

Universidad de Sonora

Departamento de Investigación en Física
de la Universidad de Sonora



BIBLIOTECA DEL D.I.F.U.S.

***“Síntesis y caracterización básica de nuevos materiales
semi-orgánicos con propiedades ópticas no lineales”***

Tesis

Que para obtener el grado de

Maestro en ciencia (Física)

Presenta:

T 136

José Martín Pacheco Beltrán

Hermosillo, Sonora a 6 de marzo del 2008

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



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

Dedicatoria

A mi esposa Adriana Ortiz e hijos Daniel, Lizbeth y Ramses Pacheco Ortiz, padres y hermanas por su enorme apoyo y comprensión durante este tiempo.

Agradecimientos

Al Dr. José Alberto Duarte Moller, Dr. Ricardo Rodríguez Mijángos y Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos por su gran paciencia y dirección del presente trabajo.

Al comité de tesis: Dr. José Alberto Duarte Moller, Dr. Ricardo Rodríguez Mijángos, Dr. Raúl Pérez Salas y Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos.

Al CIMAV (Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.), en especial al M. C. Daniel Lardizabal por su participación en la obtención de las curvas de TGA/DTA, al Ing. Luís de la Torre por la obtención de los espectros de IR y al M. C. Enrique Torres Moya por impartirme un curso práctico de difracción de rayos X.

Al CONACyT, DIFUS, Departamento de Física y División de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Sonora por apoyar el presente trabajo.

A todas las personas que de alguna manera se involucraron en este trabajo.

Lista de figuras

- Fig. 1.1 Cristales de GSN crecidos por Narayan [2002, vol. 235]
- Fig. 1.2 Patrón de XRD del GSN [Narayan, 2002, vol. 235]
- Fig. 1.3 Espectro infrarrojo del GSN [Narayan, 2002, vol. 235]
- Fig. 1.4 Espectro de transmisión en el rango UV-VIS-NIR del GSN [Narayan, 2002, vol. 235]
- Fig. 1.5 Estructura molecular del GSN
- Fig. 2.2.1 Relación entre la polarización inducida y el campo eléctrico aplicado.
- Fig. 2.3.1 Procesos de conversión de frecuencia utilizando $\chi^{(2)}$
- Fig. 3.3.1 Diagrama Funcional del Espectrofotómetro
- Fig. 3.4.1 Técnica de difracción de rayos X.
- Fig. 3.6.1 Montaje experimental para la generación y análisis de la señal de segundo armónico.
- Fig. 3.6.2 Presentación de la muestra para SHG
- Fig. 4.1.1 Cristal de NaNO₃
- Fig. 4.1.2 Cristales que se forman en el GSN
- Fig. 4.1.3 Cristales característicos del GSN
- Fig. 4.2.1 Patrón de XRD para las muestras G_{0,0}SN, GSN_{0,0} y GSN.
- Fig. 4.2.2 Patrón de XRD de las muestras donde varió el porcentaje molar de Glicina
- Fig. 4.2.3 Patrón de XRD de las muestras donde varió el porcentaje molar de Nitrato de Sodio
- Fig. 4.3.1 Absorción de la serie G_xSN y GSN_{0,0}
- Fig. 4.3.2 Absorción del dial y dial con agua
- Fig. 4.3.3 Absorción de la serie GSN_x y G_{0,0}SN
- Fig. 4.4.1 Espectro de IR para las composiciones G_{0,0}SN, GSN y GSN_{0,0}
- Fig. 4.4.2 Espectro de IR para la serie G_xSN.
- Fig. 4.4.3 Espectro de IR para la serie GSN_x
- Fig. 4.5.1 Curvas de DTA/TGA para la muestra GSN_{0,0}
- Fig. 4.5.2 Curvas de DTA/TGA para la muestra GSN_{0,2}
- Fig. 4.5.3 Curvas de DTA/TGA para la muestra GSN_{0,6}

Fig. 4.5.4 Curvas de DTA/TGA para la muestra GSN

Fig. 4.6.1 Spot de la señal de segundo armónico para el GSN

Fig. 4.6.2 Espectro de emisión del segundo armónico.

Fig. 4.6.3 Generación del segundo armónico para la serie G_xSN

Fig. 4.6.4 Generación del segundo armónico para la serie GSN_x

Fig. 4.7.1 Redeterminación de la estructura del GSN a baja temperatura

Lista de tablas

Tabla 1.1 Eficiencia de SHG para varios solventes [Narayan, vol. 242]

Tabla 4.2.1 Máximos y planos de XRD de las muestras donde varió el porcentaje molar del Nitrato de Sodio

Tabla 4.2.2 Máximos y planos de XRD de las muestras donde varió el porcentaje molar de Glicina.

Tabla 4.4.1 Máximos y origen de las bandas de IR para la serie G_xSN .

Tabla 4.4.2 Máximos y origen de las bandas de IR para la serie GSN_x .

Índice

Introducción	1
Capítulo I Antecedentes	
1.1 Antecedentes del GSN.....	5
Capítulo II Generación del segundo Armónico	
2.1 Fenómenos no lineales.....	12
2.2 La naturaleza de la polarización no lineal.....	14
2.3 Procesos no lineales de segundo orden y el coeficiente d	16
Capítulo III Técnicas experimentales	
3.1 Síntesis de cristales.....	20
3.2 Espectroscopía infrarroja.....	23
3.3 Espectroscopía UV-VIS-NIR.....	24
3.4 Difracción de rayos X.....	26
3.5 Análisis termo-gravimétrico y térmico-diferencial.....	27
3.6 Generación del segundo armónico.....	29
Capítulo IV Resultados	
4.1 Observación por medio de microscopía óptica.....	32
4.2 Caracterización Estructural.....	34
4.3 Caracterización por espectroscopía UV-VIS-NIR.....	40
4.4 Caracterización por medio de espectroscopía infrarroja.....	43
4.5 Análisis termo-gravimétrico y térmico-diferencial.....	49
4.6 Generación del segundo armónico.....	53
4.7 Redeterminación de la estructura del GSN a baja temperatura.....	56
CONCLUSIONES	59
REFERENCIAS	61

Introducción

En años recientes, se ha realizado una gran cantidad de nuevas investigaciones en materiales ópticos que puedan tener aplicaciones potenciales en la tecnología, como detectores de radiación, pantallas fluorescentes de color, filtros ópticos, convertidores de frecuencia óptica, como medios activos para láseres sintonizables en frecuencia, en dispositivos de opto-electrónica; medios transmisores de información, direccionadores y controladores electro-ópticos de radiación, memorias ópticas etc. Para esto es necesario el estudio de los fenómenos de interacción de la luz con materiales puros ó impurificados con átomos o moléculas, que actúan como centros ópticos activos. Estudiando los procesos de síntesis de materiales ópticos, de emisión de luz, propagación, transmisión, amplificación y su detección.

En particular, el campo de la óptica no lineal (ONL) ha demandado el desarrollo de nuevos materiales orgánicos y semi-orgánicos que posean respuestas no lineales comparables o mejores que los materiales no lineales típicos como el LiNO_3 (Niobato de Litio), KDP (Difosfato de Potasio), BBO (Borato de Bario), LBO (Triborato de Litio), etc. En la actualidad existe un gran interés por diseñar materiales ópticos con propiedades no lineales, mediante la manipulación de su estructura química. Los materiales orgánicos a base de aminoácidos mezclados con compuestos inorgánicos cristalinos pueden ser una alternativa para mejorar sus

propiedades ópticas no lineales y en particular la generación de segundo armónico, SHG, del inglés second harmonic generation.

En este sentido, durante los últimos años se han estudiado los cristales metal-orgánicos por presentar propiedades ópticas no lineales y a su vez cuentan con un método demasiado sencillo y práctico para la síntesis.

Así, recientemente Narayan y Dharmaprakash reportaron la síntesis de un nuevo cristal Glicina-Nitrato de Sodio (GSN), el cual se forma a partir del aminoácido Glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) y de la sal Nitrato de Sodio (NaNO_3), el cual exhibe el doble de eficiencia de la señal de segundo armónico en comparación con el conocido y comercial Difosfato de Potasio (KDP).

La Glicina, puede presentarse en tres formas poliméricas cristalinas; α -Glicina, β -Glicina y γ -Glicina. Y las estructuras cristalinas de las fases α -Glicina y β -Glicina son centrosimétricas, en cambio la forma γ -Glicina posee una estructura no-centrosimétrica. La γ -Glicina es responsable de las propiedades no lineales de Generación de Segundo Armónico que exhibe.

Por otro lado, la síntesis de cristales de Glicina-Nitrato de Sodio (GSN), se lleva a cabo mediante el método de evaporación lenta. Se parte de formar una solución de Glicina y Nitrato de Sodio en concentración equimolar en agua destilada, a temperatura ambiente y se deja evaporar a la misma temperatura.

Teniendo en cuenta que la Glicina, puede presentarse en sus formas; α -Glicina, β -Glicina y γ -Glicina, se consideró la posibilidad de estudiar las propiedades de nuevos cristales semi-orgánicos no lineales a base de Glicina y Nitrato de Sodio en diferentes composiciones molares ($\text{G}_x\text{SN}_{1-x}$ con $(0 < x < 1)$), mediante la técnica de

saturación por evaporación lenta, en el sentido de buscar evidencias acerca de cual es la proporción molar mas eficiente de Glicina- NaNO_3 para formar GSN y en consecuencia la proporción mas eficiente que genera Señal de Segundo Armónico.

Para el desarrollo de este trabajo se realizó la síntesis de diferentes muestras de Glicina-Nitrato de Sodio (GSN), modificando la proporción molar G_xSN_{1-x} ($0 < x < 1$), en fracciones de 0.2 molar, tanto de Glicina como de Nitrato de Sodio. Se llevo a cabo la caracterización de las propiedades básicas de estos materiales, que incluye, difracción de rayos X para determinar las diferentes fases y estructuras en los compuestos presentes.

También se llevó a cabo la caracterización de las propiedades opticas básicas, específicamente la absorción óptica en la región UV-Vis-IR. La absorción óptica en el UV-Visible es importante debido a que las muestras G_xSN_{1-x} son potencialmente materiales dobladores de frecuencia, y por consecuencia se debe verificar que en la región del espectro electromagnético de la señal de segundo armónico no presente absorciones que afecten la eficiencia. En el infrarrojo, con el objetivo de determinar los grupos funcionales presentes que a su vez coadyuvarán a la identificación de compuestos presentes en las muestras.

Es importante conocer las propiedades de estabilidad térmica, ya que siendo el G_xSN_{1-x} material semi-orgánico con posibilidades de aplicación en óptica no lineal, al ser expuesto a radiación electromagnética de alta intensidad, se puede inducir fácilmente daño térmico. A partir de este análisis fue posible determinar que las muestras son estables hasta una temperatura promedio cercana a los 180 °C

La parte principal del trabajo se centro en estudiar la eficiencia de generación de segundo armónico, de las series G_xSN y GSN_x ($0 < x < 1$), como función de la proporción molar de Glicina:Nitrato de Sodio. Se observó señal de doblamiento de frecuencia en todas las composiciones excepto para los precursores puros, es decir, solo Glicina y solo $NaNO_3$.

Un resultado adicional e importante es que se realizó la redeterminación de la estructura del cristal GSN a baja temperatura, mediante el uso de la técnica de dispersión de Rayos X para monocristales.

El presente trabajo se ha dividido en 4 capítulos. En el primer capítulo se presenta en resumen los antecedentes de materiales semi-orgánicos principalmente de sus propiedades ópticas y estructurales. En el capítulo dos, se presenta un resumen acerca de efectos ópticos no lineales, con énfasis en los de segundo orden, con el fin de comprender los procesos no lineales de segundo orden. En el tercer capítulo se describe la técnica utilizada en la preparación de los cristales, las técnicas experimentales, así como los equipos utilizados para la caracterización de los cristales.

Finalmente en el capítulo cuatro se incluyen los resultados experimentales obtenidos así como la discusión sobre dichos resultados. Adicionalmente en la parte final se presentan las conclusiones obtenidas en este trabajo y se incluye la bibliografía consultada para la elaboración de la presente tesis.

Capítulo I

Antecedentes

1.1 Antecedentes del GSN

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

El campo de la óptica no lineal (ONL) ha demandado el desarrollo de nuevos materiales orgánicos y semi-orgánicos que posean respuestas no lineales comparables o mejores que los materiales no lineales típicos como el LiNO_3 (Niobato de Litio), KDP (Difosfato de Potasio), BBO (Borato de Bario), LBO (Triborato de Litio), etc. En la actualidad existe un gran interés por diseñar materiales ópticos con propiedades no lineales, mediante la manipulación de su estructura química. En particular los materiales orgánicos a base de aminoácidos mezclados con compuestos inorgánicos cristalinos pueden ser una alternativa para

mejorar sus propiedades ópticas no lineales y en particular la generación de segundo armónico, SHG, del inglés second harmonic generation.

Los aminoácidos son materiales orgánicos, cuyas unidades estructurales construyen moléculas llamadas proteínas. Un aminoácido cuenta con un grupo amino ($-\text{NH}_2$) un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$), un hidrógeno (H) y una cadena lateral (R). Presentan características ácido-base ya que cuentan con un grupo ácido ($-\text{COOH}$) y un grupo básico ($-\text{NH}_2$). Una de sus propiedades es que son sólidos cristalinos no volátiles que se funden a temperaturas relativamente elevadas, son insolubles en solventes no polares y son solubles en agua, por lo que sus soluciones acuosas se comportan como soluciones de elevado momento dipolar. Sus aplicaciones en la óptica no lineal son buenas ya que cuentan con un grupo donador (COO^-) y un grupo receptor (NH_3^+).

Los compuestos formados por aminoácidos que han sido reportados como materiales que exhiben respuesta óptica no lineal, son la L-arginina y L-histidina [Jittayachan Reena *et al* (2003), Preema C. Thomas *et al* (2006)]. También se ha reportado la síntesis de compuestos a base de aminoácidos en combinación con sales inorgánicas, tal como el Fluoruro de L-arginina.

Por otro lado, recientemente se reportó la síntesis de cristales semiorgánicos a base del aminoácido Glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) y de la sal Nitrato de Sodio (NaNO_3), este material es conocido en la literatura como Glicina-Nitrato de Sodio (GNS), Narayan y Dharmaprakash reportaron que presenta el doble de eficiencia de la señal de segundo armónico en comparación con el conocido y comercial dihidrógeno fosfato de Potasio (KDP) [Narayan Bhat M. *et al*, 2002, vol. 235].

La Glicina es el aminoácido más simple, puede presentarse en tres formas poliméricas cristalinas; α -Glicina, β -Glicina y γ -Glicina. La α -Glicina y β -Glicina cuentan con estructura centrosimétrica, la forma γ -Glicina posee una estructura no-centrosimétrica y se ha reportado que se exhibe como un material no lineal, ya que es doblador de frecuencia al exponerlo a radiación electromagnética de longitud de onda de 1064 nm [Narayan Bhat M. *et al*, 2002, vol. 236].

También, en la literatura se encuentran reportes de que la Glicina puede combinarse con compuestos inorgánicos como el H_2SO_4 , AgNO_3 , CaCl_2 , CaNO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, BaCl_2 , SrCl_2 y CoBr_2 , para formar nuevas estructuras cristalinas semi-organicas, pero ninguno de ellas presentan actividad óptica no lineal [Narayan Bhat M. *et al*, 2002, vol. 235].

La síntesis de Glicina con Nitrato de Sodio (GSN), desarrollada por Narayan [2002, vol. 235]] es mediante el método de evaporación lenta. Se utilizó γ -Glicina y Nitrato de Sodio en una concentración equimolar y agua destilada, para formar de una solución acuosa a temperatura ambiente y se deja evaporar a temperatura controlada. Los cristales obtenidos por este método son de dimensiones grandes como se puede apreciar en la figura 1.1.

Dado que los cristales de GSN fueron obtenidos por primera vez, se caracterizaron las propiedades físicas básicas para la identificación de sus propiedades físicas. La figura 1.2 muestra el patrón de difracción del GSN en polvo, a temperatura ambiente. Los planos (h, k, l) satisfacen las condiciones generales de reflexión del grupo espacial observado, el cual es, Cc , y tiene los siguientes parámetros de red: $a = 14.323 \text{ \AA}$, $b = 5.2575 \text{ \AA}$, $c = 9.1156 \text{ \AA}$ y $\beta = 119.03^\circ$.

