



# Crecimiento y caracterización de cristales orgánicos para aplicaciones electroópticas y fotónicas

Alcalá Salas Martha Isabel, Ramos Ortiz G., Rodríguez Rivera M.

## *Growth and characterization of organic crystals for electro-optical and photonic applications*

Recibido: enero 12, 2010

Aceptado: febrero 22, 2010

Palabras clave: cristales orgánicos; aplicaciones fotónicas; caracterización óptica

### **Abstract:**

*Crystals of the compounds 8,10-Dimethyl-6-phenyl-5, 7-dioxa-11-aza-6-bora-benzoclononeno (BE-1), 2-chloro-8 ,10-dimethyl-6-phenyl-5 ,7-dioxa-11-aza-6-bora-benzocloneno (BE -2) and 3-Nitro-8 ,10-dimethyl-6-phenil-5 ,7-dioxa-11-aza-6-bora-benzoclonone (BE-3) were obtained from the slow evaporation of a chloroform solution. X-ray diffraction confirmed the molecular structure and the non-centrosymmetric packing of the crystals. Thermal analysis was carried out by the techniques thermogravimetric and differential thermal. Moreover, absorption spectroscopy UV-visible, infrared and photoluminescent*

*were applied to the linear optical characterization, whereas the second harmonic generation allowed the characterization of the nonlinear optical organic crystals.*

**Keywords:** organic crystals; photonic applications; optical characterization

**L**

A óptica no lineal (ONL) es el estudio de la interacción de la materia con una luz de alta intensidad, como la producida por un láser.

Cuando un material no lineal es atravesado por la radiación de un láser, se tiene como resultado un haz de radiación con fase, frecuencia y amplitud diferente al aplicado inicialmente al material [3]. Los materiales ópticos no lineales juegan un papel esencial dentro de la fotónica y optoelectrónica. Muchos logros significativos se han obtenido en el desarrollo de materiales ópticos no lineales, tanto orgánicos como inorgánicos [13]. A partir de la década de los 90's se ha puesto un énfasis mayor en los materiales orgánicos, debido a tres factores principales: el bajo costo en su preparación, la gran variedad de posibilidades de diseño molecular y sus propiedades ópticas no lineales de gran magnitud, además de su alta velocidad de respuesta

[8], [16], [19], [20]. Entre la gran variedad de materiales orgánicos ópticos no lineales que se han estudiado a la fecha, los materiales en forma cristalina [1], [12] han recibido especial atención en los años recientes, debido a sus aplicaciones en la tecnología de láseres, comunicaciones ópticas, almacenamiento óptico de datos y el procesamiento de señales ópticas [5], [7], [15], [20].

---

## Los materiales ópticos no lineales juegan un papel esencial dentro de la fotónica y optoelectrónica

---

Sin embargo, la polarización no lineal de segundo orden, tan sólo se exhibe en aquellos cristales donde no se presenta un centro de inversión [3], [4], [14].

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos del crecimiento y caracterización de cristales no centrosimétricos de tres nuevos compuestos conteniendo átomos de boro: 8,10-Dimetil-6-fenil-5,7-dioxa-11-aza-6-bora-benzociclononeno (BE-1), 2-Cloro-8,10-dimetil-6-fenil-5,7-dioxa-11-aza-6-bora-benzociclononeno (BE-2) y 3-Nitro-8,10-dimetil-6-fenil-5,7-dioxa-11-aza-6-bora-benzociclonone (BE-3).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las moléculas orgánicas BE-1, BE-2 y BE-3 fueron preparadas de acuerdo a la referencia [17] en los laboratorios del departamento de Química de CINVESTAV-IPN, México Distrito Federal. La obtención de cristales no centrosimétricos se llevó a cabo por los métodos de evaporación lenta [2], [9], [11] o el de enfriamiento lento de una solución del material orgánico [11], [15], [18]. La caracterización óptica de los cristales orgánicos se llevó a cabo en el Centro de Investigaciones en Óptica A.C.

La técnica de difracción de rayos X se empleó para la determinación de los parámetros de red de los cristales en un difractor KAPPA CCD. El análisis por espectroscopía de absorción UV-Visible se empleó para determinar la transparencia de los cristales orgánicos; el espectro fue determinado en un espectrofotómetro Lambda 900 UV/VIS/NIR Perkin Elmer. El análisis infrarrojo se realizó sobre pastillas de KBr, con un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum

BX FT-IR System (2-20  $\mu\text{m}$ ), para llevar a cabo la identificación de grupos funcionales de las moléculas orgánicas. La emisión de los cristales fue promovida por la exposición a radiación ultravioleta; para medir la intensidad de la fotoluminiscencia, se empleó un espectrómetro de fibra óptica marca Ocean Optics.

