



**DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES OPTICAS NO LINEALES
DE CRISTALES MIXTOS DE L-ALANINA NITRATO DE
SODIO Y D-ALANINA NITRATO DE SODIO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE
MATERIALES**

PRESENTA

MC. ESPERANZA GALLEGOS LOYA

DIRECTOR

DR. ALBERTO DUARTE MÖLLER

CHIHUAHUA, CHIH. ENERO 2013

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES OPTICAS NO LINEALES
DE CRISTALES MIXTOS DE L-ALANINA NITRATO DE
SODIO Y D-ALANINA NITRATO DE SODIO**

Agradecimientos

Agradezco en primer término al CONACYT por su valioso apoyo económico, que hizo posible convertir un sueño en una hermosa realidad.

De igual manera, expreso mi gratitud al CIMAV porque gracias a su existencia contribuye a la formación de un trabajo cotidiano que nos impulsa a crecer de manera constante en la realización de nuestras distintas actividades de aprendizaje en la búsqueda de nuestro desarrollo intelectual y profesional.

A mi asesor, Dr. Alberto Duarte Möller, por su importante apoyo en la elaboración y corrección del presente trabajo.

A los miembros del comité tutorial, por el tiempo dedicado a la revisión de este proyecto de investigación y sus aportaciones, que contribuyeron a la realización del trabajo que aquí se presenta.

Dra. Hilda E. Esparza

Dr. Erasmo Orrantia

Al departamento de Física de la Universidad de Sonora en Hermosillo, Sonora y especialmente al Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos por su valiosa colaboración en la medición de generación de Segundo Armónico.

A los Técnicos Enrique Torres, Daniel Lardizabal, Luis de la Torre, Pedro Pisa, por el apoyo a asesoría para llevar a cabo la caracterización de los productos obtenidos.

A la Dra Virginia Collins por permitirme hacer uso de su laboratorio para la preparación de las muestras.

A Dios, mi agradecimiento eterno por ser mi compañero en cada paso dado en el camino.

Por último, pero no menos importante, a mi familia por compartir conmigo un sueño muypreciado. Cada momento dedicado a mi preparación se convirtió en una pérdida de precioso tiempo compartido con ellos; especialmente a mi amada hija Naomi a quien dejé algunos momentos para conseguir un mejor nivel de vida para ambas. Ella ha sido el motor que me impulsa a crecer de manera constante.

Dedicatoria

A mí adorada hija

Naomi

Contenido

Resumen.....	1
Abstract.....	1
Capítulo I. Introducción.....	2
Hipótesis.....	3
Objetivo general.....	4
Objetivos específicos.....	4
1.1 Antecedentes.....	5
1.2 Introducción a la óptica no lineal.....	7
Capítulo II. Materiales y métodos.....	13
2.1 Síntesis.....	13
Capítulo III Resultados y Discusión.....	16
3.1 Comparativo LASN y DASN.....	16
3.1.1 Difracción de Rayos X.....	16
3.1.2 Difracción de monocristal.....	20
3.1.3 Espectroscopia Raman.....	22
3.1.4 UV-Vis.....	27
3.1.5 Análisis Térmicos.....	28
3.1.6 Generación de Segundo Armónico.....	29
3.1.6.1 Eficiencia en GSA.....	31
3.2 Serie LASN.....	32
3.2.1 Difracción de Rayos X.....	32
3.2.2 Espectroscopia Raman.....	33
3.2.3 UV-Vis.....	35
3.2.4 Análisis Térmicos.....	36
3.2.5 Generación de Segundo Armónico.....	39
3.3 Serie DASN.....	40
3.1.1 Difracción de Rayos X.....	40
3.1.2 Espectroscopia Raman.....	42
3.1.3 UV-Vis.....	44

3.1.4 Análisis Térmicos.....	45
3.1.5 Generación de Segundo Armónico.....	48
Conclusiones.....	50
Referencias Bibliograficas.....	52
Productos	54

Índice de figuras

Figura 1	Modelo push-pull	6
Figura 2	Efectos ópticos de la luz	7
Figura 3	Material que no presenta propiedades ONL	10
Figura 4	Material con propiedades ONL de segundo orden	11
Figura 5	Diagrama de Flujo de la Metodología	15
Figura 6	Patrón Difracción RX de LASN y L-Alanina	17
Figura 7	Patrón Difracción RX de DASN y D-Alanina	17
Figura 8	Patrón Difracción RX de NaNO_3	18
Figura 9	Patrón Difracción RX de LASN y DASN	19
Figura 10	Geometría de coordinación	21
Figura 11	Diagrama de empaquetamiento	21
Figura 12	Espectro de Dispersión	23
Figura 13	Espectros Raman pLASN y DASN	25
Figura 14	Espectro UV-Vis de pLASN y DASN	28
Figura 15	Espectro TGA/DTA pLASN y DASN	29
Figura 16	Diagrama Experimental para GSA	30
Figura 17	Eficiencia GSA pLASN y DASN	31
Figura 18	Difracción de RX LASN varia concentración NaNO_3	32
Figura 19	Difracción de RX LASN varia concentración L-Alanina	33
Figura 20	Espectro Raman LASN varia concentración NaNO_3	34
Figura 21	Espectro Raman LASN varia concentración L-Alanina	34
Figura 22	UV-Vis LASN varia concentración de NaNO_3	35
Figura 23	UV-Vis LASN varia concentración de L-Alanina	36
Figura 24	TGA LASN varia concentración NaNO_3	37
Figura 25	TGA LASN varia concentración L-Alanina	37
Figura 26	DTA LASN varia concentración NaNO_3	38
Figura 27	DTA LASN varia concentración L-Alanina	38
Figura 28	Emisión LASN varia concentración NaNO_3	39
Figura 29	Emisión LASN varia concentración L-Alanina	40
Figura 30	Difracción de RX LASN varia concentración NaNO_3	41
Figura 31	Difracción de RX LASN varia concentración L-Alanina	42
Figura 32	Espectro Raman LASN varia concentración NaNO_3	43
Figura 33	Espectro Raman LASN varia concentración L-Alanina	43
Figura 34	UV-Vis LASN varia concentración de NaNO_3	44
Figura 35	UV-Vis LASN varia concentración de L-Alanina	45
Figura 36	TGA LASN varia concentración NaNO_3	46
Figura 37	TGA LASN varia concentración L-Alanina	46
Figura 38	DTA LASN varia concentración NaNO_3	47
Figura 39	DTA LASN varia concentración L-Alanina	48
Figura 40	Emisión LASN varia concentración NaNO_3	49
Figura 41	Emisión LASN varia concentración L-Alanina	49
Figura 42	Emisión LASN y DASN	51

Índice de tablas

Tabla	1	Concentraciones molares de las soluciones LASN y DASN	14
Tabla	2	Modos Vibracionales LASN y DASN	26
Tabla	3	Muestras con mejor eficiencia	51

Resumen

Los mono cristales de materiales semi orgánicos L-Alanina nitrato de sodio (LASN) y D-Alanina nitrato de sodio (DASN) se crecieron a partir de una solución acuosa por la técnica de evaporación lenta. Se realizaron estudios de Difracción de rayos X (XRD), para los cristales dopados obtenidos. La absorción de estos cristales se analizó mediante estudios de UV-VIS-NIR, y se encontró que estos cristales presentan una amplia ventana de transparencia en la región de 250 a 1100 nm, característica necesaria para aplicaciones en óptica no lineal. El espectro Raman del cristal se tomó en el rango $4000-0\text{ cm}^{-1}$. Se realizó la asignación de los modos vibracionales observados. Un estudio termo gravimétrico se llevó a cabo para determinar las propiedades térmicas del cristal obtenido. La eficiencia de generación de segundo armónico se obtuvo por una variante del método de Kurtz-Perry.

Abstract

Single crystals of the semi organic materials L-Alanine sodium nitrate (LASN) and D-Alanine sodium nitrate (DASN) were grown from an aqueous solution by slow evaporation technique. X-ray diffraction (XRD), studies were carried for the doped grown crystals. The absorption of these grown crystals was analyzed using UV-vis-NIR studies, and it was found that these crystals possess a wide transparency window within the range of 250–1100 nm which is desirable for NLO crystals. An Raman spectrum of single crystal has been measured in the $4000-0\text{ cm}^{-1}$ range. The assignment of the observed vibrational modes to corresponding symmetry type has been performed. A thermo gravimetric study was carried out to determine the thermal properties of the grown crystal. The efficiency of second harmonic generation was obtained by a variant of the Kurtz-Perry method.

Capítulo I

Introducción

La fotónica cubre una amplia gama de actividades relacionadas con el estudio de los fenómenos de interacción de la luz con materiales puros ó impurificados con átomos o moléculas, que actúan como centros ópticos activos. En ella se estudian los procesos de emisión de luz, propagación, transmisión, deflexión, amplificación y su detección. La fotónica ha impulsado vertiginosamente la búsqueda de materiales que pueden tener unas aplicaciones tecnológicas; detectores de radiación, pantallas fluorescentes de color, filtros ópticos, convertidores de frecuencia óptica, como medios activos para láseres entonables en frecuencia, en dispositivos de opto-electrónica, medios transmisores de información, direccionadores y controladores electro-ópticos de radiación, memorias ópticas, etc.³

El primer descubrimiento de un fenómeno óptico no lineal tuvo lugar en 1961 cuando Franken observó la generación de una onda de frecuencia doble al hacer atravesar un cristal de cuarzo con una luz láser. A partir de ese momento, y a lo largo de esta década y de la siguiente, se descubrieron un elevado número de efectos ópticos no lineales y de técnicas espectroscópicas para el estudio de estos fenómenos que impulsaron la investigación en esta área.¹ El campo de la óptica no lineal (ONL) ha demandado el desarrollo de nuevos materiales orgánicos y semiorgánicos que posean respuestas no lineales comparables o mejores que los materiales no lineales típicos como el LiNbO_3 (Niobato de Litio), KDP (Difosfato de Potasio), BBO (Borato de Bario), LBO (Triborato de Litio), etc. En la actualidad existe un gran interés por diseñar materiales ópticos con propiedades no lineales, mediante la manipulación de su estructura química. En particular los materiales orgánicos a base de aminoácidos mezclados con compuestos inorgánicos cristalinos pueden ser una alternativa para mejorar sus propiedades ópticas no lineales y en particular la generación de segundo armónico, SHG, del inglés second harmonic generation.³

En particular los aminoácidos son materiales interesantes para aplicaciones ópticas no lineales que tienen un grupo amino (-NH₂), un grupo carboxilo (-COOH), un hidrógeno (H) y una cadena lateral (R). Presentan características ácido-base ya que cuentan con un grupo ácido (-COOH) y un grupo básico (-NH₂). Una de sus propiedades es que son sólidos cristalinos no volátiles que se funden a temperaturas relativamente elevadas, son insolubles en solventes no polares y son solubles en agua por lo que sus soluciones acuosas se comportan como soluciones de elevado momento dipolar. Sus aplicaciones en la óptica no lineal son buenas ya que cuentan con un grupo donador (COO⁻) y un grupo receptor (NH₃⁺).³

Una serie de estudios sobre algunos aminoácidos semiorgánicos como L-arginina fosfato (LAP)⁴, L-arginina Hidrobromuro (L-AHBr)⁵, L-histidina tetrafluoroborato (HFB-L)⁶, clorhidrato de L-arginina (L-AHCL)⁷, acetato de L-alanina (L-AA)⁸, glicina nitrato de sodio (ROSS)⁹ cristales con potencial óptico no lineal se han reportado como materiales con una relativamente buena eficiencia de generación de segundo armónico. En este contexto, L-alanina nitrato de sodio (LASN) y D-alanina nitrato de sodio han sido elegidas para el estudio como posibles candidatos con propiedades ópticas no lineales.² En este trabajo, se hicieron intentos para crecer monocristales de L-alanina y D-alanina con una buena transparencia crecidos por evaporación lenta de una solución acuosa. Los resultados preliminares en cuanto a la morfología observada de cristal, calidad óptica, térmica y respuesta óptica no lineal se presentan y discuten.

Justificación

La óptica no lineal es un área que actualmente se ha convertido en una nueva frontera de la ciencia y la tecnología que jugará un papel importante en la emergente tecnología fotónica del siglo XXI, procesos ópticos que proporcionan las funciones clave de la conversión de frecuencia y conmutación óptica. Se ha demostrado que los compuestos basados en aminoácidos y sales presentan

una muy importante estabilidad térmica aunada a la eficiente generación del efecto no lineal de producción de segundo armónico o doblado de frecuencia como suele llamarse.

Hipótesis

Los cristales de L-Alanina nitrato de sodio y de D-Alanina nitrato de sodio presentan una combinación química estable y propiedades ópticas no lineales. La generación de segundo armónico puede optimizarse al cambiar las concentraciones molares del compuesto. La espectroscopia Raman establece las diferencias cuantitativas de ambos compuestos determinando así su huella digital espectroscópica.

Objetivo General

Mejorar las propiedades ópticas no lineales de cristales mixtos de L-alanina nitrato de sodio (LASN) y D-alanina nitrato de sodio (DASN) mediante la modificación de su estructura atómica.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar cristales por medio de la técnica de evaporación a temperatura ambiente.
2. Caracterización por las técnicas, UV-Vis, TGA-DSC, XRD, SCD y Raman de los materiales para determinar su estructura atómica y los cambios que ocurren con la adición de los iones.
3. Medir las características ópticas y encontrar la relación estructura-propiedad en los cristales para determinar su aplicación en la óptica no lineal.

4. Establecer las transiciones Raman características de compuestos quirales.

1.1 Antecedentes

Cuando un compuesto es iluminado puede experimentar varios procesos si interacciona con esa luz. El más conocido es el de absorción, que consiste en utilizar la energía transportada por la radiación en la promoción de un electrón a un orbital molecular de energía superior. La magnitud de esa interacción depende de la intensidad del campo eléctrico de la radiación electromagnética. Esta dependencia es totalmente lineal: a mayor intensidad mayor absorción. Hay otros fenómenos cuya magnitud depende del cuadrado de la intensidad del campo eléctrico e incluso del cubo y de órdenes superiores.^{11, 12} Esta dependencia no lineal es la que les da nombre y por ello se les conoce como fenómenos no lineales. Cuando estos fenómenos se manifiestan se afirma que los compuestos tienen óptica no lineal. El más conocido es el de la generación de segundo armónico (GSA) de una radiación.¹⁰

La respuesta óptica no lineal de segundo orden (o hiperpolarizabilidad de primer orden) consiste en el duplicado de la frecuencia de un láser cuando incide sobre un material con propiedades ópticas no lineales. La propiedad microscópica viene determinada por el factor β , mientras que la propiedad macroscópica esta determinada por $\chi^{(2)}$. El método mas ampliamente utilizado para llevar acabo una medida de la hiperpolarizabilidad de primer orden, β es el denominado EFISH (Electric Field Second Generation), el cual consiste en aplicar un campo eléctrico a una disolución del compuesto (el cual no debe ser iónico) de tal forma que se produzca un alineamiento de las moléculas polares, rompiéndose, por tanto la centro simetría del medio.³²

La utilidad de un material para ser aplicado en óptica no lineal de segundo orden viene determinada por varios factores: a).- la eficacia, la cual estará

gobernada por los factores que afectan a la efectividad del armónico generado; b).- el umbral de daño óptico, es decir, la intensidad de radiación que puede soportar el material y c).- la ventana de transparencia óptica, la cual esta relacionada con la región del espectro UV-Vis donde la absorción por parte del material es nula.

Existen dos tipos de materiales capaces de generar una respuesta óptica no lineal de segundo orden:

1.- Óxidos minerales y monocristales ferroeléctricos. Tal como es el caso de compuestos como el dihidrofosfato de potasio (KH_2PO_4) o el Niobato de Litio (LiNbO_3). Estos compuestos presentan una gran transparencia en el UV-Vis y son resistentes al daño óptico producido por las altas potencias de los láseres incidentes. Sin embargo, presentan el inconveniente de sus bajos coeficientes β .¹²

2.- Materiales orgánicos. Presentan un gran interés dada la amplia variedad de estructuras a las que se puede acceder por medio de la síntesis orgánica.

