fácilmente adaptables para usos particulares. Un material ideal que podría tener usos potenciales en dispositivos fotónicos debe poseer una combinación de características fisicoquímicas que se enumeran a continuación: gran eficiencia en la producción de algún efecto de ONL, β y γ elevadas, alto umbral de resistencia al daño del láser, respuesta óptica rápida, flexibilidad arquitectónica para diseño

molecular y morfología, capacidad para procesarse en forma de cristales, películas delgadas, etc., transparencia óptica, fácil fabricación (síntesis con reactivos no costosos), no tóxico, con alta resistencia a fuerzas mecánicas y estabilidad térmica.

Comparados con los materiales para ONL inorgánicos, los compuestos orgánicos pueden satisfacer todos los requisitos. Los materiales orgánicos ofrecen gran variedad de posibilidades para realizar modificaciones químicas y la mayoría de los inconvenientes que presentan otros materiales se pueden solucionar fácilmente con métodos físicos o químicos.

Sistemas orgánicos para ONL Desde 1964 diferentes grupos de investigadores han reportado en sus trabajos sobre ONL la generación del segundo armónico (SHG), que se había observado en diferentes compuestos orgánicos; sin embargo fue en 1970⁹ cuando Davydov y sus colaboradores reportaron una fuerte SHG en un compuesto orgánico que contenía un grupo aceptor y otro donador de electrones unidos por un anillo de benceno. Este descubrimiento creó el entendimiento básico de las estructuras orgánicas que pueden presentar

grandes efectos de SHG y despertó gran interés en la búsqueda de nuevos materiales orgánicos que presentaran este fenómeno; este tipo de materiales son en la actualidad los compuestos más estudiados.¹⁰

Así, en general son tres los requisitos para tener actividad ONL en materiales orgánicos: polarizabilidad, se necesita una gran cantidad de electrones para perturbarse o desplazarse del estado de equilibrio; distribución de carga asimétrica (incorporación de grupos donadores (D) y aceptores (A) de electrones) y un ordenamiento de las moléculas sin centro de simetría.

Tales requisitos los cumplen los sistemas donador (D) y aceptor (A) de electrones unidos en las terminales opuestas por un sistema π -conjugado (figura 4). Los colorantes han sido moléculas claves para obtener este tipo de respuestas por contener regiones de distribución electrónica de carga deslocalizada (sistema π -conjugado), lo que permite gran movilidad de la densidad electrónica a lo largo de la molécula. Es deseable que el colorante empleado para ONL tenga una hiperpolarizabilidad grande, que dependerá directamente de los grupos donadores y

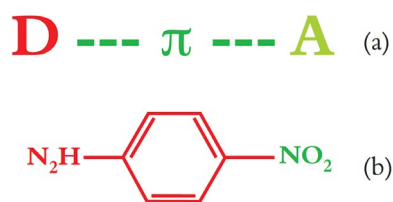


Figura 4. a) Ejemplo de la estructura de una molécula simple para aplicación en ONL, b) en el caso de la p-nitroanilina el NH_2 funciona como grupo donador y el NO_2 como grupo aceptor de electrones unidos por un sistema π -conjugado (anillo de benceno).

aceptores de electrones en cada extremo de la molécula, de la distribución electrónica, así como de la longitud de conjugación y la planaridad de la molécula, que es un factor importante en la actividad ONL (gráfica 1).

Levine y Oudar, así como Chem- la10 demostraron la importancia de μ cuando calcularon la magnitud y señal de la β del nitrobenzono, la anilina y la p-nitroanilina (figura 5). En la tabla 1 se enlistan los valores de β para cada una de las estructuras moleculares donde claramente se nota la influencia intermolecular de los grupos donador-aceptor en el momento dipolar.