La determinación de coeficientes no lineales de segundo orden se llevó a cabo empleando el método de Kurtz-Perry para la generación de segundo armónico (SHG, Second Harmonic Generation) [10], sometiendo los cristales a la interacción de una longitud de onda de 1220 nm, con una energía de pulso de 7.6 mJ. Las mediciones de SHG, se llevaron a cabo sobre muestras de microcristales colocados entre dos placas de vidrio con un espesor entre ellos de 2  $\mu\text{m}$ . La detección de la señal de SHG producida por el cristal se llevó a cabo empleando una cámara CCD conectada a una computadora. Para cada compuesto analizado se sacó un valor promedio a partir de cinco lecturas realizadas en distintos puntos aleatorios dentro de la muestra y se comparó con respecto a la obtenida por la muestra de urea. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un rango de temperatura de 25-460  $^{\circ}\text{C}$ , en atmósfera de nitrógeno, empleando una Termobalanza Mettler-Toledo TGASDTA851e.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se observó la formación de cristales de los compuestos BE-1 y BE-2 a partir de la evaporación lenta de una solución de cloroformo, después de tres semanas de iniciado el proceso de cristalización. Cristales de BE-3 y urea se obtuvieron después de una semana por el método de enfriamiento lento (ver Figura 1). La difracción de rayos X arrojó como resultado que los cristales de BE-1 y BE-2 cristalizan en el sistema ortorrómbico en el grupo espacial  $P2_12_12_1$ , [17]. El compuesto BE-3 cristalizó en el sistema ortorrómbico en el grupo espacial  $P2_12_12_1$ , con cuatro moléculas en la celda unitaria con parámetros de red:  $a=8.5364(2)$  Å,  $b=12.5227(3)$  Å,  $c=18.9518(6)$  Å y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ .

El espectro de absorción determinó que los cristales presentan transparencia óptica en el rango de 500 nm a 1200 nm. Los picos o bandas de estiramiento de los enlaces C=C y C=N obtenidos a partir de espectroscopía infrarroja, confirmaron la estructura química de los compuestos. En la Figura 2 se puede observar el espectro de absorción así como el de infrarrojo para el BE-1. Las soluciones de BE-1, BE-2 y BE-3 no exhibieron fotoluminiscencia notable,

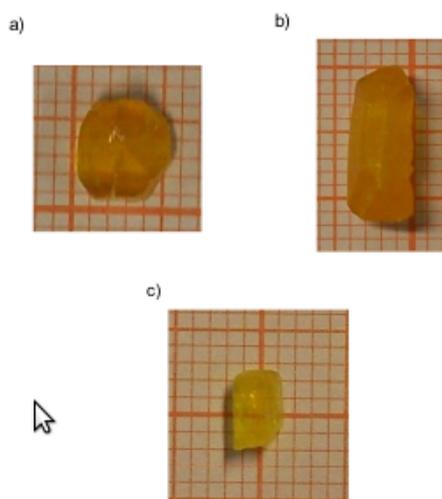


Figura 1. Cristales orgánicos de: a) BE-1, b) BE-2 y c) BE-3.

sin embargo, los cristales de BE-2 y BE-3 fueron altamente fotoluminiscentes (ver Figura 3).

Los cristales de BE-1, BE-2 y BE-3 presentaron respuesta óptica no lineal de segundo orden en 610 nm (confirmado visualmente por la emisión de radiación anaranjada, Figura 4) y por las lecturas de la CCD. El cristal de BE-1 presentó una respuesta óptica no lineal 3.9 veces mayor que la de urea, BE-2 a su vez fue 2.5 veces mayor y BE-3 resultó ser 2.1 veces, respectivamente. La respuesta óptica no lineal con respecto al KDP (fosfato ácido de potasio) se calculó empleando la relación publicada en la referencia [6], por lo que el cristal de BE-1 presentó una respuesta no lineal 25.9 veces mayor que el KDP, BE-2 16.6 veces mayor y a su vez BE-3 13.9 veces.

La estabilidad térmica de los cristales orgánicos BE-2 y BE-3 se llevó a cabo mediante el análisis termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (DTA), ver Figura 5. La curva de TG para el cristal de BE-2 presentó una pérdida de masa de alrededor de 7 %, entre los 80-120 °C, atribuida a la pérdida de disolvente; en seguida se presentó una fase estable hasta los 200 °C, donde el cristal presentó una fase de degradación entre los 200-270 °C, con una pérdida del 92 % de la masa inicial. El DTA determinó un pico exotérmico entre los 220-270 °C con un valor máximo 237 °C, atribuido al punto de fusión. La curva de TG para BE-3 mostró una fase de descomposición entre los 220-320 °C y una pérdida de masa del 55.6 %. El DTA presenta un pico endotérmico a 29 °C, que se atribuye a la pérdida de moléculas de disolvente o pequeñas impurezas en la superficie del cristal. Un

