



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**EFECTO DEL PH EN LA EMISION DE SEGUNDO ARMONICO EN CRISTALES DE L-
TREONINA:KCl Y L-TREONINA:NaNO₃**

TESIS

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

**PRESENTA:
M.C. IDOLINA DEL CARMEN MONARREZ GARCIA**

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. JOSÉ ALBERTO DUARTE MOLLER**

CHIHUAHUA, CHIH.

JUNIO 2015

DEDICATORIAS

A mis padres...

A mi hijo Bruno..

A mi esposo.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) por el apoyo brindado en la realización de este trabajo de Tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico brindado.

A mi Director de Tesis, el Dr. José Alberto Duarte Moller por su apoyo y paciencia.

A los revisores de esta tesis Dr. Erasmo Orrantia, Dra. Hilda Esparza y Dr. José Guadalupe Chacón por su apoyo.

INDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
iv Hipótesis	3
v Objetivos	3
Objetivos generales	3
Objetivos específicos	3
INTRODUCCION	4
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	6
1.1 Propiedades y características de los aminoácidos	6
1.2 Características de la L-Treonina	8
CAPITULO 2. COMPORTAMIENTO OPTICO NO LINEAL	11
2.1 Inicios de la Óptica No Lineal	13
2.2 Generación de Segundo Armónico	14
2.3 Polarización	16
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	18
2.1 Preparación de las soluciones	18
2.2 Métodos de Caracterización	19
2.2.1 Microscopia Óptica	19
2.2.2 Espectroscopia UV-Vis	19

2.2.3 Difracción de Rayos X	20
2.2.4 Microscopia Raman	20
2.2.5 Análisis Térmico	21
2.2.6 Generación de Segundo Armónico	21
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION	29
3.1 Microscopia Óptica	29
3.2 Espectroscopia UV-Vis	34
3.3 Difracción de Rayos X	36
3.4 Microscopia Raman	38
3.5 Análisis Térmico	41
3.6 Generación de Segundo Armónico	44
CONCLUSIONES	45
Referencias	47

INDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1. Formula general de un aminoácido	4
Figura 2. Formas electrónicas de aminoácidos	5
Figura 3. Formas electrónicas de aminoácidos	6
Figura 4. Estructura química de la L-Treonina	7
Figura 5. Generación de Segundo Armónico	14
Figura 6. Generación de Segundo Armónico (1961)	15
Figura 7. Generación del doblaje de frecuencia	15
Figura 8. Polarización	16
Figura 9. Principio de Kurtz-Perry para la Generación de Segundo Armónico	21
Figura 10. Variante al método de Kurtz-Perry para la obtención de la eficiencia de Segundo Armónico	22
Figura 11. Cristales de L-Treonina:KCl a diferentes valores de pH	30
Figura 12. Cristales de L-Treonina:NaNO ₃ a diferentes valores de pH	32
Figura 13. Espectro UV-Vis L-Treonina:KCl	35
Figura 14. Espectro UV-Vis L-Treonina:NaNO ₃	36
Figura 15. Patrones de difracción de Rayos X de L-Treonina:KCl	37
Figura 16. Patrones de difracción de Rayos X de L-Treonina:NaNO ₃	38
Figura 17. Espectro Raman L-Treonina:KCl	39
Figura 18. Espectro Raman L-Treonina:NaNO ₃	40
Figura 19. Análisis TGA cristales L-Treonina:KCl	41
Figura 20. Análisis TGA cristales L-Treonina:NaNO ₃	42
Figura 21. Porcentaje de emisión de Segundo Armónico Para los cristales de L-Treonina:KCl y L-Treonina:NaNO ₃	43

RESUMEN

En este trabajo de investigación se llevo a cabo la síntesis de Cristales de Treonina-Cloruro de Potasio y Treonina-Nitrato de Sodio por el método de evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente con una variación en el pH. Obteniéndose cristales de un tamaño promedio de 2cm.

El objetivo principal de esta investigación fue .verificar el efecto del pH en las propiedades ópticas no lineales, en particular la generación de segundo armónico y/o doblaje de frecuencia de cristales de Treonina: KCl y Treonina: NaNO₃.

Los cristales se caracterizaron mediante las técnicas de Microscopía óptica, Difracción de Rayos X, Espectroscopia UV-Vis, Microscopia Raman, Análisis Termogravimétrico y Generación de Segundo Armónico.

En base a los resultados obtenidos se realizó una discusión de los mismos, resaltando los puntos más importantes, que respaldan a la técnica de evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente, como una técnica evaluadora y una gran alternativa para crecer cristales en el laboratorio de manera económica y sencilla, con características semejantes a las reportadas por otros autores.

Se encontró también que el pH no tiene una relación directa con la Generación de Segundo Armónico y/o Doblaje de Frecuencia, pero si con el crecimiento y calidad de los cristales en estudio.

ABSTRACT

In this research we were carried out the synthesis of threonine crystals Potassium Chloride and Sodium Nitrate threonine by the evaporation method aqueous solutions at room temperature with a variation in pH. Give crystals of an average size of 2cm.

The main objective of this research was to verify the effect of pH on the nonlinear optical properties, particularly the second harmonic generation and/or frequency doubling crystal Threonine: KCl and Threonine: NaNO₃.

The crystals were characterized by optical microscopy techniques, X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy, Raman Microscopy, Thermogravimetric Analysis and second harmonic generation.

Based on the results obtained a discussion thereof is performed, highlighting the most important points that support the technique of evaporation of aqueous solutions at room temperature, as an evaluation technique and a great alternative for growing crystals in the laboratory of economical and easily, similar to those reported by other authors characteristics.

It was also found that the pH has no direct relation to the second harmonic generation and/or frequency doubling, but with the growth and quality of the crystals studied.

Hipótesis

- La concentración del pH en los cristales de Treonina-Nitrato de Sodio y Treonina-Cloruro de Potasio influye en la Generación de Segundo Armónico.

Objetivos Generales

- Determinar el efecto del pH en cristales de Treonina: NaNO_3 y Treonina: KCl en sus propiedades ópticas no lineales, en particular la generación de segundo armónico y/o doblaje de frecuencia.

Objetivos específicos

1. Sintetizar el sistema cristalino L-Treonina: Cloruro de Potasio y L- Treonina : Nitrato de Sodio a diferentes pH por medio de la técnica de evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente.
2. Realizar la caracterización necesaria para determinar sus propiedades físico-químicas mediante las técnicas de Microscopía óptica, Difracción de Rayos X, Espectroscopia UV-Vis, Microscopia Raman, Análisis Termogravimétrico y Generación de Segundo Armónico.
3. Establecer los efectos del pH en las propiedades ópticas no lineales de los cristales en estudio, principalmente en la Generación de Segundo Armónico.

INTRODUCCION

Los materiales con propiedades ópticas no lineales han atraído mucho la atención debido a sus posibles aplicaciones en el campo de las telecomunicaciones y las nuevas tecnologías de optoelectrónica. Los materiales no lineales son aquellos a los cuales al hacer incidir luz laser intensa presentan una alteración en su frecuencia, generando haces de nuevas frecuencias. Este fenómeno es conocido como Generación de Segundo Armónico y fue descubierto en 1961 por el físico Franken de la Universidad de Michigan, el cual demostró que al incidir con un laser de rubí de emisión roja (694nm) sobre un cristal de cuarzo, la luz transmitida cambiaba a color violeta (347nm), gracias a este fenómeno determinados cristales convierten un haz de luz en otro de exactamente el doble de frecuencia que el incidente. [1]

Los materiales orgánicos han sido de particular interés, ya que las respuestas ópticas no lineales en estos materiales son de origen microscópico, ofreciendo así una oportunidad de utilizar modelos teóricos junto con la flexibilidad de síntesis para diseñar y producir nuevos materiales.

Algunos materiales como el Difosfato de Potasio (KDP) y el Niobato de Litio (LiNbO_3) son los materiales típicos que presentan el efecto no lineal, pero se ha logrado desarrollar nuevos materiales semiorgánicos a base de aminoácidos mezclados con compuestos inorgánicos cristalinos que poseen respuestas no lineales incluso mejores que los típicamente empleados.

Debido a las propiedades de los materiales orgánicos e inorgánicos, los materiales semiorgánicos tienen el potencial para combinar la alta no linealidad óptica y la flexibilidad química de los orgánicos con la resistencia física de los materiales inorgánicos.

Es importante señalar que la Generación de Segundo Armónico no es exclusiva de los materiales inorgánicos. Los Orgánicos también la pueden presentar, solo que tienen problemas de estabilidad térmica, por lo que los efectos ópticos no lineales se pierden con el tiempo.

En este trabajo se presenta la metodología para la obtención de monocristales de Treonina-Cloruro de Potasio y Treonina-Nitrato de Sodio así como su caracterización estructural y óptica.

A continuación se presenta una breve reseña del contenido de este trabajo: En el capítulo 1 se presentan los antecedentes de las propiedades y características de los aminoácidos, así como las características de la Treonina. En el capítulo 2, se presenta un resumen del comportamiento óptico no lineal y se hace una descripción del método de Generación de Segundo Armónico, su historia, aplicaciones y el modelo que mejor lo describe. En el capítulo 3 se lleva a cabo una explicación de la técnica experimental de evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente empleada en este trabajo de investigación. En el capítulo 4 se presentan los resultados y discusión. Finalmente se dan las conclusiones de este trabajo de investigación.

CAPITULO 1.

ANTECEDENTES

1.1 Propiedades y características de Aminoácidos

Los aminoácidos tienen interesantes aplicaciones en la Óptica No Lineal (NLO) por ser moléculas que cuentan con un grupo ácido (carboxilo) $-\text{COOH}$ y un grupo amino $-\text{NH}_2$. Estos grupos están unidos a un carbono denominado carbono α . Este carbono se une también a un átomo de hidrógeno (H) y a una cadena lateral variable que identifica a cada uno de los aminoácidos.

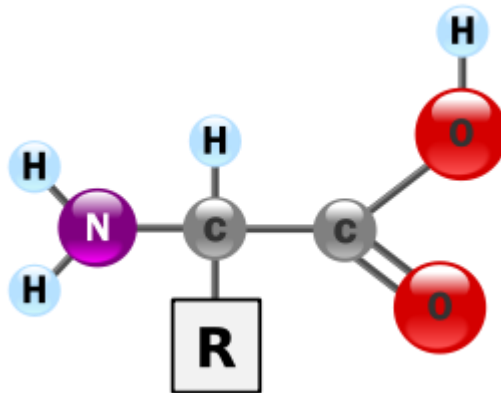


Fig.1 Formula general de un aminoácido

La principal característica que tienen los aminoácidos, es que son sólidos incoloros, cristalizables con alto punto de fusión (encima de los 200°C), son solubles en agua, muestran actividad óptica y un comportamiento anfótero.

