



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN MATERIALES AVANZADOS S. C.
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Estudio de las Propiedades Ópticas No-Lineales
de Cristales de Glicina-Nitrato de Litio
y Glicina-Nitrato de Erblio**

**Tesis que como requisito para obtener el grado de
Doctor en Ciencia de Materiales, presenta:**

Ricardo Alonso González Valenzuela

Director de Tesis: Alberto Duarte Möller

Chihuahua, Chih. Noviembre 2008

Agradecimientos y Dedicatoria

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, sus laboratorios y su gente

Al Centro Técnico de Visteon en México, su infraestructura y mis compañeros

Al Dr. Duarte, mi asesor

A mi madre, mi fuente de inspiración científica y amor incondicional

A toda mi familia y amigos, el equilibrio en mi vida

A Dios, por iluminar este proyecto y toda mi vida con la luz que no puedo medir con
óptica

I. Índice

I.	Índice	iii
II.	Lista de Figuras	iv
III.	Lista de Tablas	v
IV.	Contenido	1
1	Resumen	1
2	Introducción	2
3	Justificación	4
4	Hipótesis	4
5	Objetivos	4
6	Antecedentes	5
7	Materiales y Métodos	10
7.1	Glicina Nitrato de Litio (GLiN)	11
7.2	Glicina Nitrato de Erblio (GErN)	13
8	Resultados y Discusión	16
8.1	Glicina Nitrato de Litio	16
8.1.1	Microscopía Óptica	16
8.1.2	Espectroscopía de Infra-Rojo	18
8.1.3	Espectroscopía de UV-vis	22
8.1.4	Difracción de Rayos X	25
8.1.5	Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial	29
8.1.6	Generación del Segundo Armónico	32
8.2	Glicina Nitrato de Erblio	36
8.2.1	Microscopía Óptica	36
8.2.2	Espectroscopía de Infra-Rojo	37
8.2.3	Espectroscopía de UV-vis	39
8.2.4	Difracción de Rayos X	40
8.2.5	Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial	43
8.2.6	Generación del Segundo Armónico	45
9	Conclusiones	47
10	Referencias	48

II. Lista de Figuras

Figura 1. Generación del Segundo Armónico.....	7
Figura 2. Distribución de birrefringencia del KDP	8
Figura 3. Diagrama de flujo de la investigación.....	10
Figura 4. Crecimiento de cristal de GLiN dopado con Nitrato de Erbio Hidratado.....	15
Figura 5. Cristales de GLiN	17
Figura 6. Molécula de Glicina Nitrato de Litio Simulada.....	19
Figura 7. Espectro de absorción FTIR (Glicina Predominante)	19
Figura 8. Espectro de absorción FTIR (LiNO ₃ Predominante)	20
Figura 9. Espectro de absorción FTIR (Resumen)	20
Figura 10. Espectro de absorción UV-vis (Glicina Predominante).....	23
Figura 11. Espectro de absorción UV-vis (LiNO ₃ Predominante)	23
Figura 12. Espectro de absorción UV-vis (Resumen)	24
Figura 13. Difractograma de XRD (Glicina Predominante).....	26
Figura 14. Difractograma de XRD (LiNO ₃ Predominante).....	26
Figura 15. Difractograma de XRD de GLiN en proporción molar 1:1 Experimental y simulado	27
Figura 16. Análisis de TGA (Glicina Predominante)	30
Figura 17. Análisis de DTA (Glicina Predominante)	30
Figura 18. Análisis de TGA (LiNO ₃ Predominante)	31
Figura 19. Análisis de DTA (LiNO ₃ Predominante)	31
Figura 20. Método Kurtz-Perry	32
Figura 21. Diagrama del método de GSA	32
Figura 22. Imágenes de la GSA de GLiN.....	34
Figura 23. Imágenes de la GSA a) GLiN 1:1 b) Glicina pura	35
Figura 24. Longitud de onda dominante	35
Figura 25. Cristales de Glicina con Nitrato de Erbio.....	36
Figura 26. Molécula de Glicina Nitrato de Erbio Simulada	37
Figura 27. Espectro de absorción FTIR (Glicina Nitrato de Erbio)	38
Figura 28. Espectro de absorción UV-vis (Glicina Nitrato de Erbio).....	39
Figura 29. Difractograma de XRD (Glicina Nitrato de Erbio).....	41
Figura 30. Análisis de TGA (Glicina Nitrato de Erbio)	43
Figura 31. Análisis de DTA (Glicina Nitrato de Erbio)	44
Figura 32. Imagen de la GSA de GERn	46
Figura 33. Emisión del segundo armónico de GLiN y GERn	46

III. Lista de Tablas

Tabla 1. <i>Concentración de Glicina y LiNO_3</i>	12
Tabla 2. <i>Concentración de Glicina, LiNO_3 y Nitrato de Erbio Hidratado como dopante</i>	13
Tabla 3. <i>Concentración de Glicina y Nitrato de Erbio Hidratado (primera etapa)</i>	14
Tabla 4. <i>Concentración de Glicina y Nitrato de Erbio Hidratado (segunda etapa)</i>	14
Tabla 5. <i>Principales grupos funcionales observados en el espectro de absorción de FTIR de la Glicina y LiNO_3</i>	21
Tabla 6. <i>Planos indexados en el espectro de XRD de Glicina y Nitrato de Litio hidratado</i>	28
Tabla 7. <i>Planos indexados en el espectro de XRD de Glicina Nitrato de Erbio</i>	42

IV. Contenido

1 Resumen

La ciencia de materiales tiene como principal objetivo el desarrollo de nuevas opciones para la satisfacción de muchas de las necesidades actuales.

Entre las múltiples aplicaciones de la ciencia moderna, como la electrónica y la computación, la óptica cobra cada vez mayor importancia al ganar terreno en el ramo de la opto-electrónica revolucionando la electrónica tradicional al introducir el concepto del manejo de fotones de luz en lugar de haces de electrones.

La investigación acerca de los materiales con propiedades ópticas está en continuo aumento donde se analizan no sólo los efectos básicos conocidos como óptica lineal, sino los efectos de orden superior cuando estos son tratados a niveles de mayor potencia, y que son conocidos como óptica no-lineal.

Las interacciones electrónicas en el interior de la materia que permiten la cualidad de producir efectos no-lineales, generan armónicos ópticos de segundo, tercer o más órdenes.

En el presente trabajo se propone la síntesis y estudio de cristales semi-orgánicos combinando aminoácidos y nitratos. Que de manera particular, ha sido escogida la Glicina combinada con Nitrato de Litio y Nitrato de Erblio por ser este último un elemento del grupo de los lantánidos con propiedades luminiscentes.

Para tal efecto, se realizó el crecimiento de cristales mediante la técnica de evaporación lenta en solución acuosa. En cuanto a su caracterización, primeramente se buscó identificar los principales grupos orgánicos presentes en los nuevos cristales. Posteriormente, fue analizada su transparencia al observar una nula absorción en el rango visible y ultravioleta cercano del espectro electromagnético. Adicionalmente, se estudió su estructura cristalina mediante difracción de rayos X, encontrando la presencia de cristales no-centrosimétricos, condición básica para la generación de segundos armónicos. También, las propiedades térmicas de los cristales sintetizados pudieron ser evaluadas encontrando resultados favorables al tener un comportamiento estable en rangos de temperatura apropiados para posibles aplicaciones. Y finalmente, su Generación del Segundo Armónico (GSA) fue observada y registrada midiendo su índice de refracción mediante una técnica alterna de cromaticidad donde su colorimetría y luminancia pudieron ser observados.

En conclusión, los cristales de Glicina-Nitrato de Litio (GLiN) y Glicina-Nitrato de Erblio (GErN) fueron sintetizados y caracterizados ofreciendo buenas propiedades ópticas no-lineales al presentar la GSA, además de observar una buena estabilidad térmica y transparencia apropiada para sus futuras aplicaciones.

2 Introducción

La luz es una interesante manifestación de la naturaleza por contribuir de manera tan importante en el entorno humano al entrar en contacto con nuestro maravilloso sentido de la vista.

Es por eso que su estudio, a través de la óptica, significa contar con la oportunidad de poder “ver” su comportamiento desde el punto de vista de la ciencia.

En la óptica tradicional se estudia el comportamiento de la luz en sus efectos que tienen que ver básicamente con su velocidad y dirección. Y más detalladamente, se analiza su comportamiento ondulatorio permitiendo comprender, por ejemplo, la “magia” de los colores.

Sin embargo, la misma luz presenta interesantes efectos más allá de la óptica clásica cuando ésta es tratada a altas potencias. Es decir, al incrementar el nivel de potencia transmitida, es posible que la luz presente fenómenos interesantes más allá de sus efectos “normales”.

Esto significa que cuando analizamos el comportamiento de la luz sin afectación de su frecuencia, decimos que ésta tiene un comportamiento lineal debido a que el campo eléctrico interno del material comienza a oscilar en fase con el campo eléctrico de la onda sinusoidal incidente. Por lo tanto, cuando el vector de campo eléctrico del haz incidente es considerablemente grande, éste puede afectar la polarización eléctrica del material provocando que su función de oscilación deje de ser puramente sinusoidal. Es decir, su función de polarización adquiere tal complejidad, que si es observada mediante análisis de Fourier, encontraremos términos en segundo o tercer orden o aún mayores. Bajo estas circunstancias, el material experimenta un comportamiento no-lineal en la transmisión de la luz dentro de sí mismo.

Estos términos de orden superior son armónicos de la onda original donde el segundo de ellos, al presentarse, es precisamente lo que se conoce como GSA, lo cual significa que tendremos una emisión de luz con un valor de frecuencia al doble del original¹. Y por lo tanto, es suficiente para justificar la importancia del estudio de aquellos materiales que presentan este efecto.

La GSA como una de las aplicaciones de la óptica no-lineal, encuentra sus principales usos en moduladores láser y por supuesto, en el dominio de la opto-electrónica.

Los materiales generadores del segundo armónico son cristales no-centrosimétricos y por lo tanto piezoeléctricos. Algunos materiales semiorgánicos, como los amino-ácidos, presentan estas características. Así que, siendo la Glicina el más simple de los amino-ácidos, se convierte entonces en el centro de esta investigación; donde además, es añadida una sal inorgánica⁵ en su estructura cristalina^{2,3,4,6} para mejorar sus propiedades.

Así entonces, en el presente trabajo ha sido añadido Nitrato de Litio a la Glicina, obteniendo cristales mediante la técnica de evaporación lenta^{7,8,9} y con ello, poder analizar su comportamiento no-lineal ante altas potencias de luz transmitida.

De forma similar y aprovechando las propiedades ópticas especiales de las tierras raras, se prepararon muestras de Glicina-Nitrato de Erblio, ya que es conocido que el Er^{3+} emite luz de longitud de onda de 650 nm cuando este es excitado con luz UV. Ésto por la importante propiedad de luminiscencia propia de los lantánidos y actínidos al verse involucradas las transiciones electrónicas en los niveles 4f, también conocidos como niveles prohibidos por estar “protegidos” por niveles superiores como el 5s, 5p y 6s los cuales se encuentran electrónicamente ocupados. Y siendo así, estas transiciones electrónicas especiales permiten efectos fluorescentes y fosforescentes, lo cual es motivo suficiente para ser considerados como candidatos a la mejora de las propiedades de GSA partiendo de la hipótesis de que además de contar con estas importantes propiedades ópticas, también favorezca una formación cristalina no-centrosimétrica y con ello contar con un comportamiento no-lineal.

Las muestras fueron preparadas variando su composición para evaluar la respuesta del material a la GSA y así conducir eficientemente el rumbo de esta investigación.

Basados entonces en el comportamiento de la emisión de segundo armónico del compuesto Glicina-Nitrato de Litio, es posible determinar la tendencia en sus cantidades porcentuales de concentración y con ello evaluar la posibilidad de añadir posteriormente otro elemento ya sea como “dopante” o de manera separada y en la misma proporción del Litio. Y como ya ha sido mencionado, buenos candidatos para esta nueva etapa son las tierras raras.

Al igual que otros trabajos reportados en la literatura^{2,3,4,5,9,11,13,14,16,17,18,19}, se realizó la caracterización del cristal obtenido por Difracción de Rayos X, X-Ray Diffraction (XRD), para determinar sus principales características cristalinas. Además, mediante espectroscopía de infra-rojo, Fourier Transform Infra-Red (FTIR), se determinaron sus principales grupos funcionales mediante la observación de sus diferentes vibraciones moleculares y así poder comparar los datos obtenidos con los reportados por otros autores¹⁴. También, mediante absorción de Ultra-Violeta y visible (UV-vis), pudo ser observado el rango de frecuencias visibles en el cual el material es óptimamente transparente, pensando obviamente en futuras aplicaciones como moduladores láser. Por otra parte, se realizó un análisis termogravimétrico y termodiferencial, Thermo-Gravimetric Análisis y Differential Thermal Analysis (TGA/DTA), para determinar su temperatura de degradación en búsqueda de mejores aplicaciones tecnológicas a altas potencias.

Finalmente, se aplicó una técnica innovadora para analizar los resultados obtenidos en la GSA. Esto es, las fotografías captadas durante la GSA por los cristales sintetizados fueron analizadas en un equipo espectro-radiómetro donde es posible medir el color y la luminancia emitida por la muestra desde un punto de vista cualitativo. Así entonces, con los resultados obtenidos en términos del estándar de colorimetría CIE-1931, es posible aplicar un algoritmo gráfico para determinar la longitud de onda dominante de

la muestra evaluada, observando un resultado muy cercano a la longitud de onda esperada de la luz emitida.

Esta técnica permite una evaluación rápida de los datos obtenidos y más aún, es posible realizar las mediciones remotamente por tratarse de un método fotográfico.

Además, los valores de intensidad arrojados (o más propiamente dicho, “luminancia” que es intensidad por unidad de área), permiten hacer una estimación relativa de aquellas muestras que presentan una mejor emisión en la GSA y con ello poder contar con elementos suficientes para la toma de decisiones al momento de conducir éste o futuros trabajos dentro de la misma línea de investigación.

3 Justificación

1. Las moléculas orgánicas presentan buenas propiedades ópticas no-lineales.
2. No han sido reportados cristales de Glicina-Nitrato de Litio ni Glicina-Nitrato de Erblio con propiedades ópticas no-lineales.
3. Los cristales con alta resistencia térmica son mejores en aplicaciones a altas potencias por lo que se busca que los cristales sintetizados cumplan con esta opción.

4 Hipótesis

Partiendo del conocimiento de que algunos aminoácidos con una sal añadida han sido reportados como emisores del segundo armónico óptico, en el presente trabajo se planteó sintetizar un cristal de Glicina con Nitrato de Litio y Glicina con Nitrato de Erblio buscando los siguientes puntos:

1. Se esperan buenos resultados en el crecimiento de cristales debido a que ha sido reportada la aceptación del Sodio en la Glicina y por pertenecer al mismo grupo que el Litio, se estima un buen resultado en la síntesis de cristales de GLiN mediante la técnica de evaporación lenta.
2. Se espera una buena GSA debido a la combinación de un aminoácido como “donador” y un nitrato como “aceptor” de electrones promoviendo un vector de polarización no-lineal al ser incidida una señal láser de alta potencia.
3. La adición de elementos del grupo de los lantánidos quienes presentan propiedades luminiscentes prometen una mejora adicional en la GSA.

5 Objetivos

1. Detectar la emisión del segundo armónico de cristales de GLiN y GErN.
2. Determinar mediante simulación de química molecular la estructura probable y comparar el patrón de difracción simulado con el respectivo experimental.
3. Modelar las propiedades ópticas, UV-vis, IR mediante métodos aproximados.
4. Determinar la estabilidad térmica de los cristales para su posible aplicación tecnológica.