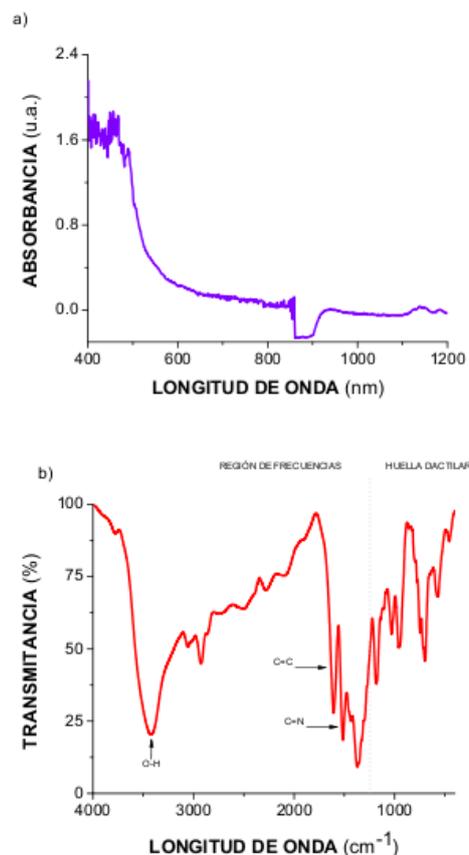


Figura 2. Análisis del cristal de BE-1 a) Espectro de absorción y b) espectro infrarrojo.

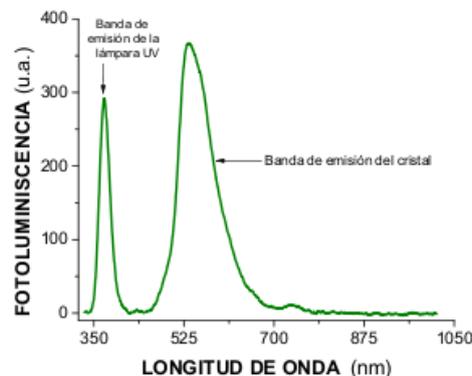


Figura 3. Espectro fotoluminiscente de BE-2.

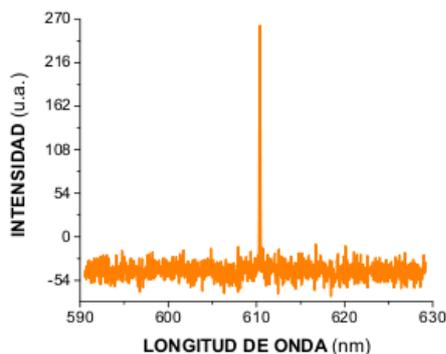


Figura 4. Espectro de SHG generado por BE-3.

segundo pico endotérmico se observó a 246 °C, atribuido al punto de emisión de la lámpara UV fusión de la muestra. A 276 °C se observa un pico exotérmico, correspondiente al punto de ebullición.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron cristales orgánicos no centrosimétricos de los compuestos BE-1, BE-2 y BE-3 a partir de las técnicas de evaporación lenta y enfriamiento lento de una solución. El pequeño tamaño de la molécula, así como su bajo momento dipolar y la presencia de átomos de halógenos promovieron la formación de enlaces de hidrógeno que favorecen la formación de un sólido no centrosimétrico. Los compuestos BE-1, BE-2 y BE-3 cristalizaron en el sistema ortorrómbico, en el grupo espacial  $P2_12_12_1$ . La transparencia óptica que exhibieron los cristales en la región de 500-1200 nm abre la oportunidad de ser empleados para aplicaciones ópticas, en particular fenómenos ópticos no lineales. Experimentalmente, se corroboró la generación de segundo armónico en un rango continuo de longitudes de onda de excitación que van desde los 1100 nm a los 1600 nm, para los cuales la longitud del armónico generado cayó en el rango de transparencia de los cristales. El compuesto BE-1 presentó una respuesta no lineal mayor que BE-2 y BE-3. El punto de fusión para BE-2 se presentó a 237 °C, mientras que para BE-3 fue a 245 °C.

## Bibliografía

[1] Referencias

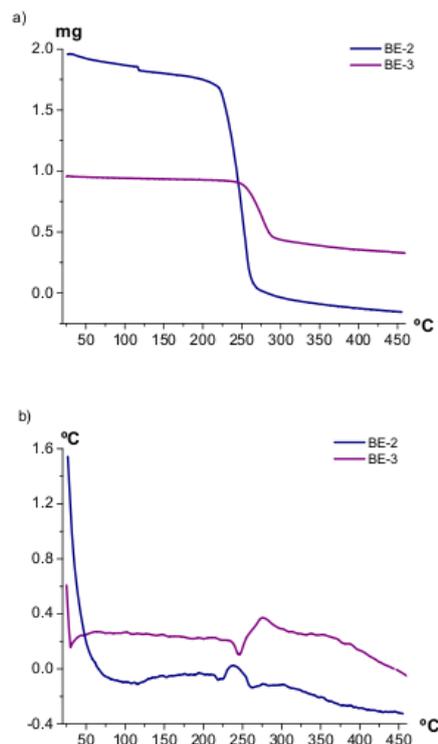


Figura 5. Análisis térmico: a) TG y b) DTA.

