



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.

**“CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES ORGÁNICOS Y
METAL-ORGÁNICOS POR EL MÉTODO DE EVAPORACIÓN
LENTA Y EL ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS
LINEALES Y NO LINEALES”**



Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Óptica)

Presenta: Miguel Omar Segovia Guzmán

Director de Tesis: Dr. Ramón Carriles Jaimes

*León · Guanajuato · México
Agosto de 2020*

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a las personas que me ayudaron directa e indirectamente y permitieron la culminación de este trabajo.

A mi asesor, el Dr. Ramón Carriles Jaimes por sus valiosos consejos y enseñanzas durante toda la realización de este proyecto. Estoy seguro que me servirán más adelante.

Al Dr. Gabriel Ramos, por su apoyo y asesoría, y dejarme formar parte de su grupo de investigación. Al Dr. Gerardo González por apoyarme en el análisis de difracción de rayos X de mis muestras. Al Dr. Haggeo Desirena, por siempre ser tan accesible y permitirme trabajar en su laboratorio.

A mis compañeros de laboratorio: Misael, Daniel y Freiman por resolver mis dudas y enseñarme a utilizar los equipos y el láser. A Jak por sus recomendaciones para el crecimiento de cristales.

A mis amigos y compañeros de la maestría: Susana, Jaiver, Luis, Augusto, Jair y Diana. Por acompañarme durante toda la maestría y hacerme pasar buenos momentos, que próximamente serán buenos recuerdos.

A mis papás y a mis hermanos Diana y Alonso, por apoyarme y acompañarme en los momentos difíciles, además de aguantarme otra vez mientras escribía mi tesis.

A CONACYT, por el apoyo económico otorgado durante todos mis estudios de maestría, sin ese apoyo no me hubiera sido posible realizar este trabajo.

Dedicatoria

A mi familia:

A ustedes que siempre me han apoyado en las buenas y en la malas y me han animado a seguir adelante.

Índice general

Agradecimientos	I
Dedicatoria	II
índice de figuras	VIII
índice de tablas	IX
Resumen	1
1 INTRODUCCIÓN	2
2 MARCO TEÓRICO	6
2.1 Crecimiento de cristales	6
2.1.1 Mecanismo de cristalización	6
2.1.1.1 Sobresaturación	6
2.1.1.2 Nucleación	7
2.1.1.2.1 Nucleación primaria	8
2.1.1.2.2 Nucleación secundaria	10
2.1.1.3 Teorías de crecimiento cristalino	10
2.1.1.3.1 Teorías de energía superficial	10
2.1.1.3.2 Teorías de adsorción en capas	10
2.1.1.3.3 Teorías de difusión-reacción	11
2.1.1.3.4 Maduración de Ostwald	12
2.1.2 Métodos de cristalización	12
2.1.2.1 Métodos en solución a baja temperatura	13
2.1.2.1.1 Enfriamiento lento	13
2.1.2.1.2 Evaporación lenta	14
2.1.2.1.3 Gradiente de temperatura	15

2.1.2.2	Optimización del método de crecimiento	15
2.1.2.2.1	Purificación de los materiales	15
2.1.2.2.2	Selección del disolvente	15
2.1.2.2.3	Solubilidad	15
2.1.2.2.4	Preparación de la solución saturada	16
2.1.2.2.5	Preparación de la semilla	16
2.1.2.2.6	Agitación	16
2.1.2.2.7	Modificación del hábito cristalino	16
2.2	Caracterización de cristales	17
2.2.1	Difracción de rayos X de monocristal	17
2.2.2	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	19
2.2.3	Espectroscopía ultravioleta-visible	20
2.2.4	Espectroscopía de fotoluminiscencia	22
2.2.5	Estudios supramoleculares	22
2.3	Óptica no lineal	23
2.3.1	Procesos paramétricos y no paramétricos	25
2.3.2	Efectos no lineales de segundo orden	25
2.3.3	Efectos no lineales de tercer orden	25
2.3.3.1	Índice de refracción no lineal	27
2.3.3.2	Coefficiente de absorción no lineal	29
2.3.4	Mecanismos que dan origen al índice de refracción y absorción no lineales	30
2.4	Z-scan	33
2.4.1	Modo de apertura cerrada	34
2.4.2	Modo de apertura abierta	37
2.4.3	Corrección por efecto de absorción no lineal	38
3	METODOLOGÍA	39
3.1	Preparación de los cristales	39
3.1.1	Preparación del cristal de urea y 4-nitrofenol	39
3.1.2	Preparación del cristal de sulfato de cobre y urea	41
3.1.3	Preparación del cristal de 4-cianofenol	41
3.2	Caracterización	42
3.2.1	Difracción de rayos X de monocristal (SC-XRD)	42
3.2.2	Espectroscopía infrarroja (FTIR)	42
3.2.3	Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis)	42
3.2.4	Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)	43

4	RESULTADOS Y DISCUSIONES	44
4.1	4-cianofenol	44
4.2	4-nitrofenol:urea	57
4.3	Compuesto CuU ₂	75
4.4	Compuesto Sb1	90
4.5	Estudio ONL	92
4.5.1	Generación de segundo armónico	93
4.5.2	Z-scan	95
4.5.3	Fluorescencia por excitación de dos fotones	97
5	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	100

Índice de figuras

2.1	Etapas del crecimiento cristalino.	7
2.2	Diagrama de solubilidad para una solución saturada y sobresaturada.	8
2.3	Clasificación de los tipos de nucleación.	8
2.4	Diagrama de energía libre para el proceso de nucleación.	9
2.5	Mecanismo de crecimiento cristalino sobre una superficie plana	11
2.6	Crecimiento cristalino impulsado por una dislocación de tornillo	11
2.7	Método de enfriamiento lento para el crecimiento cristalino y un diagrama de solubilidad del proceso.	13
2.8	Método de evaporación lenta para el crecimiento cristalino y un diagrama de solubilidad del proceso.	14
2.9	Difracción de rayos X por los planos atómicos	18
2.10	Niveles de energía de orbitales moleculares y transiciones electrónicas para diferentes moléculas	21
2.11	Diagrama de niveles de energía para los acoplamientos excitónicos tipo-H, tipo-J y oblicuo.	22
2.12	Curva de energía potencial de un electrón de valencia en una molécula.	24
2.13	Diagrama de niveles de energía para un sistema de 3 niveles	32
2.14	Esquema experimental de la técnica de Z-Scan con apertura.	33
2.15	Medición con la técnica de Z-scan en una muestra con $n_2 < 0$	35
2.16	Transmitancia teórica de la técnica de Z-scan en modo de apertura cerrada	36
2.17	Transmitancia teórica de la técnica de Z-scan en modo de apertura abierta	37
2.18	Transmitancia teórica de la técnica de Z-scan en modo de apertura cerrada con contribuciones de refracción y absorción no lineal.	38
3.1	Baño térmico utilizado para el crecimiento de cristales por evaporación lenta.	40
3.2	Fotografía de la solución resultante de urea con 4-nitrofenol en metanol.	40

3.3	Fotografía de la solución del compuesto de coordinación de urea con sulfato de cobre en agua.	41
4.1	Empaquetamiento del 4-cianofenol dentro de la celda unitaria.	44
4.2	Diagrama de elipsoide térmico del 4-cianofenol.	46
4.3	Diferentes estructuras del 4-cianofenol	47
4.4	Empaquetamiento en forma de hélice helicoidal del 4-cianofenol	49
4.5	Agregado de moléculas alrededor de una molécula central de 4-cianofenol	52
4.6	Superficie de Hirshfeld del 4-cianofenol	53
4.7	Espectro FTIR del 4-cianofenol	55
4.8	Espectros de absorción y emisión del 4-cianofenol	56
4.9	Potencial electrostático en el apilamiento $\pi - \pi$ entre las moléculas de 4-cianofenol y una representación del acoplamiento de los dipolos.	57
4.10	Cristal de 4-nitrofenol:urea.	57
4.11	Diagrama de elipsoide térmico del 4-nitrofenol:urea.	59
4.12	Empaquetamiento del 4-nitrofenol:urea dentro de la celda unitaria.	60
4.13	Estructuras de resonancia en la molécula de urea.	61
4.14	Resonancia bencenoide-quinonoide del 4-nitrofenol.	62
4.15	Equilibrio ácido-base en el 4-nitrofenol:urea.	62
4.16	Empaquetamiento del co-cristal de 4-nitrofenol:urea	63
4.17	Agregado de moléculas alrededor de una molécula central de 4-nitrofenol en el cristal de 4-nitrofenol:urea	65
4.18	Agregado de moléculas alrededor de una molécula central de urea en el cristal de 4-nitrofenol:urea	66
4.19	Superficie de Hirshfeld del 4-nitrofenol	67
4.20	Superficie de Hirshfeld de la urea	67
4.21	Espectro FTIR del 4-nitrofenol:urea	70
4.22	Espectro UV-vis del 4-nitrofenol:urea en solución y en forma de cristal.	70
4.23	Potencial electrostático en el apilamiento $\pi-\pi$ entre las moléculas de 4-nitrofenol y una representación del acoplamiento de los dipolos	72
4.24	Cristal del compuesto de coordinación de cobre.	75
4.25	Empaquetamiento del CuU ₂ en la celda unitaria.	77
4.26	Diagrama de elipsoide térmico del CuU ₂	78
4.27	Empaquetamiento del polímero de coordinación de cobre	82
4.28	Frameworks de energía de interacción del polímero de coordinación de cobre	84
4.29	Superficie de Hirshfeld del compuesto de coordinación de cobre.	85
4.30	Espectro FTIR del compuesto de coordinación de cobre	86

4.31	Espectro UV-Vis-NIR del compuesto de coordinación de cobre en solución acuosa y en cristal.	87
4.32	Desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales d del ion Cu^{2+} debido a la formación de un complejo octaédrico con diferentes ligandos.	88
4.33	Estructura del compuesto Sb1.	90
4.34	Espectros de absorción UV-Vis y de fluorescencia del compuesto Sb1	91
4.35	Fotografía que muestra el cambio en el espectro de emisión del compuesto Sb1 al momento de cristalizar.	92
4.36	Microcristales de Sb1 obtenidos a partir de una solución en $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ 50:50	92
4.37	Montaje experimental utilizado para las mediciones de generación de segundo armónico en reflexión.	94
4.38	Montaje experimental utilizado para las mediciones de generación de segundo armónico en transmisión.	94
4.39	Montaje experimental utilizado para las mediciones de Z-scan.	95
4.40	Mediciones de Z-scan en modo de apertura cerrada para la muestra de CS_2 para varias intensidades	96
4.41	Mediciones de Z-scan en modo de apertura abierta para la muestra de CS_2 para varias intensidades	98
4.42	Montaje experimental utilizado para las mediciones de fluorescencia por excitación de dos fotones.	99
4.43	Fluorescencia excitada por dos fotones de la muestra Sb1 en solución.	99

Índice de tablas

2.1	Procesos ópticos no lineales de segundo orden.	26
2.2	Procesos ópticos no lineales de tercer orden.	28
2.3	Mecanismos principales que dan origen al índice de refracción no lineal y sus valores típicos	33
4.1	Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de estructura del 4-cianofenol.	45
4.2	Longitudes y ángulos de enlace del 4-cianofenol.	48
4.3	Longitudes y ángulos de las interacciones intermoleculares del 4-cianofenol.	50
4.4	Energías de interacción del 4-cianofenol en kJ/mol separadas en componentes electrostático, polarización, dispersión y de intercambio-repulsión	53
4.5	Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de estructura del 4-nitrofenol:urea.	58
4.6	Longitudes y ángulos de enlace del 4-nitrofenol:urea.	60
4.7	Longitudes y ángulos de las interacciones intermoleculares del 4-NP:U	73
4.8	Energías de interacción del 4-nitrofenol en kJ/mol separadas en componentes electrostático, polarización, dispersión y de intercambio-repulsión	74
4.9	Energías de interacción de la urea en kJ/mol separadas en componentes electrostático, polarización, dispersión y de intercambio-repulsión	74
4.10	Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de estructura del CuU ₂	76
4.11	Longitudes y ángulos de enlace del CuU ₂	81
4.12	Longitudes y ángulos de las interacciones intermoleculares del CuU ₂	89
4.13	Índice de refracción no lineal y coeficiente de absorción de dos fotones del CS ₂ para diferentes intensidades.	97

Resumen

La óptica no lineal es la parte de la óptica que se encarga de estudiar la interacción de la materia con luz de alta intensidad y los fenómenos que se generan por esta interacción. Esta rama ha ganado interés debido a la gran variedad de aplicaciones que tiene. Por lo cual, hay una búsqueda continua de nuevos materiales con propiedades ópticas no lineales.

Los cristales orgánicos y metal-orgánicos son materiales que potencialmente pueden presentar alta respuesta óptica no lineal. Para la obtención de estos cristales existen diferentes métodos de crecimiento cristalino, entre los que destacan los métodos que se llevan a cabo en solución a baja temperatura, como la evaporación lenta. Las ventajas de este método son que es fácil de realizar y que no utiliza equipo muy costoso.

En el presente trabajo se crecieron monocristales orgánicos de 4-nitrofenol:urea y 4-cianofenol, y monocristales metal-orgánicos de un compuesto de coordinación de cobre con urea por el método de evaporación lenta. La estructura de los cristales obtenidos se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. Estos cristales también se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Visible, fotoluminiscencia y espectroscopía infrarroja para determinar sus propiedades ópticas lineales.

La determinación de la estructura de los cristales permitió realizar un estudio del empaquetamiento molecular e identificación de las principales interacciones intermoleculares, además de las posibles estructuras de resonancia en el cristal. Después, se investigó la correlación entre la estructura (considerando las interacciones intermoleculares y el empaquetamiento molecular) con las propiedades ópticas y vibracionales de los cristales.

El tercer objetivo de la presente tesis era realizar la caracterización de las propiedades ópticas no lineales de segundo y tercer orden de los cristales crecidos. Para tal fin se montaron las técnicas de generación de segundo armónico (SHG) para medir no linealidades de segundo orden, y fluorescencia por excitación de dos fotones (TPEF) y Z-scan para no linealidades de tercer orden. Finalmente, se realizaron pruebas preliminares de dichos dispositivos y se hicieron mediciones con muestras de referencia. Debido a la contingencia sanitaria, no fue posible realizar las mediciones en los cristales.

INTRODUCCIÓN

La óptica no lineal ha ganado atención debido a su amplia gama de aplicaciones en fotónica, modulación electro-óptica, microscopía multifotónica, comunicación óptica, limitación óptica y conversión de frecuencias láser. En este sentido, el diseño y crecimiento de nuevos cristales no lineales es de gran relevancia [1].

En los cristales pueden existir 4 tipos de enlaces: covalente, iónico, metálico y por fuerzas de van der Waals. Dado que la fuerza que mantiene unidas a las partículas en el cristal depende del tipo de enlace, las propiedades de un material, como punto de fusión, densidad y dureza, quedarán definidas por su tipo de enlace. Bajo este criterio, los sólidos cristalinos se pueden clasificar en covalentes, iónicos, metálicos y moleculares, sin embargo, no es raro que un mismo cristal exhiba más de un tipo de enlace en su estructura [2]. Por lo anterior, otra clasificación comúnmente encontrada en la literatura categoriza a los cristales en orgánicos, inorgánicos y metal-orgánicos (o semiorgánicos) [3].

Los cristales inorgánicos son los más utilizados en óptica no lineal. Estos se pueden conseguir de manera comercial para diferentes aplicaciones, como el borato de bario beta (BBO), dihidrógeno fosfato de potasio (KDP), niobato de litio (LiNbO_3) y arseniuro de galio (GaAs). Estos cristales presentan enlaces iónicos, covalentes y metálicos, por lo tanto son duros, térmicamente estables y presentan alto umbral de daño láser. Tales propiedades son indispensables para asegurar la durabilidad de un cristal no lineal.

Por otro lado, los cristales orgánicos usualmente tienen no linealidades grandes comparados con los materiales inorgánicos, sin embargo, su principal desventaja es que tienen poca resistencia mecánica y baja estabilidad térmica [3]. Estos cristales generalmente están unidos por interacciones moleculares que son débiles, lo que ocasiona que sean quebradizos, tengan puntos de fusión bajos y se descompongan con la temperatura. De modo que se han desarrollado diversas estrategias para solventar estos inconvenientes y hacer a los cristales orgánicos más apropiados para aplicaciones en óptica no lineal.

Los cristales semiorgánicos, como los compuestos de coordinación o compuestos or-

ganometálicos, han ganado interés debido a que estos tienen propiedades combinadas de los cristales orgánicos e inorgánicos. Sus ventajas son alta respuesta no lineal, alto umbral de daño láser, resistencia mecánica y estabilidad térmica [4, 5]. Una manera para diseñar estos cristales es mezclando ligandos orgánicos con iones de metales de transición [6]. Otra clase de compuestos metal-orgánicos son los co-cristales iónicos conformados por una molécula orgánica y una sal inorgánica [4].

En ese aspecto, la ingeniería de cristales toma un papel importante para generar nuevos materiales no lineales. La ingeniería de cristales es una rama de la química de estado sólido y química supramolecular, esta se encarga de diseñar y sintetizar estructuras sólidas con propiedades deseables a través del entendimiento y manipulación de las interacciones intermoleculares en el cristal [7, 8]. En este caso es necesario conocer la clase de estructuras e interacciones que dan origen a la respuesta no lineal de las moléculas y sacar provecho de este conocimiento para obtener cristales con alta respuesta no lineal. Adicionalmente, es importante buscar que el material presente las características necesarias para garantizar la durabilidad en aplicaciones de óptica no lineal.

La respuesta no lineal de una molécula está dada por su hiperpolarizabilidad; esta cantidad indica que tan susceptible es una molécula a que se modifique su momento dipolar al aplicarle un campo eléctrico, esta puede ser de segundo orden, tercer orden u órdenes superiores [9]. Se han identificado cuatro clases de materiales orgánicos con valores de hiperpolarizabilidad altos, y por ende, con gran respuesta no lineal:

- Moléculas lineales o cuasi-lineales y polímeros con cadenas largas con sistemas π conjugados. Un sistema π conjugado es una molécula que tiene enlaces dobles alternados con enlaces sencillos, esto permite que los electrones π (los electrones que forman el doble enlace) estén deslocalizados en toda la molécula. Dado que los electrones deslocalizados responden con mayor facilidad a los campos eléctricos, estos sistemas tienen alta respuesta no lineal.
- Moléculas lineales con grupos de transferencia de carga fuertes, un donador de electrones en un extremo y un aceptor de electrones en el otro extremo, con puentes de electrones π entre ellos.
- Moléculas lineales simétricas con un grupo aceptor en el medio y grupos donadores de electrones en ambos extremos, separados de nuevo por puentes de electrones π .
- Moléculas 3D, con o si conjugación, como dendrímeros o porfirinas [10].

Cualquiera de los 4 tipos de moléculas orgánicas mencionadas se puede utilizar como bloque para construir un cristal no lineal, algunas veces estos bloques se denominan cromóforos no lineales. Una manera de aprovechar estos bloques para mejorar las propiedades

no lineales de un material es la preparación de co-cristales, en el que un componente es aceptor y el otro donador de electrones [11]. Además, si uno de los cromóforos es un ácido y el otro una base ocurrirá una transferencia de protones entre ellos, esto formará una sal orgánica. La formación de la sal orgánica tiene las ventajas de que las hiperpolarizabilidades del catión y del anión en la sal serán mayores que la de los mismos componentes antes de mezclarse y que la estructura iónica aumenta la dureza del cristal [12].

Para cristales no lineales de segundo orden se debe cumplir con una propiedad adicional, se requiere que la molécula cristalice en una red que no presente simetría de inversión. Para esta cuestión es complicado predecir si las moléculas se empacarán en un cristal no centrosimétrico, no obstante, utilizar moléculas quirales puede inducir la no centrosimetría en algunos casos. También la co-cristalización entre donadores y aceptores orgánicos puede promover la formación de estructuras no centrosimétricas. Una tercer estrategia es combinar iones orgánicos e inorgánicos [13, 14].

Una molécula orgánica considerada como un cromóforo no lineal típico es el 4-nitrofenol, esta molécula tiene un grupo nitro ($-\text{NO}_2$) atractor de electrones, un grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) donador de electrones y un anillo de benceno que funciona como puente de electrones π . Adicionalmente, esta molécula es un ácido débil y puede participar en reacciones ácido-base, lo que potencialmente aumentaría su respuesta no lineal si se combina con una base [15, 16]. Por consiguiente, se han sintetizado e investigado multitud de co-cristales de 4-nitrofenol mezclado con otras moléculas orgánicas, por ejemplo: con aminoácidos como arginina [17, 18], histidina [15] y fenilalanina [19]; y con aminopiridinas mono y disustituidas [12, 20, 21, 16, 22].

La urea es otro ejemplo de molécula orgánica con respuesta no lineal relativamente alta, que además se ha utilizado en aplicaciones prácticas por tener un umbral de daño láser alto. La principal desventaja es la dificultad para crecer cristales de urea de buena calidad. Para esto, se han hecho intentos para sintetizar co-cristales orgánicos y semiorgánicos de urea y sus derivados [23].

Dado lo anterior, un sistema que combine urea y 4-nitrofenol es de esperarse que forme un cristal con buenas propiedades no lineales. Investigaciones recientes han confirmado que los co-cristales de urea:4-nitrofenol presentan buena respuesta no lineal de segundo y tercer orden. Se realizaron mediciones de generación de segundo armónico utilizando un láser Q-switched Nd:YAG de 1064 nm [24] y mediciones de Z-scan con un láser continuo de Nd:YAG de 532 nm [25]. En vista de estos resultados surge el interés de realizar una caracterización más completa de las propiedades no lineales de estos cristales, tal como medir la no linealidad a diferentes longitudes de onda o eliminar la contribución de la no linealidad térmica realizando las mediciones con un láser de femtosegundos.

Por otra parte, la urea y tiourea pueden formar compuestos de coordinación con di-

ferentes iones metálicos [26, 27, 23]. Algunos de estos compuestos se han estudiado para aplicaciones de óptica no lineal, como el sulfato de calcio con tiourea, acetato de zinc con urea y el cloruro de zinc con tiourea [1, 28]. El compuesto de coordinación entre urea y cobre se ha estudiado por diferentes técnicas espectroscópicas, sin embargo, no se han crecido cristales con el tamaño suficiente para estudiar su estructura y empaquetamiento cristalino, ni se ha intentado medir sus propiedades no lineales [29, 26]. Por lo anterior, este material es un posible candidato para caracterizar sus propiedades ópticas no lineales.

Por último, el 4-cianofenol es una molécula que se ha estudiado en electrónica orgánica como transistor y como detector de rayos X por ser un semiconductor orgánico [30, 31, 32]. Esta molécula, al igual que el 4-nitrofenol, se puede considerar como un cromóforo no lineal, tiene un grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) que es donador de electrones y un grupo nitrilo ($-\text{C}\equiv\text{N}$) que es atractor de electrones, y ambos grupos están unidos por el anillo aromático del benceno, por tal motivo es de esperar que un cristal de esta molécula presente propiedades no lineales.