6 Antecedentes

La respuesta no-lineal de algunos materiales o dispositivos puede ser entendida no sólo desde el punto de vista óptico. Incluso, en el ámbito puramente mecánico se da este efecto. Por ejemplo, si imaginamos un resorte, éste en cierto intervalo de su elongación responde linealmente al efecto de una fuerza y el resorte ejerce también una fuerza de reacción de sentido contrario a la que provoca dicha elongación. Si esa fuerza desaparece, el resorte regresa a su tamaño original. Sin embargo, si la fuerza aplicada es suficientemente grande, el resorte se deforma permanentemente o incluso se rompe; y es en ese momento cuando deja de comportarse linealmente.

Los elementos ópticos transparentes normalmente se comportan como transmisores lineales. Es decir, si una luz monocromática viaja a través de ellos, ésta se transmite proporcionalmente a su intensidad, y aunque su velocidad puede variar debido a la composición propia del material, su frecuencia se conserva a lo largo de su viaje, modulándose así únicamente su longitud de onda. Sin embargo, cuando la intensidad de la luz es suficientemente grande, el material comienza a comportarse de forma no-lineal, con la consiguiente generación de armónicos ópticos.

La primera experiencia sobre este fenómeno tuvo lugar en una muestra de cuarzo al ser irradiada con una luz focalizada procedente de un láser de rubí en la Universidad de Michigan en 1961. Algunos materiales como el Fosfato Dihidrógeno de Potasio (KDP), el Fosfato Dihidrógeno de Amonio (ADP) y el Niobato de Litio (LiNbO_3), exhiben el efecto no-lineal con nivel de irradiación relativamente bajo.

En una generación de segundo armónico, la frecuencia de la onda transmitida es incrementada exactamente al doble de su valor original conservando su misma velocidad, por lo que su longitud de onda es reducida a la mitad. Por ejemplo, al incidir una señal de longitud de onda en la zona del infrarrojo (aproximadamente 1000 nm), su segundo armónico generado estaría en la región verde del espectro en 500 nm. Pero si dicha excitación es con luz roja (600 nm), su segundo armónico estará al extremo azul del espectro visible o UV cercano (300 nm).

Un punto importante es que la GSA se presenta en cristales piezoeléctricos por ser anisotrópicos. El efecto piezoeléctrico es anisótropo porque depende de su dirección espacial en relación con los ejes del cristal.

Para que una estructura cristalina muestre el efecto piezoeléctrico, tiene que presentar como mínimo un eje polar; es decir, el cristal no tiene que poseer ningún centro de simetría. Esta condición la cumplen 20 clases de cristales, pero en muchos de ellos el efecto es demasiado pequeño para que pueda medirse experimentalmente.

Cuando una señal sinusoidal incide en un material transparente, su campo eléctrico aplicado produce un vector de polarización en el cristal en fase con la señal incidente. Si dicho material es un elemento no-lineal, este vector de polarización eléctrica deja de ser sinusoidal mientras la señal es transmitida a través de él y se convierte entonces en una función compuesta.

Conforme la onda armónica pasa a través del medio crea una onda de polarización; es decir, una redistribución ondulatoria de la carga dentro del material en respuesta al campo eléctrico aplicado.

Si el efecto fuera únicamente lineal, la onda de polarización eléctrica correspondería a una corriente oscilatoria junto con la luz incidente, y la luz irradiada sería la onda refractada usual propagándose a una menor velocidad con respecto al medio exterior, pero conservando la frecuencia de la luz incidente.

Cuando el campo eléctrico E es relativamente pequeño, la relación entre éste y el vector de polarización P es lineal y de acuerdo a:

$$P = \chi E \text{sen}(\omega t)$$

Donde χ es la susceptibilidad eléctrica del material.

Cuando el campo E es muy grande (aplicado con un láser), dicha relación se vuelve no-lineal añadiendo otros componentes a la ecuación de manera exponencial de la siguiente forma:

$$P = \chi_1 E \text{sen}(\omega t) + \chi_2 E^2 \text{sen}^2(\omega t) + \chi_3 E^3 \text{sen}^3(\omega t) + \dots$$

Esto produce un vector de polarización al doble o al triple de la frecuencia y que es el causante de la generación de segundos o terceros armónicos ya que la ecuación se puede reescribir de la siguiente forma:

$$P = \chi_1 E \text{sen}(\omega t) + \frac{\chi_2}{2} E^2 (1 - \cos(2\omega t)) + \frac{\chi_3}{4} E^3 (3\text{sen}(\omega t) - \text{sen}(3\omega t)) + \dots$$

donde es fácilmente observado el factor $\cos(2\omega t)$ causante de un segundo armónico y que es ejemplificado en la Figura 1 como la onda azul de doble frecuencia con respecto a la onda roja que es la onda incidente.

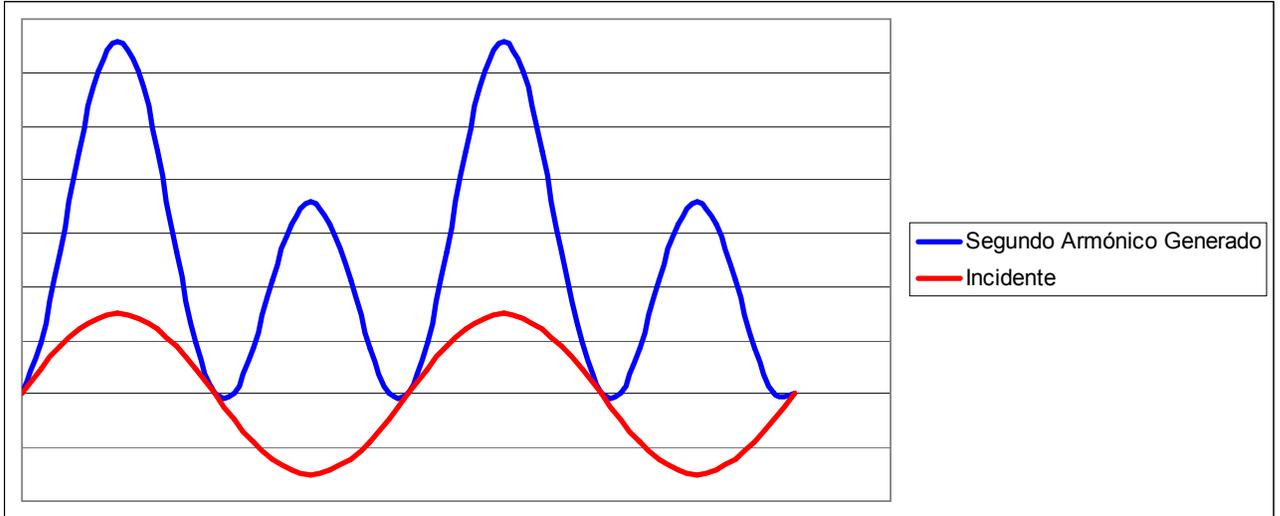


Figura 1. Generación del Segundo Armónico

La curva roja es sencillamente una onda sinusoidal, mientras que la azul es la correspondiente a la ecuación de polarización operando, en este ejemplo, sólo hasta el segundo armónico.

La intensidad de la onda generada puede ser evaluada de acuerdo a la siguiente ecuación considerando una onda incidente colimada y monocromática:

$$I = \chi^2 l^2 I_L^2 \left(\frac{\text{sen}(\Delta k(l/2))}{\Delta k(l/2)} \right)^2$$

Donde l es la longitud del cristal, I_L la intensidad de la onda incidente y Δk es la diferencia en fases de ambas ondas. En el caso de una orientación perfecta, este desfase tendría un valor de cero. Normalmente, este valor es menor que 3.

La dispersión de dichas fases está dada por:

$$k(\omega) = \frac{n(\omega) \cdot \omega}{c}$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío. Lo que evidencia la dificultad para colocar ambas ondas en fase.

Asumiendo un acomodo de fases perfectas, aplica la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{I_{GSA}}{I_L} = \tanh^2 \sqrt{\chi^2 \cdot I_L \cdot l^2}$$

Representando la GSA en términos de fotones, este efecto puede ser explicado visualizando dos fotones idénticos de energía $\hbar\omega$ reaccionando con el medio para formar un solo fotón de energía $2\hbar\omega$.

Por otro lado, es posible hacer más eficiente la GSA en un cristal birrefringente mediante el acoplamiento de índices, provocando que dichos índices de refracción de las frecuencias inducida y generada sean iguales. Es decir, cuando en materiales como el Fosfato KDP, el cual es birrefringente, incide una onda polarizada linealmente en un determinado ángulo con respecto al eje óptico del cristal, el índice de refracción de la onda fundamental es exactamente igual al índice de refracción del segundo armónico generado. De esta forma se puede experimentar una interferencia constructiva entre ambas, las cuales viajarían por un mismo espacio a una misma velocidad, aumentando así su eficiencia hasta en un 20%.

En la Figura 2 se aprecia que si la dirección de incidencia corresponde al ángulo θ_0 , el valor del índice de refracción de la onda ordinaria para una frecuencia dada (n_o) es idéntico al índice de refracción de la onda extraordinaria del doble de esa misma frecuencia (n_{e2}).

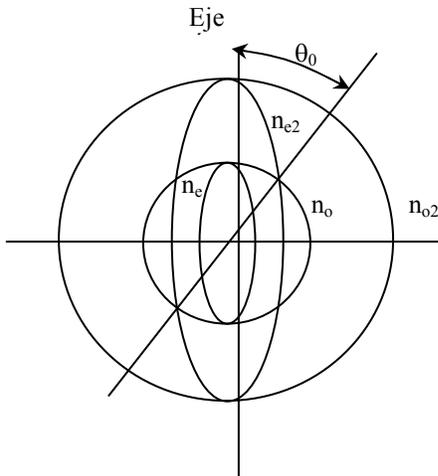


Figura 2. Distribución de birrefringencia del KDP

Debido a que el ángulo θ_0 es función de la longitud de onda, cada juego de frecuencias tendrá su ángulo preferencial. Actualmente, se encuentran en el mercado cristales generadores de segundo armónico, cortados y orientados estratégicamente para aprovechar este efecto pero que obviamente están limitados a su utilización sólo con frecuencias específicas¹.

Dentro de la revisión bibliográfica, se han encontrado materiales como el bis-Glicina-Cloruro de Hidrógeno (BGHC)³ crecido por evaporación lenta. Este material tiene una GSA 5.6 veces mejor que el KDP. El cual, al igual que otros similares, ha sido reportada su caracterización mediante XRD, FTIR, TGA y DTA^{2,3,4,5}.

Existen otros materiales ya estudiados como la Glicina-Nitrato de Sodio (GSN)⁴ igualmente crecida por evaporación lenta a temperatura ambiente. También, se han obtenido cristales monoclinicos con una GSA de 2 veces la del KDP al igual que otras Glicinas^{2,3,4,5}.

Otros materiales han sido dopados con sales de sodio o benceno²³ dónde fue observado que al aumentar la concentración de dopantes disminuye la velocidad de crecimiento. Su GSA es mayor que la del KDP al igual que el L-Histidina Dihidrato de Hidrofloruro (LHHF)²⁴ que también es crecido por evaporación lenta.

Además se han estudiado otros dopantes como Cd, Zn, B, Cu y Mg en procesos de nucleación espontánea con buenos resultados^{22,26,27,34}.

Más materiales han sido estudiados para ser utilizados en aplicaciones de UV e IR llevándolos a regiones más cercanas del espectro visible^{10,15}.

Compuestos de Li y N resultan buenas promesas en el desarrollo de este tipo de cristales donde la presencia de estos componentes incrementa las propiedades no-lineales^{5,9,11,14,15,19,22,36,37}.

La presencia de Europio en las propiedades luminiscentes de los materiales es también de conocida importancia. Especialmente en combinación con el Óxido de Ytrio (Y_2O_3)^{38,39}. Además de la utilización de la posible sustitución de Eu por Er, Mn o Gd^{40,41,42,43,44}.

7 Materiales y Métodos

La Figura 3 muestra los pasos realizados para la realización de esta investigación.

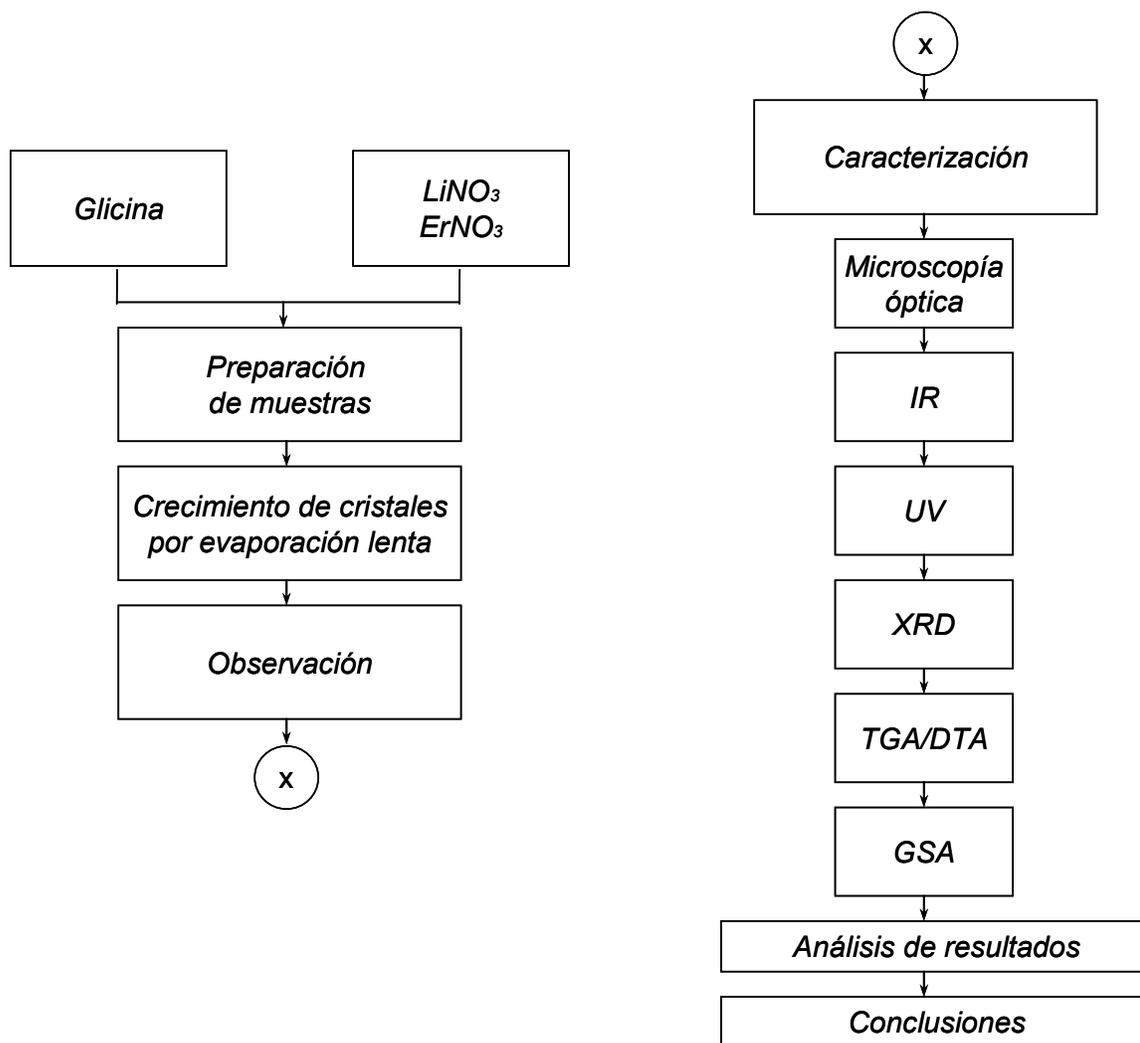


Figura 3. Diagrama de flujo de la investigación

7.1 Glicina Nitrato de Litio (GLiN)

La primera etapa experimental en el presente trabajo está relacionada con el crecimiento del cristal deseado. Para lo cual, se preparó una solución de LiNO_3 con Glicina en solución acuosa en relación molar 1:1.

Dado que la Glicina tiene un peso molecular de 74.7 g/mol y el LiNO_3 68.94 g/mol, se decidió preparar una primera muestra al 5% de su peso molar. Esto es, se disolvieron 3.7 g de Glicina con 3.4 g de LiNO_3 en agua destilada.