Los aminoácidos al poseer hidrógenos en sus estructuras químicas, son susceptibles a los cambios de pH.

La actividad óptica se manifiesta por la capacidad de desviar el plano de luz polarizada que atraviesa una disolución de aminoácidos, y es debida a la asimetría del carbono α que se haya unido (excepto en la Glicina) a cuatro radicales diferentes. Por esta propiedad se clasifica a los aminoácidos en Dextrógiros (+) si desvían el plano de luz polarizada hacia la derecha y Levógiros (-) si lo desvían hacia la izquierda. Un aminoácido puede existir en sus dos formas enantioméricas (dextrógira y levógira) pero lo habitual es solo la forma levógira. [4]

Comportamiento anfótero. Una molécula se denomina anfótera cuando puede comportarse como un ácido o como una base dependiendo del pH del medio donde se encuentre. En el caso de los aminoácidos, al tener un grupo carboxilo pueden desprender protones (H^+) por lo que tienen carácter ácido y tendrán carga neta positiva; por otra parte, al poseer un grupo amino, son capaces de aceptar protones (H^+) y, por tanto, tener carácter básico y quedar con carga negativa.

A un pH cercano a la neutralidad ($pH=7$) ambos grupos suelen estar ionizados y los aminoácidos aparecen como iones dobles (esto se suele llamar ión zwitterión, que procede del griego “hermafrodita”).

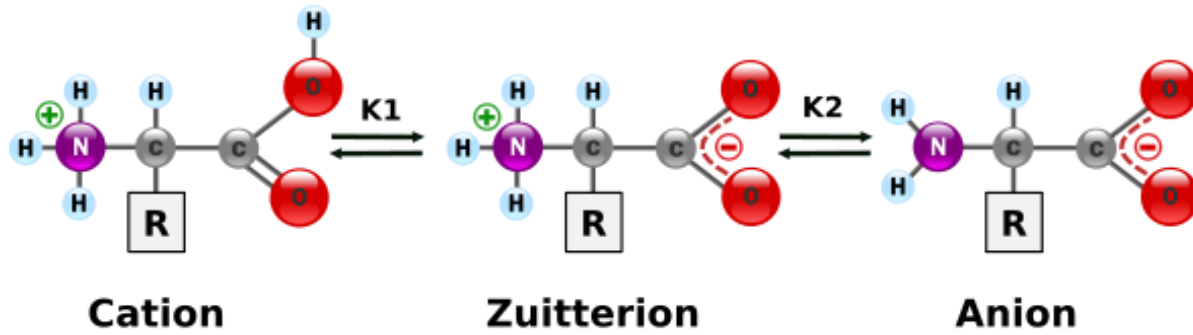


Fig. 2. Formas electrónicas de aminoácidos

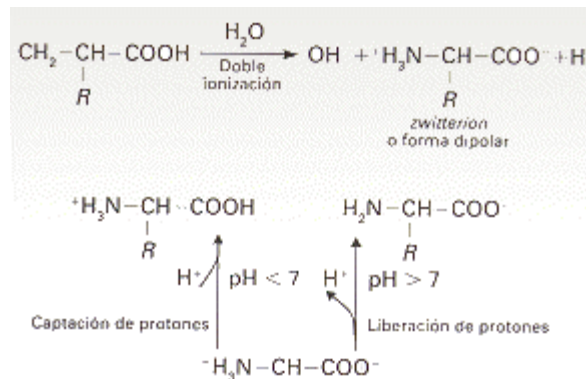


Fig. 3. Formas electrónicas de aminoácidos

El **punto isoeléctrico** es el pH en el cual un aminoácido adopta una forma dipolar neutra (igual número de cargas positivas y negativas). Cada aminoácido presenta un punto isoeléctrico diferente, ya que posee cadenas laterales distintas. Resulta muy conveniente crecer cristales con un valor de pH del punto isoeléctrico, ya que presentan excelentes características las cuales se discutirán mas adelante. El valor del punto isoeléctrico de la Treonina es 5.87.

Las sales cristalinas de aminoácidos y sus derivados son una de las direcciones en la búsqueda de los nuevos materiales de segundo orden en Óptica No Lineal.

En este caso, la Treonina presento muy buenos resultados en la formación de los cristales, ya que como se puede observar mas adelante en las imágenes obtenidas, después de varios días de evaporación del solvente se obtienen cristales ópticamente transparentes y homogéneos, así como de buen tamaño.

1.2 Características de la L-Treonina

La L-Treonina cuya fórmula es $C_4H_9NO_3$ posee un sistema cristalino Ortorrómbico, presentando también anisotropía, lo que determina que sus propiedades ópticas no sean las mismas en cualquier dirección; dependiendo así el índice de refracción de las direcciones asociadas a los ejes del cristal.

Los cristales anisotrópicos, en base a su tipo de simetría, se dividen en uniaxiales y biaxiales, es decir, pueden tener uno o dos ejes ópticos. El eje óptico de un cristal es la dirección a lo largo de la cual se propaga la luz sin experimentar el efecto de birrefringencia. Dicho eje define la dirección privilegiada del cristal. En los cristales uniaxiales se observa el fenómeno de doble refracción o birrefringencia. Nuestro material, L-Treonina es un cristal uniaxial presentando birrefringencia, la cual se manifiesta cuando un rayo de luz incide sobre la superficie de un cristal anisotrópico desdoblándose en dos rayos refractados. [6]

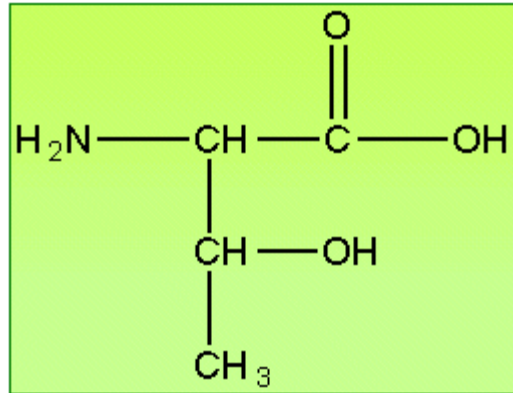


Fig. 4 Estructura química de la Treonina (C₄H₉NO₃)

Desde el punto de vista cristalográfico, la estructura de la L-Treonina se muestra en la figura 4, donde se puede observar un sistema cristalino Ortorrómbico con dimensiones: $a= 13.61\text{Å}$, $b= 7.74\text{Å}$, $c= 5.14\text{Å}$ y $\alpha,\beta,\gamma= 90^\circ$

Los factores que favorecen la formación de los cristales es en primer lugar el aminoácido, que en este caso es treonina y en segundo lugar el pH, ya que a pH altos se forma de manera más eficiente el cristal y el proceso de evaporación del solvente es más rápido. Existiendo así una relación directa del pH con la formación de los cristales.

Según la literatura se indica que el pH tiene una gran influencia en la calidad, formación y propiedades ópticas de los cristales. [2]

El pH se define como el logaritmo negativo de la concentración molar (actividad molar) de los iones hidrógeno. Es una medida de la acidez o de la alcalinidad de una sustancia

$$\text{pH} = -\log[H^+] \quad (1)$$

Los ácidos fuertes tienen altas concentraciones de iones de hidrógeno y los ácidos débiles tienen concentraciones bajas. El pH, entonces, es un valor numérico que expresa la **concentración de iones de hidrógeno**.

En este trabajo se presenta la metodología para la obtención de monocristales de Treonina-Cloruro de Potasio y Treonina-Nitrato de Sodio así como su caracterización estructural y óptica.

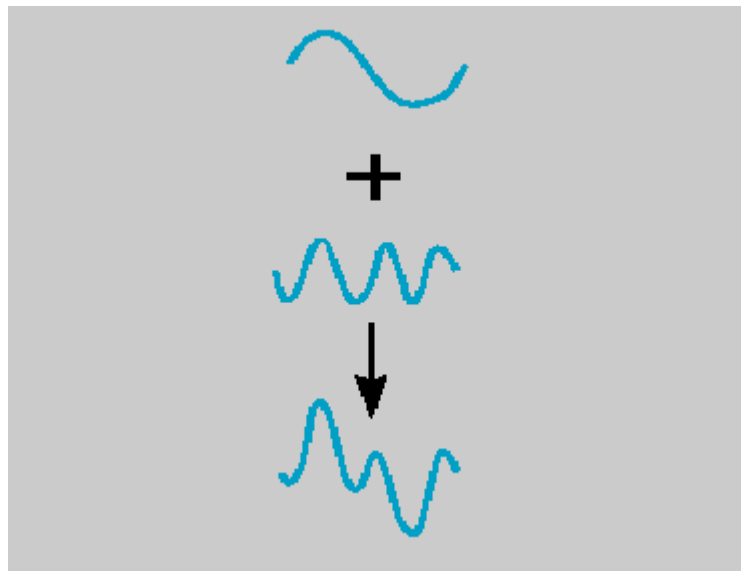
A continuación se presenta una breve reseña del contenido de este trabajo: En el capítulo 1 se hace una descripción del método de Generación de Segundo Armónico, su historia, aplicaciones y el modelo que mejor lo describe. En el capítulo 2 se lleva a cabo una explicación de la técnica experimental de evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente empleada en este trabajo de investigación. En el capítulo 3 se presentan los resultados experimentales. Finalmente se dan las conclusiones de este trabajo de investigación.

CAPITULO 2

COMPORTAMIENTO OPTICO NO LINEAL

La Óptica No Lineal es una rama de la óptica que describe el comportamiento de la interacción luz-materia, en la cual el principio de superposición no es aplicable. La respuesta óptica no lineal es conocida en dispositivos electrónicos fabricados con semiconductores.

Cuando una señal sinusoidal es transferida de una entrada a una salida de un medio no lineal, esta señal deja de ser sinusoidal y se convierte en una función compuesta.



Los elementos ópticos transparentes se comportan como transmisores lineales, esto es; cuando son atravesados por un haz de luz monocromática de baja intensidad, este los transmite proporcionalmente a su intensidad. Pero a diferencia, cuando la intensidad de la luz es muy grande, es decir, empleando un láser, el material presenta efectos ópticos no lineales.

Algunos materiales como el Difosfato de Potasio (KDP) y el Niobato de Litio (LiNbO_3) son los materiales típicos que presentan el efecto no lineal, pero se ha logrado desarrollar nuevos materiales semiorgánicos a base de aminoácidos mezclados con compuestos inorgánicos cristalinos que poseen respuestas no lineales mejores que los mencionados con anterioridad. Siendo una alternativa para mejorar las propiedades ópticas no lineales, en particular la Generación de Segundo Armónico.

Los cristales a base de aminoácidos en combinación con una sal metálica han demostrado tener propiedades ópticas no lineales. Narayan y Dharmaprakash [2] reportaron la síntesis de un nuevo cristal de Glicina Nitrato de Sodio (GSN), formado a partir del aminoácido glicina ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) y de la sal metálica Nitrato de Sodio (NaNO_3) mostrando el doble de eficiencia en la señal de segundo armónico en comparación con el difosfato de potasio (KDP).