Hasta ahora solo se ha hablado sobre distintos sistemas que pueden conformar un cristal no lineal, pero no se ha mencionado la manera en que se pueden obtener estos cristales. Para tal propósito existe una amplia variedad de métodos de crecimiento cristalino, entre ellos destacan los métodos que se llevan a cabo en solución a baja temperatura, como la evaporación lenta. Este método tiene la ventaja de que es sencillo de realizar y no requiere equipo muy costoso para llevarse a cabo [33].

En el presente trabajo de tesis se tiene como objetivo crecer monocristales de urea:4-nitrofenol, 4-cianofenol y urea:cobre por el método de evaporación lenta. Estos cristales se van a caracterizar por medio de difracción de rayos X de monocristal para determinar su estructura cristalina y empaquetamiento molecular. También se realizará la caracterización óptica lineal de los cristales mediante espectroscopía UV-Visible, fotoluminiscencia y espectroscopía infrarroja. Finalmente, el tercer objetivo de este trabajo era el estudio de las propiedades ópticas no lineales de segundo y tercer orden usando las técnicas de generación de segundo armónico (SHG) para medir no linealidades de segundo orden, y fluorescencia por excitación de dos fotones (TPEF) y Z-scan para no linealidades de tercer orden.

Cabe mencionar que no se lograron cumplir todos los objetivos planteados debido a la emergencia sanitaria generada por el virus SARS-CoV2 (COVID-19), la cual ocasionó que fuera necesario cerrar el Centro. Dado lo anterior, no se tuvo acceso al laboratorio y el estudio de las propiedades ópticas no lineales no logró concluirse. Por tal motivo se presentan resultados preliminares relativos a los experimentos de óptica no lineal. No obstante, los resultados aquí presentados podrán ser de utilidad para futuros estudios en el grupo de investigación en el cual se realizó el trabajo.

MARCO TEÓRICO

2.1. Crecimiento de cristales

2.1.1. Mecanismo de cristalización

El entendimiento del mecanismo de cristalización es de vital importancia para realizar un diseño experimental bien fundamentado para el crecimiento de nuevos cristales, por tal motivo se hace una revisión de los fundamentos teóricos que explican el proceso de cristalización. La formación de un cristal se divide en tres etapas como se muestra en la Figura 2.1, brevemente estas son:

- 1 Sobresaturación:** Una solución saturada del compuesto que se desea cristalizar es llevada a un estado metaestable de sobresaturación.
- 2 Nucleación:** En la solución sobresaturada se comienzan a formar pequeños núcleos o semillas conformados por agregados de moléculas.
- 3 Crecimiento del cristal:** Se comienzan a depositar moléculas de forma ordenada sobre los núcleos. Después de suficiente tiempo el cristal puede crecer hasta un tamaño observable.

2.1.1.1. Sobresaturación

Resumidamente, una disolución es una mezcla entre un disolvente (generalmente líquido) y un soluto (generalmente sólido), el soluto puede estar conformado por átomos, moléculas o iones. En este caso, el soluto es el componente que se desea cristalizar. Se dice que una disolución está saturada cuando la solución se encuentra en equilibrio termodinámico con la fase sólida a una temperatura dada. Sin embargo, es posible obtener una



Figura 2.1: Etapas del crecimiento cristalino.

solución sobresaturada, es decir, una solución con una concentración mayor a la concentración de equilibrio de saturación. Este fenómeno de sobresaturación se puede representar en un diagrama de solubilidad como el que se presenta en la Figura 2.2, en este diagrama se pueden identificar las siguientes regiones:

- La curva de saturación que corresponde a las condiciones de equilibrio termodinámico.
- La curva de sobresaturación que representa las temperaturas y concentraciones a las que la nucleación espontánea comienza a ocurrir. La posición de esta curva en el diagrama no está bien definida debido a que su posición es dependiente de factores como la agitación o presencia de impurezas.
- La zona estable en donde la solución no está saturada y es imposible que ocurra cristalización.
- La zona metaestable que se encuentra entre las curvas de saturación y sobresaturación, donde la cristalización espontánea es improbable, no obstante, si se coloca un cristal semilla en la solución, va a ocurrir el crecimiento del cristal.
- La zona inestable donde ocurre la cristalización espontánea. En esta región el proceso de cristalización es descontrolado, por lo que usualmente da origen a la formación de múltiples microcristales.

La obtención de una solución sobresaturada es el primer paso del crecimiento cristalino, se dice que la sobresaturación es la fuerza impulsora para el proceso de cristalización. En la sección de métodos de cristalización se habla sobre diferentes procedimientos para conseguir una solución sobresaturada.

2.1.1.2. Nucleación

El siguiente paso que es necesario para que se produzca el crecimiento de un cristal es la nucleación. En este proceso se generan pequeños cuerpos sólidos que funcionan como

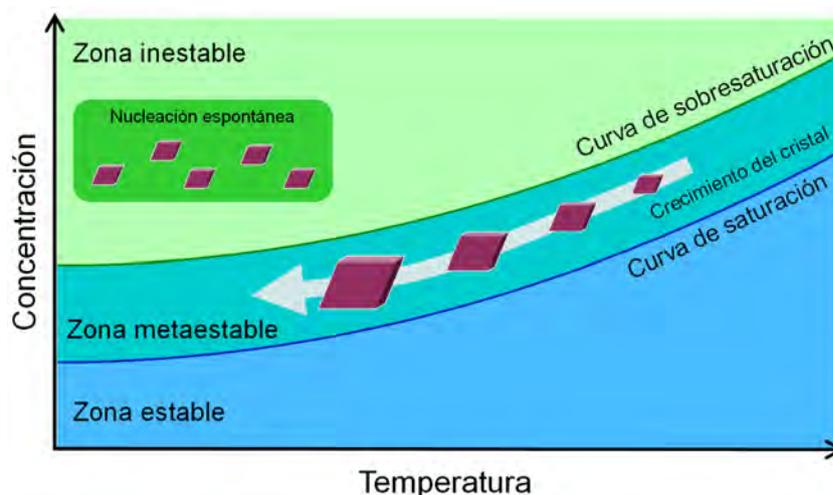


Figura 2.2: Diagrama de solubilidad para una solución saturada y sobresaturada.

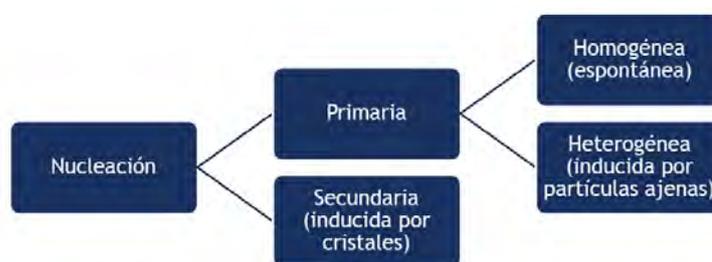


Figura 2.3: Clasificación de los tipos de nucleación.

núcleos o semillas para la cristalización. La nucleación puede ocurrir de forma espontánea o ser inducida externamente, de cualquier manera, en un sistema dado es difícil controlar si uno, o ambos mecanismos suceden simultáneamente. Algunos elementos que pueden inducir la nucleación pueden ser la agitación, un choque mecánico, fricción o incluso rayaduras en las paredes del recipiente. La clasificación de los distintos tipos de nucleación se muestra en la Figura 2.3. La nucleación primaria es cuando en el sistema no existen cristales precursores o semilla. Por otro lado, en la nucleación secundaria los núcleos se generan en la vecindad de cristales de soluto presentes en un sistema sobresaturado.

2.1.1.2.1. Nucleación primaria

Nucleación homogénea: La formación de núcleos cristalinos es un proceso complejo, este requiere que las moléculas que lo conforman se coagulen, resistiendo su tendencia a redisolverse, además requieren orientarse dentro de una red cristalina. El número de moléculas en un núcleo estable puede variar desde diez hasta unas miles.

La teoría clásica de nucleación se basa en los cambios de energía de Gibbs asociados a la condensación de un vapor a un líquido, y este tratamiento puede extenderse a la

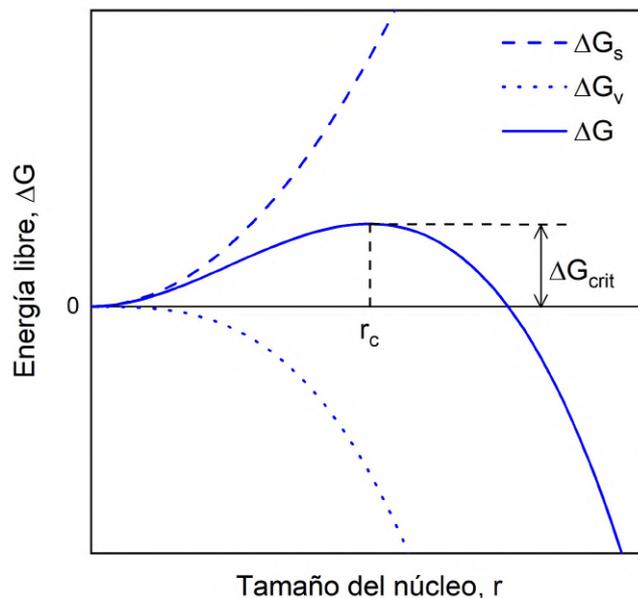


Figura 2.4: Diagrama de energía libre para el proceso de nucleación.

crystalización a partir de fundidos y soluciones. La energía libre de Gibbs asociada con el proceso de nucleación corresponde a la diferencia de energía entre una pequeña partícula de soluto esférica de radio r y el soluto en solución. Esta diferencia de energía se puede separar en la contribución de superficie y de volumen. La contribución de superficie corresponde a la diferencia de energía libre entre la superficie de la partícula y el bulto de la partícula, esta energía ΔG_s es una cantidad positiva, proporcional a r^2 . Por otro lado, la contribución de volumen ΔG_v es la diferencia de energía libre entre una partícula muy grande ($r = \infty$) y el soluto en solución. En condiciones de sobresaturación ΔG_v es una cantidad negativa proporcional a r^3 .

En la Figura 2.4 se muestra la energía de Gibbs del proceso de nucleación en función del radio del núcleo, también se muestran las contribuciones de las energías de superficie y de volumen. Se observa que la función de energía libre pasa por un máximo de energía ΔG_{crit} que corresponde a la energía del radio crítico r_c . Cuando se forma un nuevo núcleo en la disolución este puede crecer o redisolverse, el proceso que ocurra será el que minimice su energía. Entonces, si su tamaño es menor al radio crítico el núcleo será inestable y se redisolverá en la disolución. En cambio, si el tamaño del núcleo es mayor al radio crítico este crecerá. Por consiguiente, una vez alcanzado un número mínimo de moléculas para generar un agregado crítico, cualquier adición de otra molécula al agregado va a resultar en el crecimiento del núcleo.

La temperatura tiene un efecto determinante en el proceso de nucleación debido a que en un fluido existe una distribución de energías originada por la distribución de velocidades de las moléculas, entonces en las regiones de mayor energía se favorecerá el proceso de nucleación. Experimentalmente se ha encontrado que existe un rango limitado

de temperaturas óptimo para la nucleación que depende de cada sistema, por ejemplo, si el sistema es excesivamente viscoso es necesario elevar la temperatura para inducir la nucleación.

Nucleación heterogénea: La velocidad de nucleación puede ser afectada por la presencia de impurezas en el sistema como polvo atmosférico. Este mecanismo de nucleación ocurre potencialmente en todos los sistemas ya que es prácticamente imposible conseguir una solución completamente libre de cuerpos ajenos. Estos cuerpos sólidos funcionan como heteronúcleos acelerando el proceso de nucleación. Lo anterior debido a que reducen la energía de Gibbs necesaria para la formación del núcleo crítico.

2.1.1.2.2. Nucleación secundaria: El proceso de nucleación puede ser acelerado por la presencia de cristales del soluto en la solución. Al ocurrir más rápidamente, la nucleación secundaria inhibe la nucleación primaria, por lo cual disminuye la formación de microcristales. Es una práctica común añadir cristales semilla en el proceso de crecimiento para obtener cristales más grandes y de mejor calidad [34].

2.1.1.3. Teorías de crecimiento cristalino

Una vez que se han formado núcleos estables en una solución sobresaturada, estos comienzan a crecer hasta formar un cristal. Existen diferentes teorías para explicar los mecanismos involucrados en el crecimiento cristalino, algunas de las más relevante son: las teorías basadas en energía superficial, las basadas en fenómenos de difusión, y las que involucran adsorción en capas [34].

2.1.1.3.1. Teorías de energía superficial: Las teorías de energía superficial se basan en que la forma en la que crece un cristal es tal que minimice su energía superficial. La importancia de estas teorías radica en que explica el crecimiento preferencial de ciertas caras cristalinas. Predice que las caras cristalinas con un alto índice de Miller crecerán más rápido y eventualmente desaparecerán. Por lo tanto, las caras con una velocidad de crecimiento menor (índice de Miller bajo) serán las que definan la apariencia del cristal.

2.1.1.3.2. Teorías de adsorción en capas: Las teorías de adsorción en capas establecen que el proceso de crecimiento de un cristal ocurre de manera discontinua por adsorción capa por capa del soluto en la superficie del cristal. El proceso es discontinuo porque no puede comenzar a crecer una nueva capa hasta que no se haya completado la capa anterior.

Un primer mecanismo se presenta en superficies planas. Primero una molécula de soluto se adsorbe sobre la superficie del cristal. Esta molécula puede desplazarse (difundirse)

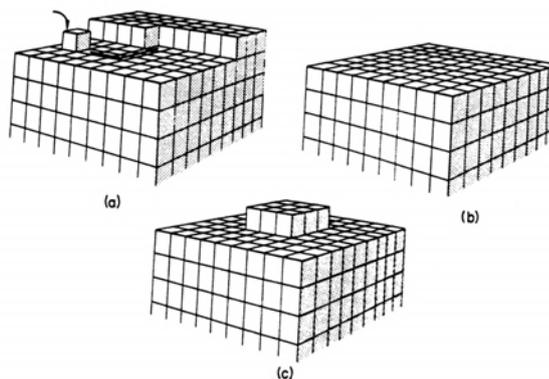


Figura 2.5: Mecanismo de crecimiento cristalino sobre una superficie plana: a) Difusión de una molécula adsorbida hacia un escalón, b) formación de una capa completa, y c) nucleación superficial [34].

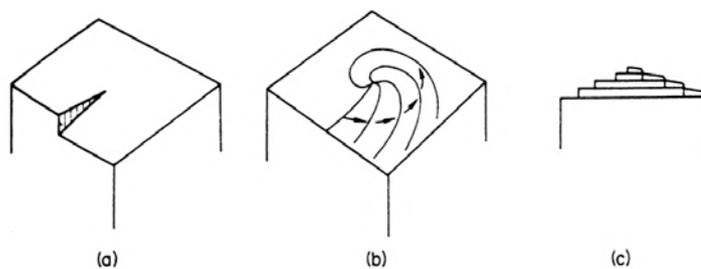


Figura 2.6: Crecimiento cristalino impulsado por una dislocación de tornillo [34].

sobre la superficie, por consiguiente, se moverá libremente hasta llegar a un punto donde la fuerza de atracción sea máxima y en ese punto se incorporará a la red cristalina. Las regiones del cristal con mayor fuerza de atracción son los escalones y esquinas, que cumplen la función de centros activos para la cristalización. El proceso de adsorción y difusión en la superficie continuará hasta completar una cara plana en el cristal. En este punto es necesario que se forme un nuevo núcleo sobre la superficie para que comience a crecer una nueva capa (nucleación secundaria). En la Figura 2.5 se representan los mecanismos mencionados.

Otro posible mecanismo sucede cuando la superficie del cristal presenta dislocaciones de tornillo. En este caso el borde de la dislocación actúa como centro de cristalización y el cristal comienza a crecer en espiral (ver Figura 2.6).

2.1.1.3.3. Teorías de difusión-reacción: En estas teorías se considera que el proceso de crecimiento de un cristal es un fenómeno difusional que ocurre en dos pasos. En el primer paso, el proceso de difusión, las moléculas de soluto son transportadas del bulto de la solución a la superficie sólida. En el segundo paso, la etapa de reacción, las moléculas de soluto se acomodan sobre la red cristalina incorporándose al cristal. Ambas etapas ocurren bajo la influencia de la sobresaturación como fuerza impulsora. Se ha encontrado

que cuando la superficie cristalina tiene una alta densidad de defectos superficiales su crecimiento usualmente está controlado por difusión [34].

De los mecanismos mencionados es posible que más de uno sucedan simultáneamente dependiendo de las condiciones de crecimiento, además también podrían suceder otros mecanismos no tratados aquí. Asimismo, hay que considerar que al comienzo pueden competir el crecimiento y la nucleación, no obstante, el nivel de sobresaturación disminuye conforme los cristales crecen, hasta un punto en que la nucleación se detiene.

2.1.1.3.4. Maduración de Ostwald: Otro efecto de importancia que afecta el proceso de crecimiento de un cristal es la maduración de Ostwald. Cuando en la solución coexisten cristales con diferente tamaño, los cristales más pequeños tenderán a redisolverse para después incorporarse a los cristales más grandes. Este efecto se debe a que la relación superficie-volumen de los microcristales es muy alta, por lo cual, su energía superficial también es muy alta. En consecuencia, los cristales de menor tamaño se agregan a los cristales grandes para reducir su energía [33].

2.1.2. Métodos de cristalización

A lo largo de los años se han desarrollado una multitud de métodos para crecer cristales tanto a nivel laboratorio como a escala industrial. Estos métodos se pueden clasificar de acuerdo a los cambios de fase que intervienen en el proceso:

- Crecimiento a partir del fundido.
- Crecimiento a partir de un sólido.
- Crecimiento a partir de una solución.
- Crecimiento a partir de un vapor.

A su vez, cada clasificación se puede subdividir en múltiples métodos, por esta razón no se realizará una descripción a detalle de cada método; un tratamiento más extenso se puede encontrar en trabajos de Capper [35] y Seevakan [36], y en libros especializados [34]. La selección del método de crecimiento depende de las propiedades físicas y químicas del cristal, como su punto de fusión, solubilidad en diferentes solventes, temperatura de descomposición, etc. Muchos de los métodos que se utilizan actualmente en la producción de cristales a nivel comercial dan buenos resultados, sin embargo, utilizan equipo complejo y costoso. En este sentido, los métodos de crecimiento de cristales en solución a baja temperatura son sencillos de realizar y con requerimientos de equipo no tan complicados, es por esto que se han utilizado por muchos años. Además, son el método estándar para

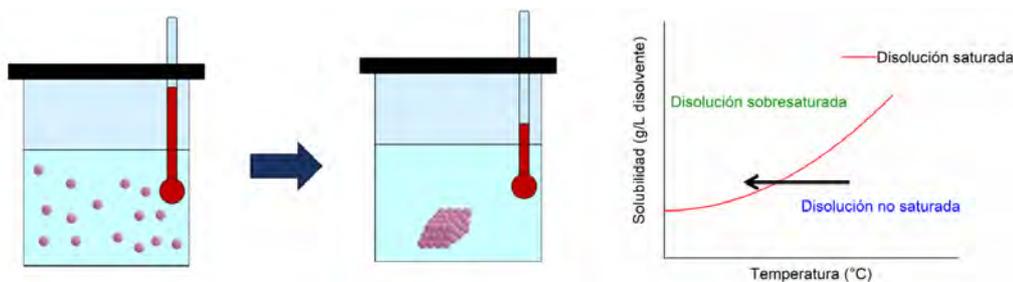


Figura 2.7: Método de enfriamiento lento para el crecimiento cristalino y un diagrama de solubilidad del proceso.

preparar nuevos cristales a nivel laboratorio y con ello caracterizar sus propiedades y posibles aplicaciones.

2.1.2.1. Métodos en solución a baja temperatura

El crecimiento de cristales en solución a baja temperatura es uno de los primeros métodos que se desarrollaron para crecer cristales. Se requiere que la solubilidad del material sea de moderada a alta dentro del rango de temperatura ambiente a 100°C . Este método se utiliza cuando el material no es estable a alta temperatura, como los cristales orgánicos. Las condiciones óptimas requeridas de temperatura y disolvente varían de cristal a cristal y se deben de encontrar a prueba y error. Esta es la razón por la cual en investigación existen nichos de oportunidad relacionados con el crecimiento de monocristales de alta calidad óptica y con alta respuesta no lineal.

Sus ventajas son que produce cristales con bajas imperfecciones; también que al trabajar a temperatura ambiente se reduce el riesgo de choque térmico en los cristales; además, al cambiar las condiciones de crecimiento es posible obtener diferentes morfologías o polimorfos de una misma sustancia. Su principal desventaja es que el tiempo de crecimiento es muy largo, pudiendo tardar semanas o meses. Otra desventaja es la posible inclusión del solvente en la red cristalina.

Los métodos de crecimiento en solución a baja temperatura se pueden dividir en: enfriamiento lento, evaporación lenta y gradiente de temperatura [33].

2.1.2.1.1. Enfriamiento lento: En este proceso la solución sobresaturada se prepara al reducir la temperatura de la solución mientras la concentración permanece constante. De esta manera, la solución que inicialmente se encuentra no saturada se convierte en saturada, y después pasa a ser una solución sobresaturada, como se observa en la Figura 2.7. Una vez que se consigue la condición de sobresaturación comienza el crecimiento cristalino. Para utilizar este método se requiere un buen control de temperatura para conseguir rampas de enfriamiento de hasta $0.1^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

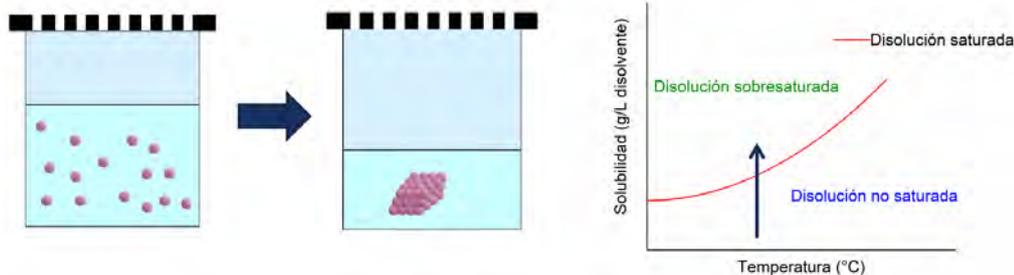


Figura 2.8: Método de evaporación lenta para el crecimiento cristalino y un diagrama de solubilidad del proceso.

