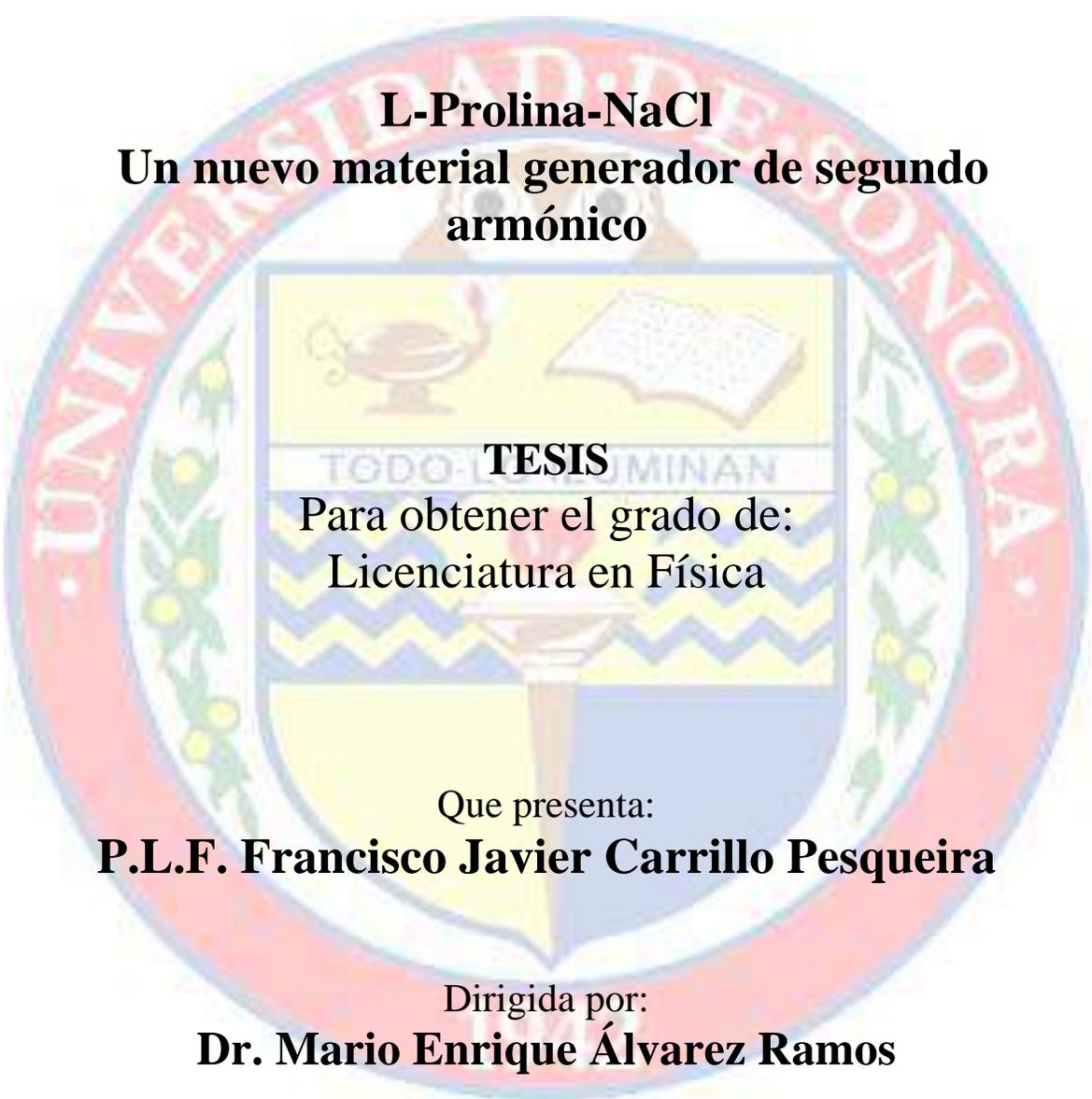


Universidad de Sonora  
Departamento de Física

**L-Prolina-NaCl**  
**Un nuevo material generador de segundo armónico**

The seal of the University of Sonora is a circular emblem. It features a central shield with a yellow top section containing a lamp and an open book, and a blue bottom section containing a torch. A banner across the shield reads "TODO LO COMINAN". The shield is surrounded by a red border with the text "UNIVERSIDAD DE SONORA" in white. The entire seal is semi-transparent and serves as a background for the text.

**TESIS**  
Para obtener el grado de:  
Licenciatura en Física

Que presenta:  
**P.L.F. Francisco Javier Carrillo Pesqueira**

Dirigida por:  
**Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos**

Hermosillo, Sonora  
Marzo de 2012

# 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

## **Agradecimientos**

Durante mi periodo de estudio en la universidad tuve la oportunidad de tener buenos profesores que me transmitieron su ética de trabajo, desarrollo científico y una buena educación.

Al Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos, gracias por su tiempo e indicaciones a lo largo de esta tesis y el resto de los trabajos.

Quiero agradecer principalmente a toda mi familia por el apoyo que he recibido durante toda mi vida. A mis padres Javier Carrillo y Norma Pesqueira que han sido un gran ejemplo de lo que se puede obtener con dedicación y amor. A mis hermanos y todos mis primos.

A todos mis amigos, gracias por su apoyo y el tiempo que convivimos.

A mis compañeros de clase, con los cuales estude y me divertí durante los 5 años de mi licenciatura.

A Conacyt que me otorgo una beca, con referencia al proyecto CB-2009/132856.

Y al resto de las personas que estuvieron involucradas en el desarrollo de esta tesis y el resto de mi educación.

# Índice

Introducción		1
Capítulo I	Óptico lineal, no-lineal y generación de segundo armónico	
1.1	Óptica lineal	5
1.2	Óptica no-lineal	6
1.3	Fenómenos ópticos no-lineales de segundo orden	8
1.4	Intensidad del SHG	9
Capítulo II	Antecedentes de los aminoácidos como materiales ópticos no-lineales	
2.1	Características y propiedades generales de los aminoácidos	11
2.2	Antecedentes de aminoácidos como materiales ópticos no-lineales	12
2.3	Resumen de los antecedentes de cristales de L-Prolina y L-Valina	13
2.3.1	L-Prolina con Cloruro de Potasio	13
2.3.2	L-Prolina con Monocloruro de Cadmio	15
2.3.3	L-Prolina con Monocloruro de Litio	17
2.3.4	L-Valina	19
Capítulo III	Síntesis y caracterización	
3.1	Síntesis de los cristales	22
3.2	Métodos de caracterización	25
3.2.1	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	25
3.2.2	Análisis TGA y DTA	26
3.2.3	Microscopia Raman	27
3.2.4	Generación de segundo armónico (SHG)	27

Capítulo IV	Resultados y discusión	
4.1	Microscopia electrónica de barrido	29
4.2	Análisis termo-gravimétrico (TGA) y termo-diferencial (DTA)	32
4.3	Microscopia Raman	33
4.4	Generación de segundo armónico	35
	Conclusiones	40
	Referencias	41

## Listado de imágenes

Figura 1	Respuesta del índice de refracción al campo eléctrico inducido	2
Figura 2	Generación de segundo armónico	2
Figura 3	Proceso de conversión de frecuencias	3
Figura 4	Ejemplos de fenómenos ópticos lineales	5
Figura 5	Respuesta de la polarización $P$ con la magnitud del campo eléctrico inducido $E$	7
Figura 6	Ejemplos de fenómenos ópticos no-lineales de segundo orden	9
Figura 7	Estructura básica de los aminoácidos	11
Figura 8	Espectro de absorción de L-P/KCl	14
Figura 9	Análisis DTA y GTA de L-P/KCl	14
Figura 10	Eficiencia de SHG de L-P/KCl	15
Figura 11	Cristal de L-P/CCM sintetizado por A. Kandasamy	16
Figura 12	Espectro FTIR de L-P/CCM	16
Figura 13	Espectro de transmisión de L-P/CCM	17
Figura 14	Cristal de L-P/LCM sintetizados por T. Uma Devi	18
Figura 15	Espectro de transmisión de L-P/LCM	18
Figura 16	Análisis DTA y GTA de L-P/LCM	19
Figura 17	Cristales de L-Valina sintetizados por S. Moitra	20
Figura 18	Espectro-IR de L-Valina	20
Figura 19	Análisis DTA y GTA de L-Valina	21
Figura 20	Espectro de transmisión óptica de L-Valina	21
Figura 21	Cristales obtenidos de L-Prolina-NaCl	22
Figura 22	Cristales obtenidos de L-Prolina-NaCl	23
Figura 23	Cristales obtenidos de L-Prolina-NaCl	23
Figura 24	Cristales obtenidos de L-Prolina-NaCl	23
Figura 25	Cristales obtenidos de L-Prolina-NaCl	24
Figura 26	Estructura molecular de L-Prolina-NaCl	24
Figura 27	TA Instruments modelo STD 2960	27
Figura 28	Preparación de muestras para análisis SHG	28
Figura 29	Arreglo experimental para el análisis SHG	28

Figura 30	Imagen SEM a 500 $\mu$ m de L-Prolina-NaCl	29
Figura 31	Imagen SEM a 200 $\mu$ m de L-Prolina-NaCl	30
Figura 32	Imagen SEM a 50 $\mu$ m de L-Prolina-NaCl	30
Figura 33	Imagen SEM a 20 $\mu$ m de L-Prolina-NaCl	31
Figura 34	Imagen SEM a 10 $\mu$ m de L-Prolina-NaCl	31
Figura 35	Análisis TGA/DTA de L-Prolina-NaCl	32
Figura 36	Análisis microscopia Raman de L-Prolina-NaCl	34
Figura 37	Interfaz de la obtención del espectro de SHG L-Prolina-NaCl	35
Figura 38	SHG de L-Prolina-NaCl	36
Figura 39	Ajuste del comportamiento de la señal SHG de L-Prolina-NaCl	36
Figura 40	SHG de L-Prolina-KCl	37
Figura 41	SHG de L-Valina	37
Figura 42	Comparación de SHG de los cristales sintetizados	38
Figura 43	Ajuste cuadrático de SHG de los cristales sintetizados	38

## Listado de tablas

Tabla 1	Listado de aminoácidos	12
Tabla 2	Listado de asignación de picos de Microscopia Raman	34
Tabla 3	Ajuste cuadrático para L-Prolina-NaCl	39
Tabla 4	Ajuste cuadrático para L-Prolina-KCl	39
Tabla 5	Ajuste cuadrático para L-Valina	39

## Introducción

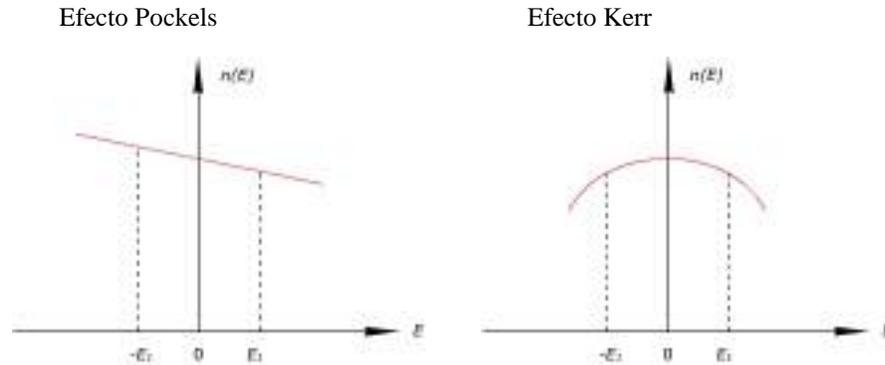
La óptica no-lineal esta tomando un papel muy importante en la tecnología fotónica y optoelectrónica. Se han realizado numerosos estudios en la síntesis y crecimiento de cristales como materiales ópticos no-lineales de conversión de frecuencia debido a su potencial uso en el campo de la tecnología laser, almacenamiento óptico de datos, entre otros.

La búsqueda de nuevos materiales ha dado lugar a la síntesis de cristales semiorgánicos, los cuales tienen el potencial de combinar la alta no-linealidad óptica y la flexibilidad química de materiales orgánicos con alta estabilidad térmica y resistencia mecánica de los materiales no-orgánicos <sup>[25]</sup>.

Se pueden considerar los primeros antecedentes de la óptica no-lineal desde 1875, cuando el físico escocés John Kerr descubrió que ciertas sustancias ópticamente isótropas se convierten en anisótropas y birrefringentes bajo la acción de un campo eléctrico. La birrefringencia creada varía proporcionalmente según el cuadrado del campo eléctrico inducido, este fenómeno es conocido como efecto Kerr, el cual ocurre en materiales centrosimétricos.