De forma general, un compuesto orgánico con una posible respuesta óptica no lineal de segundo orden, será un compuesto de tipo “push-pull” (figura 1), es decir, un compuesto orgánico constituido por un fragmento dador (D) y otro aceptor (A) de electrones unidos covalentemente a través de un espaciador, el cual debe contener un sistema de electrones π des localizado.

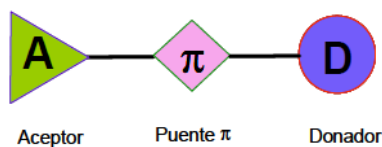


Figura 1 Modelo push- pull

Además de este requisito, deben cumplir las siguientes condiciones:

a).- La molécula debe ser no centro simétrica.

- b).- La diferencia entre los momentos dipolares en estado fundamental (μ_g) y en estado excitado (μ_e) debe ser lo mayor posible.
- c).- El empaquetamiento cristalino debe ser acéntrico; en este sentido, la introducción de un centro quiral suele garantizar este requisito.¹

1.2 Introducción a la óptica no lineal

El descubrimiento en la década de los setenta de fenómenos ópticos no lineales, tales como la generación de segundo armónico o duplicado de la frecuencia de la luz en un material, abre las puertas a un nuevo campo del conocimiento que actualmente conocemos como óptica no lineal (ONL).¹² La importancia de este descubrimiento radica en el estudio de las desviaciones del comportamiento lineal gobernado por las leyes de la física clásica y en las aplicaciones tecnológicas que se derivan. Entre otras aplicaciones, hay que destacar la fabricación de procesadores ópticos de señales, generadores de nuevas frecuencias láser e interruptores ópticos.

La interacción de un campo electromagnético, con un material que posea una respuesta óptica no lineal, puede dar como resultado la generación de nuevos campos electromagnéticos (Figura 2). Este fenómeno se produce porque al pasar la luz a través del material, el campo electromagnético interactúa con las cargas inherentes de éste, pudiendo producir una alteración de la fase, frecuencia, amplitud y/o polarización de la radiación incidente.¹³

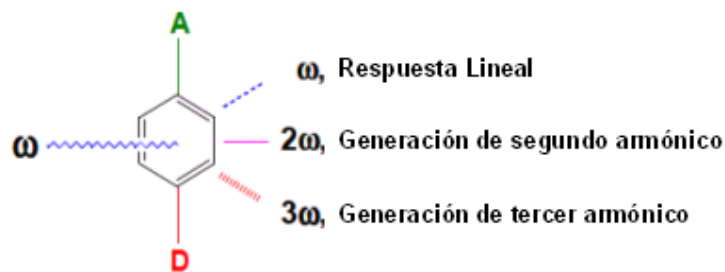


Figura 2 Efectos ópticos de la luz

Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera. Cuando la radiación electromagnética, que posee un campo eléctrico, E , que interactúa con las

cargas del material produce una fuerza ($q E$, donde q es la carga). Esta interacción origina un desplazamiento instantáneo, es decir una polarización, p , de la densidad electrónica de la molécula. El desplazamiento de esta densidad electrónica produce una separación de cargas que se traduce en un dipolo instantáneo con momento dipolar inducido μ . Para campos pequeños el momento dipolar inducido es proporcional a la intensidad del campo:

$$\text{polarización}(p) = \mu = \alpha E \quad (1)$$

Donde la constante de proporcionalidad α se denomina polarizabilidad lineal de la molécula. Para un determinado valor del campo externo aplicado, cuanto mayor es la polarizabilidad, mayor es el momento dipolar inducido. Si la respuesta es instantánea, la polarización inducida tendrá la misma frecuencia y fase que el campo externo aplicado.

Los experimentos de ONL se realizan sobre materiales macroscópicos, no sobre moléculas aisladas. En estas condiciones definimos la polarización P como el momento dipolar por unidad de volumen, de modo que la ecuación (1) conduce a:

$$P = P_0 + \chi E \quad (2)$$

Donde P_0 es la polarización permanente de la muestra y χ es la susceptibilidad lineal que representa la polarizabilidad lineal de un conjunto de moléculas por unidad de volumen.

Cuando irradiamos una molécula con una radiación que posea un campo eléctrico muy intenso, (láser), la dependencia del momento dipolar inducido con un campo eléctrico deja de ser lineal. En este caso la polarización molecular no lineal puede expresarse tal y como muestra la ecuación (3).

$$p = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (3)$$

Donde el coeficiente β representa la primera hiperpolarizabilidad molecular (polarizabilidad de segundo orden), γ la segunda hiperpolarizabilidad molecular (polarizabilidad de tercer orden), y así sucesivamente. Con el aumento de la intensidad del campo aplicado, los efectos no lineales se hacen cada vez más importantes.

La polarización de un material microscópico con respuesta no lineal se muestra en la ecuación (4), en donde $\chi^{(n)}$ es la susceptibilidad no lineal, de orden n.

$$P = P_0 + \chi^{(1)} \epsilon_0 E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (4)$$

En materiales sólidos, para que la hiperpolarizabilidad β sea distinta de cero, es necesario que el material cristalice en un grupo espacial no centrosimétrico. Este requisito puede explicarse teniendo en cuenta el hecho de que si aplicamos un campo $+E$ a una muestra, de acuerdo con la ecuación (3), el primer término no lineal inducirá una polarización $+\beta E^2$, mientras que si se aplica un campo $-E$ la polarización que se inducirá será también $+\beta E^2$, aunque debería ser $-\beta E^2$ como consecuencia de que el material es centrosimétrico. Esta contradicción sólo puede ser racionalizada si $\beta = 0$ en grupos espaciales centrosimétricos.

El desplazamiento de la distribución electrónica de su posición de equilibrio (polarización) inducido por un campo eléctrico oscilante (láser) puede ser visto como un dipolo clásico oscilante que emite radiación a la frecuencia de oscilación de la radiación incidente. Para un material que tiene propiedades ópticas lineales, la radiación emitida por el incidente. Para un material que tiene propiedades ópticas lineales la radiación emitida por el dipolo tiene la misma frecuencia que la radiación incidente, tal como se representa en la siguiente figura 3.



Figura 3 Material que no presenta propiedades de ONL. El haz emitido por este material tiene la misma frecuencia que la radiación incidente.

Para analizar el efecto que se produce cuando en lugar de un material lineal, utilizamos un material con propiedades ópticas no lineales, consideremos la expresión del campo eléctrico de una radiación en un plano según la ecuación (5).

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad (5)$$

Donde E_0 es la amplitud y ω la frecuencia de la radiación incidente. Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación (4) se obtiene:

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots \quad (6)$$

La ecuación (6) se simplifica haciendo uso de las propiedades trigonométricas de la función coseno, y los tres primeros términos de la ecuación anterior dan lugar a la ecuación (7):

$$P = \left\{ P_0 + \left(\frac{1}{2} \right) \chi^{(2)} E_0^2 \right\} + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \left(\frac{1}{2} \right) \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) + \quad (7)$$

Esta ecuación es una descomposición de todos los términos que intervienen en la polarización de un material. El primer término se denomina la polarización estática, y depende del campo aplicado pero no de la frecuencia de éste. El segundo término posee la misma frecuencia que la radiación incidente al igual que ocurría en el caso de materiales que se comportan de forma lineal. La característica más importante de la ecuación (7) se produce en el tercer

término, que introduce una nueva frecuencia que se ha generado y que es el doble de la frecuencia de la radiación incidente, como se observa en la figura 4.



Figura 4 Material con propiedades ONL de segundo orden. Se genera un haz de frecuencia el doble de la incidente.

Así pues, tal como se esquematiza en la figura anterior, si un haz intenso de luz atraviesa un material con propiedades de óptica no lineal de segundo orden, se obtiene un haz de luz de la misma frecuencia que la de la radiación incidente y otro haz de luz con una frecuencia doble que la de la radiación original. El primero de estos efectos se conoce como la rectificación óptica, mientras que el segundo recibe el nombre de generación de segundo armónico (*SHG*). En este proceso tenemos una interacción de tres ondas, debido a que dos fotones con frecuencia ω se han combinado para generar un único fotón con frecuencia 2ω . Una vez definidas cuales son las características de un compuesto con propiedades de ONL, es importante resaltar que a estos materiales se les denomina cromóforos.¹³

En la actualidad existe una gran variedad de compuestos inorgánicos, orgánicos e incluso poliméricos que presentan actividad óptica no lineal. La existencia de propiedades ópticas no lineales fue observada por primera vez en cristales inorgánicos tales como el cuarzo, LiNbO_3 , KH_2PO_4 , y posteriormente en semiconductores inorgánicos como GaAs o InSb.¹⁴ Algunos años más tarde, los compuestos orgánicos se presentan como una alternativa a los anteriores por su bajo coste, su respuesta no lineal más rápida y su mayor flexibilidad sintética.

En los últimos años, se han realizado esfuerzos en aminoácidos con complejos orgánicos e inorgánicos para posibles aplicaciones ópticas no lineales. Los materiales semiorgánicos poseen algunas propiedades atractivas como el alto coeficiente de óptica no lineal, alto umbral de daño láser y una amplia gama de

transparencia, alta resistencia mecánica y estabilidad térmica, lo que los hace materiales adecuados para la generación de segundo armónico (SGH) y otras aplicaciones ópticas no lineales. Una serie de estudios sobre los aminoácidos semiorgánicos como la L-arginina fosfato (LAP)⁴, L-arginina Hidrobromuro (L-AHBr)⁵, L-histidina tetrafluoroborato (HFB-L)⁶, clorhidrato de L-arginina (L-AHCL)⁷, acetato de L-alanina (L-AA)⁸, glicina nitrato de sodio (ROSS)⁹, L-alanina cloruro de hidrógeno (LAHC)¹⁶, mono cristales de KDP dopados con L-Alanina ¹⁵, diferentes grupos de investigación han incorporado iones de Cu, Fe y Mn en cristales de L-Alanina mejorando la ventana de transparencia óptica en la región UV, ¹⁷ reportados como cristales con potencial óptico no lineal. Los aminoácidos son materiales interesantes para aplicaciones ópticas no lineales que tienen grupos de ácido carboxilo (COO⁻) como donantes de protones y grupos amino (NH₂⁻) como aceptor de protones. En este contexto, L-alanina nitrato de sodio (LASN) y D-alanina nitrato de sodio (DASN) han sido elegidas para el estudio como posibles cristales de la óptica no lineal. L-alanina es un aminoácido, pertenece al sistema cristalino ortorrómbico (grupo espacial P2₁2₁2₁), con un peso molecular de 89.09 y tiene un punto de fusión de 297°C, forma una serie de complejos en la reacción con ácido y sales inorgánicas para producir un excelente material para aplicaciones ópticas no lineales. El crecimiento de cristales ha sido objeto de diversos estudios de caracterización.

2

Capítulo II

Materiales y Métodos

2.1 Síntesis

En la síntesis de Alanina con nitrato de sodio, se utilizaron como precursores: L-Alanina, con estequiometría $C_3H_7NO_2$ del laboratorio SIGMA ALDRICH con 98% de pureza y peso molecular de 89.09 g/mol, D-alanina, minimum, con estequiometría $C_3H_7NO_2$ del laboratorio SIGMA ALDRICH con un 98% (TLC) de pureza y peso molecular de 89.09 g/mol y el nitrato de sodio, con estequiometría de $NaNO_3$ del laboratorio SIGMA ALDRICH con un 99.9% de pureza y peso molecular de 84.99 g/mol.

Los cristales LASN Y DASN obtenidos durante el desarrollo de este trabajo, fueron crecidos mediante la técnica de evaporación a temperatura ambiente de una solución acuosa. Se sintetizaron a partir de los precursores L-alanina, D-alanina y Nitrato de sodio en diferentes relaciones molares, con el objetivo de evaluar la respuesta de cada una de las muestras y de esta manera seleccionar la que presentará las mejores características para un mejor desempeño en las aplicaciones ópticas no lineales, las relaciones molares se muestran en la tabla 1.

Las soluciones se prepararon mediante la adición de los precursores al solvente (para este caso agua destilada), sometiéndose a agitación durante 35 minutos a $60^{\circ}C$, hasta obtener una solución acuosa homogénea. Las soluciones se dejaron evaporar a temperatura ambiente en vasos de precipitado, los cuales fueron cubiertos con una tapa con pequeñas perforaciones. Después de algunas semanas los cristales precipitaron y comenzaron a crecer. Antes de que se formaran racimos e inclusiones cristalinas debido a la proximidad entre cristales, estos fueron retirados, lavados con agua destilada y secados inmediatamente para eliminar las posibles impurezas superficiales.

Es necesario considerar que el tamaño y la calidad de los cristales dependen de la concentración de los precursores respecto al solvente. A bajas concentraciones los cristales crecen más grandes pero mas lentamente y para altas concentraciones, crecen más rápidamente, son más pequeños y tienden a formar racimos o aglomerados.

Tabla 1.-Concentraciones molares de las soluciones LASN y DASN

Muestra	L-Alanina	Nitrato de Sodio	Muestra	D-Alanina	Nitrato de Sodio
1	1	1	1	1	1
2	1	0.8	2	1	0.8
3	1	0.6	3	1	0.6
4	1	0.4	4	1	0.4
5	1	0.2	5	1	0.2
6	0.8	1	6	0.8	1
7	0.6	1	7	0.6	1
8	0.4	1	8	0.4	1
9	0.2	1	9	0.2	1

Para dar cumplimiento a los objetivos planteados, se diseño un diagrama de flujo, en el cual se muestra el procedimiento para el desarrollo de esta investigación.

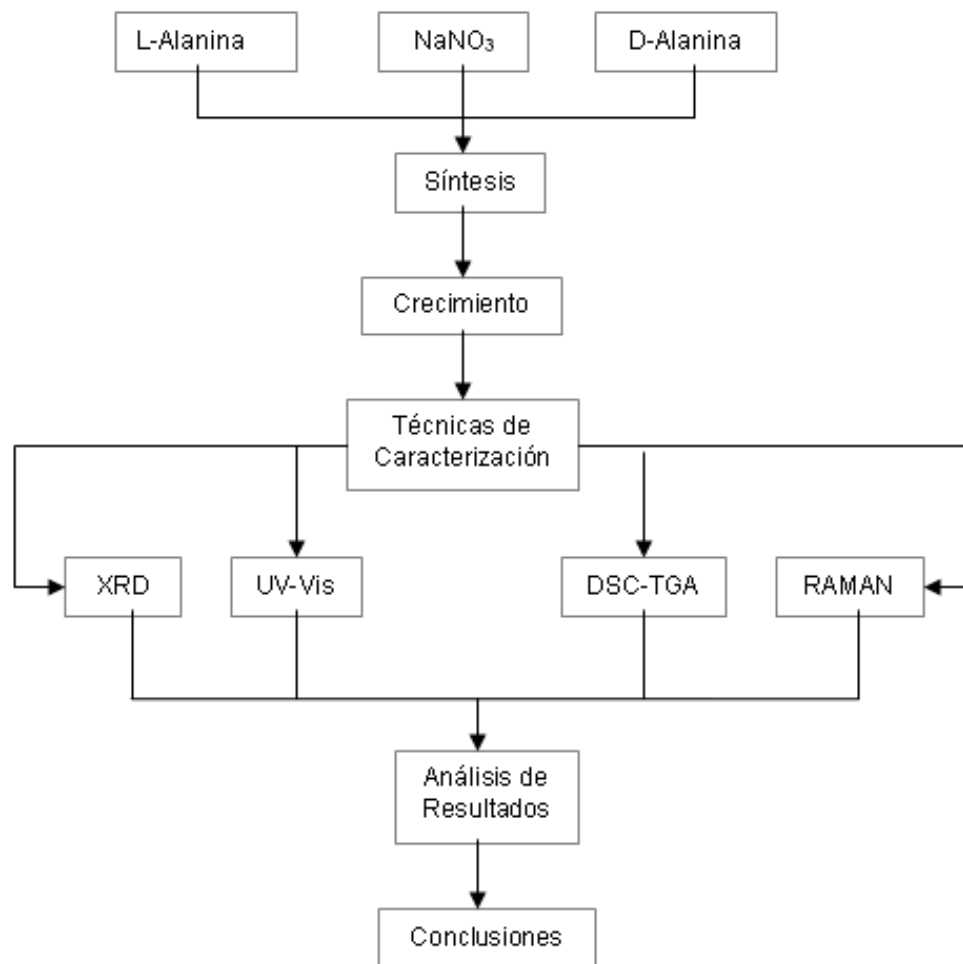


Figura 5 Diagrama de flujo representativo de la metodología

Capítulo III

Resultados y Discusión

3.1 Comparativo LASN y DASN

3.1.1 Rayos X

Para determinar la estructura cristalina, mediante la técnica de difracción de rayos X se utilizó un difractómetro marca Philips modelo X-PERT, con una longitud de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$), un paso angular de 0.05° y un barrido angular de $10\text{-}60^\circ$.