Es importante señalar que la generación de segundo armónico no es exclusiva de materiales inorgánicos. Los compuestos orgánicos también pueden presentar este fenómeno, sin embargo, suelen tener problemas de estabilidad térmica, por lo que los efectos ópticos no lineales se pierden con el paso del tiempo.

2.1 INICIOS DE LA OPTICA NO LINEAL

En el campo de la óptica, la cantidad física de interés es la polarización, la cual da la densidad de momentos eléctricos dipolares, que son inducidos dentro del medio debido a la presencia de un campo electromagnético. Si el medio responde de manera lineal entonces la polarización del medio es linealmente proporcional al campo eléctrico. La

cantidad de proporcionalidad entre la polarización y el campo eléctrico se le denomina susceptibilidad eléctrica lineal, donde la parte real da el índice de refracción del medio y su parte imaginaria la absorción del sistema. Si la respuesta óptica es no lineal, la polarización contiene términos no lineales en el campo eléctrico. La potencia que se tenga en el campo eléctrico define el orden de la no linealidad.

La primera observación de un fenómeno óptico no lineal fue descubierto por John Kerr en el año de 1875, demostró que el índice de refracción de algunos líquidos y sólidos amorfos cambia con la aplicación de un campo eléctrico intenso, a este fenómeno se le conoce como **efecto Kerr**. Un efecto análogo generado en cristales es el **efecto Pockels** reportado por Friedrich Pockels en 1894. En el cual ocurre un cambio de índice de refracción, debido a la presencia de campos eléctricos intensos, en medios cristalinos que no presentan un centro de simetría.

En el efecto Kerr, el cambio de índice de refracción es proporcional al cuadrado del campo aplicado, mientras que en el efecto Pockels, el cambio es directamente proporcional al campo. [3]

2.2 GENERACION DE SEGUNDO ARMONICO

La Generación de Segundo Armónico es un fenómeno óptico no lineal, en el cual, dos fotones de la misma frecuencia al incidir sobre un cristal con propiedades no lineales, se recombinan para obtener un fotón con el doble de frecuencia, es importante señalar que se requieren potencias incidentes relativamente altas, obtenidas por fuentes laser y así acceder a términos no lineales en la respuesta del material, no existe absorción de luz por

parte de la materia, sino una interacción entre la luz y la materia que se manifiesta en la modificación de la longitud de onda de la luz. La figura 5 muestra de manera simple el fenómeno.

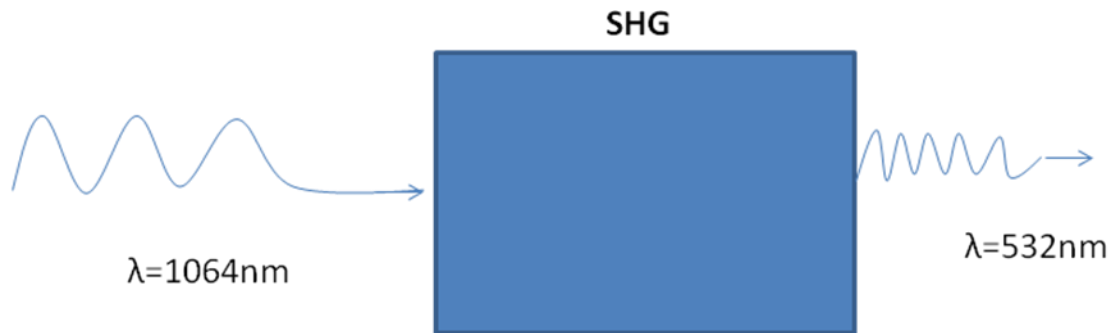


Fig. 5 Generación de Segundo Armónico

Las primeras observaciones de fenómenos ópticos no lineales coinciden con la construcción del primer láser. En 1961 el físico Franken de la Universidad de Michigan demostró que al incidir con un láser de rubí de emisión roja (694nm) sobre un cristal de cuarzo, la luz transmitida cambiaba a color violeta (347nm) este fenómeno se conoce como generación de segundo armónico y gracias a él, determinados cristales convierten un haz de luz en otro de exactamente el doble de frecuencia que el incidente y con una intensidad mucho más débil. [1]

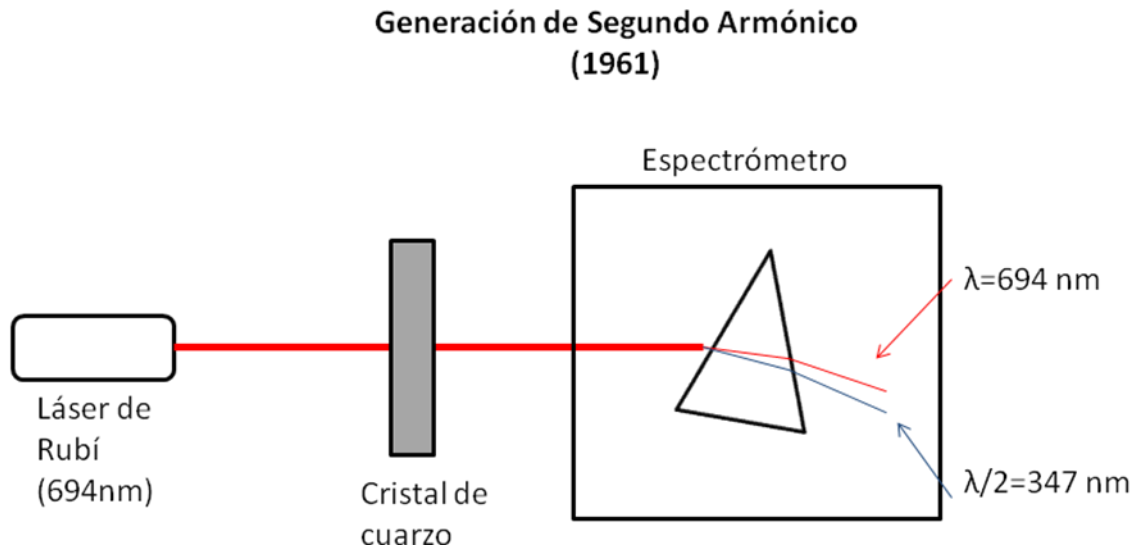


Fig. 6 Generación de Segundo Armónico (1961) [1]

En la figura 7 se muestra de manera esquemática el proceso de generación de doblaje de frecuencia, cuando un laser incide sobre un material con propiedades ópticas no lineales.

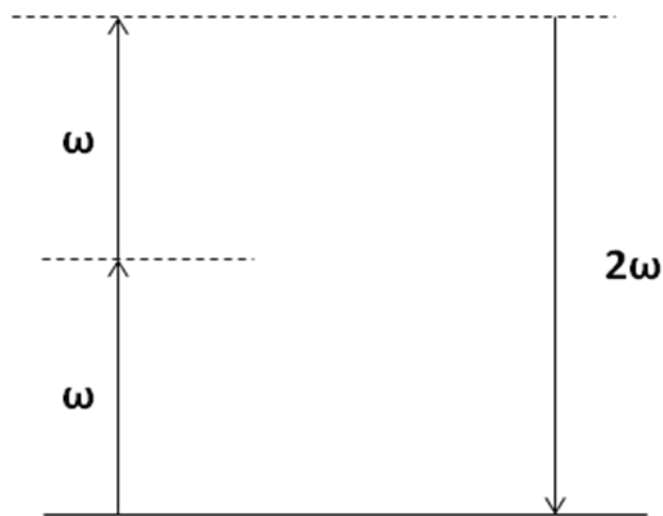
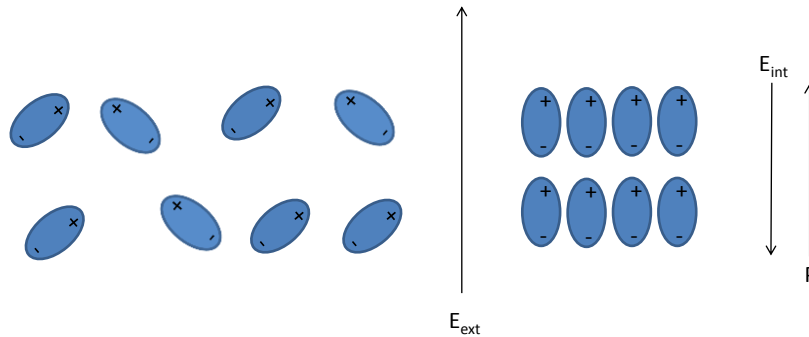


Fig. 7 Generación del doblaje de frecuencia

2.3 POLARIZACION

Cuando un campo electromagnético incide en el material este responde reorganizando sus cargas, es decir; polarizándose. Esta polarización se puede expresar mediante un desarrollo de serie de potencias del campo eléctrico [5]. La figura 8 muestra de manera esquemática el proceso de polarización o reorganización de cargas.

Polarización (redistribución o separación de cargas)



Termino en ausencia de campo

Termino lineal

$$P(t) = P^{(0)} + \epsilon_0 \chi^{(1)} \bar{E}(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} \bar{E}^2(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} \bar{E}^3(t) + \dots \quad (2)$$

Términos no lineales

$P \longrightarrow$ Polarización dieléctrica

$\vec{E} \longrightarrow$ Campo de luz

$\epsilon_0 \longrightarrow$ Permitividad eléctrica del vacío

$\chi^{(n)} \longrightarrow$ Susceptibilidad de orden n (propiedad del material)

Para que un material presente Generación de Segundo Armónico debe presentar las siguientes características:

- Tener arreglo atómico NO Centrosimétrico, es decir no poseer disposición simétrica de carga con respecto a un origen
- Ser polarizable
- Tener amplia ventana de transparencia.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La técnica mayormente empleada para crecer cristales es la de Czochralski, la cual requiere de amplia infraestructura que lo hace costoso, es por eso que se empleo la técnica de Evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente, ya que es económica y sencilla de llevarse a cabo, solo es necesario mezclar los precursores en una solución y dejarlos evaporar a temperatura ambiente por un periodo aproximado de 45 días, presentando la ventaja de que se puede realizar en cualquier laboratorio y sin condiciones especiales.