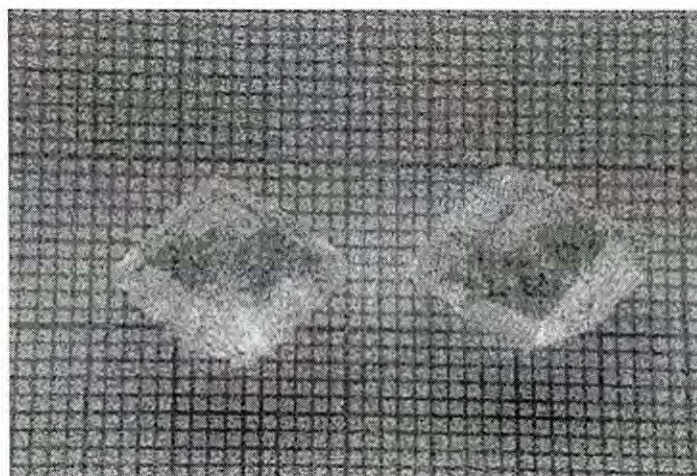


Fig. 1.1 Cristales de GSN crecidos por Narayan Bhat M. *et al*, 2002, vol. 235

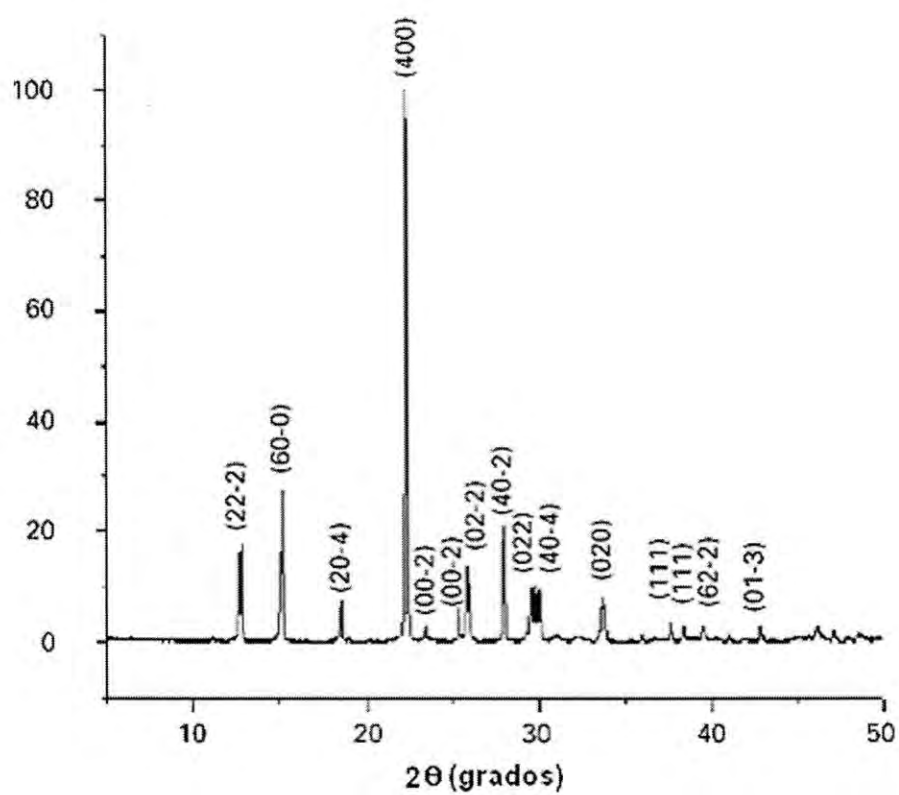


Fig. 1.2 Patr3n de XRD del GSN
[Narayan Bhat M. *et al*, 2002, vol. 235]

Como es asignado

En la figura 1.3 se presenta el espectro infrarrojo del GSN reportado por M. Narayan. Las absorciones en 504.2, 892.8 y 1614 cm^{-1} las asocia al grupo carboxilo de la glicina, los picos en 1111, 1131 y 1505 cm^{-1} son debido al grupo NH_3^+ , al grupo NO_3^- se le asocia el pico en 830 cm^{-1} y los picos en 1070, 1378 y 2894 cm^{-1} son atribuidos a los grupos CCN , COO^- y CH_2 respectivamente.

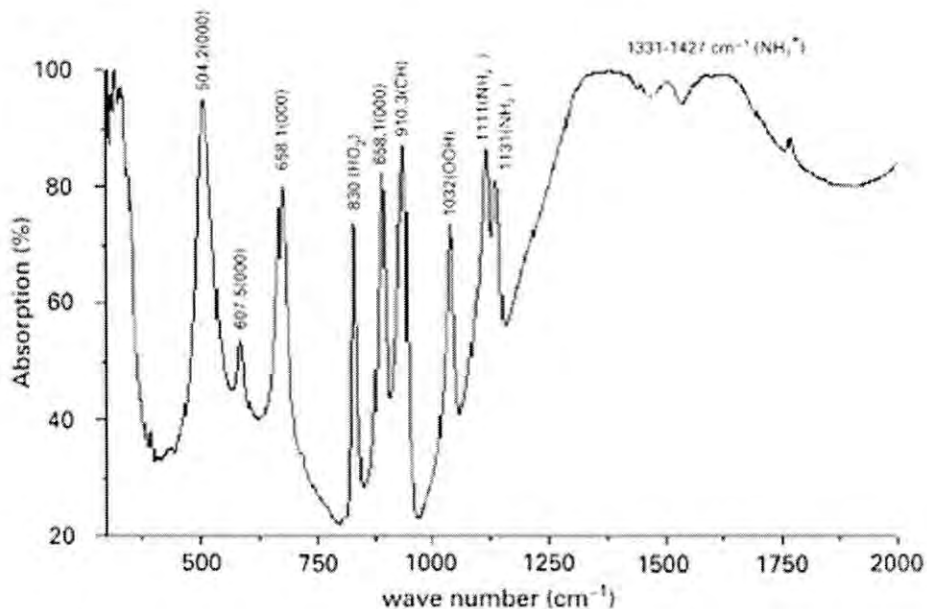


Fig. 1.3 Espectro infrarrojo del GSN [Narayan Bhat M. *et al*, 2002, vol. 235]

En lo referente a UV-Vis, esta técnica es utilizada en el estudio de compuestos a base de aminoácidos dentro de la rama de la óptica no lineal ya que una propiedad muy importante de cristales para aplicaciones en fotónica es que presente una amplia ventana de transparencia. En la figura 1.4 se muestra la gráfica con los valores de transmitancia en el rango de 200 a 2500 nm, la región comprendida entre 450 y 2500 nm la absorción se muestra prácticamente como una

recta. La banda de absorción en la región ultravioleta involucra transiciones de electrones del estado base a estados de mayor energía de los orbitales σ y π .

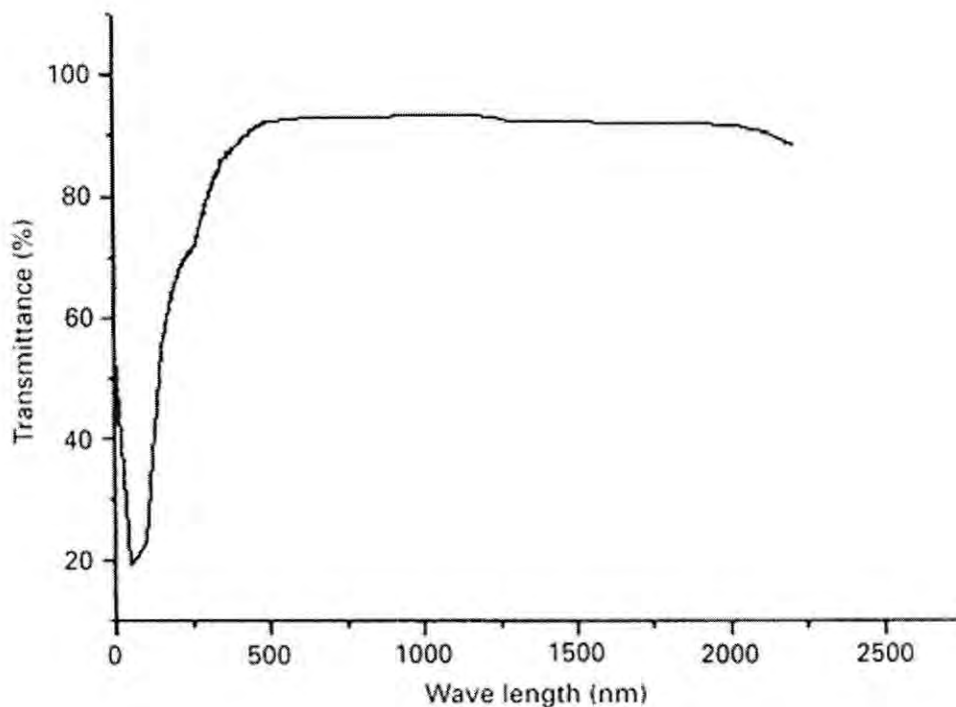


Fig. 1.4 Espectro de transmisión en el rango UV-VIS-NIR del GSN
[Narayan Bhat M. *et al*, vol. 235]

Se ha reportado la eficiencia de conversión del segundo armónico en cristales sintetizados a partir de γ -Glicina, agua destilada y un solvente, en comparación con el KDP. Los solventes utilizados son: cloruro de Sodio, hidróxido de Sodio, fluoruro de Sodio, Nitrato de Sodio y acetato de Sodio. En dicho reporte se afirma que todos los cristales sintetizados presenta una mayor eficiencia de conversión que el KDP, estas eficiencias son mostradas en la tabla 1.1. También se presentan los patrones de dispersión de todos los cristales antes mencionados, en

estos se observan que son prácticamente los mismos, excepto por los cambio en los niveles de intensidad de los picos.

Solvente	Eficiencia de SHG con Respecto al KDP
Agua y NaF	1.3
Agua y NaOH	1.4
Agua y NaNO ₃	1.6
Agua y NaCH ₂ COOH	1.2

Tabla 1.1 Eficiencia de SHG para varios solventes
[Narayan Bhat M. *et al*, 2002, vol. 242]

La figura 1.5 muestra la coordinación de los átomos que rodean al Na, esta puede visualizarse como una bipiramide hexagonal distorsionada con respecto a los átomos carboxilos del grupo aminoácido.

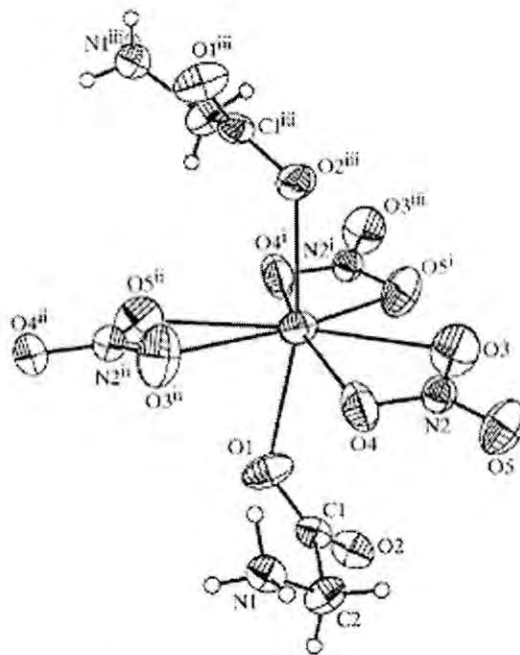


Fig. 1.5 Estructura molecular del GSN
[Krishnakumar R. V. *et al* (2001)]

Capítulo II

GENERACION DEL SEGUNDO ARMONICO

2.1 Fenómenos no lineales

En la óptica lineal, la onda electromagnética induce una separación de las cargas en el material, *i.e.*, una polarización, la cuál es directamente proporcional al campo eléctrico. En cristales, la polarización inducida por un campo eléctrico y el campo mismo no son necesariamente paralelos. Por consiguiente, la relación entre la polarización eléctrica lineal y el campo eléctrico es dada por la ecuación (2.1.1).

$$P_L = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (2.1.1)$$

Donde el subíndice L se refiere a la polarización lineal, ϵ_0 es la permitividad del vacío y $\chi^{(1)}$ es el tensor dieléctrico lineal o susceptibilidad. Esta relación también puede estar escrita como una suma de los elementos escalares del tensor, como se muestra en la ecuación (2.1.2).

$$P_{L,i} = \epsilon_0 \sum \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (2.1.2)$$

Donde los índices ij significan las coordenadas cartesianas, $(i, j) = (x, y, z)$. Puede mostrarse que el tensor de susceptibilidad es simétrico, y por consiguiente, puede ser diagonalizado. Esto quiere decir que el campo eléctrico y la polarización inducida pueden estar orientados en un sistema de coordenadas, tal que, el tensor de susceptibilidad tenga solamente elementos diferentes de cero en la diagonal como se muestra a continuación:

$$\chi^{(1)} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33}^{(1)} \end{pmatrix}$$

Las componentes χ_{ii} son relacionadas con el índice de refracción según la ecuación (2.1.3).

$$n_i = \sqrt{1 + \chi_{ii}^{(1)}} \quad (2.1.3)$$

Esta es la descripción física de birrefringencia; luz polarizada en diferentes direcciones experimentando diferentes índices de refracción.

La óptica lineal explica el fenómeno observado cuando la intensidad de la luz es suficientemente baja. Esto incluye las propiedades ópticas que observamos en la vida cotidiana, por ejemplo, el arco iris o la capa de aceite colorida en el agua. Sin embargo, después de la invención del láser en 1960, es posible obtener intensidades más altas. Este resultado genera la posibilidad de nuevas investigaciones en el campo de la óptica no lineal (NLO). Muchas propiedades interesantes, debido a los efectos no lineales, han sido descubiertas desde la generación del segundo armónico, las cuales fueron observadas por primera vez en un cristal de cuarzo.

Los efectos no lineales de un material pueden explicarse utilizando el modelo de Lorentz. Un campo eléctrico oscilante monocromático inducirá una oscilación dipolar con la misma frecuencia que el campo. Este desplazamiento de los electrones es al que se refiere como la polarización del material dieléctrico. El dipolo eléctrico oscilante, a su vez, radiará un nuevo campo electromagnético, lo cual está descrito en libros que traten temas sobre fundamentos de fotonica [Saleh Bahaa E. A., (1991)].

Para una primera aproximación, el desplazamiento o la polarización es una respuesta lineal del campo eléctrico, lo cual explica los efectos ópticos lineales. Sin embargo, con un campo eléctrico más fuerte, el desplazamiento comenzará a saturarse. Esto da una respuesta no lineal con una distorsión del frente de onda para la polarización. Esta polarización distorsionada puede ser modelada por armónicos de orden más alto, que la frecuencia fundamental del campo eléctrico. Por lo tanto el campo electromagnético radiado contendrá múltiplos de la frecuencia fundamental. Ésta es una forma intuitiva para explicar el origen de la generación del segundo armónico y ordenes más altos. La presencia de los efectos no lineales no solamente depende de la intensidad de la luz, si no también en la habilidad del material mismo a generar una respuesta no lineal. Por consiguiente, no es posible dar un cierto número fijo de la intensidad donde los efectos no lineales comenzarán a presentarse.

2.2 La naturaleza de la polarización no lineal

En un medio óptico, los electrones de valencia están desplazados de sus órbitas normales por el campo eléctrico oscilante, E , de una onda luminosa incidente. Por lo tanto, los electrones y los iones remanentes forman dipolos oscilantes y emitirán fotones. La manifestación macroscópica de los dipolos oscilantes es la polarización oscilante, P . Por consiguiente, la polarización inducida radiará un nuevo campo en la frecuencia de oscilación. La polarización inducida puede ser lineal (el desplazamiento es pequeño) o significativamente no lineal

dependiendo de la magnitud del campo eléctrico aplicado. En el caso lineal, donde la fuerza del campo aplicado es pequeña, la radiación emitida tiene la misma frecuencia que la luz incidente. Sin embargo, si un campo intenso es aplicado al medio óptico, entonces la relación entre la polarización inducida y el campo eléctrico aplicado es no lineal. El campo radiado, oscilará con armónicos, a partir de la doble frecuencia y continuando con el triple, etc. La figura 2.2.1 muestra la dependencia de la polarización inducida, debido al campo eléctrico aplicado.

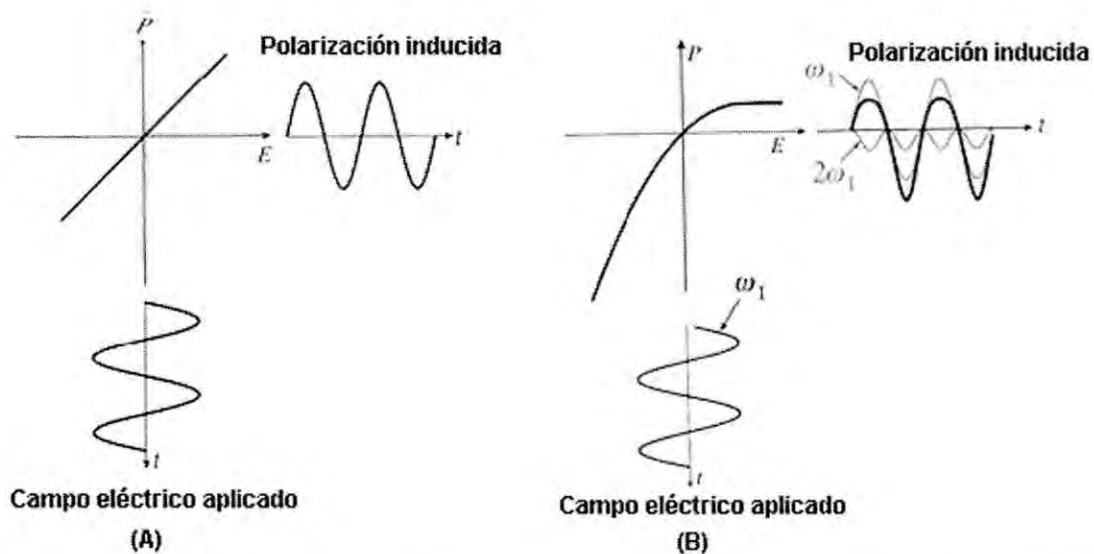


Fig. 2.2.1 Relación entre la polarización inducida y el campo eléctrico aplicado. (A) Dependencia lineal (B) Dependencia de segundo orden.

En general, la relación entre la polarización inducida y el campo eléctrico aplicado es dada por las ecuaciones (2.2.1) y (2.2.2).