Posteriormente, en 1893 el físico italiano Friedrich Carl Alwin Pockels observó el cambio del índice de refracción de un medio al inducirse a un campo eléctrico, que puede ser lineal o constante, donde la variación es lineal y de magnitud pequeña. La diferencia con el efecto Kerr se encuentra en la birrefringencia creada, la cual es linealmente proporcional a la intensidad del campo eléctrico inducido. Este fenómeno es conocido como el efecto Pockels o efecto electroóptico lineal, el cual solo ocurre en materiales no centrosimétricos <sup>[5]</sup>.

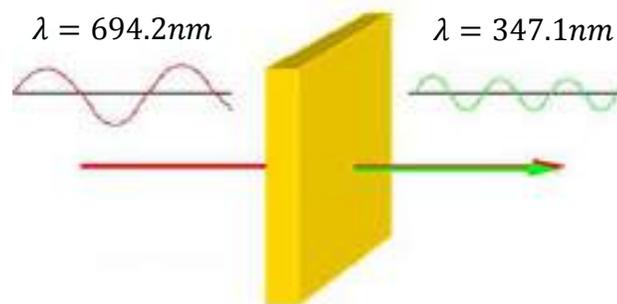
La Figura 1 muestra la respuesta del índice de refracción al campo eléctrico inducido para el efecto Pockels y Kerr.



**Figura 1.** Respuesta del índice de refracción al campo eléctrico inducido.

A partir de la década de los 60's es cuando nace la óptica no-lineal, gracias al desarrollo de dispositivos laser para producir rayos altamente monocromáticos y con una alta intensidad. En 1961 se documentó el primero efecto no-lineal por Peter A. Franken, el cual realizo la primera demostración de la generación del segundo armónico (SHG). Posteriormente, en 1962 R. W. Terhune realizó la primera observación de la generación de un tercer armónico (THG) <sup>[10][12]</sup>.

Franken demostró la generación de segundo armónico al propagar con un láser un haz de rubí a 694.2nm a través de un cristal de cuarzo, donde observo la creación de un haz de luz ultravioleta a 347.1nm. La Figura 2 muestra un ejemplo de la demostración de Franken de la generación de segundo armónico.



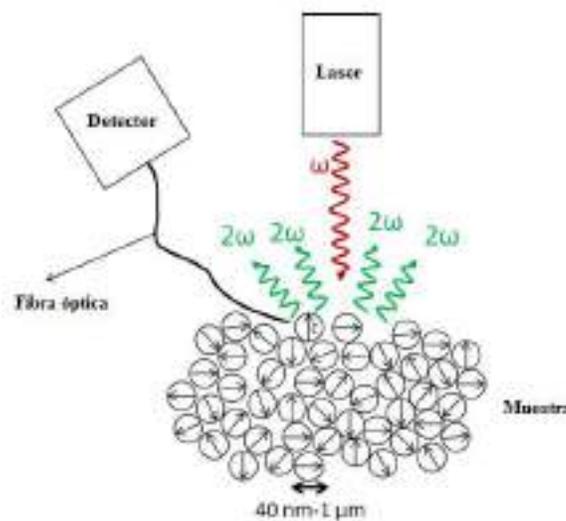
**Figura 2.** Generación de segundo armónico.

En los últimos 20 años se ha encontrado que los materiales cristalinos y poliméricos de tipo orgánico exhiben respuesta no-lineal, por ejemplo, los compuestos formados por aminoácidos, como la L-Arginina, L-Histidina, entre otros.

También se ha reportado la síntesis de compuestos a base de aminoácidos en combinación con sales inorgánicas, por ejemplo, el Fluoruro con L-Arginina, Cloruro de Litio con L-Alanina, entre otros. Los cuales muestran mejores propiedades físicas y ópticas no-lineales, constantes dieléctricas más bajas, mejores características de procesamiento y una elevada resistencia al daño óptico, lo cual los hace más útiles en el diseño y construcción de dispositivos optoelectrónicos.

Recientemente se reportaron la síntesis de cristales semiorgánicos de L-Prolina con Cloruro de Potasio <sup>[1]</sup>, L-Prolina con Monocloruro de Cadmio <sup>[2]</sup> y L-Prolina con Monocloruro de Litio <sup>[3]</sup>, también se reportó la síntesis de cristal del aminoácido L-Valina <sup>[4]</sup>. Los cuales tienen una eficiencia mayor o comparable al Difosfato de Potasio (KDP), como materiales ópticos no-lineales de segundo orden.

El proceso que nos interesa en esta tesis es la generación de segundo armónico, el cual es un proceso no-lineal de segundo orden. Sin embargo, es importante considerar que los procesos no-lineales de segundo orden son difíciles de obtener debido a la dispersión del índice de refracción, el cual provoca que las ondas generadas a lo largo del medio no-lineal, con una frecuencia diferente de la señal incidente se desfasen entre si e interfieran destructivamente, este efecto es aún mayor en muestras tipo polvo, haciendo deficiente el proceso de conversión de frecuencias. La Figura 3 muestra el proceso de conversión de frecuencias.



**Figura 3.** Proceso de conversión de frecuencias.

En la generación de segundo armónico no hay absorción de luz por parte de la materia, se presenta una interacción radiación materia, la cual se manifiesta en la modificación de la longitud de onda de la luz. Es un fenómeno distinto de interacción entre la materia y la luz, respecto al proceso absorción-emisión asociado a transiciones electrónicas. La generación de segundo armónico es diferente a la fluorescencia y fosforescencia, y mucho más rápido que éstas <sup>[11]</sup> <sup>[12]</sup>.

Para esta tesis se propuso sintetizar cristales semiorgánicos de L-Prolina con Cloruro de Sodio mediante la técnica de evaporización lenta de solvente, e investigar sus posibles propiedades ópticas no-lineales de segundo orden y hacer una comparación de su eficiencia de generación de segundo armónico respecto a la síntesis de cristales de L-Prolina con Cloruro de Potasio y L-Valina. Tomando como base los trabajos reportados, se llevaron a cabo caracterizaciones ópticas, térmicas y estructurales.

El presente trabajo se ha dividido en 4 capítulos. El primer capítulo presenta un resumen de los fenómenos ópticos lineales y no-lineales, en específico sobre la generación de segundo armónico. En el segundo capítulo presenta un resumen de los aminoácidos y de los trabajos reportados de la síntesis de cristales de L-Prolina. El tercer capítulo se presenta la síntesis y caracterización de los cristales. En el cuarto capítulo presenta los resultados de las caracterizaciones realizadas y su discusión.

## Capítulo I

### Óptica lineal, no-lineal y generación de segundo armónico

#### 1.1 Óptica lineal

La óptica es la rama de la física que estudia el comportamiento de luz y su interacción con la materia, la cual la podemos dividir como fenómenos lineales y no-lineales.

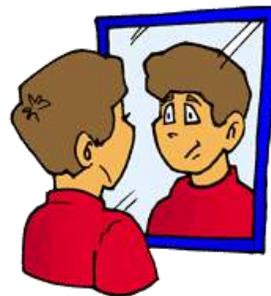
Cuando un haz de luz atraviesa un material transparente, por ejemplo el vidrio de una ventana, podemos percibir que la radiación sufre modificaciones en su intensidad o su estado de polarización. De forma similar cuando el haz incide sobre una superficie opaca, puede reflejarse de forma especular, percibiéndose la modificación de su polarización. Pero en ambos casos las características esenciales de sus propiedades ondulatorias, tales como su longitud de onda o frecuencia, no se ven modificadas.

La interacción de la luz con la materia que no modifica las propiedades de onda se conoce como fenómenos ópticos lineales, y se presentan cuando la intensidad de la luz es relativamente moderada o baja, que son precisamente los fenómenos ópticos que observamos cotidianamente. Algunos de estos efectos ópticos lineales son la absorción, la difracción, la refracción, entre otros <sup>[7][8][9]</sup>.

La figura 4 muestra ejemplos de fenómenos ópticos lineales.



Refracción



Reflexión

**Figura 4.** Ejemplos de fenómenos ópticos lineales.

En la óptica lineal, la onda electromagnética induce una separación de las cargas en el material, es decir, una polarización  $P_L$ , la cual es directamente proporcional al campo eléctrico. 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, la polarización es directamente proporcional al campo eléctrico, por lo que:

$$P_L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (1)$$

Donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $\chi^{(1)}$  es la constante de susceptibilidad.

## 1.2 Óptica no-lineal

Por otra parte, un fenómeno no-lineal ocurre cuando alguna de las propiedades características ondulatorias principales de la luz se ven modificadas, como consecuencia de la interacción con el material y la onda electromagnética. Sin embargo los fenómenos no lineales no son evidentes cuando la fuente de radiación es poco intensa y dispersa, por lo que su contribución en los fenómenos ópticos cotidianos es prácticamente imperceptible.

Con la invención de los dispositivos láser, fue posible obtener fuentes de luz de altas intensidades, dando lugar a la observación de fenómenos nuevos, conocidos como efectos ópticos no-lineales, los cuales se presentan a intensidades muy altas de luz (aproximadamente  $10^8 V/m$ ).

La óptica no-lineal es la rama de la óptica que describe el comportamiento de la luz en medios no lineales, es decir, los medios en cual el componente dieléctrico de la polarización  $P$  responde a la forma no lineal del campo eléctrico  $E$  de la luz <sup>[12]</sup>.

En la óptica no-lineal el principio de superposición ya no es válido, por lo que en el régimen no-lineal la polarización se puede expandir en una serie de Taylor, en términos del campo eléctrico aplicado, es decir, la polarización del material oscila más allá del modelo de Hook. Así la polarización inducida puede ser escrita como:

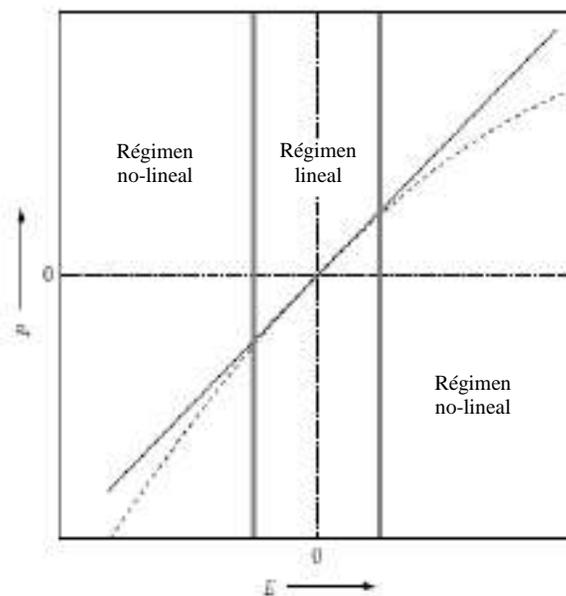
$$P = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots \quad (2)$$

Donde  $\chi^{(1)}$  es el comportamiento lineal de la susceptibilidad y origina los fenómenos lineales,  $\chi^{(2)}$  es el comportamiento cuadrático de la susceptibilidad y origina fenómenos

no-lineales de segundo orden,  $\chi^{(3)}$  es el comportamiento cúbico de la susceptibilidad y origina fenómenos no-lineales de tercer orden. Y así sucesivamente las susceptibilidades van generando fenómenos no-lineales de su orden correspondiente, donde las susceptibilidades mayores de segundo orden se llaman susceptibilidades no-lineales.

Por lo que hay fenómenos cuya magnitud depende del cuadrado, cubo y órdenes superiores de la intensidad del campo eléctrico, el fenómeno más conocido de la óptica no-lineal es la generación de segundo armónico. Entre mayor sea el orden del proceso no-lineal a generar es necesario una mayor intensidad del haz incidente, lo cual representa una gran limitación [6].

La Figura 5 muestra los regímenes correspondientes debido a la respuesta de la polarización con la magnitud del campo eléctrico inducido.



**Figura 5.** Respuesta de la polarización  $P$  con la magnitud del campo eléctrico inducido  $E$ .

### 1.3 Fenómenos ópticos no-lineales de segundo orden

De la ecuación (2), podemos ver que la susceptibilidad  $\chi^{(2)}$  corresponde a los fenómenos no lineales de segundo orden. Al observar el término  $P^{(2)}$ , el cual corresponde a la dependencia cuadrática del campo eléctrico, tenemos:

$$P^{(2)} = \chi^{(2)}EE \quad (3)$$

La expresión para el campo eléctrico es  $E(r, t) = E_0(e^{i(kr-wt)} + c)$ , por lo que la ecuación (3) la podemos escribir como:

$$P^{(2)} = \chi^{(2)}E_0(e^{i(kr-wt)} + c)E_0(e^{i(kr-wt)} + c) \quad (4)$$

Desarrollando la ecuación (4) tenemos:

$$P^{(2)} = 2\chi^{(2)}E_0^2 + \chi^{(2)}E_0^2(e^{2i(kr-wt)} + c) \quad (5)$$

Debido a la interacción no-linear, aparecen una frecuencia independiente adicional y un término del doble de la frecuencia. El primer término se trata de un proceso llamado rectificación óptica (OR) y el segundo término es la generación del segundo armónico (SHG).