3.1 Preparación de las soluciones

Los reactivos utilizados para la síntesis de cristales fueron L-Treonina ($C_4H_9NO_3$) Sigma Aldrich pureza de 98% PM=119, nitrato de sodio ($NaNO_3$) Faga Lab pureza de 99% PM=84.99 y cloruro de potasio (KCl) Sigma Aldrich pureza de 99% PM=74.55. Se sintetiza por la reacción entre el Cloruro de Potasio- Treonina y Nitrato de Sodio-Treonina tomadas en una relación equimolar. El importe calculado de Cloruro de Potasio y Nitrato de Sodio primeramente se disuelve en agua destilada, ya que fue el mejor solvente para la cristalización de Treonina en cristales simples. La Treonina se añade poco a poco a la solución y se agita bien con la ayuda de un agitador magnético con regulación de temperatura para producir una mezcla homogénea de la solución, es importante señalar que fue necesario un ligero incremento en la temperatura para la total disolución de la Treonina. Para posteriormente dejar evaporar la solución a temperatura ambiente, obteniendo la sal cristalina.

Se hace una serie de Treonina-KCl y Treonina-NaNO₃ a diferentes pH (4,8,9,10 y 11), ya que en la literatura se indica que el pH tiene una gran influencia en la cinética de crecimiento, calidad del cristal y propiedades ópticas.

El pH de las soluciones se fue variando con la ayuda de oxido de amonio y acido acético. Para incrementar el pH fue necesario utilizar Hidróxido de Amonio (NH₄OH), agregándolo poco a poco a la solución para posteriormente tomar la lectura del pH y determinar agregar más o si la cantidad fue suficiente. Para disminuir el pH se utilizo Acido Nítrico.

3.2 Métodos de Caracterización

3.2.1 Microscopia Óptica

Se llevo a cabo con la finalidad de observar el tamaño, la morfología y la influencia del pH en el crecimiento y calidad de los cristales. El equipo que se empleo para hacer este análisis fue un Microscopio Óptico marca Olympus.

3.2.2 Espectroscopia UV-Vis

Una característica deseable en los materiales con propiedades ópticas no lineales, es que presenten una amplia banda de transparencia óptica (400-700nm), es decir que no exista absorción de luz en la frecuencia fundamental, ya que absorciones de luz en estos intervalos pueden provocar una baja eficiencia de conversión e incluso inhabilitan el proceso de Generación de Segundo Armónico.

La transparencia óptica de los cristales de Treonina:KCl y Treonina:NaNO₃ fue medida por la técnica de espectroscopía UV-Vis, la cual se realizó en un espectrómetro marca Perkin Elmer en el intervalo de 400-700nm.

3.2.3 Difracción de Rayos X

Para determinar la estructura cristalina, las fases presentes, así como la formación de nuevas fases en nuestro cristal, se utilizó la técnica de difracción de rayos X. El equipo utilizado fue un difractómetro marca Philips modelo X-PERT, con una longitud de onda CuK α ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$), un paso angular de 0.01° y un barrido angular de $10-70^\circ$.

3.2.4 Microscopia Raman

Para conocer los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia presentes en los cristales en estudio. La información vibracional que se obtiene es específica de los enlaces químicos y la simetría molecular de la muestra, proporcionando una huella digital y así poder identificar la muestra. El efecto Raman se produce cuando la luz laser incide sobre la muestra e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de la muestra. La medición Raman se llevó a cabo en un rango de frecuencia de $400 \text{ a } 4000\text{cm}^{-1}$ en un LabRAM HR, Horiba, con láser de 632.8nm . Las mediciones se realizaron a resolución 1 cm^{-1} .

3.2.5 Análisis Térmico

Para determinar la estabilidad térmica de una muestra, midiendo la variación de masa como función de la temperatura. Las muestras se analizaron en un equipo marca TA Instruments modelo STD 2960 en el modo simultáneo DTA-TGA. Se elevó la temperatura con una rampa de 15°C/min en una atmósfera de 50 cm³ de aire en un intervalo de 25 a 700°C.

3.2.6 Generación de Segundo Armónico

La eficiencia de Segundo armónico fue evaluada usando la técnica de polvos de Kurtz-Perry cuyo principio se muestra en la figura 9. [19]

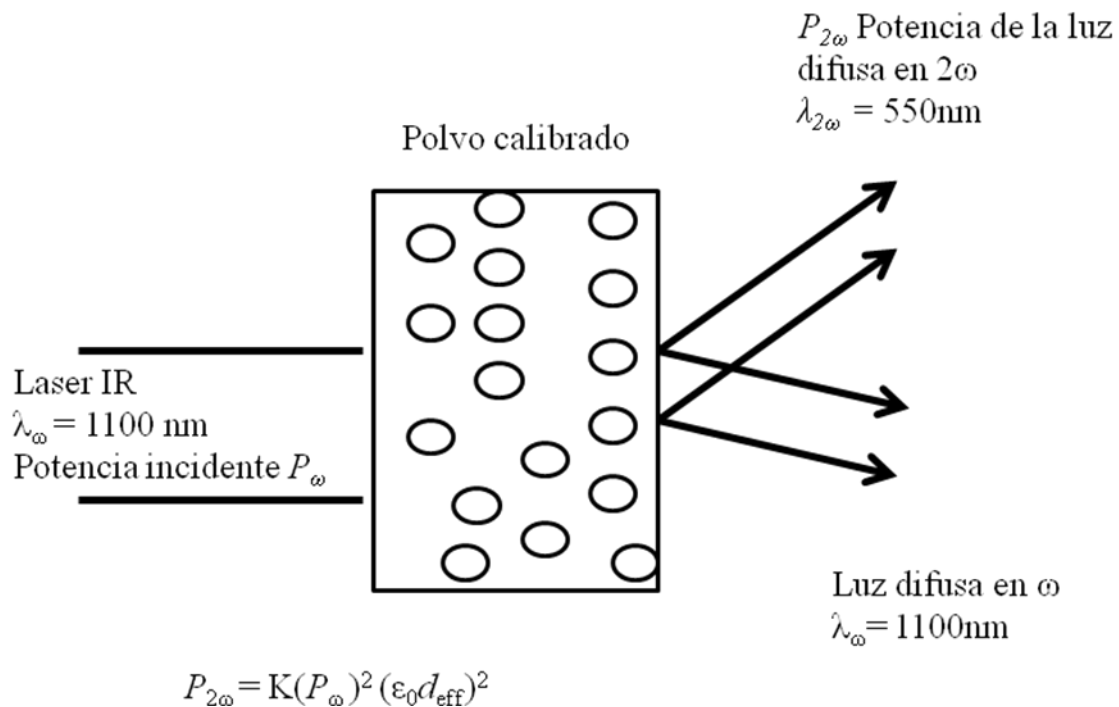


Fig. 9 Principio de Kurtz-Perry para la Generación de Segundo Armónico

Para proceder a la medición de Segundo Armónico, primeramente se molieron los cristales en un mortero de ágata, luego los polvos se colocaron entre dos portaobjetos de vidrio, se presionan hasta lograr un espesor de aproximadamente 2.0mm. La medición de SHG de la muestra se realizó según el arreglo instrumental que se muestra en la figura 10. Es importante señalar que es una variante al método Kurtz-Perry. [19]

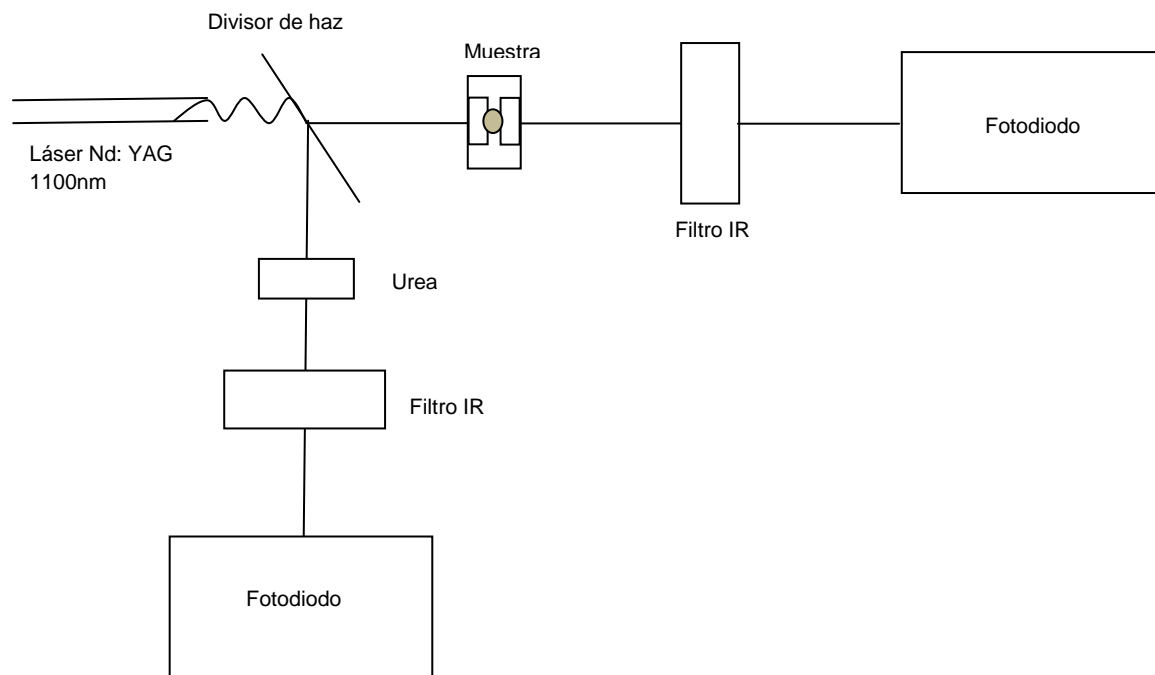


Figura 10. Variante al método de Kurtz-Perry para la obtención de la eficiencia de Segundo armónico

La señal de Segundo armónico se generó irradiando los polvos con un láser pulsado de Nd:YAG que emite una longitud de onda de 1100nm, con una duración de 10ns por

pulso. Para cada muestra analizada se saco un promedio a partir de varias lecturas realizadas en distintos puntos aleatorios dentro de la muestra y se comparo con respecto a la obtenida por la muestra de urea.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados y discusión de la caracterización de los cristales de L-Treonina:KCl y L-Treonina:NaNO₃. Los cristales fueron obtenidos mediante la técnica de evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente. La finalidad de la caracterización fue determinar las fases presentes, así como la ventana o intervalo de transparencia, propiedades térmicas y eficiencia de Segundo Armónico; utilizando diversas técnicas como son: Microscopía Óptica, Espectroscopia UV-Vis, Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopia Raman, Difracción de Rayos X (DRX) y Eficiencia de Segundo Armónico (SHG) y lo más importante; determinar el efecto del pH en las propiedades ópticas de los cristales.