Su principal desventaja es que se requiere usar un rango de temperatura en el proceso de crecimiento. Este rango no puede ser muy grande porque las propiedades del cristal pueden variar con la temperatura. Si el rango es pequeño (como usualmente se utiliza), entonces el proceso es ineficiente porque al final del crecimiento gran parte del material permanece aun en solución.

Un dispositivo típico para este método incluye un contenedor sellado en donde se encuentra la disolución, el contenedor se coloca dentro de un baño de agua cuya temperatura se puede regular mediante un controlador programable.

2.1.2.1.2. Evaporación lenta: En este método se permite que la solución se evapore lentamente mientras la temperatura permanece constante. Conforme el solvente se evapora la concentración de la solución aumenta hasta llegar al punto de sobresaturación, como se muestra en el diagrama de solubilidad en la Figura 2.8. El crecimiento cristalino inicia cuando se alcanza una concentración de sobresaturación. La ventaja de este método es que el proceso ocurre a temperatura constante, por consiguiente el control de temperatura es más sencillo, típicamente con una precisión de 0.05°C . Este método es útil cuando la solubilidad de las sustancias varía muy poco con la temperatura y no se puede usar el método de enfriamiento lento.

Una desventaja de este método es que se generan microcristales en la superficie de la solución y en las paredes del recipiente. Estos microcristales caen en la disolución y comienzan a crecer retardando el crecimiento de los cristales más grandes. Otra desventaja es la posible incorporación de impurezas en el cristal. Lo anterior se debe a que si la solución contiene impurezas, la concentración de estas aumentará conforme se evapora la solución, incrementando la posibilidad que se agreguen a la red cristalina. Por último, si la tasa de evaporación del disolvente no se mantiene constante la calidad de los cristales se verá afectada.

El dispositivo para el método de evaporación lenta es similar al de enfriamiento lento, la diferencia es que el contenedor de la solución contiene perforaciones que permiten que

el solvente se evapore.

2.1.2.1.3. Gradiente de temperatura: En este método el material es transportado de una región caliente hacia una región fría en donde se sobresatura la solución y el cristal crece. Las ventajas de este método son: el cristal crece a temperatura constante; este método es insensible a los cambios de temperatura, siempre y cuando el material inicial y el cristal en crecimiento experimenten el mismo cambio; y economía del solvente y del soluto. Por otro lado, tiene la desventaja que un pequeño cambio en la diferencia de temperaturas entre las zonas caliente y fría afecta considerablemente la velocidad de crecimiento.

2.1.2.2. Optimización del método de crecimiento:

Para obtener cristales de buena calidad mediante los métodos de crecimiento en solución es necesario encontrar las condiciones óptimas de crecimiento, para tal propósito se pueden implementar los siguientes procedimientos:

2.1.2.2.1. Purificación de los materiales: Se requiere que tanto el compuesto que se desea cristalizar, como el solvente tengan la mayor pureza posible. Este parámetro es importante porque las impurezas pueden incorporarse en la red cristalina generando defectos. Adicionalmente, las impurezas podrían inhibir o retardar el crecimiento. Una manera de aumentar la pureza de los cristales es mediante la recristalización repetitiva de estos.

2.1.2.2.2. Selección del disolvente: Un buen disolvente para el crecimiento cristalino debe tener las siguientes características: buena o moderada solubilidad del soluto, ser poco volátil, tener baja viscosidad, que sea no corrosivo ni tóxico, y ser económico. Debido a que el crecimiento en solución está controlado principalmente por difusión, un disolvente con baja viscosidad facilita el transporte de masa de la solución a la superficie del cristal.

2.1.2.2.3. Solubilidad: La solubilidad del soluto en el disolvente seleccionado deber de ser buena o moderada. Lo anterior para asegurar que una cantidad suficiente del material esté disponible para crecer y que sea fácil llegar a la condición de sobresaturación. Si la solubilidad es muy baja, entonces habrá muy poco material disuelto y los cristales formados serán pequeños. Por otro lado, si la solubilidad es muy alta será muy complicado alcanzar la condición de sobresaturación. Lo preferible es determinar la solubilidad del material en el solvente elegido a varias temperaturas antes de comenzar el proceso de crecimiento.

Es posible predecir la solubilidad de un soluto en un solvente dado considerando las características de ambos. Para el soluto se debe tomar en cuenta la polaridad de la molécula, su peso molecular, los grupos funcionales presentes y su capacidad para formar puentes de hidrógeno. Para el caso del disolvente hay que considerar su polaridad, carácter ácido-base, constante dieléctrica y capacidad para formar puentes de hidrógeno. Basados en la regla de "lo similar disuelve a lo similar" se debe buscar que el soluto y disolvente tengan propiedades similares [37].

2.1.2.2.4. Preparación de la solución saturada: Existen varias estrategias para preparar la solución saturada del compuesto que se desea cristalizar. La primera es preparar un solución no saturada en el solvente seleccionado a temperatura ambiente, filtrar la solución y colocar en el equipo de evaporación lenta. El solvente se comenzará a evaporar y eventualmente se saturará la solución. Otro método es calentar el disolvente a la temperatura a la que se llevará a cabo el crecimiento cristalino, después se añade el soluto en exceso, es decir, hasta que se observe un precipitado en el fondo del recipiente que ya no se logra disolver. Después se filtra la solución y se transfiere al equipo de evaporación lenta teniendo cuidado que esta no se enfríe [33].

2.1.2.2.5. Preparación de la semilla: Utilizar cristales semilla permite obtener cristales de mayor tamaño y de mejor calidad. Para preparar un cristal semilla primero es necesario dejar que cristalice una solución por evaporación lenta, este procedimiento va a generar muchos cristales semilla. Enseguida se selecciona la semilla de mejor calidad visual, libre de imperfecciones y de inclusiones. Es importante que la semilla se encuentre libre de defectos debido a que estos se propagan mientras el cristal crece generando cristales de menor calidad.

2.1.2.2.6. Agitación: Es deseable que el nivel de sobresaturación se mantenga uniforme en toda la disolución para que el crecimiento cristalino sea más estable. Lo anterior se puede lograr agitando la solución a una velocidad que requiere ser optimizada.

2.1.2.2.7. Modificación del hábito cristalino: Se prefiere que los cristales crezcan con un hábito cristalino en el que ninguna cara crezca de manera predominante. Si una cara crece a mayor velocidad que las otras se formarán cristales con hábitos en forma de placa o de aguja, que son más difíciles de manipular. Se puede modificar el hábito cristalino para los cristales que crecen naturalmente como placas o agujas de las siguientes formas: cambiando la temperatura de crecimiento, cambiando el pH de la solución, añadiendo un agente modificador y/o cambiando el disolvente [38].

Pese a todas las investigaciones respecto al crecimiento cristalino, esta continúa siendo una tarea complicada, se puede considerar más como un arte que una ciencia exacta. Muchas condiciones deben ser encontradas a prueba y error, el proceso puede ser tardado, pudiendo durar meses e incluso años, y no hay garantía de que sea posible obtener resultados satisfactorios.

2.2. Caracterización de cristales

Una vez obtenido un cristal de tamaño adecuado para ser manipulado lo siguiente es determinar la identidad y calidad de este, ya que esta información permite predecir las potenciales aplicaciones que puede tener ese material. En ese sentido, existe una gran variedad de técnicas experimentales que permiten caracterizar diversas propiedades de un cristal, como lo son su estructura cristalina, el acomodo de la molécula, sus propiedades ópticas definidas por los niveles de energía electrónicos y vibracionales, etc. A continuación se describen de manera general las técnicas más empleadas para caracterizar cristales.

2.2.1. Difracción de rayos X de monocristal

La difracción de rayos X es uno de los métodos más efectivos para la determinación de la estructura cristalina de los materiales [39]. Esta técnica fue propuesta en 1912 y desde entonces ha sido ampliamente estudiada y utilizada para la caracterización de materiales, no solo en la identificación de fases cristalinas, también para el estudio del equilibrio de fases, medición del tamaño de partícula y determinación de la orientación de un cristal. Además, es la técnica estándar empleada en la determinación de la estructura de nuevos cristales diseñados para distintos propósitos [39, 40].

La difracción de rayos X implica la medición de la intensidad de los rayos X difractados desde un cristal. El fenómeno de difracción se origina por la interferencia de ondas al atravesar un objeto con tamaño comparable al de la longitud de onda de la radiación, por tal motivo los rayos X pueden ser difractados por los planos cristalográficos de un cristal. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se esparce en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto [41]. Las ondas esparcidas pueden estar en fase produciendo interferencias constructivas, o fuera de fase originando interferencias destructivas; solo las ondas en fase llegarán al detector generando un patrón de difracción. Las ondas desviadas no estarán en fase, excepto cuando se satisfaga la siguiente relación, conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.1)$$

donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda del fotón incidente, d es la

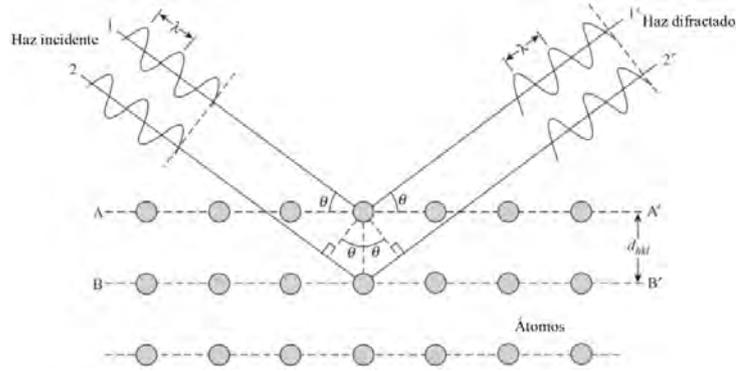


Figura 2.9: Difracción de rayos X por los planos atómicos [41].

distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción. El fenómeno de difracción de rayos X se ilustra en la Figura 2.9: dos ondas incidentes en fase, haz 1 y haz 2, son desviadas por dos planos cristalinos (A y B) [39].

Un equipo de difracción de rayos X de monocristal consta de una fuente de rayos X monocromática, un portamuestras y un detector. El difractómetro utiliza goniómetros de 4 círculos que permiten rotar el monocristal y el detector hasta conseguir la condición de difracción. Existen muchos ángulos que cumplen con la condición de difracción debido a que en un cristal hay diferentes planos cristalinos. El patrón de difracción medido consta de los ángulos e intensidades de los rayos X difractados.

Para entender como un patrón de difracción permite determinar la estructura cristalina, es necesario comprender como cada plano (hkl) en un cristal contribuye al patrón de difracción. Los rayos X son esparcidos por los electrones de los átomos, y debido a que cada elemento tiene un número de electrones característico, la eficiencia de esparcimiento es única para cada elemento. Los átomos más pesados esparcirán los rayos X con mayor fuerza que los átomos ligeros. Esta dependencia del esparcimiento con el número de electrones se relaciona con la densidad electrónica $\rho(r)$ y está dada por el factor de esparcimiento:

$$f = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr \quad k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad (2.2)$$

donde θ es el ángulo de esparcimiento. Cuando un cristal contiene diferentes átomos con factores de esparcimiento f_j la amplitud de la onda difractada por los planos (hkl) está dada por el factor de estructura:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)}. \quad (2.3)$$

Y la intensidad de los rayos X difractados medida por el detector será proporcional a $|F_{hkl}|^2$ [42].

La gran utilidad de la técnica de difracción de rayos X de monocristal radica en que el factor de estructura se relaciona con la distribución de densidad electrónica del cristal

mediante una transformada de Fourier:

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}. \quad (2.4)$$

Entonces, una vez medido el patrón de difracción sería posible obtener los valores de F_{hkl} al sacar la raíz cuadrada de la intensidad de los rayos X difractados. Después, mediante la ecuación 2.4 se podría determinar la densidad electrónica del cristal. La densidad electrónica permite deducir la estructura cristalina, distancias interatómicas y ángulos de enlace.

Una dificultad que se presenta al determinar la densidad electrónica mediante un patrón de difracción es el problema de fase. Lo anterior se debe a que el factor de estructura es una cantidad compleja ($F_{hkl} = |F_{hkl}|^{i\alpha}$) y al momento de calcular la raíz cuadrada de las intensidades solo se puede recuperar la magnitud de F_{hkl} , perdiendo la información sobre su fase α . Se han desarrollado diferentes métodos para solventar este problema [43].

2.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Las espectroscopias vibracionales son técnicas ampliamente utilizadas para caracterizar materiales porque son herramientas no destructivas que proporcionan información sobre la composición y estructura molecular. Estas técnicas analíticas miden los niveles de energía vibracional que están asociados con los enlaces químicos en la muestra. El espectro es único, como una huella dactilar, por lo que es usado para la identificación, caracterización, elucidación de estructuras, monitoreo de reacciones y control de calidad. Las dos técnicas más empleadas para estudiar los niveles vibracionales son la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía Raman.

La espectroscopía infrarroja es una técnica basada en la detección de las vibraciones moleculares midiendo la absorción de radiación IR por la muestra. El rango de energía IR coincide con las energías necesarias para excitar los modos normales de vibración en una molécula; por lo tanto, la absorción de un fotón infrarrojo se debe a la excitación entre los estados vibracionales basal y excitado. Un espectro infrarrojo se obtiene comúnmente pasando radiación infrarroja a través de una muestra y determinando la energía específica a la cual absorbe la luz. Cada banda de absorción en un espectro IR muestra un modo de vibración específico de la molécula, cuya frecuencia de vibración depende de la fuerza de enlace, la estructura, las masas de los átomos, etc. La técnica FTIR permite obtener un espectro infrarrojo en un rango completo de números de onda simultáneamente gracias al empleo de la transformada de Fourier [44].

Un espectro infrarrojo se puede dividir en dos zonas. La región de 4000 a 1400 cm^{-1} , en donde las vibraciones son características de ciertos grupos funcionales presentes en la molécula. Estas vibraciones sólo dependen de los átomos pertenecientes al grupo funcional,

es decir, son independientes del resto de la molécula y por lo tanto son útiles para estudiar la presencia o ausencia de grupos funcionales. La otra región en el espectro IR (de 1400 a 600 cm^{-1}) es la región dactiloscópica, en esta zona los modos normales de vibración involucran el estiramiento o flexión de toda la molécula y son características de cada compuesto [45].

La luz infrarroja interactúa solo con aquellas vibraciones cuyo momento dipolar cambia periódicamente debido a la oscilación de los átomos. Si el campo electromagnético oscilante del fotón incidente se acopla con un dipolo oscilante de la molécula a una misma frecuencia, este es absorbido. Aquellas vibraciones que no van acompañadas de un cambio en el momento dipolar son IR-inactivas [46].

2.2.3. Espectroscopía ultravioleta-visible

La espectroscopía UV-Visible permite determinar las posibles transiciones electrónicas de una muestra a través de su espectro de absorción. Esto se logra realizando un barrido espectral en toda la región ultravioleta-visible y determinando la absorbancia de la muestra para cada longitud de onda. Las transiciones electrónicas se originan por la absorción de un fotón, el cual promueve un electrón de un orbital de una molécula en el estado base a un orbital desocupado de mayor energía. Un espectro de absorción UV-Vis es útil para estudiar tanto compuestos orgánicos como compuestos semiorgánicos.

Para el caso de moléculas orgánicas las transiciones posibles son entre orbitales moleculares de enlace, de no enlace y de antienlace; las energías relativas de estos orbitales moleculares se indican en la Figura 2.10a. En un espectro UV-Vis solamente se pueden observar transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ debido a que la luz ultravioleta y la luz visible no tienen energía suficiente para producir las demás transiciones. La transición $n \rightarrow \pi^*$ (léase ene a pi estrella) se origina por la excitación de un electrón procedente de un par no compartido hacia un orbital molecular de antienlace π^* . Por su parte, la excitación de un electrón de un orbital de enlace π a un orbital de antienlace π^* se conoce como transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (léase pi a pi estrella).

La primera banda de absorción, es decir, la de menor energía, que se observa en un espectro UV-Vis se le designa transición HOMO-LUMO. Estas siglas en inglés significan: HOMO (orbital molecular de mayor energía ocupado) y LUMO (orbital molecular de menor energía desocupado). Cuando se analizan espectros de absorción es importante notar que los niveles de energía electrónicos de una molécula están conformados por diversos subniveles vibracionales, lo que ocasiona que las bandas de absorción sean anchas [45].

Por otro lado, los compuestos metal-orgánicos pueden presentar otra clase de transiciones electrónicas, las cuales se originan por la unión entre un centro metálico y uno

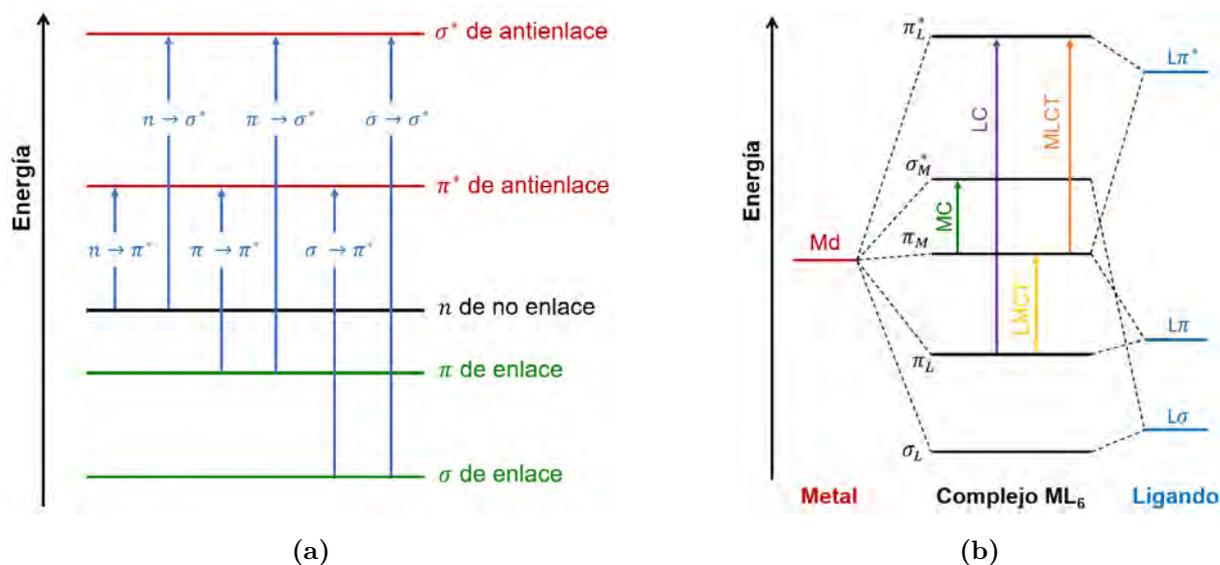


Figura 2.10: Niveles de energía de orbitales moleculares y transiciones electrónicas para: a) Una molécula orgánica, y b) un complejo metal-orgánico octaédrico.

o más ligandos orgánicos. La complejidad y variedad que pueden tener estos sistemas moleculares es muy amplia y depende del número y naturaleza de los ligandos, la valencia del metal y la geometría de la molécula. Por lo anterior, se considera como modelo representativo a un complejo octaédrico ML_6 .

En la Figura 2.10b se representan los orbitales moleculares del complejo octaédrico formados por la combinación de los orbitales de un metal M y los orbitales de un ligando L. Se pueden observar cuatro tipos de transiciones electrónicas: MC ($\pi_M \rightarrow \sigma_M^*$), LC ($\pi_L \rightarrow \pi_L^*$), LMCT ($\pi_L \rightarrow \sigma_M^*$) y MLCT ($\pi_M \rightarrow \pi_L^*$).

Las transiciones centradas en el metal (MC) ocurren entre orbitales que tienen predominantemente carácter de orbital d del metal, por lo que también se conocen como transiciones d-d. Las transiciones centradas en el ligante (LC) se originan por una transición de un orbital de enlace a un orbital de antienlace, donde ambos orbitales tienen carácter predominante del ligante. En una transición de transferencia de carga del ligante al metal (LMCT) un electrón migra de un orbital centrado en el ligante a un orbital centrado en el metal. Finalmente, una transición de transferencia de carga del metal al ligante (MLCT) se origina por la migración de un electrón de un orbital con carácter predominante del metal a un orbital predominante del ligante [47].

Adicionalmente, es posible obtener información sobre el tipo de empaquetamiento molecular en un cristal si se compara el espectro de absorción de la molécula en solución con el de la molécula en el cristal. De acuerdo con la teoría molecular de excitones desarrollada por Kasha y Davydov, existen tres tipos principales de arreglos entre dos moléculas que dan origen a un acoplamiento excitónico. En los tres casos el acoplamiento

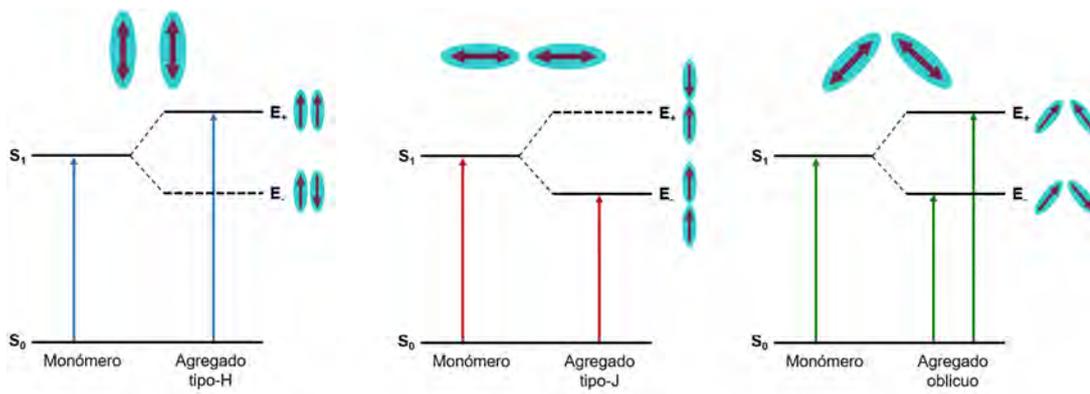


Figura 2.11: Diagrama de niveles de energía para los acoplamientos excitónicos tipo-H, tipo-J y oblicuo.

causa un desdoblamiento de los niveles de energía de la molécula aislada.

En el arreglo tipo-J las moléculas se acomodan en una secuencia cabeza a cola, en este acoplamiento solo la transición de menor energía es permitida, por lo que el espectro presenta un desplazamiento al rojo. Para el arreglo tipo-H las moléculas se acomodan de forma paralela, en este caso solamente la transición de mayor energía esta permitida causando un desplazamiento al azul en el espectro de absorción. Finalmente, se tiene el arreglo oblicuo que es un punto intermedio de los dos anteriores, para este acoplamiento ambas transiciones son permitidas, por lo que el espectro presenta dos bandas de absorción [48, 49]. En la Figura 2.11 se esquematizan los niveles de energía para los tres tipos de acoplamientos excitónicos descritos y las transiciones permitidas para cada uno; los arreglos de moléculas se representan con flechas que indican la dirección de su momento dipolar.