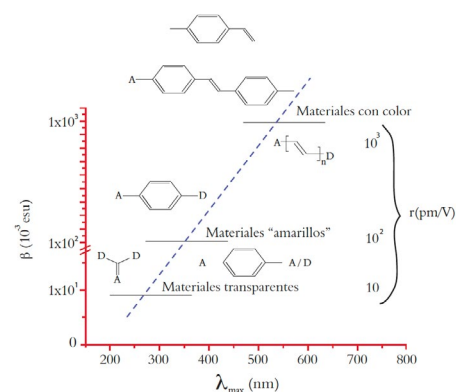
La posición de los grupos donador-aceptor en la p-nitroanilina la convierten en una molécula sin centro de simetría; las características de los grupos aceptor y donador de electrones re-

sultan en una transferencia de carga. Todo esto en conjunto provoca que la molécula muestre un valor de β grande debido a la gran distribución asimétrica de carga dada por la disposición de los electrones π en la molécula.¹⁰

Gracias a esta descripción puede verse la importancia de la estructura molecular, pues influye en la magnitud del valor de β y por lo tanto en la calidad de la molécula para aplicaciones en ONL.

¿Por qué polímeros para ONL?

Existen varias razones para la incorporación de los



Gráfica 1. Se muestra la tendencia del diseño de las moléculas, donde se observa una tendencia lineal entre β y λ_{max} . La conjugación de la molécula y la transferencia de carga en la misma influyen directamente en el color y la no linealidad de los compuestos moleculares; r es el coeficiente electro-óptico (EO).⁷

polímeros a la ONL, pero entre las más importantes se encuentra la gran flexibilidad para añadirse a dispositivos. En estos materiales el efecto es eléctrico, lo cual asegura, en combinación con su baja constante dieléctrica (es decir, aislante), una alta velocidad de respuesta para los sistemas de comunicación del futuro. Además se han reportado coeficientes electro-ópticos (EO) (parámetros para saber qué tan eficiente es un material para dispositivos fotónicos) con valores superiores a 34 pm/V para polí-

meros funcionalizados con cromóforos que contienen propiedades de ONL orientados en una sola dirección, para que cumplan con el requisito de no isotropía. Mientras tanto, los valores reportados para materiales inorgánicos¹² se encuentran en alrededor de 32 pm/V, lo cual demuestra la ventaja de los compuestos orgánicos sobre los inorgánicos. Aunado a esto, los polímeros, gracias a su gran versatilidad en la síntesis química, tienen la ventaja de su bajo costo de producción comparados con los cristales inorgánicos, buena calidad óptica (transparencia) y estabilidad física, mecánica, térmica y química.

El estudio de propiedades de ONL en materiales poliméricos se basó al principio en sistemas cristalinos de diacetilenos y rápidamente se extendió a materiales monocristalinos. En ambos casos, el origen del carácter de ONL se debe a

la naturaleza de la molécula y en gran parte a la estructura del polímero. Los polímeros funcionalizados con D π A (D π A = sistema donador-sistema π -conjugado-aceptor) son una de las aproximaciones más prometedoras en el desarrollo de nuevos materiales para estas aplicaciones. En general existen tres estructuras de polímeros para utilizarse en ONL de primer orden; a continuación se presentan en orden creciente de estabilidad: sistemas dispersos, que son agregados de moléculas D π A sin una unión química con la matriz polimérica (sistemas receptor-huésped) (figura 6 a); sistemas funcionalizados, con unión covalente entre los D π A y la cadena del polímero, que pueden estar como grupos colgantes o incluidos en la cadena principal del polímero (figura 6 b) y sistemas entrecruzados de tipo covalente (figura 6 c).

Una de las mayores desventajas de los sistemas dispersos es que tienen bajas temperaturas de transición vítrea (T_g), causadas por la incorporación del D π A y su distribución heterogénea en el polímero. Sin embargo se sigue haciendo uso de este tipo de sistemas debido a la facilidad para incorporar

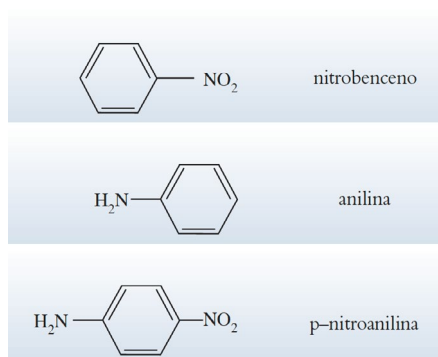


Figura 5. Importancia de los grupos donador-aceptor en la magnitud de la hiperpolarizabilidad.