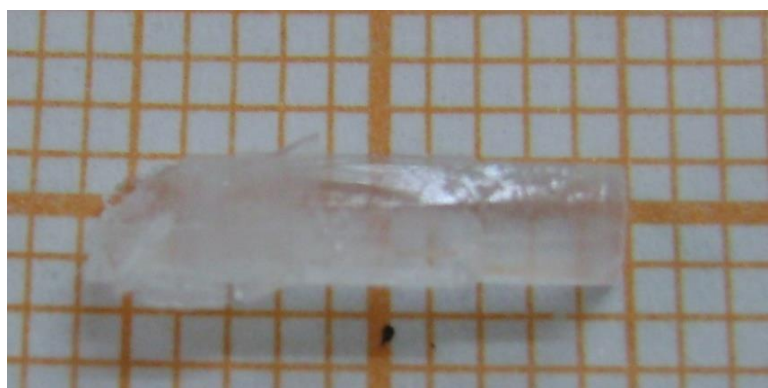
4.1 Microscopia Óptica

Se observaron los cristales con la ayuda de un microscopio óptico, para posteriormente tomar fotografías digitales, debido a que el tamaño de los cristales era grande, y en el microscopio óptico no sería posible apreciarlos. Mas delante se muestran las fotografías digitales de los cristales de L-Tre:KCl y L-Tre:NaNO₃ obtenidos por la técnica de evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente, con un periodo de crecimiento de 45 días. A partir de una solución de L-Treonina, Cloruro de Potasio y agua destilada y L-Treonina, Nitrato de Sodio ambas en proporción molar [1:1] a diferentes valores de pH (3, 4, 8, 9, 10 y 11) los valores de pH se ajustaron con la ayuda de Hidróxido de Amonio (NH₄OH) y Acido Nítrico (HNO₃).

En la figura 11 se presentan las imágenes obtenidas de los cristales de L-Treonina:KCl a diferentes valores de pH.



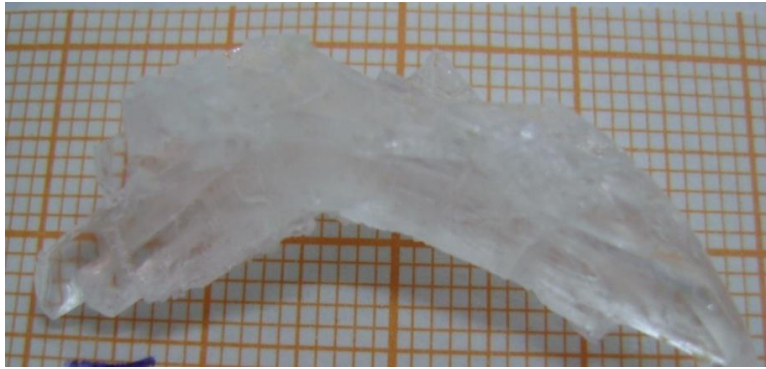
Tre-KCl pH 3



Tre-KCl pH 4



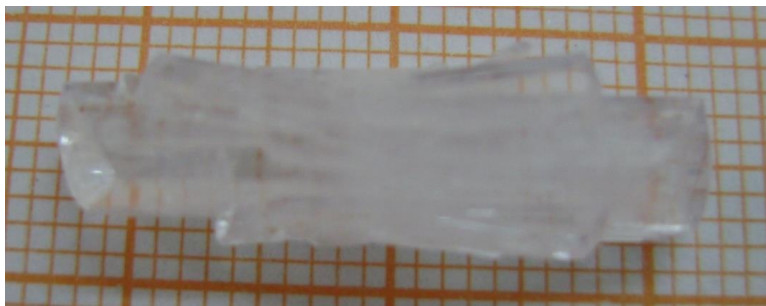
Tre-KCl pH 8



Tre-KCl pH 9



Tre-KCl pH 10



Tre-KCl pH 11

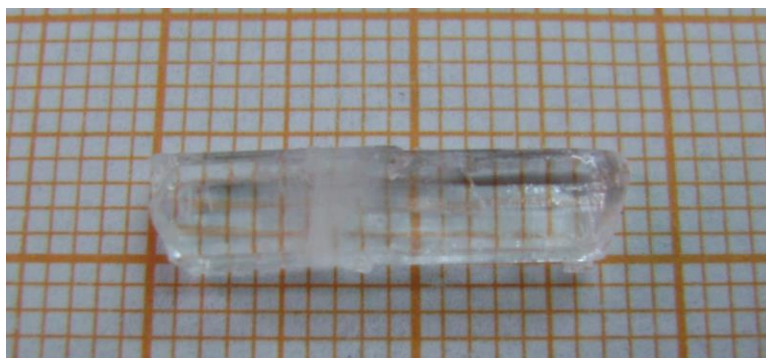
Figura 11. Cristales de L-Treonina:KCl a diferentes valores de pH, obtenidos por el método de evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente.

Al observar las imágenes se puede apreciar que los cristales de pH 4, 8 y 11 tienen formas alargadas, muestran birrefringencia y solo el pH 8 es transparente al igual que el cristal correspondiente al pH 10, mostrando también birrefringencia. Una forma acicular entrelazada

se puede apreciar en cristales a pH 3, 9 y 10. Los cristales de pH 3, 4, 9 y 11 presentan una ligera opacidad. La birrefringencia es muy poco notable en los cristales de pH 3 y 9 debido a su falta de transparencia. Todos los cristales tienen un tamaño aproximado de 2cm, con alta homogeneidad, ya que se pueden observar estructuras solidas fuertes y resistentes.

En la literatura se encontró que en la estructura cristalina (ordenada) de los materiales inorgánicos los motivos repetitivos son átomos o iones enlazados entre sí, generalmente no se distinguen unidades aisladas y de ahí su estabilidad y dureza (cristales iónicos fundamentalmente) a diferencia de los materiales orgánicos, donde aparece el concepto de entidad molecular, formada por átomos enlazados entre sí, pero en donde su unión dentro del cristal es mucho más débil (cristales moleculares). Son generalmente más blandos e inestables que los orgánicos.

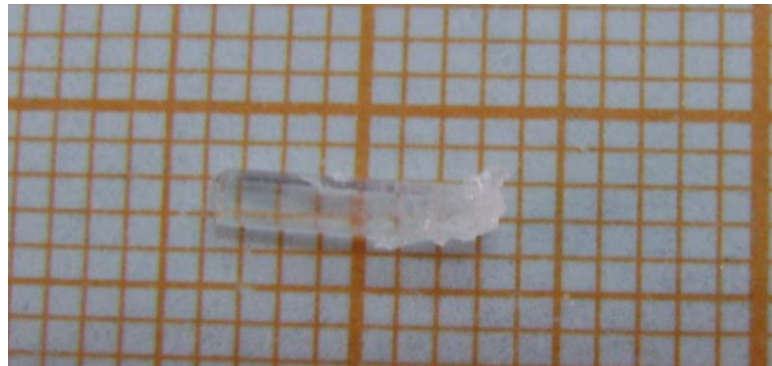
La figura 12 muestra las imágenes de los cristales obtenidos tras varios días de evaporación (45 días) de L-Treonina:NaNO₃ a diferentes valores de pH.



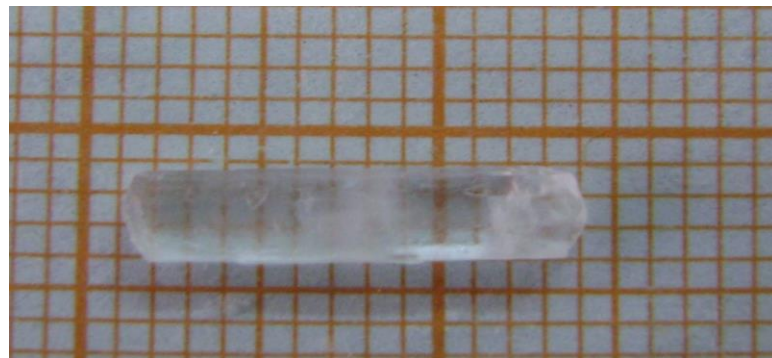
Tre-NaNO₃ pH 3



Tre- NaNO_3 pH 4



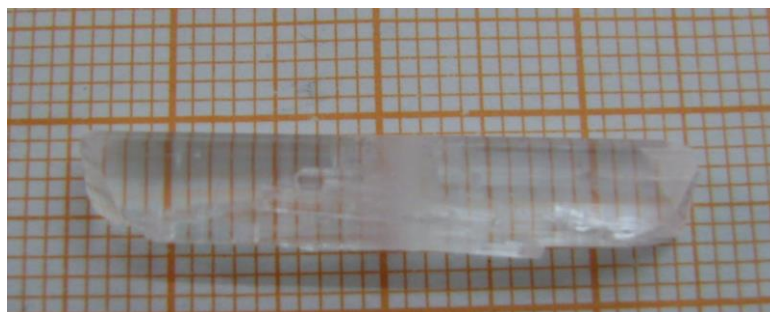
Tre- NaNO_3 pH 8



Tre- NaNO_3 pH 9



Tre- NaNO_3 pH 10



Tre- NaNO_3 pH 11

Figura 12. Cristales de L-Treonina: NaNO_3 a diferentes valores de pH, obtenidos por el método de evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente.

Se aprecia que los cristales de pH 3, 8, 9, 10 y 11 tienen formas alargadas, solo el pH 4 muestra una forma tipo acicular entrelazada, lo cual provoca opacidad y en consecuencia es difícil observar si presenta birrefringencia, también por la forma de agujas delgadas que se pueden observar, se deduce que sea altamente frágil. Las características de transparencia, birrefringencia y estructura muy bien consolidada (sólida) las presentan los cristales restantes, correspondientes a los pH de 3, 8, 9, 10 y 11; todos ellos con un tamaño aproximado de 2cm.

4.2 Espectroscopia UV-Vis

Para que un material presente propiedades ópticas no lineales, y en nuestro caso en particular Generación de Segundo Armónico es muy importante y necesario que tenga un amplio rango de transparencia, donde el material no absorba energía, es decir no exista ningún cambio energético, para lo cual se lleva a cabo el análisis por espectroscopia UV-Vis, obteniéndose lo siguiente.

Para el espectro UV-Vis-NIR referente a la Tre-KCl en el rango de longitud de onda de 375-725nm está representado en la figura 13 para diferentes valores de pH, en el cual se observa que es un material altamente transparente en el rango visible 400-700nm cumpliendo así con el requisito mencionado anteriormente.

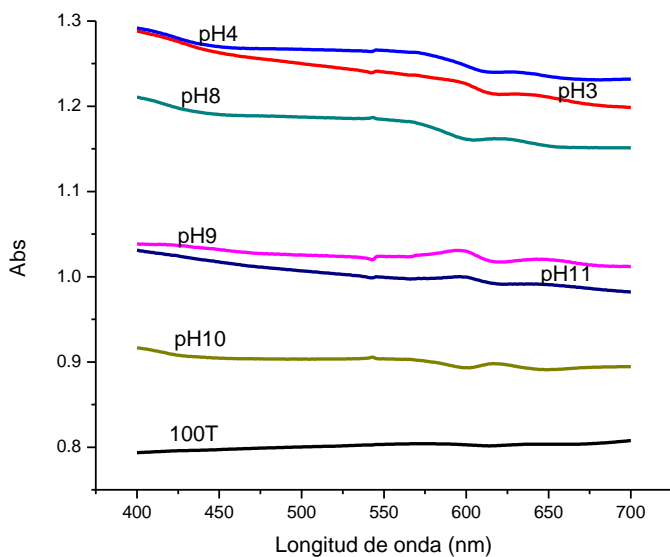


Figura 13. Espectro UV-Vis de Tre-KCl

El espectro UV-Vis-NIR registrado para la Tre-NaNO₃ en el rango de longitud de onda de 375-725nm está representado en la figura 14 para diferentes valores de pH, observando al igual que en el caso de Tre-KCl una amplia transparencia.