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_1 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3 + \dots \quad (2.2.1)$$

o

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 (\chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots) = P_L + P_{NL} \quad (2.2.1)$$

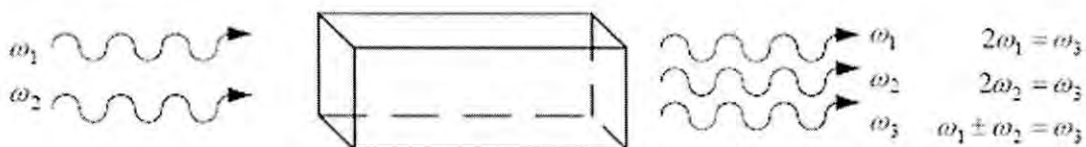
Aquí P_L denota la parte lineal de la polarización y P_{NL} la no lineal, ε_0 es la permitividad del vacío, E es la componente del campo eléctrico de la onda electromagnética y $\chi^{(i)}$ representa el tensor de susceptibilidad de i -ésimo orden. El término $\varepsilon_0 \chi^{(1)} E_1$ es responsable de la óptica lineal convencional como el índice de refracción, mientras el primer término no lineal, $\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2$, es responsable de la generación del segundo armónico, la generación de la suma o diferencia de frecuencia, del oscilador óptico paramétrico, la rectificación óptica y el efecto Pockels. El tercer término, $\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3$ da origen a los efectos como la generación del tercer armónico, índice de refracción dependiente de la intensidad y dispersión de Brillouin. Esta tesis principalmente se ocupará de los efectos de segundo orden en particular la generación del segundo armónico.

2.3 Procesos no lineales de segundo orden y el coeficiente d

Entre los procesos no lineales de segundo orden, probablemente los más importantes desde una perspectiva de aplicación, son la generación del segundo armónico (SHG), la generación de la suma de frecuencia (SFG), la generación de la

diferencia de frecuencia (DFG) y la generación óptico paramétrico (OPG). La primera condición para que tales procesos aparezcan es la conservación de energía del fotón. Dos ondas, con frecuencia ω_1 y ω_2 , inciden en un medio no lineal, pueden combinarse de diferentes maneras. Para la SFG, las energías de los fotones son sumadas para crear un nuevo fotón con energía más alta, $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. La SHG es un caso especial de la SFG cuando los dos fotones tienen la misma frecuencia y viene del mismo modo del láser, o sea, $\omega_3 = 2\omega_1 = 2\omega_2$. En el caso de DFG, un fotón con energía baja es creado por la sustracción de la energía baja de la energía mas alta, o sea, $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. En OPG, un fotón del láser es dividido en dos fotones de energía inferior, llamado fotón señal de frecuencia ω_s y el fotón holgazán de frecuencia ω_i respectivamente. Para mantener la conservación de la energía, $\omega_p = \omega_s + \omega_i$. Si el OPG es metido en un resonador, un oscilador paramétrico óptico (OPO) es construido. La figura 2.3.1 ilustra esquemáticamente estos procesos.

SHG, SFG, DFG and OPA



OPG and OPO

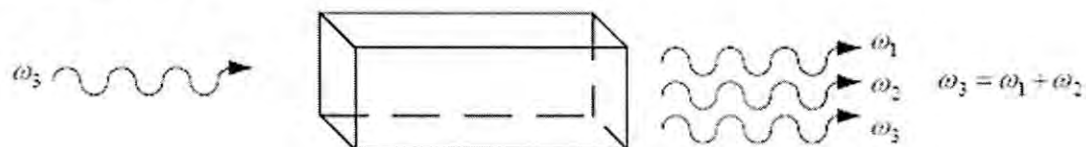


Fig. 2.3.1 Procesos de conversión de frecuencia utilizando $\chi^{(2)}$

Los procesos no lineales de segundo orden sólo pueden ocurrir en materiales sin centro de inversión. En la práctica, el coeficiente no lineal, d , se utiliza con mas frecuencia que $\chi^{(2)}$ y están relacionados por la ecuación (2.3.1).

$$d \equiv \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (2.3.1)$$

Donde, i, j, k son los índices cartesianos de las diferentes frecuencias que componen la polarización. En total hay $3 \times 3 \times 3 = 27$ componentes. Bajo la permutación intrínseca de simetría, los índices j y k indexados en $\chi_{ijk}^{(2)}$ son intercambiables. Por lo tanto, una notación compacta puede introducirse donde j y k conjuntamente son reemplazados por el índice l y pueden tomar los siguientes valores:

$$\begin{array}{l} jk : 11 \quad 22 \quad 33 \quad 23,32 \quad 13,31 \quad 12,21 \\ l : \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \end{array}$$

Por consiguiente, el número de elementos independientes son reducidos de 27 a 18 y la polarización de segundo orden en notación matricial toma la forma:

$$\begin{bmatrix} (P_x)^{(2)} \\ (P_y)^{(2)} \\ (P_z)^{(2)} \end{bmatrix} = 2\epsilon_0 K(\omega_3; \omega_1, \omega_2) \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (E_x)_{\omega_1} (E_x)_{\omega_2} \\ (E_y)_{\omega_1} (E_y)_{\omega_2} \\ (E_z)_{\omega_1} (E_z)_{\omega_2} \\ (E_x)_{\omega_1} (E_z)_{\omega_2} + (E_z)_{\omega_1} (E_x)_{\omega_2} \\ (E_y)_{\omega_1} (E_z)_{\omega_2} + (E_z)_{\omega_1} (E_y)_{\omega_2} \\ (E_x)_{\omega_1} (E_y)_{\omega_2} - (E_y)_{\omega_1} (E_x)_{\omega_2} \end{bmatrix}$$

Donde $K(\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ es el factor de degeneración, es igual a $\frac{1}{2}$ cuando $\omega_1 = \omega_2$ y 1 cuando $\omega_1 \neq \omega_2$.

El número de componentes independientes de d_{ij} disminuirá de 18 a 10 cuando las condiciones de simetría de Kleinmann sean válidas. Tiene aplicación para los casos donde todas las frecuencias involucradas en la interacción estén muy alejadas de cualquier frecuencia de resonancia del material no lineal.

Capítulo III

Técnicas Experimentales

En este capítulo se describe la preparación de los cristales, las técnicas experimentales, así como los equipos utilizados para la caracterización de los cristales.

3.1 Síntesis de cristales

Los cristales utilizados en este trabajo, fueron crecidos mediante el uso de la técnica de síntesis de cristales de evaporación a temperatura ambiente de una solución acuosa. El equipo utilizado consiste en: balanza, una parrilla de agitación, vaso precipitado, espátula, solvente (agua destilada), peróxido de hidrógeno y reactivos de Glicina (G) y Nitrato de Sodio (SN). Esta técnica de crecimiento consiste básicamente en las siguientes etapas:

- Se prepara una solución mediante la adición de la mezcla de los precursores en un solvente, en este caso agua destilada, al mismo tiempo el sistema es sometido a una agitación constante hasta que la mezcla se haya disuelto totalmente, es decir, tenemos una solución homogénea.
- La solución resultante se deja reposar a temperatura ambiente. Durante este periodo existe un reacomodo de moléculas producto de las múltiples colisiones, formando partículas cada vez de mayor tamaño.

- Posteriormente se da el fenómeno de nucleación, esto es cuando las moléculas que se recombinan crecen hasta un tamaño crítico (embriones) en el cual la solución se presenta sobresaturada con respecto al tamaño de dichas partículas.
- La solución tiende a un estado de equilibrio que favorece la adherencia de embriones con nuevas moléculas o unidades constructivas, con ello aumentando su volumen y finalmente precipitando los cristales.

Se debe tener en cuenta que el tamaño y calidad de los cristales dependen de la concentración de los precursores con respecto al solvente, es decir, a bajas concentraciones los cristales crecen más grandes pero el tiempo de crecimiento es lento y para altas concentraciones los cristales crecen más rápido, son más pequeños y se forman racimos o ramas.

En la síntesis de los cristales Glicina-Nitrato de Sodio se utilizaron los precursores: Glicina, con estequiometría $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ del laboratorio Sigma-Aldrich con una pureza del 98.5% y peso molecular igual a 75.07 (g/mol) y para el Nitrato de Sodio la estequiometria es NaNO_3 del laboratorio Sigma-Aldrich con una pureza del 99.99% y peso molecular igual a 84.99 (g/mol).

Para el desarrollo de este trabajo se prepararon diferentes muestras de Glicina-Nitrato de Sodio (GSN), modificando la proporción molar 1:1 reportado previamente en la literatura [Narayan Bhat M. *et al*, 2002, vol. 235] en fracciones del 0.2 molar es decir:

1. $G_{0,0}SN$, corresponde a la muestra que contiene 0.0 molar de Glicina y 1 molar de Nitrato de Sodio.
2. La muestra $G_{0,2}SN$, corresponde a la composición 0.2 molar de Glicina y 1 molar de Nitrato de Sodio.
3. La muestra $G_{0,4}SN$, corresponde a la composición 0.4 molar de Glicina y 1 molar de Nitrato de Sodio.
4. La muestra $G_{0,6}SN$, corresponde a la composición 0.6 molar de Glicina y 1 molar de Nitrato de Sodio.
5. La muestra $G_{0,8}SN$, corresponde a la composición 0.8 molar de Glicina y 1 molar de Nitrato de Sodio.
6. La muestra $GSN_{0,0}$, corresponde a la composición 1 molar de Glicina y 0.0 molar de Nitrato de Sodio.
7. La muestra $GSN_{0,2}$, corresponde a la composición 1 molar de Glicina y 0.2 molar de Nitrato de Sodio.
8. La muestra $GSN_{0,4}$, corresponde a la composición 1 molar de Glicina y 0.4 molar de Nitrato de Sodio.
9. La muestra $GSN_{0,6}$, corresponde a la composición 1 molar de Glicina y 0.6 molar de Nitrato de Sodio.
10. La muestra $GSN_{0,8}$, corresponde a la composición 1 molar de Glicina y 0.8 molar de Nitrato de Sodio.
11. La muestra GSN , corresponde a la composición 1 molar de Glicina y 1 molar de de Nitrato de Sodio.

La literatura relacionada a este tipo de materiales menciona que es necesario, por completéz, realizar caracterizaciones que involucren:

- FTIR, para determinar la existencia y/o formación de grupos funcionales.
- UV-Vis-NIR, para determinar la región de transparencia.
- XRD, se utiliza para tener una idea de la estructura cristalina del material.
- DTA/TGA, para conocer el rango de estabilidad térmica.
- SHG, para demostrar el doblamiento de frecuencia.

En este sentido se da una breve descripción de las técnicas mencionadas.

3.2 Espectroscopía infrarroja (IR)

La técnica de espectroscopia infrarroja consiste en la absorción de la radiación debido a las vibraciones moleculares, es decir, si una molécula absorbe un cuanto de luz infrarrojo dicha energía es igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Existen dos tipos de vibración moleculares, de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos y las vibraciones de flexión son los cambios en el ángulo que forman los enlaces. Debido a que cada molécula presenta un espectro de IR característico podemos obtener información

acerca de las moléculas que componen alguna sustancia e identificar los grupos funcionales de los compuestos orgánicos.

El equipo que se utilizó para la caracterización de IR es un espectrómetro infrarrojo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX con transformada de Fourier, el cual trabaja en un rango de 400-4000 cm^{-1} . Este equipo se encuentra en el centro de investigación en materiales avanzados, S. C. (CIMAV). Las muestras analizadas fueron molidas en un mortero de ágata, posteriormente se introdujeron en una matriz de Bromuro de Potasio (KBr) el cual sirve como blanco.

3.3 Espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo (UV-VIS-NIR)

La técnica utilizada para obtener el espectro de absorción del material, consiste en medir directamente lo que se conoce como densidad óptica (D.O.) definida por la relación:

$$D.O. = \text{Log}_{10}(I_0 / I)$$

Donde I_0 es la intensidad del haz incidente e I es la intensidad transmitida del haz que pasa a través de la muestra absorbente, de esta forma, se grafica densidad óptica contra longitud de onda.

Para obtener los espectros de absorción se utilizó un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer, modelo Lambda-19 UV/VIS/NIR (ultravioleta/visible/infrarrojo cercano), el cual trabaja en los siguientes rangos: UV - (180 - 300 nm), Visible - (300 – 850 nm), NIR - (850- 3200 nm). El equipo emplea

una lámpara de deuterio para el intervalo comprendido de 180 nm a 350 nm y una de halógeno para el intervalo de 350 nm a 3200 nm. Además cuenta con dos detectores, uno opera en el intervalo de 180 nm a 850 nm y el otro en el intervalo de 850 nm a 3200 nm. Para una obtención rápida de datos, éstos pueden obtenerse hasta cada 10 nm, el rango más pequeño para la obtención de datos es de 0.1 nm. Este equipo se encuentra en el departamento de investigación en física de la universidad de sonora (DIFUS).

La figura 3.3.1 muestra un diagrama operacional del espectrofotómetro, la luz emitida por la lámpara pasa a un monocromador, el haz monocromado pasa a un sistema de espejos separadores que envían una parte del haz a través de la muestra y otra parte a través de una referencia, ambos llegan al detector para posteriormente comparar las intensidades de luz transmitida por la muestra y la referencia y finalmente el equipo registra los valores digitales de la intensidad de luz absorbida para cada longitud de onda respecto a la referencia utilizada. En los espectros de absorción se grafica, densidad óptica contra longitud de onda.

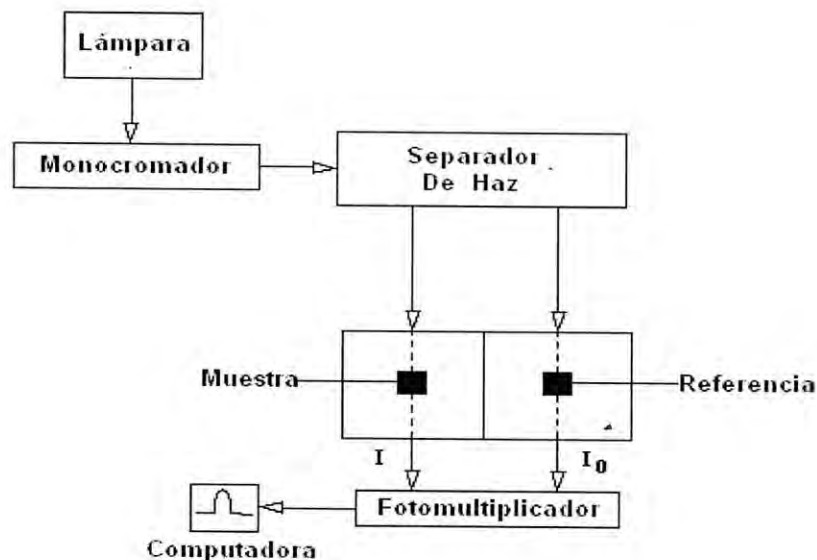


Fig. 3.3.1 Diagrama Funcional del Espectrofotómetro

3.4 Caracterización por difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X es muy útil para la caracterización estructural de los materiales, ya que aporta información sobre las estructuras, las fases, la orientación preferencial y el grado de cristalinidad. Los picos que se obtienen en los perfiles de difracción de rayos X provienen de la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X al ser dispersados por el conjunto de planos de la red paralelos al plano de difracción para ángulos específicos. Los ángulos para los que se produce esta interferencia constructiva pueden deducirse geoméricamente considerando que la diferencia del camino óptico entre los haces de rayos X tiene que ser un número entero de veces su longitud de onda, como se muestra en la figura 3.4.1, esto está expresado en la ley de Bragg [Kittel Charles, 8th ed].

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

De esta forma, la posición de los picos de difracción depende directamente de la distancia entre los planos que se encuentran paralelos al plano de difracción. Como cada material tiene una estructura cristalográfica diferente, el patrón de difracción de rayos X es único y característico, esto permite identificar qué fases están presentes en la muestra a estudiar.

El equipo que se utilizó para este análisis se encuentra en CIMAV y es un difractómetro marca Philips modelo X-PERT. La radiación monocromática incidente sobre la muestra es la correspondiente a la transición $\text{CuK}\alpha$ que es de un valor de longitud de onda $\lambda=1.540598$, el paso de barrido angular fue de 0.05° y un valor

de 2θ de $10-40^\circ$. Para este análisis se requirió moler el cristal finamente en un mortero. La determinación de las fases cristalinas se realizó por medio de una comparación de los patrones obtenidos, con las cartas de difracción de la base de datos Cambridge Structural Database, y para los precursores con la base de datos ICDD-JSPDF.

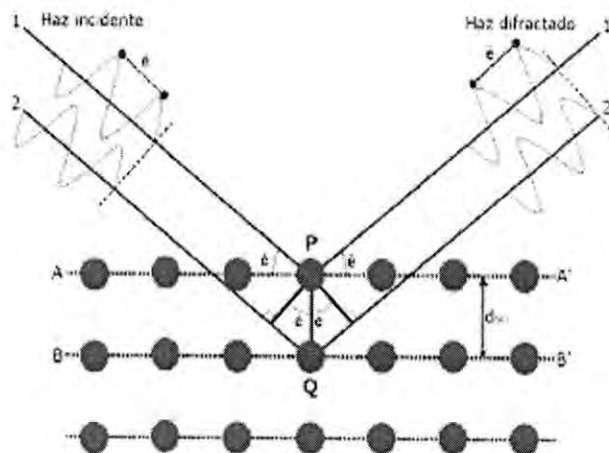


Figura 3.4.1 Técnica de difracción de rayos X.