- [2] Arivanandhan, M., Melt growth of novel organic non-linear optical material and its characterization, in Science Direct-Materials Letters, Volumen 61, P. 4836-4838, 2007.
- [3] Balasubramanian, T., Development of NLO tunable band gap organic devices for optoelectronic applications, in Science Direct-Materials Letters, Volumen 61, P. 4836-4838, 2007.
- [4] Boyd, R. Nonlinear Optics, Editorial Academic Press. EUA, Pp. 439, 1992.
- [5] Eaton, D. Nonlinear Optical Materials, in Science, Volumen 253, P. 252-254.1991.
- [6] Gopalakrishnan, R., Synthesis, crystal growth and characterization of organic material: N-Bromosuccinimide (NBS) for NLO applications, in Science Direct-Materials Letters, Volumen 62, P. 2486-2489, 2008.
- [7] Geopalakrishnan, R., Studies on the Growth and Characterization of L-Asparaginium Picrate (LASP) A Novel Nonlinear Optical Crystal, in Crystal Growth & Design, Volumen 6, Número 7, P. 1663-1670, 2006.

- [8] Jayavel, R., Growth and characterization of nonlinear optical Larginine melete dehydrate single crystals , in Science Direct-Materials Letters, Volumen 62, P. 755-758, 2008.
- [9] Jerome Das, S., Growth and characterization of new semiorganic nonlinear optical sodium paranitrophenolate paranitrophenol dihydrate single crystal, in Science Direct-Materials Letters, Volumen 61, P. 5053-5055, 2007.
- [10] Kandavelu, V., Synthesis, crystal growth, structural, thermal and optical properties of naphthalene picrate an organic NLO material, in Science Direct-Spectrochimica Acta Parte A, Volumen 71, P. 755-759, 2008.
- [11] Kurtz, S. y Perry, T., A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materiales, in Journey of Applied Physics, P. 39:3798, 1970.
- [12] Milani, M., Growth and optical properties of large single crystals of rhodamine from methanol solution, in Science Direct-Journal of Crystal Growth, Volumen 310, P. 4468-4471, 2008.
- [13] Murugakoothan, P., Growth and characterization of new semiorganic nonlinear optical single crystal L-Phenylalanine L-Phenylalaninium perchorate (LP-PAPC) , in Science Direct-Materials Letters, Volumen 63, P. 363-365, 2009.
- [14] Nalwa, H.S., y Miyata, S, Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers, Editorial CRC-Press, EUA, Pp. 885, 1997.
- [15] Prasad, P.N y Williams, D. J, Introduction to Nonlinear Optical Efects in Molecules and Polymers, Editorial John Wiley & Sons, EUA, Pp. 307, 1991.
- [16] Ramasamy, P., Synthesis, growth, and characterization of a non-linear optical crystal-glycine lithium chloride in Science Direct-Optics Communications, Volumen 282, P. 1202-1206, 2008.
- [17] Richardson, T.H., Functional Organic and Poly-meric Materials, Editorial John Wiley & Sons, EUA, Pp. 398, 2000.
- [18] Rodríguez Rivera, M., Reactividad y análisis estructural de boronatos derivados de enolimas y enamionas tridentadas, Tesis de doctorado Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional-Departamento de Química, México, 2007.
- [19] Tsutsumi, J., A noncentrosymmetric crystal structure of a zwitterionic compound, pyridinium 5,7-dihydro-5,7-dioxo-6H-cyclopenta b oyridin-6-ylide, realized by weak hydrogen bonds, Science Direct-Journal of Molecular Structure, Volumen 920, P. 52-69, 2009.
- [20] Veeravazhuthi, V., Importance of hydrogen bonding for second harmonic generation e ect: X-ray difraction and DFT study on S-benzyl isothiuronium chloride , in Science Direct-Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol- umen 70, P. 322-325, 2009.
- [21] Xu, D., Growth and characterization of nonlinear optical single crystal: L-Lysinium tri uoroac- etate, in Science Direct-Materials Research Bulletin. Volumen 44, P. 925-930, 2009.

### Acerca del autor o autores

Alcalá Salas Martha Isabel, Ramos Ortiz G., Rodríguez Rivera M. Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., Departamento de Fotónica, León, Guanajuato CP-37150. correo-e: [malcalas@hotmail.com](mailto:malcalas@hotmail.com)