

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CRISTALES
DE GLICINA-NITRATO DE SODIO (GSN) Y DE
MONOHIDROCLORURO DE L-HISTIDINA
(LHMHC)**

**TESIS QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
LICENCIADO EN FÍSICA PRESENTA:**

Elizabeth Téllez Flores

Director de tesis:

Dr. Enrique Alvarez Ramos
Dr. José Alberto Duarte Moller

Hermosillo, Son. Junio del 2007

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Agradecimientos y Reconocimientos

Quiero manifestar mi agradecimiento a todos aquellos que me ayudaron a obtener finalmente mi trabajo: mis profesores y a mis familiares que me apoyaron siempre.

Especialmente a mi director de tesis Dr. Mario Enrique Álvarez y Dr. Alberto Duarte Moller que me orientaron con el mejor animo de colaborar a mi superación y apoyaron mi interés en concluir este trabajo.

A mis padres

Les dedico este trabajo porque ustedes lo forjaron desde mi niñez, orientándome, apoyándome e impulsándome para salir adelante y alcanzar esta ansiada meta en mi vida.

A mis hermanos

Por esos grandes momentos de felicidad que hemos pasado juntos y por ser cada uno a su manera.

A mi hijo

Por la felicidad que me brinda.

A mis amigos

Les agradezco su ayuda y su paciencia, así como su cariño.

A mis maestros

Por sus enseñanzas y sus consejos.

Índice

Índice	1
Resumen	3
Introducción	5
Hipótesis	7
Objetivo principal	8
Objetivos particulares	8
Capitulo I. Antecedentes	9
1.1 Antecedentes	9
1.1.1 El efecto de la generación del segundo armónico (SHG)	11
1.2 Materiales inorgánicos utilizados en la óptica no lineal	14
1.3 Materiales orgánicos desarrollados como alternativa en la óptica no lineal	15
1.4 Los aminoácidos como materiales orgánicos aplicados en la óptica no lineal	16
1.5 Los aminoácidos solo han presentado propiedades óptica no lineales	17
1.6 Síntesis de materiales para aplicaciones en la óptica no lineal	18
Capitulo II. Metodología experimental	20
2.1 Descripción de la metodología	20
2.2 Introducción al desarrollo de la síntesis de cristales	21
2.3 Materiales y metodos	23
2.4 Caracterización	24
2.4.1 Observación por microscopia óptica. MO	25
2.4.2 Caracterización por espectroscopia infrarroja. IR	26
2.4.3 Caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible. UV-VIS	27
2.4.4 Caracterización por difracción de Rayos X. XRD	29
2.4.5 Análisis termogravimétrico TGA y térmico diferencial DTA	31
2.4.6 Generación del segundo armónico. SHG	32
Capitulo III Resultados y discusión	34
3.1 Observación por medio de microscopia óptica	34
3.2 Caracterización por medio de espectroscopia infrarroja. IR	36
3.3 Caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible. UV-VIS	39
3.4 Caracterización por difracción de Rayos X	42

3.5	Análisis termo-gravimetro (TGA) y térmico-diferencial (DTA)	44
3.6	Generación de segundo armónico	46
	Sugerencias	50
	Conclusiones	51
	Referencias	52

Resumen

En este trabajo se llevo a cabo una de las técnicas mas sencillas de síntesis de cristales semiorgánicos con propiedades ópticas no-lineales, los cuales hoy en día tienen gran aplicación en la óptica no lineal como complemento a los cristales ferroeléctricos e inorgánicos.

La técnica que se aplicó para la síntesis de cristales fue por evaporación a temperatura ambiente, la cual es fácil de llevar a cabo y requiere de instrumentos que tiene cualquier laboratorio.

Los precursores que utilicé para la síntesis de cristales son Monohidrocloreuro de L-Histidina y Glicina-Nitrato de Sodio fueron preparados a partir de una solución acuosa, en los cuales se obtuvieron cristales de buen tamaño.

Las técnicas de caracterización para determinar algunas propiedades físicas y químicas empleadas en este trabajo son: microscopia (MO), espectroscopia infrarrojo (IR), espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS), difracción de rayos X y análisis termo-gravimétrico (TGA), y térmico-diferencial (DTA).

Se incluye una breve discusión en base a los datos obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización, las cuales respaldan a la síntesis por evaporación a

temperatura ambiente como una buena técnica para crecer cristales con características semejantes a las reportadas por otros autores.

Introducción

Los cristales semiorgánicos a base de aminoácidos son en ocasiones combinados con un compuesto iónico, con la finalidad de modificar la estructura cristalina y mejorar algunas propiedades físicas y químicas como buena conductividad térmica, adecuada birrefringencia y buenas características mecánicas, son estudiados por investigadores en todo el mundo para buscar posibles aplicaciones en el campo de la óptica no lineal (ONL).

Algo que es muy importante es la técnica empleada para la síntesis de cristales con propiedades ONL; en este caso, la técnica de evaporización a temperatura ambiente es fácil de emplear ya que sólo se necesita mezclar los materiales en una solución acuosa y evaporar a temperatura ambiente.

Se demuestra que esta técnica para crecimiento de cristales semiorgánicos aparte de ser sencilla de llevar a cabo, tiene bajo costo y se obtienen propiedades similares a las reportadas por otros investigadores.

El material semiorgánico Hidrocloruro de L-Histidina reportado por V. Kannon, R. Bairava Ganesh y P. Ramasamy, en el cual con la técnica de térmico-diferencial se obtuvo que en su forma Hidrocloruro de L-Histidina es más estable y tiene mayor punto de fusión que el dihidrocloruro de L-Histidina. Con el cristal dihidrocloruro de L-Histidina se obtuvieron fuertes señales de generación de segundo armónico

mientras que el cristal monohidrocloruro de L-Histidina no. Se observó buena transmisión en una región visible arriba de 1100nm.

Los materiales con propiedades de óptica no lineal poseen ciertas características como: nubes electrónicas fácilmente polarizables, moléculas distribuidas en estructuras no-centro simétricas en las que en la fase monoclinica aparece como una de las adecuadas, buen tamaño de manejo, baja absorción y línea base prácticamente recta en el rango de longitud de onda que se pretende emplear y buena estabilidad térmica.

Las propiedades se pueden observar por diferentes técnicas de caracterización como: espectroscopia infrarroja, espectroscopia ultravioleta-visible, microscopia óptica, difracción de rayos X y análisis térmico.

Hipótesis

Partiendo de una solución acuosa y mediante el uso de la técnica de evaporización a temperatura ambiente, se pueden obtener cristales semiorgánicos base aminoácidos con las siguientes características: combinación estable aminoácido-compuesto iónico, grupo donador y receptor de electrones, estructura cristalina no-centro simétrica correspondiente a cristales biaxiales y amplia ventana de transparencia en la región ultravioleta-visible.

Objetivo principal

Sintetizar cristales de glicina-nitrato de sodio y de monohidrocloruro de L-Histidina por la técnica de evaporización a temperatura ambiente y caracterizar sus propiedades ópticas y de estructuras.

Objetivos particulares

1. Establecer el método de síntesis de cristales de glicina-nitrato de sodio y de monohidrocloruro de L-Histidina por la técnica de evaporización a temperatura ambiente.
2. Realizar un estudio morfológico y la topografía de los cristales.
3. Determinar los grupos funcionales de las moléculas de los productos, para determinar la existencia de los grupos y receptores.
4. Utilizar la técnica de espectroscopia ultravioleta-visible para determinar la ventana de transferencia del cristal en presencia de luz a diferentes longitudes de onda.
5. Caracterizar por medio de difracción de rayos X el producto final para las fases presentes.
6. Medir cualitativamente la generación de segundo armónico
7. Interpretar resultados obtenidos y discutirlos.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Antecedentes

Los cristales semiorgánicos ópticos no lineales, se espera que tengan ventajas como las presentes en los cristales orgánicos e inorgánicos. Los semiorgánicos son sales en las cuales, los iones puramente orgánicos se combinan con las características mecánicas y térmicas. Las moléculas orgánicas polarizables están limitadas. Algunas de sus propiedades con las que cuenta los cristales semiorgánicos son alta conductividad térmica, su crecimiento es bueno, adecuada birrefringencia y buenas características mecánicas.

Una ventaja importante es que en la mayoría de las sales la vinculación de su red iónica proporciona un alto grado de integridad mecánica y aumenta la probabilidad del crecimiento favorable y las características mecánicas para los cristales que resultan. Además, muchos de estos cristales crecen fácilmente de la solución, el equipo para llevar a cabo el crecimiento es económico, son ópticamente homogéneos y son cristales que poseen un umbral de daño elevado. Tienen alto grado de flexibilidad química de un acercamiento iónico de la sal. Los materiales iónicos de la sal ofrecen un acercamiento importante y extremadamente flexible para el desarrollo de los nuevos materiales aplicables sobre una gama muy amplia de frecuencias.

Artículos recientes demuestran que el trabajo de investigación se ha realizado para crecer varias clases de cristales semiorganicos basados en el tipo análogos del fosfato del L-Arginina (LAP) con el fin de crecer cristales pequeños y de entender su cinética del crecimiento, termografía, su estructura, y los espectros de absorción óptica del UV-vis.

Carvalho et al. solucionaron el problema del crecimiento de cristales LAP usando una técnica que controla la evaporización en presencia del ácido de sodio donde vieron que no cambian sus propiedades ópticas.

Mukerji et al. encontraron un cristal semiorgánico nuevo, hidrobromuro del L-arginine (LAHBr). Ittyachan y Sagayaraj reportaron el crecimiento del cristal bromuro de L-histidina (L-HB) por la técnica de evaporación lenta. En la región visible entera de los espectros, la absorbencia se encontró ser menor a 2 unidades.

En este trabajo se discute el crecimiento de cristales del monohidrocloruro de L-histidine (LHMHCI) y de la glicina nitrato de sodio (GSN) por la técnica de evaporación lenta partiendo de una solución acuosa y su caracterización.

1.1.1 El efecto de generación de segundo armónico (SHG)

En la actualidad el uso de materiales con propiedades ópticas no lineales tienen mucho interés, ya que son parte esencial de dispositivos óptoelectrónicos que proporcionan la clave a las funciones de cambio de frecuencia, modulación, lógica y memoria en las áreas de telecomunicaciones, procesamiento de señales, interconexiones ópticas y la caracterización de materiales mediante espectroscopia de alta resolución láser.

El efecto no lineal se puede ejemplificar de forma simple como sigue: Cuando un haz luminoso atraviesa un material transparente o semitransparente, por ejemplo el vidrio de una ventana, podemos percibir que la radiación no sufre modificaciones significativas en sus propiedades, tales como su longitud de onda o frecuencia, su amplitud, su polarización, su intensidad, etc. Este tipo de interacción que no modifica las propiedades de onda se conoce como interacción lineal. Un fenómeno no lineal ocurre cuando alguna de las propiedades de onda se modifica (como doblaje de frecuencia), como una consecuencia de interacción con el material y la onda electromagnética, conocido como fenómeno óptico no lineal de segundo orden.

El campo o área de la óptica no lineal se ha estado investigando para el desarrollo de nuevos materiales orgánicos e inorgánicos que puedan ser aplicados en las nuevas tecnologías, ya que las posibilidades de aplicación en esta área no se han llevado a cabo por falta de materiales adecuados.

Una ventaja que tiene la óptica no lineal es el hecho de que la luz generada no linealmente depende de la simetría del sistema.

Los materiales que presentan propiedades óptica no lineal son fundamentales para interruptores ópticos e informática, así como para adaptadores ópticos.

Con el uso de materiales que cuentan con propiedades óptica no lineal ONL, se pueden fabricar diversos dispositivos como: mezcladores de frecuencia que pueden actuar como nuevas fuentes de luz o como esquemas de amplificación, moduladores de luz para controlar la fase o amplitud del rayo de luz, así como también memorias ópticas.

Una de las características para que un material presente propiedades óptica no lineal, es que tenga una susceptibilidad eléctrica de segundo orden diferente de cero, esta característica esta ligada con la clase de grupos espaciales no-centro simétrico.

Cuando un haz de luz atraviesa una molécula individual, casi siempre su plano de polarización rota ligeramente, esto debido a las interacciones con las partículas que se encuentran cargadas en la molécula. Cuando un haz de luz, atraviesa una sustancia (cristal) existe un gran numero de moléculas distribuidas al azar, y esto da como resultado que por cada molécula que atraviesa el haz de luz existe otra molécula idéntica orientada como imagen especular de la primera, lo cual cancela el

efecto de rotación de un plano de polarización de la luz, de tal forma que cuando una sustancia es óptimamente inactiva no se debe a la propiedad de la molécula individual sino a la distribución de las moléculas dentro del cristal.

La modificación de las propiedades de la radiación electromagnética puede ser utilizada en aplicaciones tecnológicas. La fotónica, que es el empleo de fotones en lugar de electrones para llevar a cabo procesos similares a los que hoy en día se consiguen con la electrónica, es un área de aplicación de los materiales ópticos no lineales.

La ventaja que presenta el cambiar la tecnología electrónica por la fotónica es que se puede aumentar la velocidad del procesamiento de información como ocurre con los interruptores fotónicos o el cálculo óptico, ya que la información se transmite a la velocidad de la luz.

La generación de segundo armónico, conocido como doblaje de frecuencia, consiste en que un rayo láser en el infrarrojo cercano (frecuencia ω), puede ser convertido a luz azul (2ω), mediante un material óptico no lineal.

La generación del segundo armónico ocurre cuando se aplica un campo eléctrico alrededor de un medio cristalino al cual se aplica un haz láser y la luz incidente que cruza el medio no es igual al rayo refractado, pues cambia la frecuencia (cambio de color), la amplitud, la polarización, la trayectoria y otras características de

propagación de la luz; como resultado, la longitud de onda es la mitad de la longitud de onda incidente y, por lo tanto, es posible almacenar información con una mayor densidad.

1.2 Materiales inorgánicos utilizados en la óptica no lineal

Los materiales que se utilizan en la óptica no lineal son los inorgánicos y los semiconductores, alguno de ellos son niobato de litio (LiNbO_3) y el fosfato de potasio dihidrogenado (KDP), los cuales tienen buena resistencia al daño óptico.