De manera más general, si utilizamos dos campos eléctricos a frecuencias diferentes  $E_1(r, t)$  y  $E_2(r, t)$ , donde:

$$E_1(r, t) = E_{0,1}(e^{i(k_1r-w_1t)} + c) \quad (6a)$$

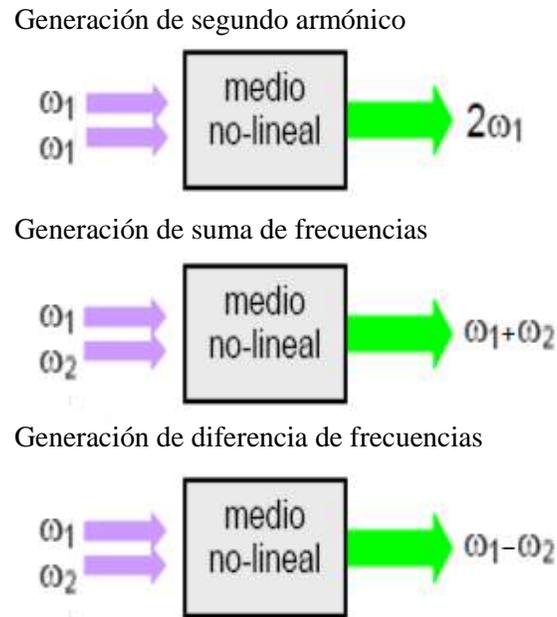
$$E_2(r, t) = E_{0,2}(e^{i(k_2r-w_2t)} + c) \quad (6b)$$

Donde el campo incidente total es  $E(r, t) = E_1(r, t) + E_2(r, t)$ , así:

$$\begin{aligned} P^{(2)} = & 2\chi^{(2)}E_{0,1}^2 + 2\chi^{(2)}E_{0,2}^2 \quad (7) \\ & + \chi^{(2)}E_{0,1}^2(e^{2i(k_1r-w_1t)} + c) \\ & + \chi^{(2)}E_{0,2}^2(e^{2i(k_2r-w_2t)} + c) \\ & + 2\chi^{(2)}E_{0,1}E_{0,2}(e^{i[(k_1+k_2)r-(w_1+w_2)t]} + c) \\ & + 2\chi^{(2)}E_{0,1}E_{0,2}(e^{i[(k_1-k_2)r-(w_1-w_2)t]} + c) \end{aligned}$$

Al comparar las ecuaciones (5) y (7), podemos ver que aparte de las contribuciones de SHG y OR, aparecen términos con frecuencias  $\omega_1 + \omega_2$  y  $\omega_1 - \omega_2$ , las cuales representan la suma de las frecuencias (SFG) y la diferencia de las frecuencias (DFG) respectivamente [6].

La Figura 6 muestra ejemplos de fenómenos ópticos no-lineales de segundo orden.



**Figura 6.** Ejemplos de fenómenos ópticos no-lineales de segundo orden.

#### 1.4 Intensidad de la generación de segundo armónico

De la ecuación (2), al considerar la polarización incluyendo su efecto lineal y cuadrático, tenemos:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE \quad (8)$$

Simplificando la ecuación (8), podemos definir una susceptibilidad efectiva, es decir:

$$P = \chi_{ef}E \quad (9)$$

Donde:

$$\chi_{ef} = \chi^{(1)} + \chi^{(2)}E \quad (10)$$

La relación entre las intensidades de la señal de segundo armónico  $I_{2\omega}$  y de la señal del pulso incidente  $I_{\omega}$ , es una relación cuadrática, así:

$$I_{2\omega} \propto I_{\omega}^2 \quad (11)$$

De manera más general, la intensidad  $I_{2\omega}$  en función de la longitud  $L$  del medio está dada por la siguiente expresión <sup>[1]</sup>:

$$I_{2\omega}(L) \propto \left( \frac{\omega L \chi_{ef}^2}{n_{2\omega} c} \right) I_{\omega}^2 \text{Sen}^2 \frac{L\Delta k}{2} \quad (12)$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia angular de la onda incidente,  $\chi_{ef}$  es la susceptibilidad efectiva de segundo orden del material,  $n_{2\omega}$  es el índice de refracción del medio a la frecuencia  $2\omega$ ,  $\Delta k$  es la diferencia de las magnitudes de los vectores de onda del haz incidente y el haz del SHG.

La diferencia entre las magnitudes de los vectores de onda es  $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$ , donde  $k_{\omega} = \frac{\omega n_{\omega}}{c}$  es el vector de onda del haz incidente y  $k_{2\omega} = \frac{\omega n_{2\omega}}{c}$  es el vector de onda del SHG.

El término  $\text{Sen}^2 \frac{L\Delta k}{2}$  es el resultado del desfasamiento entre las ondas de segundo armónico que se generan a través del medio no-lineal de longitud  $L$ , y que se propagan en forma colineal con la onda incidente.

## Capítulo II

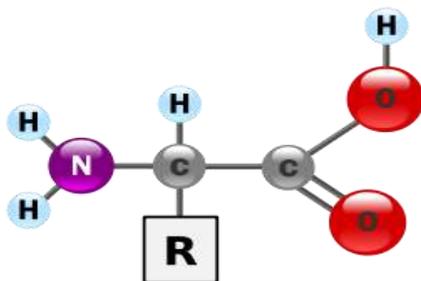
### Antecedentes de los aminoácidos como materiales ópticos no-lineales

#### 2.1 Características y propiedades generales de los aminoácidos

Los aminoácidos son sustancias cristalinas, las cuales tienen tanto carácter ácido como propiedad básica y actividad óptica. Químicamente son ácidos carbónicos con un grupo amino por molécula.

La estructura general de un aminoácido se caracteriza por la presencia de un grupo carboxílico (-COOH), un grupo amino (-NH<sub>2</sub>), un hidrógeno y la cadena variable R denominada radical. El radical *R* se especifica para cada aminoácido, el cual determina la identidad y las propiedades de los diferentes aminoácidos <sup>[13]</sup>.

En la Figura 7 se presenta la estructura básica de un aminoácido.



**Figura 7.** Estructura básica de los aminoácidos.

Los aminoácidos están clasificados en esenciales y no-esenciales, esto depende del procedimiento mediante el cual nuestro cuerpo los obtiene. Los esenciales se obtienen mediante la dieta, ya que el organismo no puede producirlos. Los no-esenciales solo pueden ser sintetizados por el organismo a partir de otros aminoácidos y nutrientes <sup>[15]</sup>.

La Tabla 1 muestra un listado de los 20 aminoácidos.

**Tabla 1. Listado de aminoácidos.**

Esenciales		No-Esenciales	
Valina	Histidina	Alanina	Asparagina
Leucina	Fenilalanina	Prolina	Glutamina
Treonina	Isoleucina	Glicina	Tirosina
Lisina	Arganina	Serina	Cisteína
Triptófano	Metionina	Ácido Glutámico	Ácido Aspártico

Técnicamente hablando, se los denomina alfa-aminoácidos, debido a que el grupo amino se encuentra a un átomo de distancia del grupo carboxilo. Como dichos grupos funcionales poseen Hidrógenos en sus estructuras químicas, son grupos susceptibles a los cambios de pH.

Cualquier aminoácido puede comportarse como ácido y como base, por lo que se denominan sustancias anfóteras. Los aminoácidos a pH bajo (ácidos) se encuentran mayoritariamente en su forma catiónica, y a pH alto (bases) se encuentran en su forma aniónica. 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 ion dipolar o zwitterión.

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 <sup>[14]</sup>.

## **2.2 Antecedentes de aminoácidos como materiales ópticos no-lineales**

Se reportaron, en 1972 la síntesis de cristales del aminoácido D-Treonina y en 1973 la síntesis de cristales de Amonio de Tartrato, los cuales presentaron coeficientes de segundo armónico comparables al KDP, según S. Singh <sup>[16]</sup> y Toshiharu Mitsui <sup>[17]</sup> respectivamente.

Posteriormente, en el 2001 se reportó la síntesis de cristales de Glicina-Nitrato de Sodio (GNS), el cual presentó una eficiencia del doble de KDP, según M. Narayan Bhat <sup>[18]</sup>.

En el 2002 se reportó la síntesis de cristales del aminoácido L-Treonina, el cual presentó una eficiencia comparable al KDP, según J.J. Rodrigues Jr. <sup>[19]</sup>.

En el 2007 se reportó la síntesis de cristales de Hidroclórico de L-Cistina, el cual presentó una eficiencia de 1.2 veces al KDP, según K. Selvaraju <sup>[20]</sup>.

En el 2008 se reportó la síntesis de cristales Hidrocloruro de L-Valina, el cual presentó una eficiencia de 1.7 veces al KDP, según K. Kirubavathi <sup>[21]</sup>.

Recientemente, en el 2010 se reportó la síntesis de cristales de L-Treonina con sal picrate, el cual presentó una eficiencia de 43 veces al KDP, según S. Natarajan <sup>[22]</sup>.

En el 2011 se reportó la síntesis de cristales de Cloruro de Litio de L-Alanina, el cual presentó una eficiencia de 0.43 veces al KDP, según Redrothu Hanumantharao <sup>[23]</sup>.

### **2.3 Resumen de los antecedentes de cristales de L-Prolina y L-Valina**

A continuación se presenta un resumen de los trabajos reportados de la síntesis de cristales de L-Prolina con sales inorgánicas y la síntesis de cristales de L-Valina. Los cuales sirvieron como base y comparación para esta tesis y la síntesis de cristales de L-Prolina-NaCl.

#### **2.3.1 L-Prolina con Cloruro de Potasio**

Se reportó la síntesis de cristales de L-Prolina con Cloruro de Potasio (L-P/KCl), sintetizados por Keren Gutiérrez <sup>[1]</sup>, a los cuales se les caracterizó mediante espectropía de absorción UV-vis-NIR, análisis térmico y generación de segundo armónico.

Los cristales se crecieron mediante la técnica de saturación por evaporización lenta, se utilizó agua didestilada como solvente, y se agregaron dos gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para evitar el crecimiento de hongos.

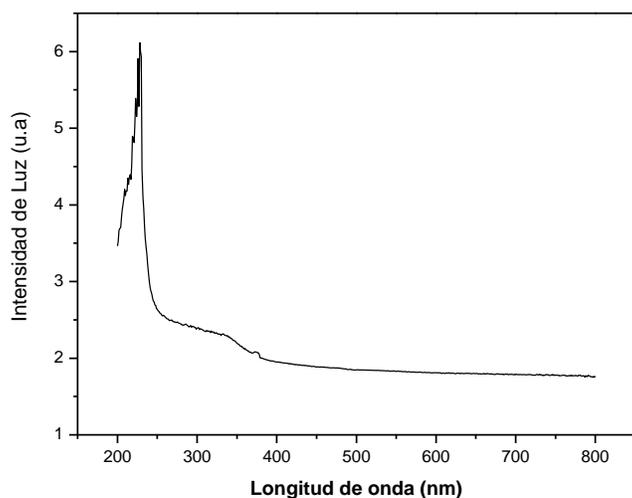
La espectropía de absorción UV-vis-NIR no presentó absorciones significativas en 532nm, donde ocurre la generación de segundo armónico, por lo que no ocurrirá alguna interferencia con ella.

El análisis térmico muestra el máximo de estabilidad termina en 200°C, en la curva termo-diferencial los picos endotérmicos alrededor de 213°C y 233°C indican el retiro gradual de agua y los picos exotérmicos en 221°C muestran el grado bueno de cristalinidad y

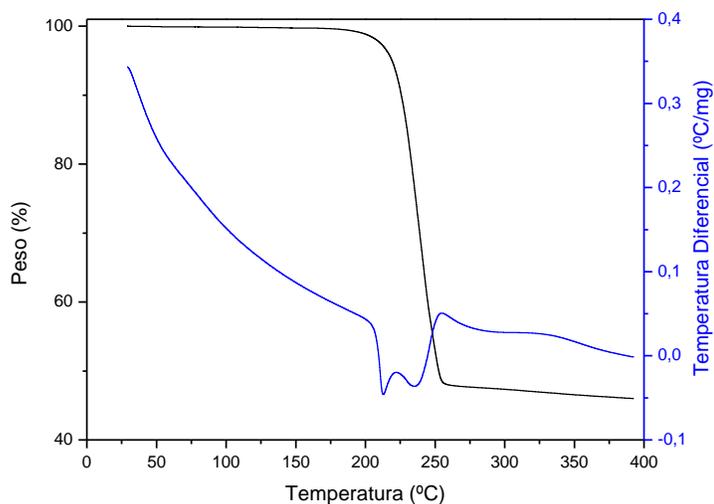
pureza, en la curva termo-gravimétrica muestra que entre 200-260°C se tiene una pérdida de peso de aproximadamente 52%.