2.2.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia es una técnica complementaria a UV-Vis que también proporciona información sobre la estructura electrónica a partir de una excitación con irradiación. Mientras que UV-Vis analiza la transición desde un estado fundamental a un estado excitado, la espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) examina la transición radiativa del estado excitado al estado fundamental. La emisión de fotones de este fenómeno se puede medir como fluorescencia [46].

2.2.5. Estudios supramoleculares

La química supramolecular se puede designar como la “química más allá de la molécula”, esta rama de la química se encarga del estudio de sistemas que involucran agregados de moléculas o iones que se mantienen unidos por interacciones no covalentes. Las princi-

pales interacciones no covalentes pueden ser: electrostáticas como las ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo; puentes de hidrógeno; interacciones $\pi - \pi$; fuerzas de van der Waals y enlaces de coordinación. Dado que cualquiera de estas interacciones puede estar presente en cristales moleculares y ser responsable del empaquetamiento, es indispensable hacer un estudio de estas interacciones para comprender la estructura de las moléculas en estado sólido.

Para este propósito se han diseñado diferentes herramientas, entre ellas se encuentra el software CrystalExplorer [50]. Este software permite calcular las energías de interacción que mantienen unido al cristal. Estas energías están divididas en componentes electrostático, polarización, dispersión y de intercambio-repulsión. El software también permite calcular la superficie de Hirshfeld, esta superficie define la forma que tiene de la molécula dentro de la red cristalina, además permite visualizar tridimensionalmente los contactos intermoleculares cercanos que mantiene con las moléculas que la rodean. La superficie muestra un color rojo para los contactos más cercanos, blanco para los contactos con longitudes medias (cercanas al radio de van der Waals) y azul para los contactos más lejanos [7, 8].

2.3. Óptica no lineal

La óptica no lineal es la parte de la óptica que se encarga de estudiar los fenómenos generados por la interacción de la materia con luz incidente de alta intensidad (en el orden de magnitud del campo eléctrico atómico). Usualmente se utiliza una fuente de luz láser debido a que esta puede alcanzar intensidades suficientemente altas para modificar las propiedades ópticas del medio. Para entender los fenómenos ópticos no lineales, primero hay que comprender como es la interacción de la luz con la materia en el régimen de la óptica lineal. El campo electromagnético de la luz induce dipolos en el medio que oscilan a la misma frecuencia que el campo, estos dipolos a su vez generan un nuevo campo eléctrico que oscila a la misma frecuencia que el campo incidente. Lo anterior nos indica que en el proceso de propagación de la luz la frecuencia del campo electromagnético no cambia. Matemáticamente esto se puede representar por la expresión:

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t), \quad (2.5)$$

en donde $\tilde{P}(t)$ es el momento dipolar por unidad de volumen o polarización inducida en el medio, $\tilde{E}(t)$ es el campo eléctrico aplicado, $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal y ϵ_0 la permitividad del vacío. La designación de óptica lineal viene del hecho que la polarización inducida depende linealmente del campo eléctrico. Además, en este régimen no hay interacción entre haces de diferente frecuencia al incidir sobre un medio [51].

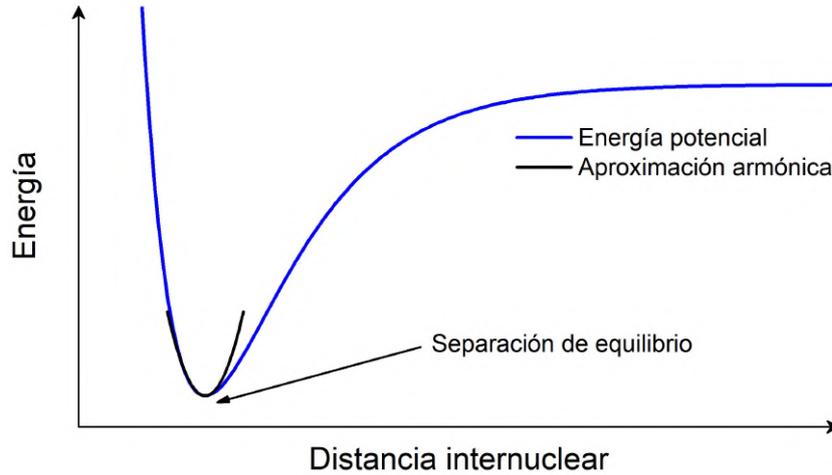


Figura 2.12: Curva de energía potencial de un electrón de valencia en una molécula.

En la Figura 2.12 se muestra una curva de energía potencial de un electrón de valencia en una molécula. Cuando la intensidad de la luz incidente sobre la molécula es baja, los electrones van a vibrar débilmente alrededor de su posición de equilibrio, en este caso su movimiento se puede aproximar al de un oscilador armónico. Lo anterior corresponde a la óptica lineal. Por otro lado, si la intensidad de la luz sobre la molécula es suficientemente intensa, los electrones van a vibrar con más fuerza alejándose de su posición de equilibrio y su movimiento ya no se podrá aproximar al de un oscilador armónico. En cambio, el movimiento será un oscilador anarmónico, lo que originará que se emita luz a nuevas frecuencias. Este último caso es el objeto de estudio de la óptica no lineal.

Para describir los efectos no lineales, la polarización del medio se puede expresar como una serie de potencias con respecto al campo eléctrico [52]:

$$\begin{aligned}\tilde{P}(t) &= \epsilon_0[\chi^{(1)}\tilde{E}(t) + \chi^{(2)}\tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)}\tilde{E}^3(t) + \dots] \\ &= \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots,\end{aligned}\tag{2.6}$$

en donde $\tilde{P}^{(1)}(t)$ corresponde a la respuesta lineal del medio, $\tilde{P}^{(2)}(t)$ es la polarización no lineal de segundo orden y $\tilde{P}^{(3)}(t)$ es la polarización no lineal de tercer orden. $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son las susceptibilidades no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente. Estas susceptibilidades son cantidades complejas y su parte real e imaginaria tienen significados diferentes, como se verá más adelante.

Es importante notar que las interacciones no lineales de orden par solo pueden ocurrir en medios no-centrosimétricos (cristales que no presenten simetría de inversión). Por lo tanto, líquidos, gases, sólidos amorfos y cristales con simetría de inversión no presentan respuesta no lineal de órdenes pares dentro de la aproximación dipolar. En cambio, las interacciones de orden impar se pueden presentar tanto en medios centrosimétricos como en medios no-centrosimétricos [52].

2.3.1. Procesos paramétricos y no paramétricos

Un proceso paramétrico es cuando el estado cuántico inicial y final en el sistema son idénticos, en estos procesos intervienen estados virtuales. Un estado virtual no corresponde a un estado propio del sistema, en cambio, estos son estados de tiempo de vida muy corto generados por la interacción de uno o más fotones incidentes con el medio. En estos procesos la energía de los fotones se conserva. Para describir estos efectos se hace uso de la parte real de la susceptibilidad no lineal.

Por otro lado, los procesos no paramétricos involucran una transición de un nivel real (estado base) a otro nivel real (estado excitado) del sistema. Debido a que estos procesos implican la absorción de luz, el estado cuántico inicial y final del sistema no son necesariamente iguales. Estos efectos son descritos por la parte imaginaria de la susceptibilidad no lineal.

Análogamente, la parte real de la susceptibilidad lineal se relaciona con el índice de refracción, el cual describe la refracción de luz, que es un proceso paramétrico. En cambio, la parte imaginaria se relaciona con el coeficiente de absorción, el cual describe la absorción de un fotón, que es un proceso no paramétrico [52].

2.3.2. Efectos no lineales de segundo orden

Con el propósito de ilustrar la variedad de fenómenos ópticos no lineales que se pueden generar en un medio, estos se describirán brevemente. En los efectos ópticos no lineales de segundo orden hay una interacción entre el medio y hasta dos haces de luz, desde el punto de vista cuántico esto corresponde a la interacción de dos fotones con el medio.

En la generación de segundo armónico (SHG) se destruyen dos fotones de frecuencia ω generando un nuevo fotón de frecuencia 2ω . De manera similar a SHG, en la generación de suma de frecuencias (SFG) dos fotones de diferente frecuencia se destruyen creando un nuevo fotón con una frecuencia igual a la suma de las frecuencias de los fotones originales. Por otro lado, en la generación de diferencia de frecuencias (DFG) el medio absorbe el fotón de mayor energía llegando a un nivel virtual, luego el medio decae emitiendo dos fotones que pueden ser de igual o diferente energía (o frecuencia). Finalmente, en la rectificación óptica (OR) se genera un campo eléctrico DC a través del cristal no lineal. Lo anterior se resume en la Tabla 2.1. Todos los efectos anteriores corresponden a procesos paramétricos.

2.3.3. Efectos no lineales de tercer orden

Los efectos ópticos no lineales de tercer orden son referidos conjuntamente como mezclado de cuatro ondas debido a que interaccionan tres ondas con el medio y se genera una

Tabla 2.1: Procesos ópticos no lineales de segundo orden.

Efecto no lineal	Componente de la polarización no lineal	Esquema cuántico
Generación de segundo armónico (SHG)	$P(2\omega) = \epsilon_0\chi^{(2)}E^2$	
Generación de suma de frecuencias (SFG)	$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}E_1E_2$	
Generación de diferencia de frecuencias (DFG)	$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}E_1E_2^*$	
Rectificación óptica(OR)	$P(0) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}EE^*$	

cuarta onda en el proceso. Cuánticamente existe una interacción de tres fotones con el medio no lineal. Debido a que la polarización inducida en el medio depende cúbicamente con el campo eléctrico aplicado, y a que este campo puede estar compuesto por diferentes frecuencias, la cantidad de efectos no lineales de tercer orden es muy amplio. Por lo anterior, solo se mencionarán los más representativos.

En la generación de tercer armónico (THG) se destruyen tres fotones de frecuencia ω y se crea un nuevo fotón de frecuencia 3ω . En el mezclado de cuatro ondas (FWM) no degenerado dos fotones de diferente frecuencia (ω_1 y ω_2) excitan al medio a un estado virtual, después un tercer fotón (ω_3) estimula el decaimiento del medio creando un nuevo fotón con una nueva frecuencia ($\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$). También se tiene el índice de refracción dependiente de la intensidad, en este caso el componente de la polarización no lineal va a oscilar a la frecuencia del campo incidente ω , este fenómeno se explicará con mayor detalle más adelante [51]. Por último se tiene la absorción de dos fotones (TPA), en este proceso un átomo hace una transición del estado base a un estado excitado al absorber dos fotones incidentes simultáneamente; durante este proceso se crea un estado virtual entre los estados basal y excitado que son reales [53]. La tabla 2.2 condensa la información anterior. Los primeros tres efectos mencionados corresponden a procesos paramétricos, mientras que TPA es un proceso no paramétrico.

2.3.3.1. Índice de refracción no lineal

Un fenómeno óptico no lineal de tercer orden de interés es donde el índice de refracción de muchos materiales depende de la intensidad de la luz. Este fenómeno también conocido como efecto Kerr óptico esta representado por la ecuación:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (2.7)$$

siendo n_0 el índice de refracción lineal, n_2 el índice de refracción no lineal e I la intensidad de la luz incidente, la cual está dada por:

$$I = 2n_0 \epsilon_0 c |E(\omega)|^2. \quad (2.8)$$

Al ser un proceso de tercer orden, la interacción de la luz con el material se puede describir en términos de la polarización de tercer orden:

$$P^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t), \quad (2.9)$$

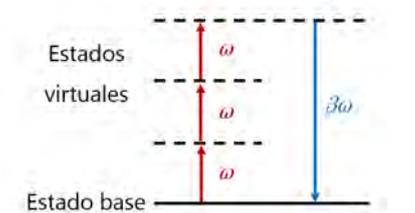
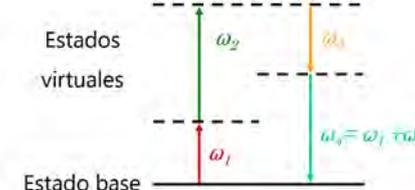
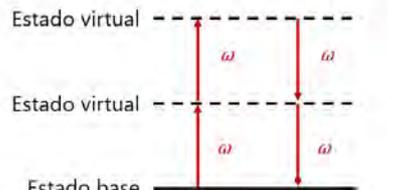
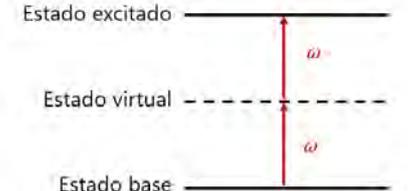
donde

$$\tilde{E}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c. \quad (2.10)$$

La polarización de tercer orden de interés es la respuesta a ω , la cual es:

$$\begin{aligned} P^{(3)}(\omega) &= 3\epsilon_0 \chi^{(3)} E(\omega) E^*(\omega) E(\omega) \\ &= 3\epsilon_0 \chi^{(3)} (\omega = \omega + \omega - \omega) |E(\omega)|^2 E(\omega). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Tabla 2.2: Procesos ópticos no lineales de tercer orden.

Efecto no lineal	Componente de la polarización no lineal	Esquema cuántico
Generación de tercer armónico (THG)	$P(3\omega) = \epsilon_0\chi^{(3)}E^3$	
Mezclado de cuatro ondas (FWM) no degenerado	$P(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) = 6\epsilon_0\chi^{(3)}E_1E_2E_3^*$	
índice de refracción dependiente de la intensidad	$P(\omega) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}E(\omega)E^*(\omega)E(\omega)$	
Absorción de dos fotones (TPA)		

La polarización total en el medio $P(\omega)$ se obtiene por la suma de la contribución lineal y la de tercer orden:

$$\begin{aligned} P(\omega) &= \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) + 3\epsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) \\ &= \epsilon_0 \chi_{eff} E(\omega), \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde se ha introducido una susceptibilidad efectiva χ_{eff} :

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2. \quad (2.13)$$

Esta susceptibilidad efectiva se relaciona con el índice de refracción no lineal mediante la ecuación:

$$n^2 = 1 + \chi_{eff}. \quad (2.14)$$

Usando las ecuaciones (2.7),(2.8) y (2.13) en la ecuación (2.14) se llega a:

$$(n_0 + n_2 I)^2 = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} \frac{I}{2n_0 \epsilon_0 c}, \quad (2.15)$$

elevando al cuadrado el término izquierdo de la ecuación (2.15) y despreciando el término $(n_2 I)^2$ que es muy pequeño, se obtiene:

$$n_0^2 + 2n_0 n_2 I = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} \frac{I}{2n_0 \epsilon_0 c}. \quad (2.16)$$

Por comparación de los términos independientes y dependientes de I en cada lado de la igualdad en (2.16) se observa que los índices de refracción lineal y no lineal están relacionados con la susceptibilidad lineal y no lineal, respectivamente [52]:

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}, \quad (2.17)$$

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \chi^{(3)}. \quad (2.18)$$

2.3.3.2. Coeficiente de absorción no lineal

En la sección anterior se consideró el índice de refracción y las susceptibilidades como cantidades reales, ahora se tomará en cuenta que ambas cantidades son complejas y que sus partes imaginarias se relacionan con la absorción de luz. Primero se reescribe la ecuación (2.15):

$$(n + i\kappa)^2 = 1 + \chi_r^{(1)} + i\chi_i^{(1)} + 3\chi_r^{(3)} \frac{I}{2n_0 \epsilon_0 c} + 3i\chi_i^{(3)} \frac{I}{2n_0 \epsilon_0 c}, \quad (2.19)$$

en donde κ (la parte imaginaria del índice de refracción) es el coeficiente de extinción, y $\chi_r^{(n)}$ y $\chi_i^{(n)}$ son la parte real e imaginaria de la susceptibilidad de orden n .

Elevando al cuadrado el lado izquierdo de la ecuación anterior e igualando las partes imaginarias se obtiene:

$$n^2 - \kappa^2 + 2i\kappa n = 1 + \chi_r^{(1)} + i\chi_i^{(1)} + 3\chi_r^{(3)} \frac{I}{2n_0\epsilon_0 c} + 3i\chi_i^{(3)} \frac{I}{2n_0\epsilon_0 c}, \quad (2.20)$$

$$2\kappa n = \chi_i^{(1)} + 3\chi_i^{(3)} \frac{I}{2n_0\epsilon_0 c}. \quad (2.21)$$

Se tiene que el coeficiente de absorción y el coeficiente de extinción se relacionan mediante [52]:

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c}. \quad (2.22)$$

Además, el coeficiente de absorción dependiente de la intensidad se puede escribir como [54]:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I, \quad (2.23)$$

donde α_0 es el coeficiente de absorción lineal y β es el coeficiente de absorción no lineal.

Sustituyendo las ecuaciones (2.22) y (2.23) en la ecuación (2.21) y haciendo la aproximación $n \approx n_0$ se obtiene:

$$\frac{\alpha_0 n_0 c}{\omega} + \frac{\beta n_0 c I}{\omega} = \chi_i^{(1)} + 3\chi_i^{(3)} \frac{I}{2n_0\epsilon_0 c}. \quad (2.24)$$

Al comparar las partes dependientes e independientes de I en la ecuación anterior se obtienen las expresiones para el coeficiente de absorción lineal y no lineal [10]:

$$\alpha_0 = \frac{\omega\chi_i^{(1)}}{cn_0} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{3\omega\chi_i^{(3)}}{2n_0^2\epsilon_0 c^2}. \quad (2.25)$$

2.3.4. Mecanismos que dan origen al índice de refracción y absorción no lineales

El índice de refracción y absorción no lineales pueden deberse a diferentes procesos físicos, los cuales se describen brevemente a continuación. Algunos mecanismos se explican desde el punto de vista del cambio en el índice de refracción y otros del coeficiente de absorción, sin embargo, de acuerdo a las relaciones de Kramers–Kronig los cambios en el índice de refracción conllevan un cambio en el coeficiente de absorción de los materiales y viceversa [55].

- **Polarización electrónica:** Ocurre debido a la respuesta de los electrones de enlace con el campo eléctrico. Se presenta en todos los materiales dieléctricos. Generalmente su respuesta es pequeña, sin embargo, en moléculas con sistemas π conjugados la respuesta de los electrones deslocalizados puede ser grande. El tiempo de respuesta de estos procesos es muy rápido, debido a que es el tiempo requerido para que la nube electrónica del medio sea distorsionada en respuesta al campo eléctrico aplicado. Las contribuciones electrónicas pueden ser resonantes: hay una transición de un electrón

del estado base a un estado excitado ya sea por absorción de uno o dos fotones; y no resonantes: intervienen niveles virtuales.

- **Orientación molecular:** Esta no linealidad se debe a que las moléculas de un líquido tienden a alinearse con el campo eléctrico de la luz. Si estas moléculas son anisotrópicas, es decir, su tensor de polarizabilidad es anisotrópico, entonces la alineación molecular va a afectar la polarizabilidad promedio del conjunto de moléculas del líquido, cambiando el índice de refracción del medio. Por el contrario, el movimiento térmico tiende a mantener las moléculas con una orientación aleatoria, limitando el grado de alineación. El tiempo de respuesta para el cambio en el índice de refracción estará dado por el tiempo de relajación de orientación que es del orden de picosegundos.
- **Contribución vibracional:** Se debe al acoplamiento del campo eléctrico de la luz con un modo normal de vibración del medio. Si la vibración genera un cambio en la polarizabilidad del material, entonces también habrá un cambio en su índice de refracción.
- **Electrostricción:** La electrostricción es una propiedad de todos los materiales dieléctricos en la que estos sufren una deformación mecánica al aplicárseles un campo eléctrico. La deformación en el medio provoca un cambio de densidad, que a su vez causa un cambio en el índice de refracción.
- **Absorción saturable (SA) y absorción saturable reversible (RSA):** La absorción saturable es una disminución del coeficiente de absorción del medio al incrementar la intensidad de luz incidente. La disminución en la absorción se debe a una despoblación considerable del estado base (S_0) mientras se comienza a poblar un estado excitado (S_1), lo que conlleva una disminución en la capacidad de absorción del sistema.

Otro efecto que puede suceder es que el estado excitado S_1 absorba luz llegando a un segundo estado excitado S_2 , proceso conocido como absorción de estado excitado (ESA). Si la sección transversal de absorción del ESA es mayor que la del estado base ($\sigma_{12} > \sigma_{01}$), entonces un incremento en la intensidad va a producir un aumento en la absorción del medio. Este efecto se denomina absorción saturable reversible. Por el contrario, si $\sigma_{12} < \sigma_{01}$ el efecto neto será el de absorción saturable. Estos procesos se presentan en la Figura 2.13 basados en un sistema de 3 niveles.

- **Efectos térmicos:** Se origina cuando una fracción de la energía del haz incidente es absorbida por el medio aumentando su temperatura, este incremento de temperatura produce un cambio en el índice de refracción del material. El tiempo de respuesta

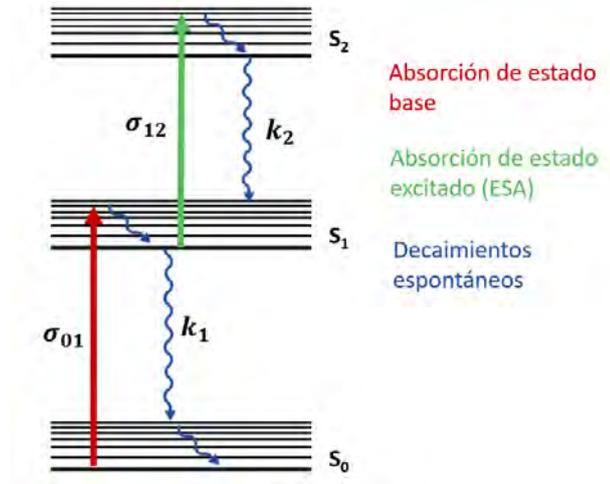


Figura 2.13: Diagrama de niveles de energía para un sistema de 3 niveles. S_0 es el estado base, y S_1 y S_2 son estados siglete excitados. σ_{01} y σ_{12} son secciones transversales de absorción, y las k' s son constantes de velocidad para los procesos de decaimiento espontáneos.

para generar cambios de temperatura en el medio generalmente es muy lento, pudiendo alcanzar hasta segundos. Los efectos térmicos son el mecanismo dominante cuando se usan láseres continuos, sin embargo, para láseres pulsados con tiempos de pulsos en el orden de picosegundos los efectos térmicos no tienen contribución significativa en la respuesta no lineal [52, 10].