La síntesis de estos cristales para estudiarlos en la óptica no lineal en las regiones del espectro electromagnético ultravioleta y visible, se le han encontrado aplicaciones para la fabricación de dispositivos ópticos como moduladores y amplificadores de frecuencia.

Los cristales que se utilizan en un modulador electro-óptico láser exhiben el efecto Pockels, es decir, el campo eléctrico aplicado induce un cambio de birrefringencia de una magnitud útil. Cuando un haz polarizado entra a un medio cristalino, este es partido en dos, uno polarizado en el plano formado por el rayo y el eje óptico y otro polarizado en el plano perpendicular al eje óptico y el rayo.

Las dos ondas se propagan con diferente índice de refracción, lo cual produce una diferencia en el camino óptico de las ondas y por tanto una diferencia de fase, lo que

da como resultado un cambio en la polarización neta elíptica cuando las ondas se propagan a través del modulador.

1.3 Materiales orgánicos desarrollados como alternativa en la óptica no lineal

Los materiales orgánicos tienen aplicación en la óptica no lineal también se pueden utilizar en moduladores electro-ópticos. Las moléculas orgánicas, con propiedades ópticas no-lineal de segundo orden tienen como características nubes electrónicas fácilmente polarizables, también estas moléculas se encuentran distribuidas en estructuras centro-asimétricas, o sea cuentan con susceptibilidad óptica de segundo orden.

Las moléculas orgánicas con actividad óptica generalmente consisten de electrones conjugados, sustituidos por un grupo donador en un extremo de la molécula y uno receptor en el otro extremo.

Los grupos donador y receptor cuentan con la característica que su ambiente electrónico interactúa con el campo eléctrico, la cual es una de las características ligadas a la de los coeficientes ópticos no lineal.

Los materiales orgánicos para que tengan aplicación en la óptica no lineal deben ser sus coeficientes no-lineales suficientes grandes, ser transparentes en la región del espectro electromagnético, también deben ser fácil de sintetizar y crecer, pero no todos los materiales orgánicos cuentan con esas características ya que sus propiedades térmicas y mecánicas son muy bajas y tienden mucho a dañarse durante el proceso.

La síntesis de cristales con propiedades óptica no lineal de segundo orden se basa en dos puntos, el diseño y síntesis de moléculas que tengan un alto valor de hiperpolarizabilidad y métodos para inducir centro-asimetría en materiales.

1.4 Los aminoácidos como materiales orgánicos aplicados en la óptica no lineal

Los aminoácidos son materiales orgánicos, cuyas unidades estructurales construyen moléculas llamadas proteínas. Un aminoácido cuenta con un grupo amino ($-NH_2$) un grupo carboxilo ($-COOH$), un hidrógeno (H) y una cadena lateral (R).

Presentan características acido-base ya que cuentan con un grupo ácido ($-COOH$) y un grupo básico ($-NH_2$).

Una de sus propiedades es que son sólidos cristalinos no volátiles que se funden a temperaturas relativamente elevadas, son insolubles en disolventes no polares y son

solubles en agua, por lo que sus soluciones acuosas se comportan como soluciones de elevado momento bipolar.

Sus aplicaciones en la óptica no lineal son buenas ya que cuentan con un grupo donador (COO^-) y un grupo receptor (NH_3^+).

1.5 Los aminoácidos sólo han presentado propiedades óptica no lineales

Los aminoácidos al ser mezclados con materiales inorgánicos mejoran sus propiedades y resultan ser buenos materiales en los cuales se generan el segundo armónico SHG.

Algunas de sus ventajas son: facilidad de síntesis para alterar y optimizar la estructura molecular, elevada resistencia mecánica, buena estabilidad térmica y al medio ambiente, nubes electrónicas que se polarizan fácilmente, sus soluciones acuosas se comportan como soluciones con un elevado momento dipolar, en las cuales se forman cristales al presentar zonas susceptibles para la incorporación de iones a la molécula.

Compuestos formados por aminoácidos ya han sido reportados como materiales que tienen una respuesta óptica no lineal, en los que podemos mencionar L-arginina y L-histidina. Así también se han preparado compuestos de aminoácidos en combinación con otro tipo de sales, donde se aplicó el método de evaporación lenta

obteniendo cristales del orden de 4X7X18 mm de los que se puede mencionar el Fluoruro de L-arginina. Además, en otras investigaciones se ha encontrado la generación de segundo armónico usando un láser Nd:YAG 1064nm.

Para que estos materiales generen segundo armónico, deben ser transparentes a la luz en el ancho de banda de radiación electromagnética. Los investigadores utilizan técnicas como la espectroscopia ultravioleta-visible para encontrar la absorción a diferentes longitudes de onda y poder saber en qué región se pueden utilizar con más eficiencia.

L-histidina es un aminoácido al cual ya se le ha encontrado la generación de segundo armónico y resulta ser buen candidato para la aplicación en la óptica no lineal, sin embargo el monohidrocloruro de L-Histidina LHMHCl promete ser un material igualmente eficiente y mas fácil de sintetizar.

1.6 Síntesis de materiales para aplicaciones en la óptica no lineal

La calidad de los materiales depende de la pureza, el método de síntesis, cortado, pulido, paralelismo entre caras y superficies planas.

En este trabajo se utilizó la técnica de evaporización a temperatura ambiente, las ventajas de esta técnica son: fácil crecimiento de cristal que no requiere de equipo especial de laboratorio, se pueden sembrar embriones para tener características

deseadas, no requiere la temperatura hasta el punto de fusión, no requiere aditivos utilizando el solvente adecuado.

Las desventajas de esta técnica son: no se tiene control de crecimiento del cristal, excesos de sitios de nucleación o formación de racimos o ramas.

Capítulo II

Metodología experimental

2.1 Descripción de la metodología

En este capítulo se plantea el diseño del experimento en el cual, las condiciones para corroborar la reproducibilidad del experimento fue el preparar una solución por triplicado, en el cual se reprodujo los mismos valores de: relación molar de precursores, la saturación, el volumen de solvente, estas soluciones se trabajaron a la misma temperatura, en este caso fue temperatura ambiente. El resultado observado en las soluciones semejantes fue en esencia el mismo, por lo que se presentaron los resultados que caracterizan a los materiales sintetizados.

La metodología empleada se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 1, en el que se presenta la estrategia que se siguió para alcanzar los objetivos planteados en esta investigación.

Es necesario determinar las propiedades de solubilidad de los materiales para el desarrollo de la síntesis, se continuará con una breve explicación de los pasos para la síntesis de cristales de GSN y LHMHCl, y en base a las características de los productos obtenidos se implantaron las técnicas de caracterización utilizadas.

2.2 Introducción al desarrollo de la síntesis de cristales

En este trabajo se utilizó la técnica de síntesis de cristales por medio de evaporación a temperatura ambiente de una solución acuosa. El equipo que se utilizó en esta técnica fue: balanza, una parrilla de agitación, vaso de precipitado, espátula, agitador, solvente (agua destilada) y solutos de monohidrocloreto de L-Histidina, glicina y nitrato de sodio).

Se deja reposar la solución a temperatura ambiente, durante el reposo la saturación empieza a incrementar, las moléculas se recombinan y forman partículas cada vez de mayor tamaño, hasta obtenerse los cristales.

La velocidad, tamaño y calidad de los cristales depende de lo siguiente: Cuando la concentración es baja, los cristales crecen mas grandes, el crecimiento es lento y tienen mejor formación. A altas concentraciones, los cristales crecen más rápido, son más pequeños, y se forman racimos o ramas.

Para que se puedan generar cristales con esta técnica, los materiales que se desean sintetizar deben ser solubles en el solvente.

Sales iónicas y aminoácidos se comportan como dipolos, y son solubles en disolventes polares como el agua.

Los aminoácidos y sales iónicas los cuales fueron utilizados para la síntesis de

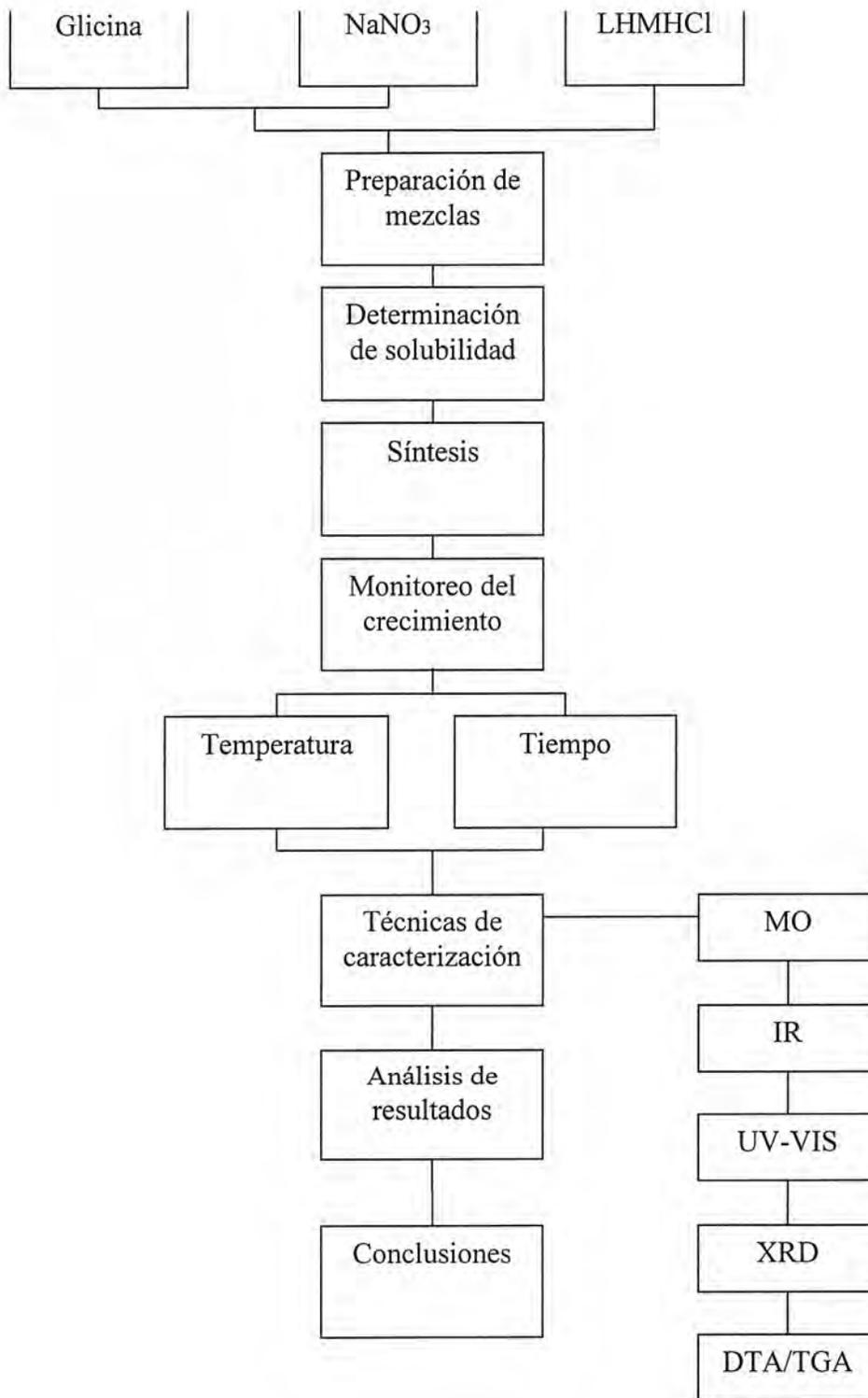


Figura 1. Diagrama de flujo de la descripción de la metodología.

cristales, presentan características ópticas no lineales, los cuales ya se han sintetizado por otras técnicas como enfriamiento lento y evaporación por calentamiento.

2.3 Materiales y métodos

Para la síntesis de cristales Glicina- NaNO_3 se utilizaron los precursores Glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) JT-Baker con una pureza de 98.8%, peso molecular = 75.07 y Nitrato de Sodio (NaNO_3) JT-Baker con una pureza de 99.99% y un peso molecular = 84.99.

Para los cristales de Monohidrocloreto de L-Histidina se preparo de la siguiente manera:

Se tomó los 3 gr del precursor Monohidrocloreto de L-Histidina Sigma-aldrich (cas 5934-29-2) a la cual se agregó a un vaso de precipitado con 15 ml de agua destilada. Para evitar formación de hongos en los cristales se agregó unas gotas de agua oxigenada.

Se prepara la solución en un vaso de precipitado mediante la mezcla de los precursores a un solvente, agua destilada, se pone el vaso de precipitado sobre el agitador, el cual es una parrilla que se pone a temperatura ambiente, hasta obtener una mezcla homogénea.

La solución que resulta, se deja reposar a temperatura ambiente en donde existe el reacomodo de moléculas, formando partículas cada vez más grandes.

Las partículas que se encuentran en la solución empiezan a presentar lo que se conoce como fenómeno de nucleación, es decir las moléculas que se recombinan crecen hasta un tamaño crítico lo que se conoce como embriones y es cuando la solución se sobresatura, es decir, a un volumen constante, el tamaño de la partícula disminuye proporcionalmente la curva de saturación del sistema.

Finalmente la solución llega a un estado de equilibrio mediante el proceso de saturación por evaporación obteniéndose la sedimentación de cristales.

A temperatura constante la solución se evapora, y la concentración aumenta alcanzando la solución un estado de sobresaturación, lo cual da lugar a la formación de embriones, donde estos crecen al adherirse nuevas moléculas aumentando con ello su volumen y finalmente precipitan.

2.4 Caracterización

Como propiedades químicas de los cristales se buscaron la composición elemental y la forma en que los elementos se encuentran distribuidos y combinados formando moléculas en el material.

Para las propiedades físicas se determina la estructura del cristal sintetizado, para concluir su grupo espacial y parámetros de red teóricos. Esto es importante debido a que estas características están directamente relacionadas con el comportamiento óptico de los cristales.

Para la caracterización de la muestra se llevaron a cabo las siguientes técnicas: observación por microscopía óptica, caracterización por espectroscopia infrarroja, caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible, caracterización por difracción de rayos X, análisis termo-gravimétrico y térmico diferencial.