La generación de segundo armónico presentó una mayor eficiencia al KDP.

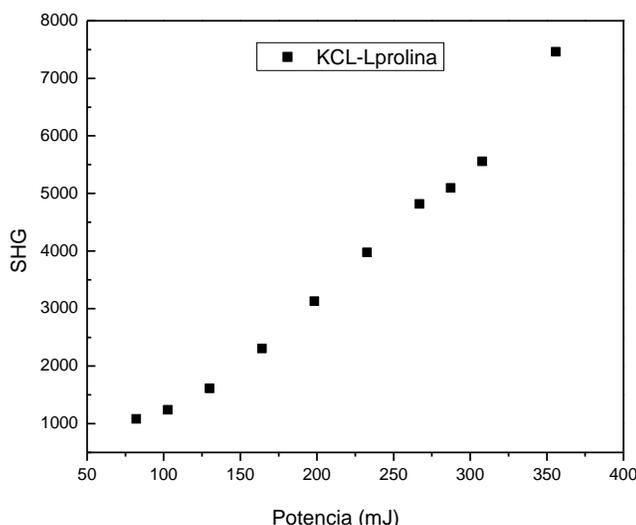
La Figura 8 muestra el espectro de absorción del cristal de L-P/KCl. La Figura 9 muestra las curvas del análisis DTA/ GTA del cristal de L-P/KCl. La Figura 10 muestra la eficiencia de SHG del cristal de L-P/KCl.



**Figura 8.** Espectro de absorción de L-P/KCl.



**Figura 9.** Análisis DTA y GTA de L-P/KCl.



**Figura 10.** Eficiencia de SHG de L-P/KCl.

### 2.3.2 L-Prolina con Monocloruro de Cadmio

Se reportó la síntesis de cristales de L-Prolina con Monocloruro de Cadmio (L-P/CCM), sintetizados por A. Kandasamy <sup>[2]</sup>, a los cuales se les caracterizó mediante difracción de rayos-x, espectroscopia FTIR, espectropía UV-vis-NIR y generación de segundo armónico.

Los cristales se crecieron mediante la técnica de evaporización del solvente y el método de enfriamiento lento, primero se disolvió el cloruro de cadmio en agua desionizada y se le agregó L-Prolina a la solución, se mantuvo la solución a una temperatura constante de 45°C por dos días y se fue reduciendo la temperatura en 0.1-0.2°C por día en un período de un mes.

La difracción de rayos-x mostró los parámetros de red en  $a = 9.952\text{Å}$ ,  $b = 13.484\text{Å}$  y  $c = 7.255\text{Å}$ , el cristal pertenece a un sistema ortorrómbico con el grupo espacial  $P2_12_12_1$ .

El espectro FTIR mostró en  $3480\text{cm}^{-1}$  picos correspondientes a la vibraciones de alargamiento de la molécula de agua, los picos en  $1368\text{-}1588\text{cm}^{-1}$  y  $2736\text{-}3138\text{cm}^{-1}$  son característicos de cationes de Prolina, la falta de bandas de picos en  $1700\text{cm}^{-1}$  indica la existencia de iones  $\text{COO}^-$  zwitterionizados y el resto de los picos se asocian a otras vibraciones.

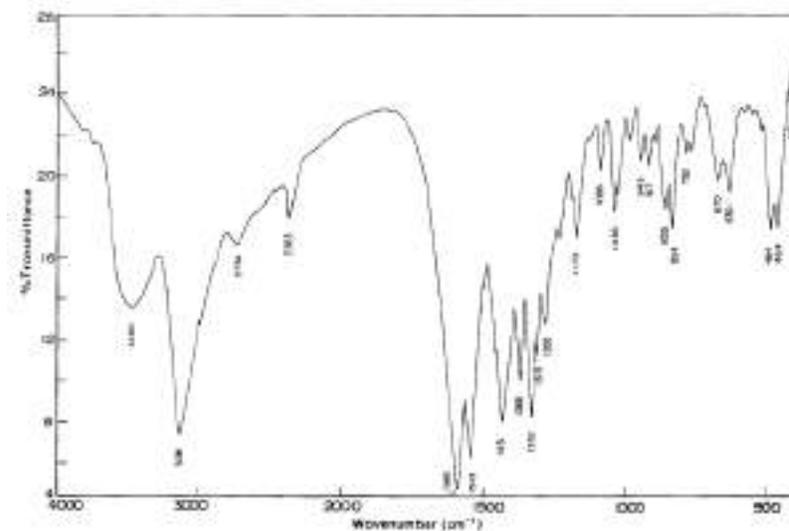
El espectro UV-Vis-NIR mostró que es ópticamente transparente en la región visible, con una transmisión de 80%. También es evidente que tiene un corte en la región UV en 230nm.

La generación de segundo armónico presentó una eficiencia del doble al KDP.

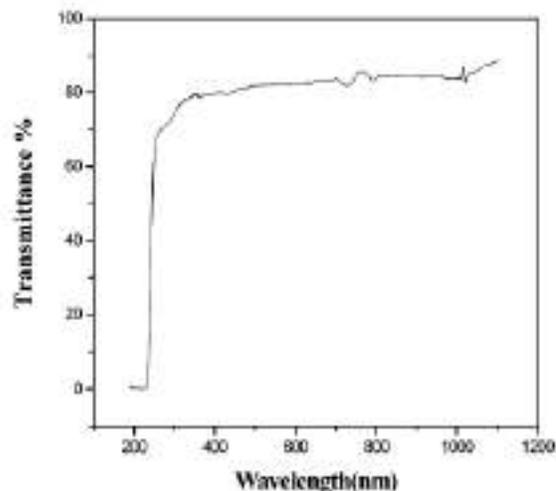
La Figura 11 muestra la morfología de un cristal de L-P/CCM. La Figura 12 muestra los resultados de la espectropía FTIR de L-P/CCM. La Figura 13 muestra el espectro de transmisión óptica del cristal de L-P/CCM.



**Figura 11.** Cristales de L-PCCM sintetizados por A. Kandasamy.



**Figura 12.** Espectro FTIR de L-P/CCM.



**Figura 13.** Espectro de transmisión de L-P/CCM.

### 2.3.3 L-Prolina con Monocloruro de Litio

Se reportó la síntesis de cristales de L-Prolina con Monocloruro de Litio (L-P/LCM), sintetizados por T. Uma Devi <sup>[3]</sup>, a los cuales se les caracterizó mediante difracción de rayos-x, espectroscopia FTIR, espectropía UV-vis-NIR, análisis térmico y generación de segundo armónico.

Los cristales se crecieron mediante la técnica de evaporización del solvente y el método de enfriamiento lento, primero se disolvió el Cloruro de Litio en agua didestilada y se le agregó L-Prolina a la solución, se dejó la solución evaporarse a temperatura ambiente. Se tomó 200ml de la solución y se colocó en un horno, con una rampa de 35 a 33.5°C con un cambio de 0.1°C por día.

La difracción de rayos-x mostró los parámetros de red en  $a=7.679\text{\AA}$ ,  $b=5.074\text{\AA}$ ,  $c=10.336\text{\AA}$  y  $\beta=105.86^\circ$ , el cristal pertenece al grupo espacial  $P2_1$ .

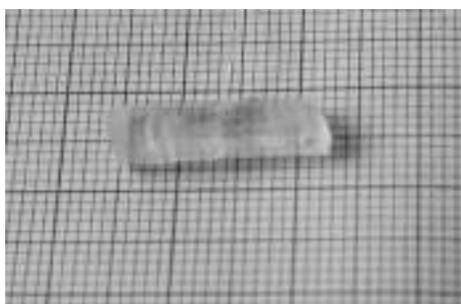
El espectro FTIR mostró en  $3401\text{cm}^{-1}$  pico correspondiente a las vibraciones de alargamiento de la molécula de agua, la falta de bandas de picos en  $1700\text{cm}^{-1}$  indica la existencia de iones  $\text{COO}^-$  zwitterionizados y el resto de los picos se asocian a otras vibraciones.

El espectro UV-Vis-NIR mostró que no tuvo una absorción apreciable en el rango de 300-1100nm y tuvo un porcentaje de trasmisión de 60%. El corte menor de longitud de onda ocurre en 350nm.

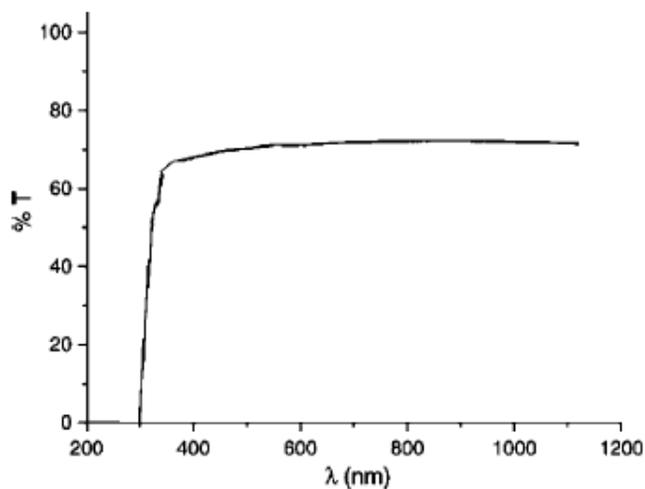
El análisis térmico muestra una pérdida de peso entre 112 y 136°C de 13%, en la curva termo-diferencial el pico en 126°C es asociado a la pérdida de agua y el pico en 253°C es asociado al punto de fusión del cristal. Tenemos otra pérdida de peso entre 208- 298°C de 20%, el cual es asociado a la volatilización de las sustancias.

La generación de segundo armónico presentó una eficiencia de 0.2 veces al KDP.

La Figura 14 muestra la morfología de un cristal de L-P/LCM. La Figura 15 muestra el espectro de transmisión óptica del cristal de L-P/LCM. La Figura 16 muestra las curvas del análisis DTA/ GTA del cristal de L-P/LCM.



**Figura 14.** Cristales de L-PCCM sintetizados por A. Kandasamy.



**Figura 15.** Espectro de transmisión de L-P/LCM.

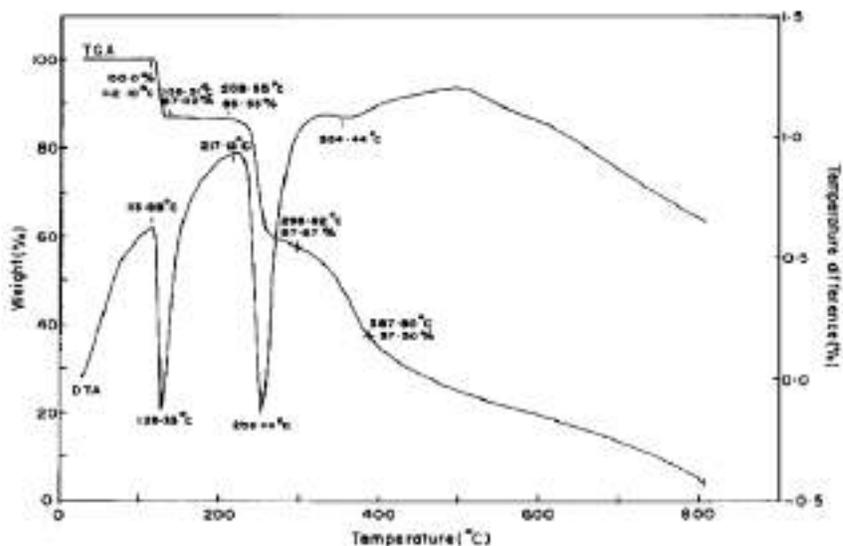


Figura 16. Análisis DTA y GTA de L-P/LCM.

### 2.3.4 L-Valina

Se reportó la síntesis de cristales del aminoácido L-Valina, sintetizados por S. Moitra<sup>[4]</sup>, a los cuales se caracterizó mediante espectropía-IR, difracción de rayos-x, análisis térmico, rango de transmisión óptica y generación de segundo armónico.

Los cristales se crecieron con la técnica de evaporización del solvente, a una temperatura constante de 28°C. Se utilizó una solución acuosa, agua didestilada, ya que se encontró que otros solventes no eran apropiados para el método utilizado. Solamente se obtuvieron buenos cristales cuando la solución acuosa tuvo valores de pH 3.01 y 2.06, los cuales tuvieron considerables diferencias morfológicas y de calidad.

La difracción de rayos-x mostro los parámetros de red en  $a=9.701\text{\AA}$ ,  $b=5.261\text{\AA}$ ,  $c=11.953\text{\AA}$  y  $\beta=90.66^\circ$ , el cristal pertenece al grupo espacial  $P2_1$ .