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

La técnica TGA mide la variación de masa de una muestra como función de la temperatura. Las variaciones de la temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra, sin embargo, existen cambios que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción y la evaporización. Estos cambios pueden ser medidos con un analizador termo-gravimétrico.

La técnica DTA mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En principio se trata de una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. Los picos de DTA son el resultado tanto de cambios físicos, como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra. Los procesos físicos que involucran a las curvas endotérmicas son: la fusión, la vaporización, la sublimación y la absorción de calor. Las curvas exotérmicas están asociadas a la adsorción y la cristalización del material. En las reacciones químicas las curvas endotérmicas son asociadas a la deshidratación, la reducción en una atmósfera gaseosa y la descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen la oxidación en el aire, la polimerización y las reacciones catalíticas. Una de las utilidades más importantes del análisis térmico diferencial es la obtención del diagrama de fase y el estudio de las transiciones de fase, siendo una manera sencilla y exacta para determinar los puntos de fusión, ebullición y descomposición de compuestos orgánicos.

El equipo que se utilizó en esta técnica fue un STD 2960 Simultaneous DTA-TGA, marca TA Instruments, con un crisol de Alumina α como referencia, una atmósfera de 50 cm³ de aire y una rampa de 15°C/min hasta 400°C. Este equipo se encuentra en el CIMAV. Para el análisis se colocaron las muestras molidas en un peso aproximado de 5mg correspondiente a los cristales de las serie GSN_x.

3.6 Generación del segundo armónico (SHG)

En la figura 3.6.1 se muestra el montaje experimental utilizado para medir el espectro del segundo armónico. El haz que genera el láser, es enfocado por medio de una lente, el cual es dirigido hacia la muestra, y la señal generada por la muestra es enviada al espectrofotómetro con la ayuda de una fibra óptica, donde finalmente se obtiene el espectro.

El equipo utilizado para generar la señal de segundo armónico consiste un láser de Nd:YAG, modelo Quanta Ray marca Spectra-physics, el cual genera pulsos de luz infrarroja cuya longitud de onda de 1064nm, una duración de 10ns y una frecuencia de 1-10Hz. La señal de Segundo Armónico fue analizada mediante un detector Intensificado ICCD modelo i-Spectrum Two ICCD marca HORIBA Jobin Yvon, montada en un monocromador Triax550, marca HORIBA Jobin Yvon. Se uso además una cámara digital marca SONY modelo DSC-650 la cual posee una resolución de 7.2 Megapixels y un zoom óptico de 3X.

Un punto muy importante en este proceso de generación del segundo armónico, es que se debe utilizar el método de Kurtz, el cual indica que la muestra tiene que ser molida hasta obtener cristales de $70\mu m$. Posteriormente el polvo fue montado entre dos portaobjetos de vidrio, en un área homogénea de 1 cm^2 , como se ilustra en la figura 3.6.2.

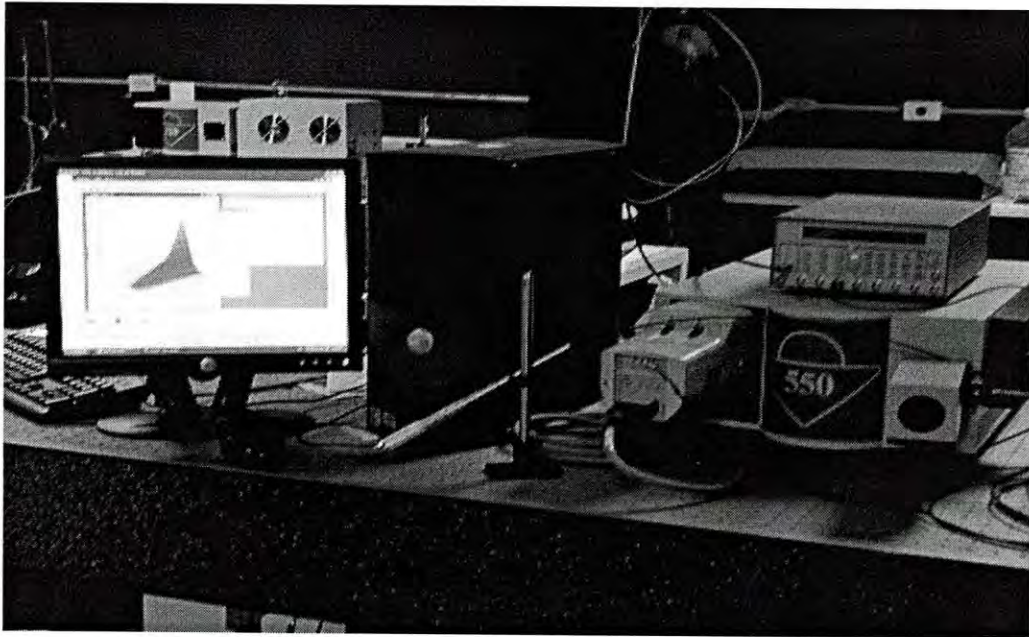
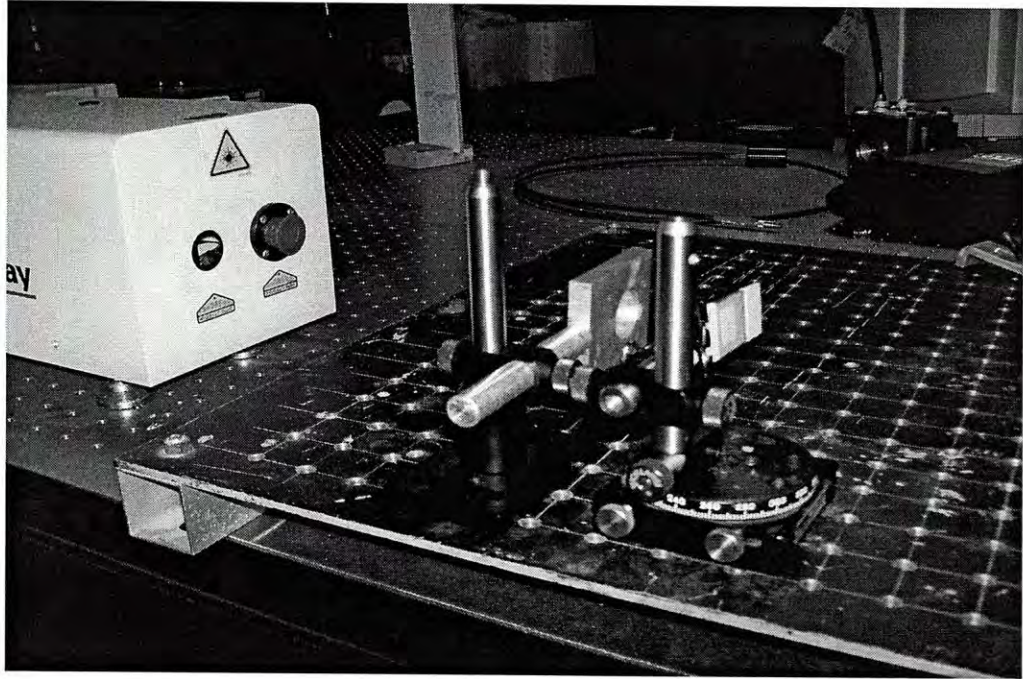


Figura 3.6.1 Montaje experimental para la generación
Y análisis de la señal de segundo armónico.



Fig. 3.6.2 Presentación de la muestra para SHG

Capítulo IV

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a los diferentes cristales obtenidos por el método descrito antes, con el fin de determinar las estructuras, fases, grupos funcionales, ventana de transparencia, propiedades térmicas y eficiencia en la generación del segundo armónico para cada una de las composiciones trabajadas.

4.1 Observación por medio de microscopía óptica

En la figura 4.1.1 se presenta la imagen de un cristal de la muestra $G_{0,0}SN$ que corresponde a Nitrato de Sodio puro, la cual fue obtenida mediante el uso de un microscopio óptico Olympus MIC-D. En esta figura se aprecia claramente el hábito del monocristal característico de la estructura ortorrómbica. La escala muestra un cristal de aproximadamente $150\mu m$.

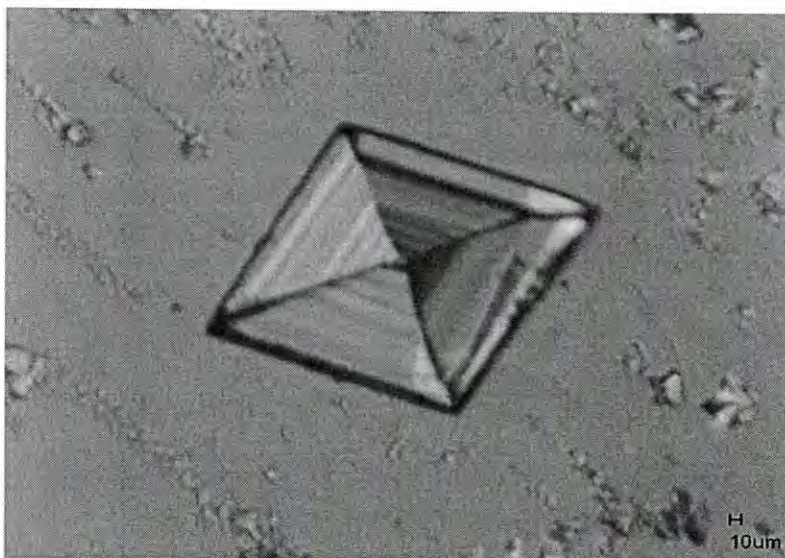


Fig. 4.1.1 Cristal de $NaNO_3$

En las figura 4.1.2 y 4.1.3 se presentan los tipos de cristales que se forman al mezclar los precursores glicina y Nitrato de Sodio, en la primera figura se observa claramente las caras de uno de los cristales el cual tiene forma de lingote lo cual es característico de la fase alfa glicina. También se aprecia otro cristal con forma ortorrómbica el cual pertenece al Nitrato de Sodio y pequeños grumos, esto puede ser debido a cristales que no lograron crecer. En la figura 4.2.3 se muestran varios cristales característicos del GSN, el mas pequeño mide aproximadamente 1X2 mm y el mas grande alcanza 3.7X4.2 mm.

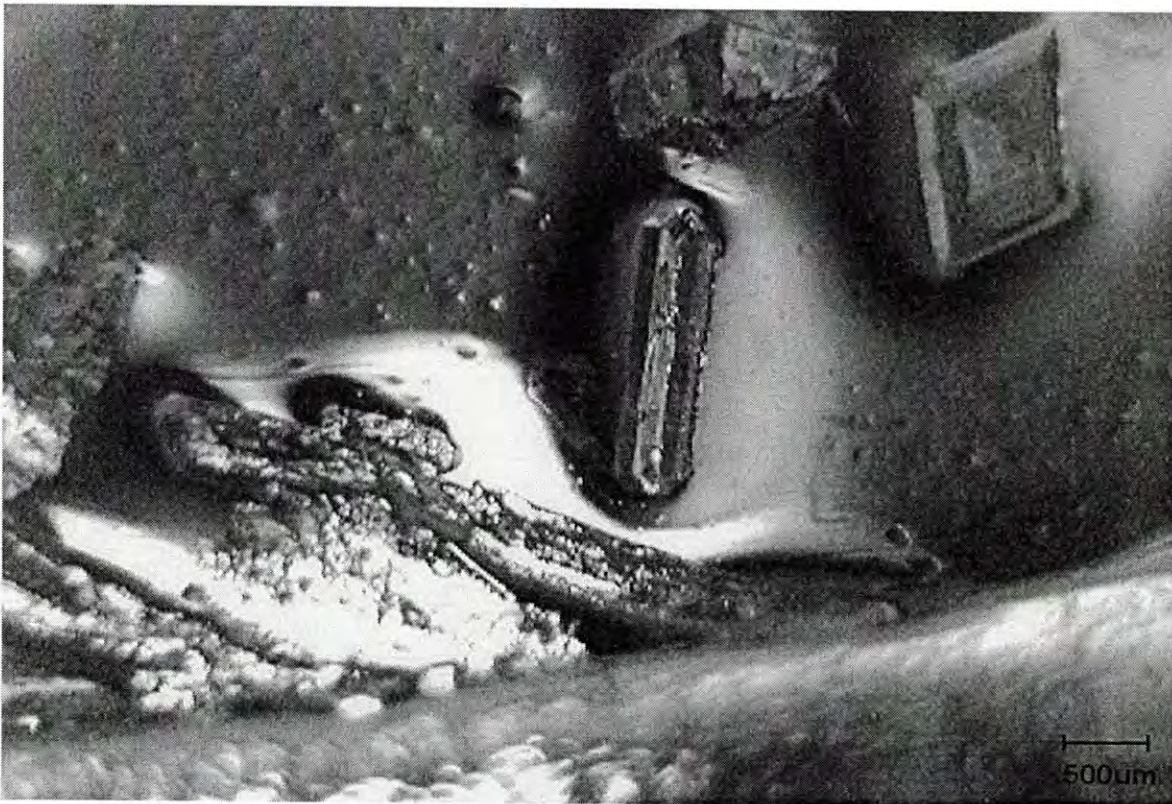


Fig. 4.1.2 Cristales que se forman en el GSN

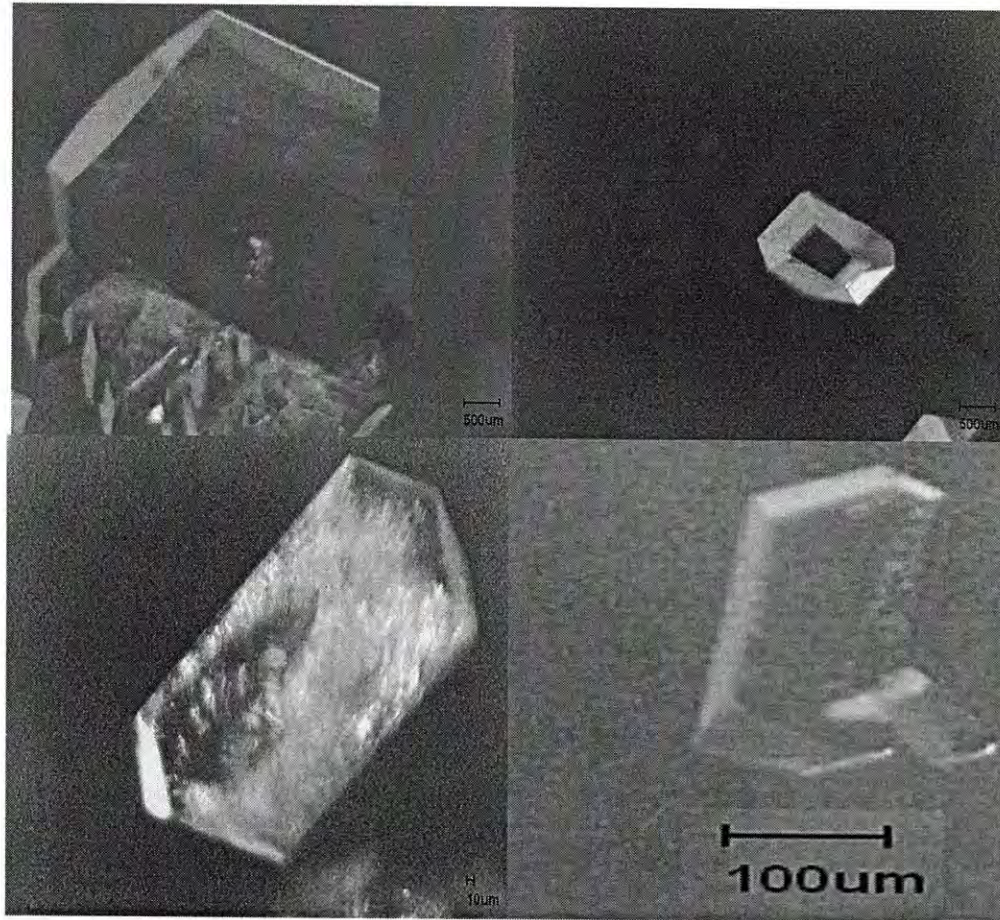


Fig. 4.1.3 Cristales característicos del GSN

4.2 Caracterización estructural. Resultados de RX

En la figura 4.2.1 se presenta el patrón de XRD para las composiciones $G_{0.0}SN$, $GSN_{0.0}$ y GSN. En estos difractogramas se aprecia que para la composición $G_{0.0}SN$ solo se observan 5 picos los cuales tienen su máximo en $2\theta = 22.77, 29.40, 31.90, 35.35, 38.90$ grados y están asociados al Nitrato de Sodio como era de esperarse. El difractograma del cristal $GSN_{0.0}$ revela máximos que son asociados con la fase alfa glicina, a la cual le corresponde la posición de los picos en $14.72,$

23.8, 28.32, 29.14, 29.78 y 35.35 grados. Para la composición GSN, el patrón de difracción de rayos X presenta máximos de dispersión que no están presentes para las muestras de $G_{0,0}SN$ y $GSN_{0,0}$ que corresponden al Nitrato de Sodio y glicina puros respectivamente. Este resultado es indicativo de que una nueva estructura esta presente en la muestra y corresponde a la estructura cristalina reportada como GSN por R.V. Krishnakumar. La cual es un sistema monoclinico, grupo espacial Cc, con los siguientes parámetros de red teóricos: $a = 14,329 \text{ \AA}$, $b = 5,2662 \text{ \AA}$ y $c = 9,1129 \text{ \AA}$ con un ángulo $\beta = 119.10^\circ$.