2.4.1 Observación por microscopía óptica. MO

La técnica de microscopía óptica se utiliza para conocer características como la morfología, la transparencia y el tamaño de los cristales.

Los cristales sintetizados en las soluciones de LHMHC y GSN fueron observados en un microscopio óptico Olimpos S2H10 Research estéreo a una amplificación de 7X. Para el análisis se eligieron cristales de buen tamaño, libres de incrustaciones, de rayones, de quebraduras, de deformaciones y transparentes.

Se utilizó una muestra con las características deseadas, transparencia, buen tamaño y forma geométrica.

2.4.2 Caracterización por espectroscopia infrarroja. IR

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Hay dos tipos de vibración, de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión son los cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

Cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar) debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

Analizando cuáles son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona de infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

Esta técnica permite localizar e identificar los grupos funcionales de los compuestos orgánicos.

Para llevar a cabo el análisis de espectroscopia infrarroja se utilizó un espectrómetro infrarrojo marca NICOLET, modelo MAGNO IR 750 series II con transformada de Fourier. Las muestras utilizadas se prepararon haciendo una molienda en un mortero

de ágata e introduciendo los polvos en una matriz de Bromuro de Potasio (KBr) el cual sirve como blanco. El espectro fue tomado en un rango de longitud de onda de 400-4000 cm^{-1} .

El resumen de absorciones de enlaces en moléculas orgánicas se presenta en la siguiente Figura. Las absorciones se expresan en cm^{-1} .

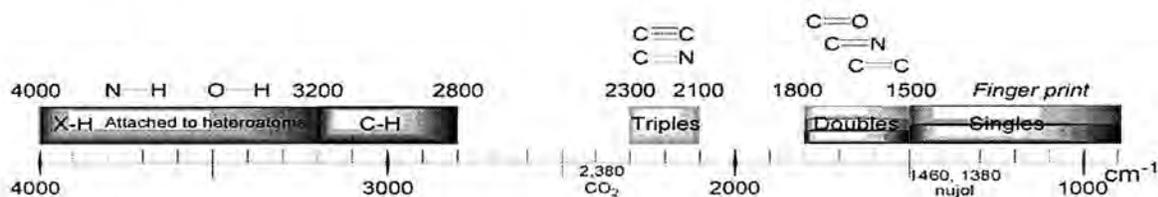


Figura 2. Tabla de correlaciones en espectroscopía infrarroja

2.4.3 Caracterización por espectroscopía ultravioleta-visible. UV-VIS

Esta técnica es utilizada en el estudio de cristales dentro de la rama de la óptica no lineal, para determinar la transparencia del material en un rango de longitud de onda.

El objetivo de la espectroscopía UV-VIS es medir la longitud de onda del máximo de absorción y la intensidad de esta absorción de una muestra. Esto se origina porque la luz UV-VIS es lo suficientemente energética como para provocar excitación de electrones desde el estado fundamental a niveles superiores de mayor energía.

El equipo que se utilizó para este análisis fue un espectrómetro marca Perkin Elmer UV-VIS Spectrometer lambda 10. Las muestras se colocaron en un sujetador de cartoncillo que a su vez sirve como blanco. El espectro UV-VIS para cristales Hidrocloruro de L-Histidina fue tomado a un cristal de 1 cm x 1cm.

La Figura 3 muestran las partes básicas de un espectrofotómetro, las cuales son una fuente de luz (a menudo un bulbo incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco del deuterio en el ultravioleta), un sostenedor para la muestra, una rejilla de difracción para separar las diversas longitudes de onda de la luz, y un detector.

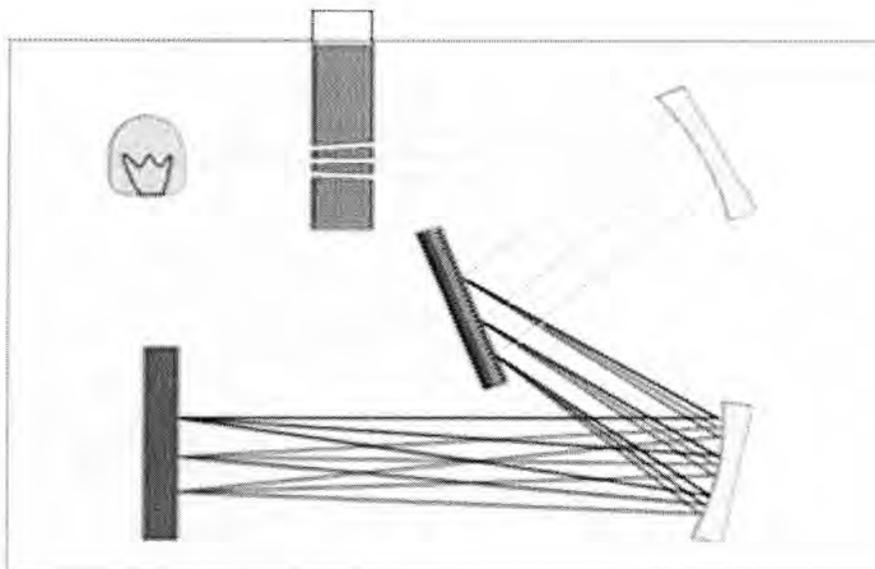


Figura 3. Diagrama de un espectrofotómetro de una sola viga UV/VIS.

2.4.4 Caracterización por difracción de Rayos X. XRD

La difracción de rayos X, es una técnica muy potente para la caracterización estructural de materiales. Aporta información sobre las estructuras, las fases, la orientación preferencial y otros parámetros como el promedio del tamaño de los granos cristalinos, el grado de cristalinidad, tensiones presentes en la muestra y defectos cristalinos.

Los picos que se obtienen en los perfiles de difracción de rayos X provienen de la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X al ser dispersado por el conjunto de planos de la red paralelos al plano de difracción para ángulos específicos.

Los ángulos para los que se produce esta interferencia constructiva pueden deducirse geométricamente considerando que la diferencia de caminos entre los haces de rayos X tiene que ser un número entero de veces su longitud de onda. Esto está expresado en la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

De esta forma, la posición de los picos de difracción depende directamente de la distancia interplanar de los planos que se encuentran paralelos al plano de difracción.

Como cada material tiene una estructura cristalográfica diferente, un patrón de difracción de rayos X es único y característico y permite por tanto identificar qué fases forman la muestra a estudiar.

El equipo que se utilizó para este análisis fue un difractómetro marca Philips modelo X-PERT. La radiación monocromática incidente sobre la muestra es la correspondiente a la transición $\text{CuK}\alpha$ que es de un valor de longitud de onda $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$, el paso de barrido angular fue de 0.05° y un valor de 2θ de $10-60^\circ$. Para este análisis se requirió de cristal finamente molido.

Para la determinación de las fases cristalinas se realizó una comparación de los patrones obtenidos, con las cartas de difracción de la base de datos Cambridge Structural Database, y para los precursores con la base de datos ICDD-JSPDF.

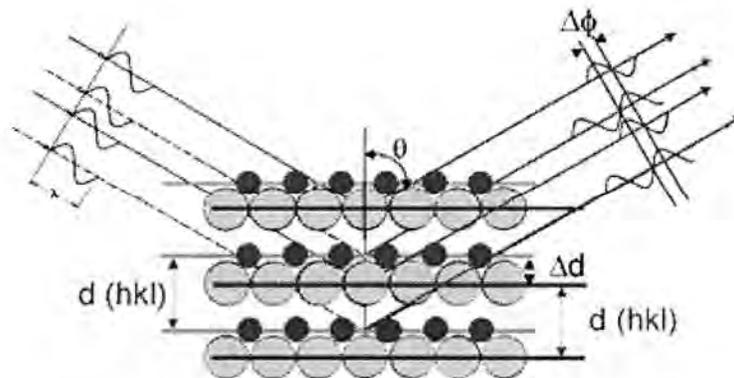


Figura 4. Técnica de difracción de rayos X.

2.4.5 Análisis termogravimétrico TGA y térmico diferencial DTA

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto como función de la temperatura. Las variaciones de la temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la evaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico.

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

En principio se trata de una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico.

Los picos de análisis térmico diferencial son el resultado tanto de cambios físicos, como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra.

Entre los procesos físicos que son endotérmicos se incluyen la fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción. La adsorción y la cristalización son generalmente exotérmicos.

Las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas. Entre las reacciones endotérmicas se encuentran la deshidratación, la reducción en una atmósfera gaseosa y la descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen la oxidación en el aire, la polimerización y las reacciones catalíticas.

Una de las utilidades más importantes del análisis térmico diferencial es la obtención de diagrama de fases y el estudio de las transiciones de fase. Proporciona una manera sencilla y exacta para determinar los puntos de fusión, ebullición y descomposición de compuestos orgánicos.

El equipo que se utilizó en esta técnica fue STD 2960 Simultaneous DTA-TGA, marca TA Instruments, en un crisol de Alumina α como referencia, una atmósfera de 50 cm³ de aire y una rampa de 15°C/min hasta 700°C.

Para el análisis se colocaron las muestras molidas en un peso aproximado de 5 mg correspondiente a los cristales LHMHC y GSN respectivamente.

2.4.6 Generación del segundo armónico. SHG

El equipo que se utilizó fue un láser Nd:YAG con una longitud de onda de 1064 nm, la duración del pulso es de 10ns con una frecuencia de 1-10Hz, la energía del pulso es de 4 mJ. Se colocó un filtro IR de la muestra con el fin de eliminar la radiación fundamental y detectar la señal de SHG.

La muestra fue molida hasta obtener tamaños de cristal de 70 μm . El polvo fue montado sobre dos portaobjetos de vidrio en una área homogénea de 1 cm^2 . A este blanco se hace incidir la radiación láser y posteriormente se mide la emisión en 532nm.

Capítulo III

Resultados y discusión de la caracterización de los Cristales

3.1 Observación por medio de microscopía óptica

En la Figura 5 se muestra una imagen de un cristal de monohidrocloruro de L-Histidina. En esta figura se aprecia claramente el hábito del monocristal característico de la estructura ortorrómbica.

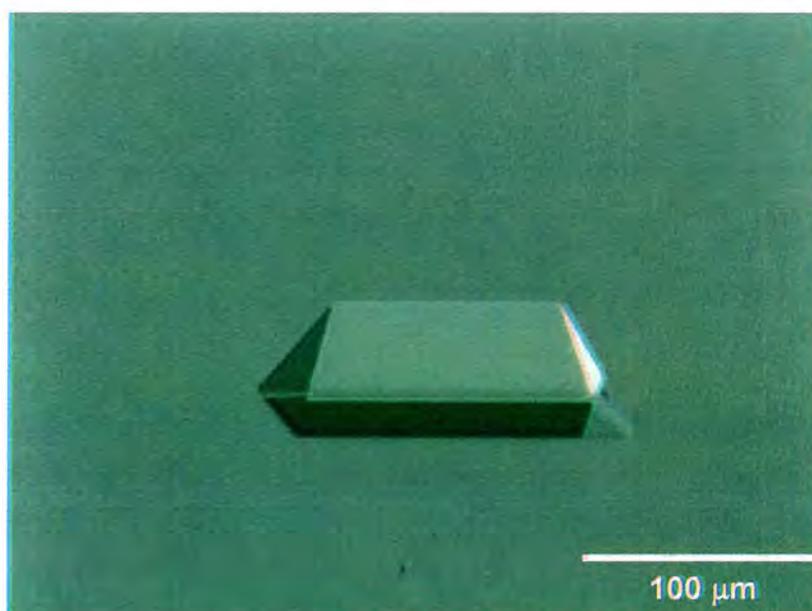


Figura 5. Imagen de microscopía óptica de un Monocristal de LHMHCl.

La escala muestra un cristal de aproximadamente 100μm. Simplemente para ejemplificar las diferentes formas de los cristales obtenidos se muestran imágenes adicionales en la Figura 6.

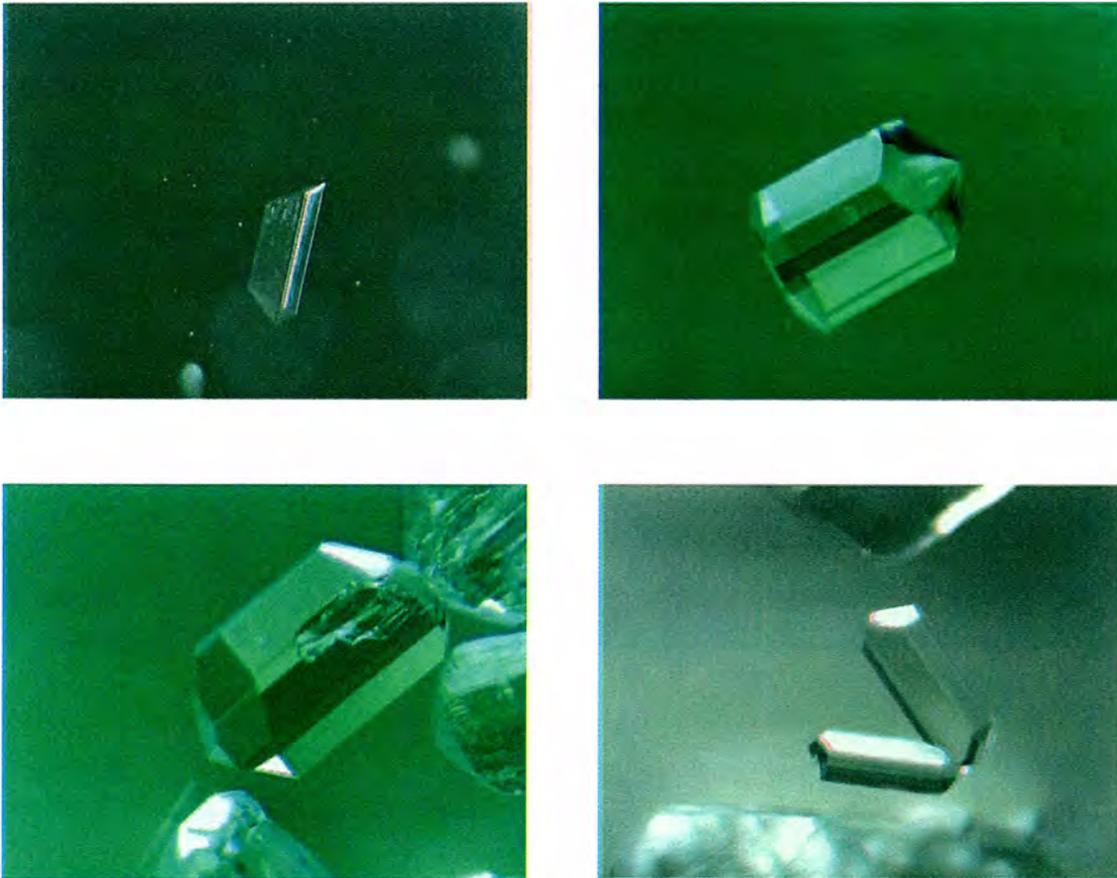


Figura 6. Imágenes adicionales de diferentes formaciones de cristales de LHMHC.