Los resultados obtenidos se muestran en el patrón de difracción de polvos en la figura 6 para el precursor L-Alanina, con estructura Ortorrónica, con los parámetros de red: $a=6.0310 \text{ \AA}$, $b=12.3510 \text{ \AA}$, $c=5.7820 \text{ \AA}$ y α, β y $\gamma=90^\circ$, los picos indican la difracción de los planos (hkl) característicos a esta fase, se observa un pico intenso en los 20.54° que coincide con el plano (120) y las reflexiones de los planos (020), (110), (011), (040) (140), (111), (220), (102), (131), (142) y (260), presentes tanto en la L-Alanina como en la L-Alanina nitrato de sodio.

La figura 7 muestra el patrón de difracción de Rayos X, en el que la D-Alanina y la D-Alanina nitrato de sodio. En la grafica aparecen los picos principales que fueron tomados de la base de datos de la D-Alanina, que es un cristal monoclinico y pertenece al grupo espacial P21/n. Observamos la presencia de un pico intenso en 20.54° , que coincide con el plano (120) y las reflexiones de los planos (020), (110), (011), (111), (210), (012), (220), (211), (230), y (241), correspondientes a los planos principales de la D-Alanina presente en la D-Alanina nitrato de sodio. Los planos (012), (104), (110), (113), y (122) fueron identificados como nitrato de sodio. Los picos no identificados se pueden atribuir a la formación del compuesto D-Alanina nitrato de sodio (DASN).

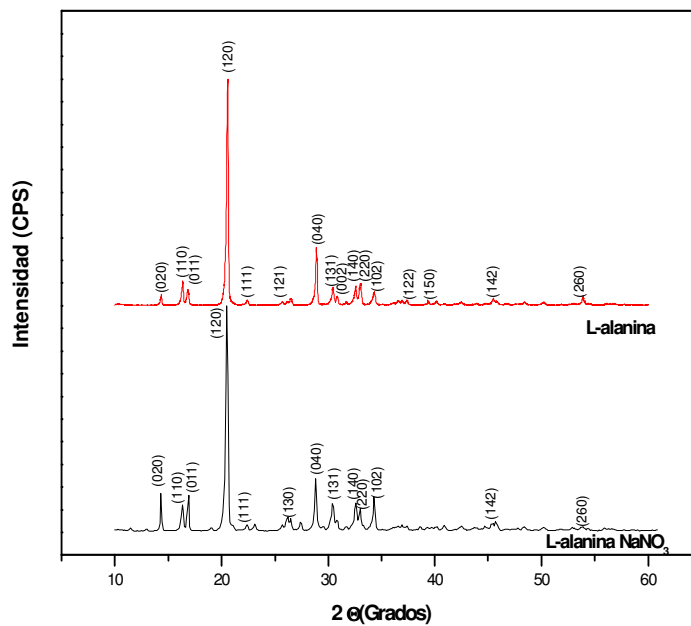


Figura 6 Patrón de Difracción de LASN y el precursor L-Alanina

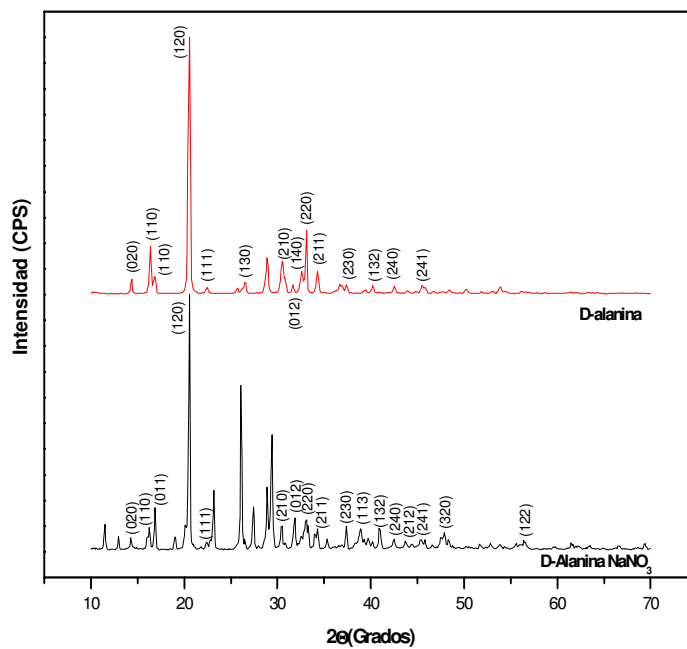


Figura 7 Patrón de difracción de DASN y el precursor D-Alanina

La figura 8 corresponde al patrón de difracción de rayos X de la muestra de nitrato de sodio, en el esquema se aprecian los planos de difracción correspondientes a la estructura rombohedral y una alta cristalinidad del nitrato de sodio que se comprueba al observarse picos muy agudos, el pico característico a 29.5° corresponde con el plano (104), así mismo se observan las reflexiones de los planos (012), (110), (113), (202) y (018).

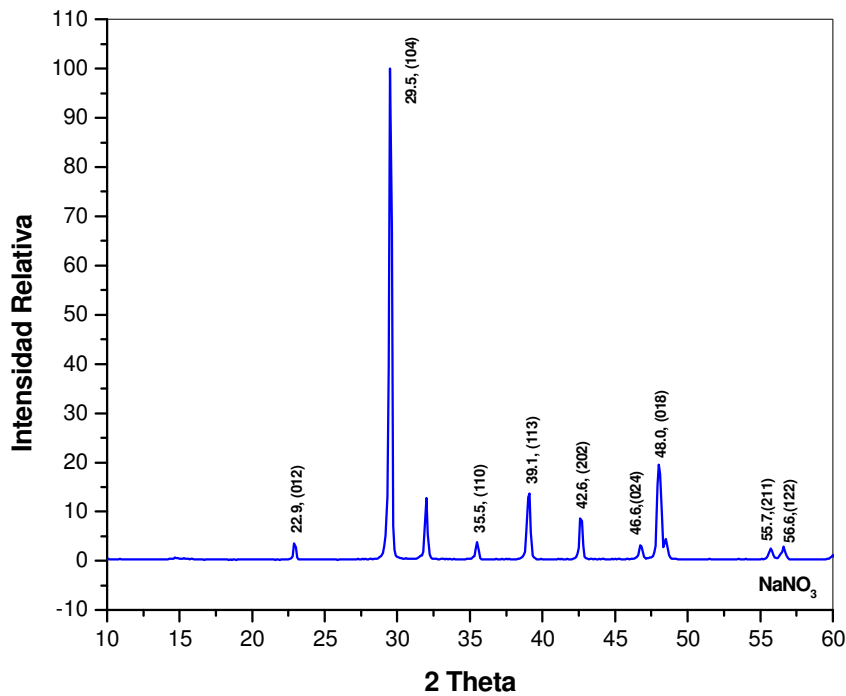


Figura 8 Patrón de Difracción de NaNO_3

La figura 9 muestra el patrón de difracción de Rayos X, en el que se muestran juntas la L-Alanina nitrato de sodio y la D-Alanina nitrato de sodio. En la grafica aparecen los picos principales que fueron tomados de la base de datos de la L-Alanina, que es un cristal monoclinico y pertenece al grupo espacial P21/n. El difractograma de la figura 9 muestra un pico intenso en 20.54° , que coincide

con el plano (120) y las reflexiones de los planos (020), (110), (040), (140), (111), (220), (102), (131), (142) y (260) que corresponden a los planos principales de la L-Alanina presentes en la L-Alanina nitrato de sodio donde no se identificaron planos correspondientes solo a nitrato de sodio, ni aparecen picos que no se identificaron, con lo que podemos inferir que se obtuvo una fase diferente a la esperada de L-Alanina Nitrato de Sodio. Mientras que para la D-Alanina la presencia de un intenso pico a 20.59° que coincide de la misma manera al plano (120), con reflexiones en los planos (020), ((110), (011), (111), (210), (012), (220), (211), (230) y (241), corresponden a los planos principales de la D-Alanina presente en la D-Alanina nitrato de sodio. En ambos casos L-Alanina y D-Alanina coinciden con el plano (120) mientras que los planos (012), (104), (110), (113) y (122) identificados en la D-Alanina nitrato de sodio como nitrato, no aparecen en la L-Alanina nitrato de sodio, lo que nos indica que una porción de nitrato permaneció segregado y no contribuyó a la formación del compuesto D-Alanina nitrato de sodio. Los picos que aparecen en el espectro que no fueron identificados se pueden atribuir a la formación del compuesto Alanina nitrato de sodio.

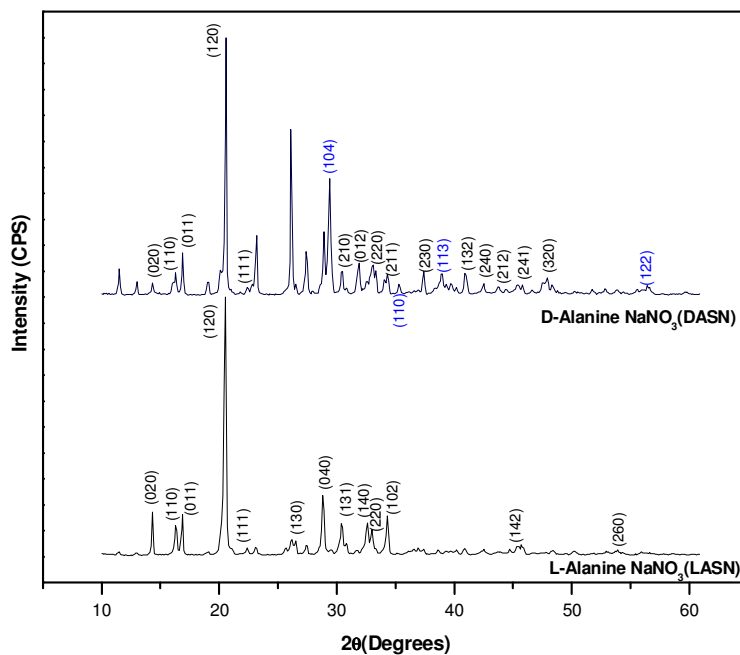


Figura 9 Patrón de Difracción de LASN y DASN.

3.1.2 Difracción de mono cristal

En el caso de la L-Alanina nitrato de sodio, tomando como base los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X y asumiendo la posibilidad de haber obtenido accidentalmente una fase diferente de la esperada, se llevo a cabo el análisis por la técnica de difracción de mono cristal, a fin de identificar el compuesto obtenido

Para determinar el tipo de estructura, parámetros de red y la molécula, se llevó acabo difracción de monocristal de L-Alanina Nitrato de Sodio con las siguientes medidas aproximadamente 0.3 X 0.1 X 0.1 mm montada en un Difractómetro Broker Kappa APEXII DUO. Con el cristal a una temperatura de 298 K en una serie corta se recolectaron 100 reflexiones que se utilizaron para indexar y perfeccionar la celda unitaria obteniéndose los siguientes parámetros de red:

$$a = 5.388(9) \text{ \AA}, b = 9.315(15) \text{ \AA}, c = 13.63(2) \text{ \AA}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Esta celda unidad se utilizó para buscar en la base de datos estructurales de Cambridge (versión 5.3 y cuatro actualizaciones), Obteniendo **Poly [μ_2 -L-alanine- μ_3 -nitrato-sodium (I)]**, estructura reportada por K. Van Hecke, E. Cartuyvels, T. N. Parac-Vogt, C. Gorrler-Walrand, y L. Van Meervelt. En el 2007 cuya estructura se presenta a continuación.¹⁸

Poly[μ_2 -L-alanine- μ_3 -nitrato-sodium(I)]

K. Van Hecke, E. Cartuyvels, T. N. Parac-Vogt, C. Gorrler-Walrand and L. Van Meervelt.¹⁸

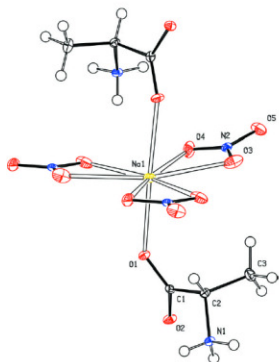


Figura 10 Geometría de coordinación empaquetamiento

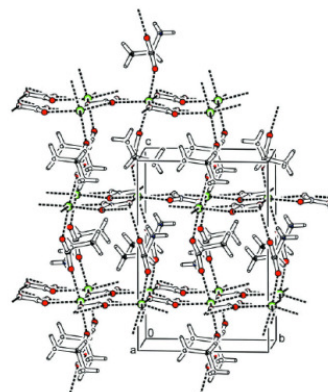


Figura 11 Diagrama de

$F_{000} = 360$	<i>Crystal data</i>	Cu $K\alpha$ radiation	Orthorhombic, $P2_12_12_1$
$D_x = 1.743 \text{ Mg m}^{-3}$	$[\text{Na}(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)]$	$\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$	Hall symbol: P 2ac 2ab
	$M_r = 174.10$	Cell parameters from 2690 reflections	$a = 5.3477 (3) \text{ \AA}$
		$\theta = 5.8\text{--}70.3^\circ$	$b = 9.1719 (6) \text{ \AA}$
		$\mu = 1.98 \text{ mm}^{-1}$	$c = 13.5284 (8) \text{ \AA}$
		$T = 100 (2) \text{ K}$	$V = 663.55 (7) \text{ \AA}^3$
		Rod, colourless	$Z = 4$
		$0.5 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$	

Los autores describen la estructura como: unidad asimétrica que consiste en un ion sodio, uno nitrato y una molécula de L-Alanina. La geometría de coordinación alrededor del átomo de sodio puede ser considerada como bipiramidal trigonal, con tres aniones de nitrato bidentado con coordinación a través de sus átomos de oxígeno y dos moléculas de L-Alanina, cada una a través de la coordinación de un carboxilo (figuras 10 y 11).

Tres aniones nitrato bidentados en coordinación con un átomo de sodio (2.612 (2)–2.771 (2) Å), formando un plano paralelo al plano (110). El tercer átomo de nitrato en coordinación con otra simetría equivalente a los átomos de sodio, extendiendo el plano. Casi perpendicular a este plano, dos moléculas de L-Alanina en coordinación con el átomo de sodio, a través de un átomo carboxilo (2.3651 (16) y 2.3891 (17) Å). El otro átomo carboxilo en coordinación con los átomos de sodio en los planos por encima y por abajo, respectivamente. Se forman planos paralelos a (110) con los aniones nitrato y los átomos de sodio y

estos ligados perpendicularmente entre si por dos moléculas de L-Alanina (Figura 10).

3.1.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de alta resolución que se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático y coherente. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que el incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta información sobre composición. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y se conoce como dispersión Raman. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales y a cada uno de ellos le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.¹⁹

Cuando una molécula difusa la luz, la mayoría de los fotones se difunden elásticamente, es decir que los fotones difundidos tienen la misma energía (misma frecuencia, misma longitud de onda) que los fotones incidentes. Se llama este fenómeno "*dispersión de Rayleigh*" o "*dispersión elástica*". Sin embargo, se difunde una pequeña fracción de la luz (~1 fotón sobre 10⁷ fotones), con frecuencias ópticas diferentes, generalmente más bajas, que la de los fotones incidentes. Este proceso de intercambio de energía entre las moléculas difusantes y la luz incidente se llama el efecto Raman. Este proceso de *dispersión inelástica* se produce con un cambio de la energía vibratoria o rotatoria de la molécula.

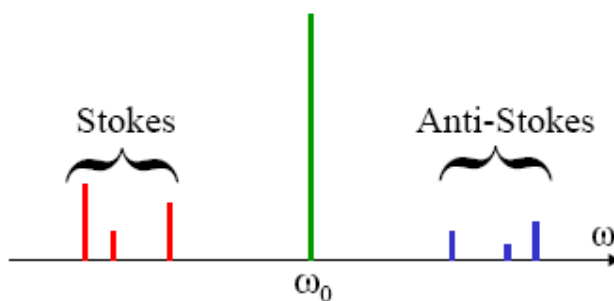


Figura 12 Espectro de dispersión obtenido con una resolución espectral baja.

