

Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física

**EFFECTO DEL pH EN LA SEÑAL DEL SEGUNDO ARMÓNICO
DEL MATERIAL ÓPTICO SEMI-ORGÁNICO:**

L-Alanina+NaNO₃ y D-Alanina+NaNO₃

Tesis para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS con especialidad en Física

Presenta:

Denniz Márquez Ruiz

Director: Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos

Co-director: Dr. Ricardo Rodríguez Mijangos

Hermosillo, Sonora

JUNIO de 2014

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

*A*GRADECIMIENTOS

Para empezar, quisiera agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por las facilidades otorgadas durante mis estudios de posgrado de maestría, así como por el proyecto con clave de registro 132856 en el cual trabaje la presente tesis.

A mi esposo por apoyarme incondicionalmente en cualquier proyecto personal y profesional a lo largo de estos 11 años. A mis hijos Ana Paulina y Omar Andrés por su paciencia, amor y motivación.

A mi familia, mis padres, mis hermanos y mi hermana Francia por siempre apoyarme cuando más los necesitaba.

Al departamento de investigación en Física por los estudios obtenidos y su paciencia, así como su gran labor de educar.

Al departamento en Física por permitirme convivir en un gran ambiente de trabajo y compañerismo. Sobretudo maestro Armenta y maestro Cruz (Nacho) por incluirme en sus proyectos y en sus vidas.

A mi asesores de Tesis, Dr. Mario Enrique y Dr. Ricardo Rodríguez Mijangos, por sus sabios consejos en la elaboración de este trabajo, y también por el apoyo obtenido, así como al Dr. Raul Pérez Salas y Dr. Santos Castillo por su colaboración acertada.

Al investigador Dr. Javier Hernández Paredes, que fue de gran ayuda en la mejora de este proyecto.

A todos mis amigos personales por comprender que muchas veces el tiempo es muy corto para mí, y no podía atenderlos a veces que me lo pedían.

Índice

Objetivos.....	1
Introducción.....	2
1 Antecedentes.....	4
1.1 <u>Aminoácidos</u>	4
1.1.1 <u>Propiedades Ácidos-Básicas</u>	6
1.1.2 <u>Propiedades Ópticas</u>	7
1.1.3 <u>Propiedades Químicas</u>	8
1.1.4 <u>Alanina</u>	10
1.2 <u>Sistemas Cristalinos</u>	12
1.2.1 <u>Redes de Bravais</u>	13
1.2.2 <u>Planos cristalinos e Índices de Miller</u>	14
1.3 <u>Óptica No Lineal (NLO)</u>	16
1.3.1 <u>Historia de la Óptica No lineal</u>	16
1.3.2 <u>Origen físico de las no-linealidades ópticas</u>	18
1.3.3 <u>Generación del Segundo Armónico (SHG)</u>	20
1.3.4 <u>Fenómenos de la óptica no-lineal de segundo orden</u>	24
2 Desarrollo Experimental.....	26
2.1 <u>Síntesis de Cristales de Alanina+Nitrato de Sodio</u>	26
2.2 <u>Técnicas de caracterización</u>	30
2.2.1 <u>Microscopía RAMAN</u>	30
2.2.2 <u>Difracción de rayos-X (XRD)</u>	32
2.2.3 <u>Propiedades de Segundo Armónico</u>	34
3 Resultados y Discusiones.....	35
3.1 <u>Difracción de Rayos</u>	35
3.2 <u>Microscopía RAMAN</u>	37
3.3 <u>Eficiencia de Segundo armónico</u>	42
Conclusiones.....	48
APENDICE A.....	50
APENDICE B.....	53
APENDICE C.....	56
Referencias.....	59

Índice de Tablas

TABLA 1. Aminoácidos Esenciales y No esenciales.....	5
TABLA 2. Sistemas cristalinos.....	13
TABLA 3. Obtención de la distancia interplanar a partir de (h k l).....	15
TABLA 4. Frecuencias características del espectro RAMAN de LASN Y DASN...39	

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura general del un aminoácido.....	6
Figura 2. Estructura en las configuraciones L y D.....	8
Figura 3. Formas en las que según se encuentran los aminoácidos por su momento dipolar.....	9
Figura 4. Clasificación de los aminoácidos según las propiedades de la cadena lateral.....	10
Figura 5. Estructura tridimensional de las configuraciones L y D.....	11
Figura 6. Morfología de un cristal de L-alanina a pH=2.....	11
Figura 7. Red cristalina mostrando una celda unitaria.....	12
Figura 8. Redes de Bravais.....	14
Figura 9. Notación de Miller de algunos planos características de un cristal cúbico.....	15
Figura 10. Generación del Segundo Armónico por Franken et al en 1961.....	16
Figura 11. Cristales de GSN crecidos por Narayan Bhat M. et al.....	17
Figura 12. Geometría de coordinación del compuesto $[\text{Na}(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)]_n$, mostrando los átomos.....	18
Figura 13. Esquema del doblado de frecuencias (SHG).....	21
Figura 14. Esquemmatización de la mezcla de dos frecuencias.....	24
Figura 15. Proceso de amplificación paramétrico entre una fuerte bomba y una señal escasa.....	25
Figura 16 Cristales de L-Alanina+Nitrato de Sodio, arriba de derecha a izquierda pH=11, pH=9, pH=7; debajo de izquierda a derecha pH=5, pH=3.....	27
Figura 17 Cristales de D-Alanina+Nitrato de Sodio, arriba de derecha a izquierda pH=11, pH=9, pH=7; debajo de izquierda a derecha pH=5, pH=3.....	28
Figura 18. Cristales de LASN Y DASN sintetizados.....	28
Figura 19. Cristales de LASN Y DASN en portaobjetos.....	29

Capítulo 1

ANTECEDENTES

Este capítulo comprende los conceptos preliminares sobre los cuales se basa la descripción de las propiedades ópticas de los materiales a utilizarse, así como los fenómenos ópticos que se pueden observar en estos materiales. En nuestro caso, como utilizaremos un material orgánico, un aminoácido esencial, se verán las propiedades más importantes de estos, así como también las características del aminoácido a utilizar, que es Alanina. También, se describirán los sistemas cristalinos, su estructura, formas de redes, características y propiedades de los mismos. Por último, se detallarán los trabajos anteriores que se hicieron en la óptica no lineal (ONL), así como el marco teórico, considerando la polarización en el material, como parte importante de nuestro trabajo.

1.1 Aminoácidos

Los aminoácidos son compuestos orgánicos formados por (C) Carbono, (H) Hidrogeno, (O) Oxígeno, (N) Nitrógeno y (S) Azufre, constituyendo la única fuente aprovechable de nitrógeno para el ser humano que se combinan para formar proteínas las cuales son pilares fundamentales de la vida, y una base importante para el crecimiento y desarrollo de órganos y tejidos. Cuando las proteínas se digieren o se descomponen, los aminoácidos se acaban. El cuerpo humano requiere de muchos para sus diversas funciones vitales.

El organismo necesita aminoácidos como elementos de construcción y se sabe que un aporte insuficiente de los mismos se asocia a dificultades en el crecimiento, especialmente del tejido muscular, así como a trastornos de la salud.

Los aminoácidos son las unidades estructurales de las proteínas, es decir las proteínas están formadas por cadenas de aminoácidos entrelazados entre sí. Básicamente contienen carbono, hidrógeno y nitrógeno. Han sido identificados 20 aminoácidos necesarios para el crecimiento y metabolismo humanos.

Aminoácido			
Alanina	<i>Ala</i>	A	No esencial
Arginina	<i>Arg</i>	R	No esencial
Asparagina	<i>Asn</i>	N	No esencial
Aspártico	<i>Asp</i>	D	No esencial
Cisteína	<i>Cys</i>	C	No esencial
Fenilalanina	<i>Phe</i>	F	Esencial
Glicina	<i>Gly</i>	G	No esencial
Glutámico	<i>Glu</i>	E	No esencial
Glutamina	<i>Gln</i>	Q	No esencial
Histidina	<i>His</i>	H	Esencial
Isoleucina	<i>Ile</i>	I	Esencial
Leucina	<i>Leu</i>	L	Esencial
Lisina	<i>Lys</i>	K	Esencial
Metionina	<i>Met</i>	M	Esencial
Prolina	<i>Pro</i>	P	No esencial
Tirosina	<i>Tyr</i>	Y	No esencial
Treonina	<i>Thr</i>	T	Esencial
Triptófano	<i>Trp</i>	W	Esencial
Serina	<i>Ser</i>	S	No esencial
Valina	<i>Val</i>	V	Esencial

TABLA 1. Aminoácidos Esenciales y No esenciales

De estos 20 aminoácidos, 11 para los niños y 12 para los adultos se consideran no esenciales, pues son aquellos que nuestro organismo puede sintetizar o formar y por lo tanto no es imprescindible obtenerlos de los alimentos. Los 8-9 restantes se denominan aminoácidos esenciales, el cuerpo humano no los sintetiza y por lo tanto deben ser parte esencial de nuestra alimentación cotidiana, como se presenta en la Tabla 1.

La estructura general de un aminoácido se establece por la presencia de un carbono central alfa unido a: un grupo carboxilo (**-COOH**), un grupo amino (**-NH₂**), un hidrógeno (**H**) y la cadena lateral (**R**), según se ve en la figura 1.

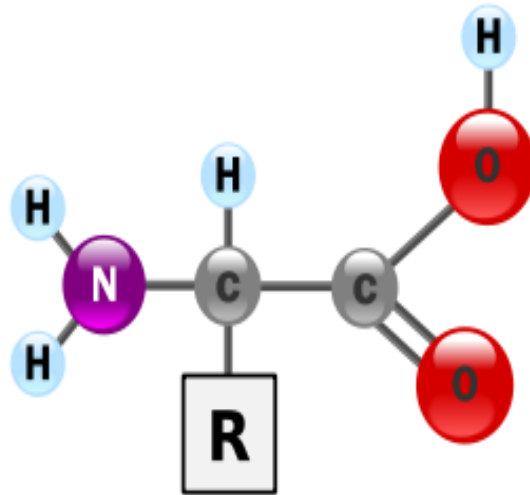


Figura 1. Estructura general del un aminoácido

Todos los aminoácidos componentes de las proteínas son alfa-aminoácidos. Técnicamente hablando, se les denomina α -aminoácidos, debido a que poseen un grupo amino ($-\text{NH}_2$) primario y un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) como sustituyentes en el mismo átomo de carbono, con excepción de la prolina. Por lo tanto, están formados por un carbono alfa unido a un grupo carboxilo, a un grupo amino, a un hidrógeno y a una cadena (habitualmente denominada R) de estructura variable, que determina la identidad y las propiedades de los diferentes aminoácidos; existen cientos de cadenas R por lo que se conocen cientos de aminoácidos diferentes, pero sólo 20 forman parte de las proteínas y tienen codones específicos en el código genético.

Los aminoácidos varían sus propiedades físico-químicas considerablemente, tales como: polaridad, acidez, basicidad, aromaticidad, tamaño, flexibilidad de su conformación, capacidad para establecer enlaces entrecruzados, capacidad para formar enlaces de hidrógeno y reactividad química. Estas diversas características, muchas de las cuales están interrelacionadas, son responsables en gran parte del amplio abanico de propiedades que exhiben las proteínas.

1.1.1 Propiedades Ácidos- Básicas

La acidez y la basicidad constituyen el conjunto de propiedades características de dos importantes grupos de sustancias químicas: los ácidos y las bases. Las ideas actuales sobre tales conceptos químicos consideran los ácidos como dadores de protones y las bases como aceptoras. Los procesos

en los que interviene un ácido intervienen también su base conjugada, que es la sustancia que recibe el protón cedido por el ácido. Tales procesos se denominan reacciones ácido-base.

La acidez y la basicidad son dos formas contrapuestas de comportamiento de las sustancias químicas cuyo estudio atrajo siempre la atención de los químicos. En los albores mismos de la ciencia química, Boyle y Lavoisier estudiaron sistemáticamente el comportamiento de las sustancias agrupadas bajo los términos de ácido y álcali (base).

Pero junto con los estudios descriptivos de sus propiedades, el avance de los conocimientos sobre la estructura del átomo y sobre la naturaleza íntima de los procesos químicos aportó nuevas ideas sobre los conceptos de ácido y de base.

En la actualidad, el resultado final de la evolución de esos dos conceptos científicos constituye un importante capítulo de la química general que resulta imprescindible para entender la multitud de procesos químicos que, ya sea en la materia viva, ya sea en la materia inerte, se engloban bajo el nombre de reacciones ácido-base.

Entre las características de los ácidos es que poseen un sabor agrio, colorean de rojo el papel de tornasol, sus disoluciones conducen la electricidad y desprenden gas hidrógeno cuando reaccionan en disolución con cinc o con algunos otros metales.

Las bases, también llamadas álcalis, fueron caracterizadas, en un principio, por oposición a los ácidos. Eran sustancias que intervenían en aquellas reacciones en las que se conseguía neutralizar la acción de los ácidos. Cuando una base se añade a una disolución ácida elimina o reduce sus propiedades características. Otras propiedades observables de las bases son que tienen un sabor amargo característico, en disolución acuosa conducen la electricidad, colorean de azul el papel de tornasol y reaccionan con los ácidos para formar una sal más agua.

1.1.2 Propiedades Ópticas

Todos los aminoácidos (excepto la glicina) tienen el carbono alfa asimétrico, lo que les confiere actividad óptica, es decir, sus disoluciones desvían el plano de polarización cuando un rayo de luz polarizada las atraviesa; un aminoácido puede en principio existir en sus dos formas

enantioméricas (una dextrógira y otra levógira), pero en la naturaleza lo habitual es encontrar sólo una de ellas.

El único aminoácido que no exhibe este fenómeno llamado quiralidad es la glicina, ya que su grupo residual es un átomo de hidrógeno. La quiralidad describe la imparcialidad de la molécula por la característica observable de rotar el plano de luz polarizada, ya sea a la derecha (dextrógiro) correspondiente a la configuración L, o a la izquierda (levógira) correspondiente a la configuración D. Estructuralmente, las dos posibles formas enantioméricas de cada aminoácido se denominan configuración D o L dependiendo de la orientación relativa en el espacio de los 4 grupos distintos unidos al carbono alfa.

Todos los aminoácidos, a excepción de la glicina, son L-aminoácidos; los D-aminoácidos no se encuentran en las proteínas, aunque existen en la naturaleza, frecuentemente en los polipéptidos. En la figura 2 se muestran aminoácidos de manera general en la configuración L y D.

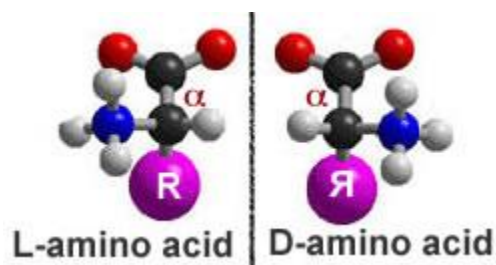


Figura 2. Estructura en las configuraciones L y D.

1.1.3 Propiedades Químicas

La unión de varios aminoácidos da lugar a cadenas llamadas polipéptidos o simplemente péptidos, que se denominan proteínas cuando la cadena polipeptídica supera los 50 aminoácidos o la masa molecular total supera las 5.000 uma (unidades de masa atómica). Como dichos grupos funcionales poseen H en sus estructuras químicas, son grupos susceptibles a los cambios de pH, que nos determina la acidez o alcalinidad del compuesto; por eso, al pH de la célula prácticamente ningún aminoácido se encuentra de esa forma, sino que se encuentra ionizado.

Los aminoácidos a pH ácido se encuentran mayoritariamente en su forma catiónica (con carga positiva), y a pH básico se encuentran en su forma aniónica (con carga negativa). Sin embargo, existe un pH específico para cada aminoácido, donde la carga positiva y la carga negativa son de la misma magnitud y el conjunto de la molécula es eléctricamente neutro. En este estado se dice que el aminoácido se encuentra en su forma de ión dipolar o zwitterión

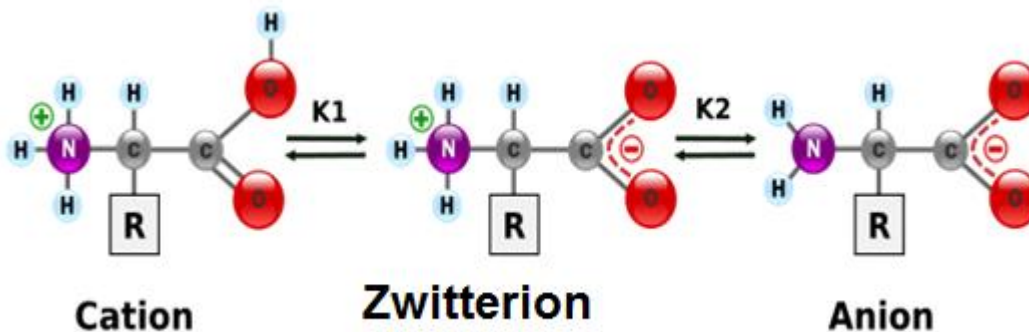


Figura 3. Formas en las que según se encuentran los aminoácidos por su momento dipolar.