En el caso de este tipo de cristales la transparencia es una propiedad importante mas sin embargo, a diferencia de los cristales de GSN, las imágenes de los cristales de LHMHC fueron tomadas cuando estaban aun en formación dentro de la solución.

La Figura 7 muestra la imagen de microscopía óptica de un cristal de GSN. Como puede apreciarse el hábito es similar al de LHMHC y muestra igualmente una variedad en las etapas de formación de los cristales.

Los cristales de GSN pueden crecerse mediante esta técnica fácilmente hasta tamaños de milímetros a centímetros.



Figura 7. Imagen de microscopía óptica de un monocristal de GSN

3.2 Caracterización por medio de espectroscopia infrarroja. IR

En la Figura 8 se muestra el espectro característico del precursor LHMHCl. Las absorciones corresponden a la combinación de los grupos radicales que forman la molécula. En esta figura observamos un borde en 696 cm^{-1} que se asocia a la vibración característica del enlace CO_2 , el correspondiente a 805 cm^{-1} se asocia a la vibración de la molécula H_2O . En 819 cm^{-1} se tienen vibraciones fuera del plano de CO_2 mismas que son características en este tipo de espectroscopia. Adicionalmente se observa estiramiento simétrico de las vibraciones de las moléculas de C-C y C-C-N en la banda comprendida entre los 850 y 100 cm^{-1} . La banda en 1065 cm^{-1} está

asociado a las deformaciones del plano del radical CH. En 1143 cm^{-1} asociamos la oscilación de vibración de NH_2 . Por otra parte la banda en 1262 cm^{-1} se asigna a la deformación del plano del anillo de imidazole. Finalmente entre el rango 1600 y 1650 cm^{-1} se encuentra información al respecto del estiramiento vibratorio de $\text{C}=\text{O}$.

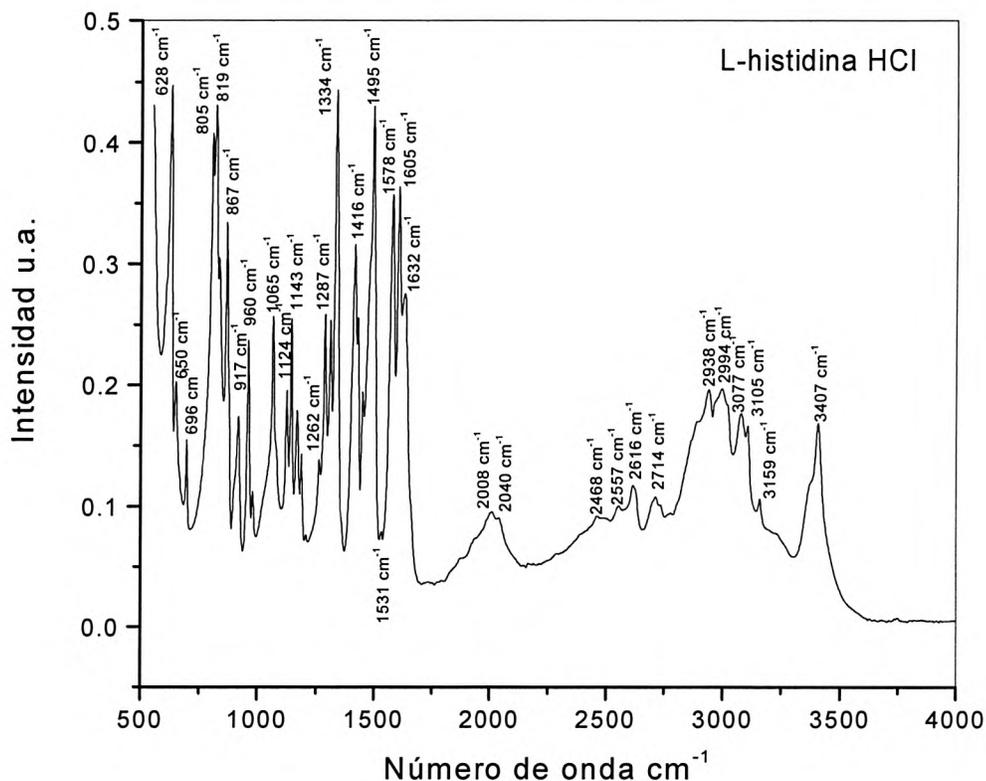


Figura 8. Espectro infrarrojo del precursor monohidrocloreto de L-Histidina

Para el caso de GSN el espectro IR se muestra en la Figura 9, donde se aprecian que las absorciones corresponden a la combinación de los grupos radicales que forman la molécula el ácido carboxílico (COOH), grupo amino (NH_2) y grupo CH_2 básicamente.

Se muestra la presencia de un borde alrededor en 3471cm^{-1} , la intensidad del borde está directamente relacionada con la absorción del grupo COOH presente en la glicina.

Se observa además una intensa señal a 1654cm^{-1} , y de una débil intensidad en 676 y 584cm^{-1} . La fuerte señal en 1386cm^{-1} es asociada al ión NO_3 .

Los grupos C-C se observan en 896cm^{-1} , el enlace N-N a 1139cm^{-1} . se observa el radical C-N en 503cm^{-1} . En esta región las longitudes de onda más cortas se atribuyen a procesos vibratorios de la molécula y las de mayor longitud de onda (C-C 896cm^{-1}) a procesos de rotación.

Por ultimo también se aprecian picos a partir de los 2.742 a los 3.274cm^{-1} , que se asignan a grupos NH_3 y CH_2 .

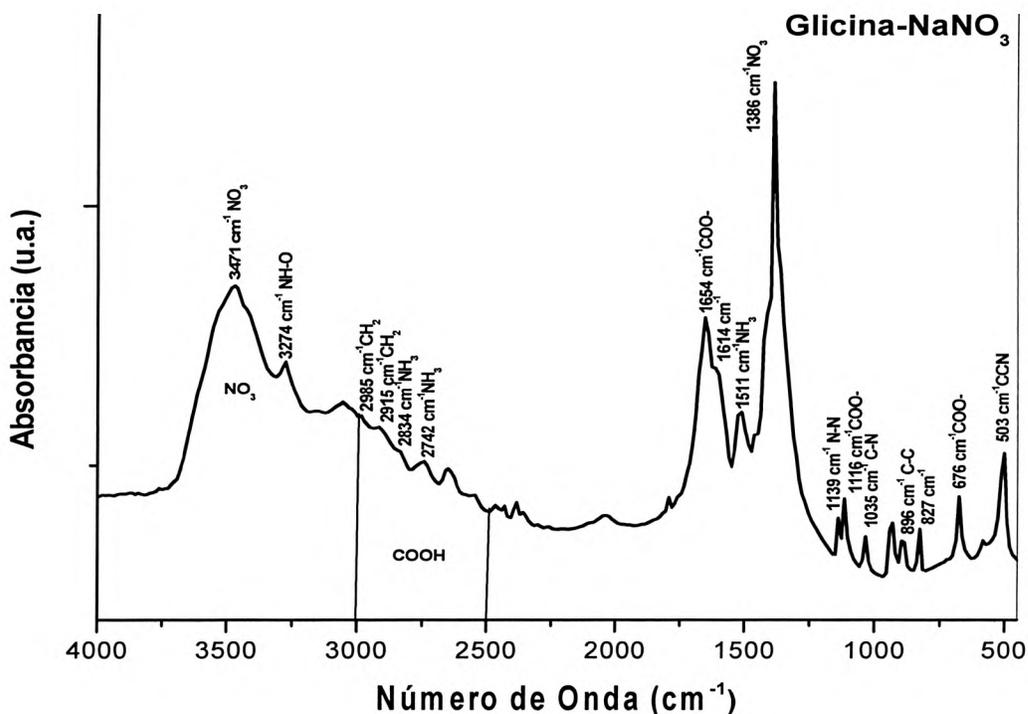


Figura 9. Espectro infrarrojo del precursor GSN.

3.3 Caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible. UV-VIS

Esta técnica es utilizada en el estudio de compuestos a base de aminoácidos, con el objetivo de verificar transparencia en un amplio rango de longitud de onda, para buscar la aplicación en la óptica no lineal del material. Una propiedad muy importante de cristales para aplicaciones en fotónica es que presente una amplia ventana de transparencia además de asociar una buena transparencia con la aplicación en generación de segundo armónico.

En la Figura 10 se muestra el espectro UV-VIS de LHMHCl donde se aprecian los valores de absorción a distintas longitudes de onda. Se tiene poca absorción en un rango de 250 a 1100 nm, en esta región la absorción se muestra prácticamente como una recta.

De 331 a 390 nm se atribuye a una transición electrónica del radical N_3O_2 , donde el pico desciende hasta los 245 nm, donde se presenta otra absorción intensa.

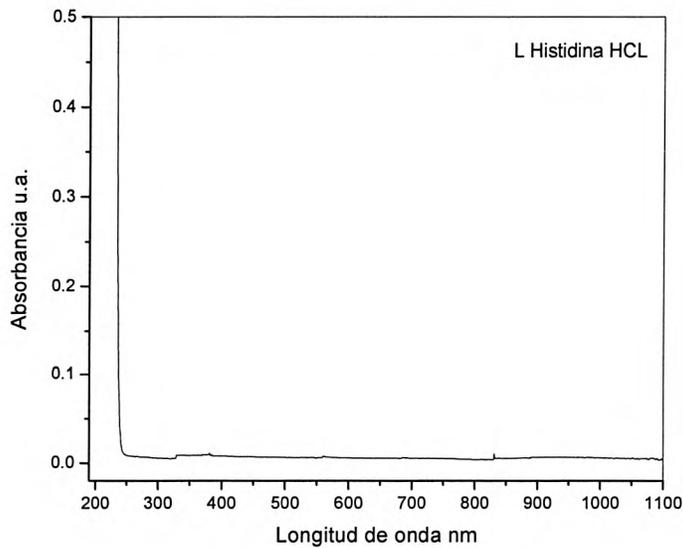


Figura 10. Espectro UV-vis de LHMHCl

En la Figura 11, se muestra la grafica con los valores de absorción a distintas longitudes de onda del compuesto GSN

Se tiene una absorción de 0.52 unidades aproximadamente en un rango de 1100 a 350 nm, en esta región la absorción se muestra prácticamente como una recta. Esta amplia banda de transparencia es conveniente para que los cristales puedan ser utilizados en aplicaciones de óptica no-lineal. A partir de 350 nm se presenta una absorción con un máximo de 295 nm la cual es atribuida a una transición electrónica del radical NO_3 . Este pico desciende hasta los 261 nm donde se presenta otra pendiente que se hace máximo en los 190nm aproximadamente atribuida a la transición electrónica del grupo carboxilo.

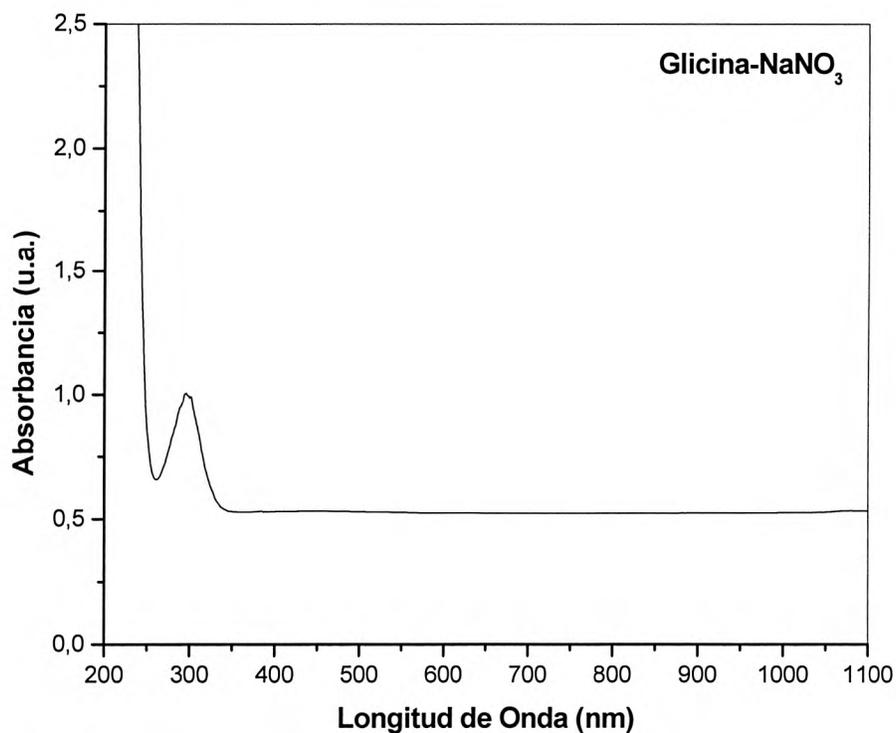


Figura 11. Espectro UV-VIS de GSN

3.4 Caracterización por difracción de Rayos X

Los patrones de difracción para los cristales de monohidrocloruro de L-Histidina se muestran en la Figura 12.

En el esquema se detectan los picos característicos que pertenecen a los planos (hkl) de la fase reportada por V. Kannan, R. Bairava Ganesh, y P. Ramasamy, que es un sistema ortorrómbico, grupo espacial $P2_12_12_1$. Los parámetros teóricos son $a = 15.36 \text{ \AA}$, $b = 8.92 \text{ \AA}$ y $c = 6.88 \text{ \AA}$.