Tabla 1. Hiperpolarizabilidades de nitrobenzeno, anilina y p-nitroanilina

Molécula	Momento bipolar (D)	β (10^{-30} esu*)	Longitud de onda (μm)
Nitrobenzeno	3.93	1.97	1.318
		2.20	1.06
Anilina	1.56	7.9	1.318
		1.10	1.06
p-nitroanilina	6.29	21.1	1.318
		34.5	1.06

* esu es una unidad electrostática que, para β , es el Sistema Internacional, equivale a $\text{C}^3\text{m}^3/\text{J}^2$.

Tabla 2. Grupos funcionales con electrones π

Bencenos	
Estilbenos	
Azo-bencenos	
Tolanos	
Feniltiofenos Polienos	

62

una variedad considerable de D π A a la matriz polimérica y la sencilla construcción de los dispositivos en diversos sustratos. Además ofrecen una baja constante dieléctrica y se puede trabajar en un amplio intervalo de frecuencias.

Conclusión

Los sistemas funcionalizados ofrecen grandes ventajas, como el hecho de que pueden contener una alta concentración de D π A. Por medio del modelado químico se pueden hacer modificaciones en la molécula para obtener mayor respuesta, se pueden orientar los D π A con campos eléctricos para obtener una menor relajación de esta orientación debido a

la unión química que tienen con la cadena principal del polímero. La distribución del D π A es totalmente homogénea en una película delgada, lo que evita pérdidas por dispersión. Las ventajas son claras entre los sistemas dispersos y los funcionalizados, estos últimos muestran su superioridad.

Puede aumentarse la estabilidad en los sistemas

funcionalizados por medio del entrecruzamiento de las cadenas principales del polímero, lo que permite obtener materiales muy estables física, mecánica, térmica y químicamente, y prolongar el tiempo de vida con respuesta ONL.

Muchos investigadores en todo el mundo han estudiado con gran interés el campo de la ONL en polímeros desde 1970 hasta el año 2000. Dichos estudios se han enfocado en que este tipo de materiales tiene la posibilidad de sustituir la tecnología electrónica por tecnología fotónica. Sin embargo, debido a problemas de baja estabilidad térmica y temporal y pobre susceptibilidad ONL no se han podido construir dispositivos eficientes. A pesar de estos problemas, recientemente en nuestro grupo hemos obtenido nuevos tipos de polímeros con excelente estabilidad y alta susceptibilidad ONL,¹³⁻¹⁵ y es-

Tabla 3. Sistema donador-aceptor

Donadores		Aceptores	
Nombre	Estructura	Nombre	Estructura
Aminio	H ₂ N-	Nitro	NO ₂
Doialquilamino	R ₂ N-	Ciano	-CN
Difenilamino		Dicianoetenil	
Metoxi	H ₃ CO-	Tricianoetenil	

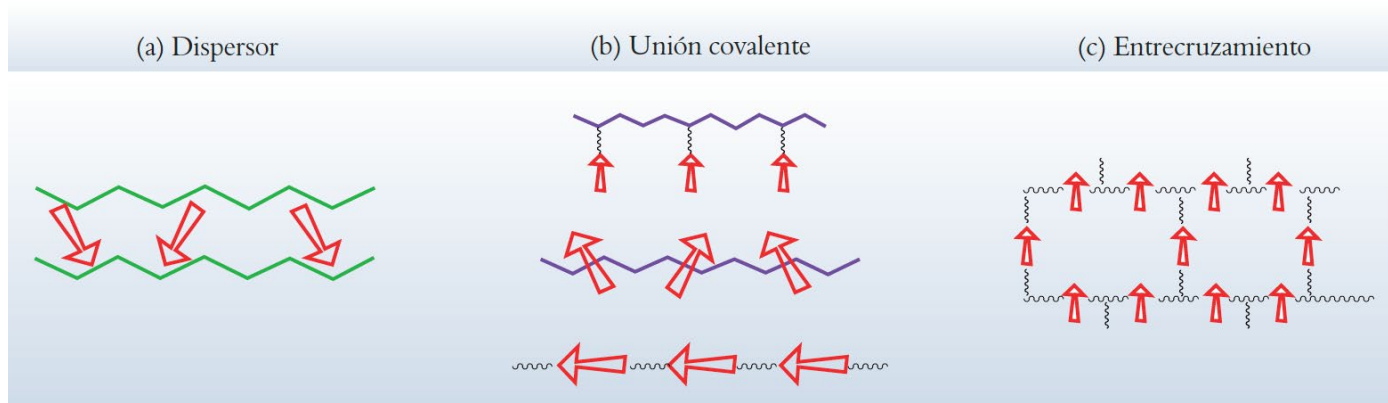


Figura 6. Los modelos más utilizados en la preparación de polímeros orientados, con propiedades de ONL de primer orden: a) sistema anfitrión–huésped, b) polímeros unidos covalentemente a cromóforos y c) polímeros reticulados.

peramos que se utilicen en la construcción de dispositivos fotónicos.