Una vez disuelta, se colocó en su mismo recipiente a temperatura ambiente observándose ningún cambio en la reacción.

Posteriormente, se decidió aumentar la temperatura ambiental a aproximadamente 40° C, dónde se dio inicio a la cristalización de la muestra cuando ésta fue colocada en menor cantidad (sólo unas cuantas gotas) sobre un portaobjetos. Esto se decidió debido a que en el proceso de cristalización por evaporación lenta, se espera tener el equilibrio apropiado entre las diferentes concentraciones de los solutos (glicina y nitrato de litio) y el solvente que es el agua, y que la velocidad de evaporación sea apropiada para fomentar el crecimiento esperado de los cristales. Diferentes componentes y concentraciones requieren condiciones de cristalización propias, por lo que al tratarse de la síntesis de un nuevo material, el afinamiento de dichas condiciones tiene que realizarse de manera experimental.

La primera observación de reacción en la muestra fue una solidificación granular hasta el grado de desintegrarse, mostrando la apariencia de una sal blanca con pocas probabilidades de cristalización.

Así que, se asumió la hipótesis de estar generando crecimiento de hongo debido al aminoácido. Y como medida preventiva, se añadieron unas gotas de agua oxigenada para limitar dicho crecimiento anómalo.

Se colocaron entonces nuevas muestras (gotas de diferentes tamaños) en otro portaobjetos donde ya fue posible observar el crecimiento de formaciones cristalinas similares a las producidas durante la congelación del agua.

Con una serie de modificaciones en la temperatura, se logró el crecimiento de la primera serie de muestras que; aunque se observó un retroceso en la cristalización una vez que la temperatura disminuyó alrededor de los 10° C, se logró recuperar su estado original con un nuevo recalentamiento.

Seguidamente, se sintetizaron 8 muestras más con los mismos componentes pero con distintas concentraciones para tener un barrido más amplio de su comportamiento. La Tabla 1 muestra la distribución de componentes utilizada y realizada mediante los siguientes pasos:

1. Preparación de muestras
 - a. 20 ml de agua destilada
 - b. Concentraciones de Glicina y LiNO_3 de acuerdo a la Tabla 1
 - c. Agitación por 10 min
 - d. Colocación en recipientes individuales

2. Crecimiento de cristales
 - a. 10 a 20 días
 - b. Temperatura y presión ambientales
 - c. Muestras destapadas en contacto con el ambiente

3. Observación visual
 - a. Determinación de la cristalización de las muestras por observación

4. Caracterización
 - a. Fotografía óptica
 - b. Absorción FTIR
 - c. Absorción UV-vis
 - d. TGA/DTA
 - e. XRD
 - f. Observación de la GSA

Tabla 1. Concentración de Glicina y LiNO_3

Proporción Molar		Porcentaje		Concentración (g)		
Glicina	LiNO_3	Glicina	LiNO_3	Glicina	LiNO_3	Peso Total (g)
1.0	0.2	83%	17%	0.94	0.17	1.11
1.0	0.4	71%	29%	0.94	0.34	1.28
1.0	0.6	63%	38%	0.94	0.52	1.46
1.0	0.8	56%	44%	0.94	0.69	1.63
1.0	1.0	50%	50%	0.94	0.86	1.80
0.8	1.0	44%	56%	0.75	0.86	1.61
0.6	1.0	38%	63%	0.56	0.86	1.42
0.4	1.0	29%	71%	0.38	0.86	1.24
0.2	1.0	17%	83%	0.19	0.86	1.05

7.2 Glicina Nitrato de Erblio (GErN)

Tal como ha sido mencionado, las tierras raras presentan una particular e interesante característica al contar con ocupación electrónica en el orbital 4f. Y ya que este nivel es inferior a los ya ocupados 5s, 6s y 5p, es conocido como orbital prohibido al estar sus electrones de valencia “protegidos” por estos niveles ya ocupados.

Es por eso que las transiciones electrónicas en este nivel 4f presentan importantes propiedades ópticas y por tanto, un elemento como el Erblio es prometedor para el presente trabajo.

Siendo así, fue escogido un compuesto de Nitrato de Erblio Hidratado a manera de “dopante” para ser crecido en un compuesto de GLiN.

El procedimiento de crecimiento fue el mismo de los 4 puntos mencionados para la GLiN y con sus componentes de acuerdo a la siguiente tabla de concentraciones (Tabla 2):

Tabla 2. Concentración de Glicina, LiNO_3 y Nitrato de Erblio Hidratado como dopante

Proporción Molar			Porcentaje			Concentración (gr)			
Gly	LiNO_3	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gly	LiNO_3	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gly	LiNO_3	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Tot
1.000	0.188	0.063	80.0%	15.0%	5.0%	0.6006	0.1034	0.2217	0.9256
1.000	0.200	0.050	80.0%	16.0%	4.0%	0.6006	0.1103	0.1773	0.8882
1.000	0.213	0.038	80.0%	17.0%	3.0%	0.6006	0.1172	0.1330	0.8508
1.000	0.225	0.025	80.0%	18.0%	2.0%	0.6006	0.1241	0.0887	0.8133
1.000	0.238	0.013	80.0%	19.0%	1.0%	0.6006	0.1310	0.0443	0.7759
1.000	0.244	0.006	80.0%	19.5%	0.5%	0.6006	0.1344	0.0222	0.7572

Sin embargo, se tuvieron algunas dificultades en la preparación de estas muestras. Es decir, aunque la cristalización pudo ser observada a bajas concentraciones de Erblio, su fase sólida fue considerablemente inestable, de tal forma que no fue posible continuar con el experimento ya que al momento de moler las muestras licuaban nuevamente, imposibilitando así su caracterización. Siendo así, se decidió no aplicar el Erblio como dopante y añadirlo como compuesto en la Glicina únicamente.

Para esto, se preparó un nuevo lote de muestras como se muestra en la Tabla 3 partiendo de una concentración molar de 1:1 de Glicina Nitrato de Erblio Hidratado disminuyendo la concentración de Er hasta un $\frac{1}{4}$ en la proporción de ambos componentes.

Tabla 3. Concentración de Glicina y Nitrato de Erblio Hidratado (primera etapa)

Proporción Molar		Porcentaje		Concentración (gr)		
Gly	Er(NO ₃) ₃ :5H ₂ O	Gly	Er(NO ₃) ₃ :5H ₂ O	Gly	Er(NO ₃) ₃ :5H ₂ O	Tot
1.000	1.000	50.0%	50.0%	0.3754	2.2168	2.5921
1.000	0.667	60.0%	40.0%	0.4504	1.7734	2.2238
1.000	0.429	70.0%	30.0%	0.5255	1.3301	1.8555
1.000	0.250	80.0%	20.0%	0.6006	0.8867	1.4873

Sólo la concentración de 80 % Glicina y 20% Nitrato de Erblio Hidratado logró cristalizar en un plazo largo de tiempo (30 días), por lo que se decidió disminuir aún más dichas cantidades partiendo ahora con la concentración de Glicina desde un 85% hasta 95%. Esto puede ser observado en la Tabla 4.

Tabla 4. Concentración de Glicina y Nitrato de Erblio Hidratado (segunda etapa)

Proporción Molar		Porcentaje		Concentración (gr)		
Gly	Er(NO ₃) ₃ :5H ₂ O	Gly	Er(NO ₃) ₃ :5H ₂ O	Gly	Er(NO ₃) ₃ :5H ₂ O	Tot
1.000	0.176	85.0%	15.0%	0.6381	0.6650	1.3031
1.000	0.111	90.0%	10.0%	0.6756	0.4434	1.1190
1.000	0.053	95.0%	5.0%	0.7132	0.2217	0.9348

Este último lote de muestras logró solidificar de manera apropiada con lo que pudo ser realizada una segunda ronda de caracterización al igual que la serie inicial. Se procedió entonces a la caracterización de IR, UV, XRD, TGA y DTA, así como el análisis fotográfico para documentar la apariencia y tamaño de cristales y por supuesto, la observación del segundo armónico aplicando el láser de 1064 nm.

Sin embargo, como será discutido más adelante, sólo la composición de 90% Glicina y 10 % Erblio mostró la GSA por lo que es ésta la única muestra que continuó en el proceso de caracterización.

La Figura 4 muestra un ejemplo del recipiente y crecimiento de las muestras de cristales crecidos por evaporación lenta. Aunque en esta imagen aparece ya la formación de cristales, esta muestra es de las que contienen LiNO₃ y su fase cristalina no fue suficientemente estable. La coloración rosada es debido a la presencia del Er. Los cristales que contienen sólo Glicina y Nitrato de Erblio también presentan la coloración rosada con mayor intensidad en función del porcentaje de presencia de Erblio.

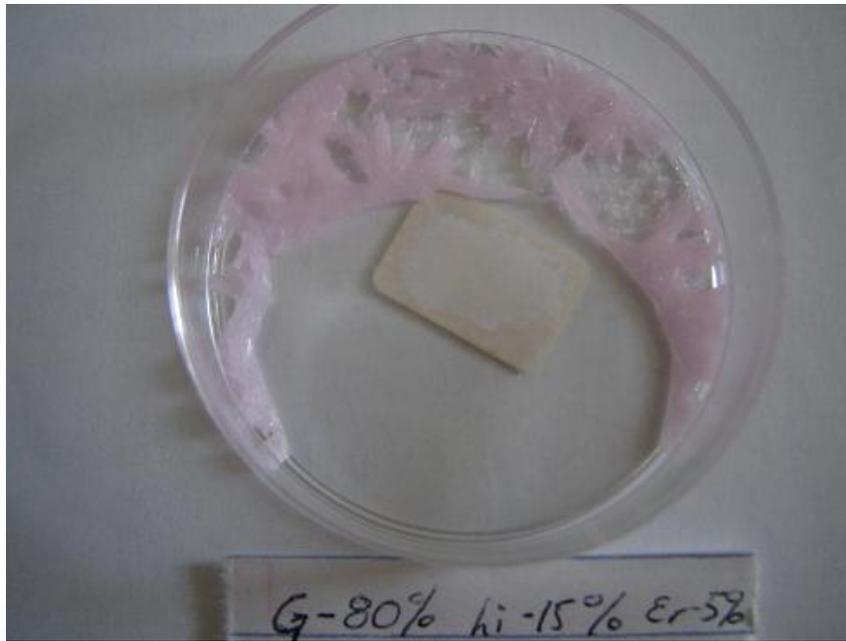


Figura 4. Crecimiento de cristal de GLiN dopado con Nitrato de Erbio Hidratado

8 Resultados y Discusión

8.1 Glicina Nitrato de Litio

Antes de cualquier caracterización, las muestras fueron molidas en un mortero, y debido a este procedimiento destructivo, primero se procedió a su observación óptica en el microscopio.

Así entonces, los diferentes puntos de caracterización se numeran a continuación:

8.1.1 Microscopía Óptica

El equipo utilizado fue un microscopio Optical Stereo Microscope Olympus Modelo Vanox.

Pudo ser observado una rapidez de cristalización en orden descendente en función de la concentración de glicina. Es decir, mientras más cantidad de glicina exista en la solución, el proceso de cristalización se acelera y el tamaño y forma de los cristales es más definido.

Esto último pudo ser comprobado al realizar el crecimiento de muestras individuales de Glicina y LiNO_3 , donde al igual que las anteriores, la muestra de glicina sola mostró una evaporación de aproximadamente la mitad del tiempo de la segunda muestra y con tamaños de cristal de aproximadamente 3 mm^2 en una de sus caras, (Ver Figura 5).

Según lo reportado en la literatura^{2,3,4}, otros autores han obtenido cristales de varios milímetros de longitud. También, la forma del cristal se observa muy similar a lo reportado anteriormente^{3,7}, así como los bordes con ángulos bien definidos^{4,5,17}.

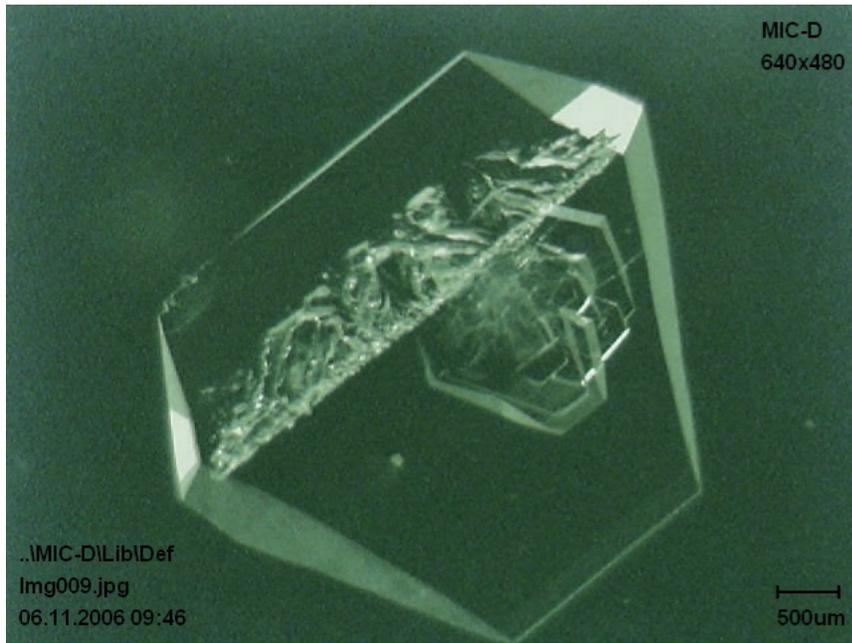
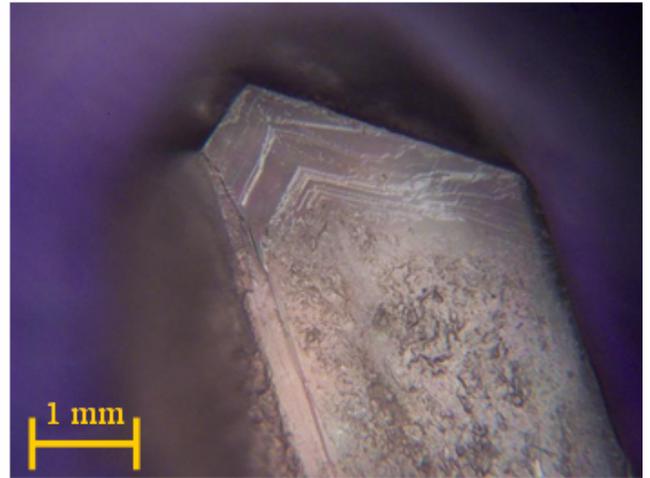
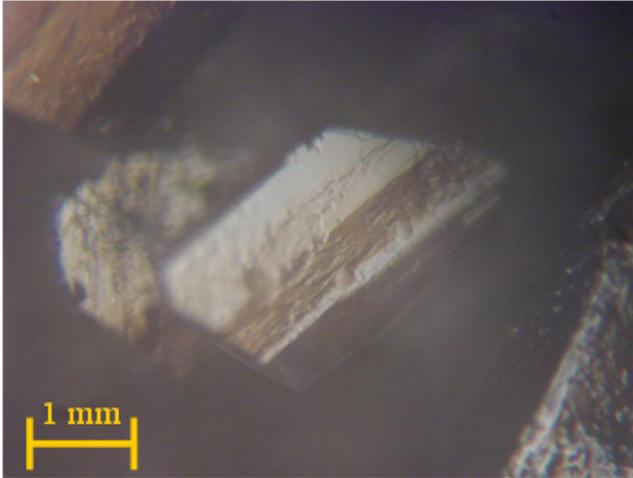


Figura 5. *Cristales de GLiN*

8.1.2 Espectroscopía de Infra-Rojo

Para evaluar la situación molecular del cristal sintetizado, se realizó una simulación por computadora de la molécula. Para ello, se utilizó el programa Scigress con el método semi-empírico de química cuántica ZINDO y la Figura 6 muestra una representación virtual de dicha molécula.

Para esto, fue necesario apoyarse en datos reportados en la literatura¹⁴ de un cristal de Glicina con Nitrato de Sodio haciendo la sustitución del Sodio por el átomo de Litio y realizando la optimización de la geometría.