Los químicos son muy referidos por el efecto Raman ya que permite una medida de la energía vibratoria de las moléculas. En efecto, la diferencia de energía entre el fotón incidente y el fotón Raman difundido es igual exactamente a la energía de vibración de la molécula difusante. El registro de la intensidad de la luz dispersada en función de la diferencia de energía es el espectro Raman, que proporciona una información complementaria de la proporcionada por la espectroscopia infrarroja. La figura 1 ilustra de manera diagramática las transiciones de energía a la base de las espectroscopias infrarroja y Raman.

La longitud de onda de la luz dispersada por la materia, cualquiera que sea su naturaleza o su estado (sólido, líquido o gaseoso) se desplaza hacia los grandes valores (decimos hoy *desfase Stokes*) y también simétricamente hacia las cortas longitudes de ondas (*desfase anti-Stokes*). El desfase en longitud de onda depende de la materia y le es característico: no depende de la longitud de onda de excitación, lo que hace posible un análisis de su composición química a partir de la forma en que difunde la luz (espectroscopia Raman). La utilización de la distribución de Boltzmann permite dar cuenta correctamente del informe de intensidad entre las rayas Stokes y anti-Stokes. Se reconoce la complementariedad de esta dispersión con la absorción infrarroja. La interpretación que da Raman en términos de transiciones electrónicas por analogía con el efecto Compton es sin embargo incompleta ya que falta el papel desempeñado por las vibraciones de los núcleos.

El mecanismo del efecto Raman es al por mayor el siguiente: un fotón es difundido por una molécula a la cual cede un poco de su energía excitando un movimiento de vibración y su frecuencia va a disminuir (enrojecimiento), es el *desfase Stokes*. La energía cedida a la molécula es disipada a continuación por interacción con las moléculas vecinas. Una situación opuesta puede crearse si el fotón es difundido por una molécula ya excitada en un modo de vibración. En este caso, la molécula excitada puede ceder su energía de vibración al fotón cuya frecuencia va a aumentar (azulado), lo que se traduce en el *desfase anti-Stokes*. La espectroscopia Raman encuentra todo su interés en el hecho de que la excitación y la disipación son características de las moléculas sujetas a la luz: el espectro Raman es una firma característica de la estructura química de la molécula. Por otra parte, nada se opone a considerar que el segundo fotón (aquel que se difunde) pertenezca a otra radiación. El efecto Raman produce entonces un acoplamiento entre las dos ondas, con transferencia de energía de la más energética (frecuencia más elevada, longitud de onda más corta) hacia el menos energético (frecuencia más escasa, longitud de onda mayor). Por esta opinión, se puede considerar el mecanismo Raman como un proceso no-lineal en el sentido que una onda incidente da nacimiento a una onda emergente a una frecuencia diferente. La conservación de la energía está garantizada por la contribución de la molécula excitada que toma o cede de la energía a la onda incidente por acoplamiento con los movimientos vibratorios de la molécula.³²

La determinación de los grupos funcionales de las moléculas que constituyen el material fueron determinados mediante espectroscopia Raman, utilizando un microscopio Raman LabRAM HR HORIBA, con un escaneo a temperatura ambiente en un rango de frecuencia de 400 a 4000 cm^{-1} .

El espectro Raman muestra la presencia de un intenso pico en 850 cm^{-1} , que se debe al modo vibracional de estiramiento COO- (figura 13). Los picos 1113 y 1112 cm^{-1} son asignados a los estiramientos NO₃. Las flexiones C-H y N-H representados por un pico agudo en 1306 cm^{-1} . Las flexiones asimétricas de CH₃ en 1422 cm^{-1} y O-H alrededor de 950 cm^{-1} ²⁰. El pico en 1411 cm^{-1} es

asignado a los estiramientos simétricos C-COO del grupo carboxilo. En el espectro Raman de la Alanina, la deformación simétrica y asimétrica del grupo NH_3^+ aparecen en la región entre $1680\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ ²¹; en el espectro L-Alanina y D-Alanina se encontraron en las frecuencias 1531 y 1939, 1659, 1630, 1599, 1596 cm^{-1} . Los estiramientos asimétricos del grupo NH_3 indican la formación de fuertes enlaces intra e inter-molecular del hidrogeno con el oxigeno N-H-O, en el grupo carboxilo y nitratos inorgánicos^{22,23}. El estudio de los estiramientos simétricos y asimétricos del grupo CH_3 , se observan en $2948\text{ }2964\text{ y }2888\text{ cm}^{-1}$. La banda alrededor de $1235, 1150, 1151\text{ y }926\text{ cm}^{-1}$ indican las vibraciones de balanceo del grupo NH_3 . El pico en 1366 cm^{-1} es la deformación de torsión del grupo CH_2 y en 1312 cm^{-1} se atribuyen al balanceo del grupo CH_2 . Otros grupos funcionales importantes se detallan en la tabla 2.

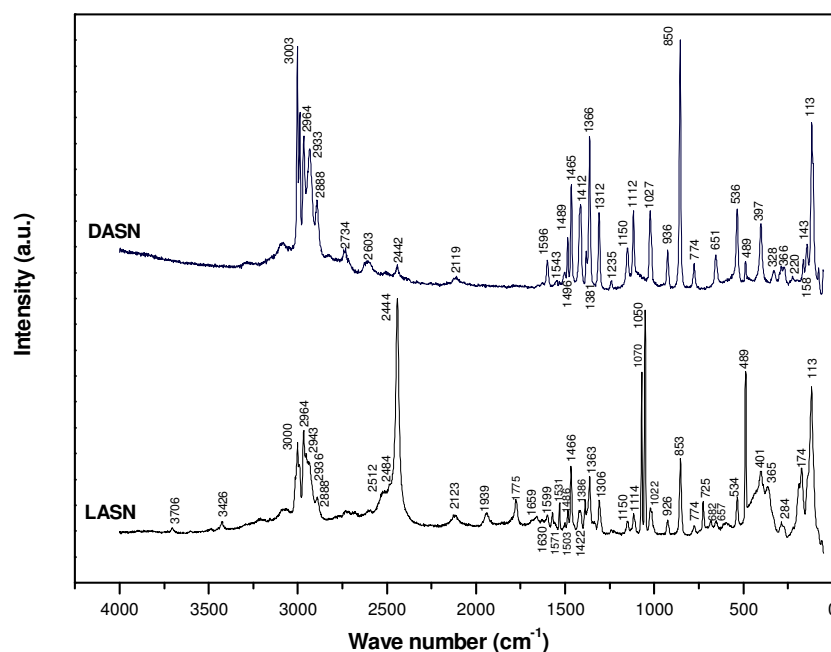


Figura 13 Espectros Raman de pLASN y DASN

Tabla 2 Modos Vibracionales para pLASN y DASN.

LASN	DASN	Assignments
3706		overtone
3426		overtone
3000	3003	asymmetric CH ₃ stretching
2964	2964	CH ₂ stretching and asymmetric CH ₃ stretching
2948		Symmetric CH ₂ stretching
2936	2933	asymmetric CH ₂ stretching
2888	2888	CH ₂ stretching
	2734	overtone
	2603	symmetric CH stretching
2512		overtone
2484		overtone
2444	2442	overtone
2123	2119	overtone
1939		asymmetric NH ₃ deformation
1775		asymmetric COO stretching
1659		asymmetric NH ₃ deformation
1630		asymmetric NH ₃ deformation
1599	1596	asymmetric NH ₃ deformation
1571		asymmetric COO ⁻ stretching
	1543	overtone
1531		symmetric NH ₃ deformation
1503		CH ₃ deformation
1486	1489	asymmetric COO ⁻ deformation
1466	1465	C _β H ₂ scissors mode
1422		CH ₃ bending
	1412	symmetric C-COO ⁻ stretching
1386		CH ₃ puckering
1363	1366	wagging CH ₂ deformation
	1312	CH ₂ wagging
1306		C-H and N-H bending
	1235	NH ₃ ⁺ Rocking
1151	1150	NH ₃ ⁺ Rocking and symmetric COO ⁻ stretching
1113	1112	NO ₃ stretching
1070		overtone
1050		symmetric CCN stretching
1022	1027	CH ₃ rocking
926		NH ₃ rocking
	936	CH ₂ rocking
853	850	N-C stretching
774	774	OH deformation
725		COO wagging
	651	COO ⁻ in plane deformation

3.1.4 UV-Vis

Los espectros UV-vis proporcionan información limitada sobre la estructura de la molécula debido a que la absorción UV y luz visible consiste en promociones de electrones de los orbitales σ y π desde el estado fundamental hasta el estado de alta energía. El espectro de transmisión es muy importante para el uso de materiales en óptica no lineal porque puede ser de uso práctico solo si presenta una amplia ventana de transparencia. Para determinar la ventana de transparencia se utilizó un espectrómetro Lambda 10 Perkin Elmer UV-vis. El análisis fue realizado en el rango de 200 a 1100 nm. Se observa en la figura 14 una zona de absorción detrás de 250 nm (longitud de onda ultra violeta), mostrando una amplia banda de transparencia en todo el rango visible como se esperaba para las aplicaciones de este material ^{24,25,27}. Es importante observar una pequeña protuberancia alrededor de los 300 nm ²⁶ Sin embargo este pequeño pico se encuentra fuera de la zona visible y puede presentar cierta absorción si el cristal se excita a 600 nm (color rojo) tratando de obtener un segundo armónico de 300 nm. Otra característica importante en los espectros es una amplia ventana de transparencia en el intervalo de 400 a 1100 nm, que es deseable para cristales con óptica no lineal debido a que las absorciones en un material óptico no lineal cerca de la señal fundamental o de segundo armónico dará lugar a la pérdida de la conversión de generación de segundo armónico. Debido a esta propiedad, pLASN (LASN) tiene aplicaciones potenciales para generación de segundo armónico usando un láser Nd: YAG (1064 nm) para emitir una señal de segundo armónico dentro de la región verde (532 nm) del espectro electromagnético.

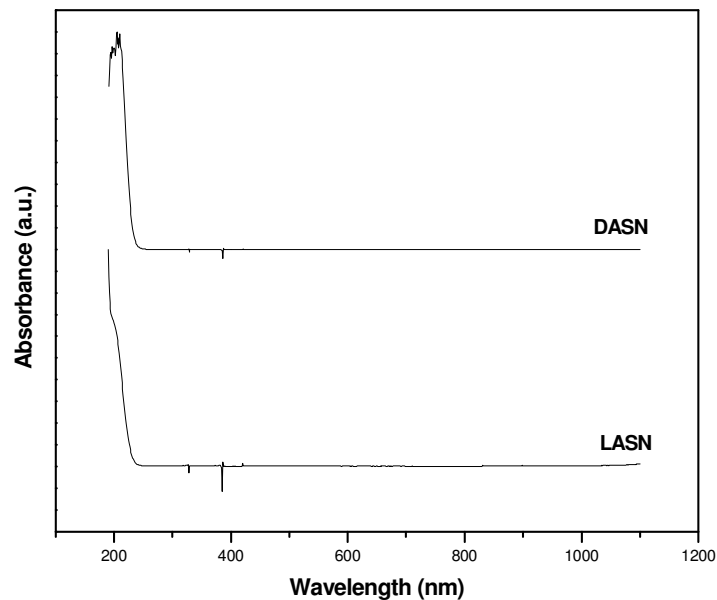


Figura 14 Espectros UV-Vis de pLASN y DASN

3.1.5 Análisis Térmicos

Con la finalidad de conocer la estabilidad térmica de L-Alanina nitrato de sodio y D-Alanina nitrato de sodio se realizó el análisis en un equipo marca TA Instruments modelo STD 2960 en el modo simultáneo TGA/DTA. Se elevó la temperatura con una rampa de 10°C/min en una atmósfera de 50 cm³ de aire en un intervalo de 25 a 1000°C.

La figura 15 muestra los gráficos de los análisis térmicos en los que los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TGA), que nos dice cuando una muestra gana o pierde peso y cuanto, mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA), que nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico. p-LASN y DASN mostraron buena estabilidad por debajo de 220°C con una caída rápida después de esa temperatura^{24,28}. La figura muestra el patrón DTA para pLASN donde aparece una transición exotérmica a los 230°C.

Mientras tanto presenta otra transición endotérmica a los 590°C^{24,28}. Dentro de este rango de temperatura, es posible utilizarlo para aplicaciones ópticas no lineales prometedor para el uso de láser, para p-LASN y el patrón DTA para DASN presenta una transición exotérmica a los 220°C seguida de una transición endotérmica a los 300°C, por lo que es posible su aplicación en óptica no lineal.

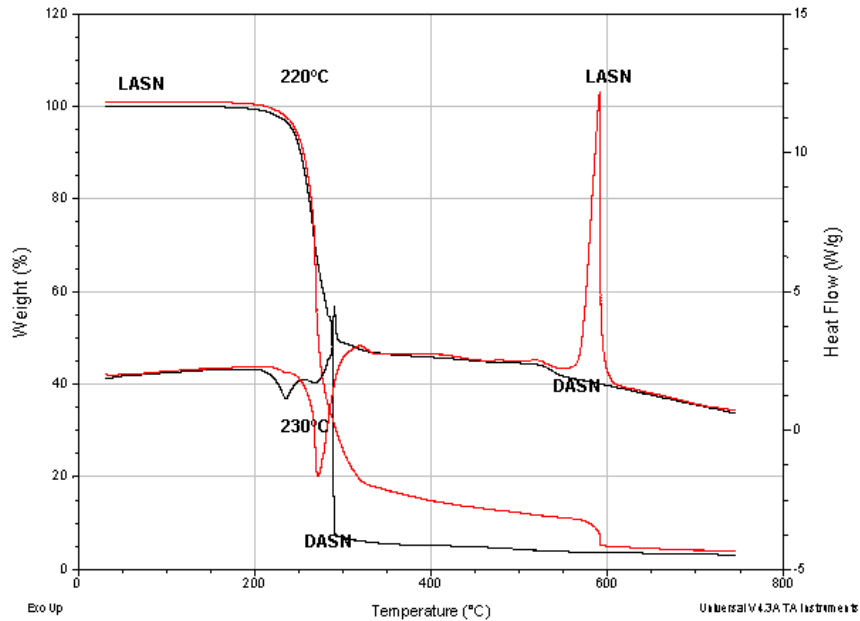


Figura 15 Espectro TGA/DTA de pLASN y DASN.

3.1.6 Generación de segundo Armónico

Para obtener la GSA, los cristales fueron tratados de acuerdo a la técnica de Kurtz y Perry²⁹, molidos en partículas de aproximadamente 70 μm y densamente empaquetadas entre dos porta-objetos de vidrio cubriendo un área de aproximadamente 2 cm^2 .

Una vez que las muestras están preparadas, se montan en un porta muestras centrado en el camino óptico de un láser Nd:YAG Quanta Ray serie INDI de 1064 nm con un pulso de 8 ns y operado a 6 mJ/pulso a 10 Hz. Dicho láser se colocó a una distancia determinada para poder generar la luz deseada en color

verde de 532 nm, de acuerdo al dato esperado que es la mitad de la longitud de onda original. La detección se llevó a cabo con un fotodiodo y un osciloscopio sincronizado al pulso para determinar la intensidad de la señal de segundo armónico, tal y como se muestra en la figura 16.

La figura 16 es un diagrama del experimento realizado para la Generación del Segundo Armónico en las instalaciones del Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora (UNISON) en Hermosillo, Sonora.