En la figura 3 se aprecia cómo influye el pH en las diferentes formas cationicas, aniónicas y en forma neutra como Zwitterion. En el caso del aminoácidos podemos encontrar la carga neutra o Zwitterion, a un pH de 6.1, también llamado punto isoeléctrico (pI). Existe un pH para el cual el 50% del aminoácido se encuentra en forma de zwitterion y el 50% con carga (+) llamado pK_1 y para el pH en el cual el 50% del aminoácido se encuentra en forma de zwitterion y el 50% con carga (-) se llama pK_2 .

A partir de conocer estos dos puntos (pK_1 y pK_2) podemos conocer también el punto isoeléctrico para el Zwitterion, con la relación

$$pI = \frac{pK_2 + pK_1}{2}$$

Dado que los aminoácidos comunes en las proteínas difieren entre sí por la cadena lateral, su clasificación obedece a las propiedades química de la

cadena lateral, esta puede clasificarse según su polaridad y/o carga a pH neutro, el tipo de estructura química, su reactividad y los elementos presentes y por su habilidad para formar enlaces de hidrógeno.

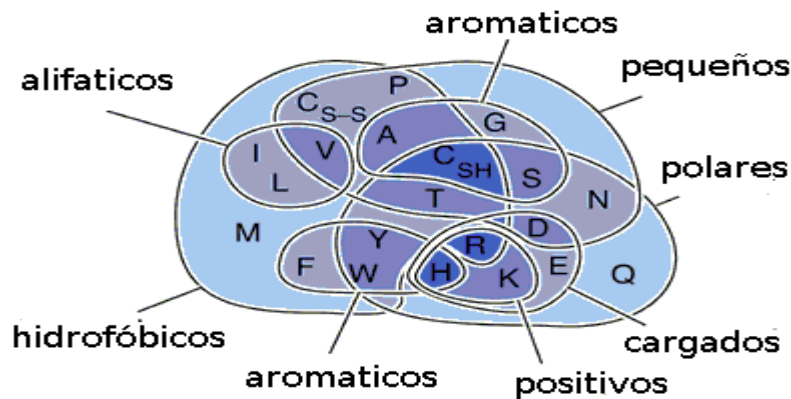


FIGURA 4. Clasificación de los aminoácidos según las propiedades de la cadena lateral.

1.1.4 Alanina

La alanina es un α -aminoácido con fórmula química de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, o fórmula molecular de $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$. Presenta también sus dos formas enantioméricas, L y D, mostradas en la figura 5; su L-isómero es uno de los 20 aminoácidos en el código genético, la D-Alanina ocurre en las paredes celulares bacteriales y en algunos péptidos de antibióticos. El átomo α -carbono de la alanina es enlazado con el grupo metil ($-\text{CH}_3$), haciéndolo uno de los α -aminoácido más simple respecto a la estructura molecular y ser clasificado en un aminoácido alifático. Como es un aminoácido no esencial, puede ser manufacturado por el cuerpo humano y puede encontrarse en una variedad de comidas, pero se encuentra concentrado en las carnes.

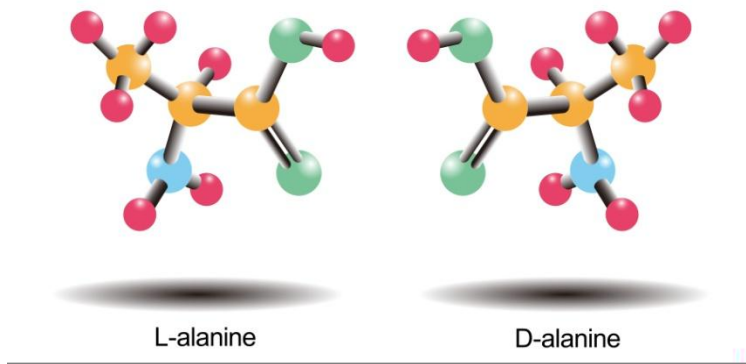


Figura 5. Estructura tridimensional de las configuraciones L y D, respectivamente

La alanina forma un gran número de compuestos en reacción con ácidos inorgánicos y sales para producir materiales útiles en aplicaciones en la óptica no lineal (NLO). Es un cristal en el grupo espacial no centrosimétrico (P212121), con un sistema cristalino ortorrómbico cuya estructura es $a = 6.032 \text{ \AA}$, $b = 12.343 \text{ \AA}$, $c = 5.784 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, y un peso molecular de 89.09 gr y con un punto de fusión de 297 °C. Algunas de estas características de los sistemas cristalinos y sus estructuras se verán en el siguiente capítulo.

En algunos trabajos previos por Caroline et al^[8], se sintetizó L-Alanina mostrando la morfología del cristal y sus planos

Figura 6. Morfología de un cristal de L-alanine a pH=2

1.2 Sistemas Cristalinos

En el tema anterior se discutió algunas características propias de la estructura cristalina del aminoácido Alanina, pero este tema veremos cómo intervienen estas características a nuestro problema principal.

Un sólido cristalino es aquél que tiene una estructura periódica y ordenada, que se expande en las tres direcciones del espacio, por lo que presentan una forma invariante. Los tipos de cristales que constituyen un sólido cristalino se pueden clasificar en cristales iónicos, covalentes, moleculares y metálicos, según sea de que este constituido y como son los enlaces entre ellos. Es de nuestro interés los cristales covalentes en este trabajo.

Las redes cristalinas se caracterizan fundamentalmente por un orden o periodicidad. La estructura interna de los cristales viene representada por la llamada celda unitaria elemental que es el menor conjunto de átomos que mantienen las mismas propiedades geométricas de la red y que al expandirse en las tres direcciones del espacio constituyen una red cristalina, esto se muestra en la figura 7 resaltando en verde la celda unitaria a reproducirse.

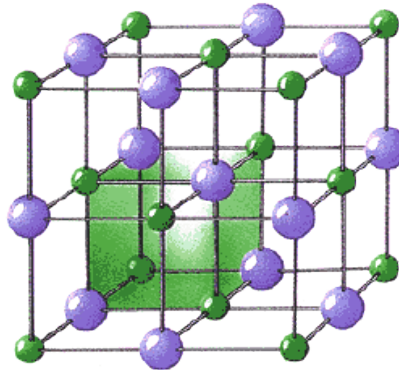


Figura 7. Red cristalina mostrando una celda unitaria

El tamaño de esta celdilla viene determinado por la longitud de sus tres aristas (a , b , c), y la forma por el valor de los ángulos entre dichas aristas (α , β , γ). En función de los parámetros de red, es decir, de las longitudes de los lados o ejes del paralelepípedo elemental y de los ángulos que forman, se distinguen siete sistemas cristalinos:

Sistema cristalino	Ejes	Angulos entre ejes
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal (o Romboédrica)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90$

Tabla 2. Sistemas cristalinos

1.2.1 Redes de Bravais

Ya en el siglo XIX, el físico francés A. Bravais demostró que para evidenciar con claridad todas las simetrías posibles de las redes tridimensionales son necesarios no 7, sino 14 celdas unitarias, que, en su honor, son denominadas Redes de Bravais. Estas redes se construyen a partir de los 7 sistemas cristalinos anteriores, como se ve en la figura 8, pero asociándoles una serie de puntos que no sólo están situados en los vértices, sino también en el centro del mismo o en el centro de sus caras.

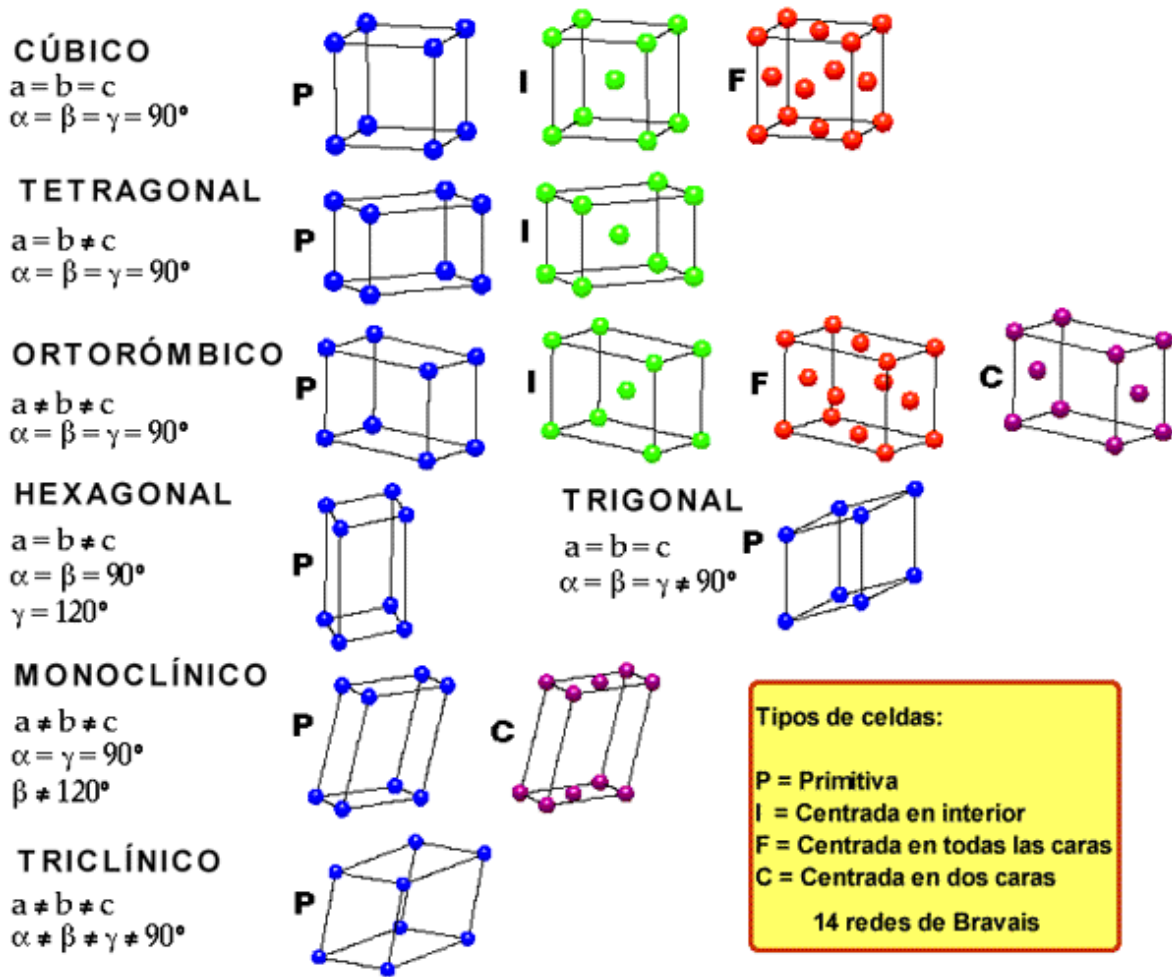


Figura 8. Redes de Bravais

1.2.2 Planos cristalinos e Índices de Miller

En la figura 6 se observa un cristal de L-Alanina, y tiene diferentes planos. Es interesante la forma de designar direcciones o planos dentro de un cristal, porque muchas de las propiedades de los materiales cristalinos dependen del plano o dirección que se considere. Por ello, resulta especialmente importante encontrar una forma cómoda y rápida de identificar las direcciones y planos cristalográficos. La notación empleada se denomina notación de índices de Miller.

Los índices de Miller de la dirección del vector son los componentes del vector diferencia de dos puntos arbitrarios, pero reducidos a los enteros más pequeños posibles: h , k y l . La dirección se representaría como $[h\ k\ l]$.

Un plano queda perfectamente determinado con tres puntos que no sean colineales. Si cada punto está sobre un eje cristalino diferente, el plano puede especificarse dando las coordenadas de los puntos en función de las longitudes reticulares a , b y c . Sin embargo, resulta de mayor utilidad especificar la orientación de un plano mediante los índices determinados si se encuentran las intersecciones con los ejes en función de las constantes de la red y se toman los inversos de estos números, y luego se reducen a tres números enteros que tengan la misma relación, normalmente los números enteros más pequeños. Los tres números resultantes, encerrados entre paréntesis, esto es $(h\ k\ l)$, representan al plano. La siguiente figura 9 nos muestra más de estos ejemplos,

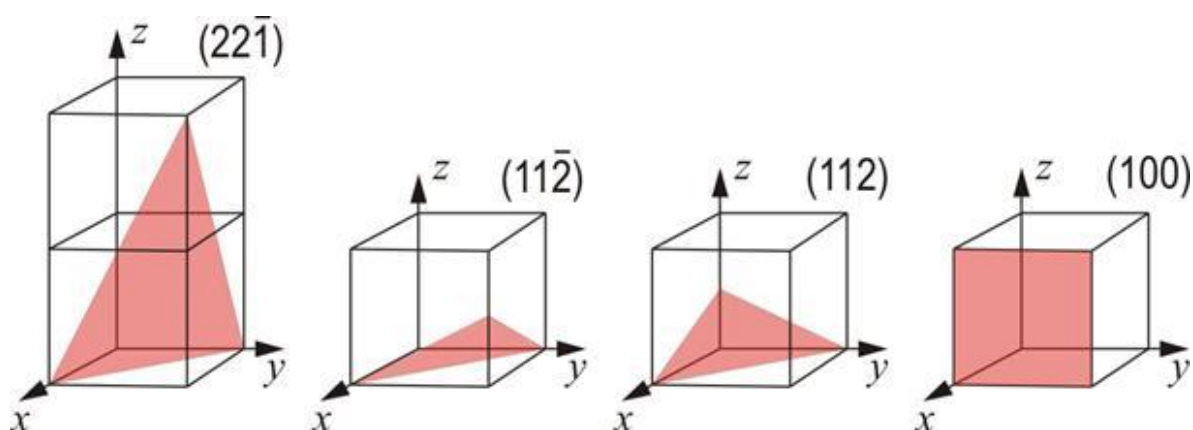


Figura 9. Notación de Miller de algunas planos características de un cristal cúbico.

La separación de los planos se conoce con el término de espaciado d_{hkl} . La relación entre el espaciado d y los parámetros de red puede determinarse geoméricamente y depende del sistema cristalino, las expresiones son las que se presentan en la tabla 3, como se observa, tienen una complejidad creciente al disminuir la simetría del sistema cristalino.

Sistema Cristalino	Expresión para d_{hkl}
Cúbico	$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$
Tetragonal	$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$
Ortorrómbico	$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$
Hexagonal	$1/d^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2$
Monoclínico	$1/d^2 = (1/\text{sen}^2\beta)(h^2/a^2 + k^2\text{sen}^2\beta/b^2 + l^2/c^2 - 2hl\text{cos}\beta/ac)$
Triclínico	Expresión compleja

TABLA 3. Obtención de la distancia interplanar a partir de $(h\ k\ l)$

1.3 Óptica No lineal (NLO)

La linealidad o no linealidad es una propiedad del medio a través del cual viaja la luz. La no linealidad es un comportamiento no exhibido cuando la luz viaja en el espacio libre, así que, la Luz interactúa con luz debido a un medio material. La presencia de un campo óptico modifica las propiedades del medio, el cual a su vez, modifica otro campo óptico o el mismo campo original. La relación entre el vector densidad de polarización $P(r, t)$ y el vector campo eléctrico $E(r, t)$ define físicamente el sistema y se gobierna por las características del medio; el medio se dice ser no-lineal si esta relación es no lineal.