En esta simulación es posible obtener espectros de IR y UV-vis, los cuales se muestran comparativamente en las Figuras 9 y 12 respectivamente, donde puede ser observada una similitud suficientemente aceptable entre los datos experimentales y simulados dando confiabilidad a los resultados obtenidos.

Nota: El orden de dichas figuras está alterado para mantener la continuidad de los diferentes análisis realizados.

Para analizar la presencia de los grupos funcionales, se realizó el análisis de FTIR dentro del rango de 400 a 4000 cm^{-1} con un espectrómetro MAGNO IR 750 serie II NICOLET y las muestras fueron añadidas a una matriz de KBr para realizar el análisis.

Las Figuras 7 y 8 corresponden a los resultados de FTIR los cuales fueron divididos en 2 grupos. En el primero de ellos se muestra la Glicina en proporción molar 1.0 con sus diferentes concentraciones de LiNO_3 , mientras que en la Figura 8 se muestra el LiNO_3 en proporción molar 1.0 con sus diferentes concentraciones de Glicina. Como puede ser visto, en ambos gráficos aparece la línea verde que corresponde a la concentración de 50% y 50% para observar el comportamiento en ambos sentidos del nivel de concentración, además de la Glicina pura y el LiNO_3 puro.

Las principales vibraciones atómicas debido a su sensibilidad a la radiación electromagnética con longitudes de onda en la zona del infra-rojo aparecen en concordancia con lo reportado en la literatura¹⁴, en la concentración de 1:1 mostrando que se trata de un cristal de GLiN.

Dentro del análisis, puede ser detectada la presencia del grupo ácido-carboxílico alrededor de 3000 cm^{-1} . También, las vibraciones principales de la Glicina se evidencian con la presencia de los grupos funcionales (NH_3^+ , CH_2 y COO^-). Igualmente en acuerdo con lo reportado por otros autores, se observan las vibraciones asimétricas de los grupos NH_3 y CH_2 ubicados en 3078 y 3016 cm^{-1} respectivamente.

Aparecen también otras bandas de frecuencia baja típicas para los enlaces de Hidrógeno $\text{N-H}\cdots\text{O}$ alrededor de 2000 cm^{-1} .

El resto de los grupos funcionales COO^- , CN y NO_3 ubicados entre 500 y 1500 cm^{-1} son observados en otros trabajos ya reportados^{2,3,4,5,14}.

La Tabla 5 muestra los principales grupos funcionales para el análisis de absorción de FTIR.

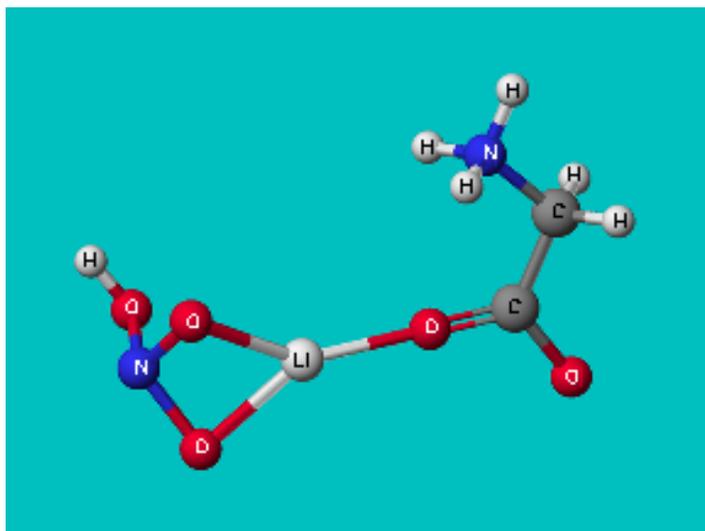


Figura 6. Molécula de Glicina Nitrato de Litio Simulada

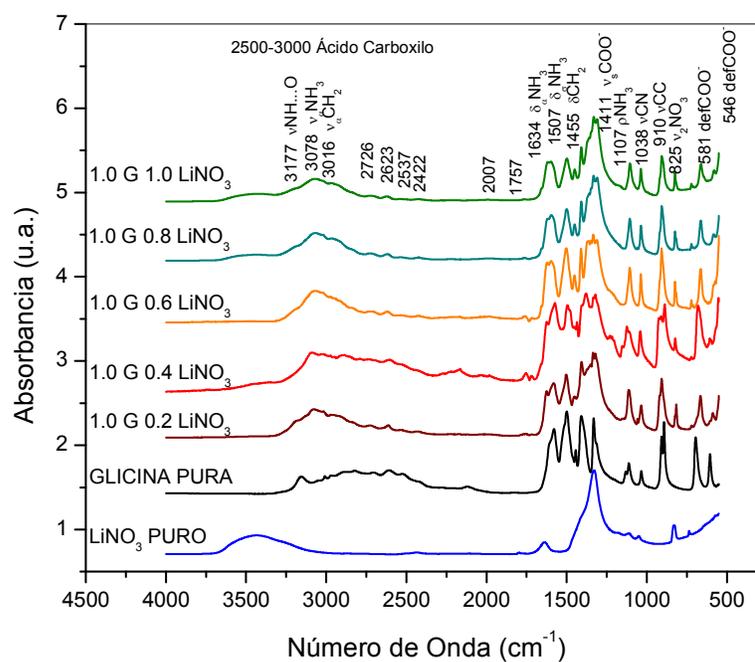


Figura 7. Espectro de absorción FTIR (Glicina Predominante)

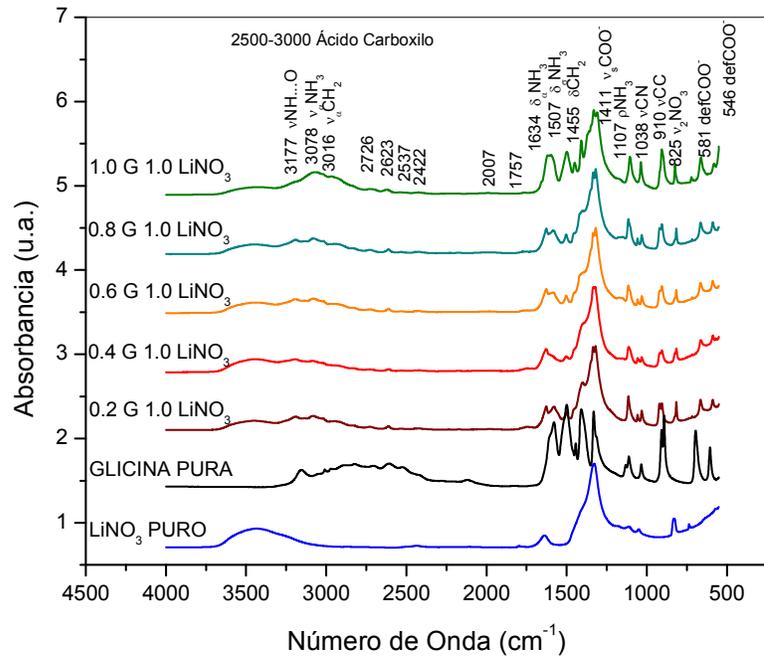


Figura 8. Espectro de absorción FTIR (LiNO_3 Predominante)

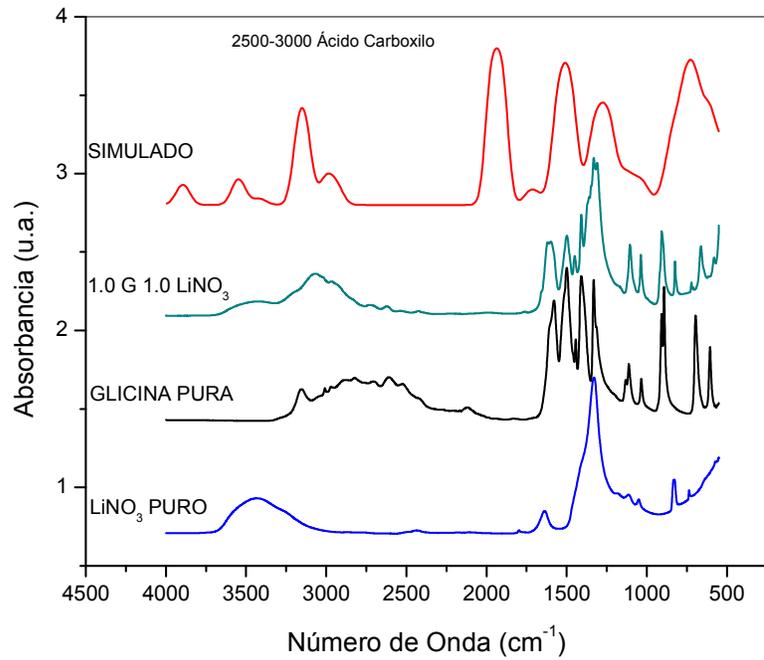


Figura 9. Espectro de absorción FTIR (Resumen)

Tabla 5. Principales grupos funcionales observados en el espectro de absorción de FTIR de la Glicina y LiNO₃

cm ⁻¹	Gly:LiNO ₃
3177	vNH...O
3078	v _a NH ₃
3016	v _a CH ₂
2726	Overtone
2623	Overtone
2537	Overtone
2422	Overtone
2007	Overtone
1757	Overtone
1634	δ _a NH ₃
1507	δ _s NH ₃
1455	δCH ₂
1411	v _s COO ⁻
1107	ρNH ₃
1038	vCN
910	vCC
825	v ₂ NO ₃
722	v ₄ NO ₃
667	δCOO ⁻
581	defCOO ⁻
546	defCOO ⁻

8.1.3 Espectroscopía de UV-vis

Las aplicaciones de los materiales ópticamente no-lineales son deseables en un estado de transparencia amplio, por lo que es importante delimitar cual es dicha banda de frecuencias dónde el material presenta esta característica.

Para obtener esta información, se utilizó un espectrómetro Lambda 10 Perkin Elmer UV-vis, y el escaneó se realizó entre 200 y 1100 nm de longitud de onda.

Las Figuras 10 y 11 muestran lo correspondiente a los espectros de absorción de UV divididos de igual manera que en la sección anterior, en 2 grupos (Glicina y LiNO_3 predominantes).

Aquí puede ser observada una zona más allá de 250 nm (zona ultra-violeta del espectro visible) con prácticamente ninguna absorción y extendiéndose por todo el visible y aún más hasta la zona del infra-rojo. Esto significa que el material presenta una banda de transmisión dentro del rango visible de acuerdo a lo esperado y basado en futuras aplicaciones.

Es importante hacer notar el orden de las líneas graficadas debido a que se han desplegado descendientemente desde la concentración molar 1:1. Esto, con la intención de observar su comportamiento en cada paso de las variaciones de concentración.

También se observa una pequeña protuberancia alrededor de los 300 nm donde comienza a aumentar la concentración del LiNO_3 . Sin embargo, este pico no es significativo ya que se encuentra fuera de la zona visible de espectro (zona UV); aunque podría presentar absorción si el cristal fuera excitado, por ejemplo, con 600 nm (color rojo) intentando obtener un segundo armónico de 300 nm (color violeta).

Sin embargo, como será discutido a continuación, se observó una mejor eficiencia en la GSA a bajas concentraciones de LiNO_3 manteniendo una buena transmisibilidad a partir de los 250 nm.

Al igual que en el análisis de espectroscopía de infra-rojo, la Figura 12 muestra un comparativo entre el Nitrato de Litio y la Glicina puros, el compuesto en composición 1:1 y su respectiva simulación. Como puede ser observado, los resultados obtenidos son igualmente confiables.

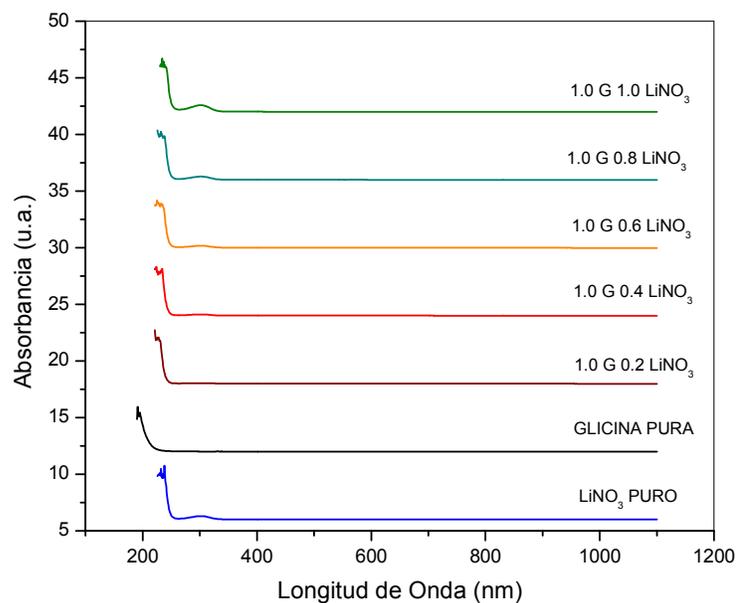


Figura 10. Espectro de absorción UV-vis (Glicina Predominante)

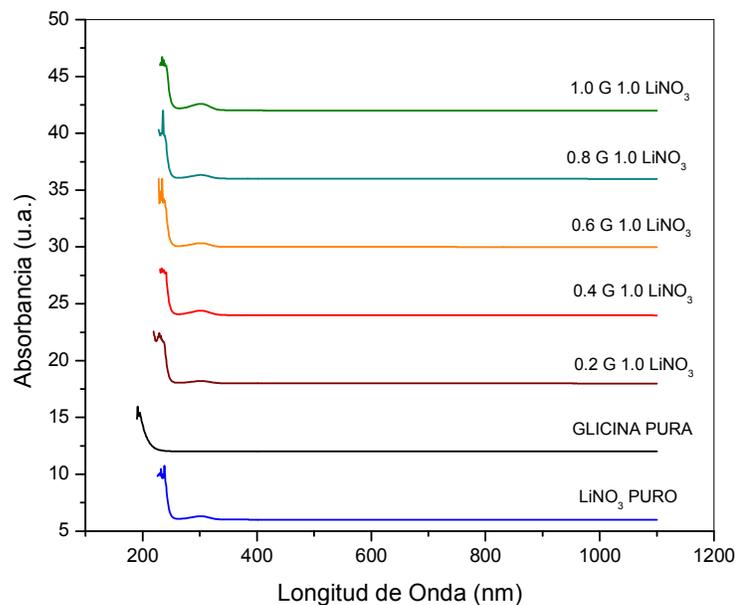


Figura 111. Espectro de absorción UV-vis (LiNO_3 Predominante)

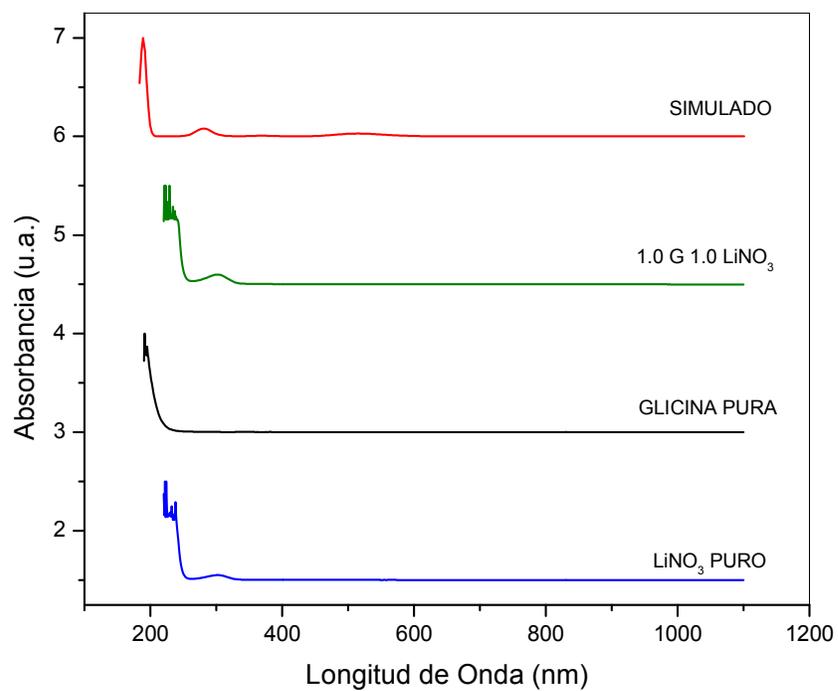


Figura 12. Espectro de absorción UV-vis (Resumen)

8.1.4 Difracción de Rayos X

El análisis de XRD se realizó para analizar su estructura cristalina y grupo espacial con sus respectivas distancias y ángulos reticulares. Los resultados se muestran en las Figuras 13 y 14 debido a que al igual que en el análisis de IR y UV, éstos también fueron divididos en 2 grupos (Glicina y LiNO_3).