La tabla 2.3 muestra valores típicos del índice de refracción no lineal, susceptibilidad de tercer orden y tiempos de respuesta para diferentes fenómenos que dan a origen a la no linealidad. En esta sección solo se tratan mecanismos que generan efectos no lineales en moléculas y átomos, cabe mencionar que existen otros mecanismos que pueden presentarse en otros materiales como semiconductores, vidrios, o puntos cuánticos, pero no se detallarán aquí. También es importante comentar que cualquier material va a alcanzar un máximo en su cambio del índice de refracción, ya sea por efectos de saturación o porque se llega a la máxima intensidad láser que se puede usar sin generar daños en el material.

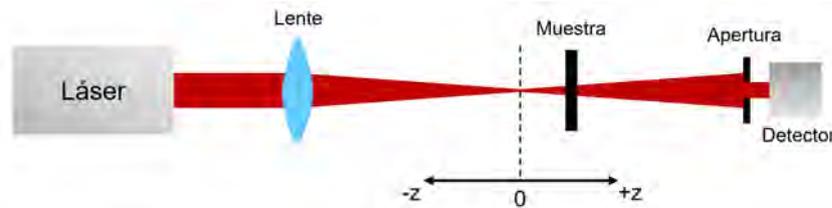
Tabla 2.3: Mecanismos principales que dan origen al índice de refracción no lineal y sus valores típicos (ref. [52]).

Mecanismo	n_2 (cm ² /W)	$\chi^{(3)}$ (m ² /V ²)	Tiempo de respuesta (s)
Polarización electrónica	10^{-16}	10^{-22}	10^{-15}
Orientación molecular	10^{-14}	10^{-20}	10^{-12}
Electrostricción	10^{-14}	10^{-20}	10^{-9}
Absorción saturable	10^{-10}	10^{-16}	10^{-8}
Efectos térmicos	10^{-6}	10^{-12}	10^{-3}

2.4. Z-scan

El barrido en Z o Z-scan es una técnica que usa un haz Gaussiano y mide la transmitancia del haz a través de un medio no lineal. La técnica puede llevarse a cabo en dos modos: apertura cerrada y apertura abierta. Esta técnica permite medir el índice de refracción no lineal al trabajar en modo de apertura cerrada, y el coeficiente de absorción no lineal cuando está en modo de apertura abierta; es capaz de analizar sólidos, líquidos puros y disoluciones. Esta es una técnica que utiliza un solo haz de luz que permite conocer tanto el signo como la magnitud del índice de refracción no lineal. Este método es rápido, sencillo de montar y preciso, por lo que es usado frecuentemente para analizar semiconductores, vidrios, cristales líquidos y materiales biológicos [56].

Esta técnica consiste en realizar un barrido en el eje Z moviendo una muestra delgada alrededor de la cintura de un haz Gaussiano, siendo el eje de propagación del haz el eje Z, mientras se mide la transmitancia a través de una apertura finita en la condición de campo lejano (ver Figura 2.14) [54]. La principal desventaja de esta técnica es que es sensible a todos los mecanismos ópticos no lineales que conducen a los cambios en el índice de refracción y/o coeficiente de absorción (como lo son la polarización electrónica, orientación molecular o efectos térmicos), por lo que no es posible discernir el proceso físico responsable de la respuesta no lineal del medio [57].

**Figura 2.14:** Esquema experimental de la técnica de Z-Scan con apertura.

Aparte de la técnica Z-scan existen una variedad de técnicas para medir el índice de

refracción no lineal en los materiales: interferometría no-lineal [58], mezcla de 4 ondas [59], rotación de elipse [60] y medición por distorsión del haz. Sin embargo, los primeros 3 métodos mencionados requieren de un montaje experimental complejo y costoso. Por otro lado, la medición por distorsión de haz requiere realizar escaneos con el haz muy precisos, seguido por un análisis de propagación de ondas. En comparación, la técnica Z-scan ofrece simplicidad en su montaje y una alta sensibilidad [61].

La determinación del índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción de dos fotones (para el caso en el que la absorción no lineal se deba a este fenómeno) es de gran importancia por el amplio rango de aplicaciones que tienen los materiales que presentan estas propiedades no lineales [56]. Materiales que exhiben un índice de refracción no lineal se han usado en conmutadores ópticos de alta velocidad y convertidores de canales en sistemas de telecomunicación [62]. Por otro lado, el fenómeno de absorción de dos fotones tiene aplicaciones en diferentes áreas. Por ejemplo: se usa en autocorreladores para caracterizar pulsos láser; en microscopía de fluorescencia por excitación de dos fotones en la que se usa un haz láser en infrarrojo para generar fluorescencia en el rango visible; en limitadores de potencia en dispositivos para proteger el ojo humano o como sensores ópticos; y en microfabricación [63].

2.4.1. Modo de apertura cerrada

En este modo es posible obtener el índice de refracción no lineal de la muestra. Se considerará que el medio tiene un espesor menor que la longitud de Rayleigh del haz enfocado (un medio delgado). Debido a que el índice de refracción del medio depende de la intensidad y a que la intensidad del haz varía longitudinalmente (en dirección z) y transversalmente de acuerdo a un perfil Gaussiano, el material se puede entender como una lente delgada de distancia focal variable.

A continuación, se describe cualitativamente una medición de Z-scan de un material con índice no lineal negativo. El barrido comienza a una distancia (en dirección z negativa) lo suficientemente lejana de tal forma que la irradiancia del haz es baja y la refracción no lineal es despreciable; por lo tanto, la transmitancia permanece relativamente constante (Figura 2.15a). Mientras la muestra se acerca al foco, la irradiancia del haz incrementa, dado que el haz se va enfocando, debido a esto hay un cambio en el índice de refracción de la muestra lo cual lleva a un cambio en la divergencia del haz. Una lente negativa antes del foco colimará el haz, causando que este sea más angosto en la apertura lo que resulta en un incremento en la transmitancia medida (Figura 2.15b). Mientras el barrido en z continua y la muestra pasa al plano focal derecho (z positiva), la irradiancia del haz disminuye y el autodesenfocamiento aparece. Esto conduce a un ensanchamiento del haz en la apertura, y por lo tanto una disminución en la transmitancia (Figura 2.15d). Esto

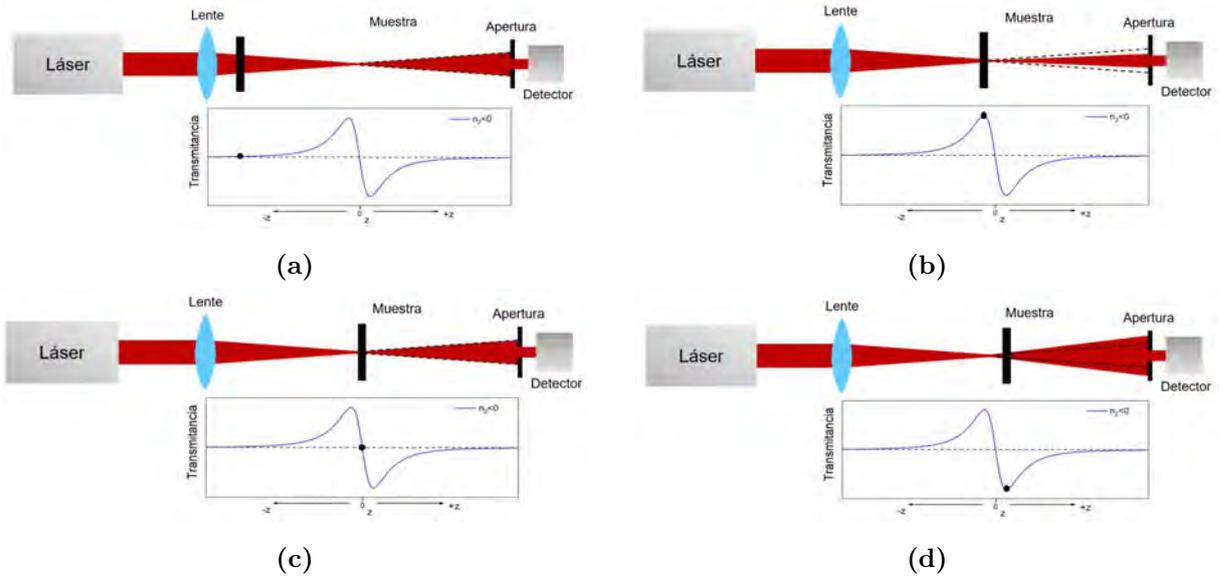


Figura 2.15: Medición con la técnica de Z-scan en una muestra con $n_2 < 0$: a) Alejado del punto focal, b) antes del punto focal, c) en el punto focal, y d) después del punto focal.

sugiere que hay un efecto nulo (la transmitancia es la misma que si no hubiera muestra) cuando la muestra se encuentra en el plano focal, que corresponde a $z=0$ (Figura 2.15c). Esto es análogo a colocar una lente delgada en el foco, resultando en un cambio mínimo en el patrón de campo lejano del haz. La medición termina cuando la muestra se aleja del foco de tal manera que la transmitancia se vuelve constante a causa de que la intensidad del haz es baja de nuevo [54].

Si el material tiene un índice de refracción no lineal negativo ($n_2 < 0$), la curva de transmitancia tiene un máximo seguido de un mínimo. En cambio, si la muestra tiene índice de refracción no lineal positivo ($n_2 > 0$) ocurre lo opuesto, es decir la curva de transmitancia tiene un mínimo seguido de un máximo. Lo anterior se representa en la Figura 2.16, el signo de n_2 se determina directamente de la forma del gráfico de transmitancia [56].

La técnica Z-scan se basa en la propagación de un haz Gaussiano viajando en la dirección $+z$:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \cdot \exp \left[-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] e^{-i\phi(z,t)}, \quad (2.26)$$

donde $w(z)$ es el radio del haz, dado por:

$$w^2(z) = w_0^2(z) \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right), \quad (2.27)$$

w_0 es la cintura del haz, $R(z)$ es el radio de curvatura del frente de onda dado por:

$$R(z) = z \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right), \quad (2.28)$$

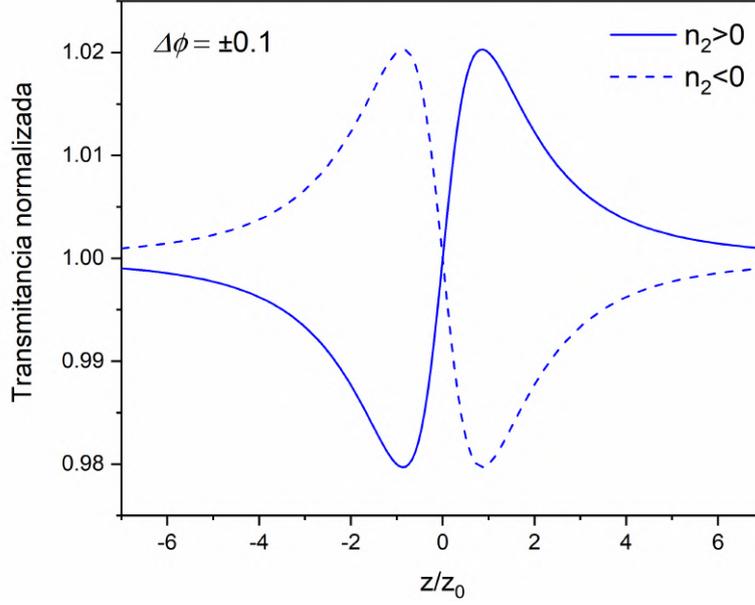


Figura 2.16: Transmitancia teórica de la técnica de Z-scan en modo de apertura cerrada. z/z_0 es la distancia relativa, z_0 la longitud de Rayleigh y $\Delta\phi_0$ el cambio de fase.

$\phi(z, t)$ es la fase y $z_0 = kw_0^2/2$ es la longitud de Rayleigh del haz. z/z_0 es la distancia relativa con respecto a la longitud de Rayleigh.

Si la longitud de la muestra L es pequeña, los cambios en el diámetro del haz dentro del material, debidos a la difracción o a la refracción no lineal, pueden ser despreciados. Esto se consigue cuando $L < z_0$. Esta condición nos da el cambio de fase en el plano focal causado por la muestra:

$$\Delta\phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{eff}, \quad (2.29)$$

donde I_0 es la irradiancia del haz en el foco y L_{eff} es la longitud efectiva de la muestra, dada por:

$$L_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0}) / \alpha_0. \quad (2.30)$$

Con la condición de campo lejano $d \gg z_0$ (d es la distancia de propagación desde la muestra hasta el plano de la apertura), la transmitancia normalizada resulta [54]:

$$T(z, \Delta\phi_0) \approx 1 - \frac{4\Delta\phi_0 \frac{z}{z_0}}{\left(\frac{z^2}{z_0^2} + 9\right) \left(\frac{z^2}{z_0^2} + 1\right)}. \quad (2.31)$$

Con esta ecuación (2.31) es posible determinar el cambio de fase $\Delta\phi_0$, y mediante la ecuación (2.29) encontrar el valor del índice de refracción no lineal.

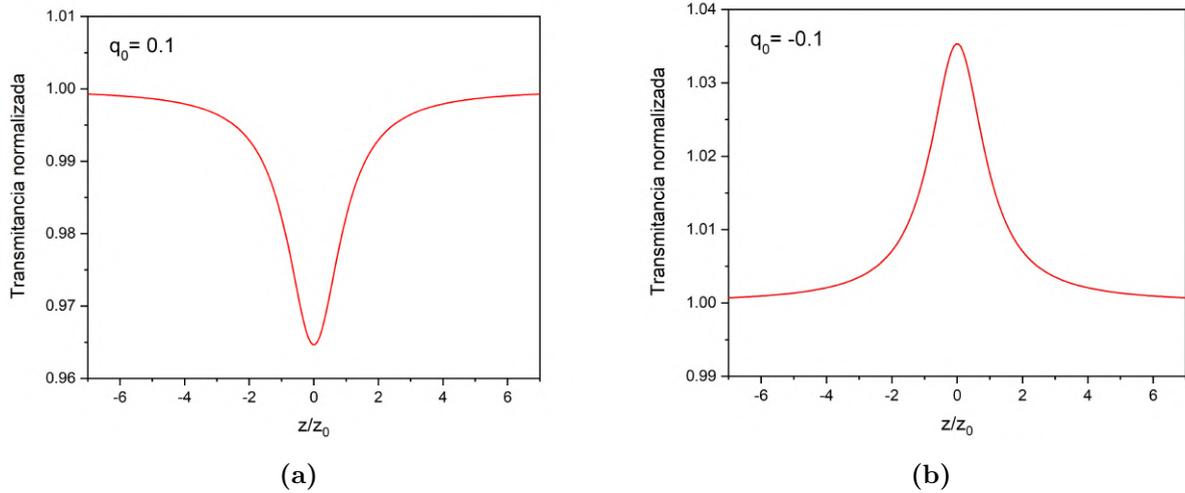


Figura 2.17: Transmitancia teórica de la técnica de Z-scan en modo de apertura abierta para: a) Absorción no lineal positiva, y b) absorción no lineal negativa.

2.4.2. Modo de apertura abierta

Este montaje de la técnica es un arreglo sencillo y se consigue removiendo la apertura del montaje de la Figura 2.14. Esto da la ventaja de que el sistema deja de ser sensible a distorsiones del perfil del haz debidos a cambios de fase en la muestra estudiada. Este arreglo permite determinar el coeficiente de absorción no lineal, el cual puede ser positivo cuando la no linealidad se debe a absorción de dos fotones o a absorción saturable reversible; o negativo cuando se debe a absorción saturable. En este caso la forma de la curva de la transmitancia es simétrica con respecto al foco, como se muestra en la Figura 2.17.

El comportamiento de la medición de Z-scan que se observa en la Figura 2.17a se explica como sigue: conforme la muestra se acerca al foco la intensidad del láser se incrementa, lo que ocasiona un incremento en el coeficiente de absorción en un material con absorción no lineal positiva. La absorción de la muestra provocará una disminución de la transmitancia medida por el detector, llegando a un mínimo de transmitancia en el foco ($z=0$).

Por otro lado, una medición de Z-scan de un medio con absorción no lineal negativa se verá como la Figura 2.17b. En este caso, el aumento en la intensidad del láser mientras la muestra se acerca al foco generará una disminución en el coeficiente de absorción del material. Debido a que la muestra se vuelve menos absorbente, la transmitancia medida por el detector incrementará hasta alcanzar un máximo de transmitancia en el foco.

La ecuación (2.32) modela la transmitancia en la apertura del detector [54]:

$$T(z) \approx 1 + \frac{-q_0}{2\sqrt{2} \left(\frac{z^2}{z_0^2} + 1 \right)}. \quad (2.32)$$

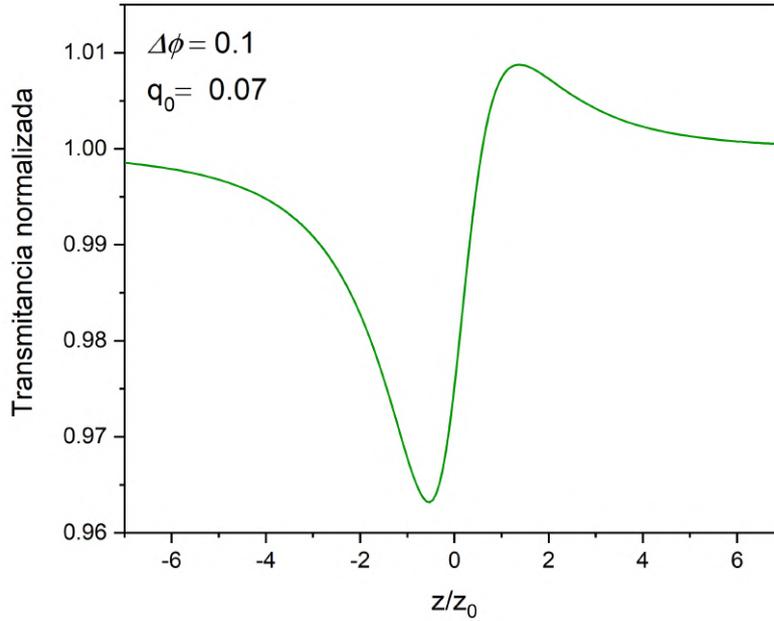


Figura 2.18: Transmitancia teórica de la técnica de Z-scan en modo de apertura cerrada con contribuciones de refracción y absorción no lineal.

Lo anterior se cumple si $|q_0| \ll 1$, donde:

$$q_0 = \beta I_0 L_{eff}. \quad (2.33)$$

Es decir, β debe ser muy pequeño en comparación con el producto de la intensidad y longitud efectiva o que la intensidad sea pequeña comparada con el producto de β y longitud efectiva. En la práctica esto se consigue caracterizando muestras de una longitud muy pequeña, es decir, si la muestra es lo suficientemente delgada entonces tenemos la libertad de medir materiales con absorción no lineal, además de poder variar la intensidad del haz incidente [57].

Con la ecuación (2.32), es posible obtener q_0 y con este se calcula el coeficiente de absorción no lineal mediante la ecuación (2.33).

2.4.3. Corrección por efecto de absorción no lineal

Es importante notar que la refracción no lineal ocurre en conjunto con la absorción no lineal del material. Lo anterior implica que las mediciones de transmitancia contendrán ambas contribuciones, como se muestra en la Figura 2.18. Este hecho impide conseguir un ajuste adecuado con la ecuación (2.31), por lo tanto, para poder realizar el ajuste con la ecuación (2.31) es necesario dividir la transmitancia obtenida en modo de apertura cerrada entre la transmitancia obtenida en modo de apertura abierta. Con este procedimiento se consigue sustraer el efecto de absorción no lineal [56].

METODOLOGÍA

3.1. Síntesis y crecimiento de cristales

Se utilizaron todos los siguientes reactivos sin purificación adicional: 4-cianofenol ($\text{NCC}_6\text{H}_4\text{OH}$), 4-nitrofenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$), metanol (CH_3OH), sulfato de cobre pentahidratado ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), y urea (H_2NCONH_2). Se utilizó agua destilada en todos los experimentos.

El crecimiento de los cristales se realizó mediante la técnica de evaporación lenta utilizando una tina térmica marca Sub-Zero Lab Instruments. La tina está fabricada de acero inoxidable 304, esta puede trabajar en un rango de temperaturas de 0.00°C a 99.99°C , y cuenta con un controlador de temperatura Eurotherm que permite una precisión de 0.01°C . El control preciso de la temperatura asegura que todo el proceso de crecimiento se mantiene a temperatura constante, lo que facilita el crecimiento de cristales de mejor calidad. En la Figura 3.1 se presenta una fotografía de la tina térmica utilizada. Con el objetivo de obtener cristales de un tamaño y calidad adecuados para su caracterización, se probaron diferentes solventes y temperaturas hasta encontrar las mejores condiciones para el crecimiento.

3.1.1. Preparación del cristal de urea y 4-nitrofenol

El cocrystal de urea y 4-nitrofenol se preparó en relación equimolar (1:1), para lo cual se pesaron 0.60 g de urea y 1.39 g de 4-nitrofenol, y se disolvieron en 50 mL de metanol. Después se agitó la solución por 3 h a 50°C para formar una solución homogénea. Se filtró la solución para remover las impurezas y se tapó con papel aluminio. Finalmente, se realizaron pequeñas perforaciones sobre el papel aluminio y se transfirió a la tina térmica para dejar evaporar la solución. En la Figura 3.2 se muestra la solución resultante. A esta muestra se le designó el nombre 4-NP:U.



Figura 3.1: Baño térmico utilizado para el crecimiento de cristales por evaporación lenta.



Figura 3.2: Fotografía de la solución resultante de urea con 4-nitrofenol en metanol.

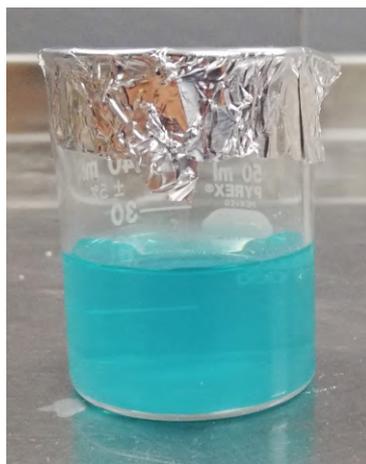


Figura 3.3: Fotografía de la solución del compuesto de coordinación de urea con sulfato de cobre en agua.

3.1.2. Preparación del cristal de sulfato de cobre y urea

El complejo de cobre II con urea se sintetizó utilizando una relación molar 1:4, esto representa un exceso de urea del 100 % que se utilizó para aumentar el rendimiento de reacción, el objetivo es conseguir que cada ion de cobre se encuentre coordinado con dos moléculas de urea. Para esto, primero se disolvió 1 g de sulfato de cobre pentahidratado en 20 mL de metanol y se agregaron 0.96 g de urea. La solución resultante se mantuvo en agitación por 1 hora y después se calentó a 60°C durante 5 h. El precipitado resultante se filtró y lavó con metanol. Finalmente, el compuesto se secó durante 1 h a 80°C. La reacción de formación del complejo de cobre II con urea es la siguiente:



Para obtener los cristales, el compuesto obtenido se disolvió en 20 mL de agua. La solución se filtró, se cubrió con papel aluminio con perforaciones y se transfirió a la tina térmica para dejar evaporar la solución. La solución resultante se muestra en la Figura 3.3. A esta muestra se le designó el nombre CuU₂.