1.3.1 Historia del Óptica No Lineal

La propuesta del máser sólido a tres niveles en 1956 por Nicolaas Bloembergen (quien junto con Arthur L. Schawlow en 1981 se comparten el Premio Nóbel de la Física “*for their contribution to the development of laser spectroscopy*”) contribuyó en gran parte a la puesta a punto del primer láser a rubí en 1960 por Maiman^[1]. Un año después Franken^[2] y otros físicos, gracias a la aportación de Maiman, observaron por primera vez la generación del segundo armónico (SHG) cuando hacían incidir un rayo intenso de luz de rubí roja a través de un cuarzo cristalino, ya que observaron que su frecuencia del haz primario de 694.3 nm se doblaba en el rango del ultravioleta de 347.2 nm. En la figura 10 se describe lo que ellos observaron.

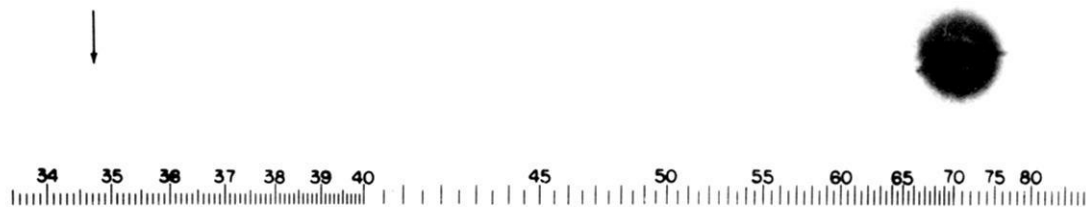


FIG. 1. A direct reproduction of the first plate in which there was an indication of second harmonic. The wavelength scale is in units of 100 Å. The arrow at 3472 Å indicates the small but dense image produced by the second harmonic. The image of the primary beam at 6943 Å is very large due to halation.

Figura 10. Generación del Segundo Armónico por Franken et al en 1961.

Durante la década de los 60's, el SHG fue observado por muchos otros medios no centrosimétricos incluyendo metales, semiconductores, óxidos, y líquidos. Pero fue en 1968 cuando Kurtz y Perry^[9] introdujeron un método para observar el segundo armónico, muy reproducible en la actualidad, el cual consistía en un láser cuyo rayo enfocaba en una sección muy delgada del material a estudiar, y después de que el rayo fundamental sea removido por una serie de filtros de onda corta, el segundo armónico sería detectado por un fotomultiplicador y se observará en un osciloscopio.

En 1962 fue también un gran año ya que fue la primera observación de la generación de un tercer armónico (THG) por Terhune *et al* [3]; pudieron detectarse solamente mil de fotones THG por impulso a 231.3 nm, ¡lo que correspondía a 1 fotón convertido sobre 1015 fotones a la longitud de ondafundamental de 693.9 nm!

Durante los años de 1970 y 1980, la mayor parte de la investigación en este campo se centró en entender la respuesta del electrón, particularmente en metales. Se experimento en materiales como LiNbO_3 (Niobato de Litio), BaB_2O_4 (BBO Borato de Bario), LiB_3O_5 (LBO Triborato de Litio), K_2HPO_4 (KDP Difosfato de Potasio), siendo este último el que presentaba gran eficiencia. En la actualidad se encuentran materiales orgánicos y semiorgánicos que presentan una mejor eficiencia de SHG, como por ejemplo el compuesto semi-orgánico del aminoácido γ -Glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) y la sal Nitrato de Sodio (NaNO_3), abreviado GSN y sintetizado por Narayan y Dharmaprakash^[4] que reporta el doble de eficiencia de la señal de segundo armónico en comparación con el conocido y comercial dihidrógeno fosfato de Potasio (KDP), los cuáles fueron sintetizados por el método de evaporación lenta, mostrados en la figura 11.

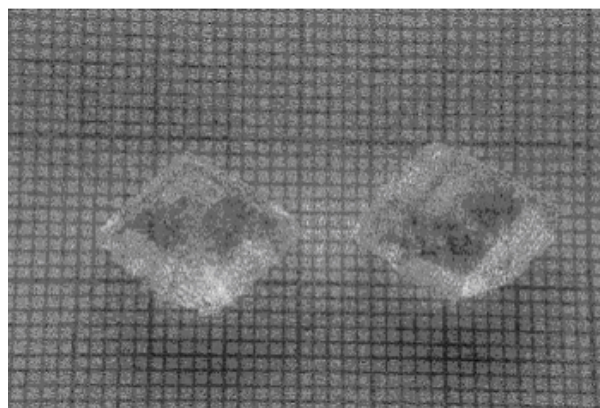


Figura 11. Cristales de GSN crecidos por Narayan Bhat M. et al, 2002

Con este mismo compuesto GSN, posteriormente, se trabajó variándole algunas de sus características, ya sea el pH (Palaniswamy^[17]) y se reportó que a menor pH, se observaba mayor eficiencia del SHG. También se reportó cuando se cambia la relación molar de GSN, resultando que para molaridades de $G_{0.6}SN$ presenta mayor intensidad del segundo armónico.

Al igual que con este compuesto de aminoácido y sustrato, se ha trabajado también con otras combinaciones de aminoácidos como Prolina, Valina, Teonina, Alanina, etc. Presentando entre ellos diferencias entre la eficiencia del segundo armónico por las propiedades ópticas de cada uno de ellos.

Al haber sintetizado nuevos compuestos semi-orgánicos, como la reportada y obtenida por Van Hecke^[6], que es el compuesto poli [μ_2 -L-Alanina- μ_3 -Nitrato de Sodio], cuya fórmula química es $[\text{Na}(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)]_n$, como se muestra en la figura 12, es de suma importancia analizar si estos materiales no-centrosimétricos exhiben una mayor respuesta al segundo armónico que los ya reportados.

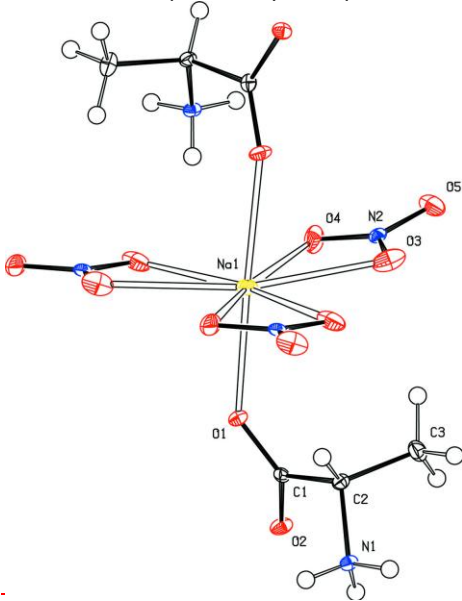


Figura 12. Geometría de coordinación del compuesto $[\text{Na}(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)]_n$, mostrando los átomos

1.3.2 Origen físico de las no-linealidades ópticas

Más concretamente, si $P(t)$ es la polarización del sistema material sujeto al campo eléctrico $E(t)$ de la radiación luminosa, esta polarización puede desarrollarse en potencias crecientes del campo:

$$P(t) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots] = P_L + P_{NL} \quad (1.1)$$

donde $P_L = \varepsilon_0 \chi^{(1)}E(t)$ es la polarización lineal clásica debida a la susceptibilidad lineal $\chi^{(1)}$, y donde P_{NL} es la polarización no-lineal que hace intervenir las susceptibilidades no-lineales $\chi^{(n)}$ de orden n . Para simplificar, la ecuación anterior se escribe con cantidades escalares, pero polarización y campo son vectores de modo que las susceptibilidades $\chi^{(n)}$ sean realmente tensores de rango $n+1$. Igualmente, la hipótesis simplificadora que el medio responde instantáneamente supone que este medio sea transparente y en consecuencia no dispersivo, lo que no es siempre el caso.

Los fenómenos no-lineales preponderantes son los del segundo y del tercer orden. Se designa por $P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)}E^2(t)$ la polarización no-lineal del segundo orden, y por $P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)}E^3(t)$ la polarización no-lineal de tercer orden.

Se verá más tarde detalladamente que los procesos físicos resultando de $P^{(2)}$ son de carácter distintos, y que por otro lado las interacciones del segundo orden no pueden producirse sino en los cristales que no poseen un centro de

inversión. Debido a que los líquidos, los gases, los sólidos amorfos (los vidrios por ejemplo) y los cristales centro simétricos siguen siendo invariantes por simetría de inversión, su susceptibilidad $\chi^{(2)}$ es nula, de modo que estos medios no pueden producir procesos no-lineal del segundo orden (por ejemplo el doblamiento de frecuencia). En cambio, los procesos no-lineales del tercer orden descritos por $\chi^{(3)}$ pueden producirse en todos los medios.

Para hacer bien entender el origen de las no-linealidades ópticas, es importante diferenciar el caso de cuando los electrones son libres del de los aislantes y dieléctricos en los cuales los electrones están vinculados.

La ecuación (1.1) se aplica en el caso general de conductores y materiales dieléctricos; en un material conductor, los electrones pueden desplazarse casi libremente a través del material mientras el campo eléctrico sea aplicado, dando lugar a una corriente eléctrica y por lo tanto oscilarán a la misma frecuencia que la onda óptica que los influye y se formará un conjunto de dipolos oscilantes. Este gas de electrones es iluminado por una onda electromagnética; este caso particular se abordará en el apéndice A, ya que es de mayor interés el fenómeno en materiales dieléctricos.

En el caso de los dieléctricos, que es el material a utilizar, las partículas encargadas se vinculan fuertemente las unas con las otras en los átomos o moléculas constitutivas. En este caso, el efecto del campo magnético sobre las partículas cargadas es mucho más escaso y puede ignorarse, entonces consideramos que solamente los electrones oscilan bajo la acción del campo eléctrico.

En este contexto, aplicaremos la ecuación (1.1) a un material dieléctrico; tomando el caso de la polarización lineal o de primer orden, que es el primer término de la serie, para el caso anisótropo, la susceptibilidad es un tensor, representable por una matriz, de tal manera que

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{yz} & \chi_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

Es un tensor simétrico por lo que se puede diagonalizar, y la relación es mucho más simple

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_x & 0 & 0 \\ 0 & \chi_y & 0 \\ 0 & 0 & \chi_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Como muy pocos materiales presentan comportamiento anisótropo, estudiaremos el caso en que el medio es isótropo, es decir, la constante de

proporcionalidad es independiente de la dirección del campo eléctrico; entonces el tensor se reduce a un múltiplo de la matriz unidad, y la susceptibilidad se convierte en una cantidad escalar, de tal manera que para la polarización lineal

$$P_1 = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t)$$

Si aplicamos las mismas consideraciones a los términos no lineales de segundo y de tercer orden, se obtendría respectivamente

$$P_2 = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t)$$

$$P_3 = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t)$$

en el caso más general, es decir, para $i=1,2,3,4,5,\dots$

$$P_i = \epsilon_0 \chi^{(i)} E^i(t) \quad (1.4)$$

y sumando todas las aportaciones de la polarizaciones (lineal y no-lineales), para un medio homogéneo, isótropo y transparente,

$$P = \sum_{i=1} P_i = \epsilon_0 \sum_{i=1} \chi^{(i)} E^i(t) \quad (1.5)$$

representadas por cantidades escalares.

1.3.3 Generación del Segundo Armónico (SHG)

Uno se interesa aquí en el caso de que un haz monocromático de frecuencia ω_1 propagándose en un material no-centrosimétrico. El campo complejo del haz incidente se escribirá $E_1(z, t) = E(z)e^{-i\omega_1 t}$, dando lugar a una polarización no-lineal del segundo orden que se escribe:

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \left(\frac{E_1 + E_1^*}{2} \right)^2$$

donde E_1^* es el complejo conjugado, de tal manera que la ecuación anterior se desarrolla y obtenemos

$$P^{(2)} = \frac{\epsilon_0 \chi^{(2)}}{4} (E_1^2 + E_1^{*2} + 2E_1 E_1^*) \quad (1.6)$$

El primer término $E_1^2 + E_1^{*2}$ corresponde al doblaje de frecuencia y el segundo $2E_1 E_1^*$ a la rectificación óptica. Solo el primer término, correspondiendo al doblaje de frecuencia, se conservará aquí. La experiencia de doblaje de la frecuencia es esquematizada en la figura 13.

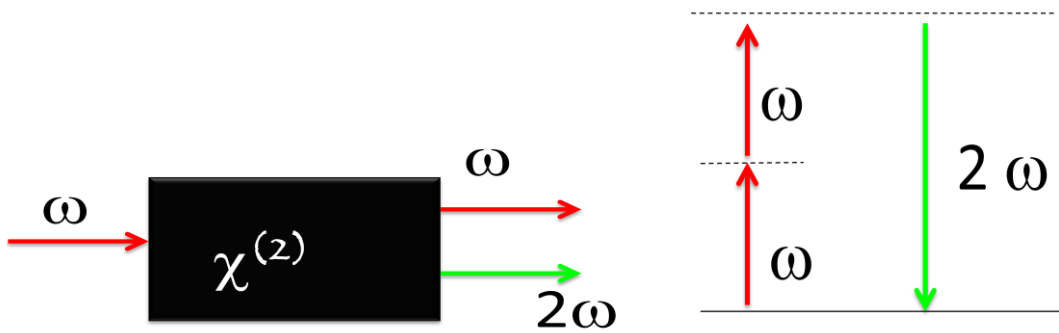


Figura 13. Esquema del doblado de frecuencias (SHG)

Este proceso de doblaje de frecuencia puede ser representado por el esquema de niveles de la figura de derecha donde dos fotones a la frecuencia ω desaparecen para dar nacimiento a un fotón a la frecuencia doble 2ω por un único proceso cuántico que conserva la energía. El nivel en trazo lleno representa el nivel energético del átomo, los niveles en trazos puntuados son niveles virtuales que no coinciden con los niveles excitados del átomo: es un fenómeno no resonante.

Esta polarización oscila a la frecuencia $\omega_2 = 2\omega_1$ y da pues nacimiento a un campo $E_2(z)$ que se propaga en el cristal. Se habla de doblaje de frecuencia o también de generación de segundo armónico (SHG).

Podemos entonces proponer un campo en términos de su envolvente y de un factor o portador e^{ikz} , como en la aproximación paraxial del apéndice C, es decir,

$$\begin{aligned} E_1(z) &= A_1(z)e^{ik_1z} \\ E_2(z) &= A_2(z)e^{ik_2z} \end{aligned}$$

donde $A_i(z)$ es una envolvente lentamente con z . Utilizando entonces la ecuación c.10 del apéndice C para el caso $i=2$, entonces

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{i\omega_2}{2n_2\epsilon_0c} P^{(2)} e^{-ik_2z} \quad (1.7)$$

la expresión para la polarización a segundo orden, en términos de la envolvente A

$$P^{(2)} = \frac{\epsilon_0\chi^{(2)}}{2} E_1^2 = \frac{\epsilon_0\chi^{(2)}}{2} A_1^2(z)e^{2ik_1z} \quad (1.8)$$

sustituyendo la ecuación (1.8) en la ecuación (1.7)

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{i\omega_2}{2n_2\epsilon_0c} \left(\frac{\epsilon_0\chi^{(2)}}{2} A_1^2(z) e^{2ik_1z} \right) e^{-ik_2z}$$

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{i\omega_2\chi^{(2)}}{4n_2c} A_1^2(z) e^{i\Delta kz} \quad (1.9)$$

Donde $\Delta k = 2k_1 - k_2$, del mismo modo, $\mathbf{A}_1(z)$ obedece a una ecuación de propagación que hace intervenir un término fuente en $\mathbf{A}_2(z)\mathbf{A}_1(z)^*$ que corresponde al proceso de diferencia de frecuencias entre el campo a $2\omega_1$ y el campo a ω_1 . Se obtiene pues un sistema de dos ecuaciones diferenciales acopladas.