Para obtener el espectro de XRD se utilizó un difractómetro X-PERT Phillips con una longitud de onda de 1.540598 Å, con pasos de 0.05° y un escaneo de 2θ entre 10° y 60° .

En el mismo gráfico aparecen los picos principales de la α -Glicina (información obtenida de la base de datos) representando un cristal monoclinico con parámetros reticulares ($a=5.4621$ Å, $b=11.966$ Å, $c=5.1077$ Å) y un grupo espacial P21/n. Esta estructura cristalina y el grupo espacial se encuentran en el Dinitrato de L-Arguinina¹⁶ y en el P-Nitrofenolato de Lithium¹⁹.

De la misma manera, se reporta lo referente al LiNO_3 , observando una fase hidratada con un sistema Ortorrómbico y parámetros reticulares ($a=6.803$ Å, $b=12.718$ Å, $c=6.002$ Å) y con un grupo espacial Cmcn.

Se realizó una simulación por computadora para identificar la estructura cristalina del cristal obtenido. Para esto, se tomaron las posiciones atómicas de un artículo reportado con anterioridad para la GLiN¹⁴ en una concentración molar de 1:1.

Se observó entonces una similitud muy grande con un sistema cristalino Triclínico con un grupo espacial P $\bar{1}$ y dimensiones de celda $a = 5.590$ Å, $b = 5.898$ Å and $c = 8.658$ Å con los ángulos $\alpha = 92.13^\circ$, $\beta = 92.79^\circ$ y $\gamma = 97.09^\circ$ obteniendo un volumen total de 282.67 Å³.

La Figura 15 muestra la situación comparativa entre los datos experimentales y simulados. Es clara entonces una gran similitud entre picos tanto en posiciones como en intensidad, otorgando así la suficiente confianza de que ha sido crecido un cristal de GLiN.

La Tabla 6 muestra los planos indexados en el espectro de XRD de Glicina y Nitrato de Litio hidratado.

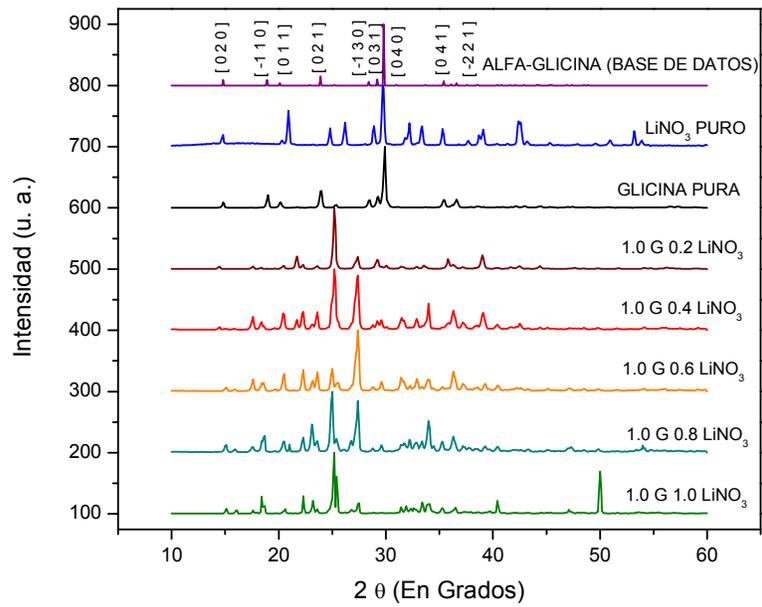


Figura 13. Difractograma de XRD (Glicina Predominante)

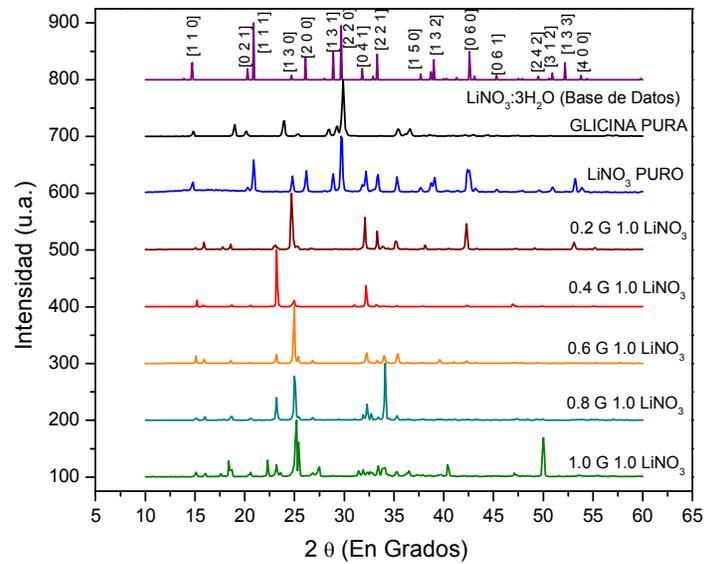


Figura 14. Difractograma de XRD (LiNO₃ Predominante)

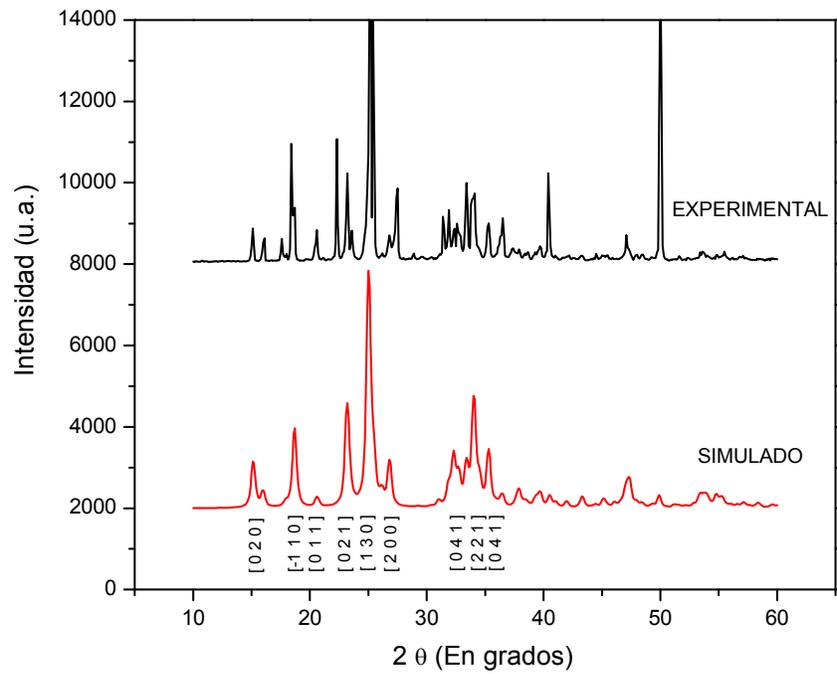


Figura 15. Difractograma de XRD de GLiN en proporción molar 1:1 Experimental y simulado

Tabla 6. Planos indexados en el espectro de XRD de Glicina y Nitrato de Litio hidratado

2 Φ	Alfa-Glycine (h k l)	LiNO₃:3H₂O (h k l)
13.913		0 2 0
14.752		1 1 0
14.802	0 2 0	
18.988	-1 1 0	
20.119	0 1 1	
20.352		0 2 1
20.935		1 1 1
23.908	0 2 1	
24.724		1 3 0
26.181		2 0 0
28.457	-1 3 0	
28.909		1 3 1
29.228	0 3 1	
29.777		2 2 0
29.858	0 4 0	
31.843		0 4 1
33.369		2 2 1
35.423	0 4 1	
36.604	-2 2 1	
39.081		1 3 2
42.612		0 6 0
52.294		1 3 3
Sistema Cristalilno	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo Espacial	P21/n (14)	Cmcm (63)
a (Å)	5.462	6.803
b (Å)	11.966	12.718
c (Å)	5.108	6.002
Alfa (°)	90.00	90.00
Beta (°)	111.72	90.00
Gama (°)	90.00	90.00
Z	4	4

8.1.5 Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial

Los análisis de TGA/DTA se realizaron con un TA Instruments STD 2960 simultaneous DTA-TGA. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta más de 1000° C a razón de 10°/min en una atmósfera de Nitrógeno, donde se buscó obtener la temperatura de degradación del material.

Los resultados de las muestras con concentración molar predominantemente Glicina se muestran en las Figuras 16 y 17 para TGA y DTA respectivamente.

Las Figuras 18 y 19 muestran los resultados de las concentraciones donde el LiNO_3 es predominante para TGA y DTA respectivamente.

Todas las muestras presentan un comportamiento similar con una buena estabilidad por debajo de 250° C.

En ambos casos se observa una transición endotérmica alrededor de 250° C. Este comportamiento se ve incrementado de manera directamente proporcional con la concentración de LiNO_3 . También, puede ser observado que en grandes cantidades de Glicina se observa otra transición endotérmica cerca de los 450° C mientras que a mayores concentraciones de LiNO_3 las transiciones son exotérmicas alrededor de 600° C.

Dentro de este rango de temperaturas, las aplicaciones para este cristal no-lineal son prometedoras ya que por supuesto, serían utilizados bajo excitaciones láser.

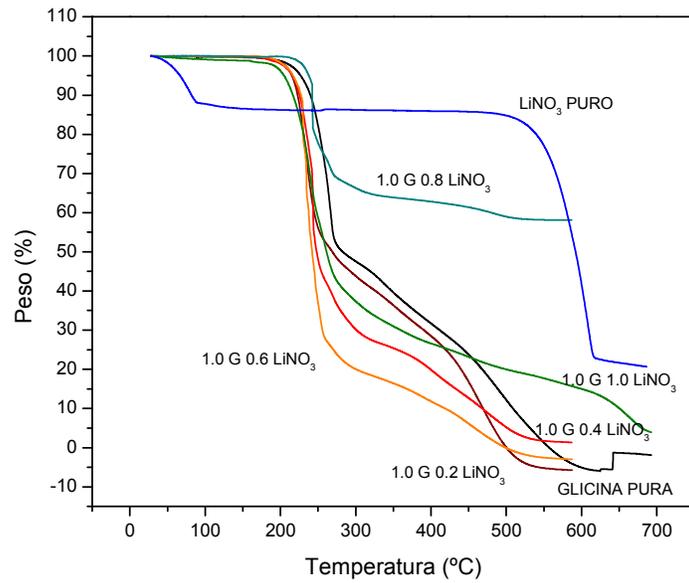


Figura 16. Análisis de TGA (Glicina Predominante)

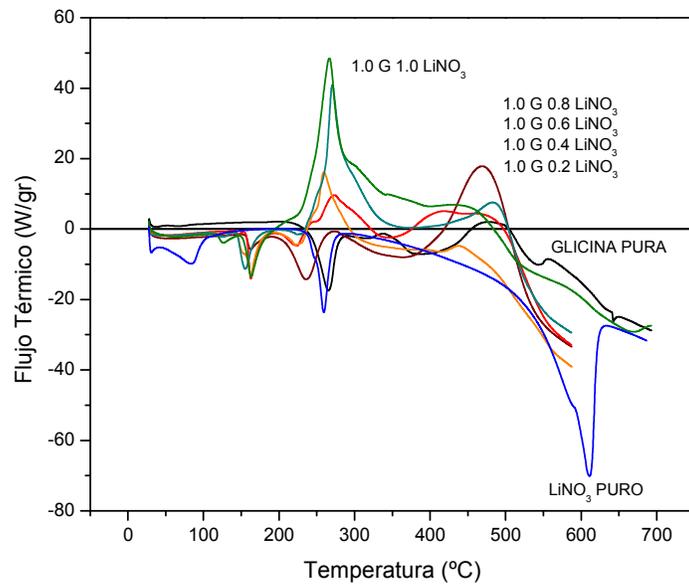


Figura 17. Análisis de DTA (Glicina Predominante)

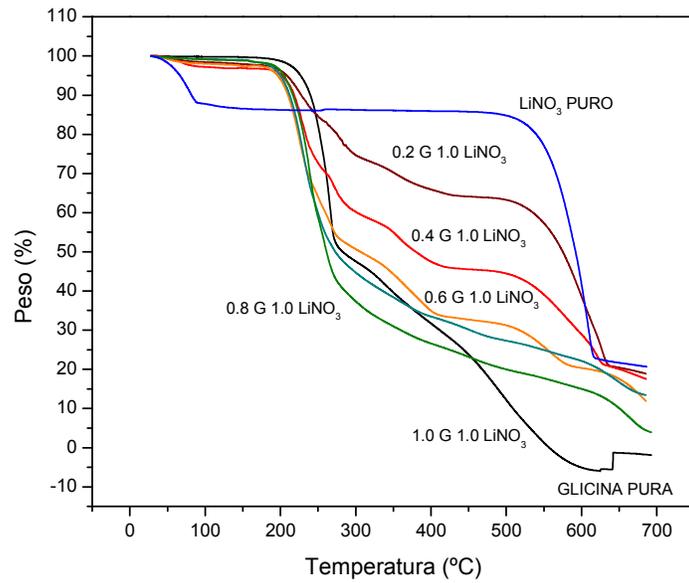


Figura 18. Análisis de TGA (LiNO₃ Predominante)

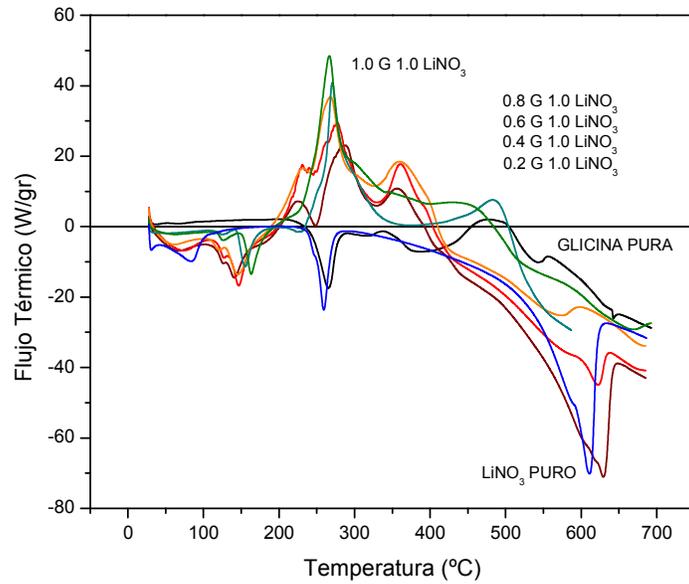


Figura 19. Análisis de DTA (LiNO₃ Predominante)

8.1.6 Generación del Segundo Armónico

Para obtener la GSA, los cristales fueron tratados de acuerdo a la técnica de Kurtz-Perry² (Figura 20) molidos en partículas de aproximadamente 70 μm y densamente empaquetadas entre dos porta-objetos de laboratorio^{17,18}.

Una vez que las muestras son colocadas entre los vidrios, se aplicó un láser de 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.