3.1.3. Preparación del cristal de 4-cianofenol

Los cristales de 4-cianofenol ya se habían crecido previamente en el laboratorio a partir de éter etílico, por lo que ya no se prepararon nuevos. A esta muestra se le designó el nombre 4-Cyn.

3.2. Caracterización óptica lineal

3.2.1. Difracción de rayos X de monocristal (SC-XRD)

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X de monocristal para determinar la estructura cristalina, las longitudes y ángulos de enlace de las moléculas, interacciones intermoleculares, y el empaquetamiento molecular de los cristales. Para esto primero se seleccionó un cristal adecuado y se montó en un difractómetro SuperNova marca Agilent con una fuente de radiación Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). El cristal se mantuvo a 293 K durante la medición. Para el análisis de datos se utilizó el software Olex2 [64], la estructura del cristal se resolvió usando métodos directos mediante el programa ShelXS [65], y el refinamiento de los datos se realizó con el paquete ShelXL [66] mediante el método de mínimos cuadrados.

3.2.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un espectrómetro FTIR Cary 670 marca Agilent en un rango espectral de 400-4000 cm^{-1} en modo de reflectancia total atenuada (ATR). Lo anterior con el propósito de identificar los modos vibracionales de las moléculas en los cristales. Las muestras pulverizadas se analizaron directamente sobre el cristal del ATR.

3.2.3. Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis)

Las mediciones de espectroscopía UV-Visible se llevaron a cabo usando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 marca Agilent, con el fin de estudiar las transiciones electrónicas en las muestras. Este análisis se realizó para las muestras en cristal y en solución, esto con el propósito de observar el efecto que tiene el empaquetamiento molecular en los niveles de energía de los cristales preparados. Para medir los cristales se utilizó el instrumento en modo de reflectancia difusa montando la muestra pulverizada dentro de una esfera integradora. El rango espectral se estableció entre 200 y 2000 nm, y se usó Spectralon® como estándar de reflectancia. Por otro lado, la medición de las soluciones se realizó con el equipo en modo de transmitancia, para esto se disolvió cada muestra en un solvente adecuado y la disolución se colocó en una cubeta de cuarzo de 1 cm de espesor, que a su vez se montó dentro del espectrofotómetro.

3.2.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

Con el objetivo de observar las transiciones radiativas de los cristales, se obtuvieron espectros de fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente en un espectrofluorómetro FS5 marca Edinburgh Instruments equipado con una lámpara de arco de Xenon de 150 W. Para realizar las mediciones los cristales se colocaron dentro del modulo SC-15 que es específico para sólidos. Para medir adecuadamente los espectros de emisión, primero se obtuvo un espectro de excitación para conocer a que longitud de onda se excita mejor la muestra, después se obtuvo el espectro de emisión excitando la muestra con esa longitud de onda.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. 4-cianofenol

Los monocristales proporcionados de 4-cianofenol tienen una apariencia transparente. La estructura cristalina, longitudes y ángulos de enlace, interacciones intermoleculares, y empaquetamiento molecular de los cristales se determinaron a partir de las mediciones de difracción de rayos X de monocristal.

Los datos cristalográficos obtenidos, así como los parámetros de refinamiento de estructura se resumen en la Tabla 4.1. Se observa que el cristal pertenece al sistema ortorrómbico con un grupo espacial $Pbcn$ (no. 60), y sus parámetros de red son $a = 9.2039(8) \text{ \AA}$, $b = 10.7252(8) \text{ \AA}$, $c = 25.449(2) \text{ \AA}$, y $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$. El volumen de la celda unitaria es de $V = 2512.1(3) \text{ \AA}^3$ con una densidad de $\rho_{calc} = 1,260 \text{ g/cm}^3$. En la medición se recolectaron 7079 reflexiones ($6.66^\circ \leq 2\theta \leq 52.74^\circ$), de las cuales 2567 fueron independientes y se utilizaron para realizar los cálculos. El índice de ajuste R_1 y el valor de ajuste ponderado wR_2 , los cuales sirven para poder cuantificar la cercanía del modelo estructural propuesto a los datos experimentales, fueron de 0.0482 y 0.1047, respectivamente. Los valores bajos de estos índices muestran que la estructura cristalina recuperada y refinada se ajusta adecuadamente a las mediciones.

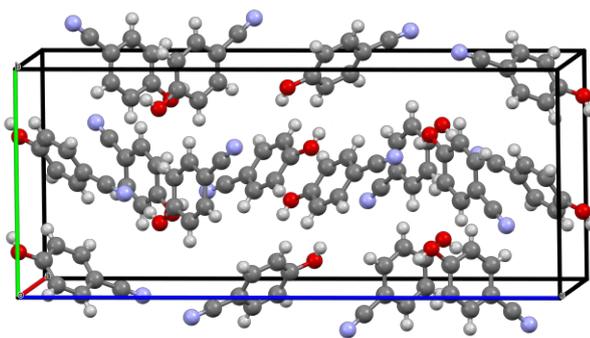


Figura 4.1: Empaquetamiento del 4-cianofenol dentro de la celda unitaria.

Tabla 4.1: Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de estructura del 4-cianofenol.

Fórmula empírica	$2 \cdot C_7H_5NO$
Peso molecular	238.24
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbcn
a/Å	9.2039(8)
b/Å	10.7252(8)
c/Å	25.449(2)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	90.00
$\gamma/^\circ$	90.00
Volumen/Å ³	2512.18(3)
Z	8
$\rho_{calc}/g\ cm^{-3}$	1.260
Coefficiente de absorción, μ/mm^{-1}	0.086 ($\lambda\ MoK\alpha$)
F(000)	992.0
Tamaño del cristal/ mm^3	$0,3 \times 0,2 \times 0,1$
Radiación	$MoK\alpha$ ($\lambda = 0,71073\ \text{Å}$)
Rango 2θ de los datos/ $^\circ$	6.66 a 52.74
Rangos de índices hkl	$-5 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 10,$ $-31 \leq l \leq 28$
Reflexiones recolectadas	7079
Reflexiones independientes	2567 [$R_{int} = 0,0271, R_{sigma} =$ 0,0286]
Datos/restricciones/parámetros	2567/0/165
Bondad del ajuste en F^2	1.097
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0482, wR_2 = 0,1047$
Índices R finales [todos los datos]	$R_1 = 0,0709, wR_2 = 0,1179$
Máxima y mínima densidad residual/ $e\text{Å}^{-3}$	0.15/-0.17

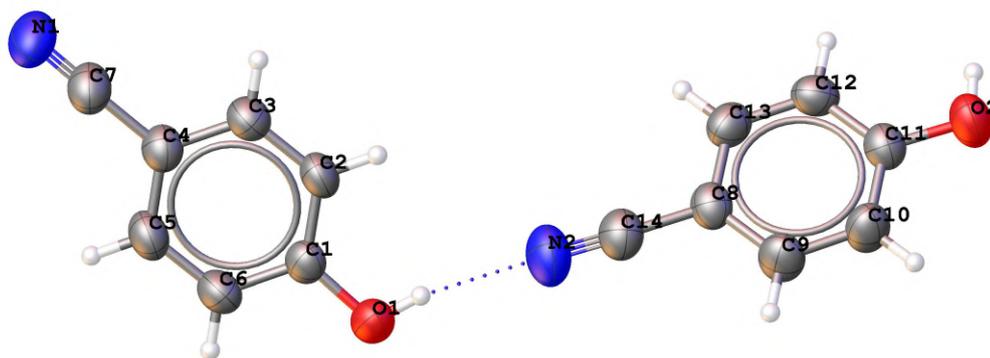


Figura 4.2: Diagrama de elipsoide térmico del 4-cianofenol.

El empaquetamiento del 4-cianofenol en la celda unitaria se muestra en la Figura 4.1. Se puede apreciar que se contienen 16 moléculas de 4-cianofenol dentro de la celda unitaria, sin embargo, la unidad asimétrica está compuesta por dos moléculas independientes con fórmula empírica $2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$ ($M = 238.24 \text{ g/mol}$) y un valor $Z = 8$. La estructura de las dos moléculas de la unidad asimétrica representada como elipsoides térmicos se presenta en la Figura 4.2.

En la Tabla 4.2 se resumen las longitudes y ángulos de enlace de la molécula de 4-cianofenol, estos valores están en buen acuerdo con los datos reportados que también se obtuvieron por SC-XRD, pequeñas variaciones se pueden atribuir a que se utilizaron diferentes condiciones de crecimiento [67]. Para el análisis de las longitudes de enlace se consideraron los valores promedio entre las dos moléculas de la unidad asimétrica. Se observa que las distancias de enlace C–C en el anillo del benceno son cercanas a 1.39 \AA que corresponde al valor del benceno no sustituido, sin embargo, las distancias C–C que son paralelas al eje de la molécula que contiene a los sustituyentes *para* son más cortas, en promedio 1.371 \AA . También se nota que la distancia del enlace C–O es de 1.353 \AA y la del C–CN 1.435 \AA , estas longitudes son más cortas que los valores promedio reportados en la literatura que son de 1.362 y 1.443 \AA , respectivamente. Adicionalmente, el enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ tiene una longitud de 1.142 \AA , que es más larga que el valor promedio de 1.138 \AA [68]. El comportamiento anterior se puede atribuir a que la deslocalización electrónica en la molécula genera una resonancia del tipo bencenoide-quinonoide, como se presenta en la Figura 4.3a [69]. Esta resonancia causa que los enlaces C–C paralelos al eje de la molécula, C–O, C–CN, y $\text{C}\equiv\text{N}$ tengan mayor carácter de doble enlace, acortando su longitud para el caso de los primeros tres, y alargándola para el último. Adicionalmente, se ha encontrado que un puente de hidrógeno en el que el grupo O–H es donador, tal como el que se forma en el cristal del 4-cianofenol, puede incrementar la contribución de la estructura de quininoide en la molécula [70].

Otra posible explicación para las desviaciones de las distancias de enlace observadas es

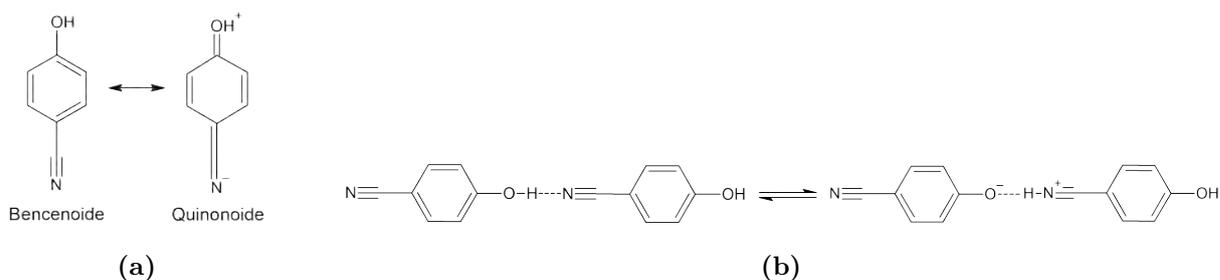


Figura 4.3: Diferentes estructuras del 4-cianofenol: a) Resonancia bencenoide-quinonoide, y b) tautómeros debido al equilibrio ácido-base.

el equilibrio ácido-base de la molécula. El 4-cianofenol tiene un grupo $-\text{C}\equiv\text{N}$ que puede aceptar protones (una base) y un grupo $-\text{OH}$ que puede donar protones (un ácido). Dado lo anterior, cuando la molécula interacciona con otra molécula en el cristal puede existir cierto grado de transferencia de protón entre ellas formando los tautómeros mostrados en la Figura 4.3b. Estudios teóricos sobre la estructura del anión del 4-cianofenol encontraron que la pérdida del protón en el grupo hidroxilo causa los cambios en las distancias de enlace que se obtuvieron. La formación del anión incrementa el grado de resonancia en la estructura que a su vez modifica las longitudes de enlace [71]. Es importante notar que la transferencia del protón solamente puede ser parcial, es decir, el protón quedaría compartido entre los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{C}\equiv\text{N}$ mediante un puente de hidrógeno, y solamente una pequeña fracción de moléculas en el cristal tendrían una transferencia de protón completa. La aseveración anterior es respaldada por el hecho de que el ion fenolato tiene distancias de enlace $\text{C}-\text{O}$ de ente 1.25 y 1.31 Å, siendo más cortas que las medidas en el cristal de 4-Cyn (1.353 Å) [70].

Se realizó un estudio detallado del empaquetamiento de la molécula con ayuda del programa Mercury 4.3.1 [72]. Este análisis reveló que las moléculas independientes de la unidad asimétrica están unidas por un puente de hidrógeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ tipo cabeza-cola formando una cadena helicoidal infinita con una simetría de eje tornillo 2_1 , es decir, la molécula se repite al girarla sobre un eje de simetría y trasladarla la mitad del eje de rotación. Debido a que existen dos moléculas no equivalentes, llámese X y Y, el enlace de hidrógeno en la interacción cabeza-cola X-Y es ligeramente diferente al enlace de hidrógeno Y-X.

Adicionalmente, se notó que la cadena helicoidal se encuentra unida a otras cadenas helicoidales por diferentes interacciones intermoleculares, esta interacción entre las cadenas forma una red tridimensional de moléculas y por lo tanto genera el empaquetamiento del 4-cianofenol en el cristal. Se observaron dos tipos de interacción cadena-cadena, una en la que ambas cadenas giran en el mismo sentido, y otra en que las cadenas giran en sentido opuesto (ver Figura 4.4).

Las cadenas que giran en el mismo sentido se encuentran unidas por puentes de hidrógeno C–H... N y C–H... π , y también por interacciones C... C de tipo apilamiento π - π entre los anillos de benceno de la molécula. Tales interacciones se pueden apreciar como líneas punteadas en la Figura 4.4b. Para el caso de las cadenas que giran en sentido opuesto se encontraron dos interacciones, un puente de hidrógeno C–H... O y fuerzas de van der Waals C... O, como se observa en la Figura 4.4d. Todas las interacciones intermoleculares mencionadas se resumen en la Tabla 4.3, así como sus longitudes y ángulos de enlace medidos.

Se utilizó el programa CrystalExplorer 17.5 para calcular las energías de interacción intermoleculares en el cristal [50]. Primero se determinaron cuales moléculas tienen un

Tabla 4.2: Longitudes y ángulos de enlace del 4-cianofenol.

Enlace seleccionado	Longitud de enlace (Å)	de Ángulo de enlace seleccionado	Ángulo (°)
O(1)–C(1)	1.352(2)	O(1)–C(1)–C(2)	122.83(16)
O(2)–C(11)	1.354(2)	O(1)–C(1)–C(6)	117.31(16)
N(1)–C(7)	1.142(2)	C(2)–C(1)–C(6)	119.86(17)
C(1)–C(2)	1.379(2)	C(3)–C(2)–C(1)	120.00(16)
C(1)–C(6)	1.389(2)	C(2)–C(3)–C(4)	120.16(17)
C(2)–C(3)	1.371(2)	C(9)–C(8)–C(14)	121.10(18)
C(3)–C(4)	1.392(2)	C(13)–C(8)–C(9)	119.40(17)
C(8)–C(9)	1.385(3)	C(13)–C(8)–C(14)	119.49(17)
C(8)–C(13)	1.382(3)	C(10)–C(9)–C(8)	120.14(17)
C(8)–C(14)	1.433(3)	C(9)–C(10)–C(11)	120.19(17)
C(9)–C(10)	1.373(2)	O(2)–C(11)–C(10)	117.78(17)
N(2)–C(14)	1.141(2)	O(2)–C(11)–C(12)	122.40(17)
C(10)–C(11)	1.380(2)	C(12)–C(11)–C(10)	119.81(17)
C(11)–C(12)	1.379(2)	C(3)–C(4)–C(7)	119.07(17)
C(4)–C(7)	1.436(3)	C(5)–C(4)–C(3)	119.68(17)
C(4)–C(5)	1.384(3)	C(5)–C(4)–C(7)	121.24(17)
C(6)–C(5)	1.367(3)	C(5)–C(6)–C(1)	120.32(17)
C(12)–C(13)	1.373(2)	C(13)–C(12)–C(11)	120.06(17)
		C(12)–C(13)–C(8)	120.38(17)
		N(1)–C(7)–C(4)	178.2(2)
		C(6)–C(5)–C(4)	119.98(17)
		N(2)–C(14)–C(8)	178.6(2)

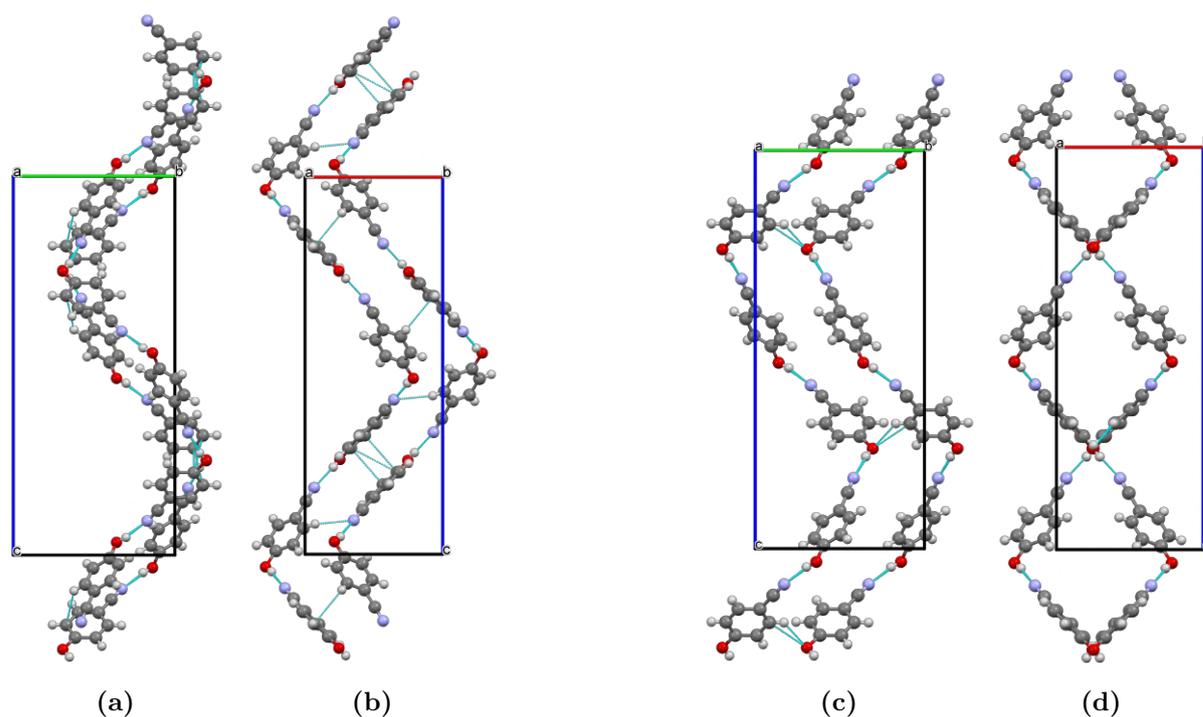


Figura 4.4: Empaquetamiento en forma de hélice helicoidal del 4-cianofenol para dos cadenas que giran en el mismo sentido vistas en dirección del: a) eje cristalográfico *a*, y b) eje cristalográfico *b*; y dos cadenas que giran en sentido opuesto vistas en dirección del: c) eje cristalográfico *a*, y d) eje cristalográfico *b*. Las líneas punteadas color azul representan las interacciones intermoleculares.

Tabla 4.3: Longitudes y ángulos de las interacciones intermoleculares del 4-cianofenol.

Enlaces de hidrógeno D–H...A					
Enlaces	D–H (Å)	H... A (Å)	D... A (Å)	Ángulo (°)	Localización
O–H... N (X–Y)	0.820	2.022	2.833	169.49	Dentro de la hélice
O–H... N (Y–A)	0.820	2.006	2.817	169.98	Dentro de la hélice
C–H... N	0.929	2.624	3.499	157.26	Entre dos hélices mismo giro
C–H... π	0.929	2.989	3.718	136.40	Entre dos hélices mismo giro
C–H... O	0.93	2.527	3.202	129.67	Entre dos hélices giro opuesto

Otras interacciones		
Enlaces	Longitud (Å)	Tipo y localización
C... C	3.344	Apilamiento π - π entre dos hélices mismo giro
C... O	3.202	van de Waals entre dos hélices giro opuesto

contacto cercano menor a 3.8 Å alrededor una molécula central de 4-cianofenol seleccionada; la Figura 4.5 indica que existen 17 moléculas alrededor de una molécula central. Después, se obtuvieron las energías de interacción entre cada molécula externa y la molécula central, por lo tanto, se determinaron las energías para 17 pares de moléculas. Para el cálculo se utilizaron funciones de onda B3LYP/6-31G(d,p), el cual arrojó los valores mostrados en la Tabla 4.4. Las energías de interacción están divididas en sus contribuciones electrostática, de polarización, dispersión y de intercambio-repulsión.

Se puede apreciar que las interacciones intermoleculares que presentan mayor energía, y por lo tanto contribuyen más al empaquetamiento molecular, tienen un valor de -37.7 y -38.4 kJ/mol. De acuerdo a la Figura 4.5 estas energías corresponden a los puentes de hidrógeno O–H... N que unen la hélice helicoidal. Los valores de energía difieren entre ellos por 0.7 kJ/mol debido a que los puentes de hidrógeno X–Y y Y–X no son equivalentes como ya se había mencionado. Hay que notar que el mayor componente de energía para estos puentes de hidrógeno es la energía electrostática. Tomando en cuenta lo anterior junto con los datos de enlace mostrados en la Tabla 4.3 se puede determinar que estas interacciones intermoleculares son puentes de hidrógeno de fuerza moderada. Las características de un enlace de hidrógeno moderado son: naturaleza principalmente electrostática, energías de 16-60 kJ/mol, distancias H... A de 1.5-2.2 Å y D... A de 2.5-3.2 Å, y ángulos entre 130 y

180° [7].

La siguiente interacción de mayor energía se encontró que provenía de un puente de hidrógeno C–H... π con una energía de -22.0 kJ/mol. Esta interacción es una de las responsables de mantener unidas las cadenas helicoidales que giran en el mismo sentido. Se puede apreciar que la mayor contribución a esta energía es la componente de dispersión que en general es el tipo de interacción en los enlaces C–H... π . Esta interacción se puede clasificar como un puente de hidrógeno débil ya que como se observa en la Tabla 4.3 se encuentra dentro de los rangos reportados: fuerzas electrostáticas y/o de dispersión, distancias H...A de 2.2-3.2 Å y D...A de 3.2-4.0 Å, y ángulos entre 90 y 150° [7]. El único parámetro que no concuerda es la energía de enlace, ya que los puentes de hidrógeno débiles presentan energías menores a 16 kJ/mol, sin embargo, debido al acomodo que tienen este par de moléculas es posible que su interacción también presente contactos π ... π que también son de baja energía y de naturaleza dispersiva. Dado lo anterior, la suma de las dos interacciones da como resultado una mayor energía de interacción.