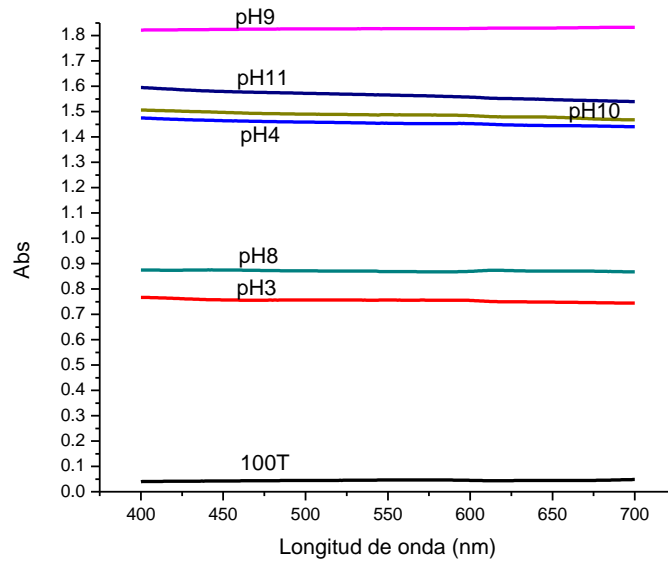


Figura 14. Espectro UV-Vis de Tre-NaNO₃

4.3 Difracción de Rayos X

Es de suma importancia determinar la estructura de nuestro material en estudio, para así conocer la posición que ocupan los átomos, iones o moléculas que lo forman y así poder determinar las propiedades tanto físicas como químicas, así como la formación de nuevas fases, resultado de la combinación del aminoácido y la sal, en nuestro caso en particular.

En la figura 15 se presentan los patrones de difracción para los cristales a diferentes pH de Treonina-KCl, donde se puede observar que a partir del pH 8 no existe un cambio de fase, (se llega a un pH de saturación), también es importante señalar que en este caso al aumentar el pH aumenta la cristalinidad.

En la figura también se muestra que a pH básico es obtenida mayormente la fase de KCl-Treonina en comparación con el pH ácido. Esto debido a que se favorece la formación de la sal iónica del potasio.

Es importante conocer el punto isoeléctrico de nuestro aminoácido, ya que estudios realizados por G. Ramesh Kumar y S. Gokul Raj indican que el cristal al pH isoeléctrico ($pI=5.87$) de Treonina mostro una alta transparencia al compararlo con cristales a pH menor (4.4) y mayor (6.7) al pH isoeléctrico. Cristales crecidos a condiciones isoeléctricas, presentan muy buena calidad óptica, ya que la solución limita fuertemente las contaminaciones.

Si el pH es mayor al punto isoeléctrico la solución contiene exceso de carga positiva, teniendo la solución carga negativa neta. Los cristales que crecen a pH menores y mayores muestran pobre calidad óptica. Esto es debido a que la carga positiva y negativa neta tiende a comportarse como impurezas en la red cristalina, lo que podría ser la causa predominante de la opacidad y el deterioro óptico de los cristales.

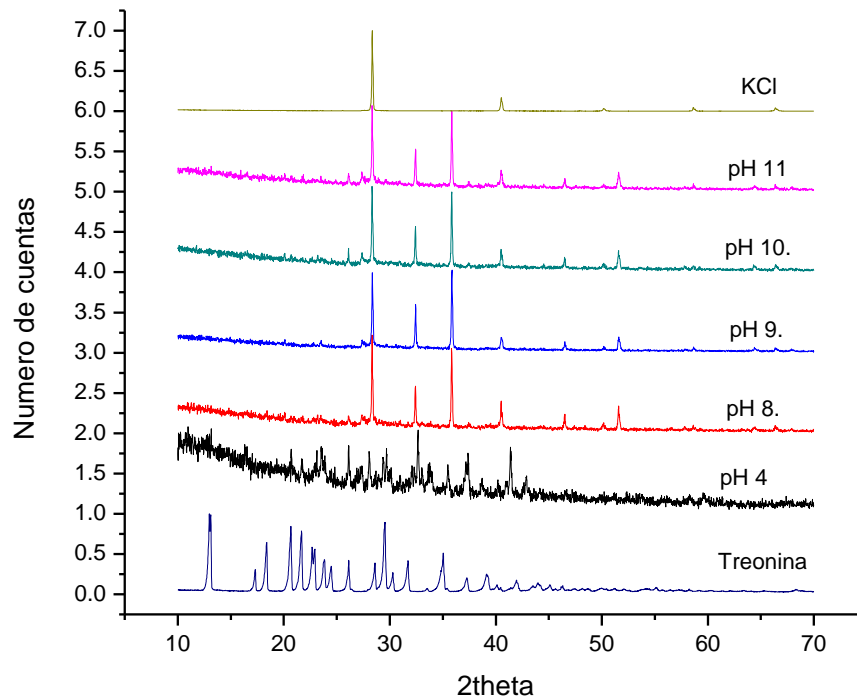


Figura 15. Patrones de difracción de Rayos X de Tre-KCl para diferentes valores de pH

En la figura 16 se presentan los patrones de difracción para cristales a diferentes pH de Treonina- NaNO_3 donde se puede observar que conforme aumenta el pH se favorece la fase de Treonina y se inhiben y aparecen otras fases, en este caso la formación del compuesto nuevo de Tre- NaNO_3 . También es importante señalar que a un pH básico (8, 9, 10, 11) la molécula de Treonina se estabiliza al estar en contacto con el OH, ya que la actividad óptica de los aminoácidos favorece la generación de segundos armónicos y sus estructuras moleculares se estabilizan a través de redes de hidrogeno unidos ya sea por OH, NH o ambos.

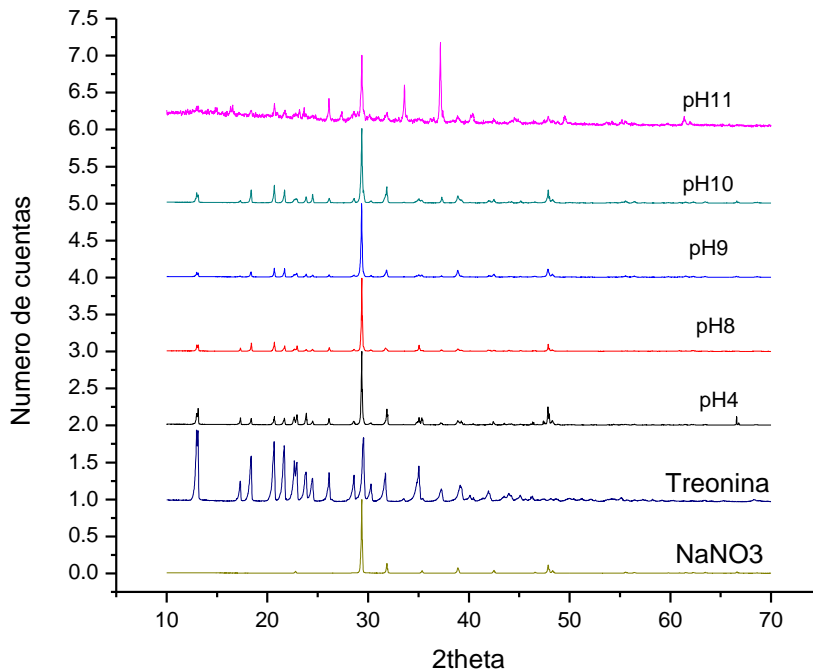


Figura 16. Patrones de difracción de Rayos X de Tre- NaNO_3 a diferentes valores de pH

4.4 Microscopia Raman

En espectroscopia Raman las aminas saturadas, los estiramientos simétricos y asimétricos por lo general se encuentran en la región 2812-3100 y 4000-2500 respectivamente. Sin embargo, en las vibraciones donde varía la distancia internuclear de un enlace donde participa un átomo de hidrogeno, la masa reducida es prácticamente igual a la del hidrogeno y las correspondientes frecuencias tienen un valor elevado. Este tipo de vibración presenta débiles acoplamiento y aparece a frecuencias de 3700-2500. Para la asignación de las frecuencias se uso como referencia la literatura con moléculas con grupos similares.

En el espectro de la figura 17 se observa una contribución importante de la Treonina en los pH altos, principalmente a pH 11, aunque con menor intensidad que el espectro de referencia. Por otra parte se observa casi nula contribución del KCl. El borde que se observa en la muestra de KCl es debido a que el análisis Raman detecta solo materiales orgánicos, y el KCl no es un material orgánico, igualmente es debido a que no presenta emisión

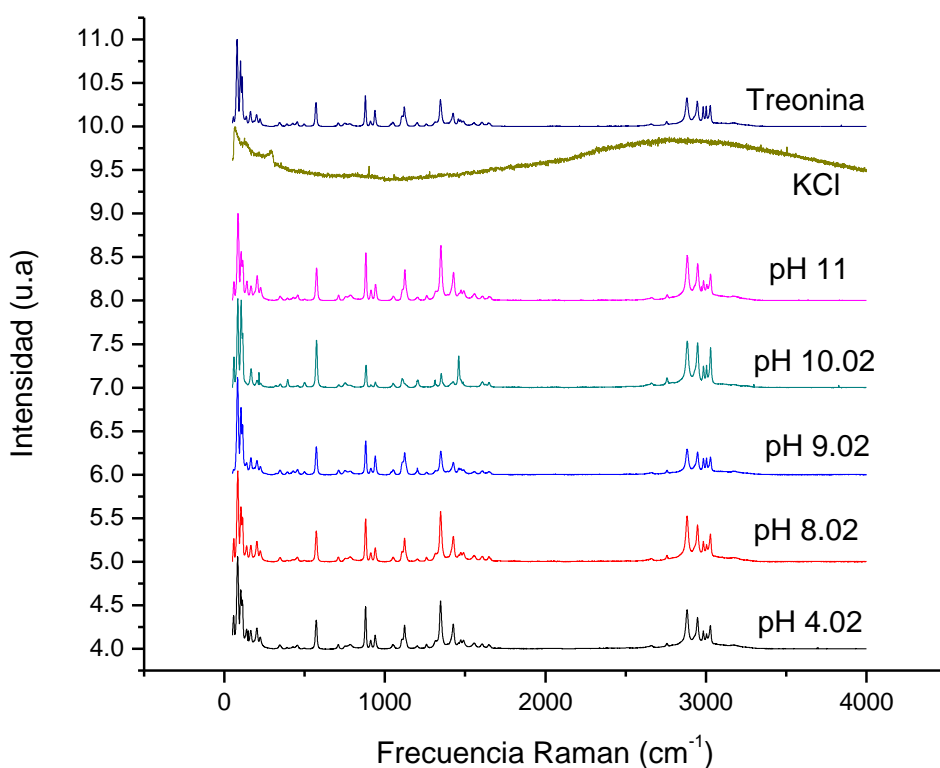


Figura 17. Espectro Raman de Tre-KCl para diferentes valores de pH

En el espectro de la figura 18 se puede observar una alta contribución de la Treonina a pH altos, en el pH 4 con menor intensidad que los anteriores, la fase de NaNO₃ se puede observar en una parte de los pH 9 y 10. Se selecciona la región de importancia característica de los aminoácidos, donde no se puede observar un cambio altamente significativo en las

intensidades de los picos, debido a que se trata de la misma molécula y al estar cambiando el pH se le están agregando moléculas de Hidrogeno las cuales son tan ligeras que no provocan un cambio notable, lo mismo ocurre en el espectro de Tre- NaNO_3