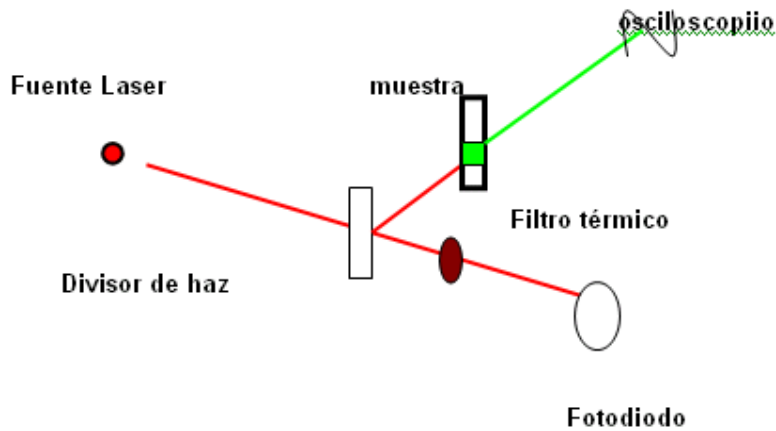


Figura 16 Diagrama Experimental para generación de Segundo Armónico

El fotodiodo mide la intensidad de la señal de referencia del haz láser filtrado por un filtro térmico (IR). Posteriormente la señal redireccionada por el divisor de haz interactúa con la muestra generando el proceso de doblado de frecuencia. Esta señal es sincronizada en el osciloscopio para cuantificar la intensidad de la señal emitida.

El arreglo experimental consistió en una modificación al método de Kurtz perry. Se utilizó un láser pulsado de Nd:YAG como fuente de referencia de la excitación del haz. El haz es dividido en dos haces consistiendo en a) haz de referencia y b) haz de excitación. El haz de referencia es medido con un foto multiplicador para detectar la energía del haz. La otra se utilizó para excitar la muestra, montada en dos porta objetos. La señal emitida es captada por el osciloscopio para obtener la intensidad del segundo armónico generado.

3.1.6.1 Eficiencia en la Generación del Segundo Armónico.

Kurtz-Perry utilizaron la técnica de polvo para estudiar las propiedades de SHG en el crecimiento de cristal. El material en polvo de p-LASN y DASN estaba densamente empacada entre dos láminas de vidrio transparente. Una conmutación de Q Nd: YAG láser de longitud de onda de 1064 nm se hizo caer sobre la celda muestra (ancho de pulso de 10 ns), y el comportamiento SHG fue analizado por la medición de luz de salida.

La figura 17 muestra los datos colectados por el detector donde la señal GSA se grafica contra el haz de energía. Este tipo de experimentos se hacen para medir el umbral de daño. En este caso la intensidad de GSA tiende a aumentar cuando la intensidad del haz aumenta. Este experimento muestra una buena calidad de estos cristales para la generación de segundo armónico, pero la mejor eficiencia se encuentra en la muestra LASN.

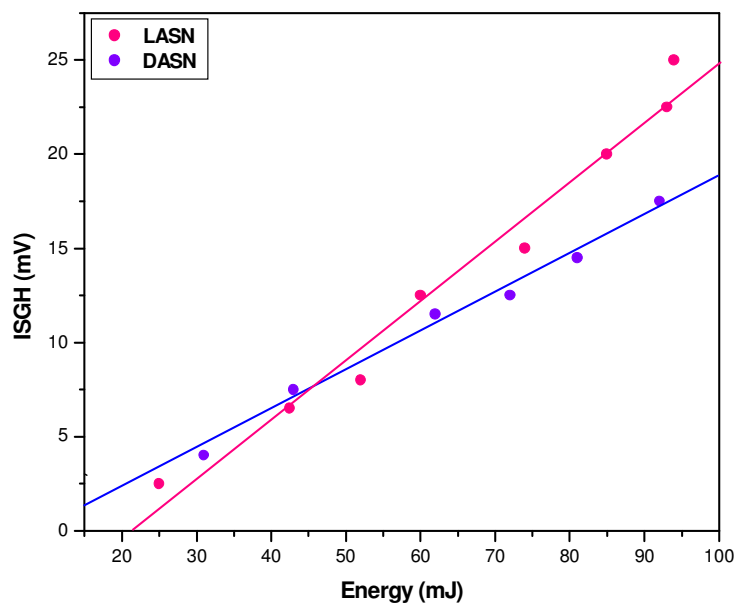


Figura 17 Eficiencia en la generación de Segundo Armónico para p-LASN y DASN

3.2 Serie LASN

3.2.1 Rayos X

El difractograma de la figura 18 para el caso en que se conserva constante la concentración de Alanina y varía el Nitrato muestra un pico intenso en 20.54° , que coincide con el plano (120) que corresponde al plano principal de la L-Alanina presentes en la L-Alanina nitrato de sodio donde al irse incrementando la concentración de Nitrato empieza a definirse un pico intenso correspondiente al plano (104) característico de la presencia de nitrato de sodio en la muestra. La figura 19 para el caso en que permanece constante la concentración de Nitrato y varía la de Alanina muestra un pico intenso en 29.41° que corresponde al plano principal del Nitrato de sodio (104), se observa que conforme se va incrementando la concentración de Alanina empieza a definirse el pico intenso característico de la Alanina correspondiente al plano (120) que aparece en 20.54° hasta obtenerse la definición total en la muestra de concentración molar 1:1.

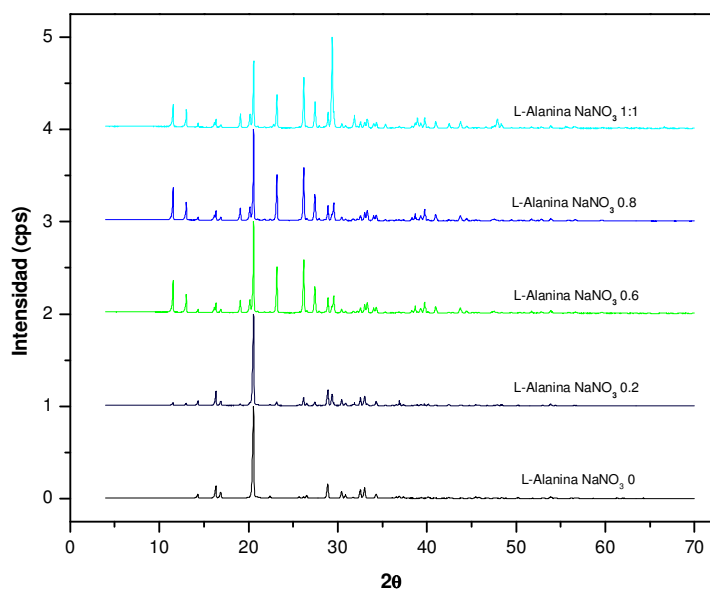


Figura 18 Difracción de Rayos X para LASN con variación de la concentración de Nitrato

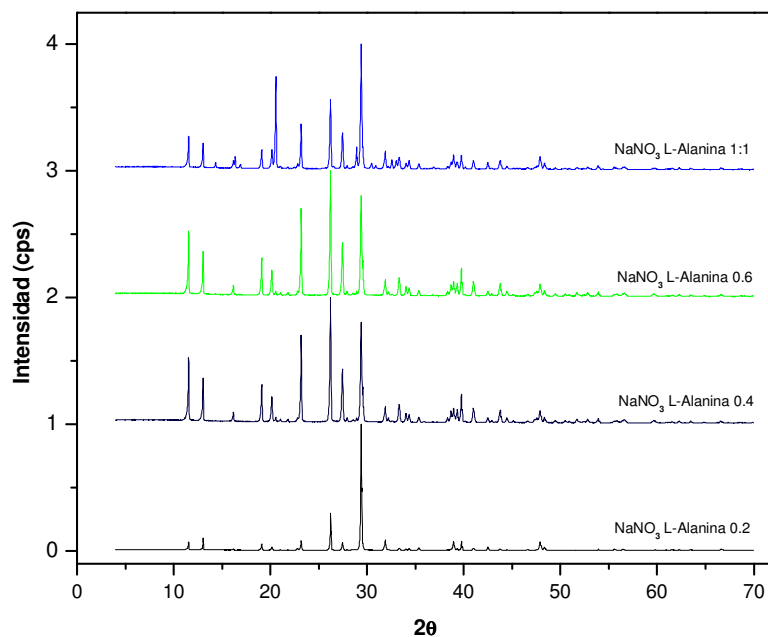


Figura 19 Difracción de Rayos X para LASN con variación de la concentración de Alanina

3.2.2 Espectroscopia Raman

El espectro Raman muestra la presencia de un intenso pico en 890 cm^{-1} , se debe al modo vibracional de estiramiento COO^- (ver figura 20 y 21). El pico menos intenso corresponde al modo vibracional de flexión C-O-H entre 580 y 400 cm^{-1} . Los picos en 1350 , 1125 y 1055 cm^{-1} fueron asignados al estiramiento NO_3 .

Las vibraciones de flexión C-H y N-H se observan en 1300 cm^{-1} como un pico agudo. El espectro muestra flexión asimétrica CH_3 en 1460 cm^{-1} y flexión O-H alrededor de 950 cm^{-1} .²⁵ Vibraciones de balanceo se observan en 1410 cm^{-1} .³⁰ En el polvo cristalino los grupos pueden cambiar la polarizabilidad de sus caras, por lo que debido a la máxima intensidad pueden variar los grupos. Además la intensidad varía de acuerdo a la fuente utilizada para el análisis de la muestra.

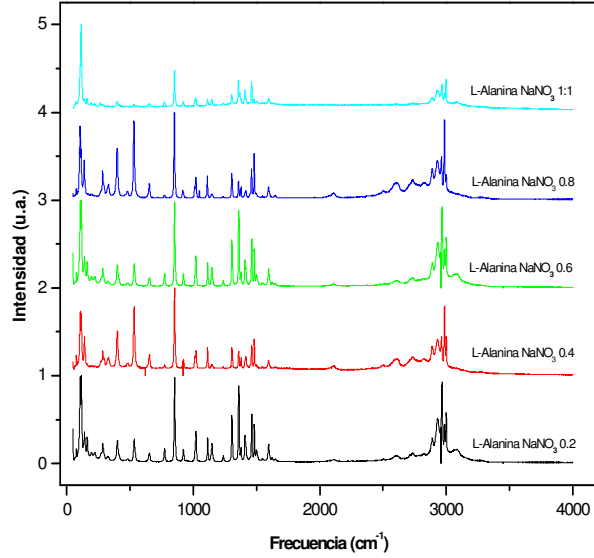


Figura 20 Espectro Raman para LASN con variación de la concentración de Nitrato.

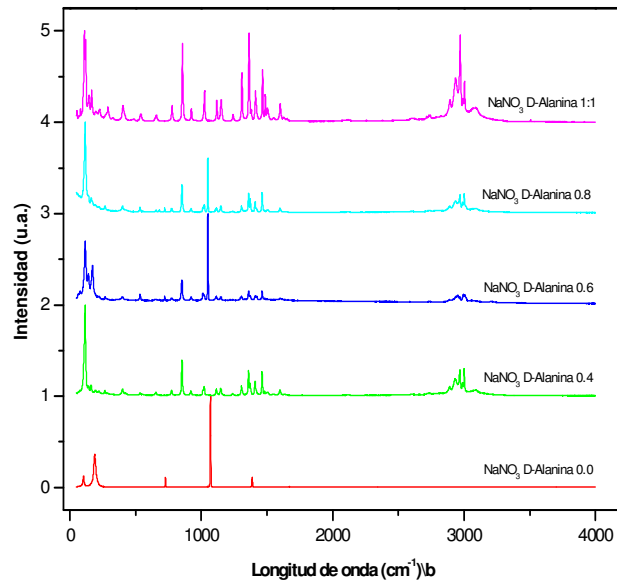


Figura 21 Espectro Raman para LASN con variación de la concentración de Alanina.

3.2.3 Espectroscopia UV-Visible

A partir de la UV-Vis-NIR de los espectros de las figuras 22 y 23, se observa que el corte de transparencia de UV se produce alrededor de 234.98 nm y que no hay absorción notable en toda la región de los espectros. La presencia de grupo amino y grupos carboxilo en las estructuras L-Alanina nitrato de sodio, hace que sea transparente en la región UV-Vis, observándose para el caso en que la L-Alanina no contiene nitrato un incremento en la región de transparencia ya que el corte se produce a los 200 nm. La utilidad de transmisión se extiende desde 234.98 a 1100 nm que las hace útiles para aplicaciones que requieren luz azul / verde. Es un requisito importante para materiales con aplicaciones ópticas no lineales.³¹

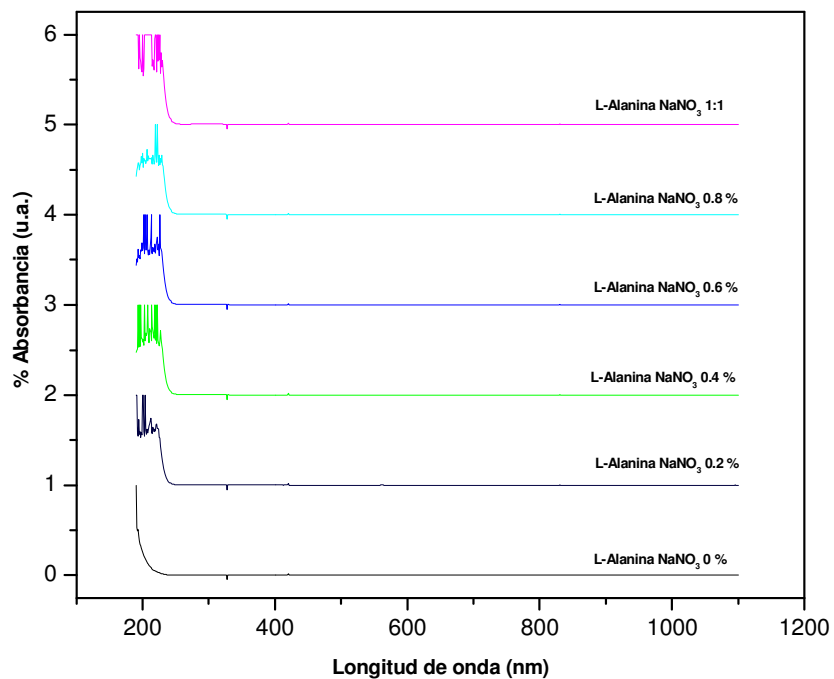


Figura 22 UV-Vis-NIR de la muestra LASN con variación de la concentración de NaNO₃.

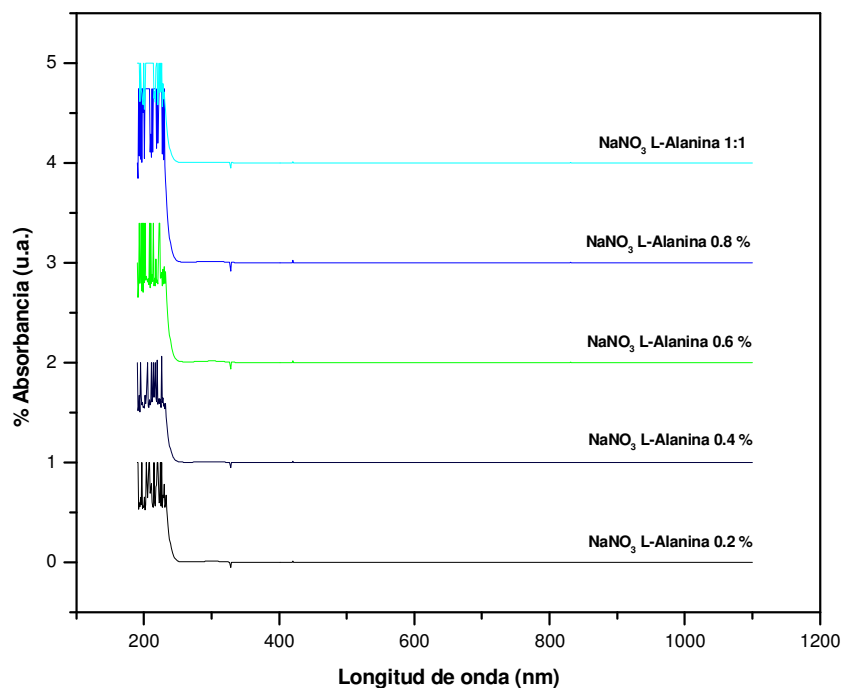


Figura 23 UV-Vis-NIR de la muestra LASN con variación en la concentración de L-Alanina.