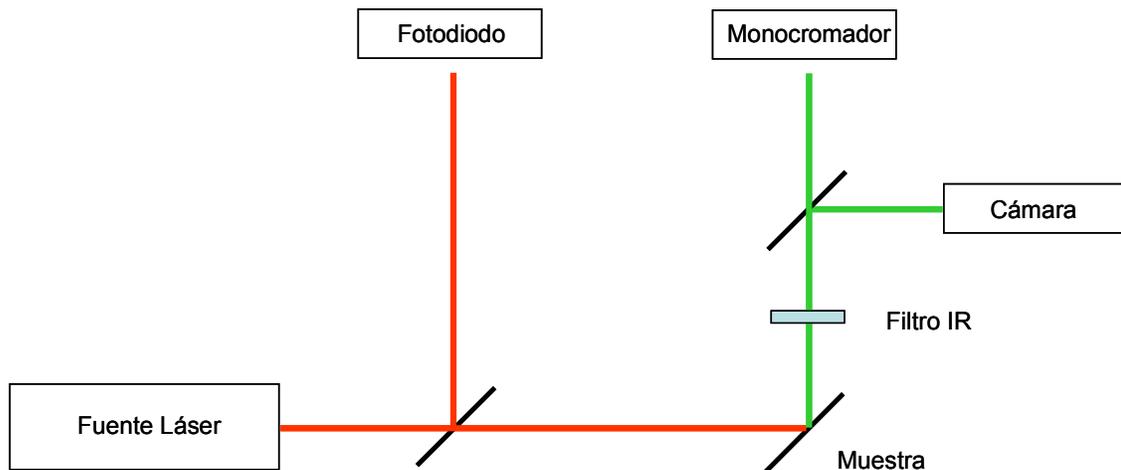


Figura 20. Método Kurtz-Perry

La Figura 21 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.

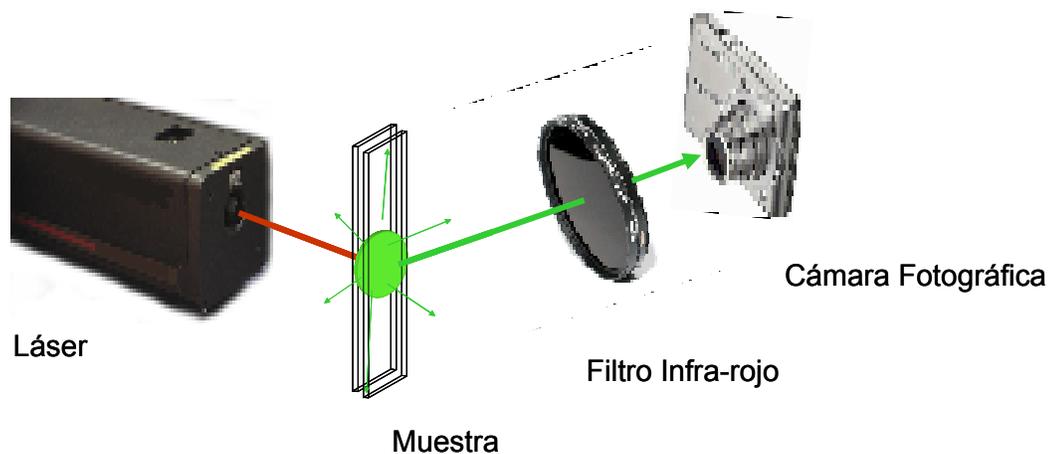


Figura 21. Diagrama del método de GSA

La luz verde emitida fue fotografiada para conservar evidencia del fenómeno de la generación de una doble frecuencia.

Los respectivos resultados se muestran en la Figura 22 de sólo 4 de las 9 muestras ya que el resto de ellas no logró cristalizar apropiadamente.

Una vez contando con las fotografías, éstas fueron mostradas bajo condiciones normales en un monitor de computadora para proceder a su caracterización de colorimetría bajo el estándar CIE-1931 utilizando un espectroradiómetro Photo-Research PR-705.

Las mediciones fueron tomadas en diferentes puntos analizando el promedio de todas ellas. Los resultados obtenidos de colorimetría en términos de coordenadas x , y fueron los siguientes: $x = 0.2558$ y $y = 0.5617$.

Con este dato se obtiene la longitud de onda dominante trazando una línea recta desde el centro del gráfico (color blanco con coordenadas $x = 0.3333$ y $y = 0.3333$), pasando a través del punto de medición obtenido previamente y extendiéndose después hasta cruzar la curva de saturación del gráfico.

Puede ser observado que dicha línea corta la curva de saturación en un valor de 533 nm, lo cual es muy cercano al valor esperado de 532 nm de longitud de onda.

Este error de 1 nm de diferencia entre el dato obtenido y el esperado, es posible puesto que se trata de un procedimiento de medición meramente cualitativo y no es tan importante debido al propósito principal que es el hecho de detectar y demostrar la GSA en sí mismo y no tanto la perfección en la caracterización, colorimétricamente hablando, de la señal obtenida.

Sin embargo, es importante considerar que este procedimiento es rápido y fácil de aplicar con la intención de obtener información confiable aunque no enteramente exacta.

Por otra parte, aprovechando el arrojado de resultados del mismo equipo de medición, se obtiene el dato de luminancia con la intención de determinar la eficiencia de las muestras. La luminancia es la intensidad por unidad de área (cd/m^2). Por lo tanto, depende de la radiación emitida a través de la zona de medición. Y que en este caso particular, la radiación proviene de la fuente de iluminación del monitor de la computadora donde la imagen ha sido colocada.

Debido a esta situación, el dato de luminancia obtenido es usado sólo como un valor relativo entre las diferentes muestras evaluadas. Sin embargo, es suficiente con la intención de detectar la muestra que presente la mejor emisión del GSA.

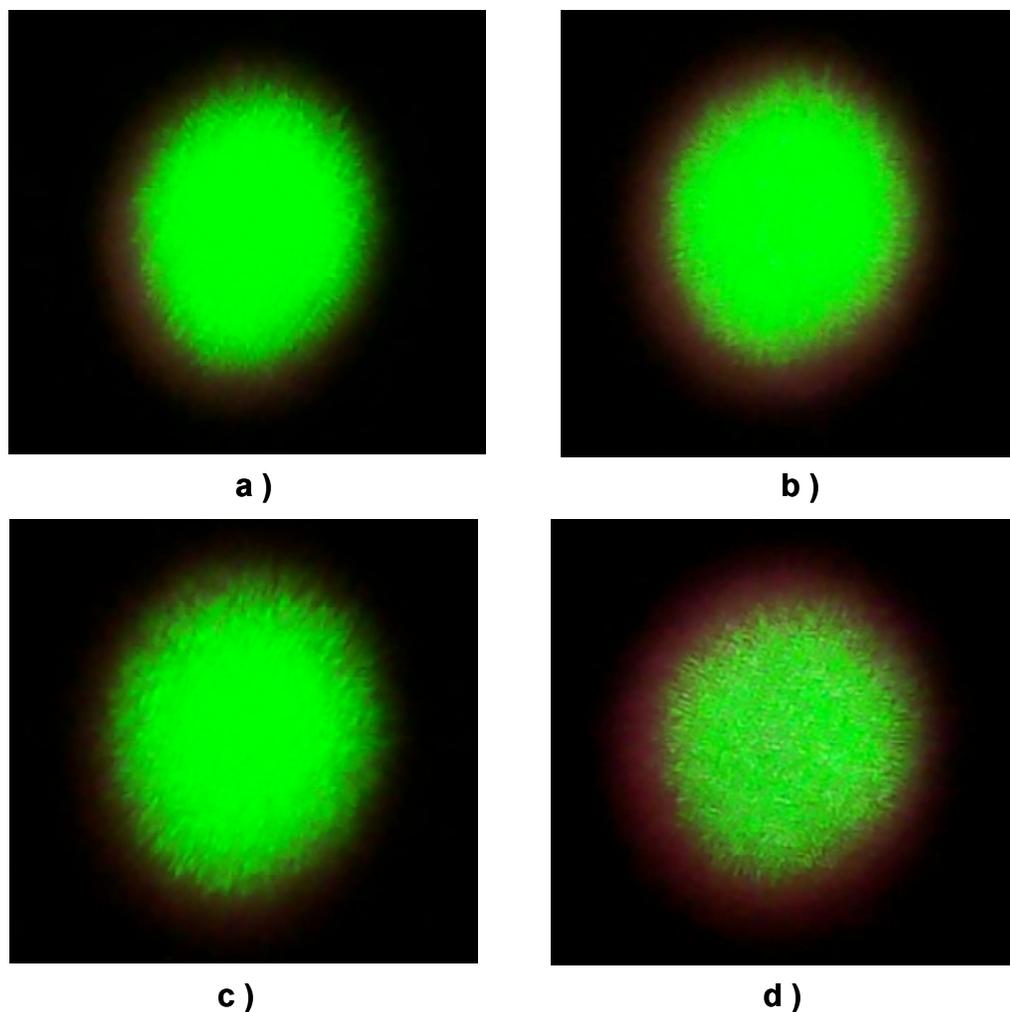


Figura 22. *Imágenes de la GSA de GLiN*

a) 1.0 G - 0.2 LiNO₃, b) 1.0 G - 0.4 LiNO₃, c) 1.0 G - 0.6 LiNO₃, d) 1.0 G - 0.8 LiNO₃

La Figura 23 muestra la GSA de la muestra de GLiN 1:1 y el resultado obtenido de la muestra de Glicina pura. Como puede ser apreciado en la imagen, la muestra con el nitrato añadido tiene un buen desempeño en la GSA mientras que la Glicina sola no presenta dicha emisión.

Al igual que la observación visual del crecimiento de los cristales, existe la tendencia a tener un mejor comportamiento en la GSA la muestra con mayor concentración de Glicina.

La Figura 24 muestra el gráfico de donde se obtuvo dicha longitud de onda dominante de acuerdo al presente procedimiento.

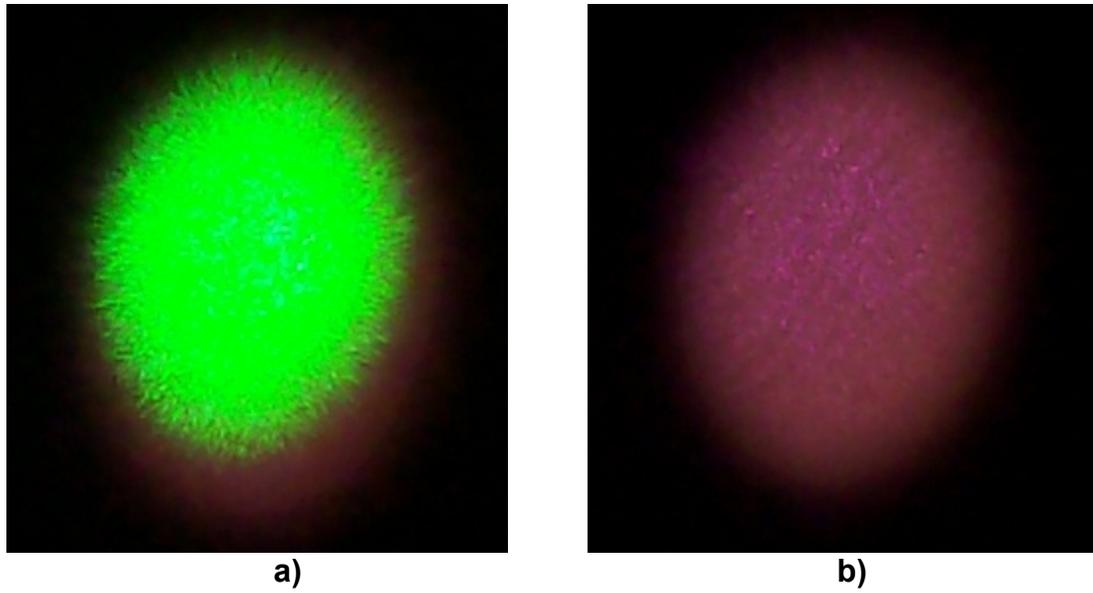


Figura 23. Imágenes de la GSA a) GLiN 1:1 b) Glicina pura

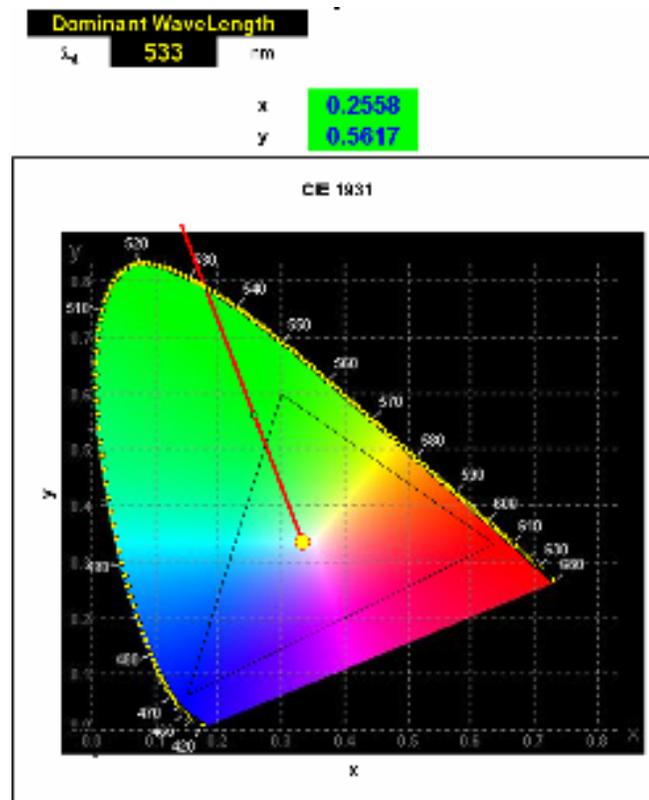


Figura 24. Longitud de onda dominante

8.2 Glicina Nitrato de Erbio

8.2.1 Microscopía Óptica

Al igual que en el experimento inicial, se realizaron una serie de etapas de caracterización. Y por supuesto, esto parte de la observación visual, para lo que se utilizó el mismo equipo antes mencionado y una imagen del cristal obtenido se muestra en la Figura 25.

Las dimensiones y forma son igualmente similares a las reportadas por otros autores^{2,3,4,5,17}.



Figura 25. *Cristales de Glicina con Nitrato de Erbio*

8.2.2 Espectroscopía de Infra-Rojo

Al igual que en el experimento con Nitrato de Litio, la molécula fue modelada por computadora, observando su imagen simulada en la Figura 26.

Y en lo referente a espectroscopía de infra-rojo, se observan básicamente las mismas zonas de vibración obtenidas en la muestra que contiene Nitrato de Litio donde puede ser detectada la presencia del grupo ácido-carboxílico alrededor de 3000 cm^{-1} , la presencia de la glicina con los grupos funcionales (NH_3^+ , CH_2 y COO^-) y los grupos NH_3 y CH_2 ubicados en 3078 y 3016 cm^{-1} respectivamente. Igualmente, aparecen también otras bandas de frecuencia baja típicas para los enlaces de Hidrógeno $\text{N}\cdots\text{O}$ alrededor de 2000 cm^{-1} , además de los grupos funcionales COO^- , CN y NO_3 ubicados entre 500 y 1500 cm^{-1} .

La Figura 27 muestra el resumen de las 3 composiciones obtenidas comparativamente con los datos simulados. La presencia de los principales picos indica que se cuenta con el cristal deseado.