En el espectro de la figura 18 se observa una contribución importante de la Treonina con mayor intensidad en los pH altos, principalmente a pH 11. El pico característico de NaNO_3 a 1200cm^{-1} aproximadamente se observa en los pH 9 y 10. Los estiramientos C-N (grupo nitroalifático) se observan en los 750 cm^{-1} , en la misma región aparece el estiramiento C-N a 990 cm^{-1} . También se observa flexión O-H en 1250 cm^{-1} , una flexión en el plano N-H y el estiramiento simétrico CH_3 de 2812 a 3100 cm^{-1} . La región de estiramientos se observa en el rango de 4000 - 2500 cm^{-1} .

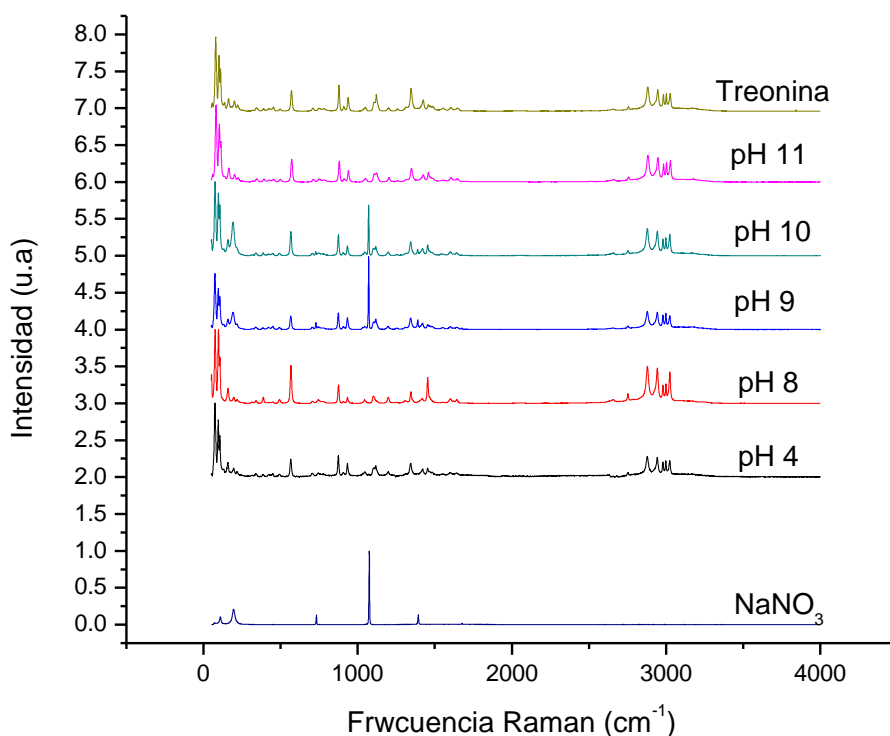


Figura 18. Espectro Raman de Tre- NaNO_3 a diferentes valores de pH

4.5 Análisis Térmico

El factor temperatura de operación es definitivo para aplicaciones en dispositivos opto electrónicos o en alguna otra de tipo industrial, para lo cual se llevo a cabo el análisis Termogravimetrico y así poder determinar si nuestro material soporta altas temperaturas.

Análisis Termogravimétrico Tre-KCl, Tre-NaNO₃ El analisis termogravimetrico muestra que a la temperatura maxima de estabilidad de 200°C la muestra ha perdido aproximadamente de un 2 a un 3% en peso, este porcentaje se puede atribuir a la humedad contenida en el cristal.

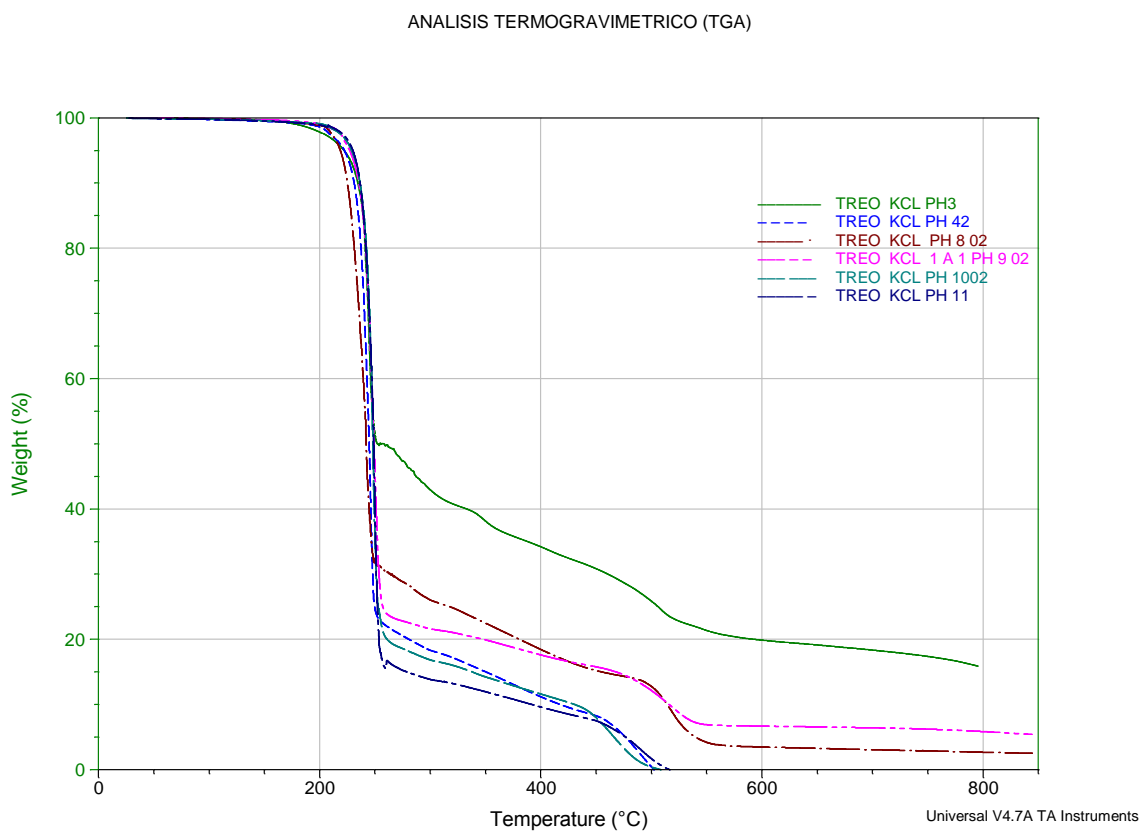


Figura 19. Análisis Termo gravimétrico de los cristales de L-Treonina:KCl

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

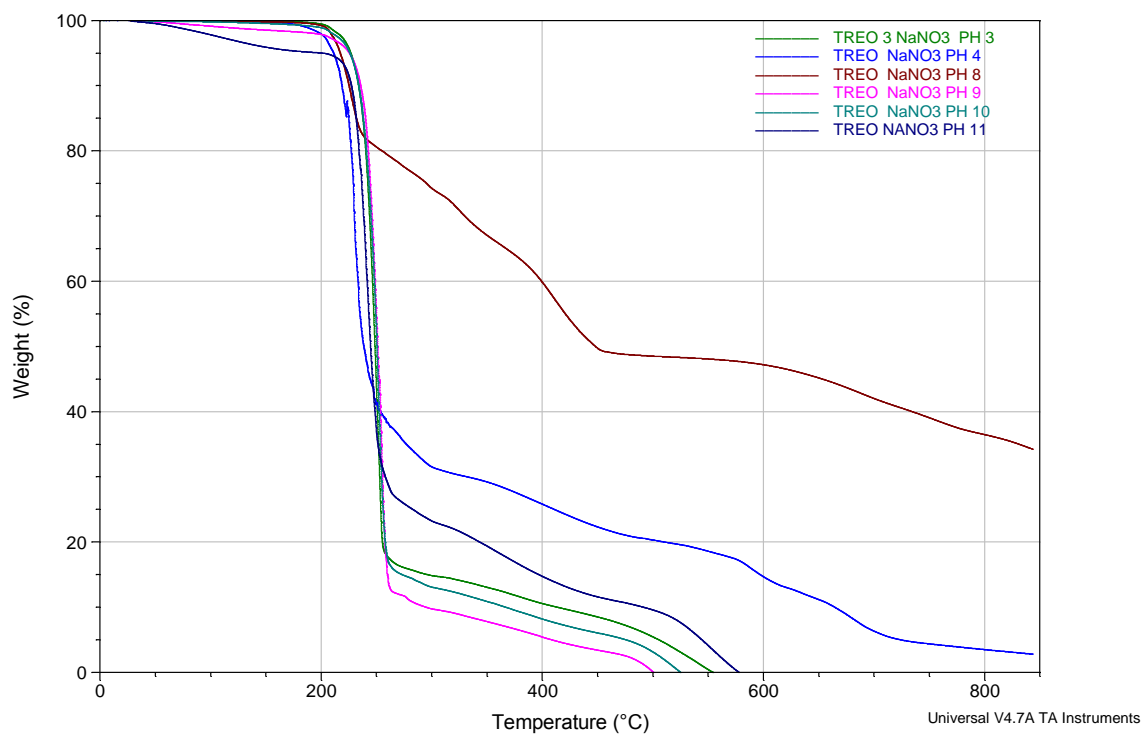


Figura 20. Análisis Termo gravimétrico de los cristales de L-Treonina:NaNO3

El análisis termogravimétrico indica que la temperatura máxima de estabilidad es de 200 ° C , observando también que al aumentar la temperatura se favorecen distintos cambios de fase. Se encontro que los aminoacidos son mas flexibles a los cambios estructurales y muestran una buena resistencia termica y gran transparencia en el rango UV-Vis-NIR.