3.2.4 Análisis Térmicos

Los termogramas de la figura 24 muestran un comportamiento similar ya que no se observa pérdida en peso significativa antes de los 220°C, lo que indica que no se encuentra agua dentro del cristal y muestra una estabilidad térmica entre 220 °C, dado que la pérdida en peso a estas temperaturas es menor o igual al 5%. Se observa un comportamiento similar, obteniéndose una menor pérdida en peso las que contienen mayor concentración de nitrato. En el caso de la figura 25 se conserva el comportamiento similar ya que se presenta una ligera pérdida en peso después de los 185°C, temperatura a la que se considera térmicamente estable, mientras que a partir de ahí su comportamiento presenta ligeras disminuciones en peso en función del contenido de Alanina, observándose la mayor pérdida en peso del 70% aproximadamente alrededor de los 400°C.

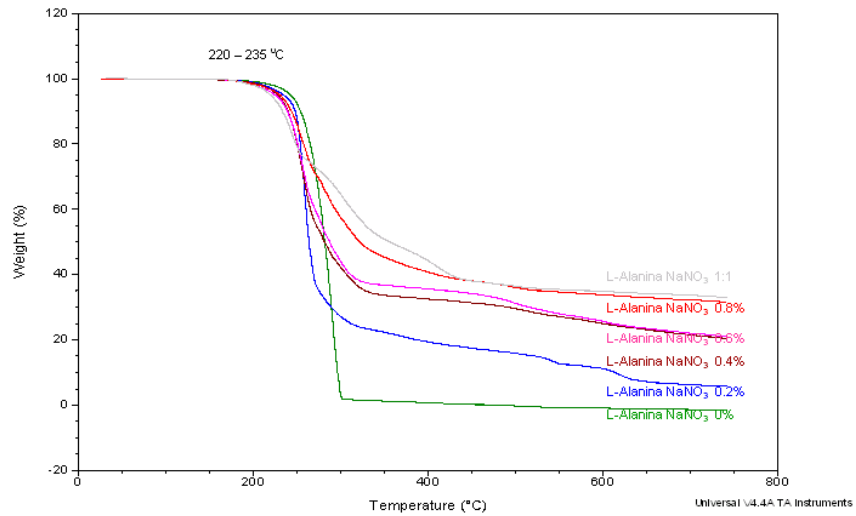


Figura 24 TGA espectro de LASN con variación en la concentración de NaNO₃.

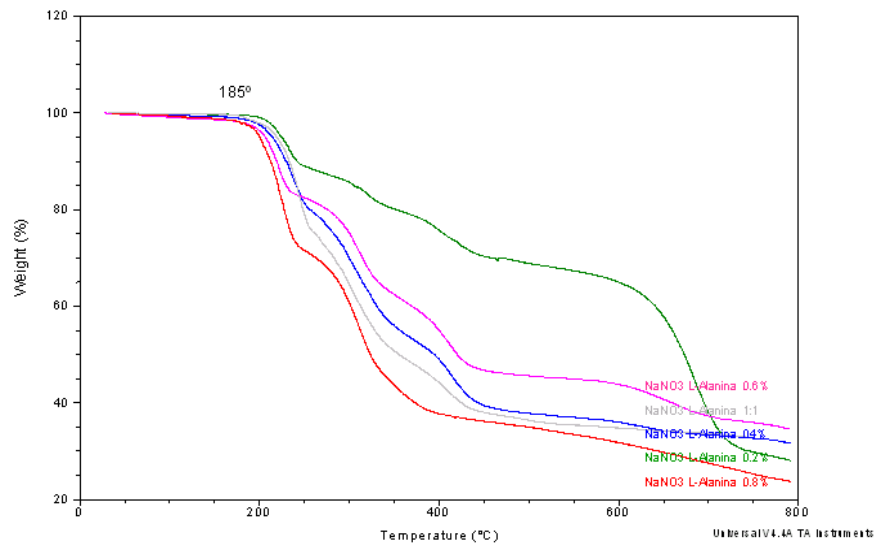


Figura 25 TGA espectro de LASN con variación en la concentración de L-Alanina.

La figura 26 muestra las curvas DTA tomadas para la muestra de LASN. Observando la curva DTA se encuentra que las muestras son estables hasta los 220°C, inmediatamente a partir de este punto se presenta una reacción endotérmica irreversible que se extiende en 220°C en la que el material empieza a ablandarse hasta cambiar de fase, este valor de temperatura (220°C) corresponde al punto de fusión de las muestras. Mientras que en la

figura 27 las curvas DTA muestran que son estables hasta 185°C, inmediatamente después se presenta una reacción endotérmica irreversible que se extiende en 200°C, que corresponde al cambio de fase del material o fusión.

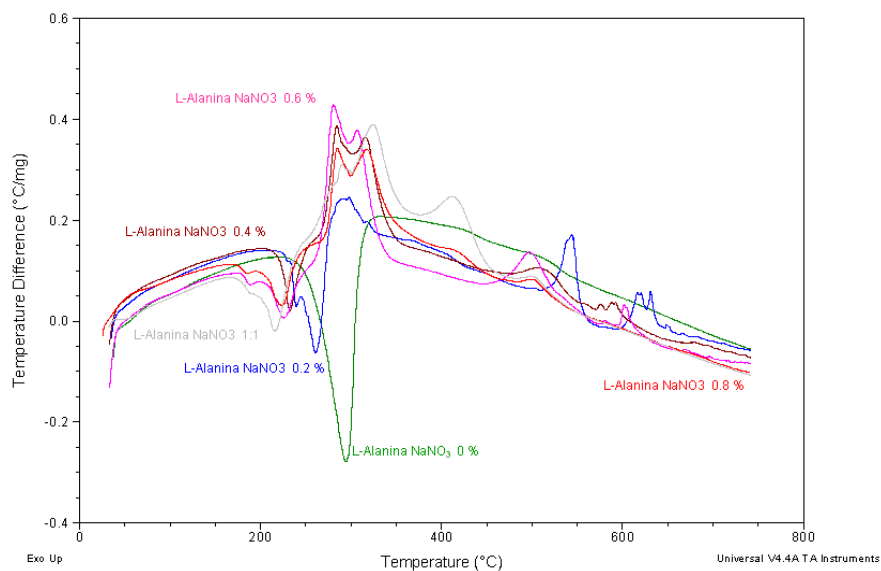


Figura 26 DTA espectro de LASN con variación en la concentración de NaNO₃.

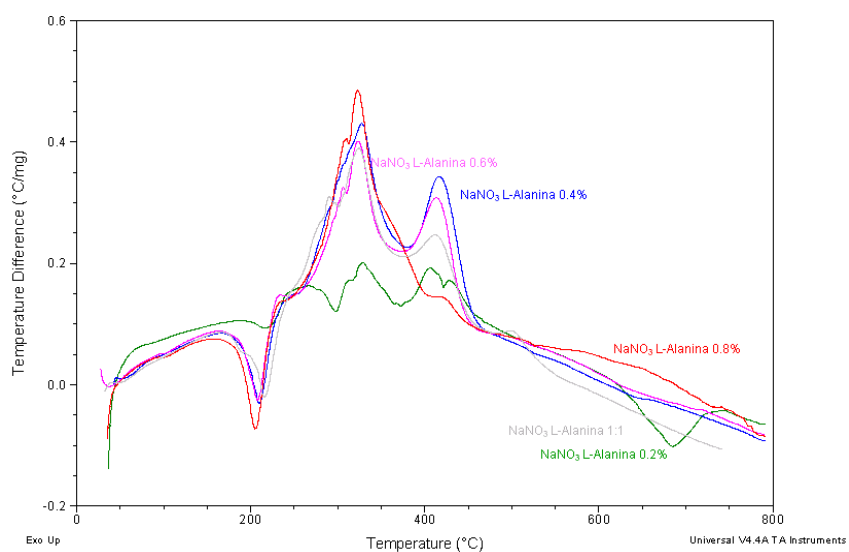


Figura 27 DTA espectro de LASN con variación en la concentración de L-Alanina.

3.2.5 Generación de Segundo Armónico

Haciendo un comparativo entre las curvas de las figuras 28 y 29 podemos concluir que las muestras de L-Alanina nitrato de sodio donde varía la concentración de nitrato de sodio y permanece constante la concentración de L-Alanina posee una mejor eficiencia en la emisión de señal de segundo armónico ya que presenta para una energía de 50 una correspondiente intensidad de 1300, mientras que en el caso de la L-Alanina nitrato de sodio donde permanece constante la concentración de nitrato y varía la concentración de L-Alanina para una energía de 50 únicamente se obtiene una intensidad de 1075.

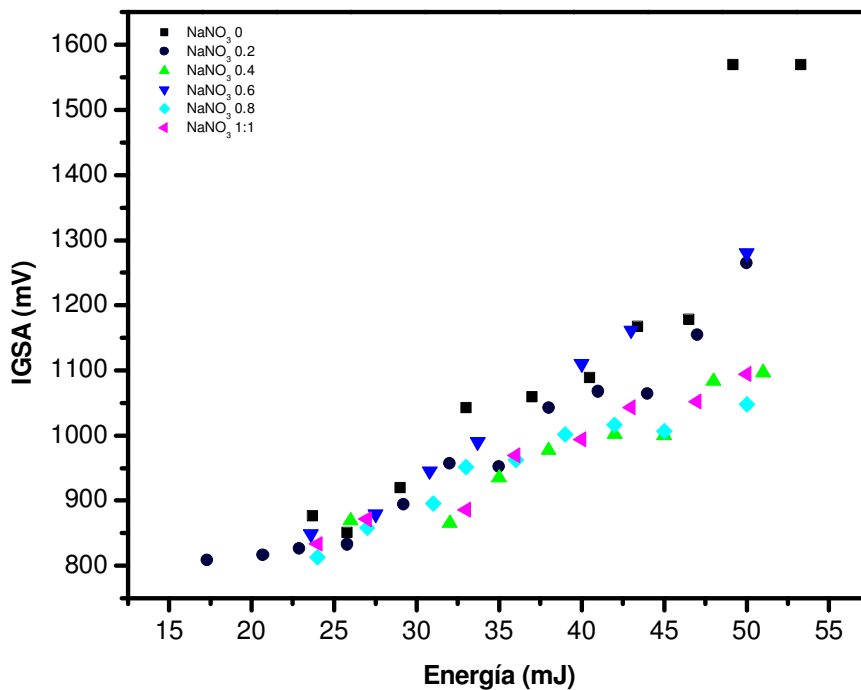


Figura 28 Muestra las curvas de emisión de energía del láser contra intensidad de emisión para la muestra de LASN donde varía la concentración de NaNO₃.

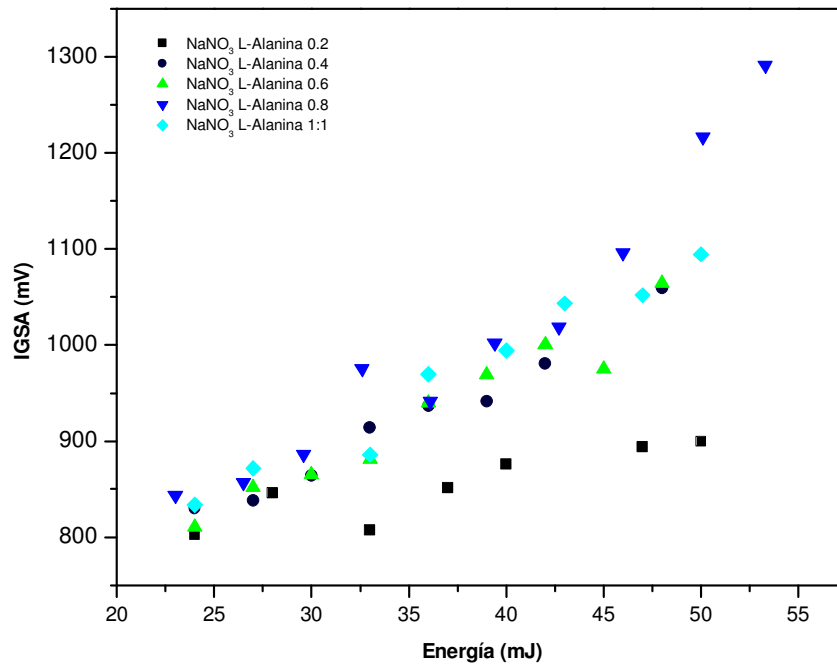


Figura 29 Muestra las curvas de emisión de energía del láser contra intensidad de emisión para la muestra de LASN donde varía la concentración de L-Alanina.

3.3 Serie DASN

3.3.1 Rayos X

Mientras que para el caso en que permanece constante la concentración de Alanina y varía la de Nitrato la figura 30 muestra la presencia de un intenso pico a 20.59° que coincide de la misma manera al plano (120), correspondiente al plano principal de la D-Alanina presente en la D-Alanina nitrato de sodio, donde a medida que se incrementa la concentración de nitrato empieza a aparecer un pequeño pico en 29.41° correspondiente al plano principal (104) de Nitrato de sodio. La figura 31 para el caso en que permanece constante la

concentración de Nitrato y varía la de Alanina muestra un pico intenso en 29.41° que corresponde al plano principal del Nitrato de sodio (104), se observa que conforme se va incrementando la concentración de Alanina empieza a definirse el pico intenso característico de la Alanina correspondiente al plano (120) que aparece en 20.54° hasta obtenerse la definición total en la muestra de concentración molar 1:1 y de la misma forma el pico correspondiente al Nitrato disminuye en definición a medida que se incrementa la concentración de Alanina.

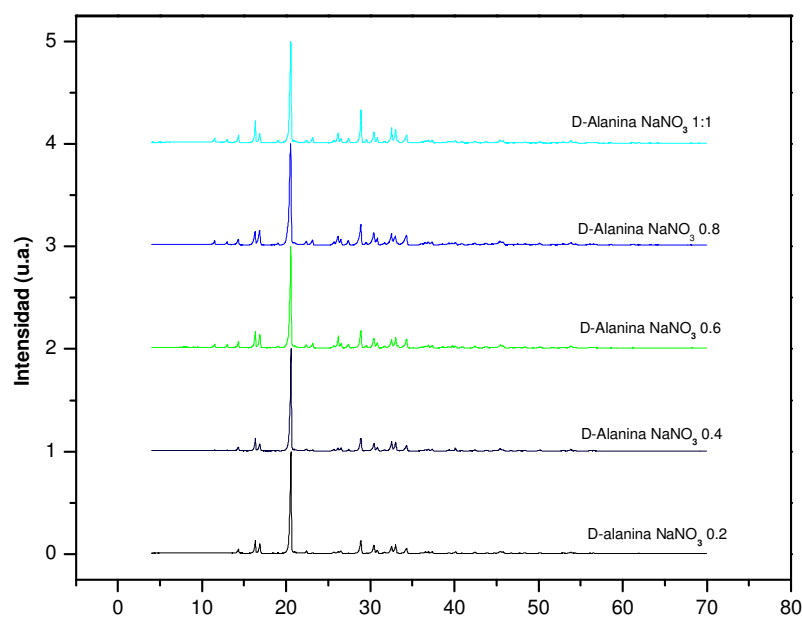


Figura 30 Difracción de Rayos X de DASN donde varía la concentración de Nitrato

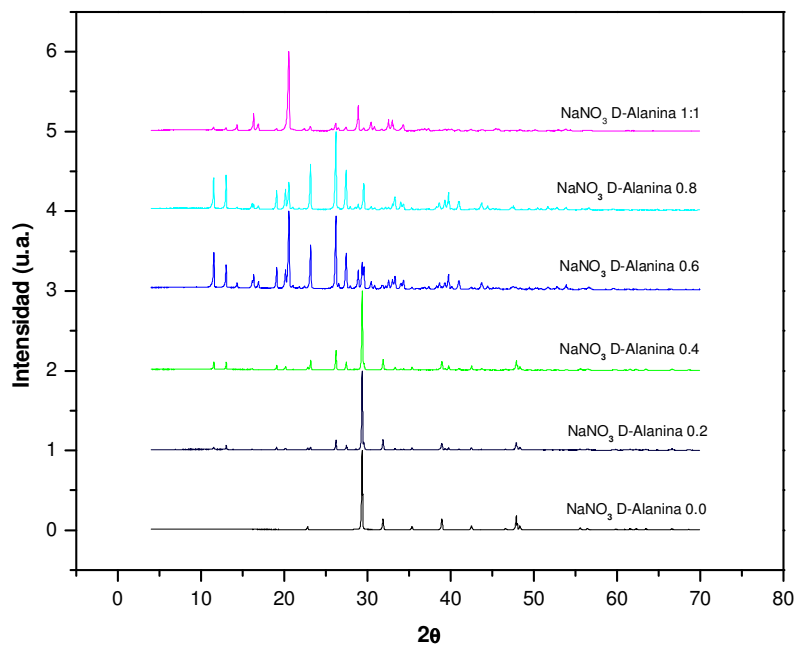


Figura 31 Difracción de Rayos X de DASN donde varía la concentración de Alanina

3.3.2 Espectroscopia Raman

El espectro Raman muestra la presencia de un intenso pico en 890 cm^{-1} , se debe al modo vibracional de estiramiento COO^- (ver figura 32 y 33). El pico menos intenso corresponde al modo vibracional de flexión C-O-H entre 580 y 400 cm^{-1} . Los picos en 1350 , 1125 y 1055 cm^{-1} fueron asignados al estiramiento NO_3 .