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

En la figura 4.2.2 se muestran los difractogramas de la serie de muestras no estequiometricas en las cuales se varía en 0.2 la proporción molar de glicina de 0 a 1 y la proporción de Nitrato de Sodio se fija en 1 molar. Como referencia se incluye el patrón de difracción de la glicina pura (muestra $GSN_{0,0}$)

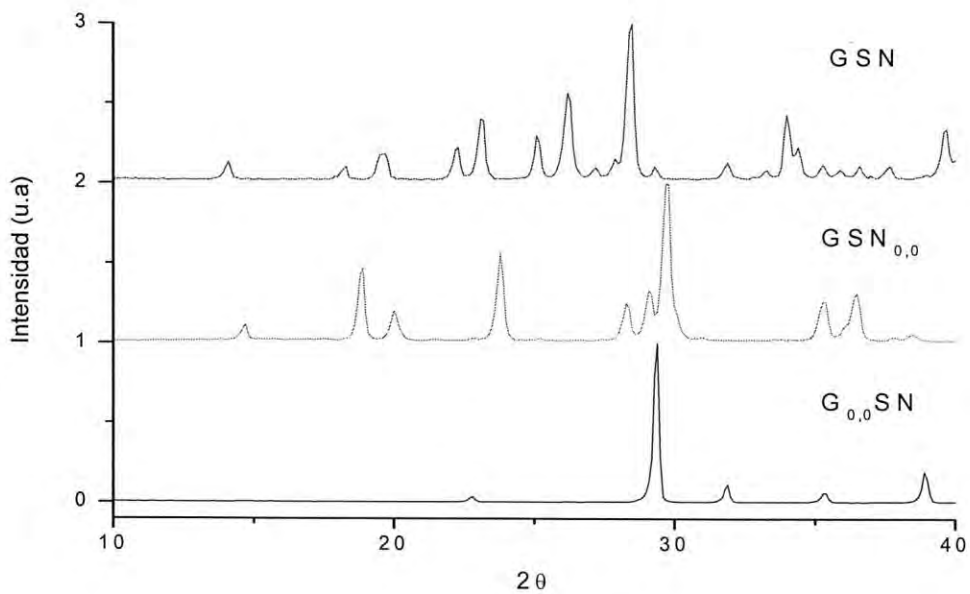


Fig. 4.2.1 Patrón de XRD para las muestras G_{0,0}SN, GSN_{0,0} y GSN.

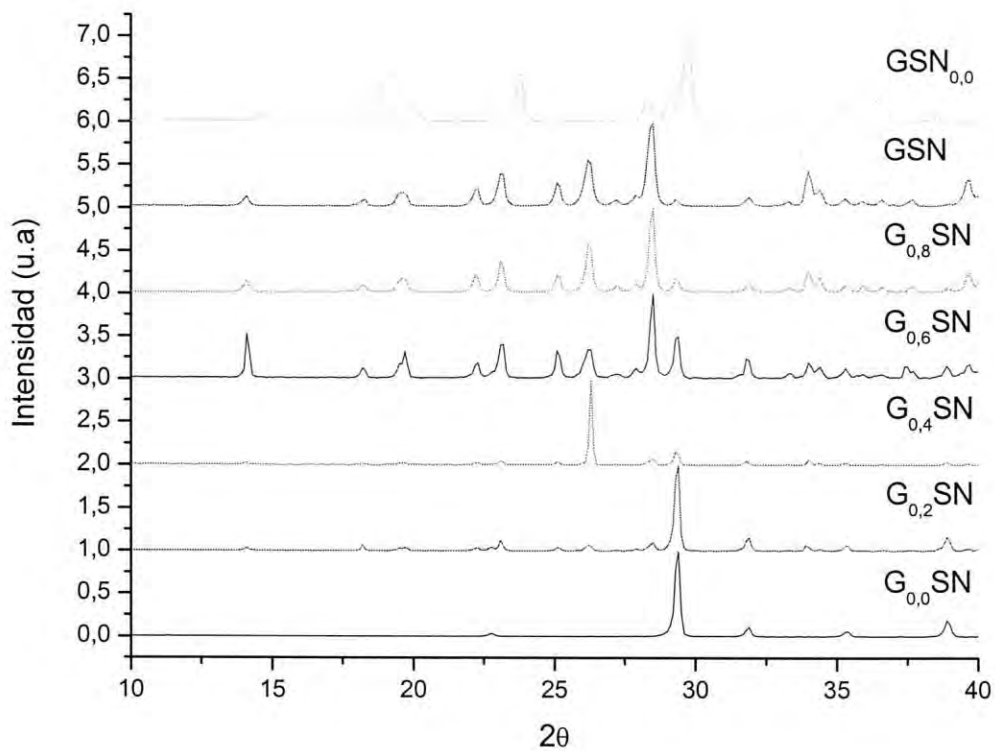


Fig. 4.2.2 Patrón de XRD de las muestras donde varió el porcentaje molar de glicina

Es posible distinguir en la figura 4.2.2, que los patrones de difracción para las muestras $G_{0,8}SN$, $G_{0,6}SN$, $G_{0,4}SN$ y $G_{0,2}SN$, exhiben máximos de difracción que no están presentes en las muestras de $G_{0,0}SN$ y $GSN_{0,0}$ que corresponden al Nitrato de Sodio y glicina puros, respectivamente. Es decir que se forma una nueva estructura y que corresponde a la estructura cristalina reportada como GSN.

En la figura 4.2.3 se presentan los difractogramas de la serie de muestras en las cuales se varía en 0.2 la proporción molar del Nitrato de Sodio de 0 a 1 y la proporción de glicina se fija en 1 molar. Como referencia se incluye el patrón de difracción del Nitrato de Sodio puro (muestra $G_{0,0}SN$)

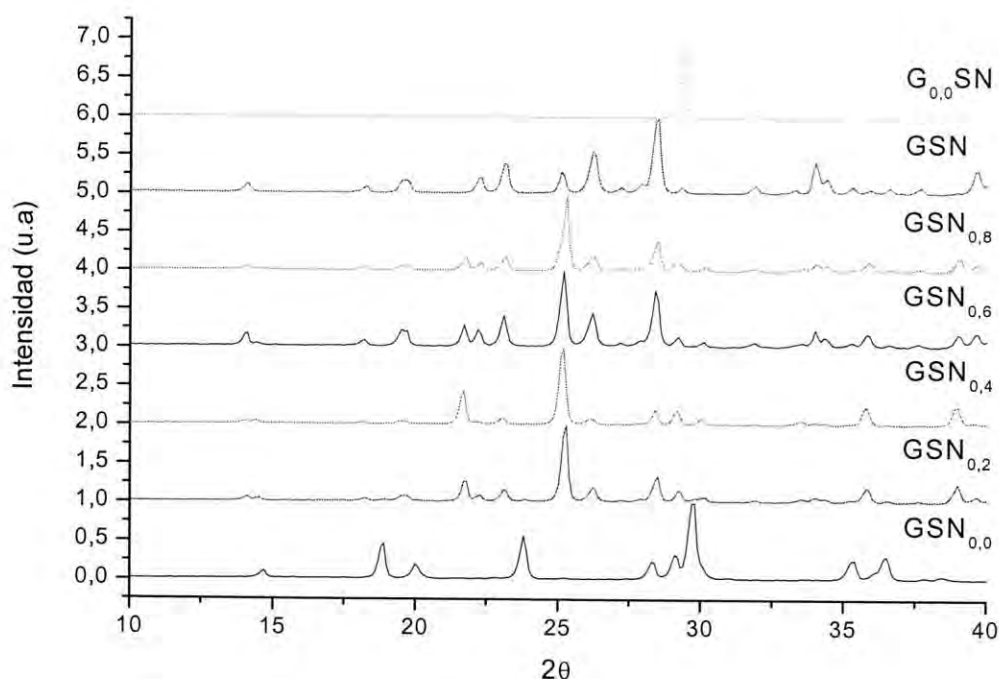


Fig. 4.2.3 Patrón de XRD de las muestras donde varió el porcentaje molar de $NaNO_3$

De esta figura se observan nuevos picos de difracción para las muestras no estequiométricas $GSN_{0,8}$, $GSN_{0,6}$, $GSN_{0,4}$ y $GSN_{0,2}$, que no aparecen en las

muestras de $G_{0,0}SN$ y $G_{SN0,0}$. Por lo tanto, en esta serie también se forma una nueva estructura, la cual corresponde a la reportada como GSN.

En las tablas 4.2.1 y 4.2.2 se enlistan las fases encontradas en los cristales y los ángulos de dispersión, así como los planos (h,k,l) que se le asocian a los ángulos.

GSN _{0,0}	
GSN	
Alfa	14.72(020), 18.91(-110), 20.01(011), 23.8(021), 28.32(-130), 29.14(031), 29.78(040), 35.35(041), 36.5(-221)
Beta	
Gama	
Nitrato de Sodio	
GSN _{0,2}	
GSN	14.12(200), 18.27(110), 19.62(11-1), 22.25(002), 23.10(111), 26.2(40-2)
Alfa	29.28(031)
Beta	
Gama	21.75(101), 25.32(110), 35.82(102)
Nitrato de Sodio	38.90(113)
GSN _{0,4}	
GSN	14.12(200), 18.27(110), 19.62(11-1), 23.10(111), 25.23(31-1), 26.2(40-2)
Alfa	29.14(031), 29.78(040)
Beta	
Gama	21.75(101), 35.82(102)
Nitrato de Sodio	38.90(113)
GSN _{0,6}	
GSN	14.12(200), 18.27(110), 19.62(11-1), 22.25(002), 23.10(111), 25.23(31-1), 26.20(40-2), 34.02(020), 34.4(-313), 39.65(22-2)
Alfa	29.28(031)
Beta	
Gama	21.75(101), 35.82(102)
Nitrato de Sodio	38.90(113)
GSN _{0,8}	
GSN	14.12(200), 18.27(110), 19.62(11-1), 22.25(002), 23.1(111), 26.20(40-2), 28.52(400), 34.02(020), 34.4(-313), 39.65(22-2)
Alfa	29.14(031)
Beta	
Gama	21.75(101), 25.32(110), 35.82(102)
Nitrato de Sodio	38.90(113)

Tabla 4.2.1 Máximos y planos de XRD de las muestras donde varió el porcentaje molar de $NaNO_3$

G _{0.0} SN	
Alfa	
Beta	
Gama	
Nitrato de Sodio	22.77(012), 29.40(104), 31.90(006), 35.35(110), 38.90(113)
G _{0.2} SN	
GSN	14.12(200), 19.62(11-1), 22.25(002), 23.10(111), 25.13(31-1), 26.20(40-2), 28.52(400), 34.02(020)
Alfa	
Beta	
Gama	
Nitrato de Sodio	29.4(104), 31.90(006), 35.35(110), 38.90(113)
G _{0.4} SN	
GSN	14.12(200), 18.27(110), 19.62(11-1), 22.25(002), 23.10(111), 25.13(31-1) 26.20(40-2), 28.52(400), 34.02(020)
Alfa	
Beta	
Gama	
Nitrato de Sodio	29.4(104), 31.90(006)
G _{0.6} SN	
GSN	14.12(200), 18.27(110), 19.62(11-1), 22.25(002), 23.10(111), 25.13(31-1) 26.20(40-2), 28.52(400), 34.02(020), 39.65(22-2)
Alfa	
Beta	
Gama	
Nitrato de Sodio	29.4(104), 31.90(006), 35.35(110)
G _{0.8} SN	
GSN	14.12(200), 18.27(110), 19.70(20-2), 22.25(002), 23.10(111), 25.13(31-1) 26.20(40-2), 28.52(400), 34.02(020), 39.65(22-2)
Alfa	29.28(031)
Beta	
Gama	35.9(102)
Nitrato de Sodio	31.90(006)
GSN	
GSN	14.12(200), 18.27(110), 19.62(11-1), 22.25(002), 23.10(111), 25.13(31-1) 26.20(40-2), 28.52(400), 34.02(020), 34.40(-313), 39.65(22-2)
Alfa	29.28(031)
Beta	
Gama	
Nitrato de Sodio	31.90(006)

Tabla 4.2.2 Máximos y planos de XRD de las muestras donde varió el porcentaje molar de glicina.

De las tablas de RXD, se puede visualizar que para la muestra $GSN_{0,0}$, solo se observa la fase alfa-glicina y al incrementar el Nitrato de Sodio se aprecian las fases gamma-glicina, alfa-glicina, GSN y Nitrato de Sodio. Esto se asocia a que, en el momento de realizarse el difractograma, en la muestra existía una gran cantidad de la fase alfa glicina, en comparación con las otras fases. Por otro lado, en base a los resultados de RXD de la serie G_xSN , podemos suponer, que gran parte de la glicina utilizada en las muestras, esta formando la fase GSN, ya que no se presentan picos de difracción de ninguna de las fases de la glicina, hasta la composición $G_{0,8}SN$.

4.3 Caracterización por espectroscopía UV-VIS-NIR

En esta sección se presentan los resultados de las propiedades de absorción óptica en el rango UV-Vis-NIR, para las series de sistemas variantes del GSN sintetizados, es decir para las composiciones en las cuales se mantiene fija la proporción molar del precursor Nitrato de Sodio G_xSN (Nitrato de Sodio fijo), con incrementos de la proporción molar de glicina en factores de 0.2 ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) así como de la serie "complementaria" es decir en la cual la proporción de glicina es fija y varia la proporción molar del Nitrato de Sodio GSN_x ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0)

Así, en la figura 4.3.1 se presentan los espectros de absorción para la serie G_xSN . En el espectro correspondiente a la muestra de Nitrato de Sodio puro ($G_{0,0}SN$) se pueden apreciar dos bandas de absorción cuyos máximos de encuentran entre las regiones 195-260 y 260-330 nm. La banda en la región UV, es

atribuida a una absorción intrínseca del agua y/o del recipiente, como se muestra en la figura 4.3.2. Mientras que la banda de lado derecho esta asociada a una transición electrónica del radical NO_3 , también se puede apreciar que la muestra de glicina pura ($\text{GSN}_{0,0}$) en la región de los 260- 330 nm la absorción es mínima o nula. Por otro lado, en los espectros de absorción correspondientes a las muestras en las cuales se va incrementando la proporción molar de Glicina, la banda de absorción localizada entre los 195-240 nm puede ser atribuida como una composición de una absorción intrínseca del agua y/o del recipiente, pero también a una absorción del grupo carboxilo [Narayan Bhat M. *et al*, 2002, vol. 235].

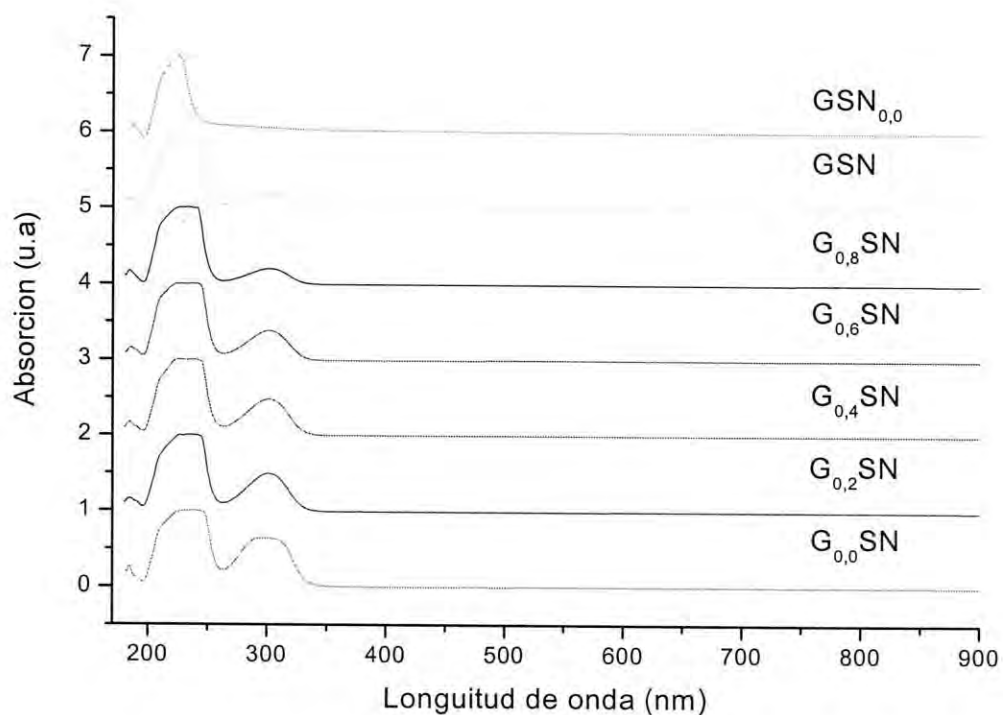


Fig. 4.3.1 Absorción de la serie G_xSN y $\text{GSN}_{0,0}$

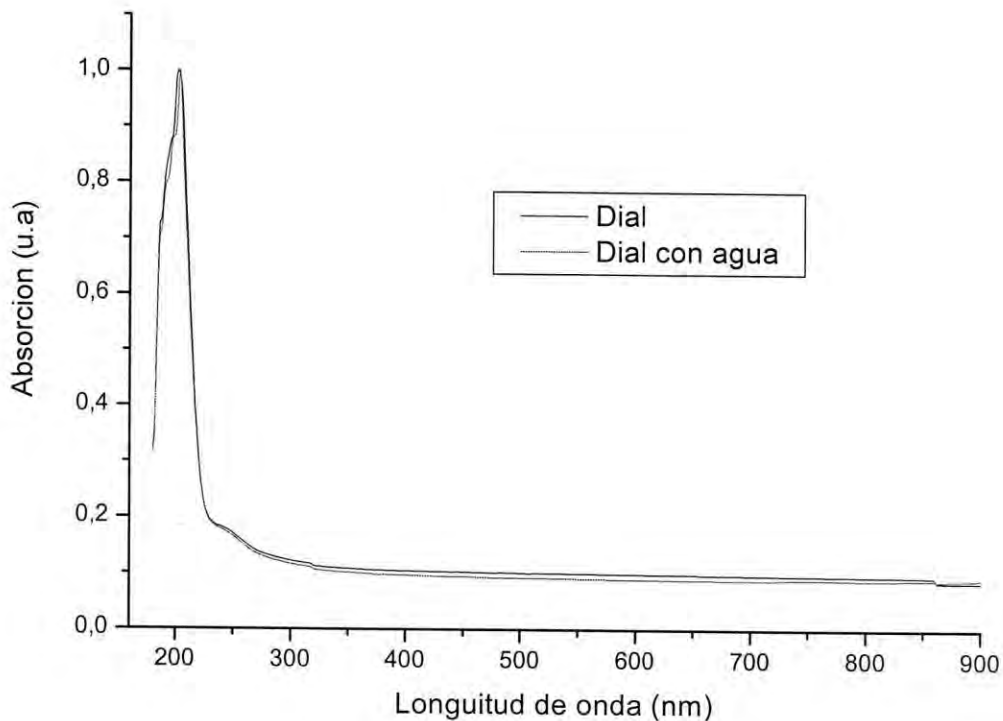


Fig. 4.3.2 Absorción del dial y dial con agua

Un resultado interesante “salta a la vista” de la figura 4.3.1, es la aparente correlación entre el incremento en la concentración de Glicina con una disminución de la banda de absorción localizada entre 260-330 nm y asociada a una transición electrónica del radical NO_3 . Este resultado puede ser interpretado de la siguiente manera: Dado que para esta serie de muestras la concentración molar de NaNO_3 es fija y a medida de que se “agrega” glicina la transición electrónica responsable de la absorción en la región de 260-330 nm se va inhibiendo, consecuentemente la banda de absorción disminuye. Este hecho es consistente con que a partir de una molécula de NaNO_3 y de una molécula de Glicina se forma una nueva estructura

GSN. Puede notarse que de la serie G_xSN la muestra GSN presenta la absorción menos intensa en la citada región.