El aumento en los coeficientes opticos no lineales de Segundo orden y sus mejoras en la resistencia mecanica y termica han sido observados por muchos investigadores.

4.6 Generación de Segundo Armónico

La figura 21 indica el porcentaje de emisión de segundo armónico de los cristales de L-Treonina:NaNO₃ y L-Treonina:KCl a diferentes valores de pH, basados en medidas referidas a la Urea.

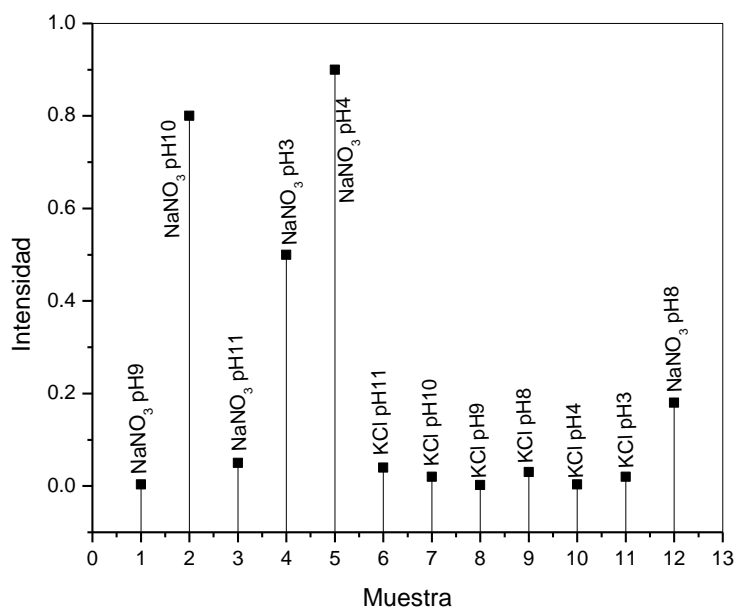


Fig 21. Porcentaje de emisión de segundo armónico para los cristales de L-Treonina:KCl y L-Treonina:NaNO₃

De la gráfica se puede observar que las muestras que presentaron una mejor emisión de segundo armónico fueron las de Tre-NaNO₃ a pH 3, 4 y 10. Recordando que el segundo efecto armónico es también debido a la alta polarizabilidad de la molécula. En este caso cuando se

produce un movimiento de átomos de H en la estructura es posible aumentar el efecto de polarizabilidad

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se llevo a cabo la síntesis, caracterización y análisis de las propiedades ópticas de cristales no lineales de L-Treonina:KCl y L-Treonina:NaNO₃ haciendo una variación en el pH de las soluciones (3, 4, 8, 9, 10 y 11). Se obtuvieron cristales ópticamente transparentes en el intervalo de 400-700nm y homogéneos empleando el proceso de evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente.

El análisis Raman confirmó la presencia de los precursores en la molécula L-Treonina, Cloruro de Potasio y Nitrato de Sodio.

Se encontró también que los materiales en estudio (L-Treonina con KCl y L-Treonina con NaNO₃) muestran poca absorción en el rango de 400-700 nm, lo cual los hace buenos candidatos a presentar el fenómeno de generación de Segundo armónico, ya que son dobladores de frecuencia, esto es; que la longitud de onda emitida por el cristal después de ser irradiado es la mitad (550 nm) de la longitud de onda del haz incidente (1100 nm).

La modificación del pH tiene una gran influencia en la cinética de crecimiento calidad del cristal y propiedades ópticas, ya que a pH básicos (8, 9, 10 y 11) los cristales se evaporan más rápido y son de mejor calidad, lo cual se puede deber al hecho de que a pH básicos (altos) la molécula se estabiliza al estar en contacto con el OH. Es importante señalar que los cristales de Treonina-KCl a pH 3, 4, 9 y 11 mostraron opacidad lo cual es causado a que valores

mayores y menores al punto isoeléctrico (pI Treonina=5.87) poseen cargas positivas y negativas netas, las cuales tienden a comportarse como impurezas en la red cristalina. Lo ideal sería crecer cristales a punto isoeléctrico ya que se encontró que son mucho mejor que los cristales crecidos en otros valores de pH.

En el caso de la Generación de Segundo Armónico las muestras que presentaron una mejor emisión fueron las de Tre- NaNO_3 , pero se determinó que aun así no existe una relación directa con el pH.

Si existe una dependencia del pH, pero esta se manifiesta en la formación de los cristales, es decir en la calidad, en el tamaño y el hábito cristalino

Referencias

- [1] Curso Optica No lineal, capitulo 1. Profesores: Mercedes Carrascosa
Angel García Cabañes Asignatura: Materiales fotónicos Código: 32300 Centro: Facultad de Ciencias Titulación: Máster en Materiales Avanzados
- [2] Bhat, M.N., New nonlinear optical material:glycine sodium nitrate. Journal of Crystal Growth 2002. 235:p. 511-516.
- [3] Óptica No Lineal, Norberto Arzate Plata, Centro de Investigación en Óptica, A.C. León, Guanajuato, México, 4 de Marzo 2014. Sección: Artículos de Divulgación, Explorando en la Óptica, Academia Mexicana de Óptica, A.C.
- [4] Pradhan, A.A., Effect of Anions on the Solubility of Zwitterionic Amino Acids. J. Chem. Eng, 2000. 45:p. 140-143.
- [5] Principios de óptica no lineal Y.R.Shen Universidad Autónoma de Madrid, Dpto de Física de Materiales. Iris Elvira Rodríguez
- [6] F. Agullo-Lopez, J.M Cabrera, F. Agullo-Rueda. Electrooptics Phenomena, Materials and Applications Academia Press, (1994).
- [7] Growth and Physiochemical Properties of Second-Order Nonlinear Optical L-Threonine Single Crystals. G. Ramesh Kumar and S. Gokul Raj. Advances in Materials Science and Engineering Volume 2009 (2009), Article ID 704294, 40 pages.
- [8] Synthesis, Crystal Growth and Characterization of L- Proline Lithium Chloride Monohydrate: A new Semiorganic Nonlinear Optical Material. T. Uma Devi, N. Lawrence, R. Ramesh Babu, S. Selvanayagan, Helen Stoeckli-Evans, and K. Ramamurthi. Crystal Growth and Design 2009 Vol. 9, No.3, 1370-1374.
- [9] Efect of pH on non-linear properties of Glycine-Sodium Nitrate crystals (GSN) Q.B. Ramon Antonio Silva Molina. Master Thesis 2011. University of Sonora. Department research in polymers and materials, Hermosillo, Sonora. 46 pages
- [10] A photoluminiscent technique for the measurement of coefficients of optical absorption of semiconductors. A. Lastras-Martínez, G. Ramírez-Flores, J. M. Montejano-Carrizales Seventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference 1987, pp 1099-1103
- [11] Fundamentals of Raman spectroscopy. Laser Focus World. PennWell. Editorial Digest.
- [12] Thermo-optical properties and energy transfer processes on glasses with Erbium prepared via sol-gel Joel Medina Monares, Keren-Hapuc Gutiérrez Acosta, Alberto Duarte

Moller, Alejandro Apolinar Iribe, Mario Enrique Álvarez R. Mexican Society of Science and Technology of Surfaces and Materials Surfaces and void, 20(4),(2007), 10-13.

[13] Absorption and emission properties of erbium calcium oxyborate crystals. Hai-Rui Xia, Huai-Dong Jiang, Ming Guo, Ji-Yang Wang, Jing-Qian Wei, Xiao-Bo Hu, Yao-Gang Liu. Department of Physics, National Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Optics Communications, Volume 188, (2001), 233-238.

[14] Effective Auger excitation of erbium luminescence by hot electrons in silicone. M.S Bresler, T. Gregorkiewicz, O.B Gusev, P.E. Pak, I.N. Yassievich. A.F Ioffe Physico-Technical Institute, Politekhnicheskaya 26, St.Petersburg, Russia, University of Amsterdam, Department of Theoretical Physics, Lund University, (1999), 334-337.

[15] Application of spectroscopy of thermal lens on the study of semi-transparent materials. Jose M. Yañez, Rodrigo Mayen, Oscar Gómez, Omar Martínez, Rivelino Flores.

[16] Optical bistability derived from the negative nonlinear absorption effect in erbium doped materials. Yoshinobu Maeda. Department of Information and control Engineering, Toyota Technological Institute. Optical Society of America. 1994

[17] Viscosity studies of (L-alanine, L-proline, L-valine, L-leucine + aqueous KCl/KNO₃) solutions at different temperatures J. Chem. Thermodynamics 40 (2008), 1549-1551.

[18] Tesis de Licenciatura en Física de la Universidad de Sonora. E. Tellez Flores. B. Sc. Física 1990, Departamento de Física.

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

[20] Non-linear Optics Mark G. Kuzyk, 2010, pages 183.

[21] Encyclopedia of Laser Physics and Technology. Erbium-doped gain media, glasses, RP Photonics. Virtual Library

[22] Erbium-doped silicon nanocrystals in silicon/ silicon nitride superlattice structures: Light emission and energy transfer. J. Warga, R.Li, S.N Basu, L. Dal Negro, Elsevier. Physica Vol.41, (2009), 1040-1043.

[23] <http://wwwchem.csustan.edu/Tutorials/INFRARED.HTM>.

[24] Sintesis y Caracterizacion de nano-monocristales de Glicina-Nitrato de Sodio, GSN, con propiedades opticas no-lineales, J. Hernandez-Paredes/S.J Castillo/H. E Esparza-Ponce/E. Tellez-Flores/J. A Duarte-Moller. Tecnura volumen 9 num 18, (2006), 4-9

[25] Novel nonlinear optical crystals of noncentrosymmetric structure based on hydrogen bonds interactions between organic and inorganic molecules. S. Debrus, H. Ratajczak, J. Venturini, N. Pincon, J. Baran, J. Barycki, T. Glowiak, A. Pietraszko, *Synthetic Metals* 127 (2002), 99-104.

[26] Growth and characterization of organic crystals for electro-optical and photonic applications. Martha Isabel Salas Alcala, Ortiz G. Ramos, Rodriguez Rivera M. Optics Research Center in B.C. Department of photonics, Leon, Guanajuato, 2010, 113-117

[27] Bailey, R.T.F.R Cruickshank, P Pavloides, D. Pugh y J.N. Sherwood 1991 *Organic Materials for Non-Linear Optics: Inter-Relationships between Molecular Properties, Crystal Structure and Optical Properties*, *J. Phys D: Appl. Phys.* 24. Pp 135-145