Las vibraciones de flexión C-H y N-H se observan en 1300 cm^{-1} como un pico agudo. El espectro muestra flexión asimétrica CH_3 en 1460 cm^{-1} y flexión O-H alrededor de 950 cm^{-1} ²⁵. Vibraciones de balanceo se observan en 1410 cm^{-1} ³⁰. En el polvo cristalino los grupos pueden cambiar la polarizabilidad de sus caras, por lo que debido a la máxima intensidad pueden variar los grupos. Además la intensidad varía de acuerdo a la fuente utilizada para el análisis de la muestra.

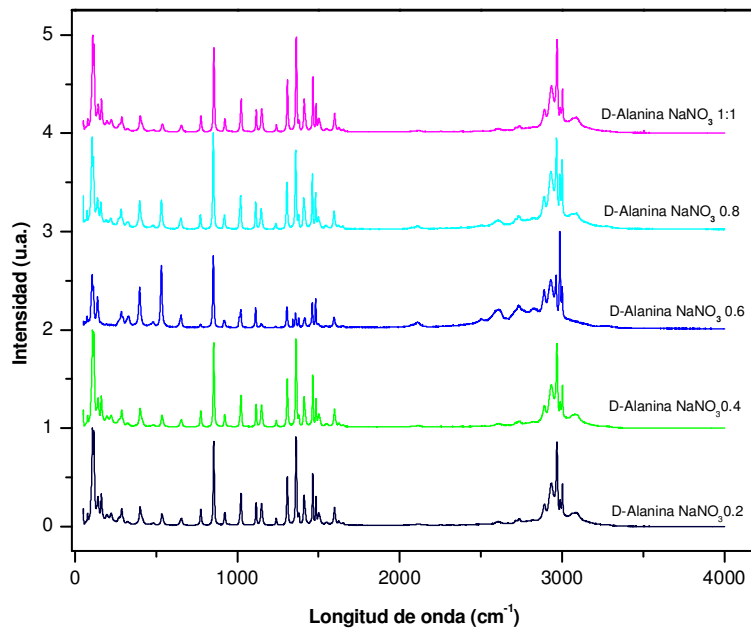


Figura 32 Espectroscopia Raman DASN con variación de la concentración de NaNO₃

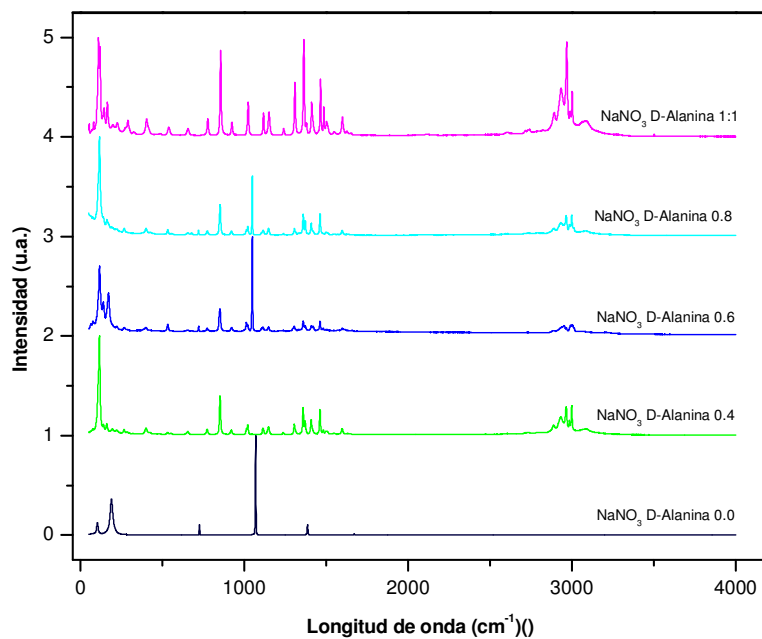


Figura 33 Espectroscopia Raman DASN con variación de la concentración de Alanina.

3.3.2 Espectroscopia UV-VIS

A partir de la UV-Vis-NIR de los espectros de las figuras 34 y 35, se observa que el corte de transparencia de UV se produce alrededor de 234.98 nm y que no hay absorción notable en toda la región de los espectros. La presencia de grupo amino y grupos carboxilo en las estructuras D-Alanina nitrato de sodio, hace que sea transparente en la región UV-Vis, observándose para el caso en que la D-Alanina no contiene nitrato un incremento en la región de transparencia ya que el corte se produce a los 200 nm. La utilidad de transmisión se extiende desde 234.98 a 1100 nm que las hace útiles para aplicaciones que requieren luz azul / verde. Es un requisito importante para materiales con aplicaciones ópticas no lineales.³¹

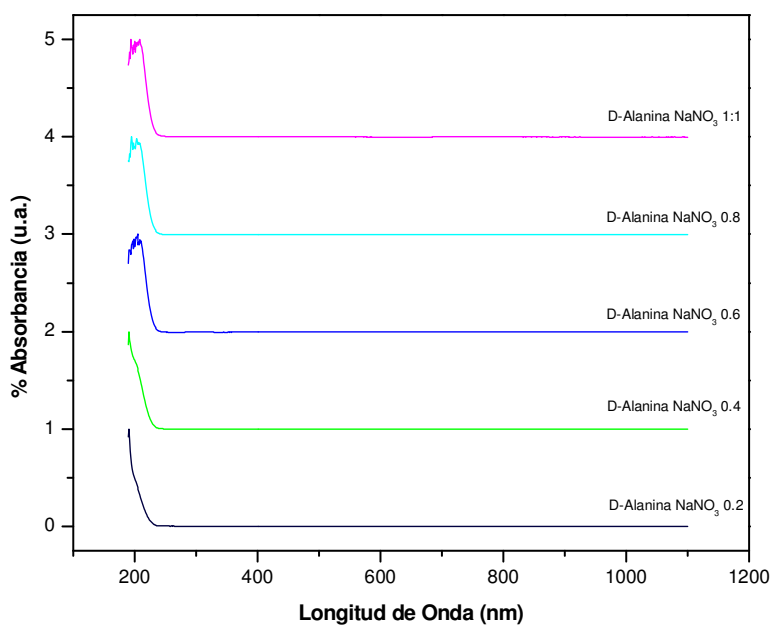


Figura 34 Espectros UV-Visible para DASN con variación de la concentración de Nitrato.

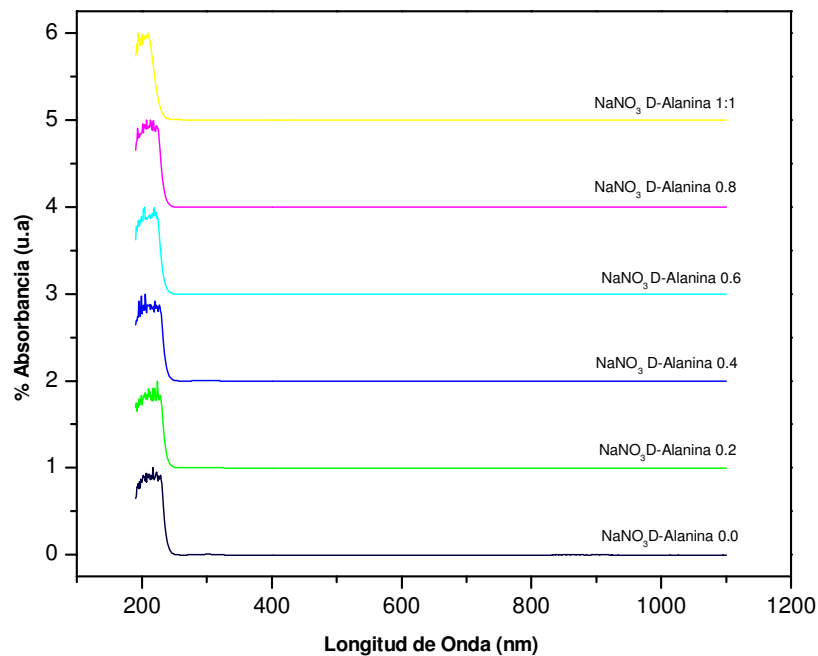


Figura 35 Espectroscopia UV-Visible para DASN con variación de la concentración de Alanina.

3.3.4 Análisis Térmicos

Los termogramas de la figura 36 muestran un comportamiento similar ya que no se observa pérdida en peso significativa antes de los 220°C, lo que indica que no se encuentra agua dentro del cristal y muestra una estabilidad térmica entre 220 y 235°C, dado que la pérdida en peso a estas temperaturas es menor o igual al 5%. Se observa un comportamiento similar, obteniéndose una menor pérdida en peso las que contienen mayor concentración de nitrato. En el caso de la figura 37 se conserva el comportamiento similar ya que se presenta una ligera pérdida en peso después de los 185°C, temperatura a la que se considera térmicamente estable, mientras que a partir de ahí su comportamiento presenta ligeras disminuciones en peso en función del contenido de Alanina, observándose la mayor pérdida en peso del 70% aproximadamente alrededor de los 400°C. Lo anterior puede deberse a que los compuestos orgánicos son altamente sensibles a la temperatura y, como se

observó en DRX, hubo elementos que no reaccionaron y quedaron solamente como segregados.

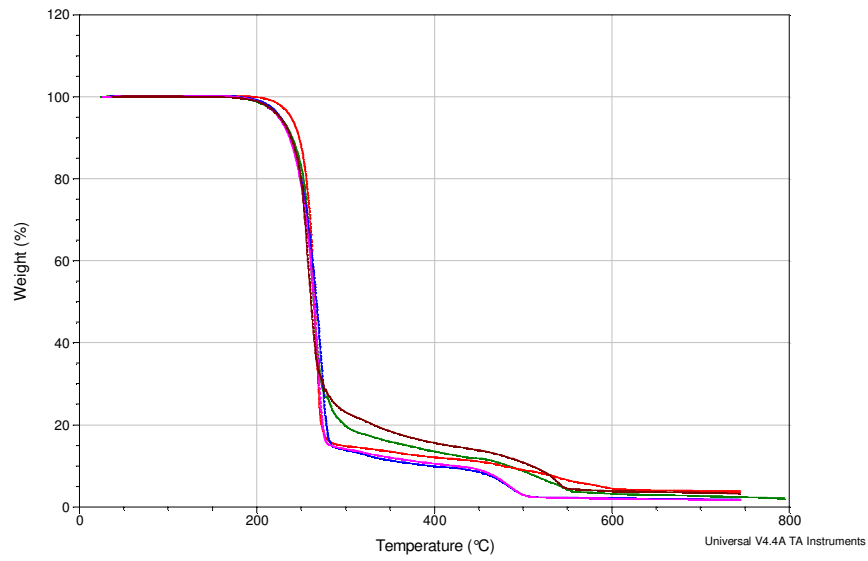


Figura 36 TGA para DASN con variación de la concentración de Nitrato

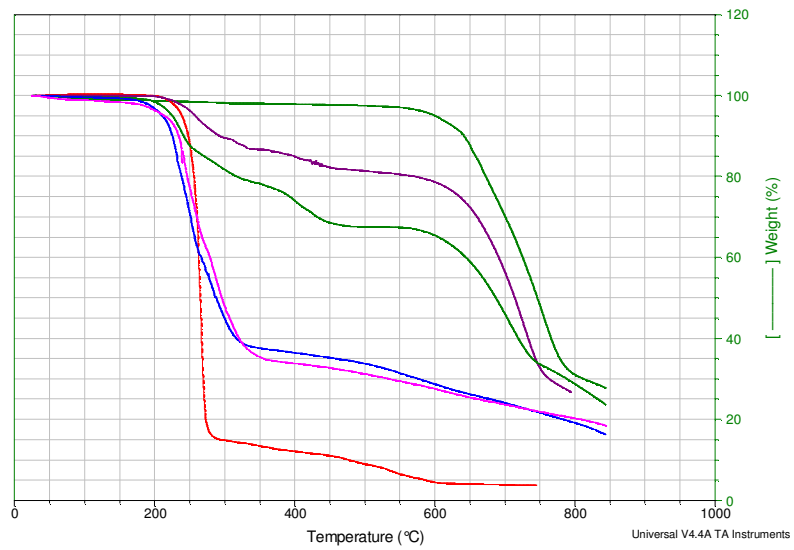


Figura 37 TGA para DASN con variación de la concentración de Alanina.

La figura 38 muestra las curvas DTA tomadas para la muestra de LASN. Observando la curva DTA se encuentra que las muestras son estables hasta los 220°C, inmediatamente a partir de este punto se presenta una reacción endotérmica irreversible que se extiende en 220°C en la que el material empieza a ablandarse hasta cambiar de fase, este valor de temperatura (220°C) corresponde al punto de fusión de las muestras. Mientras que en la figura 39 las curvas DTA muestran que son estables hasta 185°C, inmediatamente después se presenta una reacción endotérmica irreversible que se extiende en 220°C, que corresponde al cambio de fase del material o fusión.

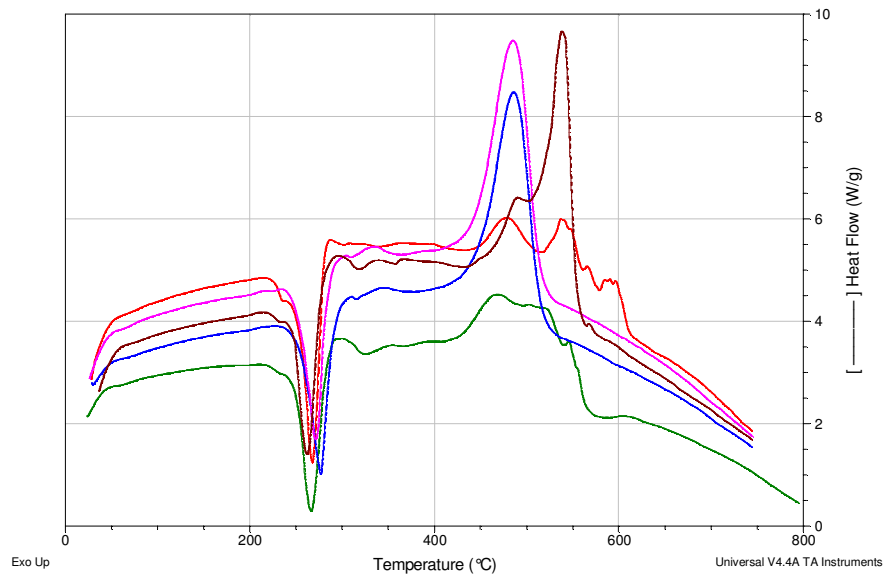


Figura 38 DTA para LASN con variación de la concentración de Nitrato

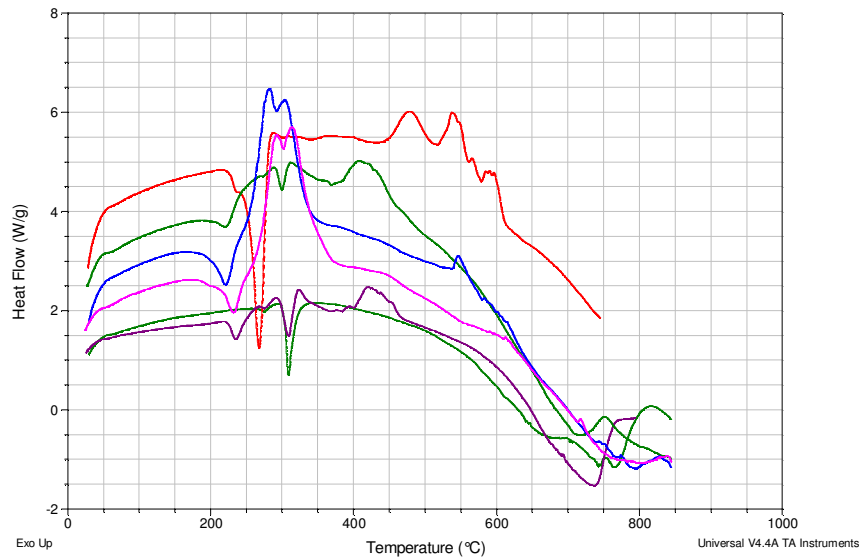


Figura 39 DTA para LASN con variación de la concentración de Nitrato.