Sin embargo, nos limitaremos aquí al caso simple donde la generación del segundo armónico es muy escasa, lo que significa que el campo fundamental puede ser considerado como aproximadamente constante durante la propagación en el cristal $\mathbf{A}_1(z) \approx \mathbf{A}_1(0) \approx \mathbf{A}_1$. La ecuación (1.9) puede solucionarse entonces fácilmente, de tal manera que

$$\int dA_2 = \int \frac{i\omega_2\chi^{(2)}}{4n_2c} A_1^2(z) e^{i\Delta kz} dz$$

$$A_2(z) = \frac{i\omega_2\chi^{(2)} A_1^2}{4n_2c(i\Delta k)} (e^{i\Delta kz} - 1)$$

$$A_2(z) = \frac{\omega_2\chi^{(2)} A_1^2}{4n_2c} \left(\frac{e^{i\Delta kz} - 1}{\Delta k} \right) \quad (1.10)$$

como $\omega_2 = 2\omega_1$, entonces la ecuación 1.10 queda como

$$A_2(z) = \frac{\omega_1\chi^{(2)}}{2n_2c} A_1^2 \left(\frac{e^{i\Delta kz} - 1}{\Delta k} \right) \quad (1.11)$$

Obteniendo la intensidad del segundo armónico con la expresión:

$$I_2(z) = \frac{\epsilon_0 n_2 c}{2} |A_2(z)|^2 \quad (1.12)$$

Sustituimos la expresión 1.11 en la ecuación 1.12 entonces

$$I_2(z) = \frac{\epsilon_0 n_2 c}{2} \left[\frac{\omega_1^2 (\chi^{(2)})^2}{4n_2^2 c^2} A_1^4 \left(\frac{e^{i\Delta kz} - 1}{\Delta k} \right)^2 \right] \quad (1.13)$$

de la expresión para la intensidad de la frecuencia ω_1

$$I_1(z) = \frac{\epsilon_0 n_1 c}{2} |A_1|^2$$

despejamos $|A_1|^2$

$$|A_1|^2 = \frac{2I_1}{\epsilon_0 n_1 c} \quad (1.14)$$

sustituimos la ecuación 1.14 en la ecuación 1.13

$$I_2(z) = \frac{\epsilon_0 n_2 c}{2} \left[\frac{\omega_1^2 (\chi^{(2)})^2}{4n_2^2 c^2} \left(\frac{2I_1}{\epsilon_0 n_1 c} \right)^2 \left(\frac{e^{i\Delta k z} - 1}{\Delta k} \right)^2 \right]$$

$$I_2(z) = \frac{\omega_1^2}{2\epsilon_0 n_2 n_1^2 c^3} (\chi^{(2)})^2 I_1^2 \left(\frac{e^{i\Delta k z} - 1}{\Delta k} \right)^2 \quad (1.15)$$

para pequeños ángulos y en términos de la función seno para observar su forma periódica

$$I_2(z) = \frac{\omega_1^2}{2\epsilon_0 n_2 n_1^2 c^3} (\chi^{(2)})^2 I_1^2 \left(\frac{\text{sen} \frac{\Delta k}{2}}{\Delta k/2} \right)^2 \quad (1.16)$$

en la ecuación (1.16) podemos notar que la intensidad de señal de salida exhibe un comportamiento cuadrático de la señal de entrada en cuanto a sus intensidades, y este el comportamiento que caracteriza al segundo armónico. Se pueden notar las siguientes consecuencias:

- La intensidad del segundo armónico es proporcional a $(\chi^{(2)})^2$ de ahí la necesidad de efectuar estudios sobre los materiales no-lineales con el fin de optimizar (maximizar) las susceptibilidades de segundo orden.
- El rendimiento de conversión de energía I_2/I_1 es proporcional a I_1 , es decir a la energía incidente,
- Finalmente, I_2 es proporcional a $\left(\text{sen} \frac{\Delta k z}{2} / \frac{\Delta k}{2} \right)^2$, lo que da cuenta de una variación o función periódica de z .

1.3.4 Fenómenos de la óptica no-lineal de segundo orden

Entre la gran variedad de fenómenos ópticos no-lineales, por su relevancia, podemos mencionar los siguientes:

Mezclas de Frecuencia:

Se considera aquí el caso donde dos haces de frecuencias ω_1 y ω_2 se propagan en un material no-lineal del segundo orden (se supone $\omega_1 > \omega_2$). Se espera a ver aparecer distintos fenómenos posibles como

Suma de frecuencias: dos fuentes intensas a las frecuencias ω_1 y ω_2 permiten la generación de una nueva fuente intensa a la frecuencia $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ (Fig. 14). El doblaje de frecuencia (generación del armónico dos a 2ω cuando $\omega_1 = \omega_2 = \omega$) o el efecto Pockels (cuando una de las frecuencias es nula: $\omega_1 = \omega$ y $\omega_2 = 0$) son casos particulares.

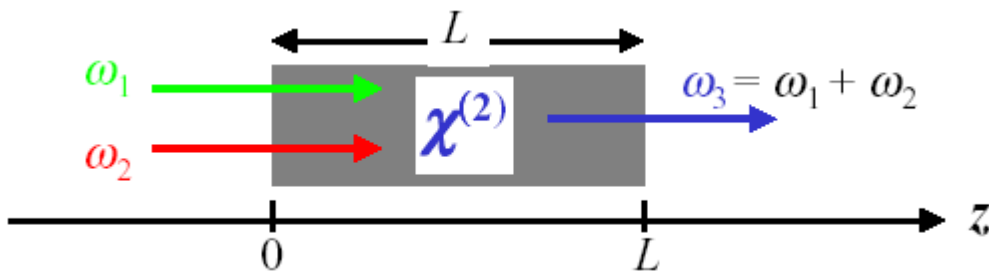


Figura 14. Esquemización de la mezcla de dos frecuencias

Diferencia de frecuencias: dos fuentes intensas a las frecuencias ω_1 y ω_2 permiten la generación de una nueva fuente intensa a la frecuencia $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. Se puede tener en cuenta el caso particular de la rectificación óptica cuando $\omega_3 = \omega_1 = \omega$, lo que resulta en $\omega_2 = 0$.

Amplificación paramétrica: una fuente intensa de frecuencia ω_3 y una fuente de escasa potencia de frecuencia ω_1 permiten la generación de dos fuentes intensas a las frecuencias ω_1 y ω_2 (Fig. 15). Tengamos en cuenta no obstante que, en el marco de una teoría semicuántica, ninguna amplificación paramétrica es posible si la onda de frecuencia ω_3 existe sola al principio. En efecto las polarizaciones no-lineales inducidas a las frecuencias ω_1 y ω_2 son entonces nulas y ningún campo es irradiado a estas frecuencias.

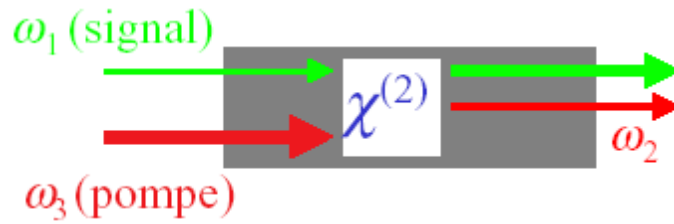


Figura 15. Proceso de amplificación paramétrica entre una fuerte bomba y una señal escasa.

Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirán los métodos de espectrometría óptica que se le aplicaron al material, así como la síntesis del mismo. Se explicarán las condiciones experimentales del material semi-orgánico, así como las cantidades que se utilizaron para la síntesis del material y se detallarán los métodos para obtenerlos a diferentes pH. También, se describirá de manera general el fundamento físico y químico de los métodos utilizados, y el equipo que se utilizó para cada una de las caracterizaciones; se le practicó Difracción de Rayos X a las muestras de LASN y DASN, de pH neutras (pH=7), y a todas las muestras de LASN y DASN, en sus diferentes pH, se les practicó Microscopia RAMAN y Generación de Segundo Armónico (SHG)

2.1 Síntesis de Cristales de Alanina-Nitrato de Sodio

Para la síntesis de estos materiales se utilizó la técnica de evaporación lenta de una solución acuosa, con los reactivos del aminoácido L-Alanina y D-Alanina ($C_3H_7NO_2$) y Nitrato de Sodio en proporción molar de 1:1 en 50 mL de agua desionizada.

Para la alanina $C_3H_7NO_2$ en ambas configuraciones (L y D), se utilizaron productos de Sigma Aldrich, cada reactivo con una pureza de 98% y un peso molecular de 89.09 g/mol. De estos reactivos se utilizaron concentraciones molares de 0.25 mol, equivalente a pesar 1.1136 gr.

En el caso del Nitrato de Sodio ($NaNO_3$), de igual manera se uso material de Laboratorios Fermont con un 99.9 % de pureza y un peso molecular de 84.99 gr/mol, y la misma concentración de 0.25 molar, equivalente a 1.0623 gr de $NaNO_3$.

Ambos reactivos se agregaron a 50 mL de agua desionizada y se agitaron en una placa metálica durante ocho horas a temperatura ambiente ($25^{\circ}C$), observando una mezcla homogénea y transparente. A estas soluciones se les agregaron gotas de agua oxigenada (H_2O_2) para evitar la creación de hongos. Se dispuso de estas mezclas en vasos cristalizadores para una eficaz re-cristalización.

Se hicieron varias muestras con estas condiciones en virtud de variar las condiciones físico-químicas del pH. Para preparar muestras alcalinas, se agregaron gotas de Hidróxido de Amonio (NH_4OH) al 30%, hasta obtener el pH deseado (pH=9 y pH=11). Para las muestras ácidas se agregó Ácido Nítrico al 30% hasta obtener pH= 5 y pH=3. Para las muestras neutras (pH=7) no hubo necesidad de agregar otro compuesto.

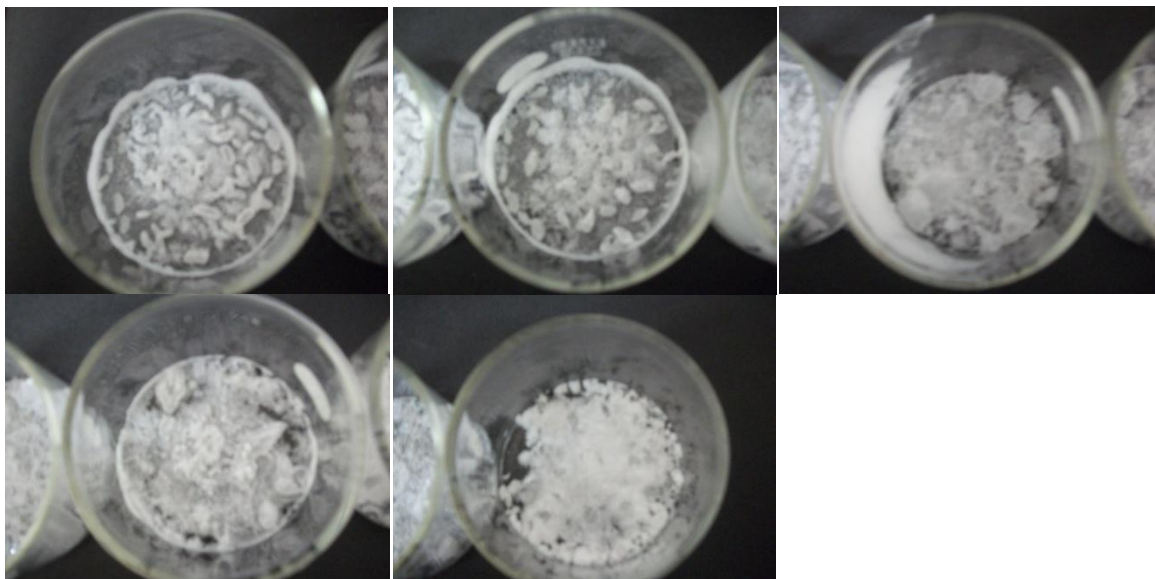


Figura 16. Cristales de L-Alanina+Nitrato de Sodio, arriba de derecha a izquierda pH=11, pH=9 y pH=7; debajo de izquierda a derecha pH=5 y pH=3.

Estas diez mezclas se dejaron evaporar a temperatura ambiente (25°), y en un período de 12 días se observó la total re-cristalización de los compuestos que son mostrados en las figuras 16 y 17. Durante este período existe un reacomodo de moléculas debido a las constantes colisiones, formando partículas de mayor tamaño hasta llegar a un tamaño crítico, en el cual, hay una sobresaturación llegando a un equilibrio donde aumentan su volumen y finalmente precipitan los cristales.

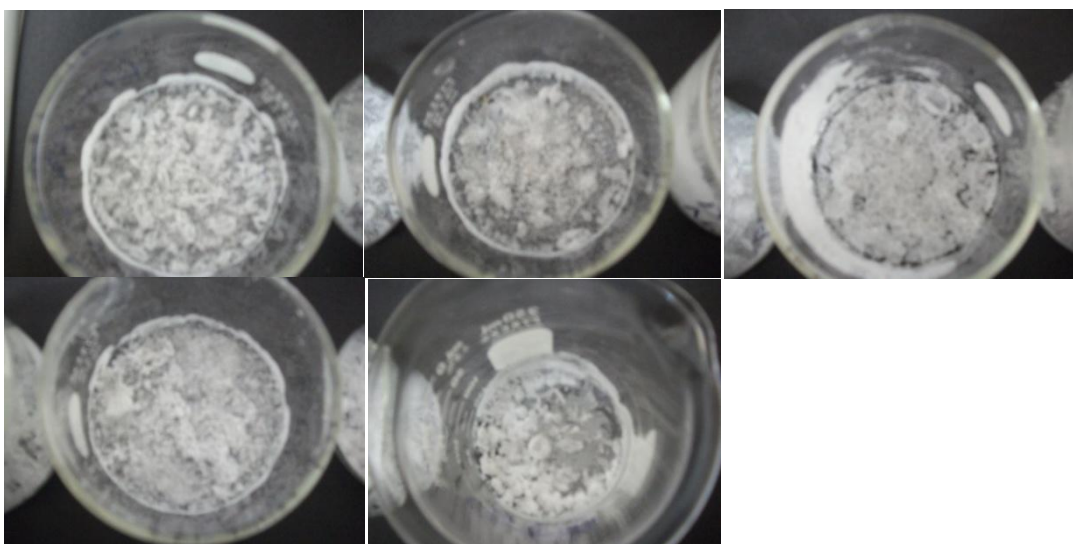


Figura 17. Cristales de D-Alanina+Nitrato de Sodio, arriba de derecha a izquierda pH=11, pH=9 y pH=7; debajo de izquierda a derecha pH=5 y pH=3.

Se debe tener en cuenta que el tamaño y la calidad de los cristales depende de la concentración de los solutos, es decir, a bajas concentraciones los cristales crecen más grandes pero el tiempo de crecimiento es lento, y para altas concentraciones estos crecen más rápido, aunque son más pequeños y da pie a la formación de racimos.



Figura 18. Muestras de polvos de los cristales de LASN y DASN sintetizados

Posteriormente, en un mortero se molieron por completo cada una de las muestras y se filtraron a través de una fina rejilla de 0.2 mm. Se depositaron en viales como se muestra en la figura 18 para después colocar un poco de

cantidad de cada una en el centro entre dos portaobjetos con un área efectiva de 1 cm².

El arreglo es mostrado en la figura 19 y nos sirvió para hacer el experimento de generación del segundo armónico. Estos cristales deben ser lo más finos posibles, ya que de esta forma se evitan zonas con espacios vacíos.



Figura 19. Cristales de LASN y DASN en portaobjetos.

2.2 Técnicas de caracterización

Los cristales de LASN y DASN obtenidos fueron sometidos a varias técnicas de caracterización para su estudio. Estas técnicas fueron:

- Microscopía RAMAN: Estudia la composición de los grupos funcionales con el fin de observar la probabilidad de transición entre los grupos.
- Difracción de rayos-X: Estudia las propiedades estructurales por medio de rayos-X para obtener un patrón de difracción.
- Generación de Segundo Armónico (SHG): Estudia la eficiencia del doblado de frecuencias.

Dichas técnicas se describirán brevemente y con más detalle en las secciones que siguen.

2.2.1 Microscopía RAMAN

Predicha por Smekal en 1923, no fue hasta 1928 cuando se observó en la práctica. El efecto Raman fue nombrado después de que uno de sus descubridores, el científico indio Sir CV Raman, observara el efecto por medio de la luz del sol (en 1928, junto con KS Krishnan e independientemente por Landsberg y Mandelstam en la URSS). Raman ganó el Premio Nobel de Física en 1930 por este descubrimiento, realizado utilizando la luz del sol, un filtro fotográfico de banda estrecha para crear luz monocromática y un filtro "cruzado" para bloquear esta luz monocromática. En la actualidad, se utilizan láseres como fuentes de luz.

Es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo.

Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector.

El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes.

Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarizabilidad molecular, o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional. La cantidad del desplazamiento de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman, siempre que el desplazamiento Raman sea igual al nivel vibracional que está involucrado.

La espectrometría Raman se utiliza comúnmente en química, ya que la información vibracional es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Por lo tanto, proporciona una huella dactilar de la molécula que puede ser identificada. La región de huella digital de las moléculas orgánicas está en el rango de 500-2000 cm^{-1} .