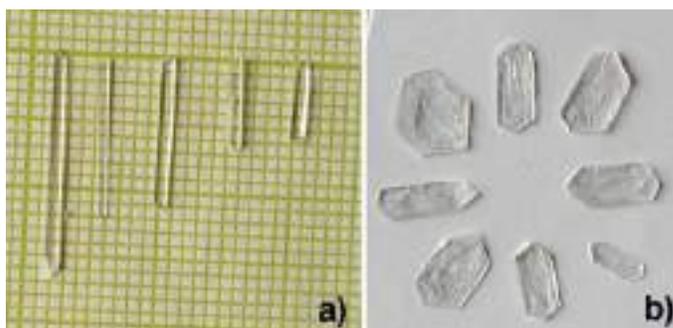
La espectropía-IR mostró en  $1600\text{cm}^{-1}$  picos comunes en todos los aminoácidos zwitterionizados y en  $3000\text{cm}^{-1}$  picos debido al estiramiento del grupo de carboxílicos ionizados.

El análisis térmico no mostró ninguna transición de fase. La curva termo-diferencial muestra que la descomposición inicial de los compuestos comienza en 190°C y el punto de fusión en 269.5°C. La curva termo-gravimétrica muestra un cambio de pendiente a los 295°C y el peso residual obtenido es de aproximadamente 3.95%.

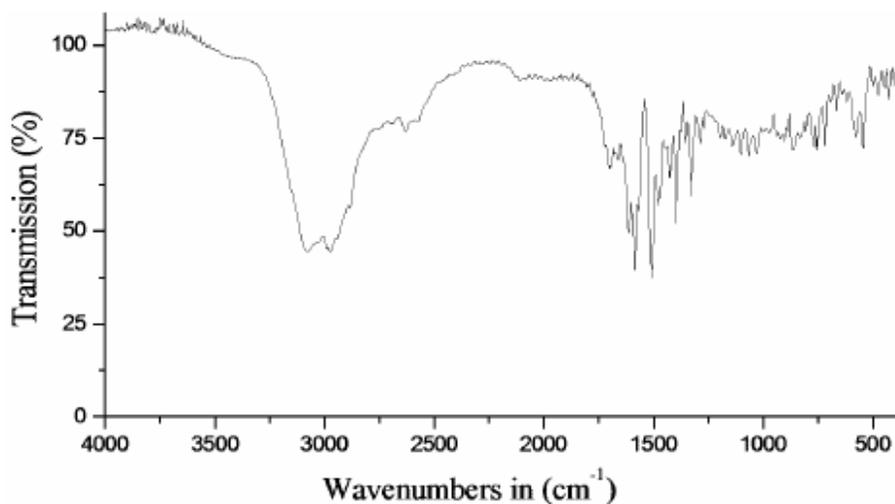
Ambos cristales son ópticamente transparentes en la región de UV-vis-NIR, con una transmisión de 80% para pH 2.06 y 75% para pH 3.01.

La generación de segundo armónico presentó una eficiencia de 0.82 veces al KDP.

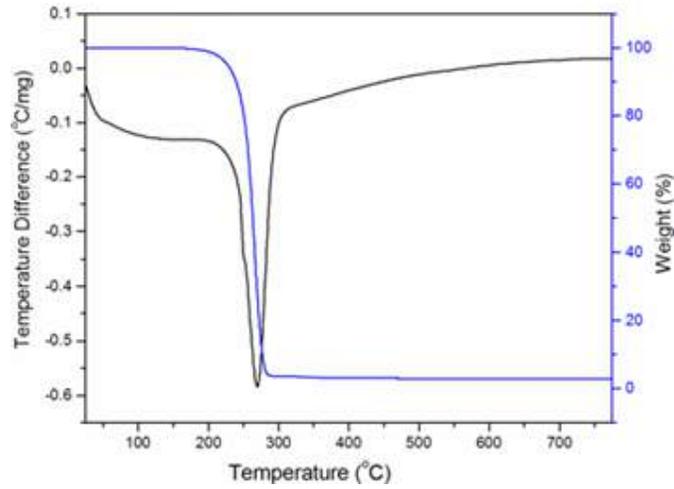
La Figura 17 muestra la morfología de los cristales sintetizados con vales de pH 2.06 y 3.01 respectivamente. La Figura 18 muestra los resultados de la espectropía-IR de L-Valina. La Figura 19 muestra las curvas del análisis DTA/ GTA del cristal de L-Valina. La Figura 20 muestra el espectro de transmisión óptica de los cristales de L-Valina.



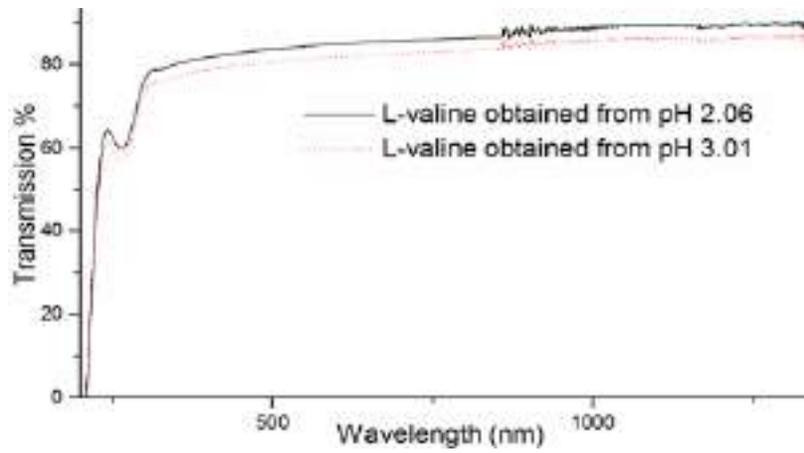
**Figura 17.** Cristales de L-Valina sintetizados por S. Moitra.



**Figura 18.** Espectro-IR de L-Valina.



**Figura 19.** Análisis DTA y GTA de L-Valina.



**Figura 20.** Espectro de transmisión óptica de L-Valina.

## Capítulo III

### Síntesis y Caracterización

#### 3.1 Síntesis de los cristales

Se preparó la síntesis para 3 cristales mediante la técnica de evaporización lenta de solvente, en este caso agua tridestilada. Donde se prepararon los reactivos de L-Prolina, L-Valina, Cloruro de Potasio y Cloruro de Sodio, todos de la marca Sigma-Aldrich.

Se prepararon las siguientes mezclas, teniendo una proporción molar 1:1 en 60ml.

1. 6.908g de L-Prolina y 3.504g de NaCl
2. 6.908g de L-Prolina y 4.473g de KCl
3. 7.029g de L-Valina

Al agregarles el solvente a las mezclas se sometieron a una agitación constante, hasta que las mezclas se disolvieron completamente, es decir, se obtuvieron soluciones homogéneas. Se dejaron las muestras bajo una lámpara a una temperatura constante, para ayudar a la evaporización, durante un periodo de 3 a 4 semanas.

Las Figuras 21-25 muestran imágenes de los cristales crecidos, los tamaños de los cristales están determinados por la rapidez de evaporización y el nivel de saturación de la solución. Las imágenes fueron obtenidas mediante el uso de una cámara digital comercial, marca Sony.



**Figura 21.** Cristales obtenidos de L-Prolina-NaCl.



**Figura 22.** Cristales obtenidos de L-Prolina-NaCl.



**Figura 23.** Cristales obtenidos de L-Prolina-NaCl.

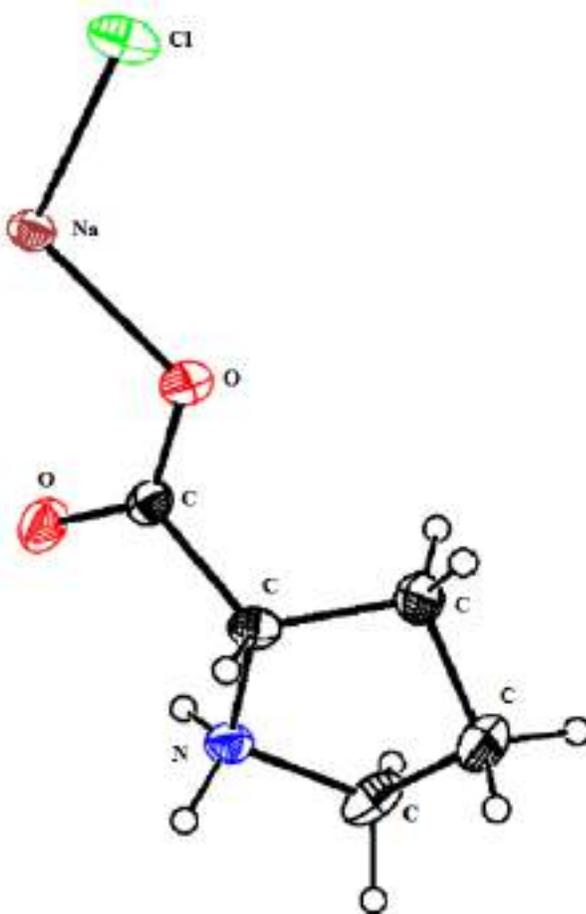


**Figura 24.** Cristales obtenidos de L-Prolina-NaCl.



**Figura 25.** Cristales obtenidos de L-Prolina-NaCl.

La Figura 26 muestra la estructura molecular del nuevo compuesto L-Prolina-NaCl.



**Figura 26.** Estructura molecular de L-Prolina-NaCl.

## **3.2 Métodos de caracterización**

Para este trabajo se realizaron las siguientes caracterizaciones:

1. Microscopía electrónica de barrido: para determinar los hábitos de la estructura cristalina.
2. Análisis Termo-Gravimétrico y Termo-Diferencial: para conocer el rango de estabilidad térmica y los cambios de fase.
3. Microscopía Raman: para conocer los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia.
4. Generación de segundo armónico: para calcular la eficiencia de SHG y el umbral de daño óptico.

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

### **3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía nos permite hacer visible objetos fuera del rango de resolución del ojo humano para su estudio. El elemento principal de la microscopía es el microscopio, de los cuales tenemos los electrónicos y los ópticos, uno de los microscopios electrónicos es el de barrido. La SEM nos permite la observación y caracterización superficial de la muestra, con lo que se puede estudiar los aspectos morfológicos microscópicos.

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones, lo cual aumenta la resolución y permite enfocar una gran parte de la muestra. Se aceleran los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar su movimiento ondulatorio, se varía el voltaje utilizado según la naturaleza de la muestra, para muestras orgánicas voltajes pequeños y para muestras metálicas voltajes altos. Los electrones acelerados son enfocados por las lentes, de manera que incida un haz de electrones lo más pequeño posible en la muestra. Se utilizan bobinas deflectoras para barrer el fino haz sobre la muestra.

La preparación de las muestras es relativamente fácil, solo se necesita que esta sea conductora, por lo que en muestras orgánicas se recubren por una capa de carbón o una capa delgada de un metal.

La muestra de L-Prolina/NaCl se analizó en un equipo Sem Fib Nova NanoLab dual Beam de 2nm de resolución. Se recubrió con una capa delgada de oro para el análisis.

### 3.2.2 Análisis TGA y DTA

El análisis Termo-Gravimétrico (TGA) es una técnica para determinar la estabilidad térmica de una muestra, mide la variación de masa 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 implican un cambio de la masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción y la evaporización. El análisis se lleva a cabo con un alto grado de precisión, se puede cambiar la temperatura de manera controlada. Las mediciones se realizan en una atmósfera controlada, como puede ser aire, nitrógeno o cualquier otro gas inerte.

El análisis Termo-Diferencial (DTA) mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia, en función del tiempo o de la temperatura alcanzada en cada momento, estas medidas pueden realizarse bajo atmósferas controladas. Los picos en la curva DTA son el resultado de cambios tanto físicos como químicos, inducidos por los cambios de temperatura en la muestra. Los procesos físicos que involucran a las curvas endotérmicas están asociados a la fusión, vaporización, sublimación y absorción de calor; mientras que las curvas exotérmicas están asociadas a la absorción y a la cristalización del material. Una de las principales aplicaciones es la obtención y el estudio de diagramas de fase y transiciones de fase.

La muestra de L-Prolina/NaCl se analizó en un equipo marca TA Instruments modelo STD 2960, en el modo simultáneo TGA-DTA. Se elevó la temperatura con una rampa de 10°C/min en un intervalo de 30 a 400°C, en una atmósfera de 50cm<sup>3</sup> de aire. Se utilizó una muestra de 8.01mg, que fue molida antes de la medición y se colocó en un crisol que contenía óxido de aluminio como base, para evitar que la muestra se adhiriera al crisol. La Figura 27 se muestra el equipo utilizado.



**Figura 27.** TA Instruments modelo STD 2960.

### **3.2.3 Microscopía Raman**

La Microscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz monocromática, que procede de un laser en el rango IR-Vis-UV cercano, el efecto Raman se produce cuando la luz laser incide sobre la muestra e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de la muestra.