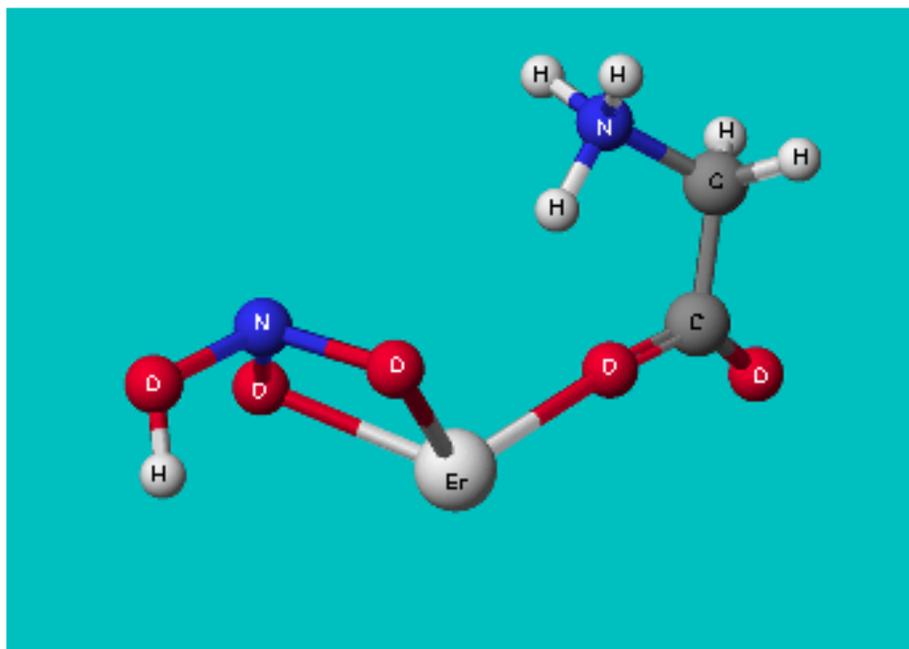


Figura 26. Molécula de Glicina Nitrato de Erblio Simulada

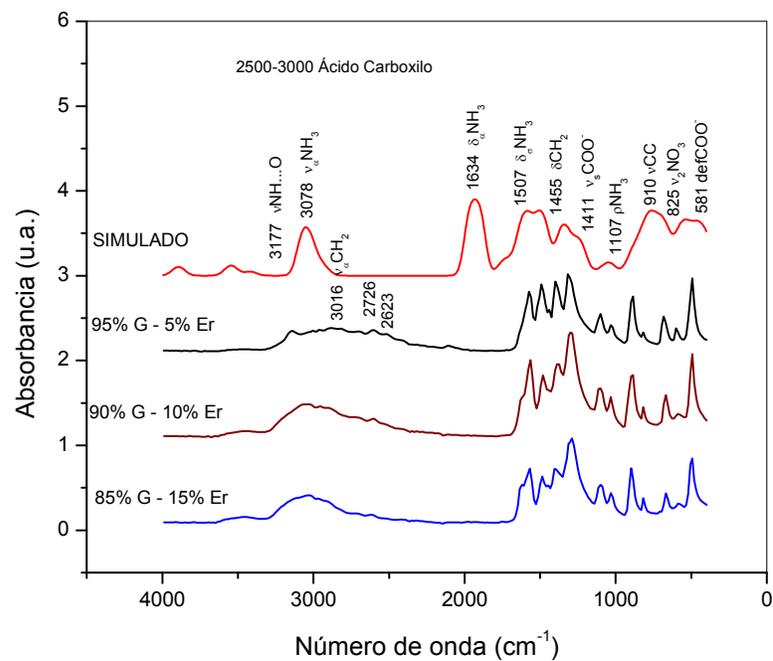


Figura 27. Espectro de absorción FTIR (Glicina Nitrato de Erblio)

8.2.3 Espectroscopía de UV-vis

La Figura 28 muestra el espectro de absorción de UV-visible para las 3 muestras de Glicina Nitrato de Erblio preparadas. Y de manera comparativa, se muestra en la misma figura la curva representativa de la simulación realizada a la molécula obtenida.

Aunque la curva simulada muestra un pequeño corrimiento hacia el extremo UV del espectro, es interesante observar una pequeña protuberancia alrededor de los 300 nm en concordancia con los datos experimentales.

Así que, al igual que en los casos anteriores, el cristal es perfectamente transparente dentro de la zona visible del espectro electromagnético.

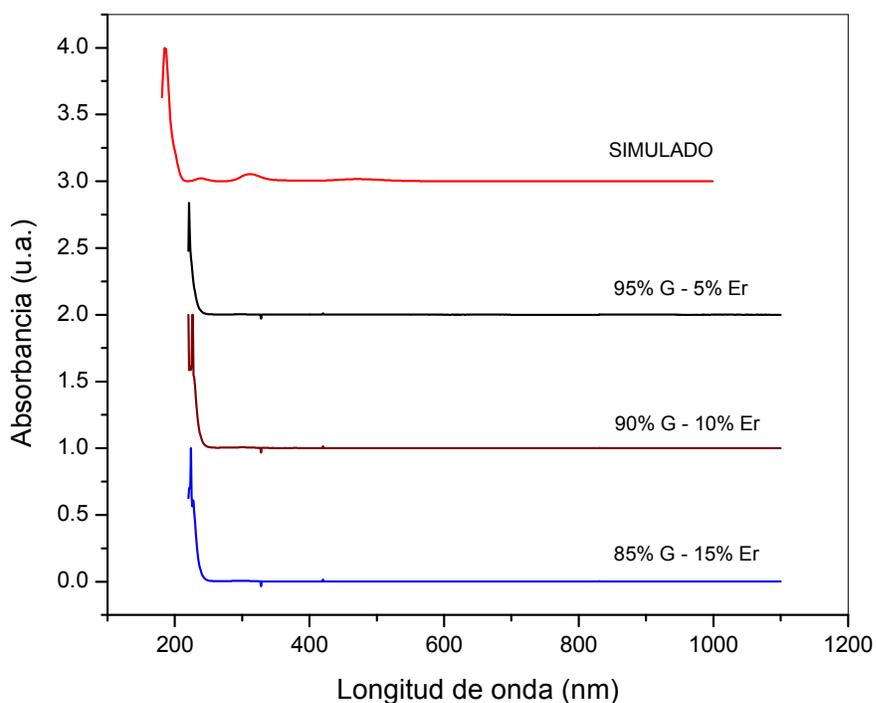


Figura 28. Espectro de absorción UV-vis (Glicina Nitrato de Erblio)

8.2.4 Difracción de Rayos X

La Figura 29 muestra un resumen de la información obtenida para poder discutir los resultados de este trabajo.

Se muestran en primera instancia los espectros de difracción de rayos X de la Glicina y del Nitrato de Erblio puros como datos obtenidos en el laboratorio y comparativamente, se muestra la fase alfa de la Glicina obtenida de la base de datos.

Adicionalmente, se muestra en la misma figura el espectro de XRD del cristal de Glicina con Nitrato de Erblio mas 3 simulaciones realizadas a 3 diferentes opciones de estructura cristalina. Esto es, al no contar con un análisis de difracción de monocristal, es necesario estimar la situación más aproximada al caso deseado. Para ello, se utilizó el mismo programa Scigress con los datos reticulares obtenidos de las simulaciones anteriores, en donde el átomo de Litio fue sustituido por Erblio y ajustando su nueva geometría con el mismo programa.

Los nuevos parámetros reticulares obtenidos fueron exportados al programa Carine para realizar la simulación de los espectros de difracción de rayos X.

Para esto, partiendo del concepto de que el cristal en cuestión también presenta una buena GSA se deduce que éste es del tipo no-centrosimétrico. Siendo así, fueron escogidos los mejores 3 grupos espaciales de los 74 posibles entre los 3 sistemas cristalinos que presentan dicha estructura no-centrosimétrica (Triclínico, monoclínico y ortorrómbico).

En la misma Figura 29 se muestran estas 3 simulaciones, (Triclínico del grupo espacial 2, monoclínico del grupo espacial 6 y ortorrómbico del grupo espacial 16).

Antes que nada, debe ser observada la presencia de picos de difracción importantes en el cristal de Glicina Nitrato de Erblio que son comunes tanto a la Glicina como al Nitrato de Erblio Puros. Esto en los ángulos 15, 18, 22, 25, 26, 28, 29, 35 y 36 principalmente y cuyos valores indexados se muestran en la Tabla 7.

De igual manera, los espectros simulados presentan casi los mismos picos mencionados como puede ser observado.

Es interesante observar que a pesar de que se observaron los espectros de los 74 grupos espaciales posibles, sólo unos cuantos de ellos son aceptablemente coincidentes.

Esta situación permite inferir una alta posibilidad de que en el cristal obtenido se tenga una mezcla de varias fases, considerando que los 3 sistemas cristalinos son no-centrosimétricos y por ello son capaces de presentar el fenómeno de la GSA.

Además, existen otros factores que determinan las características cristalográficas como lo son las diferentes fuerzas presentes entre los enlaces atómicos. Así que la suma de todas ellas buscando la estabilización de la molécula, puede terminar igualmente, en diferentes fases cristalográficas.

Esta posibilidad de la presencia de una fase compuesta motiva hacia un estudio futuro de este cristal en particular, ofreciendo el interés de llevar a cabo su caracterización como monocristal y determinar cualitativamente cual o cuales estructuras cristalinas y grupos espaciales están presentes en el compuesto de Glicina con Nitrato de Erblio.

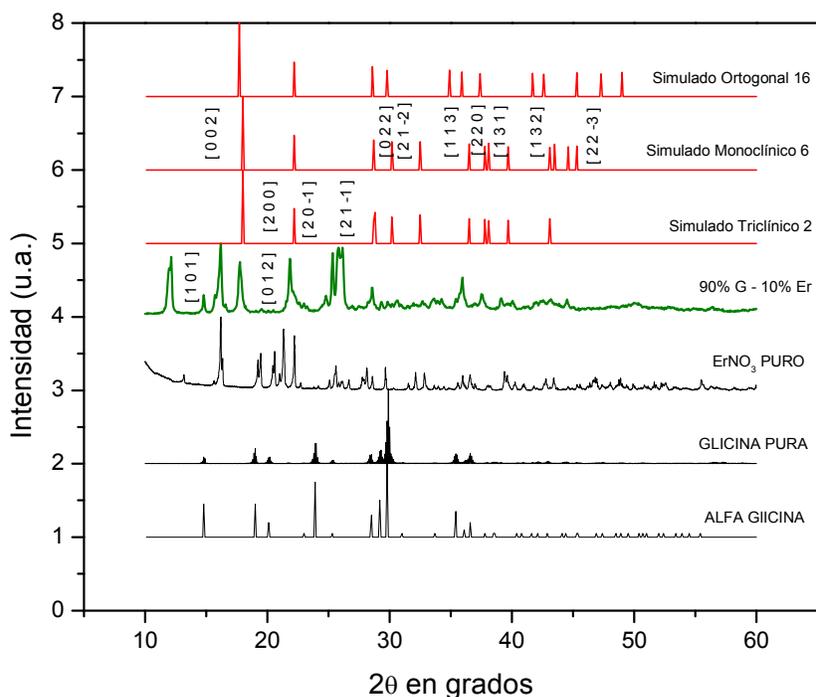


Figura 29. Difractograma de XRD (Glicina Nitrato de Erblio)

Tabla 7. Planos indexados en el espectro de XRD de Glicina Nitrato de Erblio

2 Φ	h k l			
	GErN	Simulado Triclínico	Simulado Monoclínico	Simulado Ortogonal
15.898	1 0 1			
18.239	0 0 2	0 0 2	0 0 2	0 0 2
21.765	0 1 2			
24.993	2 0 0			
26.111	2 0 -1			
28.776	2 1 -1	2 1 -1	2 1 -1	2 1 -1
30.273	0 2 2	0 2 2	0 2 2	0 2 2
32.533	2 1 -2	2 1 -2	2 1 -2	2 1 -2
33.627	1 1 3			
35.023	2 2 0			2 2 0
36.619		2 2 1	2 2 1	2 2 1
38.034			2 1 -3	2 1 -3
39.838	1 3 1	1 3 1	1 3 1	
43.341	1 3 2	1 3 2	1 3 2	
44.029	2 2 -3		2 2 -3	
45.045			3 1 2	3 1 2
47.649				3 1 -3
Referencia: 00-035-0967 Erbium Formate Hydrate				
Sistema Monoclínico				
Grupo Espacial P2 (3)				
a (Å) 7.13				
b (Å) 7.43				
c (Å) 9.74				
Alfa (°) 90.00				
Beta (°) 93.57				
Gama (°) 90.00				
Z 2				

8.2.5 Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial

Las Figuras 30 y 31 muestran el comportamiento de la muestra de GErN ante los análisis de TGA y DTA.

Se puede observar una reacción endotérmica por encima de los 200° C con una pérdida de masa de aproximadamente el 10% entre 200° y 500° donde, antes de estabilizarse, presenta reacciones exotérmicas alrededor de los 400, 300 y 500° manteniéndose relativamente estable hasta la temperatura límite del análisis de 700°.

Las 3 muestras presentan un comportamiento similar aunque en el gráfico de TGA es claro un incremento gradual dependiendo de la variación en los porcentajes de sus componentes.

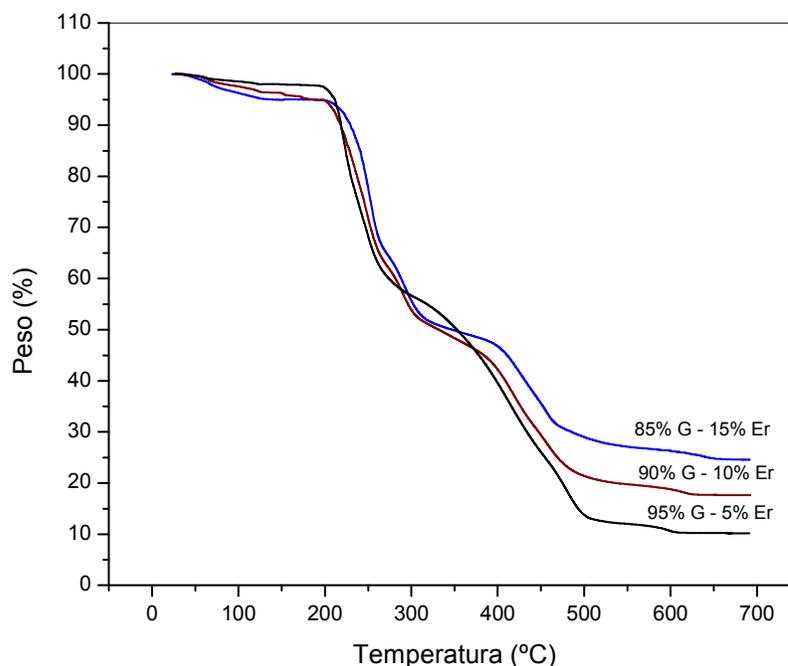


Figura 30. Análisis de TGA (Glicina Nitrato de Erbio)

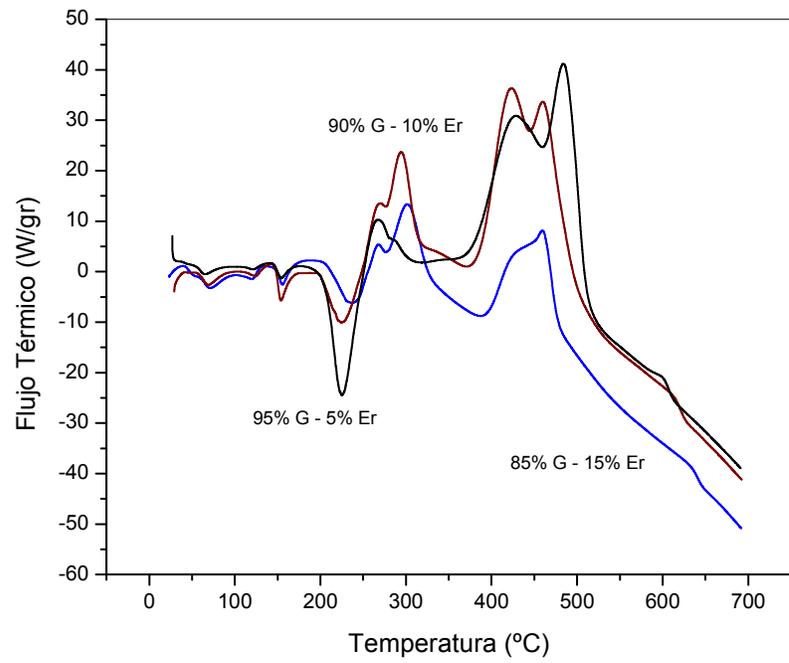


Figura 31. *Análisis de DTA (Glicina Nitrato de Erbío)*

8.2.6 Generación del Segundo Armónico

La Figura 32 muestra la imagen obtenida al presentarse el efecto de la GSA en la muestra de GErN cuando esta fue analizada bajo el mismo esquema de las anteriores muestras de GLiN.