La síntesis de nuevos y mejorados compuestos orgánicos para la construcción de dispositivos fotónicos parece inevitable. Efectivamente, hay un gran avance en materiales orgánicos y poliméricos, específicamente debido a la longitud de sus cadenas y su rápida respuesta no lineal. Sin embargo, construir cualquier dispositivo fotónico no es una tarea fácil, por lo que trabajar en equipos multidisciplinarios, donde la solución de múltiples problemas se pueda realizar en forma más eficiente por diversos expertos, es lo más recomendable. En Japón se han hecho estudios sobre el tema y México tiene una colaboración bien establecida con los investigadores de ese país por medio de nuestro grupo de trabajo desde hace algunos años.

Bibliografía

- 1 Ye y T. Marks, "Synthesis of Molecular Arrays with Nonlinear Optical Properties. Second-Harmonic Generation by Covalently Functionalized Glassy Polymers", *Macromolecules*, 20 (1987), 2322-2324.
- 2 K.D. Singer, M.G. Kuzyk, W.R. Holland, J.E. Sohn, S.J. Lalama, R.B. Comizoli, H.E. Katz, M.L. Schiling, "Electro-optic effects and second-harmonic generation in corona-poled polymer films", *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1988), 1800-1802.
- 3 L. Arizmendi, "La física hoy", *Fotónica*, página de física de la UAM (<http://www.fisicahoy.com>)
- 4 *Revista Tendencias Científicas* (<http://www.tendencias21.net>)
- 5 F.A. Cruz Soto, Instituto Tecnológico de Costa Rica (http://www.itcr.ac.cr/departamentos_escuelas/fisica/Boletin/Archivos/A2N5/Articulo1/ArticuloP1.htm)
- 6 D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M. Cooper, J.D. Gresser, *Electrical and Optical Polymer Systems*, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1998.
- 7 H. Kuhn, J. Robillard, *Nonlinear Optical Materials*, CRC Press, Londres, 1992.
- 8 S. Hernández, M.F. Beristain, T. Ogawa, "Diacylene-containing polymers XII. Synthesis and characterization of dye-containing poly(hexa-2,4-butadienyloxydibenzoates)", *Designed Monomers and Polymers*, 5 [1] (2002), 125-139.
- 9 B.L. Davydov, L.D. Derkacheva, V.V.

- Dunina, M.E. Zhabotinskii, L.G. Kreneva, M.A. Samokhina, "Connection between charge transfer and laser second harmonic generation", *JEPT Lett.*, 12 (1970), 16.
- 10 H.S. Nalwa, S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Londres, 1997.
- 11 J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics*, Academic Press, Londres, 1994.
- 12 S.K. Yeshodha, Ch.K.S. Pillai, N. Tsutsumi, "Stable polymeric materials for nonlinear optics", *Prog. Polym. Sci.*, 29 (2004), 45-74.
- 13 S. Hernández, T. Ogawa, T. Watanabe, S. Miyata, "Novel Diacylene and Chromophore-Containing Polymers and their Second Order Nonlinear Optical Properties", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 374 (2002), 503-512.
- 14 S. Hernández, H. Miura, M.F. Beristain, T. Ogawa, T. Watanabe, S. Miyata, "Novel Diacylene-Containing Polymers for Second Order NLO Applications: Effect of Main Chain and Structure Property Relationships", *Macromol. Symp.*, 192 (2003), 123-133.
- 15 A.L. Pérez-Martínez, G. Gómez-Sosa, T. Ogawa, "The Orientation Stability and UV Irradiation of Poly(hexa-2,4-diylnilene-1,6-dioxy)benzoates and Cinnamates Containing Disperse Red 19", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 42 (2005), 1561-1572.
ana.laura@correo.unam.mx
ogawa@servidor.unam.mx