En nuestro caso particular, estas características hacen que la espectroscopia RAMAN sea una técnica prioritaria para nuestro el análisis de LASN Y DASN en su diferente pH, dado que es una molécula susceptible a la polarización. Para el análisis, se utilizó un microscopio RAMAN modelo LabRAM HR de HORIBA Systems, en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , con una longitud de onda de 632.8 nm.

En la figura 20 se muestra el equipo que se utilizó en dicho análisis.

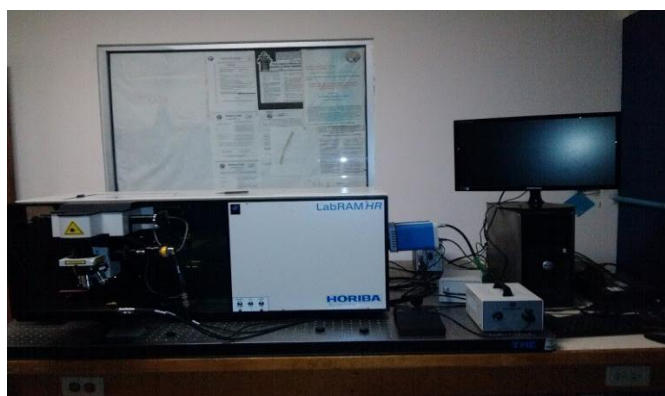


Figura 20. Equipo de HORIBA Systems modelo LabRAM HR para el análisis de la técnica RAMAN.

2.2.2 Difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos-X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Utilizamos la difracción de rayos x para obtener información sobre los sólidos cristalinos, sobre los átomos que los forman y su disposición.

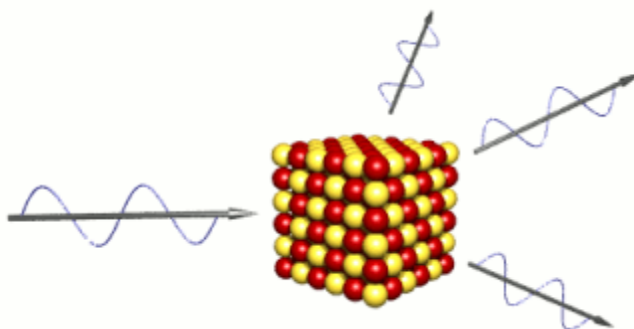


Figura 21. Difracción de Rayos X en una red cristalina

Se utilizan rayos x con una longitud de onda en torno a 1\AA (10^{-10} m) porque es del orden de las distancias interatómicas en los cristales, lo que posibilita la aparición de fenómenos de interferencia y de direcciones de difracción.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal. Si hacemos incidir un haz de rayos x sobre un cristal, observaremos la aparición de haces de rayos x difractados por el cristal según direcciones discretas y características de dicho cristal de acuerdo con la ecuación 2.1.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 2.1$$

En una interpretación sencilla de la Ley de Bragg, las familias de planos cristalográficos paralelos de un cristal se comportarían como “espejos” que “reflejan” los rayos x para algunos ángulos de incidencia determinados. Los ángulos (θ) para los que aparecen rayos x difractados dependen de la distancia que separa los planos cristalográficos (d) y de la longitud de onda de los rayos x utilizados (λ). Dicho efecto se observa en la figura 22.

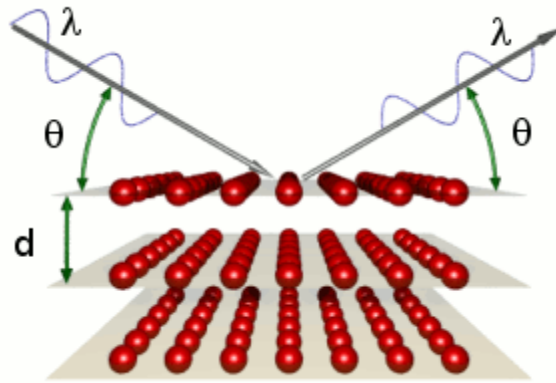


Figura 22. Difracción de Rayos X con los parámetros de la Ley de Bragg

En un experimento de difracción de rayos x se miden muestras policristalinas en el difractómetro, casi siempre en forma de polvo, registrando la intensidad de los rayos x difractados por la muestra en función del doble del ángulo de Bragg (2θ). La longitud de onda del experimento está determinada por la fuente de rayos x utilizada.

La aparición de un pico (o “reflexión”) en el difractograma indica que los cristales de la muestra tienen una familia de planos con una distancia interplanar tal que se cumple la ley de Bragg para la longitud de onda utilizada en el ángulo medido. Como en un cristal están definidos numerosos planos cristalográficos, en los difractogramas de una fase cristalina se observan diferentes picos para diferentes ángulos. Además, los picos tienen una intensidad variable, dependiendo de los átomos que componen el cristal y de su posición.

El difractograma contiene, por tanto, información sobre la fase cristalina que lo produce.

Esta relación entre fase cristalina y difractograma hace posible la identificación de fases cristalinas. Se puede realizar un análisis cualitativo de una muestra cristalina comparando las posiciones e intensidades de los picos de su difractograma con las reflexiones características de fases puras, medidas previamente y almacenadas normalmente en bases de datos.

En este experimento utilizamos las muestras neutras (pH=7) de LASN Y DASN; el equipo utilizado fue un difractómetro Phillips Expert powder X-ray radiación CuK α ($\lambda = 1.5428 \text{ \AA}$) con un paso angular de 0.01° y un barrido angular de $10\text{-}70^\circ$ para cada intervalo 2θ .

2.2.3 Generación de Segundo Armónico (SHG)

Las mediciones se hicieron según la técnica de Kurtz-Perry, y se utilizaron todas las muestras obtenidas en sus diferentes pH. Se utilizaron filtros de densidad neutra número 2 de Thorlabs con densidad óptica 0.2, para evitar grandes daños en el material al irradiarlo con un láser pulsado de Nd:YAG marca Quanta Ray INDI series, el cual emite una longitud de onda de 1064nm, con una duración de 10ns por pulso. En la figura 23 se observa el arreglo experimental

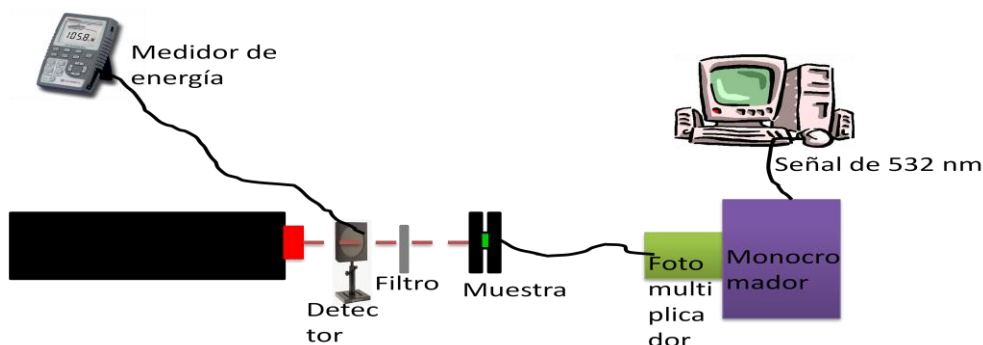


Figura 23. Arreglo experimental modificado de Kurtz-Perry para la obtención de eficiencia de segundo armónico SHG.

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. La señal de segundo armónico fue colectada mediante una fibra óptica de 10 micras de diámetro de espesor; marca Ocean Optics, acoplada a un monocromador marca Jobin Yvon modelo TRIAX 550 y procesada por un detector Intensificada ICCD modelo Spectrum Two, marca Jobin Yvon, que se muestra en la figura 24.



Figura 24. Equipo utilizado para la generación del segundo armónico (SHG).

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se muestran y se discuten los resultados de las caracterizaciones que se le aplicaron al material semi-orgánico. De los experimentos de difracción de rayos-X (XRD) realizados a las muestras que se obtuvieron con pH neutro, se determinó que estos materiales cristalizaron en una sola fase y que su grupo espacial es no-centrosimétrico. En lo que respecta a la Generación de Segundo Armónico (SHG) se muestra el comportamiento no-lineal del material, así como su variación respecto a la energía de pulso para cada una de las muestras a diferente pH. Se realizó también la microscopia RAMAN, para los modos vibro-rotacionales y se observaron algunas diferencias de intensidades entre los diferentes pH.

3.1 Difracción de Rayos-X (XRD)

Como ya se mencionó anteriormente, a las muestras de pH neutro de LASN y DASN se les realizó difracción de rayos-X en un difractómetro Phillips Expert y se utilizó el software Mercury^[22] para el análisis de su patrón de rayos X.

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^[23]. Para tal motivo, se realizó un estudio de los patrones de difracción obtenidos en comparación con algunos compuestos que contienen los reactivos y se encontró que el material sintetizado LASN corresponde a la estructura del compuesto $[\text{Na}(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)]_n$ reportado por Van Hecke^[6] y que DASN es el isómero óptico de LASN. En el caso de LASN, se observa que el cristal pertenece al sistema ortorrómbico con un grupo espacial no-centrosimétrico $P2_12_12_1$ y con parámetros de red: $a = 5.3477 \text{ \AA}$, $b = 9.1719 \text{ \AA}$, $c = 13.5284 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, y celda unitaria de volumen $V = 663.544 \text{ \AA}^3$.

En la figura 25 se muestra el patrón de difracción de L-Alanina+Nitrato de Sodio, con el pico más intenso en 33.4° perteneciente al plano (200); también se observan en 16.16° , 19.14° , 20.18° , 23.2° , 26.22° , 27.52° , 29.56° , 39.3° , 43.76° picos que coinciden respectivamente a los planos de (012), (020), (111),

(022), (121), (113), (031), (221) y (214) del material $[\text{Na}(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)]_n$. Si bien existen diferencias entre sus intensidades, estas pueden ser debidas a defectos cristalinos, orientación preferencial o textura, incluso a la preparación de la muestra para el experimento de difracción.

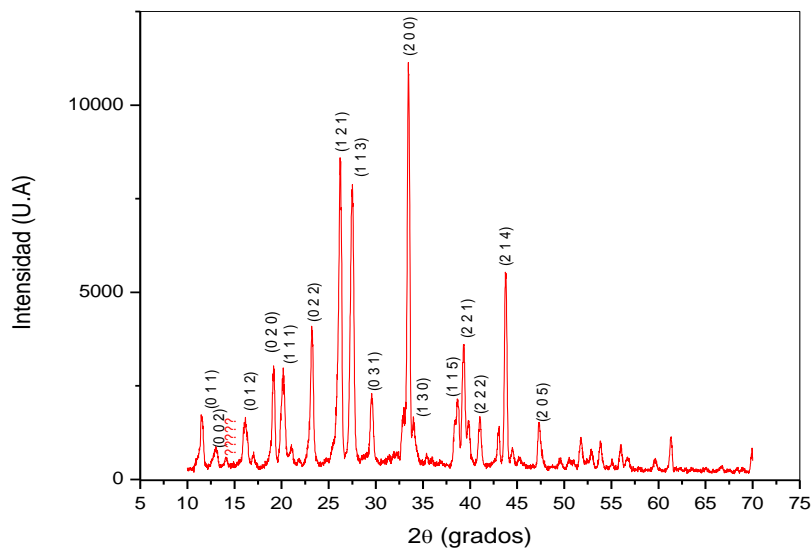


Figura 25. Patrón de difracción de Rayos X de LASN a pH=7

En la figura 25 se observa el patrón de difracción de la muestra de D-Alanina+Nitrato de Sodio (DASN) a pH neutro.

De nueva cuenta se encontró que los picos de difracción corresponden a la fase $[\text{Na}(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)]_n$, pero en este caso existen pequeños picos de difracción sin identificar los cuales sugieren la presencia de otra fase en mucho menor proporción, esta fase pudiera ser otro producto formado durante la reacción de D-alanina + NaNO_3 o bien impurezas de los reactivos o contaminación durante su manejo.

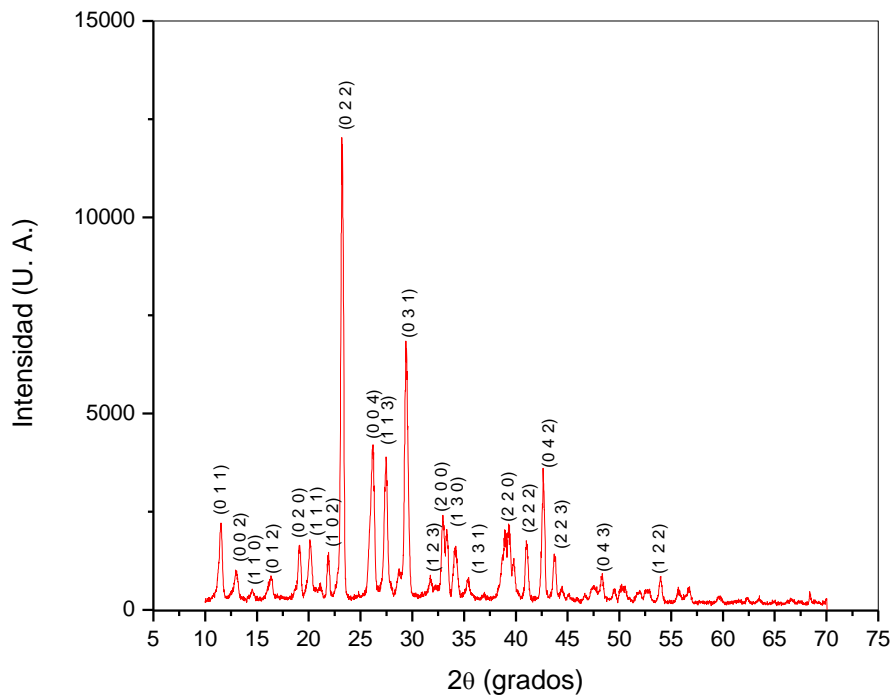


Figura 25. Patrón de difracción de Rayos X de DASN a pH=7.

3.2 Microscopia RAMAN

Se llevó a cabo análisis sobre las muestras LASN Y DASN a diferentes pH en la región 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} mediante Microscopia RAMAN, objetivo 50x, hole de 250 micras, tiempo de adquisición 30s para cada intervalo de $100\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, $1100\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$, $2100\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, $3100\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, rejilla de abertura de 600 y laser de 632.8 nm. En la figura 27 se muestra el espectro de intensidades en función de su desplazamiento de L-Alanina+Nitrato de Sodio, para cada pH.

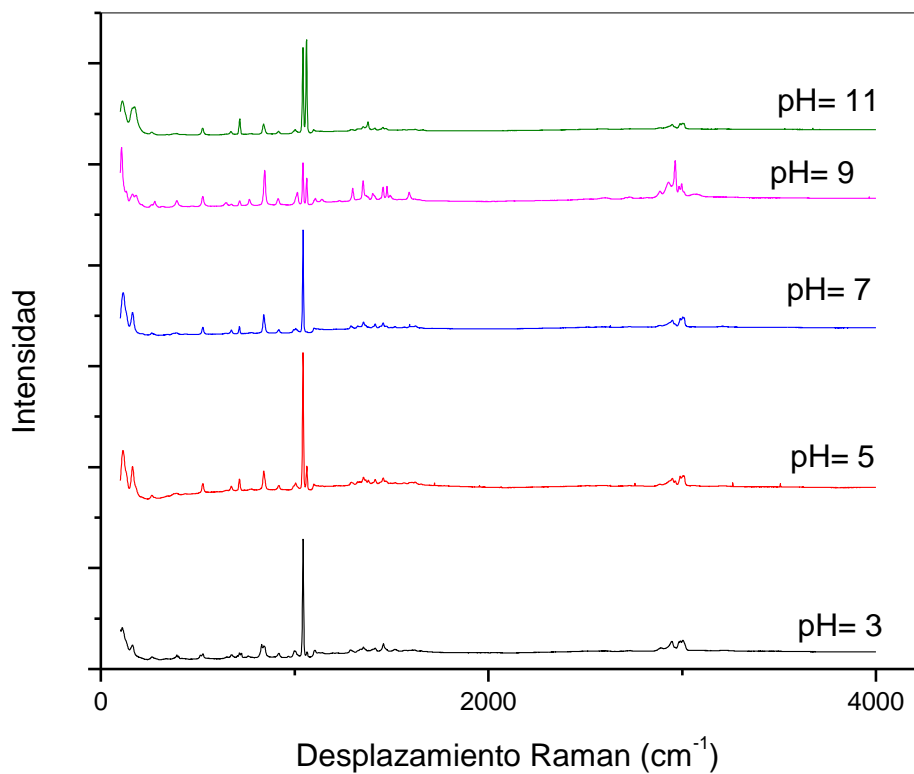


Figura 27. Espectro RAMAN de LASN a diferentes pH.