Aunque esta muestra no fue analizada con la técnica de colorimetría, se muestra en la Figura 33 el espectro de emisión en la GSA comparativamente con la muestra de GLiN.

Aunque las intensidades son similares en ambas muestras, se puede observar que la emisión en verde de la muestra de GLiN es más puro (alrededor de los 532 nm esperados). Y esto se puede atribuir a la presencia de una fase más pura en el cristal sintetizado ya que, de acuerdo a la simulación de XRD, la muestra de GErN presenta diferentes fases en su composición y por tanto, es probable que la GSA se vea afectada por este motivo.

Sin embargo la presencia de la GSA es clara en ambos cristales de Glicina-Nitrato de Litio y de Glicina-Nitrato de Erblio de acuerdo al objetivo inicial del presente trabajo.

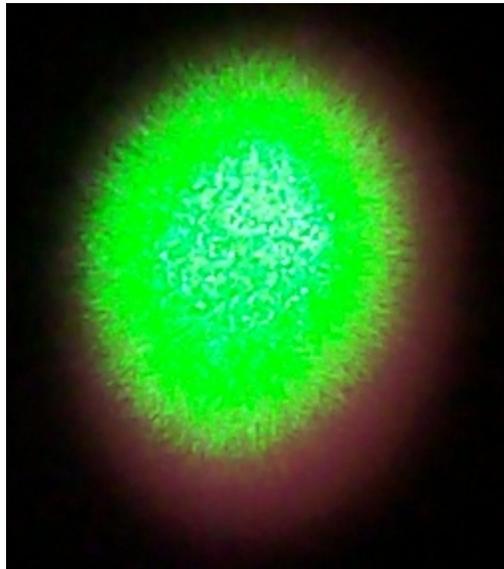


Figura 32. *Imagen de la GSA de GErN*

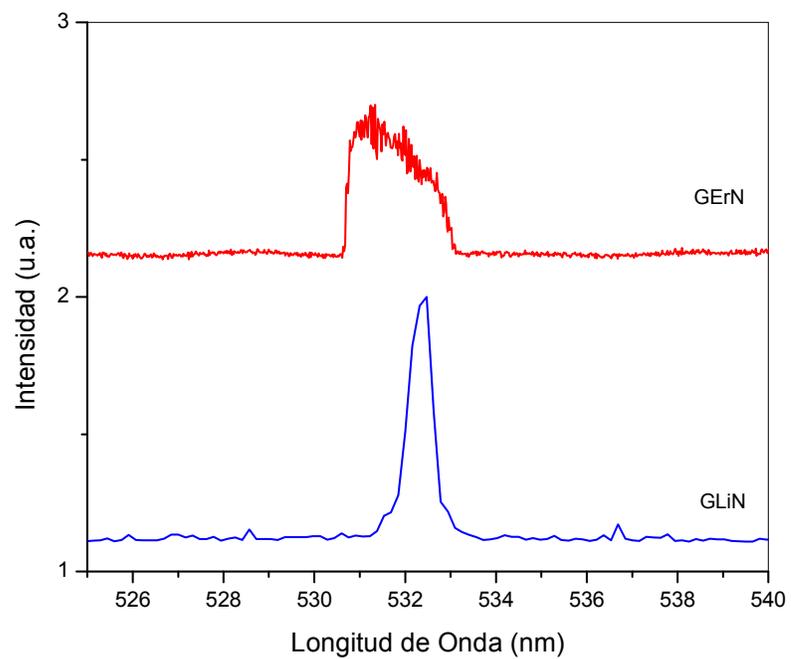


Figura 33. *Emisión del segundo armónico de GLiN y GErN*

9 Conclusiones

Dentro de la revisión bibliográfica se encontró que han sido reportados los cristales de GLiN pero no sus propiedades ópticas y el GErN no ha sido reportado ni como cristal ni sus propiedades ópticas

El primer logro es que fue posible añadir sales de Nitrato de Litio y Nitrato de Erblio a la Glicina mediante la técnica de evaporación lenta.

Se observó que la estabilidad de los cristales tiene un cierto límite en su concentración máxima de sales en la Glicina. Por lo que, en el caso de los cristales de GLiN, sólo pudieron ser analizados en la GSA los que contenían hasta 0.8 de concentración molar.

Los datos de absorción de IR y UV-vis pudieron ser simulados por computadora para una mejor confiabilidad de los datos experimentales.

Ambos cristales muestran una clara transparencia en el rango visible del espectro electromagnético, elemento esencial en la búsqueda de materiales ópticos.

El espectro de XRD es igualmente confiable al poder simular su estructura cristalina realizando algunas estimaciones y comparando sus resultados con los datos obtenidos experimentalmente.

En el caso de los cristales de GErN, su simulación se realizó en base a 3 sistemas cristalinos diferentes observando grandes similitudes entre sí y concluyendo que se cuenta con la presencia de formación de diferentes fases simultaneas durante el proceso de crecimiento de los cristales.

La demostración de la GSA es totalmente favorable al observar imágenes y datos dentro de los valores de emisión esperados.

El análisis de colorimetría realizado ofrece un procedimiento alternativo para identificar la longitud de onda dominante y en determinado caso, puede ser aplicado como instrumento para evaluar valores relativos de intensidad entre muestras y con ello contar con un elemento rápido y confiable en la toma de decisiones al tratar de determinar el comportamiento en un juego de muestras en cuanto a su eficiencia en la GSA.

Los cristales orgánicos presentan el inconveniente de que su resistencia mecánica es baja en comparación con los inorgánicos y son más sensibles a la temperatura lo cual dificulta su pulido en la búsqueda de sus aplicaciones. Sin embargo, los cristales mostrados en la presente investigación muestran una importante resistencia térmica y no han sufrido degradación a través de un lapso considerable de tiempo.

Los resultados de la presente investigación ofrecen 2 nuevos cristales con propiedades ópticas no-lineales con alto potencial de aplicación.

10 Referencias

1. Sech, Zajac, 1998. Óptica No-Lineal. Optica. *Óptica*. Addison Wesley Longman de México. México, DF. México, p. 533-538.
2. M. Narayan Bhat and S. M. Dharmaprakash. 2002. Growth of Nonlinear Optical γ -Glycine Crystals. *Journal of Crystal Growth*. 236:376-380.
3. K. Ambujam, K. Rajarajan, S. Selvakumar, I. Vetha Potheher, Ginson P. Joseph and P. Sagayaraj. 2006. Growth and Characterization of a Novel NLO Crystal Bis-Glycine Hydrogen Chloride (BGHC). *Journal of Crystal Growth*. 286:440-444.
4. M. Narayan Bhat and S. M. Dharmaprakash. 2002. New Nonlinear Optical Material: Glycine Sodium Nitrate. *Journal of Crystal Growth*. 235:511-516.
5. T. Kamiyama, A. Miyamoto, J. Kawamura, Y. Nakamura and Y. Kiyonagi. 1999. Dynamic Properties of Concentrated LiNO_3 -Glycerol Solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 60:1549-1552.
6. M. Narayan Bhat and S. M. Dharmaprakash. 2002. Effect of Solvents on the Growth Morphology and Physical Characteristics of Nonlinear Optical γ -Glycine Crystals. *Journal of Crystal Growth*. 242:245-252.
7. K. Selvaraju, R. Valluvan, S. Kumararaman. 2006. New Nonlinear Optical Material: Glycine Hydrofluoride. *Materials Letteres*. 60: 2848-2850.
8. K. S. Kuniyama. 2004. Synthesis, crystal growth and characterization of novel NLO material: 4-Hydroxy benzaldehyde-N-methyl-4-stilbazolium tosylate. *Journal of Crystal Growth*. 265:260-265.
9. B. M. Boaz, A. L. Rajesh, S. X. Jesu, S. J. Das. 2004. Growth and Characterization of a New Nonlinear Optical Semiorganic Lithium Paranitrophenolate Trihydrate ($\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OLi}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) Single Crystal. *Journal of Crystal Growth*. 262:531-535.
10. Z. Hu, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki. 2005. Design and growth of new NLO crystals for UV light generation. *Journal of Crystal Growth*. 275:232-239.
11. S. A. Markarian, L.S. Gabrielian, A.L. Zatikyan, S. Bonora and A. Trincherio. 2005. FT-IR and Raman Study of Lithium Salts Solutions in Diethylsulfoxide. *Vibrational Spectroscopy*. 39:220-228.

12. Ra. Shanmugavadivu, G. Ravi, A. Nixon. 2006. Crystal growth, thermal and optical studies of nonlinear optical material: Glycine potassium sulphate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 67:1858-1861.
13. J. Madhavan, S. Aruna, K. Prabha, J. Packium Julius, Ginson P. Joseph, S. Selvakumar and P. Sagayaraj. 2006. Growth And Characterization Of A Novel NLO Crystal L-Histidine Hydrofluoride Dihydrate (LHHF). *Journal of Crystal Growth*. 293:409-414.
14. J. Baran, M. Drozd, A. Pietraszko, M. Trzebiatowska and H. Ratajczak. 2003. Cristal Structure and Vibrational Studies of Glycine-LiNO₃ and Glycine-NaNO₃ Crystals. *Polish J. Chem.* 77:1561-1577.
15. C.T. Chen, L. Bai, Z.Z. Wang and R.K. Li. 2006. Development of new NLO crystals for UV and IR applications. *Journal of Crystal Growth*. 292:169-178.
16. C. Thomas, J. Thomas, J. Packiam, J. Madhavan, S. Selvakumar, P. Sagayaraj. 2005. Growth and Characterization of L-Argininum Dinitrate. *Journal of Crystal Growth*. 277:303-307.
17. B. Narayana, A. Jayarama, M. R. Sureshkumar, S. M. Dharmaprakash. 2005. Hydrogen Bonded Nonlinear Optical γ -Glycine: Crystal Growth and Characterization. *Journal of Crystal Growth*. 280:581-586.
18. K. Selvaraju, R. Valluvan, S. Kumararaman. 2006. New Nonlinear Optical Material: Glycine Hydrofluoride. *Materials Letters*. 60:2848-2850.
19. B. M. Boaz, S. J. Das. 2005. Studies On The Grow And Characterization Of NLO Active Sodium Substituted Lithium p-Nitophenolate Single Crystal. *Journal of Crystal Growth*. 279:383-389.
20. S. Martin, S. Natarajan. 2007. Growth and characterization of new organic NLO material: Glycine Nitrate. *Optics Communications*. 278:434-438.
21. J. Baran, H. Ratajczak. 2007. Polarized vibrational studies of the α -glycine single crystal Part I. Polarized Raman spectra - the problem of effective local Raman tensors for the Glycine zwitterions. *Vibrational Spectroscopy*. 43:125-139.
22. H. Wang, Y. Hankg, L. Zhang, J. Xu, M. He, S. Zhu, Y. Zhu, S. Zhou. 2004. Growth and Charaterization of Mg-doped near stoichiometric LiNbO₃ crystal. *Journal of Crystal Growth*. 262:313-316.
23. S. Meenakshisundaram, S. Parthiban, N. Sarathi, R. Kalavathy. 2006. Effect of organic dopants on ZTS single crystals. *Journal of Crystals Growth*. 293:376-381.

24. J. Madhavan, S. Aruna, K. Parva, J. Julios, P. Joseph, S. Selvakumar, P. Sagayari. 2006. Growth and characterization of a novel NLO crystal l-histidine hydrofluoride dehydrate (LHHF). *Journal of Crystal Growth*. 293:409-414.
25. L. Li y N. Rodriguez-Hornedo. 1992. Growth kinetics and mechanism of Glycine crystals". *Journal of Crystals Growth*. 121:33-38.
26. Xin Yuan, Dezhong Shen, Xiaoqing Wang and Guangqiu Shen. 2006. Studies on new NLO crystals in CdO–ZnO–B₂O₃ system. *Journal of Crystal Growth*. 292:458-463.
27. A. Joseph Arul Pragasam, S. Selvakumar, K. Thamizharasan, D. Prem Anand and P. Sagayaraj, 2005. Growth and optical characterization of Cu- and Mg- substituted l-arginine di phosphate single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 280:271-278.
28. Zhang-Gui Hu, Naoki Ushiyama, Yoke Khin Yap, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori and Takatomo Sasaki. 2002. The crystal growth and nonlinear optical properties of K₂A₁₂B₂O₇. *Journal of Crystal Growth*. 237:654-657.
29. William E. Carswell, Maria Ittu Zugrav, Francis C. Wessling and Glen Haulenbeek. 2000. Ground and space processing of single-crystalline organic thin films. *Journal of Crystal Growth*. 211:428-433.
30. W.X. Yuan, J. Li, G. Wang, A.G. Cheng and X. Zhao. 2006. A study of the chemical reactions involved in Li–Ca–N system. *Journal of Crystal Growth*. 290:621-625.
31. Andrew Purdy. 2005. Growth of cubic GaN crystals from hexagonal GaN feedstock. *Journal of Crystal Growth*. 281:355-363.
32. K. Kuriyama, Y. Kaneko and K. Kushida. 2005. Synthesis and characterization of AlN-like Li₃AlN₂. *Journal of Crystal Growth*. 275:395-399.
33. Maria Losurdo , Danilo Giuva , Giovanni Bruno , Sa Huang , Tong-Ho Kim and April S. Brown. 2004. The surface modification and reactivity of LiGaO₂ substrates during GaN epitaxy. *Journal of Crystal Growth*. 264:139-149.
34. K. Kuriyama, K. Nagasawa and K. Kushida. 2002. Growth and band gap of the filled tetrahedral semiconductor LiMgN. *Journal of Crystal Growth*. 237:2019-2022.

35. Takashi Taniguchi and Shinobu Yamaoka. 2001. Spontaneous nucleation of cubic boron nitride single crystal by temperature gradient method under high pressure. *Journal of Crystal Growth*. 222:549-557.
36. Steen Skaarup. 1982. Growth of Li₃N crystals doped with deuterium and hydrogen. *Journal of Crystal Growth*. 58:644-646.
37. Michael G. Down and Richard J. Pulham. 1979. Low temperature method for the growth of lithium nitride single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 47:133-134.
38. M.A. Flores-Gonzalez, K. Lebbou, R. Bazzi, C. Louis, P. Perriat and O. Tillement. 2005. Eu³⁺ addition effect on the stability and crystallinity of fiber single crystal and nano-structured Y₂O₃ oxide. *Journal of Crystal Growth*. 277:502-508.
39. Xingcai Wu, Yourong Tao, Fei Gao, Lin Dong and Zheng Hu. 2005. Preparation and photoluminescence of yttrium hydroxide and yttrium oxide doped with europium nanowires. *Journal of Crystal Growth*. 277:643-649.
40. S. Soriano, K. Dumesnil, C. Dufour and D. Pierre. 2004. Epitaxial growth of europium on (1 1 0)Nb and (0 0 0 1)Y. *Journal of Crystal Growth*. 265:582-591.
41. Zengmei Wang, Duorong Yuan, Dong Xu, Mengkai Lv, Xiufeng Cheng, Lihu Pan and Xuzhong Shi. 2003. Growth and optical properties of Eu³⁺-doped La₃Ga₅SiO₁₄ single crystal. *Journal of Crystal Growth*. 255:348-352.
42. Liu Song and Ma Rongjun. 1996. Synthesis and structure of hydrated europium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, 169:190-192.
43. Yu. N. Orlov, V. E. Bozhevol'nov, L. N. Ivanov, V. I. Sluev, S. K. Obyden, G. V. Saparin, G. V. Spivak and V. V. Karelin. 1980. Predisintegration phenomena in CaF₂ crystals activated by Europium, Manganese and Gadolinium. *Journal of Crystal Growth*. 49:109-114.
44. K. G. Barraclough, G. Garton and P. J. Walker. 1976. Preparation of a single crystal of EuO enriched in ¹⁷O. *Journal of Crystal Growth*. 35:321-322.
45. Natl. Bur. Std (U.S.) Monogr. 25, 17 34 (1980).
46. Tachnisch Physische Dienst, Delf, Netherlands, ICDD Grant-in-Aid (1972).