Después se tiene el apilamiento π ... π con una energía de -21.9 kJ/mol. Está interacción también mantiene unidas a las cadenas de moléculas que giran en el mismo sentido. Los datos de la Tabla 4.3 confirman que la interacción se puede clasificar como apilamiento π ... π dado que la distancia de separación entre los anillos aromáticos es cercana a 3.5 Å y su energía está dentro del rango de 0 a 50 kJ/mol. Si se compara la energía de esta interacción con la discutida en el párrafo anterior se puede notar que es prácticamente la misma, pero en este caso la energía corresponde solamente al apilamiento π ... π y en el caso anterior se atribuyó al conjunto del puente de hidrógeno C–H... π con contactos π ... π . Estos resultados sugieren que los contactos π ... π presentes en esta interacción son más fuertes que los mencionados anteriormente. La explicación para tal comportamiento es que en este caso los anillos aromáticos se encuentran apilados de forma paralela y a una menor distancia, a diferencia de los otros que están apilados con cierto ángulo de separación.

La siguiente energía en la lista tiene un valor de -16.9 kJ/mol que se asignó al enlace de hidrógeno C–H...N. Esta es la tercera interacción encargada de mantener unidas a las cadenas helicoidales de mismo giro. La mayor contribución a su energía es el componente electrostático y en segunda instancia el de dispersión. Estos resultados junto con las longitudes y ángulos de enlace (ver Tabla 4.3) permiten clasificar a la interacción como un puente de hidrógeno débil.

Finalmente, se encontró que el puente de hidrógeno C–H...O tiene una energía de -10.0 kJ/mol, por lo que corresponde a un enlace de hidrógeno débil. Es principalmente de dispersión, pero también tiene contribución electrostática. Este enlace es el responsable de unir las cadenas moleculares con giro opuesto. Como se puede observar, las interacciones

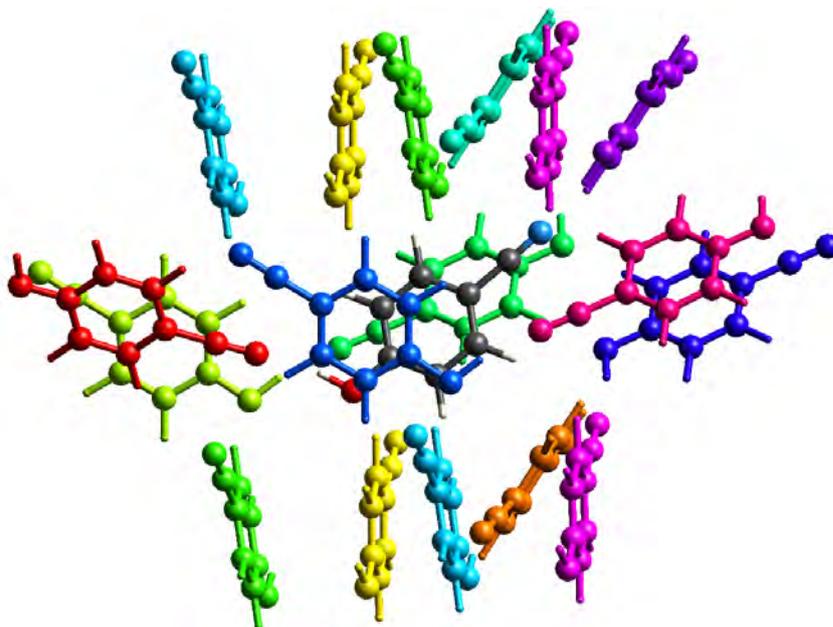


Figura 4.5: Agregado de moléculas alrededor de una molécula central de 4-cianofenol que muestran contactos menores a 3.8 Å. Los colores identifican para que molécula se realizó el cálculo de energías de la Tabla 4.4.

que unen a las cadenas que giran en el mismo sentido son de mayor energía que las que mantienen unidas a las cadenas que giran en sentido opuesto.

Las demás interacciones intermoleculares tienen energías muy bajas para tener una contribución significativa en la energía de red del 4-cianofenol. Si se considera que el empaquetamiento molecular se da para minimizar la energía en el cristal y para reducir la cantidad de huecos, es razonable sugerir que estas interacciones de baja energía contribuyen en la reducción de la cantidad de huecos.

Otra manera para determinar las interacciones intermoleculares que contribuyen mayoritariamente al empaquetamiento en el cristal es mediante la superficie de Hirshfeld. Esta superficie permite visualizar la forma de la molécula en el cristal e identificar las interacciones intermoleculares más importantes. En la Figura 4.6 se presenta la superficie de Hirshfeld del 4-cianofenol obtenida a través de CrystalExplorer, donde se resaltan los seis contactos más energéticos de la Tabla 4.4 [50]. Se pueden apreciar los puentes de hidrógeno y los contactos C...C como líneas punteadas color verde y rojo, respectivamente.

Una vez conocida la estructura y empaquetamiento molecular en el cristal, se procedió a estudiar los modos vibracionales de la molécula mediante espectroscopía infrarroja. El espectro FTIR del 4-cianofenol se presenta en la Figura 4.7. Las dos bandas de absorción angostas a 1602 y 1508 cm^{-1} corresponden a estiramientos C–C del anillo aromático del benceno. El estiramiento C–H del anillo aromático se observa como dos bandas débiles a 3079 y 3033 cm^{-1} . El pico a 835 cm^{-1} corresponde a flexiones fuera del plano C–H en el anillo

Tabla 4.4: Energías de interacción del 4-cianofenol en kJ/mol separadas en componentes electrostático, polarización, dispersión y de intercambio-repulsión. Los colores de identificación (CI) corresponden a los mostrados en la Figura 4.5 y señalan con cual molécula se calculó la energía. R es la distancia en Å entre centroides moleculares.

CI	N	R	E_{ele}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}	E_{tot}
	1	8.41	-51.1	-11.3	-5.8	48.3	-37.7
	1	5.54	-1.1	-0.7	-9.6	3.7	-7.8
	2	6.37	-6.3	-1.3	-10.8	11.4	-10.0
	1	8.86	3.0	-0.5	-1.2	0.0	1.7
	2	8.00	-1.3	-0.4	-2.2	0.1	-3.6
	1	4.14	-8.7	-1.4	-23.9	14.6	-22.0
	1	6.70	-0.4	-2.2	-8.2	4.1	-6.7
	2	8.00	1.3	-0.2	-1.1	0.0	0.2
	1	3.92	-7.0	-1.4	-31.3	22.3	-21.9
	1	7.33	-1.3	-1.5	-8.0	5.2	-6.3
	1	8.21	-53.5	-11.9	-6.4	52.6	-38.4
	2	7.88	-2.3	-0.7	-2.1	0.4	-4.5
	1	6.97	-12.3	-2.9	-8.0	8.4	-16.9

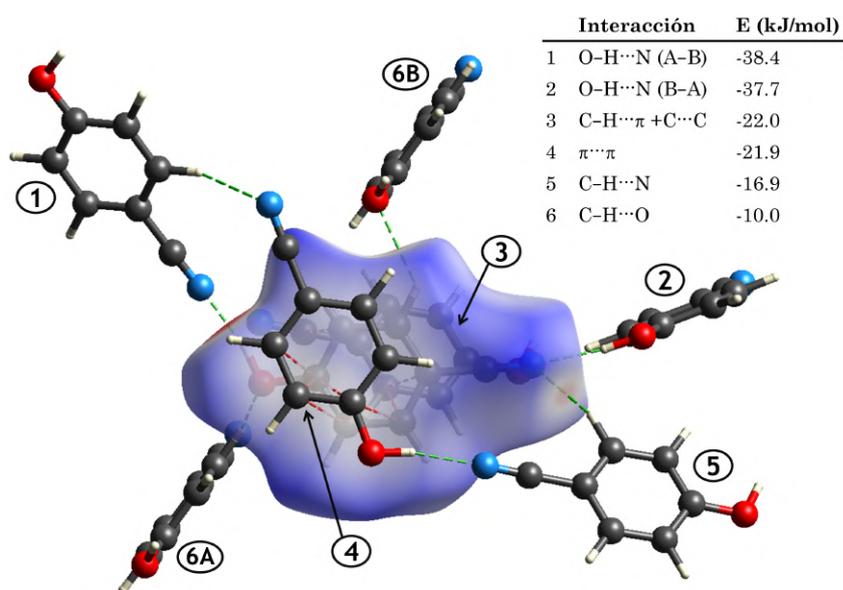


Figura 4.6: Superficie de Hirshfeld del 4-cianofenol resaltando las moléculas que presentan mayor energía de interacción intermolecular.

que es característica de bencenos con dos sustituyentes en posición para. Adicionalmente, se observan los sobretonos entre 2000 y 1800 cm^{-1} y otras bandas entre 1225–950 cm^{-1} de flexiones C–H en el plano particulares del benceno. Se confirma que el anillo bencénico tiene un sustituyente nitrilo al observarse bandas del estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ y estiramiento C–CN a 2232 y 1165 cm^{-1} , respectivamente. Los estiramientos O–H y C–OH que aparecen a 3266 y 1282 cm^{-1} , correspondientemente, comprueban que el otro sustituyente en el anillo aromático es un grupo hidroxilo [45, 73]. Dado lo anterior, el espectro FTIR confirma que la molécula se trata del 4-cianofenol, es decir, una estructura con un anillo de benceno *p*-disustituido con un grupo $-\text{C}\equiv\text{N}$ en un extremo y un grupo $-\text{OH}$ en el otro.

Es posible obtener más información acerca del ambiente en el que se encuentra la molécula estudiando las posiciones exactas de las bandas de absorción. Por ejemplo, el estiramiento O–H para moléculas aisladas ocurre a 3650 cm^{-1} , pero en este caso la señal se observa a 3266 cm^{-1} debido a la presencia de puentes de hidrógeno O–H \cdots N en el cristal. Además, las bandas ν_{OH} con puentes de hidrógeno comúnmente son más anchas porque varía la fuerza de los diferentes puentes de hidrógeno; sin embargo, en este caso la banda de absorción ν_{OH} es angosta porque la estructura en el cristal es bien definida y la energía corresponde a puentes del hidrógeno entre el O y N con distancias fijas.

Otra observación es que el espectro IR presenta evidencias del equilibrio ácido-base de la Figura 4.3b, como lo demostró un estudio previo [74]. Se observaron señales correspondientes a la estructura tautomérica del 4-cianofenol con transferencia de protón, las cuales se identifican con las letras A, B y C de la Figura 4.7. Las señales marcadas como A en 3198 y 3173 cm^{-1} se atribuyeron a los estiramientos N–H del nitrógeno protonado, la señal débil marcada como B a 2181 cm^{-1} se atribuyó al estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ debilitado por la protonación y la banda C también débil a 1326 cm^{-1} corresponde al estiramiento C–O del anión. Estas bandas aparecen muy débiles en el espectro debido a que la estructura tautomérica se encuentra en muy pequeña cantidad en el cristal.

Para el estudio de las propiedades ópticas del 4-cianofenol se obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis en solución y en estado sólido cristalino, los cuales se presentan en la Figura 4.8a. El espectro del 4-cianofenol en solución presenta dos bandas de absorción, la banda centrada en 227 nm corresponde a la transición HOMO-LUMO y es del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ [75]. La otra banda de absorción que se observa a 274 nm corresponde a la transición HOMO-LUMO de la base conjugada del 4-cianofenol y también es de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ [76]. Lo anterior indica que en solución la molécula de 4-cianofenol está en equilibrio con su base conjugada.

El espectro de absorción del cristal muestra diferencias con respecto al espectro del compuesto en solución. En primer lugar, el cristal empieza a absorber a partir de 300 nm

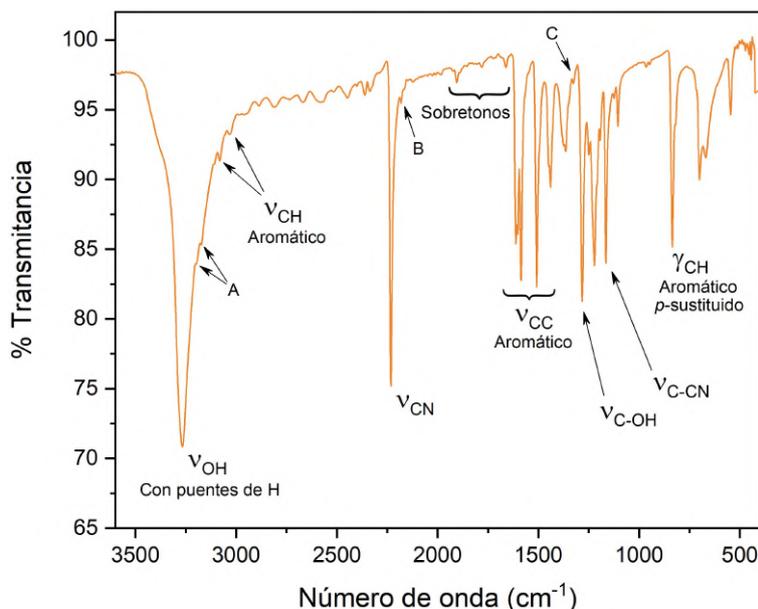


Figura 4.7: Espectro FTIR del 4-cianofenol. ν : estiramiento, γ : flexión fuera del plano.

y la señal se satura a longitudes de onda más bajas, a esta transición le corresponde una energía más baja que la transición HOMO-LUMO del 4-cianofenol. Una explicación podría ser que esta banda se debe a la absorción de la base conjugada del 4-cianofenol, similar al espectro del compuesto en solución. Sin embargo, los resultados de XRD y FTIR indican que solamente puede haber presente una pequeña cantidad de la molécula desprotonada en el cristal, por lo que no tendría gran contribución en el espectro de absorción. Entonces se requiere otra explicación.

Para clarificar el comportamiento de la muestra en estado sólido hay que considerar el acoplamiento dipolar de acuerdo a la teoría molecular de excitones. Para esto hay que identificar las energías de interacción intermoleculares de tipo dispersivas, ya que estas conducen al acoplamiento de los dipolos. De acuerdo a la Tabla 4.4 se identifica que el apilamiento $\pi - \pi$ con energía de -31.3 kJ/mol es la interacción dispersiva más energética. El arreglo de las moléculas en esta interacción es tipo oblicuo, lo que ocasiona que la banda HOMO-LUMO se divida en dos. Este desdoblamiento de las bandas se observó experimentalmente en el espectro, en el que la banda de menor energía se nota aproximadamente en 260 nm y la de mayor energía por debajo de 200 nm.

El acoplamiento de los dipolos debido al apilamiento $\pi - \pi$ se puede visualizar mapeando el potencial electrostático del 4-cianofenol sobre la superficie de Hirshfeld, como se presenta en la Figura 4.9. Se observa que el grupo nitrilo tiene mayor densidad electrónica al mostrar un color rojo, mientras que el anillo de benceno presenta un color azul por tener deficiencia de electrones. Por lo tanto, el momento dipolar de la molécula apunta hacia el grupo $-C\equiv N$. Una representación de las moléculas como dipolos muestra como forman un agregado oblicuo, que es lo que conduce a la división de la banda HOMO-LUMO.

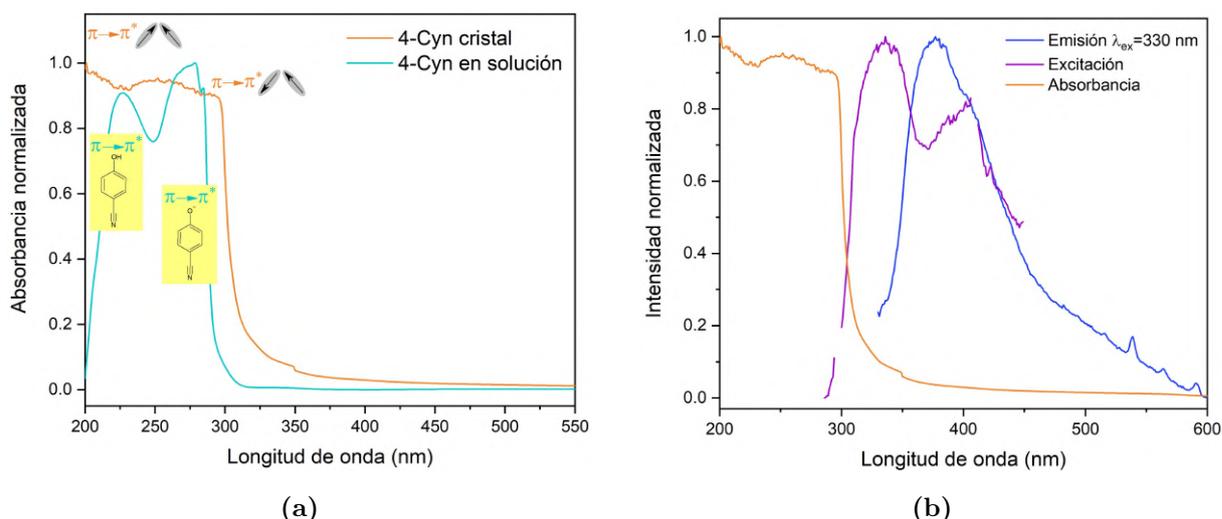


Figura 4.8: a) Espectro UV-Vis del 4-cianofenol en solución y en forma de cristal, b) espectro de fluorescencia y excitación del cristal de 4-cianofenol.

Finalmente, en la Figura 4.8b se muestra el espectro de fluorescencia y excitación del cristal de 4-cianofenol. El espectro de emisión presenta una banda en 377 nm, en tanto que el espectro de excitación muestra una banda en 330 nm. Al comparar el espectro de absorción con el de excitación se observa que no coinciden, este comportamiento se ha atribuido a la presencia de impurezas en la muestra. Debido a que las impurezas están en muy pequeña cantidad no se observan en el espectro de absorción, sin embargo, la mayor sensibilidad de un fluorómetro permite visualizar su presencia en los espectros de emisión y excitación. Se sugiere que la impureza responsable de la fluorescencia es la base conjugada del 4-cianofenol, que de acuerdo a los resultados de XRD y FTIR está en pequeña cantidad en el cristal.

Para poder corroborar lo anterior sería necesario realizar mediciones adicionales. Una opción es medir los espectros de absorción, emisión y excitación del 4-cianofenol en solución a diferentes pH's, y se esperaría que a valores de pH alcalinos la fluorescencia fuera mayor que a valores de pH ácidos. Otra opción es intentar cristalizar la sal del 4-cianofenol, es decir, el 4-cianofenolato y observar si este cristal muestra la misma señal de fluorescencia.

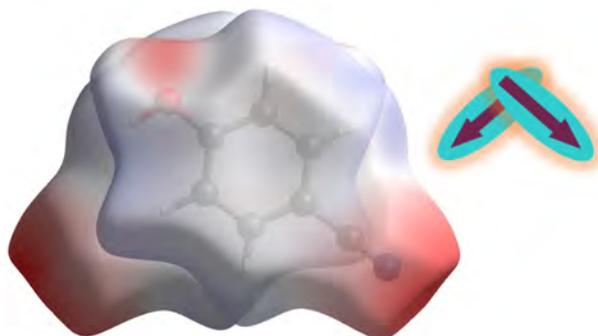


Figura 4.9: Potencial electrostático en el apilamiento $\pi - \pi$ entre las moléculas de 4-cianofenol y una representación del acoplamiento de los dipolos.



Figura 4.10: Cristal de 4-nitrofenol:urea.

4.2. 4-nitrofenol:urea

Se crecieron monocristales de 4-nitrofenol:urea por el método de evaporación lenta utilizando metanol como disolvente a una temperatura de 25°C . Después de 20 días se obtuvieron los cristales, como el mostrado en la Figura 4.10, los cuales son de color amarillo. La estructura cristalina, longitudes y ángulos de enlace, interacciones intermoleculares, y empaquetamiento molecular de los cristales se determinaron a partir de las mediciones de difracción de rayos X de monocristal.

Los datos cristalográficos obtenidos, así como los parámetros de refinamiento de estructura se resumen en la Tabla 4.5. Se observa que el cristal pertenece al sistema triclinico con un grupo espacial P-1 (no. 2), y sus parámetros de red son $a = 3.7566(2) \text{ \AA}$, $b = 10.2194(7) \text{ \AA}$, $c = 11.8030(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.775(6)^{\circ}$, $\beta = 92.400(5)^{\circ}$ y $\gamma = 99.243(5)^{\circ}$. El volumen de la celda unitaria es de $V = 440.97(5) \text{ \AA}^3$ con una densidad de $\rho_{calc} = 1,500 \text{ g/cm}^3$. En la medición se recolectaron 9813 reflexiones ($7^{\circ} \leq 2\theta \leq 59.18^{\circ}$), de las cuales 2205 fueron independientes y se utilizaron para realizar los cálculos. El índice de ajuste R_1 y el valor de ajuste ponderado wR_2 , los cuales sirven para poder cuantificar la cercanía del modelo estructural propuesto a los datos experimentales, fueron de 0.0541 y 0.1260, respectivamente. Los valores bajos de estos índices muestran que la estructura cristalina recuperada y refinada se ajusta adecuadamente a las mediciones.

Tabla 4.5: Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de estructura del 4-nitrofenol:urea.