3.3.5 Generación de Segundo Armónico

Haciendo un comparativo entre las curvas de las figuras 40 y 41 podemos concluir que las muestras de D-Alanina nitrato de sodio donde varía la concentración de nitrato de sodio y permanece constante la concentración de D-Alanina posee una mejor eficiencia en la emisión de señal de segundo armónico ya que presenta para una energía de 26 una correspondiente intensidad de 1725 para la muestra de concentración Molar 1:1, mientras que en el caso de la D-Alanina nitrato de sodio donde permanece constante la concentración de nitrato y varía la concentración de D-Alanina para una energía de 29.1 se obtiene una intensidad de 1235 correspondiente a la muestra 1:0.2.

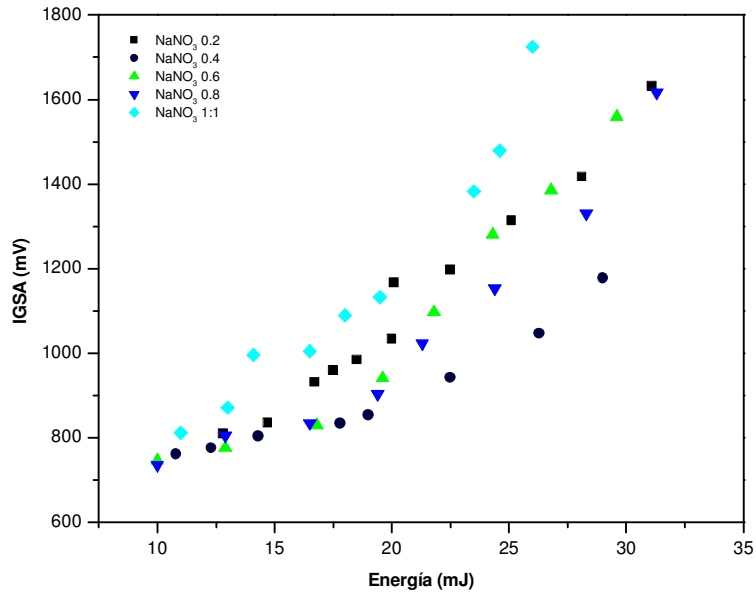


Figura 40 Muestra las curvas de emisión de energía del láser contra intensidad de emisión para la muestra de DASN donde varía la concentración de nitrato de sodio.

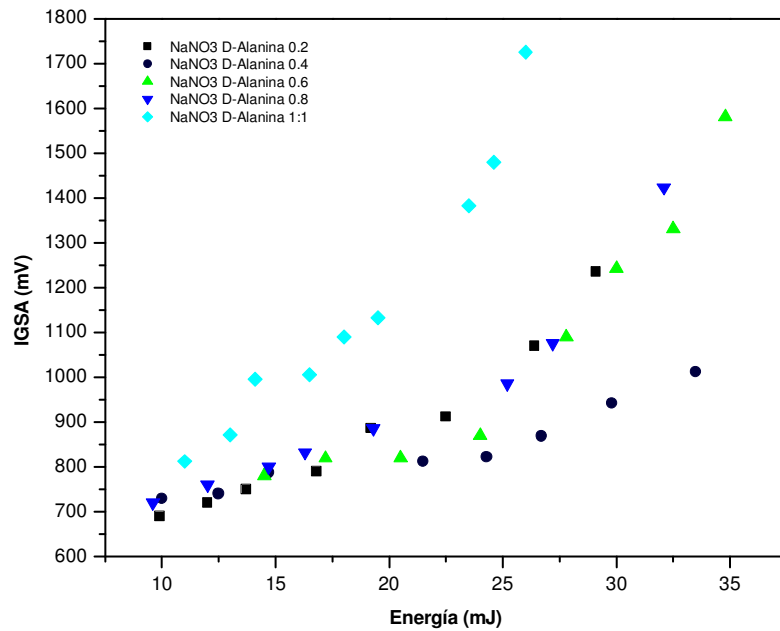


Figura 41 Muestra las curvas de emisión de energía del láser contra intensidad de emisión para la muestra de DASN donde varía la concentración de D-Alanina.

Conclusiones

- De las muestras analizadas se obtuvieron las siguientes características:
 - o La presencia de los grupos funcionales en Raman
 - o Alto grado de transparencia en la región UV-Vis
 - o Estabilidad térmica para la L-Alanina de 269°C y para la D-Alanina de 233.3°C,
 - o Con una estructura cristalina no centro simétrica
 - o buena generación de segundo armónico

Con todo lo anterior podemos establecer que son materiales adecuados para aplicaciones ONL.

- Para el caso de la Poly [μ 2-L-alanine- μ 3-nitrato-sodium(I)], aun cuando fue reportada en el 2007, esta es la primera evidencia de respuesta óptica no lineal.
- Los compuestos quirales poseen propiedades Ópticas no lineales. La teoría dice que las propiedades ópticas son contrarias, pero se refiere a la parte lineal como lo es absorción, dispersión, etc.
- La propiedad Óptica no lineal se conserva debido a que el compuesto quiral sigue siendo altamente polarizable y no centro simétrico. Existe el caso de la glicina que en su fase α no tiene respuesta no lineal pero si en el polimorfo γ
- Este tipo de compuestos resultan ser una mejor alternativa para aplicaciones en fotónica que GSN o KDP. No necesariamente por la eficiencia sino por la estabilidad térmica
- La mayor eficiencia de acuerdo a trabajos anteriores se obtuvo de la muestra D-Alanina NaNO₃ en concentración molar 1:1, aun cuando no es la que presenta la mejor estabilidad térmica, según la siguiente figura.

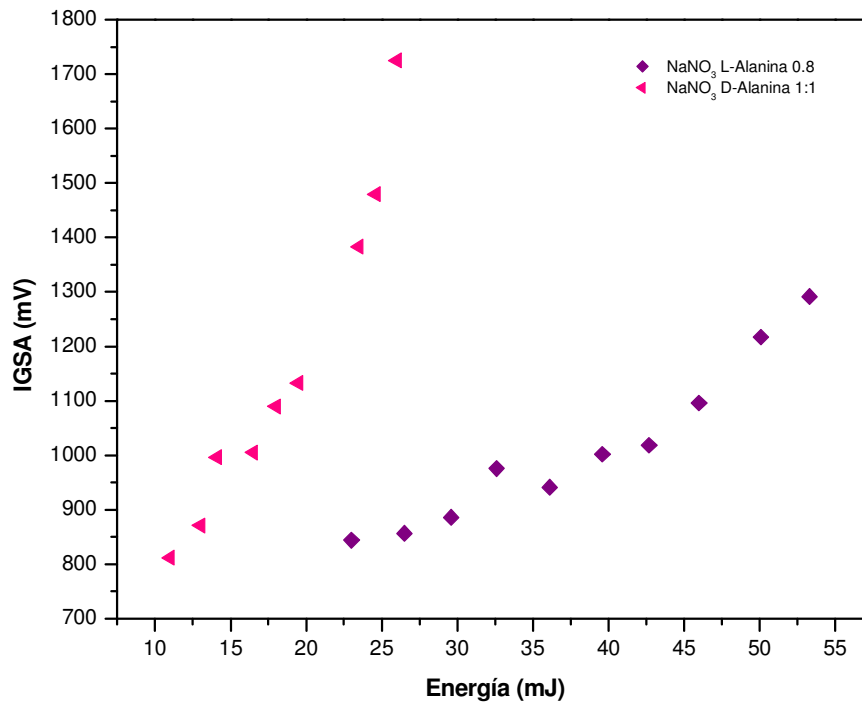


Figura 38 Muestra las curvas de emisión de energía del láser contra intensidad de emisión para la muestra de LASN y DASN

Tabla 3 Muestras con mejor eficiencia

GSA	Intensidad	Energía	Térmicos	Aplicaciones
NaNO ₃ L-Ala 0.8	1292.51	53.3	220°C	
NaNO ₃ D-Ala 1:1	1725	26	185°C	
NaNO ₃ D-Ala 0.2	1235	29.1	200°C	520°C

Referencias Bibliográficas

- ¹ De la Torre Gema, Sánchez Luis, Martín Nazario, Compuestos orgánicos con propiedades ópticas no lineales. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, Octubre-Diciembre 2002.
- ² K. Sethuraman, R. Ramesh Babu, R. Gopalakrishnan, and P. Ramasamy. *J. Cryst. Growth* 2008, Synthesis, Growth, and Characterization of a New Semiorganic Nonlinear Optical Crystal: L-Alanine Sodium Nitrate (LASN), 6:1863-1869.
- ³ * Introducción segundo armónico
- ⁴ Monaco, S. B.; Davis, L. E.; Velsko, S. P.; Wang, F. T.; Eimerl, D.; Zalkin, A. *J. Cryst. Growth* 1987, 85, 252–255.
- ⁵ Haussuhl, S.; Chrosch, J.; Gnanam, F.; Fiorentini, E.; Recker, K.; Wallrefen, F. *Cryst. Res. Technol.* 1990, 25, 617–623.
- ⁶ Aggarwal, M. D.; Choi, J.; Wang, W. S.; Bhat, K.; Lal, R. B.; Shields, A. D.; Penn, B. G.; Frazier, D. O. *J. Cryst. Growth* 1999, 204, 179–182.
- ⁷ Meera, K.; Muralidharan, R.; Dhanasekaran, R.; Prapun, M.; Ramasamy, P. *J. Cryst. Growth* 2004, 263, 510–516.
- ⁸ Mohankumar, R.; Rajanbabu, D.; Jayaraman, D.; Jayavel, R.; Kitamura, K. *J. Cryst. Growth* 2005, 275, e1935–e1939.
- ⁹ Narayan Bhat, M.; Dharmaprakash, S. M. *J. Cryst. Growth* 2002, 235, 511–516.
- ¹⁰ Tesis Doctoral Reactivos ocluidos en aluminosilicatos: Reactividad y comportamiento en óptica no lineal. Presentada por: José Raul Herance Camacho, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Julio 2005
- ¹¹ Prasad, P. N.; Williams, D. J. *Introduction to Nonlinear Effects in Molecules and Polymers*; Wiley: New York, 1991.
- ¹² *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*; D.J., ED.; ACS Symp. Ser.: 1983.
- ¹³ Mata Martínez Jose A. Estudio de las Propiedades Electrónicas y Ópticas de Ferrocenos Funcionarizados con Sistemas Conjugados; Tesis Doctoral, Universitat Jaume; Castelló, Abril 2002.
- ¹⁴ Chen, C.; Liu, G. *Rev. Mater. Sci.* 1986, 16, 203.
- ¹⁵ Mohd. Shakir , V.Ganesh, B.Riscob , K.K.Maurya, M.A.Wahab , G.Bhagavannarayana , K. Kishan Rao, Influence of L-alanine doping on crystalline perfection, SHG efficiency, optical and mechanical properties of KDP single crystals, *Physica B* 406 (2011) 3392–3397
- ¹⁶ A.S.J. Lucia Rosea, P. Selvarajan^{b,*}, S. Perumal^c, Studies on growth and characterization of an NLO crystal: L-alanine hydrogen chloride (LAHC), *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 950–955
- ¹⁷ S.K. Kushwaha, S.P.Rathe, K.K.Maurya, G.Bhagavannarayana, Enhancement in second harmonic generation efficiency, laser damage threshold and optical transparency of Mn²⁺ doped L-alanine crystals: A correlation with crystalline perfection, *Journal of Crystal Growth* 328 (2011) 81–88
- ¹⁸ Kristof Van Hecke, Els Cartuyvels, Tatjana N. Parac-Vogt, Christiane Goßler-Walrand and Luc Van Meervelt. . *Acta Crystallogr section E*, 2007, 63, m2354

- ¹⁹ Fundamentos de Espectroscopia Raman
- ²⁰ S.A. Martin Britto Dhas, S. Natarajan; Growth and characterization of DL-Alanine — A new NLO material from the amino acid family. *Materials Letters* 62 (2008) 2633–2636
- ²¹ Baran J., M. Drozd, A. Pietrazko, M. Trzebiatowska and H. Ratajczak. *Polish J. Chem.*, 77, 1561-1577 (2003)
- ²² Hernández-Paredes, 2008;
- ²³ Vijayan N., S. Rajasekaran, G. Bhagavannarayana, R. Ramesh Babu, R. Gopalakrishnan, M. Palanichamy, and P. Ramasamy. *Cryst. Growth Des.*, 2006
- ²⁴ M. Lydia Caroline, R. Sankar, R.M. Indirani, S. Vasudevan. *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 490-494
- ²⁵ S.A. Martin Britto Dhas, S. Natarajan. *Materials letters* 62 (2008) 2633-2636
- ²⁶ M. Narayan Bhat, S. Dharmaprakash, *J. Cryst. Growth.* 236 (2002) 376–380.
- ²⁷ G. Ramesh Kumar, S. Gokul Raj, R. Mohan, R. Jeyavel, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 1308–1310.
- ²⁸ K. Ambujam, S. Selvakumar, D. Prem Anand, G. Mohamed, P. Sagayaraj, *Cryst. Res. Technol.* 41 (2006) 671–677.
- ²⁹ Kurtz S.K. and Perry T.T. (1968), 'A Powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials', *J. Appl. Phys.*, Vol. 39, pp. 3798-3813.
- ³⁰ J. Baran, M. Drozd, A. Pietrazko, M. Trzebiatowska and H. Ratajczak. *Polish J. Chem.*, 77, 1561-1577 (2003)
- ³¹ N. Vijayan, R. Ramesh Babu, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy, W.T.A. Harrison, *J. Cryst. Growth* 262 (2004) 490-498.
- ³² Jean-Pierre GALAUP, Curso de óptica no lineal, <http://www.lac.u-psud.fr>

Anexo 1

Publicaciones:

An Optical Overview of Poly[μ 2-L-alanine- μ 3-nitrato-sodium (I)]Crystals

E. Gallegos-Loya,¹ E. Orrantia-Borunda,² and A. Duarte-Moller²
The ScientificWorld Journal, Volume 2012, (2012), Article ID 620189, 7 pages
doi:10.1100/2012/620189

FI=1.57

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ALANINE-SODIUM NITRATE. AN OPTICAL OVERVIEW.

E. GALLEGOS-LOYA and A. DUARTE-MOLLER¹

International Journal of Physical Sciences

Publicado: 18/07/2011 País: Kenia, No.:14, Vol.:6, Pp.:3310-3318

FI= 0.54

Evidence of Second Harmonic signal detection on Poly μ [2-L-alanine- μ 3-nitrato-sodium (I)] crystals.

E. Gallegos-Loya, E. Alvarez Ramos, E. Regalado, C. González-Valenzuela
and A. Duarte-Moller

International Journal of the Physical Sciences

Publicado: 18/10/2010 País: Kenia, No.:13, Vol.:5, Pp.:2052-2056

FI= 0.54

Second Harmonic signal detection on Poly [μ 2-L-alanine- μ 3-nitrato-sodium (I)] crystals.

E. GALLEGOS-LOYA, E. ALVAREZ RAMOS, E. REGALADO AND A. DUARTE-MOLLER

WSEAS Transactions on circuits and systems

Publicado: 04/08/2010 País: Grecia, No.:8, Vol.:9, Pp.:513

Study of the second harmonic emission of glycine-sodium nitrate crystals at different pH

Ramon Antonio Silva-Molina, Mario Enrique Alvarez-Ramos,
Erasmus Orrantia-Borunda, Judith Parra-Berumen, Esperanza Gallegos-Loya,
Enrique Torres-Moye, Daniel Lardizabal, Alberto Duarte-Moller

Natural Science,

Publicado en Estaos Unidos. Vol.3, No.4, 319-322 (2011)
doi:10.4236/ns.2011.34041