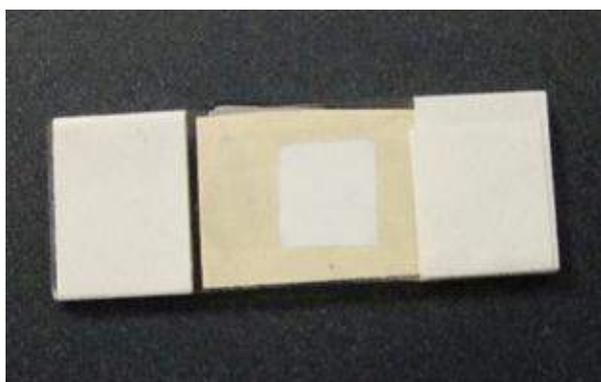
La información vibracional que se obtiene es específica de los enlaces químicos y la simetría molecular de la muestra, por lo que nos proporciona una huella digital, así la muestra puede ser identificada.

Para el análisis, se utilizó un micro-raman de alta resolución ( $5 \text{ cm}^{-1}$ ) marca Horiba-Jobin-Yvon, modelo LabRam X41TF.

### **3.2.4 Generación de segundo armónico (SHG)**

Para el análisis de SHG se utilizó la técnica de Kurtz-Perry. Se molieron las muestras en un mortero, provocando la absorción de humedad, por lo que se introdujeron las muestras molidas en un horno a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  hasta que se redujera la humedad.

Posteriormente se colocaron las muestras entre dos portaobjetos de vidrio, los cuales se sellaron para evitar la absorción de humedad. La Figura 28 muestra la preparación de las muestras para el análisis SHG.



**Figura 28.** Preparación de muestras para análisis SHG.

La señal de SHG se generó exponiendo las muestras a un haz de 1064nm con una duración de 10ns y una frecuencia de 10Hz, provenientes de un láser pulsado de Nd:Yag marca Quanta Ray INDI series. La señal de SHG fue procesada por un detector ICCD modelo SpectrumTwo marca JobinYvon. La Figura 29 muestra el arreglo experimental utilizado para el análisis SHG.



**Figura 29.** Arreglo experimental para el análisis SHG.

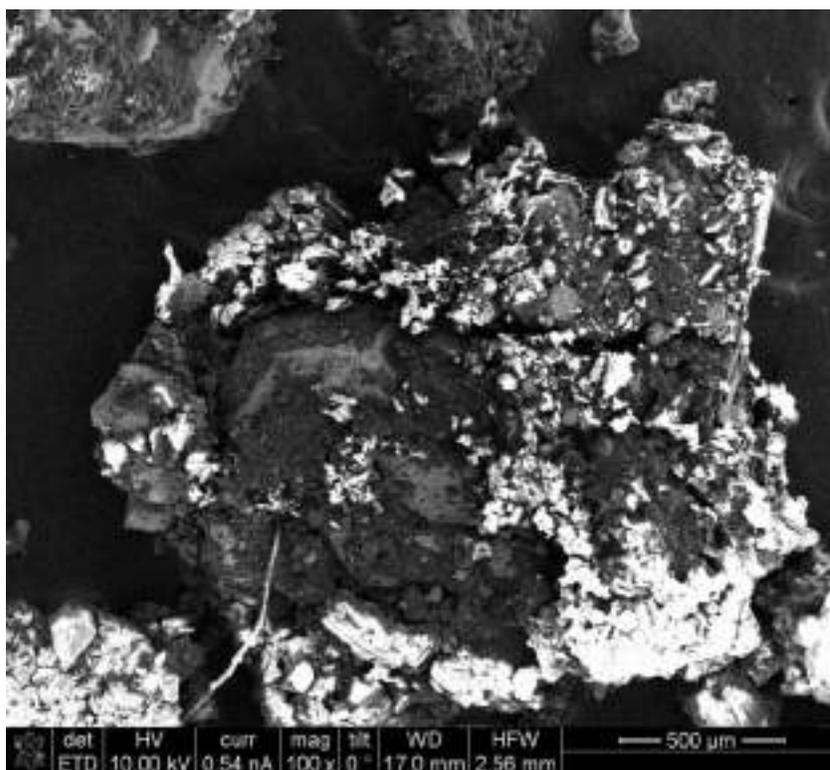
## Capítulo IV

### Resultados y discusión

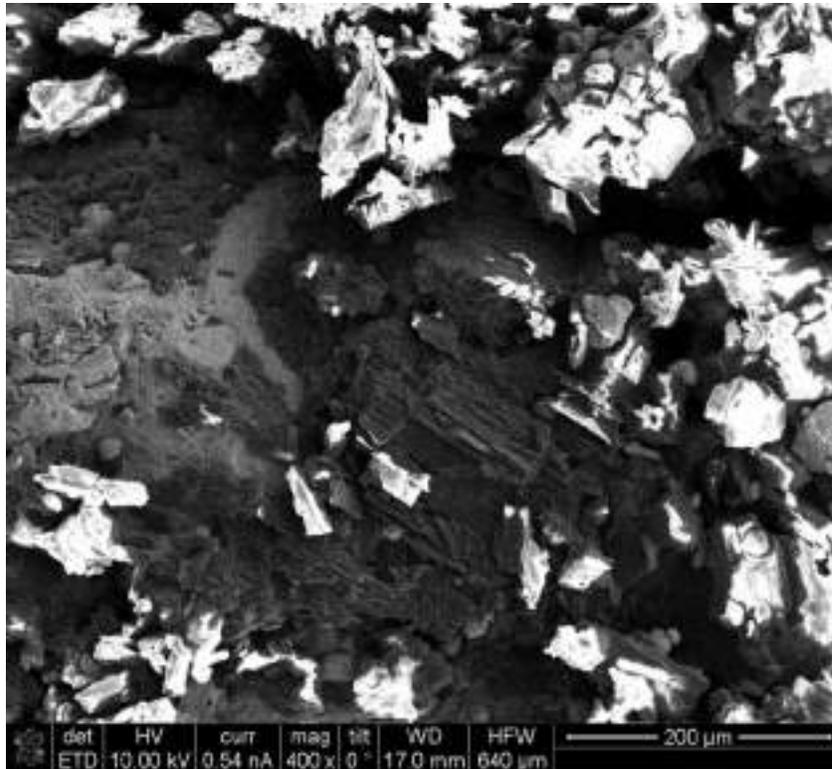
#### 4.1 Microscopía electrónica de barrido

Para visualizar los hábitos cristalinos de la estructura cristalina del nuevo compuesto L-Prolina-NaCl se obtuvieron imágenes por medio de microscopía electrónica de barrido. A partir de las cuales, se observa una serie de formas geométricas de pliegues alargados, es de notar la ausencia de hábitos cristalinos correspondientes al Cloruro de Sodio.

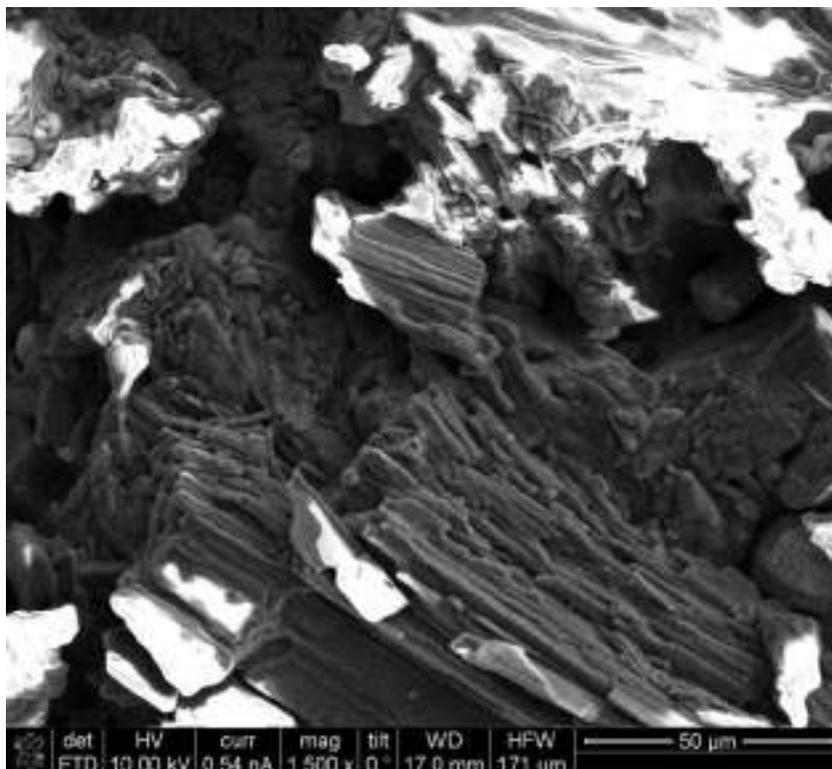
Las Figuras 30-34 muestran una serie de imágenes, que van a escala de 500 $\mu$ m a 10 $\mu$ m.



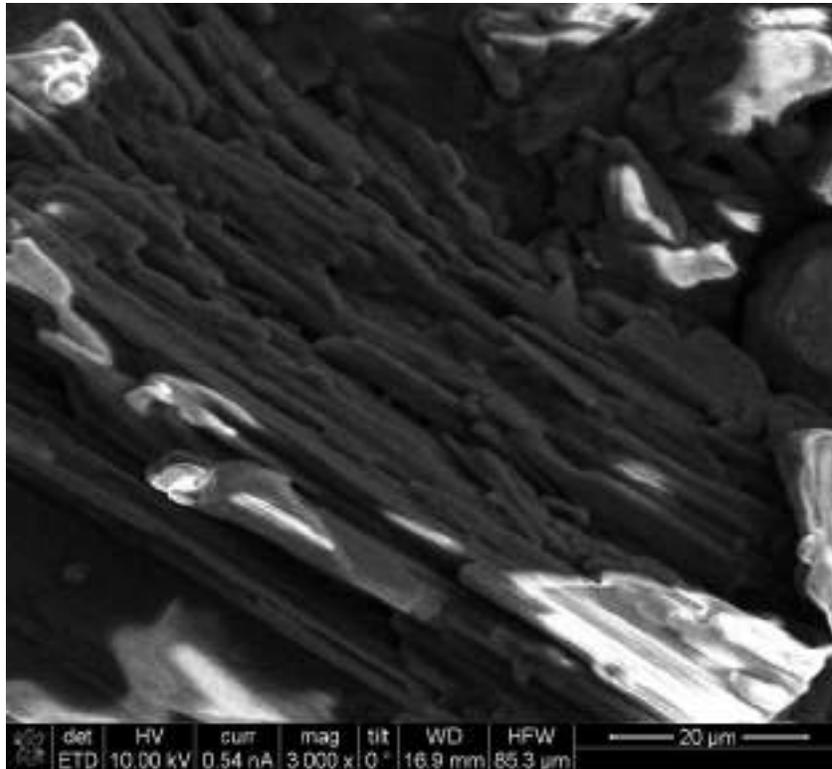
**Figura 30.** Imagen SEM a 500 $\mu$ m de L-Prolina-NaCl.



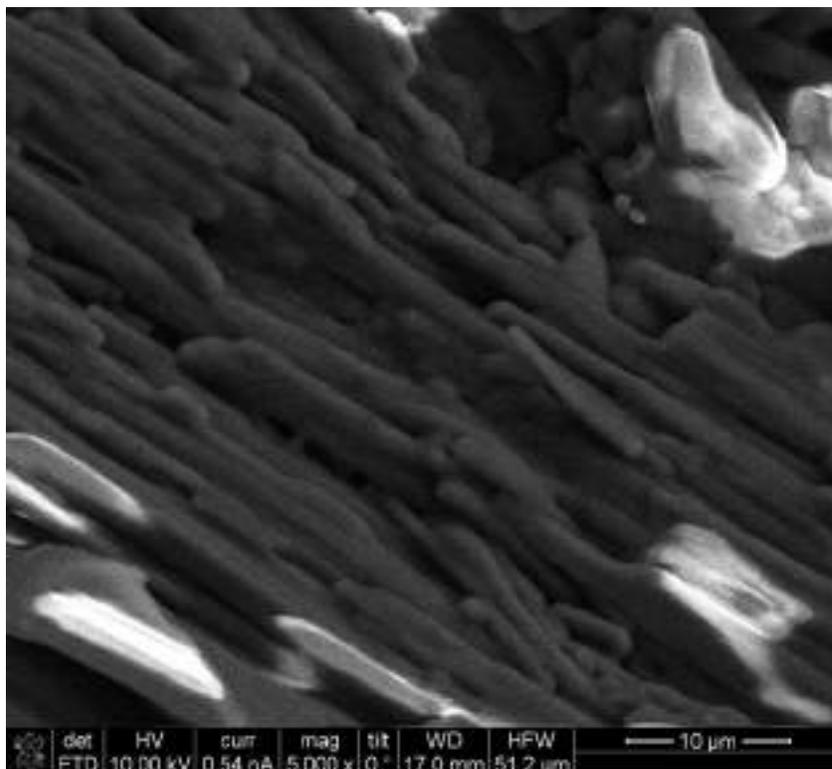
**Figura 31.** Imagen SEM a 200μm de L-Prolina-NaCl.