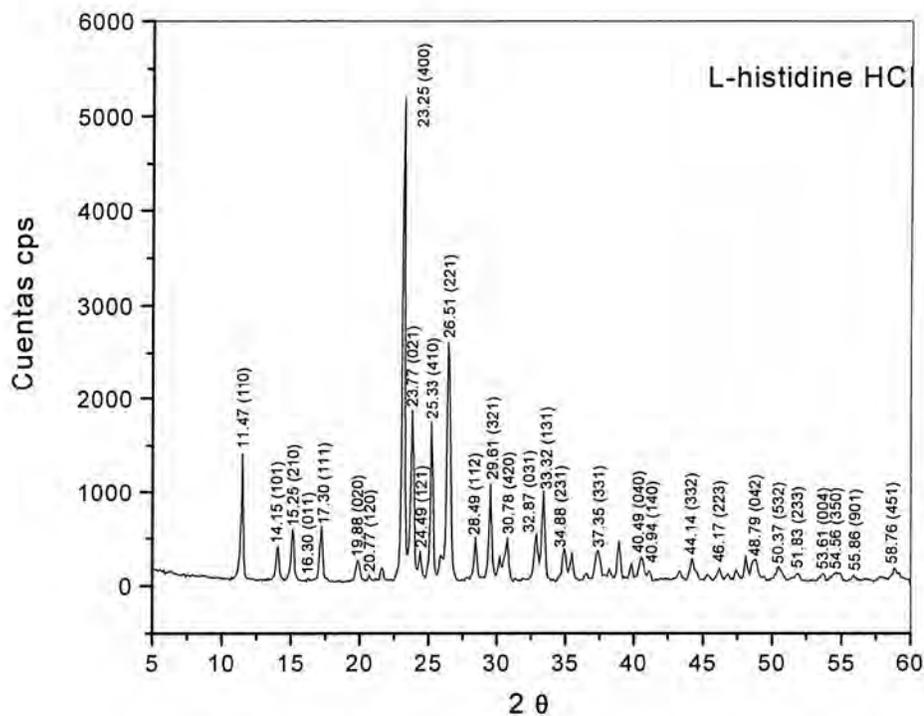


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de LHMHCl.

Los patrones de difracción para los cristales de GSN se muestran en la Figura 13.

En el esquema se detectan los picos característicos que pertenecen a los planos ($h k l$) de la fase reportada por Krishnakumar que es un sistema monoclinico, grupo espacial Cc. Los parámetros de red teóricos son $a = 14,329 \text{ \AA}$, $b = 5,2662 \text{ \AA}$ y $c = 9,1129 \text{ \AA}$ con un ángulo $\beta = 119.10^\circ$.

Aunque la técnica de difracción de rayos X en polvos para la determinación estructural de monocristales no es la más indicada, nos da información relacionada en muchos casos, como es en el nuestro, del grupo espacial y de los planos dominantes de los monocristales involucrados.

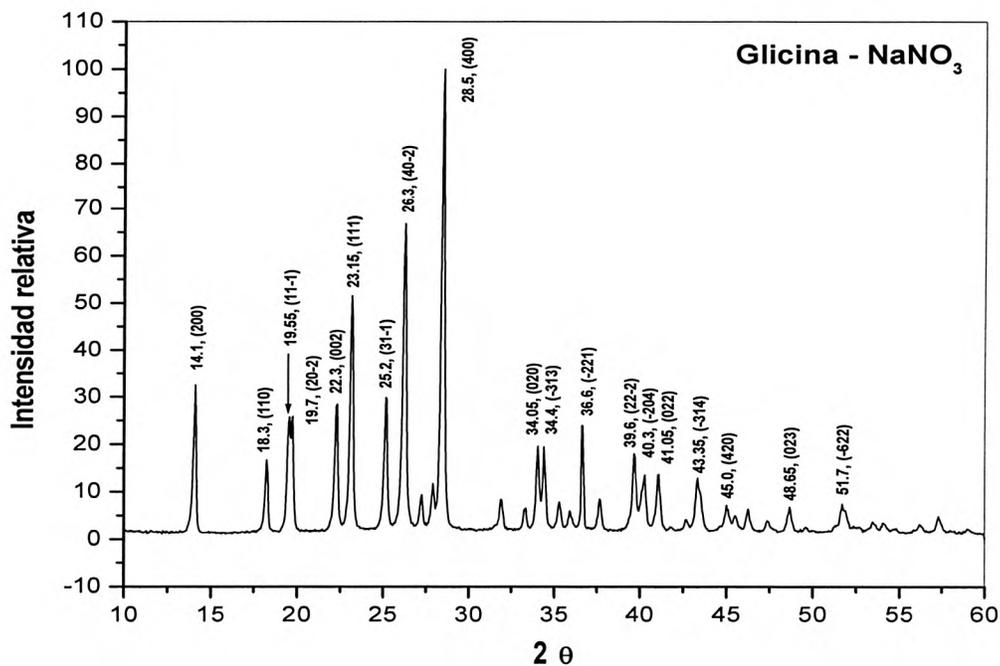


Figura 13. Patrones de difracción de rayos X de GSN

3.5 Análisis termo-gravimétrico (TGA) y térmico-diferencial (DTA)

Finalmente se realizó un análisis de estabilidad térmica con el fin de evaluar el posible rango de aplicabilidad de los compuestos en micro-electro-óptica. Se realizaron análisis térmicos a los cristales obtenidos, con el objetivo de observar el comportamiento de los cristales en presencia de un incremento de temperatura, además encontrar la temperatura a la cual los cristales pierden su estructura cristalina, ya sea que exista una transición a un nuevo arreglo atómico o transición de fase sólido-líquido.

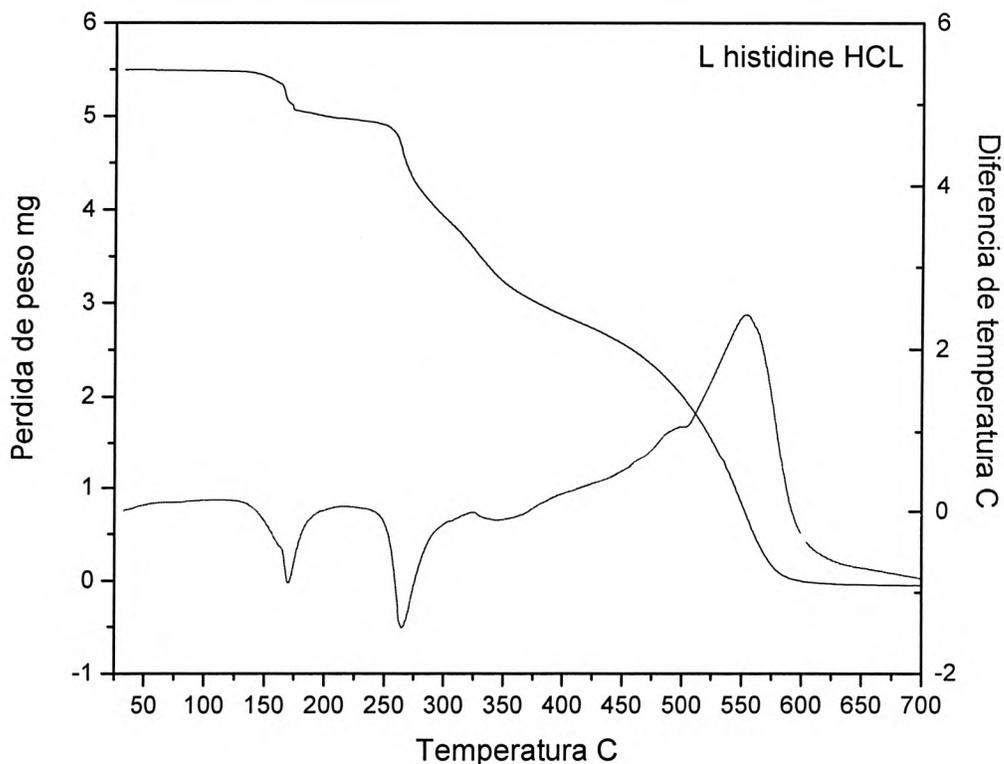


Figura 14. Curvas DTA y TGA del cristal LHMHCl

El análisis termico diferencial y termogravimetrico para el cristal de LHMHCl se observa en la Figura 14. Se observa una región estable hasta casi los 175°C, temperatura a la cual comienza a perder alrededor de un 2% en peso probablemente debido a la pérdida de agua. Posteriormente presenta nuevamente una estabilidad hasta los 250°C, temperatura a la cual la estructura se pierde debido a una reacción endotérmica irreversible y por consiguiente un cambio de fase.

En la Figura 15 se muestra las curvas DTA/TGA tomadas para la muestra de GSN. Observando la curva DTA se encuentra que la muestra es estable hasta los 198.49°C, inmediatamente a partir de este punto se presenta una reacción endotérmica irreversible que se extiende hasta su valor mas alto en 226.31°C en la que el material empieza a ablandarse hasta cambiar de fase, este valor de temperatura (226.31°C) corresponde al punto de fusión de la muestra. Se registro una reacción exotérmica a los 301.23°C.

El análisis termogravimétrico muestra que a la temperatura máxima de estabilidad de 198.49°C la muestra ha perdido sólo un 2.3% en peso que se puede asociar a humedad contenida en el cristal, o a hidrolización en el momento de moler la muestra para realizar esta caracterización.

Después de la temperatura de fusión, se presenta una perdida considerable de peso del 42% correspondiente al pico exotérmico observable en el DTA, probablemente se

deba a combustión de materia orgánica presente en la molécula del cristal.

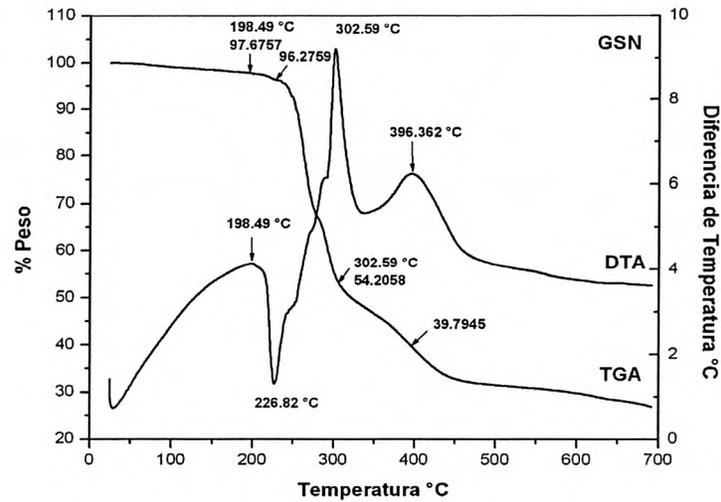


Figura 15. Curvas DTA y TGA del cristal GSN

3.6 Generación de segundo armónico

La Figura 16 muestra el arreglo experimental en donde se aprecia una fuente de radiación láser de longitud de onda 1064 nm al cual se le interpone la muestra, previamente preparada. La detección es simple, ya que si hay generación de segundo armónico es requerimiento que exista un doblamiento de frecuencia lo cual implica que la longitud de onda saliente de la muestra excitada sea de la mitad de la longitud de onda incidente. Adicionalmente la Figura 17 muestra la forma en que las muestras se preparan para ser observadas.

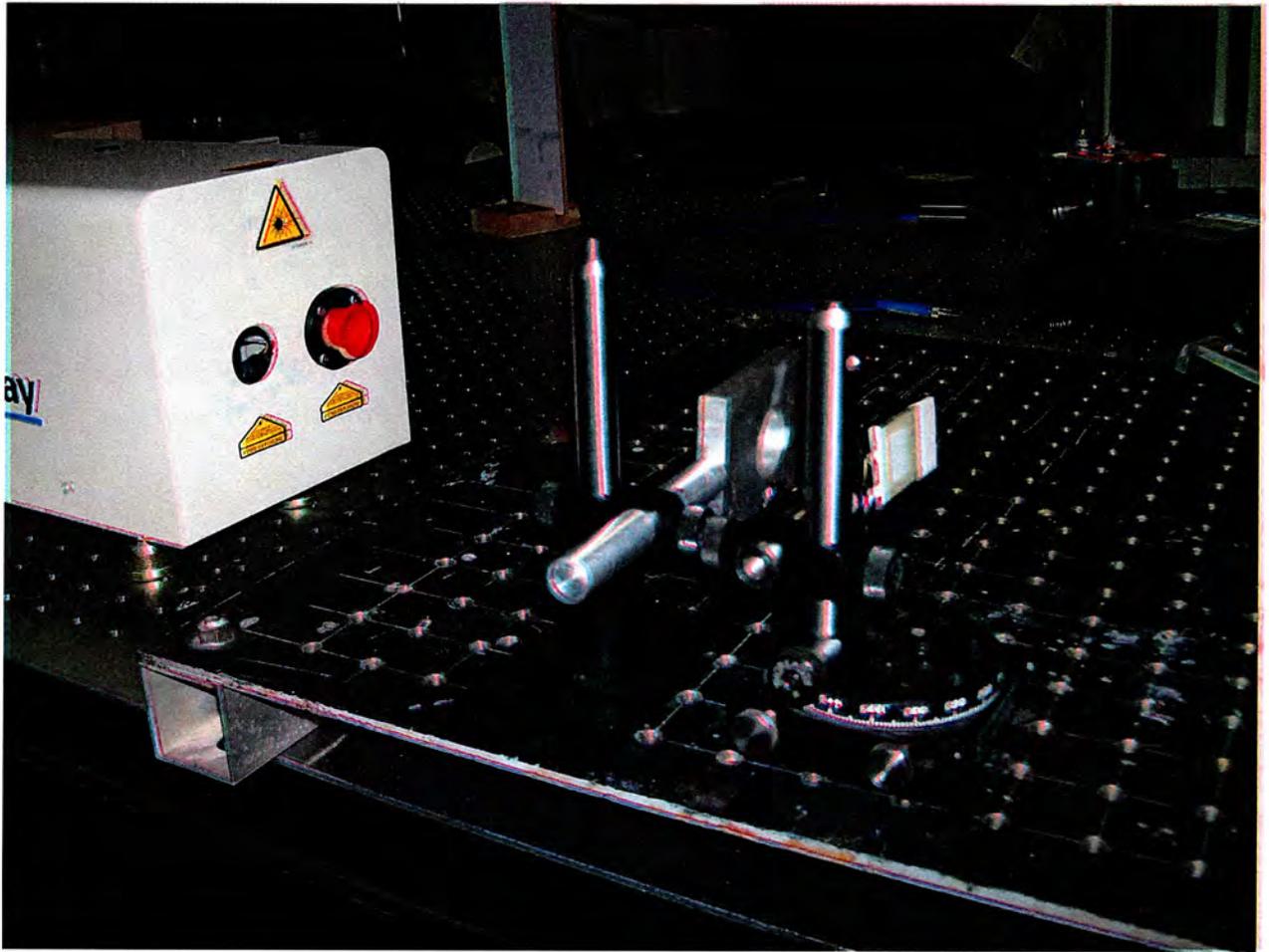


Figura 16. Arreglo experimental.