Este diagrama nos indica las intensidades de las probabilidades de transición de niveles energéticos de los grupos funcionales del compuesto semiorgánico LASN, con condiciones físico-químicas del pH variable. Los picos de las intensidades se encuentran en el mismo desplazamiento en cm^{-1} , pero varía sus intensidades en función de su pH.

En cuanto a los grupos funcionales de este compuesto, se observa un pico muy intenso debido a un estiramiento de CCN simétrico alrededor de 1043 cm^{-1} , el pico de intensidad ubicado en 840 cm^{-1} se debe al estiramiento de NO_3 . Debido a un estrechamiento de CH_2 y estrechamiento CH_3 asimétrico en 2963 cm^{-1} de manera simultánea, se observa un pico de intensidad considerable; la posición de flexión de CH_2 hace posible la existencia de una intensidad en 1299 cm^{-1} y la presencia de NO_3 con un estrechamiento se observa en 1356 cm^{-1} . Por último, entre los picos más intensos en 717 cm^{-1} se observa por una vibración de COO. En la tabla 5 se muestra una información más detallada de picos de menor intensidad para el compuesto semiorgánico de L-Alanina+Nitrato de Sodio; cabe destacar que estos datos se

obtuvieron de manera general, ya que realmente se observaron picos en los mismos desplazamientos para los diferentes pH, pero con algunas diferencias entre sus intensidades.

Espectro RAMAN (cm ⁻¹)		
LASN	DASN	Asignación
3673		Sobretono
3260		Sobretono
3206	3214	Sobretono
3072	3070	Estrechamiento CH ₃ Simétrico
	3048	Estrechamiento CH ₃ Simétrico
3012		Estrechamiento CH ₃ Asimétrico
	3006	Estrechamiento CH ₃ Asimétrico
	3003	Estrechamiento CH ₃ Asimétrico
3001	2999	Estrechamiento CH ₃ Asimétrico
2997	2997	Estrechamiento CH ₃ Simétrico
	2984	Estrechamiento CH ₃ Simétrico
	2965	Estrechamiento CH ₂ y Estrechamiento CH ₃ asimétrico
2963	2962	Estrechamiento CH ₂ y Estrechamiento CH ₃ asimétrico
	2952	Estrechamiento NH ₃ Simétrico
2949	2949	Estrechamiento NH ₃ Simétrico
	2934	Estrechamiento Asimétrico CH ₂
2931	2931	Estrechamiento Asimétrico CH ₂
	2928	Estrechamiento Asimétrico CH ₂
	2903	Estrechamiento CH ₂
2889	2888	Estrechamiento CH ₂
2885		Estrechamiento CH ₂
	2860	Estrechamiento CH ₂
2735		Sobretonos
	2708	Estrechamiento N-HOO y O-HOO
2603		Estrechamiento CH simétrico
1722		Estrechamiento de COO asimétrico
1626		Deformación asimétrica NH ₃
1603		Flexión de NH ₃
1593	1592	Deformación asimétrica NH ₃
1573		Estrechamiento asimétrico de COO ⁻
1516	1521	Flexión de NH ₃
1477	1479	Deformación asimétrica de COO ⁻
	1460	Modo Tijera C _β H ₂
1458	1458	Flexión CH ₃ asimétrica
1456	1454	Flexión CH ₃ asimétrica
1412	1414	Estrechamiento C-COO ⁻ simétrica
1403	1404	Fruncimiento CH ₃
	1383	Fruncimiento CH ₃
1378		Fruncimiento CH ₃
1372		Deformación de vibración de CH ₂
1356	1357	Estrechamiento NO ₃
1353	1354	Flexión de C-H y N-H
1299	1302	Posición de flexión CH ₂
1290		Posición de flexión CH ₂
	1238	Balaceo de NH ₃ ⁺
	1147	Balaceo de NH ₃ ⁺ y estrechamiento simétrico COO ⁻
1143		Balaceo de NH ₃ ⁺ y estrechamiento simétrico COO ⁻
1106	1109	Estrechamiento NO ₃
1062	1065	Sobretonos
1048	1045	Estrechamiento simétrico CCN

1043	1042	Estrechamiento simétrico CCN
1014	1014	Sobretono y Oscilación torsional de NH ₃ ⁺
1006		Balanceo CH ₂
919	921	Balanceo NH ₃
917	916	Sobretono y Oscilación torsional de NH ₃ ⁺
845	850	Estrechamiento N-C
840	843	Estrechamiento NO ₃
829		Estrechamiento C-C
767	769	Deformación OH
761		Estrechamiento NO ₃
	721	Vibración COO
717	715	Vibración COO
673	677	Deformación en plano de NO ₃ ⁻
647	648	Deformación en plano de COO ⁻
528	528	Sobretonos

TABLA 5. Frecuencias características del espectro RAMAN de LASN Y DASN

En la figura 28, observamos el espectro de intensidades del desplazamiento RAMAN para D-Alanina+Nitrato de Sodio, en el cual debido a estrechamiento de CCN se presenta un pico de gran intensidad en 1043 cm⁻¹, de manera similar que en el compuesto de LASN, también en 850 cm⁻¹ y se manifiesta una intensidad grande debido a la presencia del estrechamiento de N-C. Por la posición de flexión de CH₂ se observa que en 1300 cm⁻¹ existe un pico de intensidad, y de igual manera por la flexión pero por la existencia de C-H y N-H, se observa en 1354 cm⁻¹. En 1458 cm⁻¹ hay una flexión asimétrica de CH₃ y en 1479 cm⁻¹ hay presencia de COO⁻ deformada asimétricamente. En los picos de 2962 cm⁻¹, 2965 cm⁻¹ se observa una intensidad notable por estrechamiento CH₂ y estrechamiento CH₃ asimétrico de manera simultánea; por el estrechamiento del grupo CH₃ simétrico en 2984 cm⁻¹ se forma un pico en la intensidad de la señal y en 2999 cm⁻¹ por la presencia de CH₃ pero de manera asimétrica. Por último, en 2903 cm⁻¹, podemos observar que gracias a la existencia del grupo carboxilo con un estrechamiento de CH₂ existe un pico de intensidad.

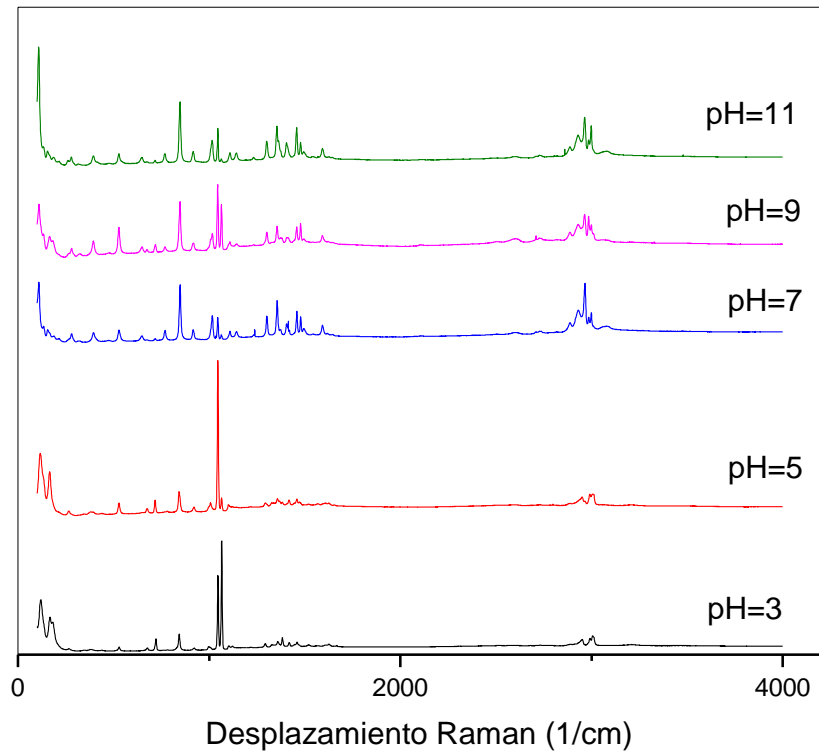


Figura 28. Espectro RAMAN de DASN a diferentes pH.

En la tabla 5, se muestran los demás picos de intensidad que no son tan notables, desde 4000 cm^{-1} a 528 cm^{-1} para DASN, y que fueron obtenidos de manera general para todos los pH, ya que al igual que LASN, coinciden entre los diferentes pH, pero varía un poco la intensidad entre cada pH cada pico, esto es debido al plano de polarización eléctrica por el pH de la muestra o puede ser también por la formación de un compuesto diferente al de pH=7.

3.4 Eficiencia de Segundo armónico (SHG)

Se realizó el estudio de la señal de segundo armónico, como función de la energía promedio de los pulsos de haz fundamental del láser de Nd:YAG, a las muestras de LASN y DASN en sus diferentes condiciones físico-químicas del pH, (pH=3,5,7,9,11). En la gráfica de la figura 29, podemos apreciar con más detalle el doblado de frecuencias con la generación del segundo armónico para el cristal de DASN a pH=3, y también al observar que en la longitud de onda de 532 nm hay una gran intensidad en la señal, correspondiente al color verde dentro del espectro visible, es decir, al hacer incidir una longitud de onda de 1064 nm en la región infrarroja, sale del material como una señal o punto verde de 532 nm, ya que este compuesto semiorgánico exhibe gran respuesta al segundo armónico.

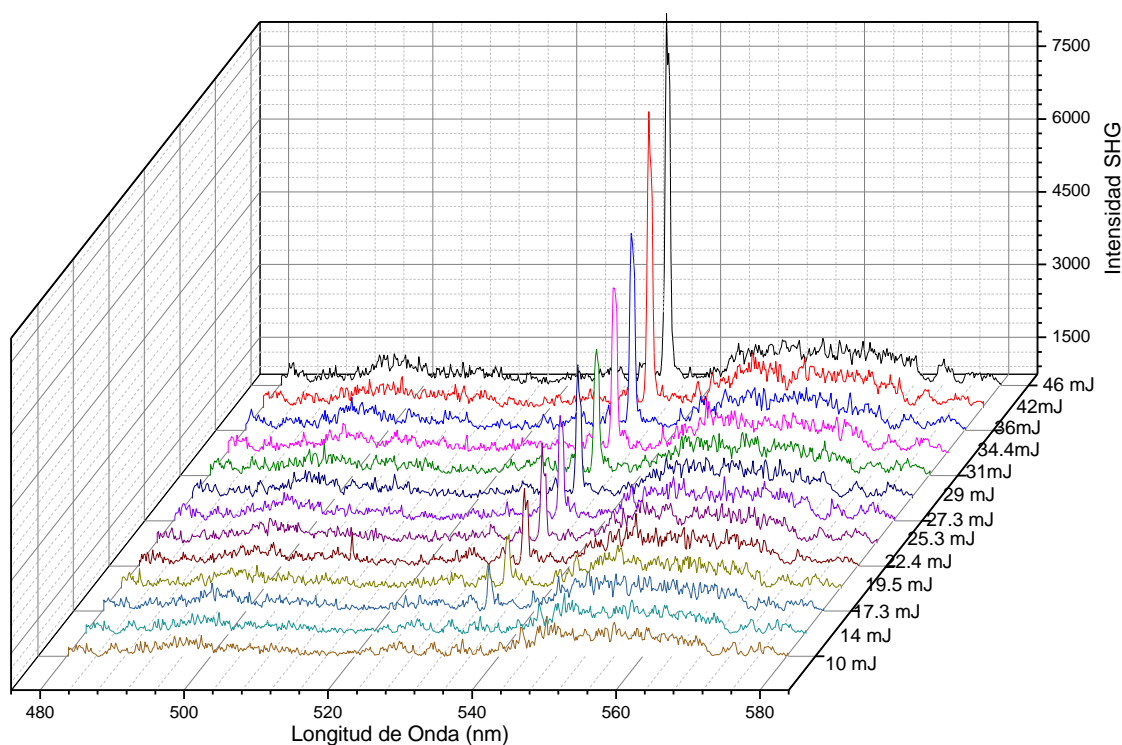


Figura 29. Intensidad de emisión de Segundo armónico para DASN a pH 3

Entonces, se observa que a medida que la energía de pulso va aumentando, va aumentando también la intensidad del segundo armónico

en la longitud de onda en 532 nm, como era de esperarse, y que en las demás longitudes de onda se observan pequeñísimos picos de intensidad con respecto al pico máximo debido a la presencia de alguna luz blanca en la habitación.

También, podemos hacer una comparación con los cristales de LASN a pH=3, con la señal del segundo armónico presentada en la pantalla del software variando su energía de pulso de 10 mJ a 56.8 mJ, y se observa el mismo comportamiento que en los cristales de DASN a pH=3, conforme aumenta la energía de pulso aumenta la intensidad del segundo armónico situándose un gran pico de intensidad en la longitud de onda de 532 nm en cada una de las señales; de igual manera se observan pequeñísimos picos de intensidad por entrada de luz blanca, pero que dejan apreciar bastante bien el fenómeno. Esto se observa en la figura 30.

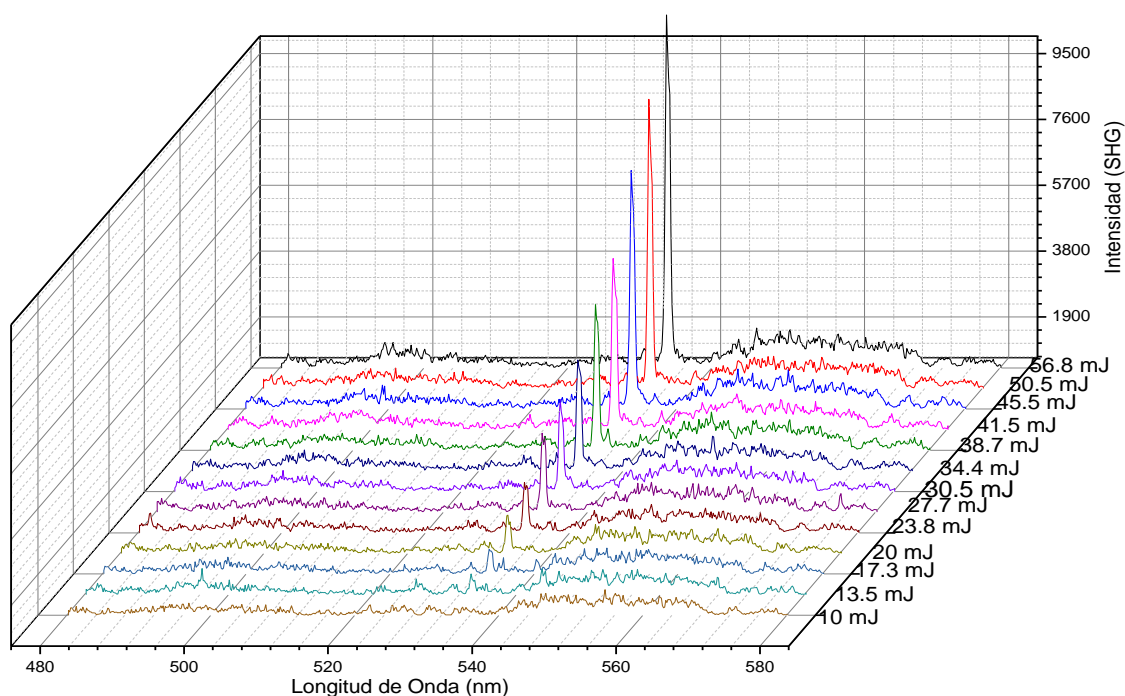


Figura 30. Intensidad de emisión de Segundo armónico para LASN a pH 3

En las figura 31 se muestra el comportamiento de la eficiencia del doblado de frecuencia para diferentes energías de exposición a luz de 1064nm, en un rango de energía de pulso de 10 a 65 mJ, para los cristales de L-Alanina-Nitrato de Sodio, en sus variaciones de pH.