**Figura 32.** Imagen SEM a 50μm de L-Prolina-NaCl.



**Figura 33.** Imagen SEM a 20μm de L-Prolina-NaCl.



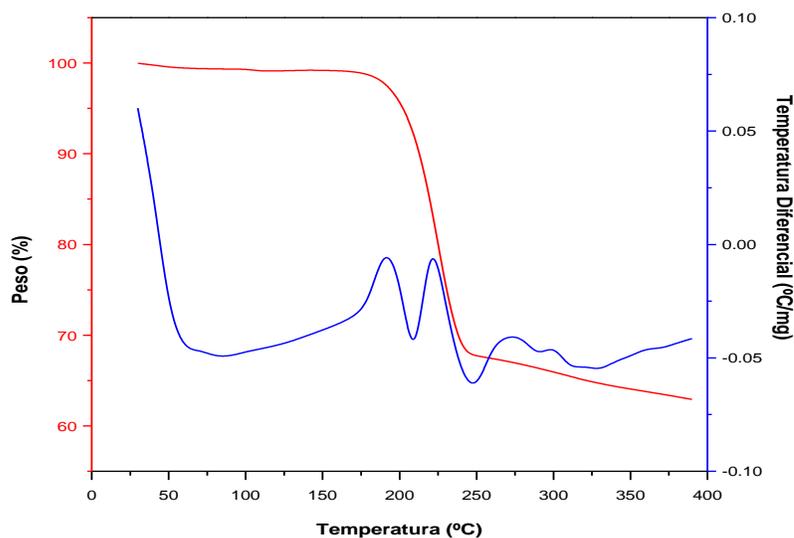
**Figura 34.** Imagen SEM a 10μm de L-Prolina-NaCl.

## 4.2 Análisis termo-gravimétrico (TGA) y termo-diferencial (DTA)

En la Figura 35 se muestran las curvas de TGA/DTA obtenidas para la muestra L-Prolina-NaCl, en esta gráfica es posible observar que la muestra presenta el máximo de estabilidad térmica en 180°C.

La curva TGA muestra que entre 180-250°C la pérdida de peso es aproximadamente 67.73%. Esta pérdida de peso se puede asociar a humedad contenida dentro del cristal debido a una absorción de humedad al momento de demolición de la muestra para fines de caracterización. También se puede asociar a la pérdida de L-Prolina, ya que su punto de fusión es alrededor de 228-233°C.

Los picos endotérmicos en la curva DTA alrededor de 190°C y 220°C con los hombros asociados, indica el retiro gradual de agua durante esta gama de temperaturas.



**Figura 35.** Análisis TGA/DTA de L-Prolina-NaCl.

Por otra parte, la composición L-Prolina-NaCl presenta dos reacciones endotérmicas, esto puede ser efecto de:

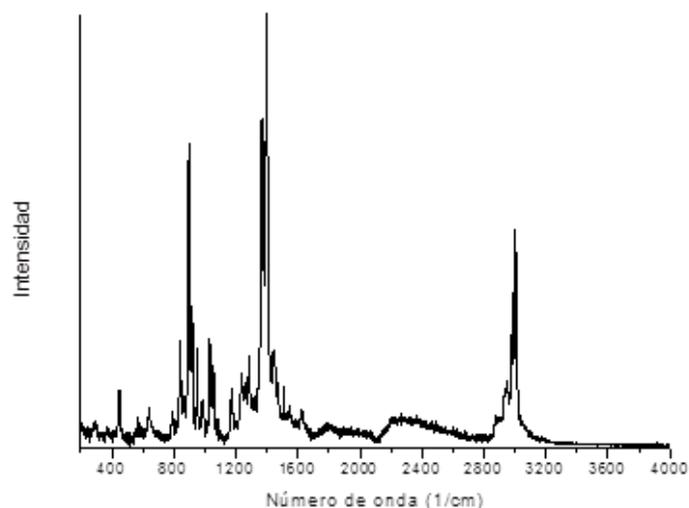
1. Debido a la descomposición del material, una parte de este se transforma en una nueva estructura hasta llegar a un punto de equilibrio con respecto a la temperatura, pero la temperatura sigue aumentando, y la estructura finalmente se descompone.

2. Al realizar la síntesis, los precursores no logran mezclarse completamente para formar el nuevo compuesto, por lo que existen varias estructuras en el material.

### 4.3 Microscopía Raman

La Figura 36 muestra el análisis mediante microscopía Raman sobre la muestra de L-Prolina-NaCl en la región  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro se presentan picos correspondientes a:

- Las vibraciones de la asimetría de estiramiento del grupo  $\text{CH}_2$  aparecen con frecuencia en  $3003\text{cm}^{-1}$  y  $2982\text{cm}^{-1}$ . Mientras que las vibraciones de la simetría de estiramiento del grupo  $\text{CH}_2$  aparecen con frecuencia en  $2950\text{cm}^{-1}$ ,  $2935\text{cm}^{-1}$  y  $2900\text{cm}^{-1}$ .
- La falta de bandas de picos en  $1700\text{cm}^{-1}$  indica la existencia de iones  $\text{COO}^-$  zwitterionizados.
- Las vibraciones por flexiones dentro del plano de NH tiene frecuencia en  $1546\text{cm}^{-1}$ , de  $\text{CH}_2$  tiene frecuencia en  $1470\text{cm}^{-1}$  y  $1448\text{cm}^{-1}$ , de OH tiene frecuencia en  $1368\text{cm}^{-1}$  y de CH tiene frecuencia en  $1286\text{cm}^{-1}$ .
- Las vibraciones de resonancia de estiramiento son comunes en la región  $1100\text{cm}^{-1}$  a  $800\text{cm}^{-1}$ .
- Las vibraciones por el balanceo de  $\text{CH}_2$  tienen frecuencia en  $840\text{cm}^{-1}$  y  $790\text{cm}^{-1}$ , de  $\text{COO}^-$  tiene frecuencia en  $448\text{cm}^{-1}$ .
- Las vibraciones de resonancia de flexión dentro del plano son comunes tienen frecuencia en  $642\text{cm}^{-1}$ ,  $572\text{cm}^{-1}$  y  $291\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 36.** Análisis microscopia Raman de L-Prolina-NaCl.

La longitud de onda que se observó y la propuesta de asignación del espectro se muestran en la Tabla 2, tomando como referencia los datos reportados para la L-Prolina <sup>[25]</sup>.

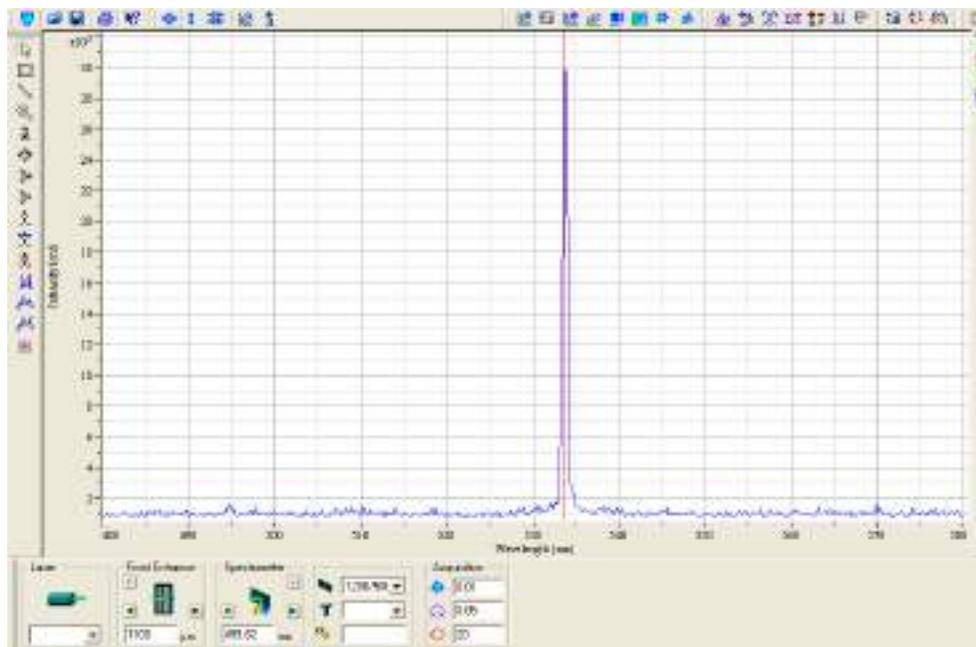
**Tabla 2.** Listado de asignación de picos de Microscopia Raman.

<b>IR/cm<sup>-1</sup></b>	<b>Asignación</b>
3003	CH <sub>2</sub> Estiramiento asimétrico
2982	CH <sub>2</sub> Estiramiento asimétrico
2950	CH <sub>2</sub> Estiramiento simétrico
2935	CH <sub>2</sub> Estiramiento simétrico
2900	CH <sub>2</sub> Estiramiento simétrico
1695	C=O Estiramiento
1546	NH Flexión dentro del plano
1470	CH <sub>2</sub> Flexión dentro del plano
1448	CH <sub>2</sub> Flexión dentro del plano
1399	COO Estiramiento simétrico
1368	OH Flexión dentro del plano
1318	CH <sub>2</sub> Torsión
1286	CH Flexión dentro del plano
1238	C-O Estiramiento
1174	CH <sub>2</sub> Torsión
1083	Resonancia de estiramiento
1056	Resonancia de estiramiento
1033	Resonancia de estiramiento

951	OH Flexión fuera del plano
918	Resonancia de estiramiento
896	Resonancia de estiramiento
840	CH <sub>2</sub> Balanceo
790	CH <sub>2</sub> Balanceo
642	Resonancia de flexión dentro del plano
572	Resonancia de flexión dentro del plano
448	COO <sup>-</sup> Balanceo
372	OH Torsión
291	Resonancia de flexión fuera del plano

#### 4.4 Generación de segundo armónico

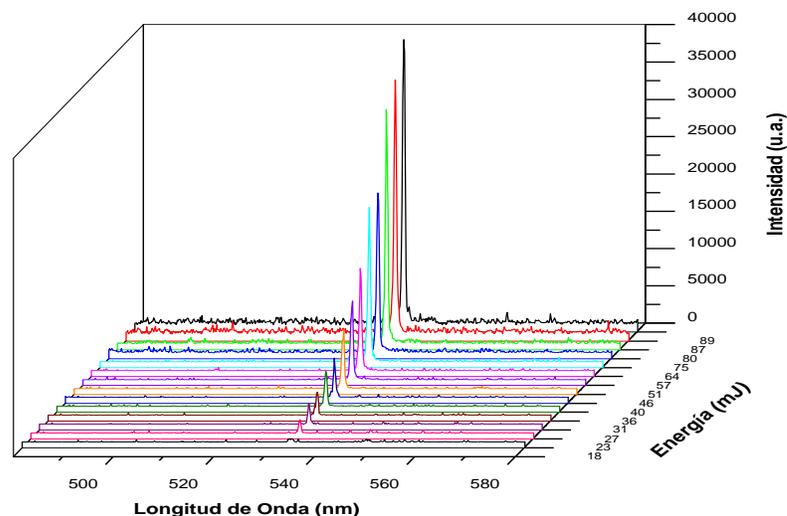
La Figura 37 se muestra el espectro de emisión de segundo armónico obtenido para el cristal de L-Prolina-NaCl al exponer la muestra a radiación de 1064nm, donde se puede evidenciar el resultado del fenómeno de doblado de frecuencia, al observar que la emisión se encuentra en 532nm.



**Figura 37.** Interfaz de la obtención del espectro de SHG L-Prolina-NaCl.

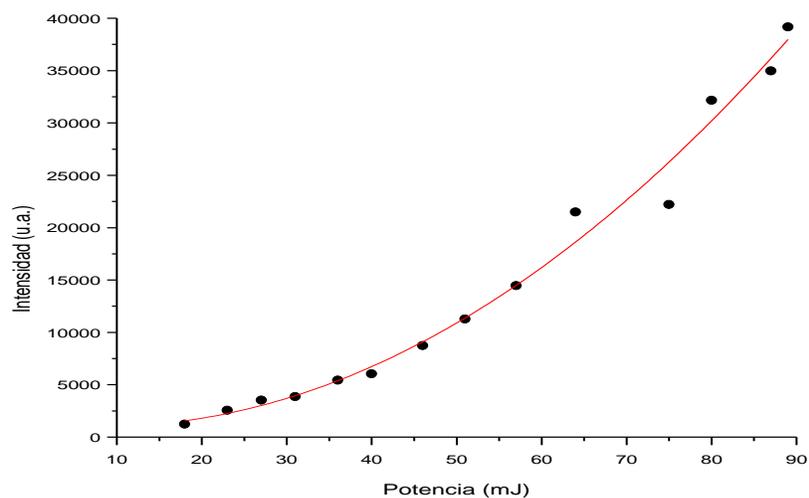
Por otra parte se realizaron los experimentos de generación de segundo armónico modificando la energía del pulso, en términos de encontrar los umbrales de energía mínima para obtener señal de segundo armónico y la energía de daño, variando desde 18mJ a 89mJ.