En resultados concurrentes pueden ser deducidos de la serie de muestras complementarias en la cual se mantiene fija la glicina y se va incrementando la proporción molar de Nitrato de Sodio como se muestra en la figura 4.3.3.

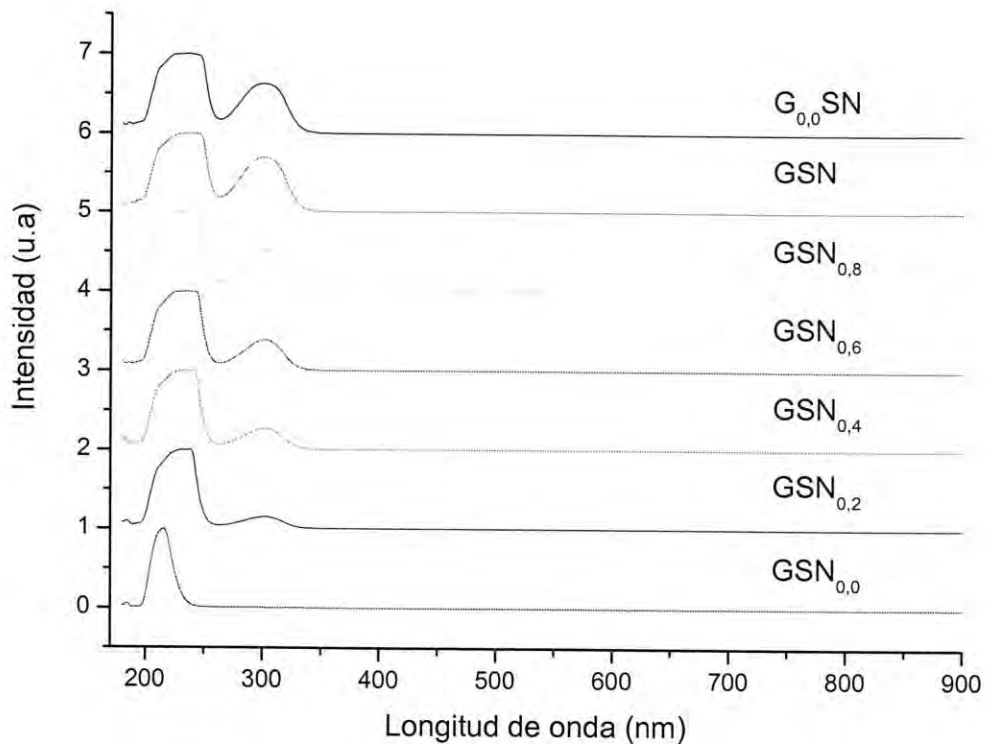


Fig. 4.3.3 Absorción de la serie GSN_x y $G_{0,0}SN$

4.4 Caracterización por medio de espectroscopia infrarroja IR

En la figura 4.4.1 se presenta el espectro de IR para las composiciones $G_{0,0}SN$ (Nitrato de Sodio puro), $GSN_{0,0}$ (glicina pura) y GSN. Es posible observar que el espectro para la composición $G_{0,0}SN$ consiste en solo dos absorciones,

cuyos máximos se localizan alrededor de 837 y 1343 cm^{-1} y están asociados a una enlongación asimétrica de las distancias entre los átomos de la molécula NO_3 [Hernández-Paredes J. *et al* (2007)].

El espectro correspondiente a la composición GSN consta de diversas bandas de absorción. La banda que tiene su máximo en 676 cm^{-1} es atribuida a la molécula COO^- y la de 1572 cm^{-1} es asociada a una enlongación asimétrica de la misma molécula. La banda de 1037 cm^{-1} está asociada a la molécula NO_3 y las de 824 y 1354 cm^{-1} son debido a una enlongación asimétrica de la misma. La banda con máximo en 891 cm^{-1} esta asociada a una enlongación entre dos átomos de carbono. Las bandas en 935 y 1112 cm^{-1} son debidas a un "vaivén" de las moléculas CH_2 y N-N respectivamente. El máximo en 1505 cm^{-1} es asociado a una deformación simétrica del NH_3^+ . También se observan bandas de intensidad pequeña centradas en 2112, 2523, 2604, 2706, 2819 y 3148 cm^{-1} , éstas son asociadas a elongaciones en la molécula NH_3^+ .

Las bandas de absorción de la muestra $\text{GSN}_{0,0}$ que tienen su máximo en 604 y 697 están asociadas a la molécula COO^- y las bandas con máximo en 890, 1031, 1110, 1328, 1505, 1581, 2113, 2523, 2604, 2706, 2819 y 3148 cm^{-1} ya fueron descritas en la composición GSN.

La figura 4.4.2 muestra los espectros de IR para la serie en la cual se mantiene fija la proporción de Nitrato de Sodio y se modifica la proporción de glicina desde 0.0 hasta 1 molar con incrementos de 0.2 molar. Puede apreciarse a medida de que se incrementa la proporción de glicina van apareciendo las absorciones típicas presentes en el GSN, siendo mas notorio a partir de la muestra $\text{G}_{0,4}\text{SN}$ en adelante.

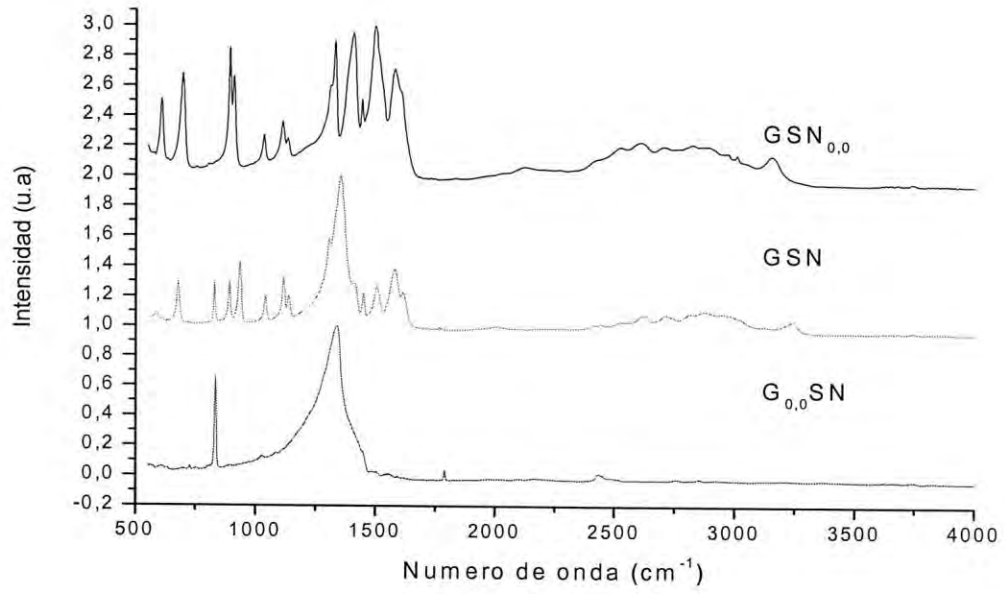


Fig. 4.4.1 Espectro de IR para las composiciones $G_{0,0}SN$, GSN y $GSN_{0,0}$

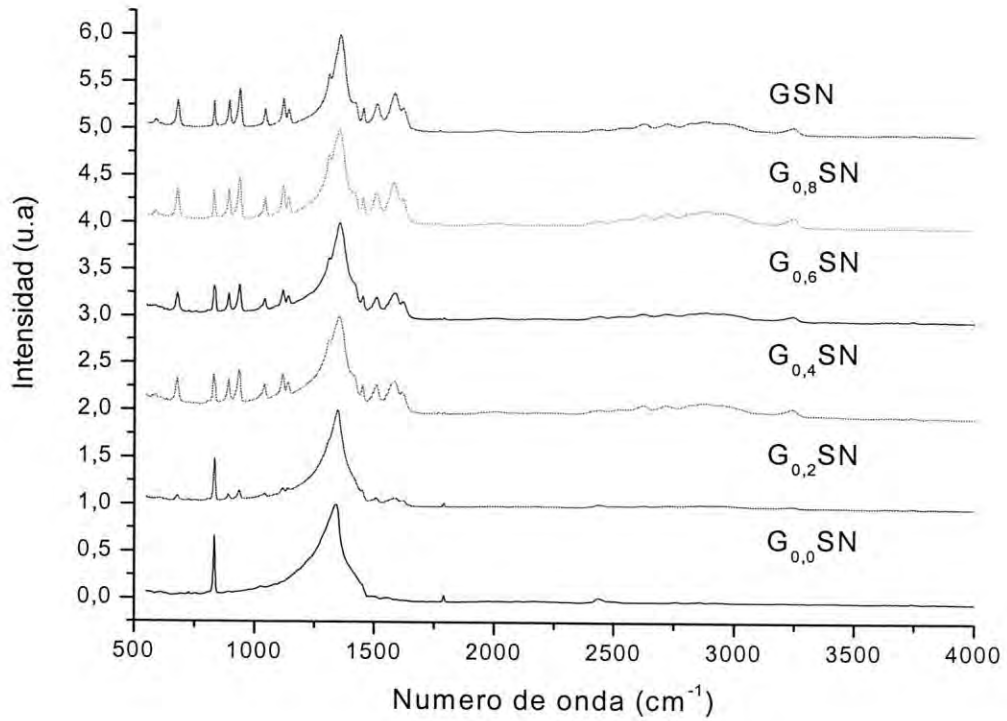


Fig. 4.4.2 Espectro de IR para la serie G_xSN .

En las tablas 4.4.1 y 4.4.2 se presentan los máximos de las bandas de IR para las series G_xSN y GSN_x respectivamente y se identifica el origen de cada una de ellas.

Posición (cm ¹)	Atribución
$G_{0,0}SN$	
837	NO ₃ Enlongación asimétrica
1343	NO ₃ Enlongación asimétrica
$G_{0,2}SN$	
671	COO ⁻
831	NO ₃ Enlongación asimétrica
891	C-C Enlongación
939	CH ₂ VAIVEN
1037	NO ₃
1343	NO ₃ Enlongación asimétrica
1505	NH ₃ ⁺ Deformacion simetrica
1592	COO ⁻ Enlongación asimétrica
$G_{0,4}SN$	
674	COO ⁻
825	NO ₃ Enlongación asimétrica
891	C-C Enlongación
939	CH ₂ VAIVEN
1037	NO ₃
1112	N-N VAIVEN
1354	NO ₃ Enlongación asimétrica
1505	NH ₃ ⁺ Deformacion simetrica
1586	COO ⁻ Enlongación asimétrica
2432, 2621, 2712, 2880, 3246	NH ₃ ⁺ Enlongación
$G_{0,6}SN= G_{0,8}SN= G_{0,4}SN$	

Tabla 4.4.1. Máximos y origen de las bandas de IR
Para la serie G_xSN .

En la figura 4.4.3 se presentan los espectros de IR de la serie de muestras en la cual se mantiene fija la proporción de glicina y la proporción de Nitrato de Sodio cambia desde 0.0 hasta 1 molar con incrementos de 0.2 molar. El origen de cada una de ellas se presenta en la tabla 4.4.2.

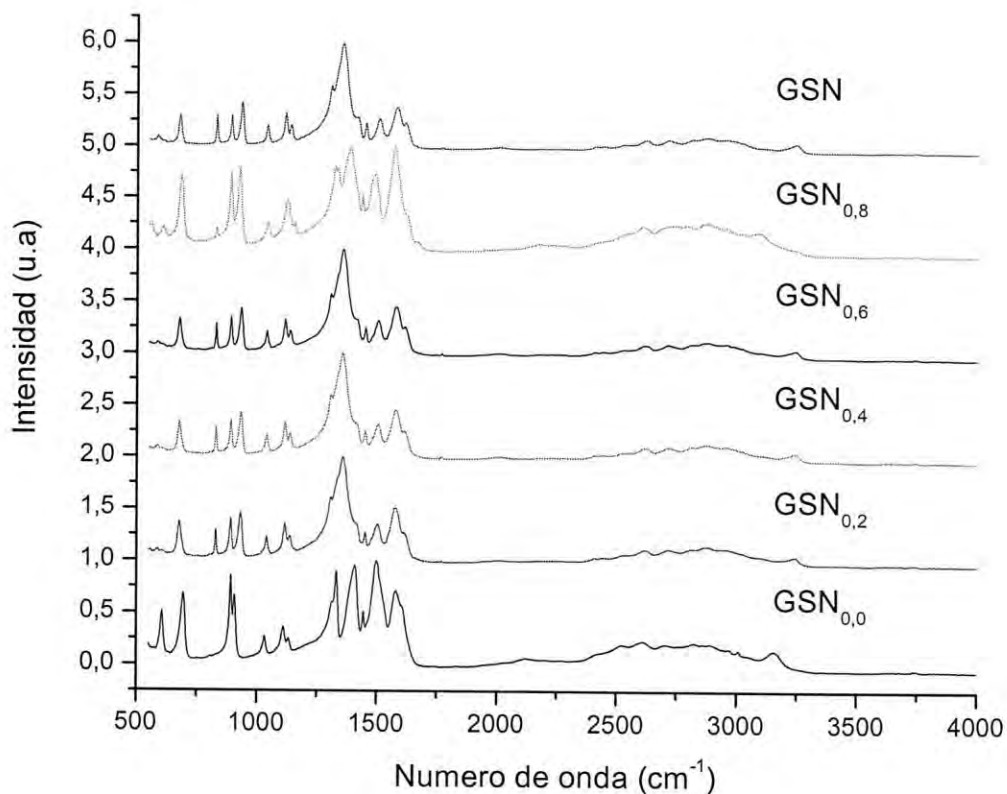


Fig. 4.4.3 Espectro de IR para la serie GSN_x

Posición (cm ⁻¹)	Atribución
GSN _{0,0}	
604	COO ⁻
697	COO ⁻
890	C-C Enlongación
1031	NO ₃
1110	N-N VAIVEN
1328	NO ₃ Enlongación asimétrica
1407	COO ⁻ Enlongación simétrica
1505	NH ₃ ⁺ Deformación simétrica
1581	COO ⁻ Enlongación asimétrica
2113	NH ₃ ⁺ Deformación asimétrica
2523, 2604, 2706, 2819,3148	NH ₃ ⁺ Enlongación
GSN _{0,2}	
676	COO ⁻
827	NO ₃ Enlongación asimétrico
891	C-C Enlongación
935	CH ₂ VAIVEN
1037	NO ₃
1112	N-N VAIVEN
1354	NO ₃ Enlongación asimétrica
1505	NH ₃ ⁺ Deformación simétrica
1572	COO ⁻ Enlongación asimétrica
2113	NH ₃ ⁺ Deformación asimétrica
2523, 2604, 2706, 2819, 3148	NH ₃ ⁺ Enlongación
GSN _{0,4} = GSN _{0,6} = GSN = GSN _{0,2}	
GSN _{0,8}	
680	COO ⁻
825	NO ₃ Enlongación asimétrica
886	C-C Enlongación
924	CH ₂ VAIVEN
1035	NO ₃
1127	N-N VAIVEN
1328	NO ₃ Enlongación asimétrica
1380	NO ₃ Enlongación asimétrica
1490	NH ₃ ⁺ Enlongación asimétrica
1575	COO ⁻ Enlongación asimétrica
2113	NH ₃ ⁺ Deformación asimétrica
2523, 2604, 2706, 2819, 3148	NH ₃ ⁺ Enlongación

Tabla 4.4.2 Máximos y origen de las bandas de IR
Para la serie GSN_x.