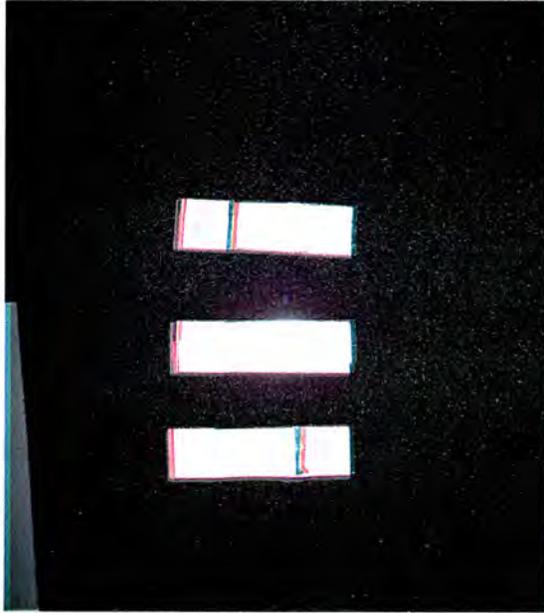
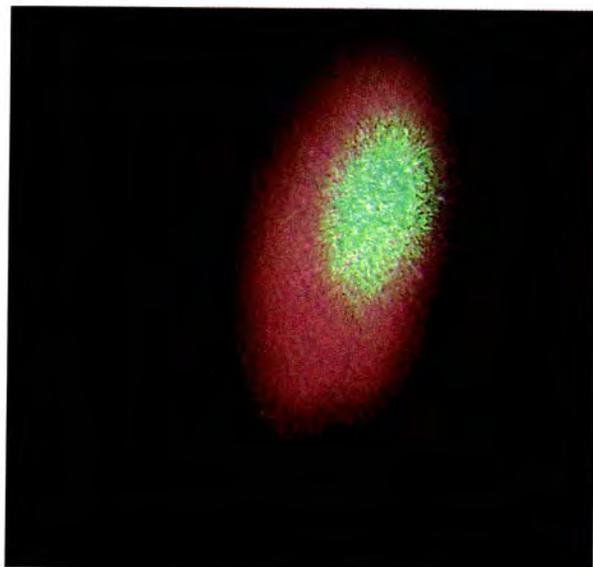


Figura 17. Muestras de LHMHC montadas en vidrio para la detección de la señal de segundo armónico.

La Figura 18 muestra las imágenes a) de la emisión de LHMHC y b) de GSN. Como se aprecia, la emisión en la muestra de GSN es mucho más intensa por lo que podemos establecer que posee una alta eficiencia cuántica.

a)



b)

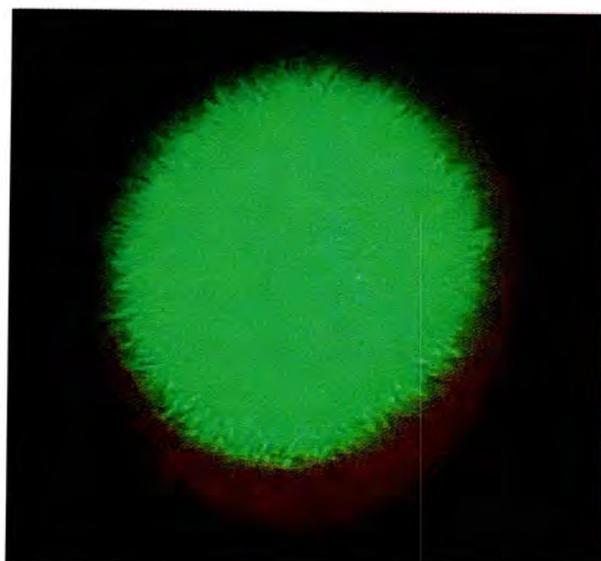


Figura 18. Emisión en verde (532 nm) de a) LHMHC y de b) GSN

Sugerencias

Se puede mejorar el tamaño de los cristales de LHMHCl bajando la temperatura de forma controlada a $1^{\circ}\text{C}/\text{día}$. Es posible minimizar el crecimiento de hongo mediante la adición de agua oxigenada.

Sería conveniente modificar el arreglo óptico e instalar una fibra óptica y un detector para detectar la emisión de forma espectral o realizar la medición de intensidades.

Conclusiones

El trabajo realizado para el crecimiento de cristales por la técnica de evaporización lenta y con las técnicas de caracterización, resulto ser eficiente para el crecimiento de cristales.

La estructura tanto del GSN como de LHMHCl corresponde a las reportadas por los autores y de igual manera los espectros de infrarrojo pudieron ser asociados a los grupos funcionales respectivos.

Los espectros de ultravioleta visible confirman la hipótesis de que estos materiales son candidatos para emisión de segundo armónico.

El análisis térmico muestra una temperatura máxima de absorción de 175°C para los cristales de LHMHCl y 198.49°C para los GSN, en la cual los cristales presentan estabilidad térmica y conservan su estructura cristalina.

Finalmente el cristal de GSN resulto tener mas eficiencia de emisión del segundo armónico que el LHMHC.

Referencias

Wei Wu, Cheng Ye and Dong Wang, 2003, Design and synthesis of efficient and thermally stable diamino chromophores for NLO application. *Arkivoc*, II: 59-69.

Tanusri Pal, Tanusree Kar, Gabrielle Bocelli and Lara Rigi, 2003, Síntesis, growth and characterization of L-Arginine acetate cristal: a potencial NLO material, *Cristal Growth and Design* 3: B-16

R. T. Bailey, F. R Cruickshank, P Pavloides, D. Pugh y J. N. Sherwood 1991 Organic materials for non-linear optics: Inter.-relationships between molecular properties, crystal structure and optical properties,. *J. Phys D: Appl. Phys.* 24:135-145.

D. Rajan Babu, D. Jayaraman, R. Mohan Kumar and R. Jayavel. 2002, Growth and characterization of non-linear optical L-alanine tetrafluoroborate (L-A1FB) single crystals; *Journal of Crystal Growth*, 245: 121-125

M.D. Aggarwal, J. Stephens, A.K. Batra, R.B. Lal. 2003; Bulk crystal growth and characterization of semiorganic nonlinear optical materials; *Journal of pptoelectronics and advanced materials*, 5; 555-562.

C. Razzetti, M. Ardoino, L. Zanotti, M. Zha, C. Paorici; 2002; Solution growth and characterization of L-Alanine single crystals; *Crystal research technology*; 37, 456-465.

Narayan Bhat N. and Dharmaprakash S.M. 2002 New nonlinear optical material: glycine sodium nitrate, *J of Crystal Growth*, 235:511-516.

V. Bermudez, J. Capmany, J. Garcia Sole, and E. Diéguez; 1998; Growth and second harmonic generation characterization of Er^{+3} doped bulk periodically poled LiNbO_3 ; Applied Physics Letters; 73, 5, 593-595.

J. Capmany, E. Montoya, V. Bermudez, D. Callejo, E. Diégez and E. Bausá, 2000, Self-frequency doubling in Yb^{+3} doped periodically poled $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ bulk crystal; Applied physics letters, 76, 5, 1374-1376.

Y.L. Geng, D.Xu, Y.L. Wang, W.Du, H.Y. Liu, G.H. Zhang, X.Q. Wang, D.L. Sun; 2005; Atomic force microscopy study on crystal growth of Cu^{+2} doped L-Arginine phosphate monohydrate crystals; Journal of crystal growth, 273, 624-628.

Prasad, P.N.; Williams, D.J. 1991, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Organic Molecules and Polymers; Wiley: New York.

R. T. Bayley, F. R Cruickshank, P Pavloides, D. Pugh y J. N. Sherwood 1991 Organic materials for non-linear optics: inter-relationships between molecular properties, crystal structure and optical properties., J. Phys D: Appl, Phys: 24:135145.

Morrison_Boyd, 1990, Aminoacidos y proteínas, Química organica, AddisonWesley Iberoamericana, quinta edición.

Reena Ittyachan, P. Sagayaraj, 2003, Grow and characterization of a new nonlinear optical L-Histidine diphosphate single crystal, Journal of crystal growth, 248: 553-556.

J. Baran, M. Drozd, A. Pietraszko, M. Trzebiatowska and H. Ratajczak, 2003, Crystal Structure and vibrational studies of Glycine- LiNO_3 and Glycine- NaNO_3 Crystals, Polish J Chem, 77: 1561-1577.

Narayan Bhat N. and Dharmaprakash S. M. 2002 New nonlinear optical material: glycine sodium nitrate, J of Crystal Growth, 235: 511-516.

R. V. Krishnakumar, M. Subha Nandhini, S. Natarajan, K. Sivakumar and Babu Varghese, 2001, Glycine Sodium Nitrate, Acta Crystallographica Section C ISSSN, 0108-2701, 1149-1150.

Ishwar S., Bhat, P. MohanRao, A.P. Bhat, Sharada G. Prabhu, 2001. Growth and Characterization of a new promising NLO mixed borate crystal, Journal of Crystal Growth 233:208-210.

Singh, O.P., Y.P. Singh, Namvar Singh, N.B. Singh 2001, Growth of Vanillin Crystals for second harmonic generation (SHG) applications in the near-IR wavelength region. Journal of crystal growth 225:470-473.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANO-MONOCRISTALES DE GLICINA-NITRATO DE SODIO, GSN, CON PROPIEDADES ÓPTICAS NO-LINEALES.

J. Hernández-Paredes¹, S. J. Castillo², H. Esparza-Ponce¹, E. Téllez-Flores³, A. Duarte-Moller^{1,3}

Resumen

Cristales de glicina-nitrato de sodio (GSN) fueron sintetizados a partir de evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente. Tales cristales fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), difracción de rayos-X (DRX), análisis térmico (DTA-TGA) y microscopia electrónica de barrido (MEB). La espectroscopia UV-Vis muestra que los materiales son transparentes en el rango de 500-1000 nm, indicando que son deseables para la generación de segundo armónico. Los resultados de difracción de rayos-X confirman que se cristalizan en el sistema monoclinico grupo espacial Cc con parámetros de red $a = 14,329 \text{ \AA}$, $b = 5,2662 \text{ \AA}$, $c = 9,1129 \text{ \AA}$, con ángulo $\beta = 119,10^\circ$. El análisis térmico muestra que los cristales son estables por debajo de los 190°C , lo cual es de suma importancia para aplicaciones tecnológicas futuras.

Palabras clave: óptica no-lineal, segundo armónico, glicina-nitrato de sodio

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.
Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua
Chihuahua, Chih. 31109, México

² Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora
Blvd.. Luis Encinas y Transversal, s/n
Hermosillo, Son. 83000, México

³ Departamento de Física, Universidad de Sonora
Blvd.. Luis Encinas y Transversal, s/n
Hermosillo, Son. 83000, México

Abstract

Glycine sodium nitrate (GSN) crystals were synthesized by evaporation of aqueous solutions at room temperature. The crystals were characterized by the IR, UV-Vis, XRD, thermal analysis and SEM. The UV-Vis shows that they are transparent in the range of 500-1000 nm indicating the materials are desirable for second harmonic generation. The XRD results confirm that the materials have a monoclinic structure and a spatial group Cc with lattice parameters of $a = 14,329 \text{ \AA}$, $b = 5,2662 \text{ \AA}$, $c = 9,1129 \text{ \AA}$ and $\beta = 119,10^\circ$. Finally, the thermal analysis shows that crystals are stable under the 190 °C, which is very important for future applications.

Keywords: non-linear optics, second harmonic, glycine-sodium nitrate

1. Introducción

Actualmente, los cristales semiorgánicos a base de aminoácidos son estudiados por diversos grupos de investigación para buscar su posible aplicación en el campo de la óptica no-lineal (ONL). Utilizando materiales que presentan características ONL pueden fabricarse diversos dispositivos; como: mezcladores de frecuencia que pueden actuar como nuevas fuentes de luz o como esquemas de amplificación [Tanusri, et al. 2002, p. 267]; moduladores de luz para controlar la fase o amplitud de luz; así como también memorias ópticas [Prasad, et al. 1991]. Es por esto que una gran cantidad de materiales orgánicos e inorgánicos se siguen estudiando para buscar su aplicación práctica en la construcción de dispositivos ópticos y/o electro-ópticos [Singh, O. P., et al. 2001, p. 470].

Son de gran interés aquellos cristales con propiedades ONL que actúen en las regiones del espectro electromagnético ultravioleta y visible. Entre estos podemos mencionar los materiales orgánicos a base de aminoácidos mezclados con compuestos inorgánicos, los cuales son buenos candidatos y prometen ser materiales que presenten características óptimamente no lineales [Narayan Bhat N. y Dharmaprakash S.M. 2002, p. 511]. Entre los mejores materiales orgánicos podemos mencionar la L-

arginina [Tanusri Pal, Tanusrre Kar, Gabriele Bocelli, and Lara Rigi, 2003, p. 13] y L-histidina [Reena Ittyachan, P.Sagayaraj, 2003, p. 553]. Una amplia gama de materiales orgánicos muestran una respuesta óptica no lineal en principio buena, debido a que sus moléculas poseen como característica general, nubes electrónicas fácilmente polarizables lo cual es requisito indispensable para el proceso [Bailey, R. T., et al. 1991, p. 135].