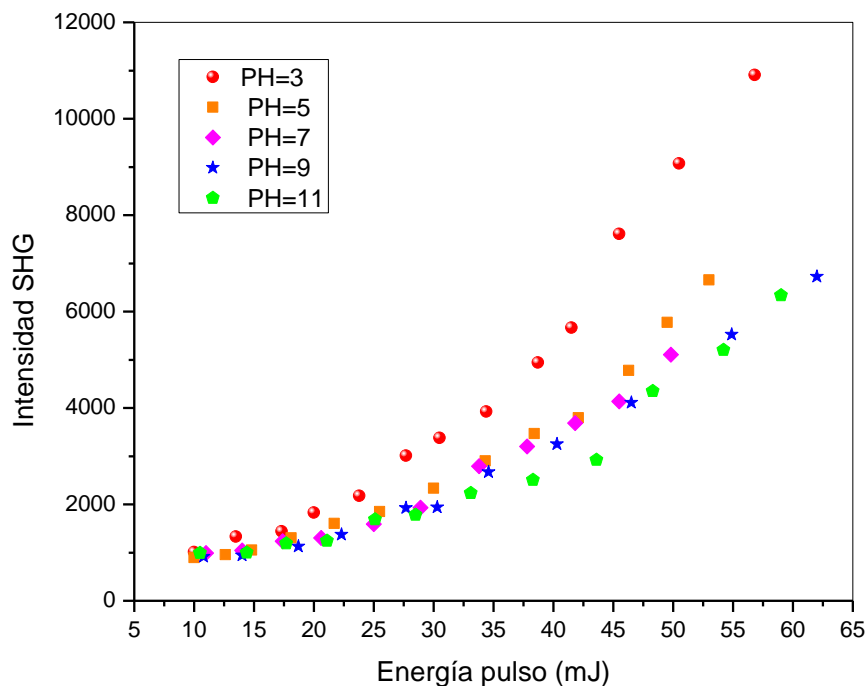


Figura 31. Intensidad del Segundo Armónico en función de la energía de pulso para LASN

Se puede apreciar en esta figura como el comportamiento de cada pH tiende a ajustarse al mismo tipo de recta, en este caso un ajuste cuadrático o una respuesta no lineal de segundo orden; en todos los pH se observó esta característica, 'pero según se observa hay una curva que parece ser más eficiente que las demás, esta es la que le corresponde al pH=3, es decir al más ácido, entre las muestras de los cristales de LASN.

De igual manera a las muestras de cristales de D-Alanina+Nitrato de Sodio en sus diferentes pH se observaron las curvas mostradas en la figura 32, las cuales tienden a ajustarse a una parábola, o a una respuesta no de segundo orden, y este mismo comportamiento fue observado en las muestras de LASN, por lo tanto con tal coincidencia podemos afirmar que la quiralidad (configuración L o D) de nuestro cristal semi-orgánico no afecta a la respuesta de segundo orden de sus propiedades ópticas.

También podemos observar el mismo comportamiento del pH ácido en cuanto a su eficiencia, es decir, se aprecia en la comparación que en

condiciones de pH=3 este cristal de DASN es notablemente de mejor eficiencia, al igual que se observó en el cristal de LASN.

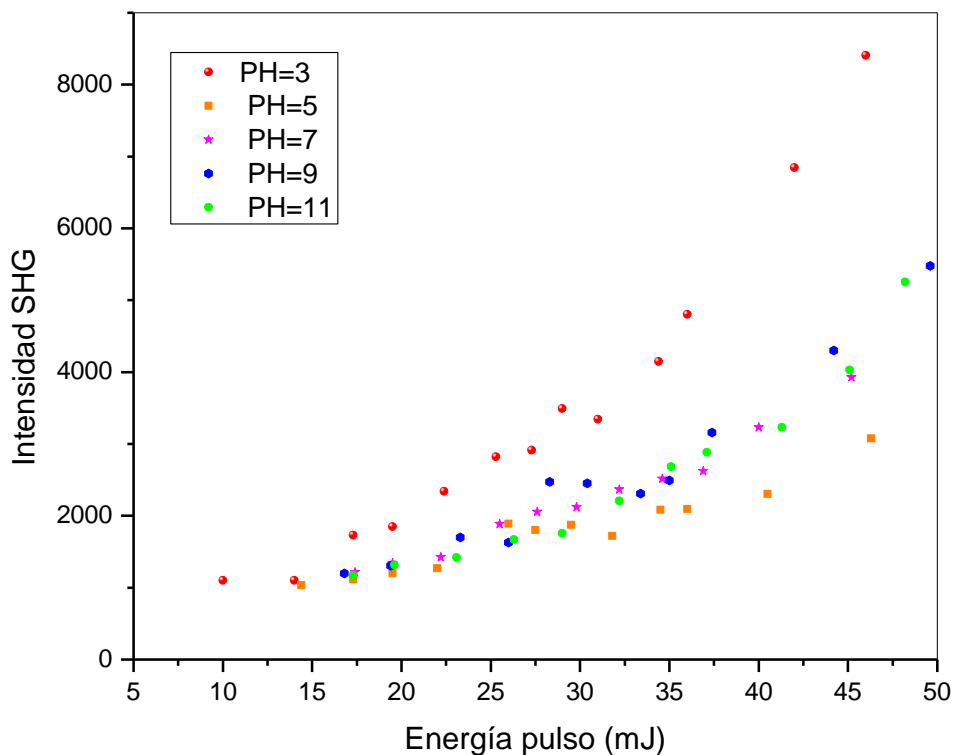


Figura 32. Intensidad del Segundo Armónico en función de la energía de pulso para DASN

En una mejor comparativa entre los pH=3 ácidos de ambas muestras, según se ve en la figura 33, podemos observar que entre los ajustes cuadráticos de ambas existe gran similitud, ya que como se había mencionado la quiralidad de compuesto no afectó las propiedades ópticas no lineales, y con el ajuste cuadrático podemos afirmar ahora que los datos son una respuesta de segundo orden, como se deseaba.

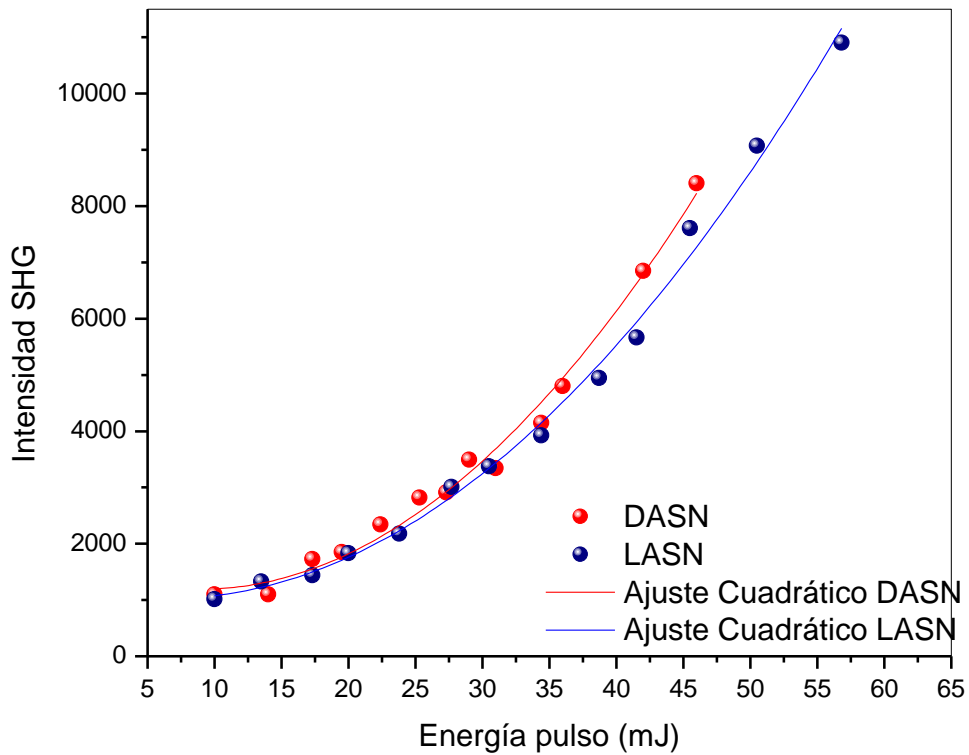


Figura 33. Comparación del SHG a pH=3 de LASN y DASN con ajuste cuadrático

De manera similar podemos comparar los cristales de LASN y DASN de los demás pH con ajuste cuadrático, como en la figura 34, para garantizar que los datos se ajustan a una respuesta del doblado de frecuencias de segundo orden, y obtener así la generación del segundo armónico del material.

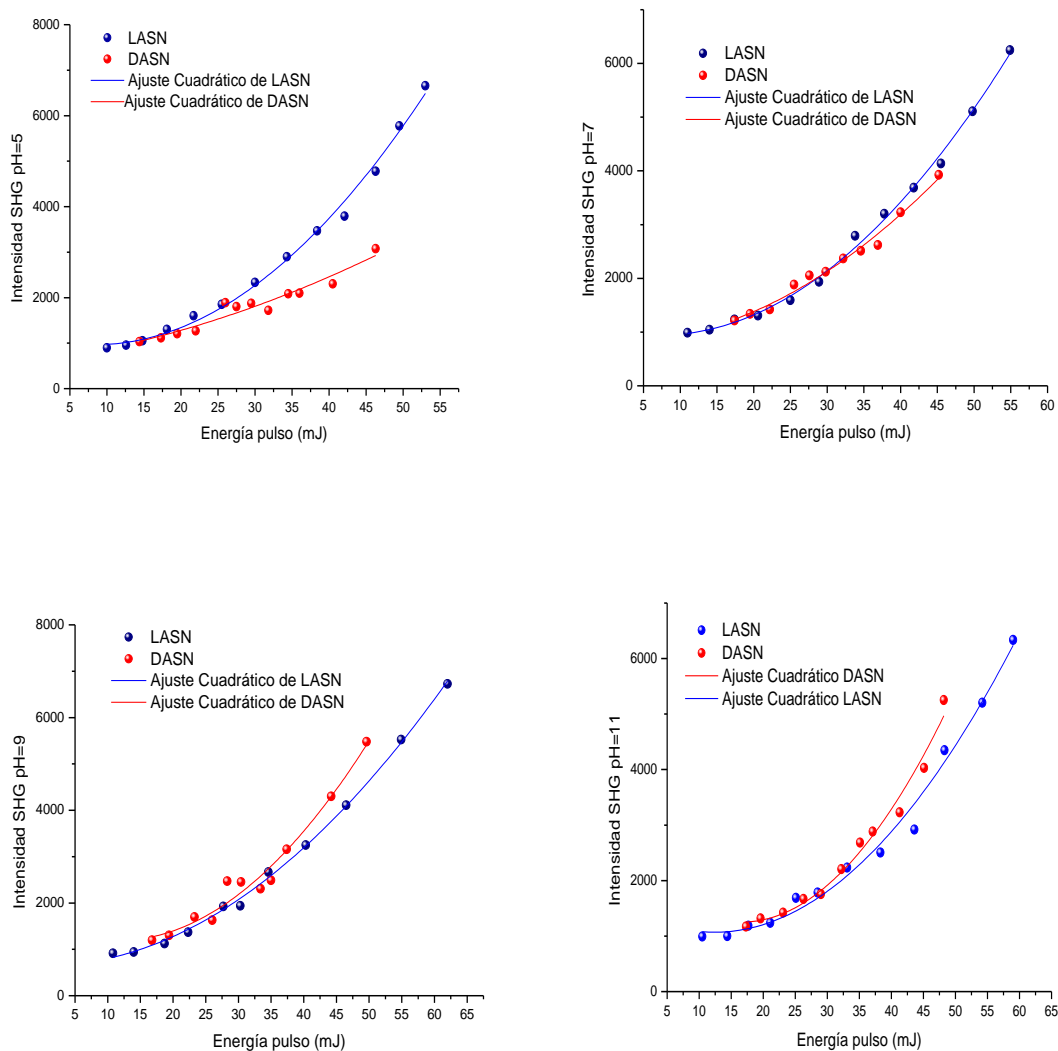


Figura 34. Comparación del SHG a diferentes pH de LASN y DASN con ajuste cuadrático

En la grafica de comparación a pH=5, se observa la mayor diferencia entre las curvas, este resultado implica que a pH=5 no se ve favorecido el complejo D-Alanina- NaNO_3 como en los otros pH.

Como analizamos el material en sus diferentes pH, observamos que en los casos de la configuración L y D se observó que el material es más eficiente en pH=3, sugiriendo, en base al estudio XRD y el desplazamiento RAMAN, que el pH que no sea neutro (pH \neq 7) se forma un compuesto de una sola fase que no coincide con el reportado por Van Hecke^[6], pero que contiene L-Alanina, D-Alanina, Nitrato de Sodio o alguno de sus componentes en diferente proporción.

CONCLUSIONES

En esta tesis se realizó la síntesis, caracterización y el estudio de las propiedades ópticas no lineales de cristales semi-orgánicos de L-Alanina+Nitrato Sodio (LASN) y D-Alanina+Nitrato de Sodio (DASN) en diferentes condiciones físico-químicas del pH.

Mediante la técnica de saturación por evaporación lenta, se sintetizaron cristales de LASN y DASN, obteniendo 10 muestras correspondientes a las variaciones de pH de 3, 5, 7, 9 y 11 para cada sustancia. Los cristales crecieron en una semana y resultando pequeños cristales ortorrómbicos.

En trabajos previos, se han hecho análisis sobre la influencia de las propiedades ópticas no lineales y también térmicas y se ha observado que realmente éstas no son un factor importante cuando la condición físico-química del pH es variada, y algunas caracterizaciones como por ejemplo el análisis térmico DTA-TGA y la absorción óptica de UV-VIS, no fueron realizadas dado que no aportan información relevante en términos de que la variación del pH en la solución no incluye bandas de absorción en la región de 532 nm ni tampoco cambia sus propiedades.

Se realizaron las siguientes técnicas de espectroscopía para la caracterización de las propiedades ópticas: espectroscopía RAMAN, Difracción de Rayos X, y Generación del Segundo Armónico (SHG). El espectro RAMAN se realizó sobre cada una de las 10 muestras a diferente pH, y de igual manera la generación del segundo armónico se aplicó a cada una; en cuanto a la difracción de Rayos-X, realizó a las muestras de LASN y DASN en condiciones neutras o pH=7.

En la difracción de rayos-X, se observa que los compuestos de LASN y DASN en condiciones neutras (pH=7), exhiben en las mismas direcciones picos de intensidad, asociados al compuesto $[Na(NO_3)(C_3H_7NO_2)]_n$ para ambas quiralidades o configuraciones (L o D), observando un pico de mayor intensidad en $2\theta = 33.44^\circ$ para LASN correspondiente al plano (2 0 0), y en DASN el de mayor intensidad fue para el plano cristalino (0 2 2) en la dirección $2\theta = 23.2^\circ$.

En la técnica RAMAN se utilizó un espectro desde 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , observando diferentes intensidades entre los picos así como su distribución entre los cristales de LASN y DASN. Se encontraron en ambos materiales y en todas las variaciones de los pH, un pico máximo debido al grupo funcional de los carboxilos con un estrechamiento de CCN en un desplazamiento de 1043 cm^{-1} ; también se encontraron muchas coincidencias entre sus picos e intensidades, reafirmando lo que ya se había observado en trabajos anteriores con respecto al comportamiento de como las vibraciones entre los grupos funcionales no es un factor importante al cambiar el pH del compuesto, si no que solamente afecta a las intensidades de los picos.

El resultado de mayor relevancia en este proyecto es la generación del segundo armónico; dicha técnica de propiedades ópticas no lineales, se aplicó a todas las muestras de LASN y DASN en sus variaciones de pH, obteniendo una respuesta no lineal de segundo orden en cada uno de las muestras; esto es, se observó que al incidir luz láser monocromática en el infrarrojo de 1064 nm , se obtuvo una señal de salida como un punto verde del espectro visible de 532 nm en todos los casos de LASN y DASN en sus diferentes pH.

Se apreció la eficiencia de la generación del segundo armónico en todos, pero resaltó en $\text{pH}=3$ para ambos cristales (LASN Y DASN) esta eficiencia con respecto a los demás pH. Este hecho, con lo reportado en las técnicas anteriores, nos sugiere que a pH diferentes del neutro ($\text{pH}\neq 7$) para LASN y DASN se forma un compuesto de una sola fase que no coincide con el reportado por Van Hecke[6], pero que contiene L-Alanina, D-Alanina, Nitrato de Sodio o alguno de sus componentes en diferentes proporciones. Entonces a $\text{pH}=3$, (LASN o DASN) tiene un componente que exhibe mejor esta propiedad del doblamiento de frecuencias.