La Figura 38 muestra los resultados para las diferentes potencias, se puede observar que para mayores potencias la intensidad de segundo armónico aumenta.



**Figura 38.** SHG de L-Prolina-NaCl.

La Figura 39 presenta el ajuste del comportamiento cuadrático de la señal de segundo armónico para L-Prolina-NaCl.



**Figura 39.** Ajuste del comportamiento de la señal SHG de L-Prolina-NaCl.

También se realizó la caracterización de segundo armónico para los cristales sintetizados de L-Prolina-KCl y L-Valina, para compararlos con la L-Prolina-NaCl. Las Figuras 40 y 41 muestran el espectro de los resultados para las diferentes potencias para los cristales de L-Prolina-KCl y L-Valina.

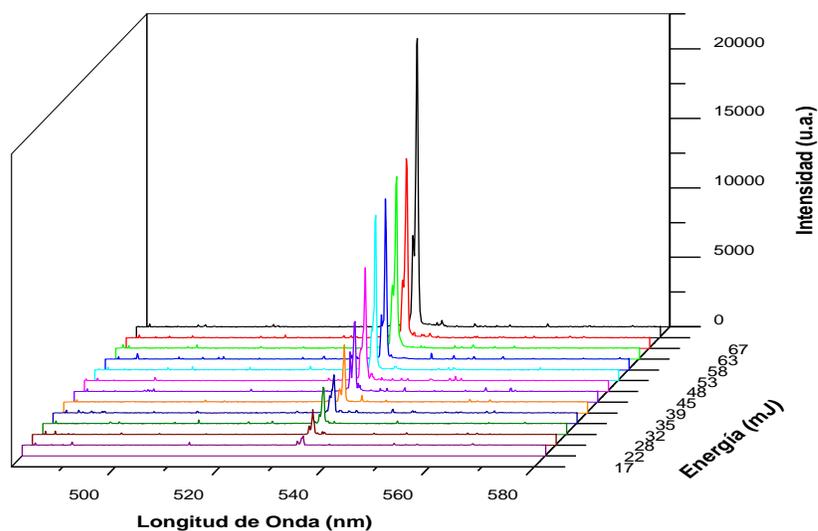


Figura 40. SHG de L-Prolina-KCl.

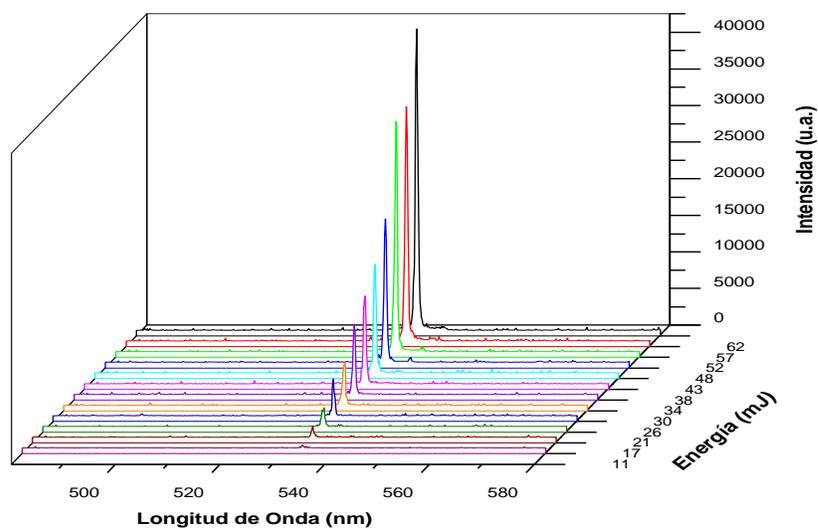
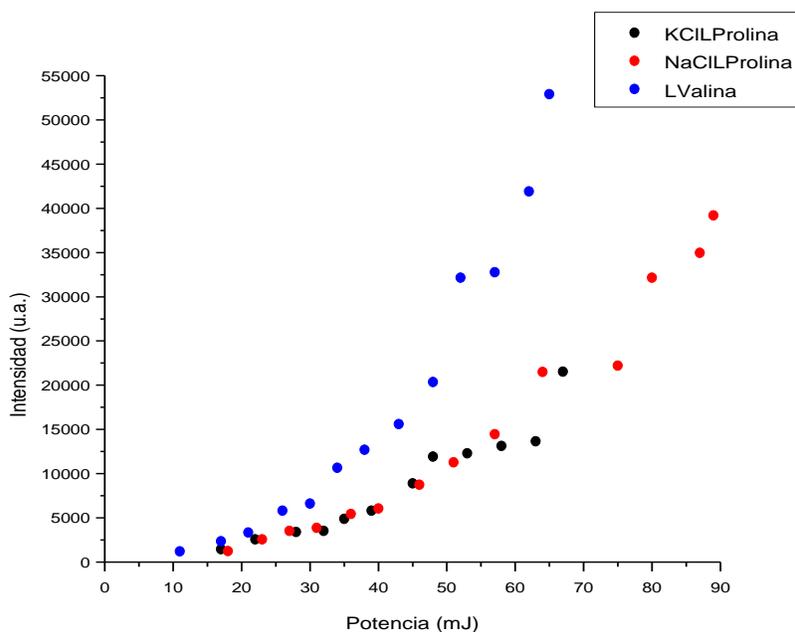


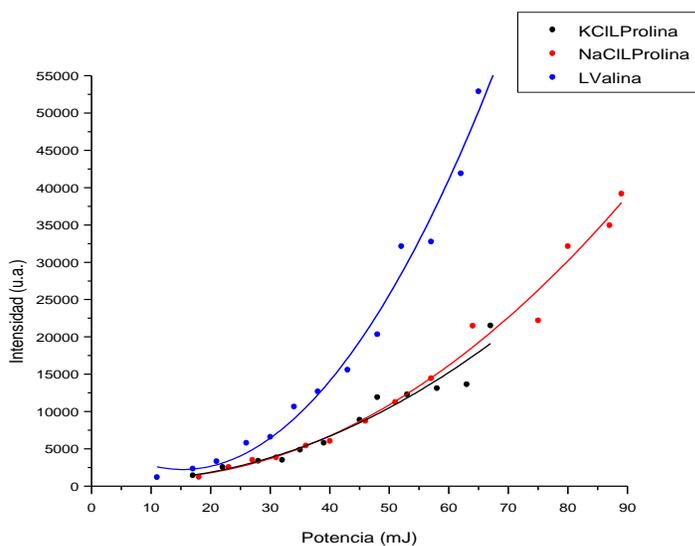
Figura 41. SHG de L-Valina.

Al comparar la intensidad de SHG variando la potencia de los tres cristales sintetizados, podemos ver que la L-Valina presentó una mayor eficiencia, pero un umbral de daño óptico bajo. La L-Prolina-NaCl y L-Prolina-KCl presentaron un comportamiento de la intensidad de SHG muy similar, pero la L-Prolina-NaCl presentó un umbral de daño óptico muy superior comparado con los otros.

La Figura 42 muestra la comparación de la intensidad de segundo armónico. En la Figura 43 se presenta la comparación del ajuste cuadrático para los tres sistemas.



**Figura 42.** Comparación de SHG de los cristales sintetizados.



**Figura 43.** Ajuste cuadrático de SHG de los cristales sintetizados.

Las Tablas 3, 4 y 5 muestran los valores numéricos de los ajustes cuadráticos de la eficiencia de segundo armónico.

**Tabla 3.** Ajuste cuadrático para L-Prolina-NaCl.

<b>L-Prolina-NaCl</b>			
Ajuste	$Ax^2+Bx+C$		
	Valor	Error estándar	
A	5.6738	1.0402	
B	-94.1635	114.9790	
C	1421.2550	2750.8753	

**Tabla 4.** Ajuste cuadrático para L-Prolina-KCl.

<b>L-Prolina-KCl</b>			
Ajuste	$Ax^2+Bx+C$		
	Valor	Error estándar	
A	4.6441	2.1340	
B	-37.4184	183.3553	
C	764.8873	3591.1693	

**Tabla 5.** Ajuste cuadrático para L-Valina.

<b>L-Valina</b>			
Ajuste	$Ax^2+Bx+C$		
	Valor	Error estándar	
A	19.4480	2.1793	
B	-595.2088	179.6510	
C	6787.9766	3251.2600	

Al observar los ajustes cuadráticos cuantitativamente podemos ver que la L-Valina tuvo una mayor eficiencia al comparar los valores del término predominante con 19.44, en comparación con la L-Prolina-NaCl con 5.67.

## Conclusiones

En esta tesis se llevó a cabo la síntesis y caracterización de cristales semiorgánicos de L-Prolina con NaCl, cuyo objetivo era estudiar sus propiedades ópticas no-lineales de segundo orden.

Se sintetizaron los cristales mediante la técnica de evaporización lenta de solvente, utilizando agua tridestilada, durante un período de 3-4 semanas. Este método resultó ser eficiente para el crecimiento de los cristales, se obtuvieron cristales transparentes e incoloros.

Se llevó a cabo el estudio sistemático del tamaño y morfología de los cristales. El análisis térmico mostró que el cristal posee una estabilidad térmica por debajo de 180°C. La generación de segundo armónico en el cristal resultó tener un umbral de daño óptico mayor al resto de los cristales sintetizados y una eficiencia comparable a la L-Prolina-KCl, pero menor a la L-Valina.

Los resultados de las caracterizaciones muestran que el cristal de L-Prolina-NaCl es un buen candidato para aplicaciones ópticas no lineales, por sus propiedades ópticas y térmicas.

Es de suponer la existencia de otros materiales con una mayor eficiencia como materiales ópticos no-lineales, en específico para la generación de segundo armónico. Lo cual estimula a investigaciones posteriores en este campo, ya sea con otros aminoácidos o variando los iones metálicos.

## Referencias

- [1] Keren Gutiérrez, Tesis para obtener el grado de maestría, CIFUS, Universidad de Sonora, (2011)
- [2] A. Kandasamy, *Crystal Growth & Design*, vol. 7, No. 2, (2007)
- [3] T. Uma Devi, *Crystal Growth & Design*, vol. 9, No. 3, (2009)
- [4] S. Moitra, *Crystal Research and Technology*, vol. 45, No. 1, (2010)
- [5] Estudio de la Electroóptica y Acustoóptica, Departamento de Física Aplicada, Universidad de Córdoba
- [6] T. Verbiest y K. Clays, *Second-Order Nonlinear Optical Characterization Techniques: An Introduction*, Taylor & Francis Group, (2009)
- [7] S. G. Lipson, *Optical Physics*, Cambridge University Press., 3<sup>ra</sup> edición, (1995)
- [8] M. Born y E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press., 7<sup>ma</sup> edición, (1999)
- [9] E. Hecht, *Optics*, Pearson Education, 4<sup>ta</sup> edición, (2001)
- [10] Yuen-Ron Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley-Interscience, (2002)
- [11] Govind Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press., 4<sup>ta</sup> edición, (2006)
- [12] Robert Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press., 3<sup>ra</sup> edición, (2008)
- [13] David L. Nelson y Michael M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, Worth Publishers, 3<sup>ra</sup> edición, (2000)
- [14] H. J. Benson, *Microbiological Applications*, Mc-Graw Hill, 8<sup>va</sup> edición, (2002)
- [15] U. J. Meierhenrich, *Amino acids and the asymmetry of life*, Springer-Verlag, (2008)
- [16] S. Singh, *Optics Communications*, vol. 5, No. 2, (1972)
- [17] Toshiharu Mitsui, *Optics Communications*, vol. 9, No. 3, (1973)
- [18] M. Narayan Bhat, *Journal of Crystal Growth*, vol. 235, No. 1-4, (2002)
- [19] J.J. Rodrigues Jr., *Optical Materials*, vol. 22, No. 3, (2003)
- [20] K. Selvaraju, *Optics Communications*, vol. 269, No. 1, (2007)
- [21] K. Kirubavathi, *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 69, No. 4, (2008)
- [22] S. Natarajan, *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 77, No. 1, (2010)
- [23] Redrothu Hanumantharao, *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 86, (2011)
- [24] Y. Sheena Mary, *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 6, No. 1, (2009)
- [25] M. Lydia Caroline, *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, (2009)