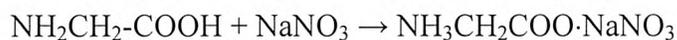
El material Glicina-Nitrato de Sodio (GSN) [Ishwar Bhat, S. et al., 2001, p. 208] exhibió el doble de eficiencia para generar segundos armónicos en comparación al ya conocido y comercial dihidrógeno fosfato de Potasio (KDP); sin embargo no se ha evaluado aún su estabilidad térmica. En este trabajo se presenta la metodología para la obtención de nano-monocristales de este GSN y su caracterización estructural, óptica y térmica.

2. Materiales y métodos.

2.1 Preparación de las soluciones.

Los reactivos utilizados para la síntesis de cristales GSN fueron glicina (NH₂CH₂COOH) JT-Baker con una pureza de 98,8%, PM = 75,07 y nitrato de sodio (NaNO₃) JT-Baker con una pureza de 99,99% y un PM = 84,99.

Se preparó una solución con 0.53 g de glicina y 0.46 g de NaNO₃ en 100 mL de agua, la cual se atomiza para depositar la solución sobre un substrato de vidrio. El probable mecanismo de reacción en las soluciones GSN es el siguiente:



2.2 Caracterización.

Para la realización del análisis por espectroscopia infrarroja (IR) se utilizó un espectrómetro infrarrojo marca NICOLET, modelo MAGNO IR-750 series II con transformada de Fourier. Las muestras utilizadas se prepararon haciendo una molienda en un mortero de ágata e introduciendo los polvos en una matriz de Bromuro de Potasio. El espectro fue tomado en un rango de longitud de onda de 400-4000 cm^{-1} .

Para detectar la absorción de luz debido a la estructura electrónica del material, se realizó la caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible de los cristales, el equipo utilizado fue un espectrómetro marca Perkin Elmer UV-VIS Lambda 10.

La estructura cristalina de las muestras de GSN se determinó en un difractómetro de rayos-X marca Philips modelo X-PERT, con radiación monocromática incidente correspondiente a la transición Cu K_α ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). El paso de barrido angular fue de $0,02^\circ/\text{min}$ y un valor 2θ de $10-60^\circ$. Con la finalidad de obtener la información estructural precisa de los cristales obtenidos se realizó difracción de rayos-X en un difractómetro de monocristal con detector de área Bruker Smart Apex, con Tubo de Rayos X de Molibdeno, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, sistema de baja temperatura Kryoflex y Colimador monocapa, de $0,5\text{mm}$.

Para determinar la estabilidad térmica se colocaron $8,86 \text{ mg}$ de muestra molida en un STD 2960 Simultaneous DTA-TGA, marca TA Instruments, en un crisol de alúmina α como referencia, una atmósfera de 50cm^3 de aire y una rampa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $700^\circ\text{C}/\text{min}$. Por último se observó la morfología de los cristales con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5800LV, bajo condiciones de voltaje de aceleración de 15 KV y una corriente de $40 \mu\text{A}$. Previamente

los cristales y los substratos se recubrieron con una película de oro como material conductor en un equipo de recubrimiento marca Denton Vacuum modelo Desk II, con una corriente de 30mA por un periodo de 30 segundos.

3. Resultados y discusión.

La figura 1 muestra el espectro IR de los cristales GSN. La pérdida del protón del ácido carboxílico (COOH) convirtiéndose en un ion carboxilato (COO⁻), proceso que se presenta en la solución y es importante para la adición del nitrato de sodio a la molécula de glicina, se comprueba con una intensa señal a 1654cm⁻¹, y débiles señales en 676 y 584cm⁻¹. La fuerte señal en 1386cm⁻¹ es asociada al ión NO₃. Así mismo se aprecia una débil señal en 827cm⁻¹ y la forma del borde en 3471cm⁻¹.

Los grupos C-C se observan claramente en los 896 y 931cm⁻¹, en la misma región aparece el enlace N-N a 1139cm⁻¹. También se observa el radical C-N en 503cm⁻¹. En esta región las longitudes de onda más cortas se atribuyen a procesos vibratorios de la molécula y las de mayor longitud de onda (C-C 896cm⁻¹) a procesos de rotación.

Por ultimo también se aprecian picos a partir de los 2.742 a los 3.274cm⁻¹, que se asignan a grupos NH₃ y CH₂.

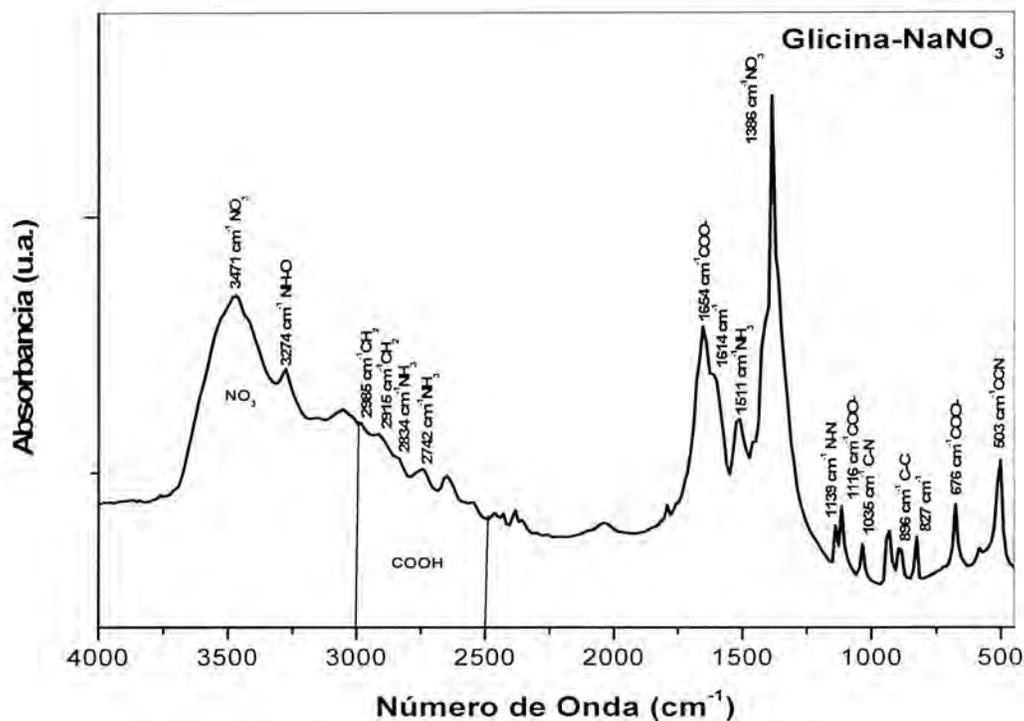


Figura 1. Espectro infrarrojo de los cristales GSN.

En lo referente a UV-Vis, esta técnica es utilizada en el estudio de compuestos a base de aminoácidos dentro de la rama de la óptica no lineal, ya que una propiedad muy importante de cristales para aplicaciones en fotónica es que presente una amplia ventana de transparencia [Krishnakumar, R.V. et al. 2001, p. 149].

En la figura 2 se muestra la gráfica con los valores de absorción a distintas longitudes de onda. Se tiene poca absorción en un rango de 1,100 a 350 nm; en esta región la absorción se muestra prácticamente como una recta. Esta amplia banda de transparencia es conveniente para que los cristales puedan ser utilizados en aplicaciones de óptica no-lineal.

A partir de 350 nm se presenta una absorción con un máximo en 295 nm, que es atribuida a una transición electrónica del radical NO_3 . Este pico desciende hasta los 261 nm, donde se presenta otra

pendiente que se hace máximo en los 190 nm, aproximadamente atribuida a la transición electrónica del grupo carboxilo. Esta es una absorción ya reportada por Narayan Bhat N. y Dharmaprakash S.M. en 2002 para el sistema GSN.

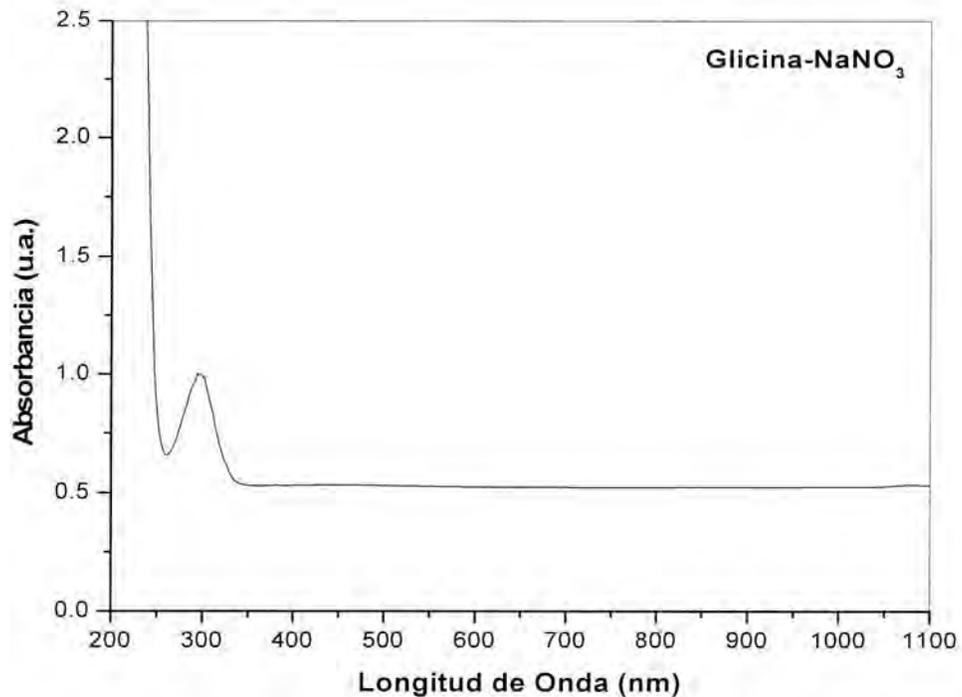


Figura 2. Espectro ultravioleta-visible de cristales GSN.

El patrón de difracción para los cristales GSN se muestra en la figura 3. Se observa la alta cristalinidad de los materiales sintetizados; además se confirma un reacomodo cristalino distinto al de los precursores durante el crecimiento de los cristales, ya que no se aprecian reflexiones de planos correspondientes a las fases de los precursores. En el esquema se detectan los picos característicos que pertenecen a los planos $(h k l)$ de la fase reportada por Krishnakumar que es un sistema monoclinico, grupo espacial Cc. Los parámetros de red teóricos son $a = 14,329 \text{ \AA}$, $b = 5,2662 \text{ \AA}$ y $c = 9,1129 \text{ \AA}$ con un ángulo $\beta = 119.10^\circ$.

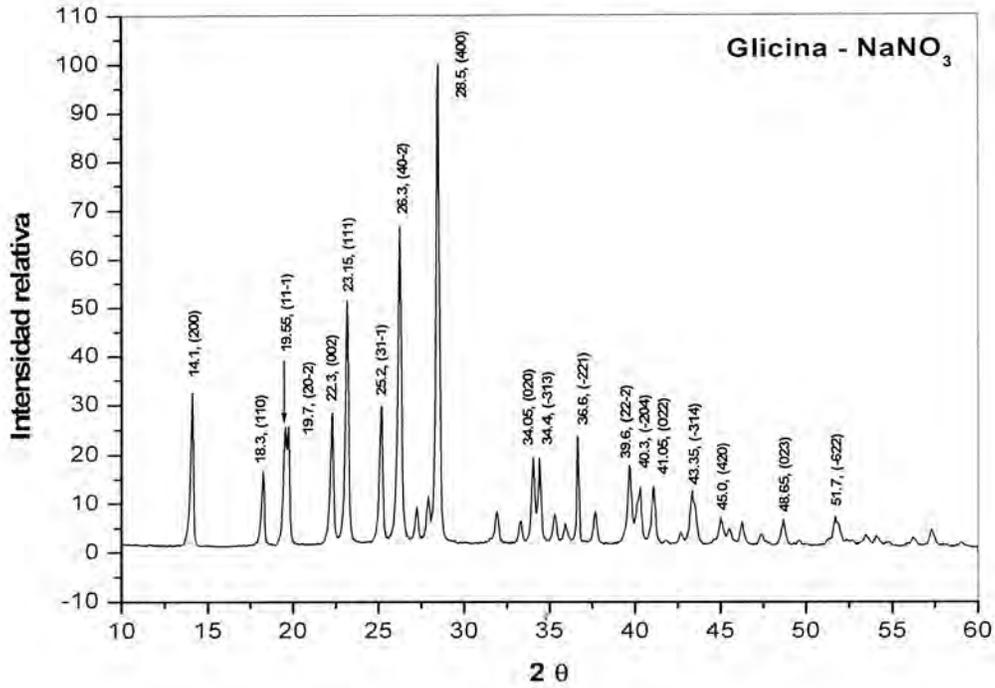


Figura 3. Patrón de difracción de rayos x de cristales GSN.

La figura 4 muestra la estructura del sistema GSN, obtenida mediante difracción de monocristal. Los resultados arrojados son que es un sistema monoclinico con parámetros de red $a = 14,32 \text{ \AA}$, $b = 5,258 \text{ \AA}$, $c = 9,113 \text{ \AA}$, $\beta = 119,09^\circ$ en un grupo espacial Cc, usando una longitud de onda de Mo $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$.