4.5 Análisis termo-gravimetro (TGA) y térmico-diferencial (DTA)

En las figuras 4.5.1, 4.5.2, 4.5.3 y 4.5.4 se muestran las curvas de TGA/DTA obtenidas para las muestras $\text{GSN}_{0.0}$, $\text{GSN}_{0.2}$, $\text{GSN}_{0.6}$ y GSN respectivamente, en estas graficas es posible observar que las muestras no presentan el mismo máximo de estabilidad térmica, es decir, la temperatura donde inicia la primera reacción endotérmica irreversible varia con respecto a la composición de la siguiente manera, para la muestra de pura glicina el máximo se encuentra en 238°C y este disminuye conforme aumenta la concentración de Nitrato de Sodio asta lograr el mínimo en 175°C que corresponde a la composición GSN .

Por otra parte, las composiciones $\text{GSN}_{0.2}$ y $\text{GSN}_{0.6}$ presentan dos reacciones endotérmicas, esto puede ser efecto de:

1. Debido a la descomposición del material una parte de este se transforma en una nueva estructura hasta llegar a un punto de equilibrio con respecto a la temperatura, pero, ya que la temperatura sigue aumentando esta finalmente se destruye.
2. Al realizar la síntesis, los precursores no logran mezclarse al 100% para formar el nuevo compuesto y por tanto existen varias estructuras en el material. Como el máximo de la primera reacción endotérmica se encuentra en el mismo punto para las dos concentraciones y ambas han perdido aproximadamente un 0.5% de su peso, esta descomposición irreversible puede ser atribuida a una de las

estructuras del cristal. En la segunda reacción endotérmica los máximos son diferente pero las muestras han perdido aproximadamente un 20% del peso, esto puede indicar que en la síntesis de estas dos muestras se favorece la formación de dos estructuras, predominando la del segundo máximo.

El análisis termo-gravimétrico y térmico-diferencial revela que el rango de estabilidad térmica se encuentra entre 175 y 238 grados centígrados los cuales corresponden al GSN y $\text{GSN}_{0,0}$, las muestras han perdido un 0.5 y 2.5 % en peso respectivamente, perdiendo menos peso para las muestras con mas concentración de Nitrato. Esta perdida de peso se puede asociar a humedad contenida en el cristal debido a una hidrolización en el momento de moler la muestra para realizar la caracterización.

El máximo de la primera reacción exotérmica para las muestras $\text{GSN}_{0,2}$, $\text{GSN}_{0,6}$ y GSN se presentan en 290, 331 y 278°C respectivamente, esta reacción es asociada a una combustión de la parte orgánica.

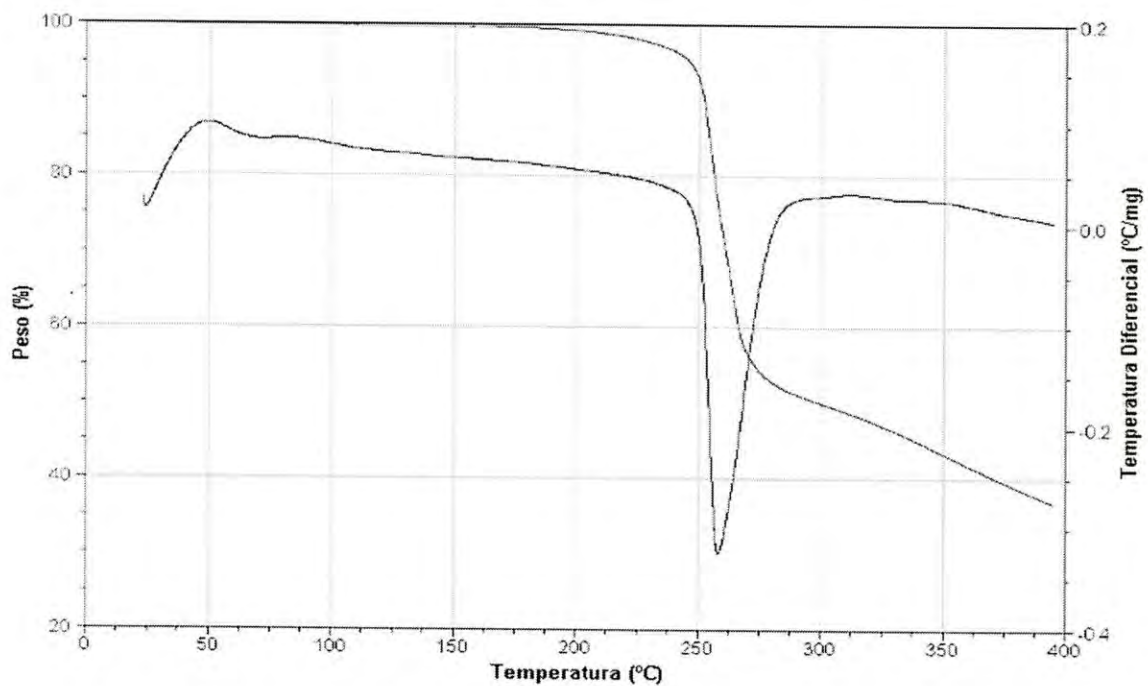


Figura 4.5.1 Curvas de DTA/TGA para la muestra GSN_{0.0}

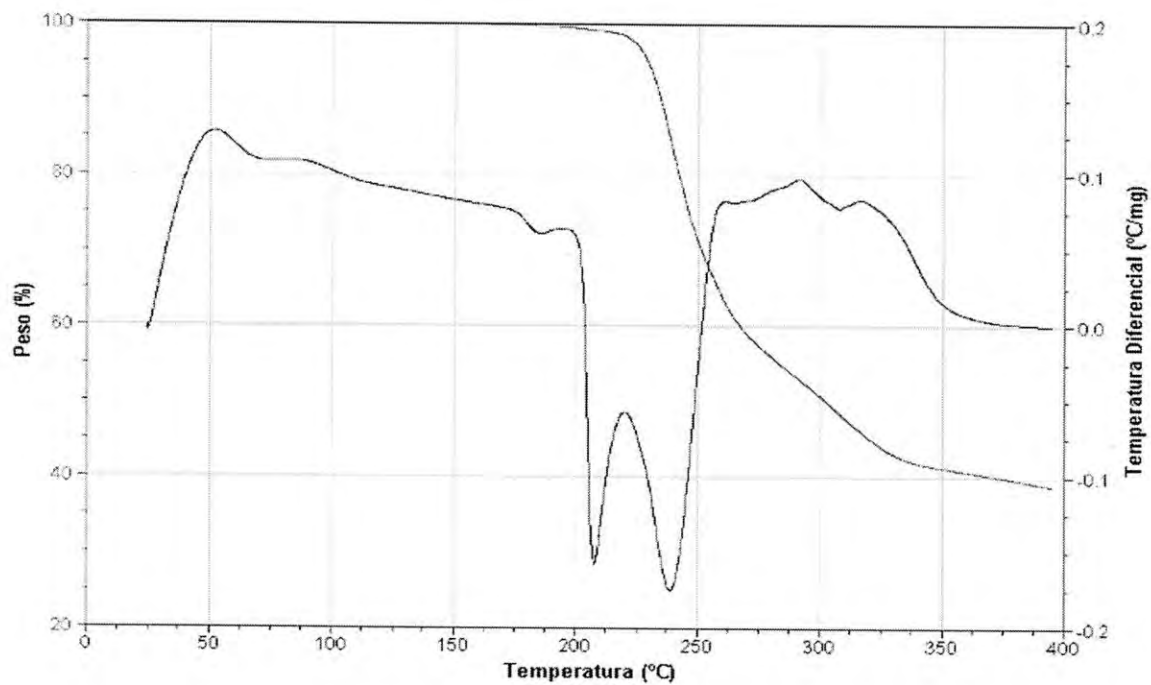


Figura 4.5.2 Curvas de DTA/TGA para la muestra GSN_{0.2}

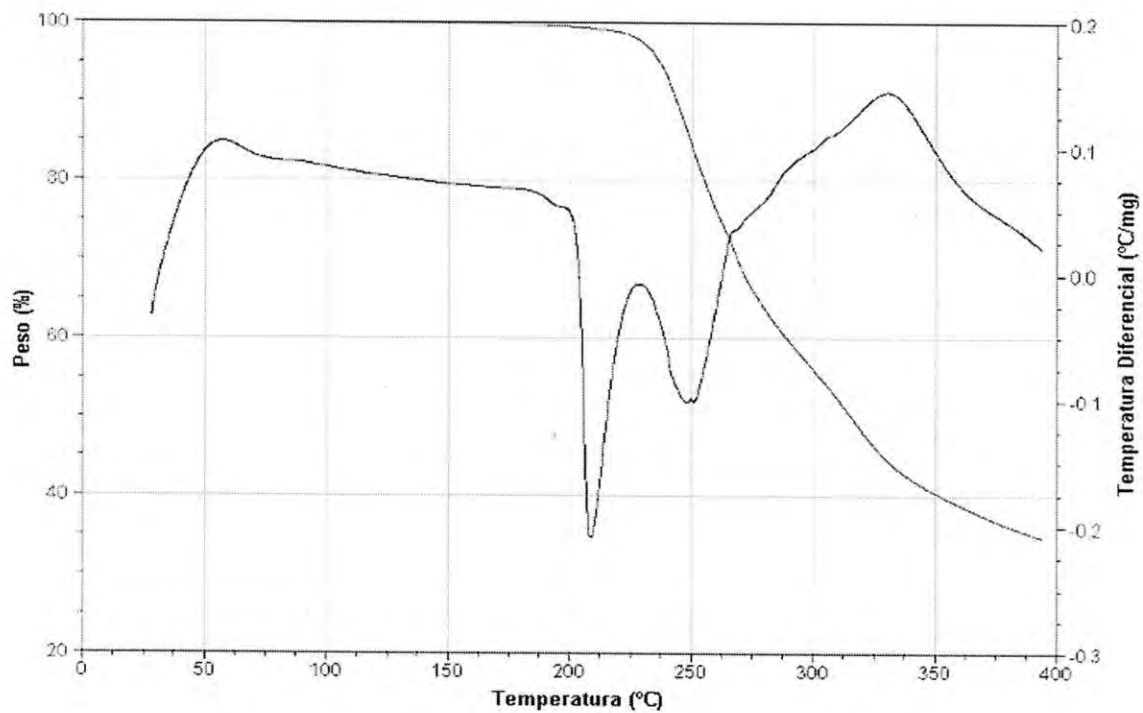


Figura 4.5.3 Curvas de DTA/TGA para la muestra GSN_{0.6}

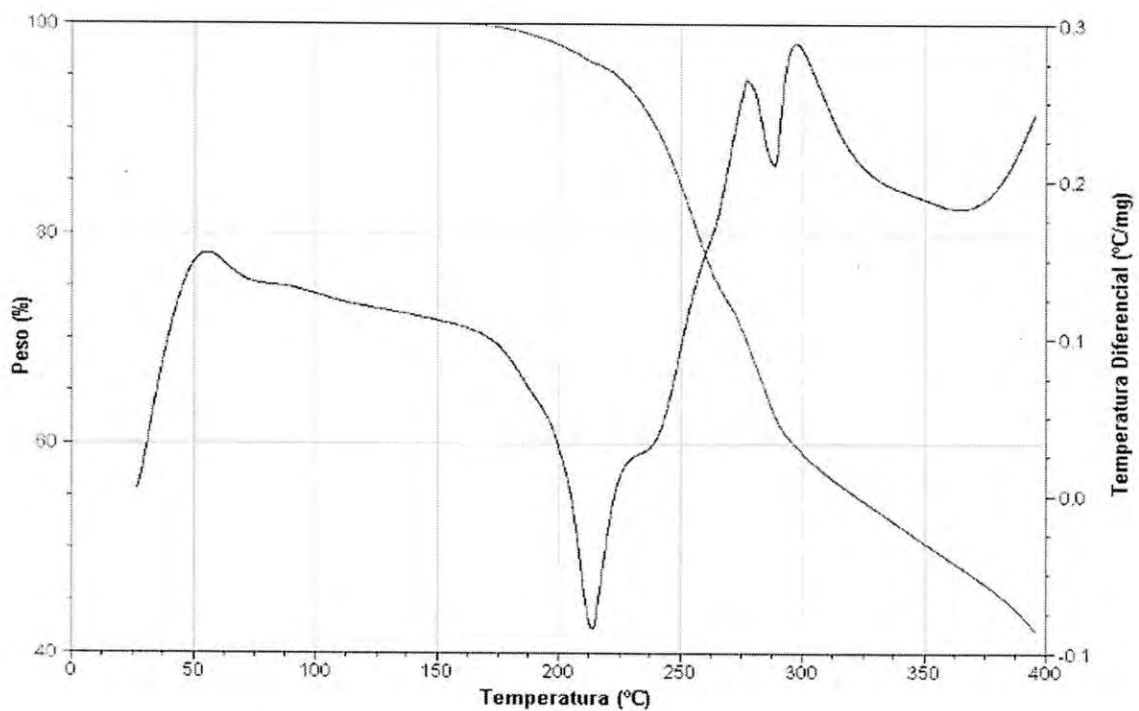


Figura 4.5.4 Curvas de DTA/TGA para la muestra GSN

4.6 Generación del segundo armónico

En la figura 4.6.1 se presenta el spot de la Señal de Generación de Segundo Armónico, de una muestra de GSN en la composición 1:1 Glicina y Nitrato de Sodio, al ser expuesta a radiación electromagnética de longitud de onda de 1064 nm. Y en la figura 4.6.2 se presenta sus características espectrales.

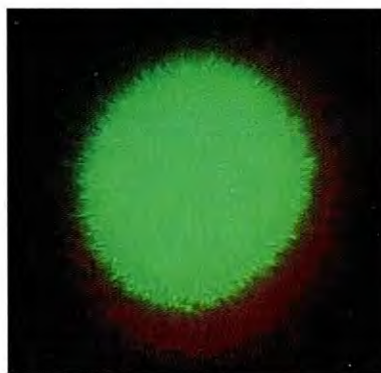


Figura 4.6.1 Spot de la señal de segundo armónico para el GSN

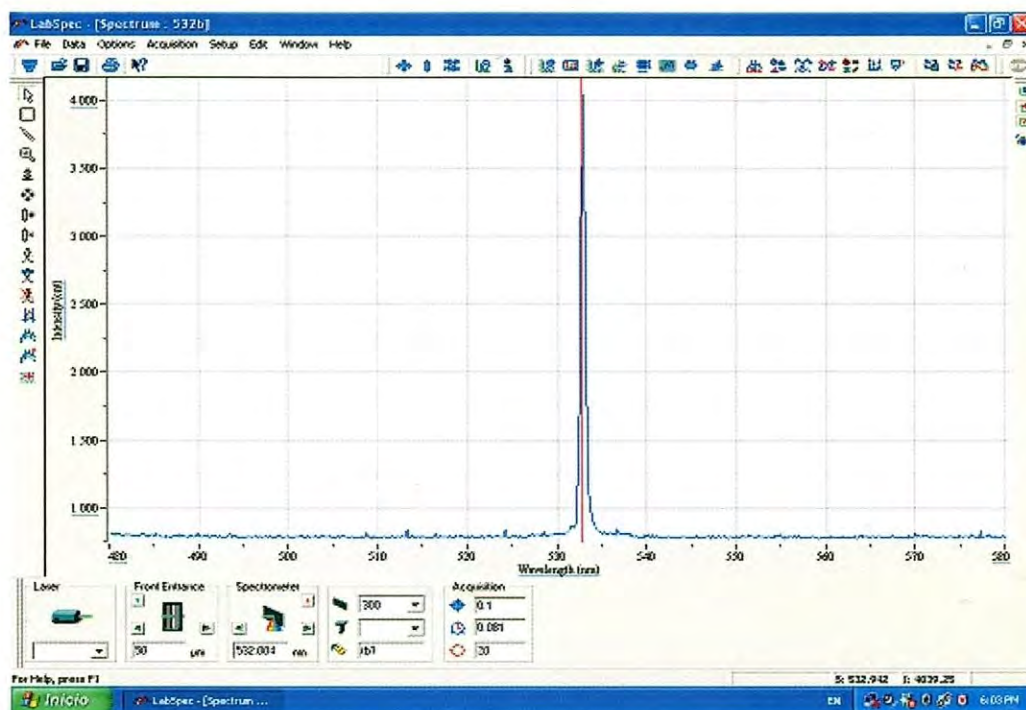


Fig. 4.6.2 Espectro de emisión del segundo armónico.

Las figuras 4.6.3 y 4.6.4 fueron obtenidas con la ayuda de una cámara digital, las características técnicas de esta, ya fueron descritas en el capítulo anterior. Las figuras 4.6.3 y 4.6.4 muestran la generación del segundo armónico para las series G_xSN y GSN_x respectivamente. En estas es posible apreciar que el doblamiento de frecuencia se presentan en todas las composiciones excepto para los precursores. Las regiones blancas indican saturación y por consiguiente la muestra que presenta una mayor eficiencia para el doblamiento, es la composición $G_{0.6}SN$, ya que en esta se observa una mayor cantidad de puntos blancos. El espectro de emisión es una banda centrada en 532 nm y tiene un ancho aproximado de 2 nm, esta es mostrada en la figura 4.6.2.