Para comprobar esta teoría, se propone hacer un tratamiento de difracción de rayos-x de polvos a las muestras de pH ácidos y bases, en ambas configuraciones (LASN y DASN), para analizar su difractograma y encontrar el compuesto formado en cada caso y la fase o fases de los mismos.

APÉNDICE A

POLARIZACIÓN EN CONDUCTORES: METALES Y PLASMAS

En un material conductor, los electrones pueden desplazarse casi libremente a través del material mientras el campo eléctrico sea aplicado, dando lugar a una corriente eléctrica; bajo la influencia de este campo de la onda, van a ponerse a oscilar, formando un conjunto de dipolos oscilantes.

Se trata de un modelo simple constituido por un gas de electrones libres diluido cuya densidad de carga negativa η está compensada por una densidad igual de cargas positivas fijas de tal modo que se garantice su neutralidad eléctrica global.

Este gas de electrones es iluminado por una onda electromagnética plana y monocromática de campo eléctrico \mathbf{E} y de campo magnético \mathbf{H} , es decir

$$\vec{E} = E_0 \cos(kz - \omega t) \hat{x} \quad (a.1)$$

$$\vec{B} = E_0 \cos(kz - \omega t) \hat{y} \quad (a.2)$$

La polarización inducida por la onda es

$$\vec{P} = -\eta e \vec{r} \quad (a.3)$$

donde \vec{r} es el desplazamiento de un electrón, determinado por la ecuación de movimiento de la segunda ley de Newton

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \vec{F} \quad (a.4)$$

donde \vec{F} es la fuerza aplicada al electrón por el campo electromagnético que resulta de la fuerza de Coulomb debida al campo eléctrico y de la fuerza de Lorentz debida al campo magnético, está última responsable de los términos no-lineales, es decir

$$\vec{F} = -e\vec{E} - (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (a.5)$$

considerando

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$$

Suponemos como primera aproximación que no hay efectos del campo magnético,

$$\vec{F} = -e\vec{E}$$

sustituyendo lo anterior en la ecuación a.4,

$$m \frac{d^2 \vec{r}^{(1)}}{dt^2} = -e\vec{E} = -eE_0 \cos(k\vec{z} - \omega t) \hat{x} \quad (a.6)$$

resolviendo la ecuación a.6

$$\int \frac{d^2 \vec{r}^{(1)}}{dt^2} = -\frac{e}{m} E_0 \int \cos(k\vec{z} - \omega t) \hat{x} dt$$

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = -\frac{e}{m} E_0 \left(-\frac{1}{\omega} \right) \text{sen}(k\vec{z} - \omega t) \hat{x} \quad (a.7)$$

$$\vec{r}^{(1)} = \frac{e}{m} E_0 \left(\frac{1}{\omega^2} \right) \cos(k\vec{z} - \omega t) \hat{x}$$

$$\vec{r}^{(1)} = \frac{e}{m\omega^2} \vec{E} \quad (a.8)$$

Si proseguimos con este método iterativo, obtendremos la velocidad a partir de la ecuación a.8 y la utilizaremos para volver a sustituirlo en la ecuación a.5y formar una expresión con la ecuación a.4, es decir,

$$m \frac{d^2 \vec{r}^{(2)}}{dt^2} = -e\vec{E} - \left[\frac{e}{m\omega} E_0 \text{sen}(k\vec{z} - \omega t) \hat{x} \times \vec{B} \right] \quad (a.9)$$

ya que la primera aproximación para $\vec{r}^{(1)}$ proporcionaba información simplemente de la linealidad y es de nuestro interés una respuesta no línea. Entonces, resolviendo del mismo modo que la iteración anterior, obteniendo primero el producto cruz de $\vec{v} \times \vec{B}$, reduciendo e integrando hasta obtener una expresión para la velocidad

$$\frac{d\vec{r}^{(2)}}{dt} = \frac{eE_0}{m\omega} \text{sen}(k\vec{z} - \omega t) \hat{x} - \frac{e^2 E_0^2}{4m^2 \omega^2} \cos[2(k\vec{z} - \omega t)] \hat{k} \quad (a.10)$$

en cuya expresión observamos un término cuadrático, contribución no-lineal. Iterando otra vez para obtener hasta el término a tercer orden, se sustituye de nuevo en a.5 y en a.4, y de nuevo resolvemos para $\vec{r}^{(3)}$, es decir

$$\begin{aligned} \vec{r}^{(3)} = & \frac{eE_0}{m\omega^2} \cos(k\vec{z} - \omega t)\hat{x} - \frac{e^2E_0^2}{8m^2\omega^3} \text{sen}[2(k\vec{z} - \omega t)]\hat{k} + \frac{e^3E_0^3}{8m^3\omega^4} \cos(k\vec{z} - \omega t)\hat{y} \\ & + \frac{e^3E_0^3}{72m^3\omega^4} \cos[3(k\vec{z} - \omega t)]\hat{y} \end{aligned} \quad (a.11)$$

De tal manera que comparando en términos de la polarización no-lineales sucesivos en forma vectorial,

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots$$

entonces

$$\vec{P}^{(1)} = -\frac{\eta e^2 E_0}{m\omega^2} \cos(k\vec{z} - \omega t)\hat{x} \quad (a.12)$$

$$\vec{P}^{(2)} = \frac{\eta e^3 E_0^2}{8m^2\omega^3} \text{sen}[2(k\vec{z} - \omega t)]\hat{k} \quad (a.13)$$

$$\vec{P}^{(3)} = -\frac{\eta e^4 E_0^3}{8m^3\omega^4} \cos(k\vec{z} - \omega t)\hat{y} - \frac{\eta e^4 E_0^3}{72m^3\omega^4} \cos[3(k\vec{z} - \omega t)]\hat{y} \quad (a.14)$$

comparando a.12 y a.13, respectivamente con las polarizaciones lineal y polarización de segundo orden, en términos de la susceptibilidad

$$\vec{P}^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}, \quad \vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2$$

entonces, las susceptibilidades a primer orden y segundo orden, quedan como

$$\chi^{(1)} = -\frac{\eta e^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \quad (a.15)$$

$$\chi^{(2)} = \frac{\eta e^3}{8\epsilon_0 m^2 \omega^3} \quad (a.16)$$

Se podría hacer más iteraciones para obtener polarizaciones y susceptibilidades de orden mayor para el caso de los conductores, hecho que no es de relevancia en este tratado.

APÉNDICE B

ECUACIÓN DE HELMHOLTZ

Consideremos el caso ahora de una propagación lineal; recordemos la expresión de las expresiones de Maxwell para un campo electromagnético en un dieléctrico sin cargas libres ($\rho=0$) y no magnético. Entonces

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (b.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (b.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (b.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (b.4)$$

Obteniendo el rotacional de la Ley de Faraday (Ecuación b.2)

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{B}) \quad (b.5)$$

En términos del campo magnético \mathbf{H} , la densidad de flujo magnético \mathbf{B} es

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$$

entonces la ecuación b.5 queda como

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}) \quad (b.6)$$

De la ley de Ampere, (ecuación b.4), entonces la ecuación b.6 queda

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}$$

De la expresión del desplazamiento eléctrico

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

entonces

$$\nabla x(\nabla x \vec{E}) = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (b.7)$$

en términos de la velocidad de la luz

$$\frac{1}{c^2} = \mu_0 \epsilon_0$$

la ecuación b.7 se reduce a

$$\nabla x(\nabla x \vec{E}) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \frac{1}{c^2 \epsilon_0} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (b.8)$$

utilizando la identidad de segundas derivadas

$$\nabla x(\nabla x \vec{A}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A}$$

en la ecuación b.8 obtenemos

$$\nabla^2 \vec{E} - \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2 \epsilon_0} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}$$

aplicando la Ley de Gauss a la ecuación anterior

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2 \epsilon_0} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (b.9)$$

Proponiendo como funciones oscilatorias para **E** y **P**

$$\vec{E} = E(z) e^{i(\omega t) - k\vec{r}}$$

resolviendo y sustituyendo en b.9

$$\left[-k^2 + \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi) \right] \vec{E} = 0$$

obtenemos

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{(1 + \chi)} \quad (b.10)$$

introduciendo el índice de refracción según de la relación en términos de la susceptibilidad

$$k = \frac{\omega}{c} n \quad (b.11)$$

entonces nos queda una ecuación en términos de k

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad (b.12)$$

que es la ecuación de Helmholtz en un medio isótropo, homogéneo, lineal y transparente. Esta expresión nos ayudará a obtener un resultado importante en el siguiente apéndice.

APÉNDICE C

APROXIMACIÓN PARAXIAL

Un haz luminoso es a menudo bastante próximo a una onda luminosa plana, y en este contexto podemos escribir el campo eléctrico asociado a la señal bajo la forma del producto de un envolvente y un portador ikz .

$$\vec{E}(x, y, z) = A(x, y, z)e^{ikz} \quad (c.1)$$

La aproximación paraxial consiste en suponer que el envolvente A varíe lentamente según z a escala de la longitud de onda. Utilizando la ecuación de Helmholtz del apéndice B, que es la ecuación b.12, entonces si sustituimos la ecuación c.1, obtenemos

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} + k^2 \vec{E} = 0$$

Desarrollando

$$\frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial x^2} e^{ikz} + \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial y^2} e^{ikz} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} (\vec{A} e^{ikz}) + k^2 \vec{E} = 0 \quad (c.2)$$

Obteniendo derivadas parciales con respecto a la coordenada z en el tercer término de la izquierda

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial z^2} (\vec{A} e^{ikz}) &= \frac{\partial}{\partial z} \left(ik \vec{A} e^{ikz} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} e^{ikz} \right) \\ \frac{\partial^2}{\partial z^2} (\vec{A} e^{ikz}) &= ik \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} e^{ikz} + (ik)^2 \vec{A} e^{ikz} + \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial z^2} e^{ikz} + ik \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} e^{ikz} \\ \frac{\partial^2}{\partial z^2} (\vec{A} e^{ikz}) &= \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial z^2} e^{ikz} + 2ik \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} e^{ikz} - k^2 \vec{E} \end{aligned} \quad (c.3)$$

Sustituyendo c.3 en la ecuación c.2 y despreciando el término de la segunda derivada parcial con respecto a z para la envolvente A por ser aproximación paraxial.

$$\frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial y^2} + 2ik \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} = 0 \quad (c.4)$$

Tomando en cuenta el término no lineal en la respuesta del medio, se agrega un término fuente a la ecuación c.4

$$\frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial y^2} + 2ik \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{NL}}{\partial t^2} \quad (c.5)$$

según la ecuación b.4 del apéndice B, entonces derivando parcialmente con respecto al tiempo la polarización no-lineal.

$$P^{NL} = \epsilon_0 \chi^{(NL)} E^{(NL)} = \epsilon_0 \chi^{(NL)} E(x, y, z, \omega)$$

$$P^{NL} = \epsilon_0 \chi^{(NL)} A(x, y, z, \omega) e^{ikz}$$

obtenemos

$$\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{NL}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial}{\partial t} (i\omega A e^{-ikz}) = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} (i\omega)^2 P^{NL} e^{-ikz}$$

$$\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{NL}}{\partial t^2} = -\frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} P^{NL} e^{-ikz} \quad (c.6)$$

sustituyendo la expresión c.6 en c.5

$$\frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial y^2} + 2ik \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} = -\frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} P^{NL} e^{-ikz} \quad (c.7)$$

que es la ecuación de propagación en el régimen no lineal en el marco de la aproximación paraxial.

En el caso unidimensional, válido para ondas planas monocromáticas

$$\vec{A} \approx \vec{A}(z)$$

entonces la ecuación c.7 queda como

$$2ik \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} = -\frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} P^{NL} e^{-ikz}$$
$$\frac{\partial \vec{A}}{\partial z} = -\frac{\omega^2}{(2ik)\epsilon_0 c^2} P^{NL} e^{-ikz} \quad (c. 8)$$

en términos de la expresión b.11 del apéndice B,

$$\frac{\partial \vec{A}}{\partial z} = \frac{i\omega}{2n\epsilon_0 c} P^{NL} e^{-ikz} \quad (c. 9)$$

entonces esta ecuación de propagación se convierte en un sistema no-lineal de ecuaciones acopladas con el elemento

$$\frac{dA_j}{dz} = \frac{i\omega}{2n_j \epsilon_0 c} P_j^{(NL)} e^{-ik_j z} \quad (c. 10)$$

***R*EFERENCIAS**

1. Maiman T.H., *Phys. Rev. Lett.*, 4, 564 (1960).
2. Franken P.A., Hill A. E., Peters C. W., Weinreich G., *Phys. Rev. Lett.*, 7, 118, (1961).
3. Terhune R.W., Marker P.D. y Savage C.M., *Phys. Rev. Lett.* 8, 404 (1962).
4. Narayan Bhat M, Dharmaprakash S. *J. Cryst. Growth*, 236: 376-380 (2002).
5. Kittel Charles, *Introduction to solid state physics*, ed 8th.
6. Van Hecke Kristof, Cartuyvels Els, Parac-Vogt Tatjana N., Görrler-Walrandb Christiane, Meervelta Luc Van, *Acta Crystallographica, section E* , 63 m2354(2007).
7. Scott Gronert and Richard A. J. O'Hair, *J. Am. Chem. SOC.* 117, 2071-2081 (1995).
8. Caroline M. L., Sankar R., Indirani R. M., and Vasudevan S., *Materials Chemistry and Physics*, 114, no. 1, 490–494, (2009)
9. Kurtz S. K. and Perry T. T., *Journal of Applied Physics*, 39, no. 8, 3798–3813, (1968)
10. Kumar G. R., Raj S. G., Mohan R., and Jayavel R., *Crystal Growth and Design*, 6, no. 6, 1308–1310, (2006).
11. Hernandez-Paredes J., Glossman-Mitnik D., Esparza-Ponce H. E., Alvarez-Ramos M. E., and Duarte-Moller A., *Journal of Molecular Structure*, 875, no. 1–3, 295–301, (2008).
12. Britto D Martin, Natarajan S., *Mater. Lett.*, 62: 2633-2636 (2008).
13. Razzetti C, Ardoino M, Zanotti L, Zha M, Paorici C., *Cryst. Res. Technol.*, 37: 456-465 (2002).
14. Garcia Ana R., Brito de Barros Ricardo, Lourenco Joao P, and Ilharco Laura M., *J. Phys. Chem. A* , 112, 8280–8287 (2008).
15. Silva-Molina R. A., Duarte-Moller A., Orrantia Borunda E., Parra-Berumen J., Regalado L. E. and Alvarez-Ramos M. E., *International Journal of the Physical Science*, 6(4), 885-890, (2011)
16. Palaniswamy S. and Balasundaram O.N., *Rasayan J. Chem*, 2, No.2 386-392 (2009).
17. Boyd, R.W., *Non linear optics*. third edition 2008
18. Peter J. Larkin ,*IR and Raman Spectroscopy*, Elsevier
19. Szabó L., *Acta physica academiae Scientiarum Hungaricae*, 50 (3), pp 291-294 (1981)
20. Quesada-Moreno M. Mar, Avilés-Moreno Juan Ramón, Márquez García Ana África, *Journal of Molecular Structure*, 1046, 136-146, (2013).
21. <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/Mercury.aspx>
22. <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/pages/CSDSystem.aspx>

OBSERVACIONES

1. La figura 4 de la página 10 no se menciona en ningún párrafo
2. En la página 24, en el párrafo donde se explica la diferencia de frecuencias, lo correcto es, "Diferencia de frecuencias: dos fuentes intensas a las frecuencias ω_1 y ω_3 permiten la generación de una nueva fuente intensa a la frecuencia ω_2 ..."
3. En la página 33, en el párrafo final dice que se utilizó un difractor Phillips Expert, pero lo correcto es, "El equipo utilizado fue un difractor de rayos X Rigaku D/Max-2100 Xradiación CuKa ($\lambda = 1.5428 \text{ \AA}$)"
4. En la página 35, se vuelve a repetir el difractor Phillips Expert cuando es el utilizado en el punto anterior.
5. En la página 36, se menciona de nuevo en el texto "la figura 25... ", inmediatamente después de la figura 25, cuando lo correcto es mencionar la figura 26. La figura 26 correspondiente es "Patrón de difracción de Rayos X de DASN a pH=7"