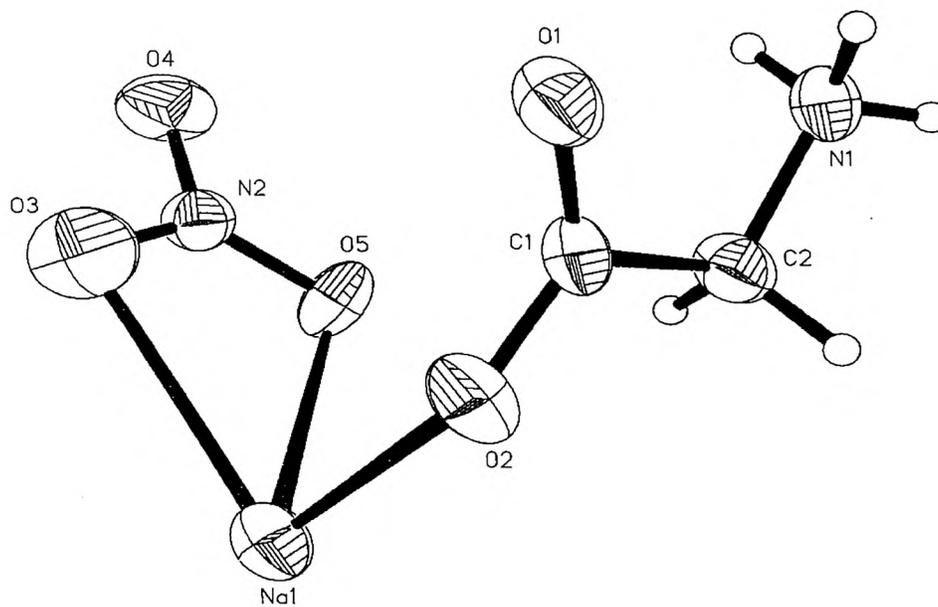


Figura 4. Estructura atómica de la molécula GSN obtenida mediante difracción de monocristal

Las curvas TGA-DTA tomadas para la muestra de GSN se muestran en la figura 5. Observando la curva DTA se encuentra que la muestra es estable hasta los 198.49°C. Inmediatamente a partir de este punto se presenta una reacción endotérmica irreversible que se extiende hasta su valor más alto en 226.31°C. En este punto el material empieza a ablandarse hasta cambiar de fase; este valor de temperatura (226.31°C) corresponde al punto de fusión de la muestra. Se registró una reacción exotérmica a los 301.23°C.

El análisis termogravimétrico muestra que a la temperatura máxima de estabilidad de 198.49°C la muestra ha perdido solo un 2,3% en peso, que se puede asociar a humedad contenida en el cristal. Después de la temperatura de fusión se presenta una pérdida considerable de peso del 42%, correspondiente al pico exotérmico observable en el DTA; probablemente se deba a combustión de materia orgánica presente en la molécula del cristal.

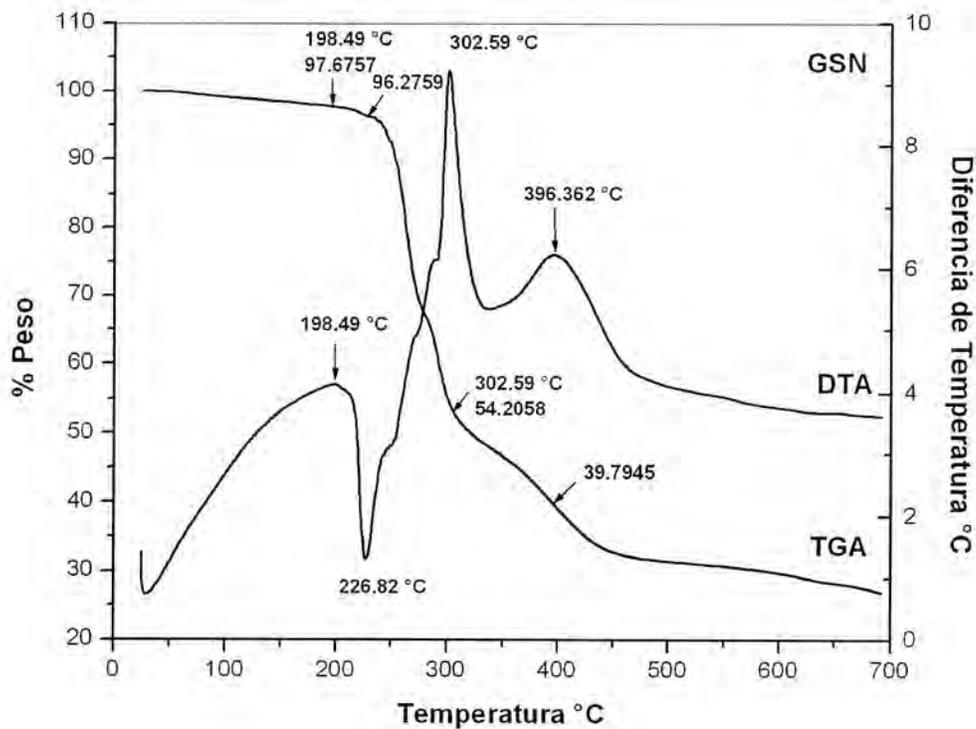


Figura 5. Análisis DTA-TGA de cristales GSN.

Considerando los datos mostrados en la figura 5 se realizó un estudio de la estabilidad térmica, calcinando la muestra a 190°C por un período de una hora, para determinar si la estructura cristalina presenta un cambio de la red cristalina.

La figura 6 muestra el patrón de difracción para los cristales calcinados de GSN. El difractograma no muestra un cambio considerable con respecto a la muestra no calcinada en la posición de los picos correspondientes a las reflexiones de los planos $(h k l)$ de la fase monoclinica grupo espacial Cc. Así mismo, el ensanchamiento del pico es muy ligero.

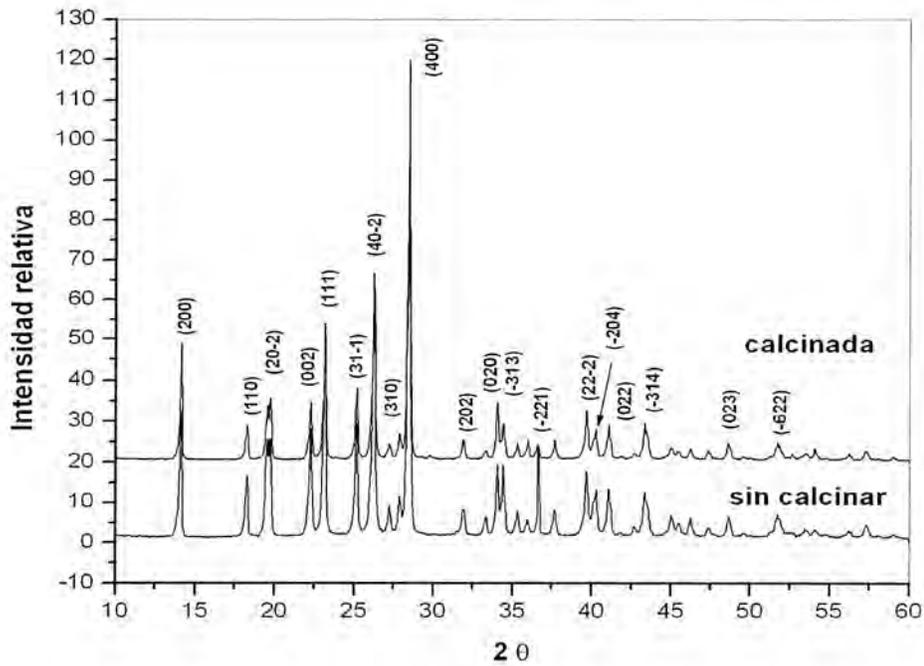


Figura 6. Patrón de difracción de rayos x de cristales antes y después de calcinados.

En la figura 7 se observa un cristal con un tamaño aproximado de $3 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$, el cual tiene vértices y ángulos definidos. Se observan las caras planas con ligeras imperfecciones en la parte superior izquierda, derivado de desprender el cristal de otro al cual se encontraba adherido. Así mismo se observan impurezas en torno a este defecto, atribuidas a productos del desprendimiento de otros cristales, las cuales se aprecian en el contorno del cristal. Se observan además, manchas blanquecinas posiblemente correspondan a precipitados de sales de NaNO_3 y glicina que no consiguieron una cristalización favorable.

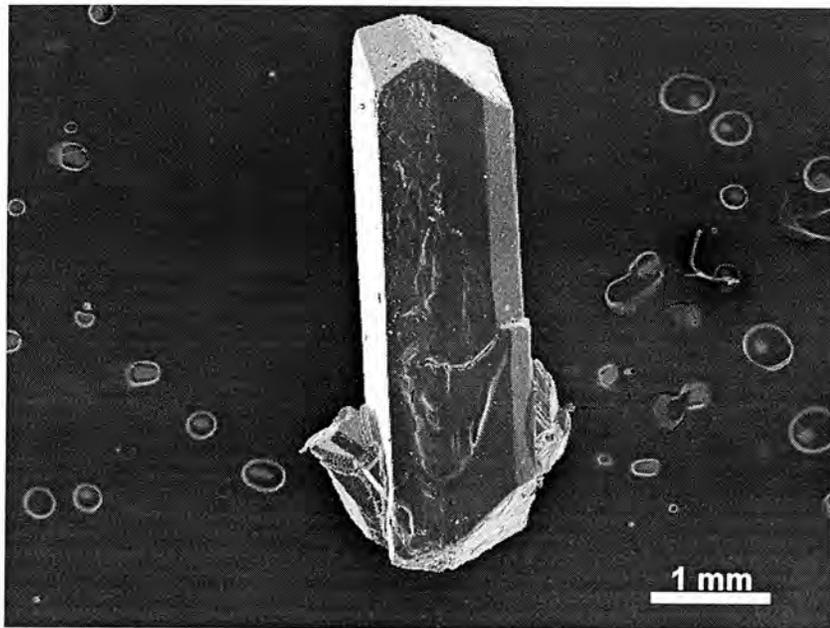


Figura 7. Imágen de MEB de un cristal de GSN

La figura 9 muestra un nano-monocristal de un tamaño de 200 nm aproximadamente, el cual cristalizó sobre el substrato previamente atomizado con la solución. Se observa además que tiene una forma geométrica bien definida. En este caso en particular, la densidad de cristales de dimensiones nanométricas fue superior al 80% , lo cual hace que la solución preparada sea la adecuada para este fin.

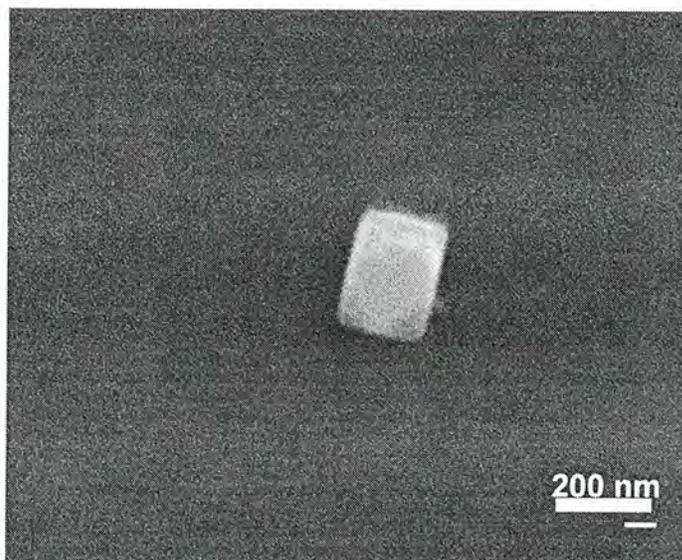


Figura 8. Nano-monocristal GSN

4. Conclusiones

El método de crecimiento de cristales por la técnica de evaporación a temperatura ambiente generó cristales de GSN con una combinación estable aminoácido-compuesto iónico. La técnica puede ser empleada para la síntesis de nano-monocristales, depositando la solución a una baja concentración sobre un substrato de vidrio, los cuales fueron observados por microscopía electrónica de barrido. Por otra parte la formación de cristales de dimensiones mayores se obtuvieron simplemente por el proceso de evaporación a temperatura ambiente en el recipiente donde fue preparada la solución.

El análisis IR confirmó que los grupos radicales pertenecientes a los precursores están presentes en la molécula, y además la presencia de un grupo donador y uno receptor; es decir, la molécula presenta dos iones. Se encontró que los materiales presentan poca absorción en el rango de 500 a 1100 nm lo cual los hace excelentes candidatos a presentar el fenómeno de generación de segundo armónico.

Los estudios de estabilidad térmica muestran una temperatura máxima de exposición por 1 hora de 190°C para los cristales de GSN, para la cual los cristales presentan estabilidad térmica y conservan su estructura cristalina; esto es comprobado con el estudio por difracción de rayos X, en el que se detecta que la estructura cristalina permanece aun después del calcinado. Esto último es de suma importancia, debido a que para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos o en alguna aplicación industrial, el factor temperatura de operación es definitivo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bailey, R. T. F. R Cruickshank, P Pavloides, D. Pugh y J. N. Sherwood 1991 *Organic materials for non-linear optics: Inter.-relationships between molecular properties, crystal structure and optical properties.*, J. Phys D: Appl. Phys. 24:135-145.

Tanusri Pal, Tanusree Kar, 2002, *Single crystal growth and characterization of the nonlinear optical crystal L-Arginine hydrofluoride.* Journal of crystal growth, 234: 267-271.

Ishwar S., Bhat, P. MohanRao, A.P. Bhat, Sharada G. Prabhu, 2001. *Growth and Characterization of a new promising NLO mixed borate crystal,* Journal of Crystal Growth 233:208-210.

Krishnakumar, R.V., M. Subha Nandhini, S. Natarajan, K. Sivakumar and Babu Varghese, 2001, *Glycine Sodium Nitrate,* Acta Crystallographic Section C ISSN, 0108-2701, 1149-1150.

Narayan Bhat N. and Dharmaprakash S.M. 2002 *New nonlinear optical material: glycine sodium nitrate,* Journal of Crystal Growth, 235:511-516.

Prasad, P.N.; Williams, D.J. 1991, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Organic Molecules and Polymers;* Wiley: New York

Reena Ittyachan, P.Sagayaraj, 2003, *Growth and characterization of a new nonlinear optical L-Histidine diphosphate single crystal,* Journal of crystal growth, 249: 553-556.

Singh, O.P., Y.P. Singh, Namvar Singh, N.B. Singh 2001, *Growth of Vanillin Crystals for second harmonic generation (SHG) aplicaciones in the near-IR wavelength region.* Journal of crystal growth 225:470-473.

Tanusri Pal, Tanusree Kar, Gabriele Bocelli, and Lara Rigi, 2003. *Synthesis, growth, and characterization of L-arginine Acetate crystal: A potential NLO Material,* Crystal growth & design, 3 num.1: 13-16.