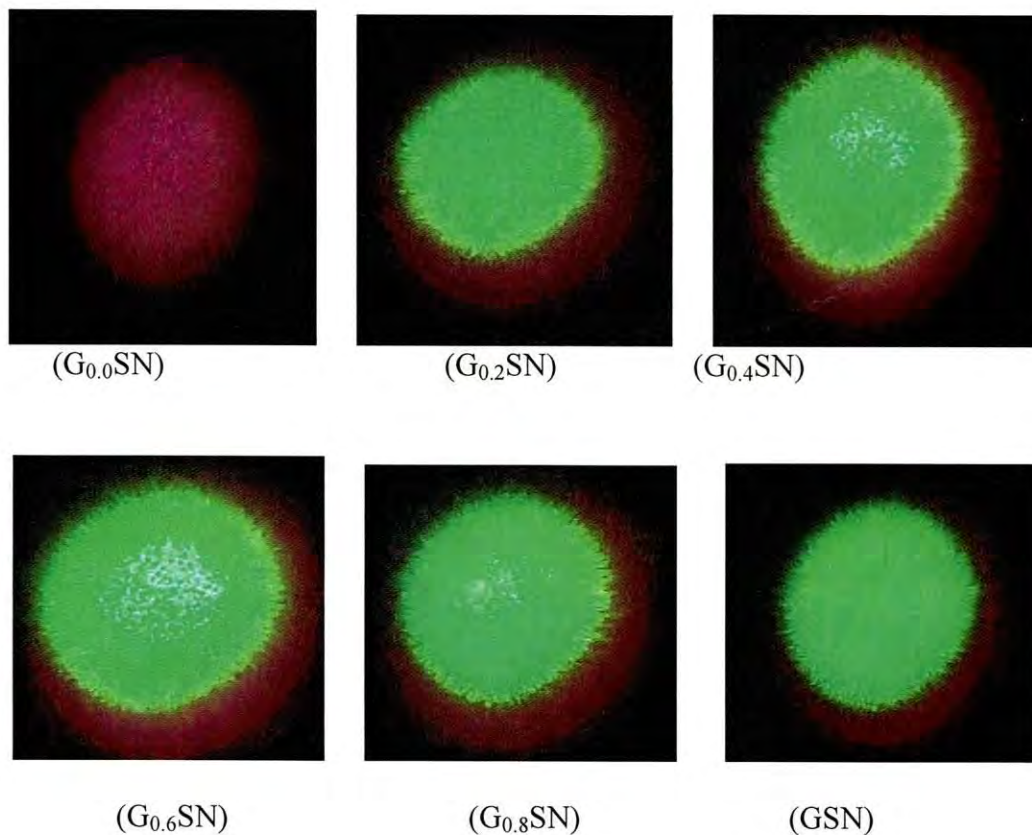
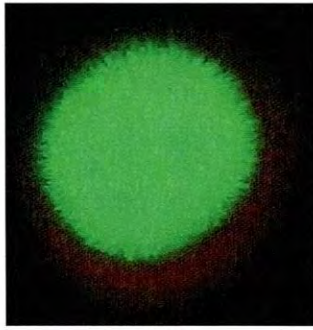


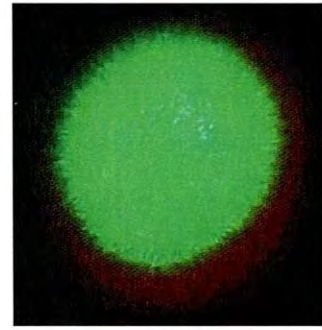
Fig. 4.6.3 Generación del segundo armónico para la serie G_xSN



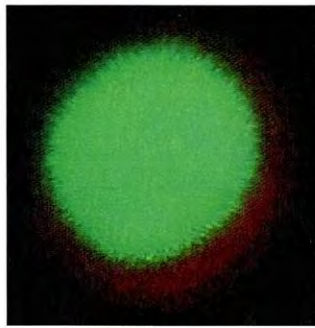
$GSN_{0.0}$



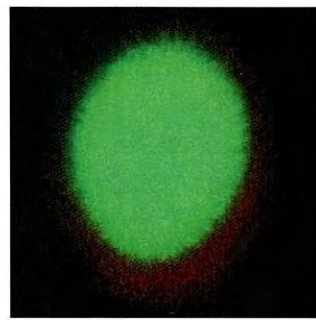
$GSN_{0.2}$



$GSN_{0.4}$



$GSN_{0.6}$



$GSN_{0.8}$

Fig. 4.6.4 Generación del segundo armónico para la serie GSN_x

4.7 Redeterminación de la estructura del GSN a baja temperatura

La estructura cristalina a temperatura ambiente del GSN (I), refinada en el grupo espacial Cc, fue divulgada por Krishnakumar et al (2001) aunque no se discute ninguna mención de las características ópticas no lineales del compuesto. Esta redeterminación a baja temperatura se presenta en el grupo convencional del espacio. La unidad asimétrica de (I) consiste en una molécula de glicina, un catión del Sodio y un anión del Nitrato. La estructura es polimérica y el ambiente completo de la coordinación del centro del Sodio se demuestra en fig. 4.7.1. El centro octacoordinado del sodio esencialmente ha torcido la geometría bipiramidal hexagonal, con los ligandos de la glicina. La molécula de glicina existe como un zwitterion y N—H ... O y los enlaces del hidrógeno asegura la localización de los átomos de hidrógeno en N—H

Todos los átomos de hidrógeno primero tenían diferentes mapas de densidad de electrón. Los átomos de hidrogeno de N-H fue libremente refinado. Los átomos de hidrogeno de C-H fueron refinados variando la distancia de C-H constreñida hasta 0.99 Å y $U(H) = 1.2U(C)$. Desde el elemento más grande en esta estructura, el sódico, los pares Friedel fueron mancomunados durante el refinamiento final.

Colección de datos: SMART [Bruker, 2001]; Refinamiento de celda: SAINT [Bruker, 2001]; Reduccion de datos: SAINT; Programa utilizado para resolver la estructura: SHELXTL [Sheldrick, 2001]; Programa utilizado para refinar la estructura: SHELXTL; Graficador molecular: ORTEP-3 para Windows [Farrugia, 1997]; Programa utilizado para preparar el material para publicación: SHELXTL y

programas locales. Este refinamiento a baja temperatura se llevo acabo en el departamento de química de la universidad de Arizona.

Datos experimentales

Datos del cristal

$C_2H_5N_2NaO_5$	Mo K_{α} Radiación
Mr = 160.07	$l = 0.71073 \text{ \AA}$
Monoclinic	1600 Reflexiones
la	$q = 3.24 - 27.75^{\circ}$
$a = 9.140 (6) \text{ \AA}$	$\mu = 0.226 \text{ mm}^{-1}$
$b = 5.294 (4) \text{ \AA}$	T = 150 (2) K
$c = 12.747 (9) \text{ \AA}$	
$\beta = 99.765 (9)^{\circ}$	
V = 607.8 (7) \AA^3	0.21 x 0.15 x 0.15 mm
Z = 4	
Dx = 1.749 Mg m^{-3}	

Recolección de datos

Bruker SMART 1K CCD Difractometro	520 Reflexiones
Thin-slice ! scans	$l > 2s(l)$
Absorption correction:	$R_{int} = 0.0227$
multi-scan SADABS; Sheldrick, 2006	qmax = 25.00
Referencias	$h = -10 \text{ ----- } 10$
Tmin = 0.9340, Tmax = 0.9669	$k = -6 \text{ ----- } 6$
1993 Medidas de Reflexion	$l = -15 \text{ ----- } 15$
539 Reflexiones independientes	

Refinamiento

Refinamiento en F2

$$R[F^2 > 2s(F^2)] = 0.0234$$

$$wR(F^2) = 0.594$$

$$S = 1.113$$

539 Reflexiones

103 Parametros

$$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0396P)^2 + 0.1280P]}$$

$$\text{Donde } P = \frac{Fo^2 + 2Fe^2}{3}$$

$$Dr_{max} = 0.000$$

$$Dr_{max} = 0.140 \text{ e } \text{\AA}^3$$

$$Dr_{min} = 0.177 \text{ e } \text{\AA}^3$$

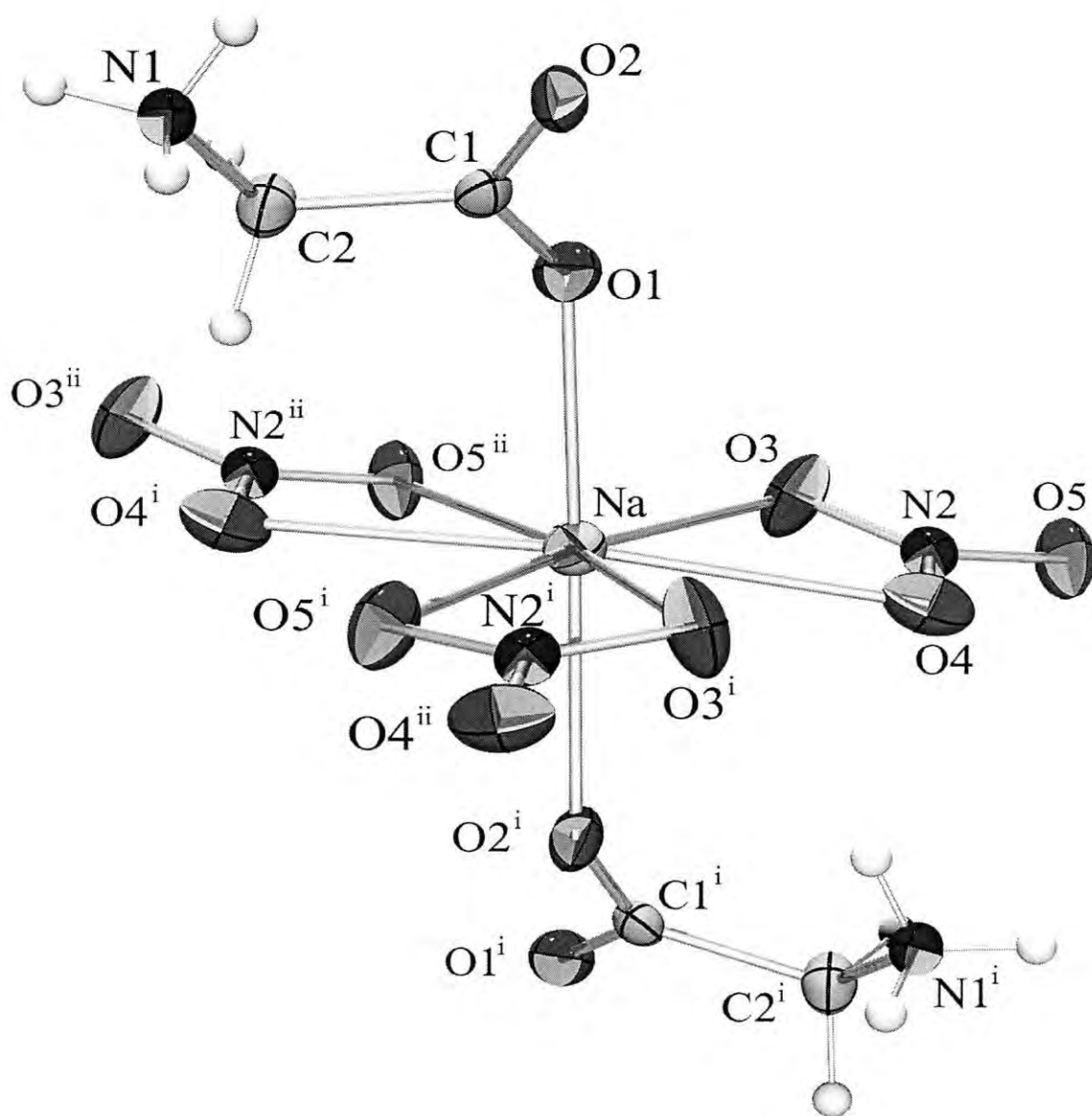


Fig. 4.7.1 Redeterminación de la estructura del GSN a baja temperatura

Conclusiones

En este trabajo se llevo a cabo la síntesis y el estudio de las propiedades básicas y ópticas de cristales semi-orgánicos no lineales a base de Glicina y Nitrato de Sodio en diferentes composiciones molares (G_xSN_{1-x} con $(0 < x < 1)$).

Se sintetizó las series de cristales G_xSN y GSN_x ($0 < x < 1$), mediante la técnica de saturación por evaporación lenta. Este método resulto ser eficiente para el crecimiento de cristales.

Se llevo a cabo un estudio de las propiedades estructurales para las series de muestras con deficiencia de Glicina; G_xSN , y para la serie con exceso de Glicina y GSN_x . Obteniéndose que para todas las composiciones esta presente la estructura GSN. No se llevo a cabo un análisis cuantitativo de las fases de Glicina y ni tampoco la proporción de GSN encontrado en cada muestra.

El análisis de las propiedades ópticas de los sistemas estudiados muestran que no tiene absorciones intrínsecas en la región del espectro electromagnético de interés para los efectos de doblado de frecuencia, es decir en 1064 nm y 532 nm.

Los resultados de estabilidad térmica revelan que en general las dos series G_xSN y GSN_x ($0 < x < 1$), poseen una temperatura cercana a los 180 °C, en la cual los cristales presentan estabilidad térmica y conservan su estructura cristalina.

En cuanto a las propiedades de doblado de frecuencia, primero se determinó espectralmente que la señal observada, al exponer las muestras G_xSN y GSN_x

($0 < x < 1$)), a la luz láser de 1064 nm, sea justamente de longitud de onda de 532 nm. Posteriormente, se realizó el estudio de eficiencia de la señal de segundo armónico en la serie G_xSN y GSN_x ($0 < x < 1$), mediante el análisis de intensidad de color. Los resultados muestran que la composición no estequiométrica $G_{0.6}SN$ presenta mayor intensidad de segundo armónico, en comparación con la proporción 1:1 de Glicina-Nitrato de Sodio.

Por último un resultado importante que se obtuvo producto de este trabajo, y sin ser considerado propiamente como un objetivo específico de este trabajo de tesis fue la redeterminación a baja temperatura (77 K) de la estructura cristalográfica del GSN.

Trabajos a futuro que pueden enriquecer el conocimiento acerca de las propiedades de sistemas cristalinos semi-orgánicos no estequiométricos a base de Glicina y de Nitrato de Sodio son:

- Estudiar el umbral de la señal de segundo armónico
- Eficiencia del doblado de frecuencia vs potencia.
- La síntesis de otros materiales a base de glicina y nitratos, con el fin de verificar la generación del segundo armónico y su eficiencia.

Referencias

Baran J., Drozd M., Pietraszko A., Trzebiatowska M., Ratajczak H. (2003), Crystal Structure and Vibrational Studies of Glycine-LiNO₃ and Glycine-NaNO₃ Crystals, Polish J. Chem., 77, 1561-1577.

Bruker(2001). SAINT (Version 6.22) and SMART (Version 5.622). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Farrugia, L. J. (1997). J. Appl. Cryst. 30, 565.

Hernández-Paredes Javier, Santos Castillo Jesús, Esparza Ponce Hilda Esperanza, Téllez Flores Elizabeth, Duarte Moller José Alberto. (2006), Síntesis y caracterización de nano-monocristales de glicina-nitrato de sodio, GSN, con propiedades ópticas no lineales, Revista tecnura No. 18, 4-9.

Hernández-Paredes J., Glossman-Mitnik D., Esparza-Ponce H. E., Alvarez-Ramos M. E., Duarte-Moller A. (2007), Band structure, optical properties and infrared spectrum of glycine-sodium nitrate crystal, Journal of Molecular Structure, en imprenta.

Ittyachan Reena, Sagayaraj P. (2003), Journal of crystals growth, 249 (2003), 553-556.

Kittel Charles. Introduction to solid state physics, 8th ed.

Krishnakumar R. V., Subha Namdhini M., Natarajan S., Sivakumar K., Varghese Babu. (2001), Glycine sodium nitrate, Acta Crystallographica Section C, C57, 1149-1150.

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

Narayan Bhat M., Dharmaprakash S. M. (2002), Growth of nonlinear optical α -glycine crystals, Journal of Crystal Growth 236, 376-380.

Narayan Bhat M., Dharmaprakash S. M. (2002), Effect of solvents on the growth morphology and physical characteristics of nonlinear optical γ -glycine crystals, Journal of Crystal Growth 242, 245-252.

Preema C. Thomas, Bhushan Kumar Lanka, Anuradha A., Aruna S., Ginson P. Joseph, Sagayaraj P. (2006), Growth and characterization of nonlinear optical single crystals of L-arginine diiodate, Journal of Crystal Growth 290, 560-564.

Saleh Bahaa E. A., Teich Malvin Carl. (1991), Fundamentals of photonics, John Wiley y Sons, Inc.

Shanmugavadivu Ra., Ravi G., Nixon AsaríA A. (2006), Crystal growth, thermal and optical studies of nonlinear optical material: Glycine potassium sulphate, Journal of physics and chemistry of solids 67, 1858-1861.

Sheldrick, G. M. (2001). SHELXTL. Version 6.10. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

R₁₂T.136