Fórmula empírica	$C_6H_5NO_3 \cdot CH_4N_2O$
Peso molecular	199.17
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a/Å	3.7566(2)
b/Å	10.2194(7)
c/Å	11.8030(8)
$\alpha/^\circ$	98.775(6)
$\beta/^\circ$	92.400(5)
$\gamma/^\circ$	99.243(5)
Volumen/Å ³	440.97(5)
Z	2
$\rho_{calc}/g\ cm^{-3}$	1.500
Coefficiente de absorción /mm ⁻¹	0.125
F(000)	208.0
Tamaño del cristal/mm ³	0,3 × 0,2 × 0,1
Radiación	MoK α ($\lambda = 0,71073\ \text{Å}$)
Rango 2θ de los datos/°	7 a 59.18
Rangos de índices hkl	$-5 \leq h \leq 4, -13 \leq k \leq 14,$ $-15 \leq l \leq 15$
Reflexiones recolectadas	9813
Reflexiones independientes	2205 [$R_{int} = 0,0370, R_{sigma} =$ 0,0292]
Datos/restricciones/parámetros	2205/0/128
Calidad del ajuste en F^2	1.079
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0541, wR_2 = 0,1260$
Índices R finales [todos los datos]	$R_1 = 0,0688, wR_2 = 0,1376$
Máxima y mínima densidad residual/eÅ ⁻³	0.30/-0.50

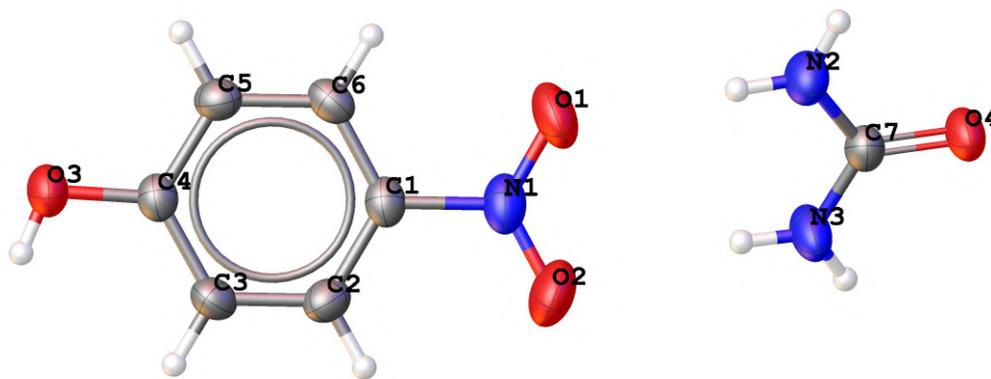


Figura 4.11: Diagrama de elipsoide térmico del 4-nitrofenol:urea.

La Figura 4.12 muestra el empaquetamiento del 4-nitrofenol:urea dentro de la celda unitaria. Se observa que hay cuatro moléculas contenidas dentro de la celda unitaria: dos de 4-nitrofenol y dos de urea. La unidad asimétrica en el cristal tiene una fórmula empírica de $C_6H_5NO_3 \cdot CH_4N_2O$ ($M = 199.17$ g/mol) y un valor $Z = 2$, la cual está compuesta por una molécula de 4-nitrofenol y una molécula de urea. Lo anterior confirma que el cristal crecido es un co-cristal de 4-nitrofenol y urea en relación 1:1. El diagrama de elipsoides térmicos de la unidad asimétrica de la Figura 4.11 muestra la estructura del 4-nitrofenol y de la urea en el cristal.

En la Tabla 4.6 se presentan las longitudes y ángulos de enlace del 4-nitrofenol:urea, estos valores son cercanos a los reportados en la literatura que también se obtuvieron por SC-XRD; se observan pequeñas variaciones debido a que la estructura reportada se determinó con cristales crecidos en DMF, y los aquí mostrados se crecieron en metanol [77]. Para la molécula de urea se observa que las distancias de los enlaces C=O y C–N son de 1.2448, 1.338 y 1.329 Å, respectivamente. Al comparar estos valores con las distancias de enlace promedio se notan pequeñas diferencias: el enlace C=O es más largo que la distancia promedio de 1.20 Å y los enlaces C–N son más cortos que la longitud promedio de 1.48 Å. Este comportamiento se puede atribuir a las estructuras de resonancia que se presentan en la molécula de urea (ver Figura 4.13). Esta resonancia causa que el enlace C=O adquiera cierto carácter de enlace sencillo y se alargue, y que los enlaces C–N adquieran cierto carácter de enlace doble y se acorten.

Además de la resonancia, otro factor a considerar son las interacciones intermoleculares que presenta una molécula con las moléculas que la rodean. Esto se puede notar al comparar las longitudes de enlace de la urea pura con las obtenidas en el co-cristal 4-nitrofenol:urea. Para la urea pura el enlace C=O mide 1.262 Å y los enlaces C–N miden 1.335 Å [78]. En primer lugar, el enlace C=O en la urea pura es más largo debido a que el oxígeno establece cuatro puentes de hidrógeno con otras moléculas de urea, en

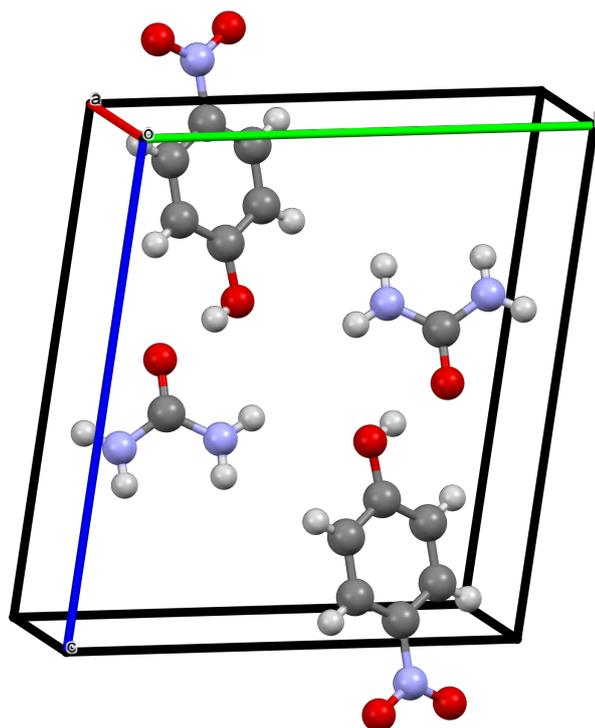


Figura 4.12: Empaquetamiento del 4-nitrofenol:urea dentro de la celda unitaria.

Tabla 4.6: Longitudes y ángulos de enlace del 4-nitrofenol:urea.

Enlace seleccionado	Longitud de enlace (Å)	de Ángulo de enlace seleccionado	Ángulo (°)
O(3)–C(4)	1.3347(18)	C(6)–C(1)–N(1)	119.13(13)
C(1)–N(1)	1.4429(19)	C(6)–C(1)–C(2)	121.22(14)
C(1)–C(6)	1.386(2)	C(2)–C(1)–N(1)	119.64(14)
C(1)–C(2)	1.387(2)	O(3)–C(4)–C(5)	117.86(13)
C(4)–C(5)	1.396(2)	O(3)–C(4)–C(3)	122.69(13)
C(4)–C(3)	1.398(2)	C(5)–C(4)–C(3)	119.45(14)
C(5)–C(6)	1.368(2)	C(6)–C(5)–C(4)	120.64(14)
N(1)–O(2)	1.227(2)	O(2)–N(1)–C(1)	118.99(14)
N(1)–O(1)	1.232(2)	O(2)–N(1)–O(1)	122.30(14)
O(4)–C(7)	1.2448(18)	O(1)–N(1)–C(1)	118.71(15)
C(3)–C(2)	1.369(2)	C(5)–C(6)–C(1)	119.08(13)
C(7)–N(2)	1.338(2)	C(2)–C(3)–C(4)	120.01(13)
C(7)–N(3)	1.329(2)	C(3)–C(2)–C(1)	119.59(14)
		O(4)–C(7)–N(2)	121.46(15)
		O(4)–C(7)–N(3)	120.96(15)
		N(3)–C(7)–N(2)	117.57(14)

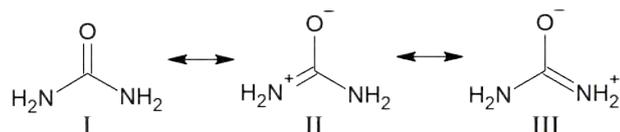


Figura 4.13: Estructuras de resonancia en la molécula de urea.

cambio, en el 4-nitrofenol:urea el oxígeno de la urea mantiene tres puentes de hidrógeno con moléculas de urea y de 4-nitrofenol. Dado que parte de la densidad electrónica del oxígeno se distribuye en cada puente de hidrógeno, es de esperar que el oxígeno de la urea pura tenga menor densidad electrónica, causando que su enlace C=O sea más largo. Para el caso de los enlaces C–N, se nota que en la urea pura ambos enlaces tienen la misma longitud, indicando que las interacciones de los nitrógenos son simétricas. Lo anterior es debido a que las moléculas de urea en la urea pura solo están rodeadas por otras moléculas idénticas. Por otro lado, los enlaces C–N de la urea en el 4-nitrofenol:urea tienen diferentes longitudes dado que un nitrógeno interacciona más con moléculas de urea y el otro nitrógeno interacciona más con moléculas de 4-nitrofenol.

Con respecto a la molécula de 4-nitrofenol, las distancias de enlace muestran un comportamiento similar al observado en el 4-cianofenol. Los enlaces C–O y C–N tienen una longitud de 1.3347 y 1.4429 Å, respectivamente, siendo más cortos que el promedio (1.362 y 1.468 Å para C–O y C–N, respectivamente). Asimismo, los enlaces C–C paralelos al eje de la molécula que contiene a los sustituyentes *para* miden en promedio 1.369 Å, mostrando una distancia menor que en el benceno que es 1.39 Å. Por último, los enlaces N=O miden 1.227 y 1.232 Å y son más largos que el promedio de 1.217 Å. Lo anterior se atribuye a que la resonancia bencenoide-quinonoide mostrada en la Figura 4.14 afecta los órdenes de enlace y por lo tanto cambia las longitudes de enlace.

Adicionalmente, se puede hacer una comparación de las distancias de enlace del 4-nitrofenol en el co-cristal de 4-NP:U con las del 4-nitrofenol puro. Esto con el propósito de observar el efecto que tienen las interacciones intermoleculares en la estructura de la molécula. En el 4-nitrofenol puro los enlaces C–O, C–N y C–C tienen una longitud de 1.361, 1.450 y 1.382 Å, respectivamente. Las desviaciones de las distancias de enlace con respecto al promedio también se pueden atribuir a la resonancia bencenoide-quinonoide, sin embargo, se puede notar que en el 4-NP:U las desviaciones son mayores. Lo anterior indica que la contribución de la estructura quinonoide en el 4-NP:U es mayor; un puente de hidrógeno en el O–H del 4-nitrofenol con una molécula de urea es el responsable de estabilizar esta estructura de resonancia. Dado que en el 4-nitrofenol puro no hay moléculas de urea que establezcan tal puente de hidrógeno, la estabilización de la estructura quinonoide es menor.

Otro punto a considerar es que en el trabajo de Mohan et al. proponen que el meca-

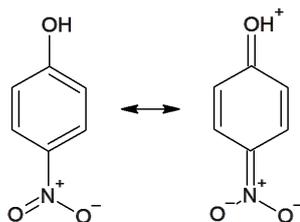


Figura 4.14: Resonancia bencenoide-quinonoide del 4-nitrofenol.

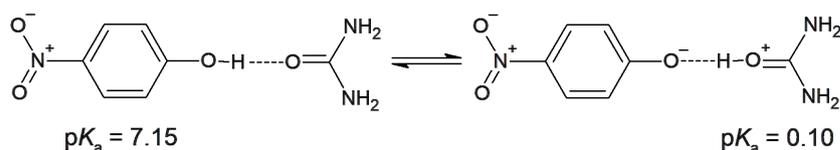


Figura 4.15: Equilibrio ácido-base en el 4-nitrofenol:urea.

nismo de formación del co-cristal de 4-NP:U es el mostrado en la Figura 4.15 [24]. Este mecanismo corresponde a la reacción ácido-base entre el 4-nitrofenol con la urea para formar una sal orgánica. Para comprobar si esta reacción se está llevando a cabo se utilizó la regla del pK_a , la cual establece que si el valor de ΔpK_a :

$$\Delta pK_a = pK_a(\text{base}) - pK_a(\text{ácido}) \quad (4.1)$$

de un par ácido-base es mayor que 3, entonces se espera que se forme una sal orgánica [8]. Para el par 4-NP:U el valor de ΔpK_a tiene un valor de -7.05 (0.10-7.15), que es menor que 3, por lo que no se espera la formación de la sal. Adicionalmente, las distancias de enlace C–O del 4-nitrofenol y C=O de la urea no corresponden a las del ion fenolato ni a la de urea protonada, corroborando que no se lleva a cabo la transferencia de protones en el co-cristal.

El análisis del empaquetamiento molecular se realizó mediante el programa Mercury 4.3.1 [72]. Se observó que las moléculas de 4-nitrofenol y urea forman cadenas en dirección del eje cristalográfico c unidas por varios puentes de hidrógeno, como se muestra en la Figura 4.16a. Las cadenas se encuentran unidas en un extremo mediante dos enlaces de hidrógeno N–H \cdots O en el que la urea es donador y el 4-nitrofenol es el aceptor, formando un anillo con motivo $R_2^2(8)$. En el otro extremo las cadenas se unen por puentes de hidrógeno O–H \cdots O y C–H \cdots O, los cuales forman un anillo con motivo $R_2^1(6)$ en el que 4-nitrofenol es donador y urea es aceptor.

Adicionalmente, se identificó que las moléculas de 4-nitrofenol forman cadenas entre ellas en dirección del eje cristalográfico b , como se presenta en la Figura 4.16b. Estas cadenas se unen mediante cuatro puentes de hidrógeno C–H \cdots O entre dos moléculas de 4-nitrofenol que están en sentido opuesto, en donde el 4-NP es donador y aceptor a la vez, formando un anillo con motivo $R_4^2(12)$. Las cadenas en dirección de los ejes b y c en

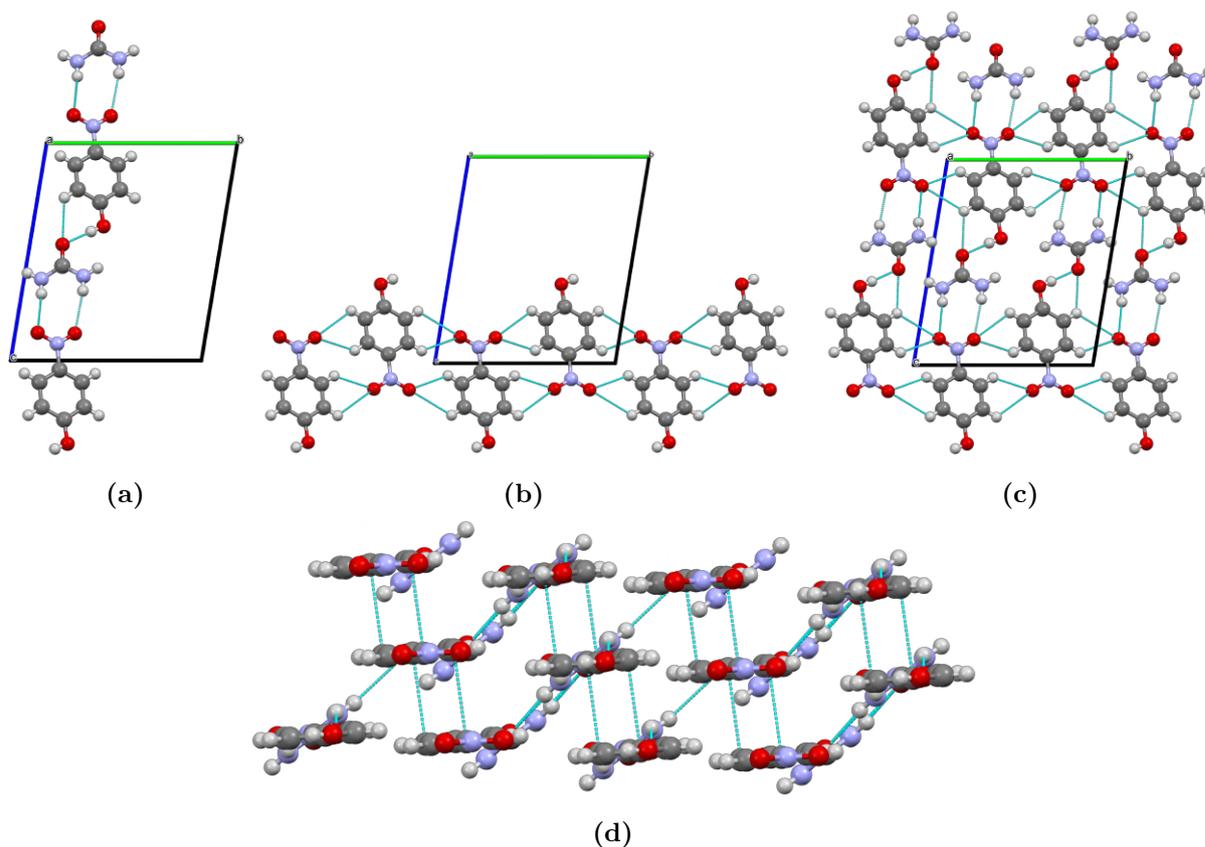


Figura 4.16: Empaquetamiento del co-cristal de 4-nitrofenol:urea: a) Cadena de 4-nitrofenol con urea en dirección del eje cristalográfico c , b) cadena de moléculas de 4-nitrofenol en dirección del eje cristalográfico b , c) vista frontal de las láminas de moléculas, y d) vista lateral de las láminas de moléculas. Las líneas punteadas color azul representan las interacciones intermoleculares.

conjunto forman láminas de moléculas de 4-nitrofenol y urea (ver Figura 4.16c).

Finalmente, se observó que las láminas de moléculas se mantienen unidas verticalmente por diferentes interacciones. Se tienen apilamientos π - π entre las moléculas de 4-nitrofenol; un puente de hidrógeno N-H \cdots O entre urea como donador y 4-nitrofenol como aceptor; un dímero de urea que forma un anillo con motivo $R_2^2(8)$ unido por dos enlaces N-H \cdots O; y un dímero de 4-nitrofenol que forma un anillo con motivo $R_4^2(12)$ que se une mediante cuatro enlaces C-H \cdots O. En la Figura 4.16d se presenta una vista lateral de las láminas de moléculas. Las longitudes y ángulos de todas las interacciones intermoleculares mencionadas se resumen en la Tabla 4.7.

Las energías de interacción intermoleculares del co-cristal de 4-NP:U se calcularon utilizando el programa CrystalExplorer 17.5 [50]. Para los cálculos se utilizaron funciones de onda B3LYP/6-31G(d,p). Dado que las energías de interacción se obtienen para dímeros de moléculas alrededor de una molécula central, fue necesario realizar un cálculo para el 4-nitrofenol como molécula central y otro cálculo para la urea como molécula central.

Primero se obtuvieron las energías utilizando al 4-NP como molécula central. Antes del

cálculo se determinaron cuales moléculas mantienen un contacto cercano menor que 3.8 Å alrededor de una molécula de 4-NPU. La Figura 4.17 muestra que una molécula de 4-NP mantiene un contacto cercano con siete moléculas de 4-NP y con ocho de urea, sumando 15 moléculas en total. Las energías de interacción para estos 15 pares de moléculas se presentan en la Tabla 4.8.

La descripción de las energías comenzará con las interacciones 4-NP-urea, y después se describirán las 4-NP-4-NP. Dado que todas las interacciones encontradas involucran varios puentes de hidrógeno, no es posible determinar adecuadamente si estos son fuertes, moderados o débiles, pero se harán estimaciones donde sea factible.

La interacción de mayor energía entre moléculas de 4-nitrofenol con urea corresponde a los puentes de hidrógeno O–H...O y C–H...O que forman un anillo $R_2^2(8)$, la cual tiene un valor de -63.9 kJ/mol. Esta interacción es una de las responsables de unir las cadenas de moléculas que van en dirección del eje cristalográfico c . De acuerdo a los datos de longitudes y ángulos de enlace de la Tabla 4.7 el enlace C–H...O debería ser débil y tener una energía menor que 16 kJ/mol. Por otro lado, el enlace O–H...O tiene las características de un enlace moderado-fuerte, por lo que se espera que tenga la mayor contribución de energía en esta interacción.

En segundo lugar, se tiene una interacción con una energía de -30.7 kJ/mol conformada por dos puentes de hidrógeno N–H...O que establecen un anillo $R_2^2(8)$. Esta interacción también se encarga de unir las cadenas moleculares que van en dirección del eje cristalográfico c . Se estima que cada puente de hidrógeno tiene una energía aproximada de -15 kJ/mol, resultando en dos puentes débiles.

Finalmente, el puente de hidrógeno N–H...O que une una molécula de 4-NP con una de urea entre dos láminas presenta una energía de -11.5 kJ/mol. En este caso en la interacción solo interviene un puente de hidrógeno, el cual se determinó que es débil.

Con respecto a las interacciones 4-NP-4-NP, se encontró que las dos de mayor energía, es decir, las que tienen un valor de -22.0 y -18.9 kJ/mol, corresponden a los 4 enlaces de hidrógeno C–H...O que forman un anillo $R_4^2(12)$. Estos puentes de hidrógeno unen las cadenas de 4-nitrofenol que van en dirección del eje cristalográfico b . Cada enlace de hidrógeno presenta una energía de aproximadamente -5 kJ/mol, por lo que se catalogan como puentes débiles; las distancias y ángulos de enlace confirman esta clasificación.

En seguida, se tienen las interacciones con energías de -18.4 y -13.6 kJ/mol, estas corresponden a los anillos $R_4^2(12)$ conformados por cuatro puentes de hidrógeno C–H...O que unen a las moléculas de 4-nitrofenol de diferentes láminas. A cada enlace de hidrógeno se le puede asignar una energía de -4 kJ/mol aproximadamente, resultando en interacciones débiles.

En último lugar, se determinó que la interacción con energía de -12.6 kJ/mol corres-

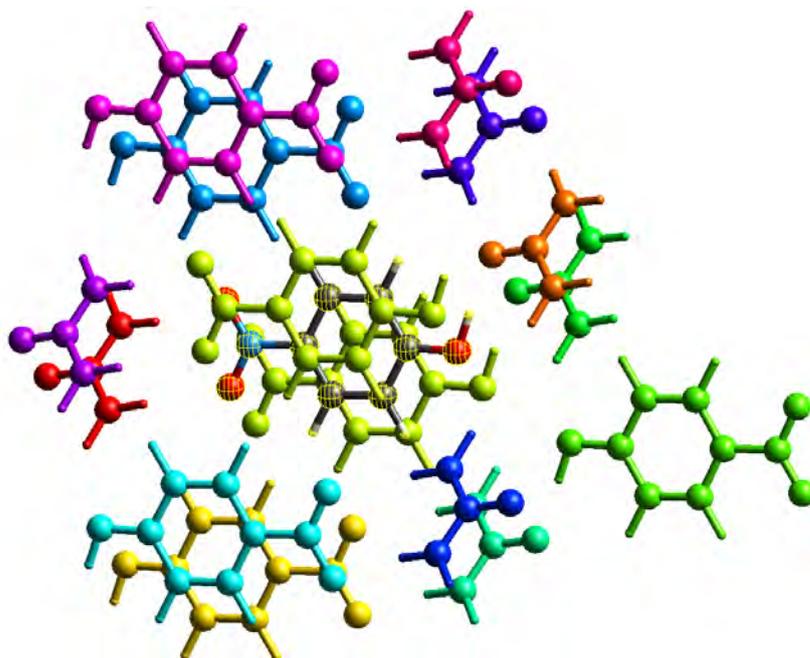


Figura 4.17: Agregado de moléculas alrededor de una molécula central de 4-nitrofenol en el cristal de 4-nitrofenol:urea que muestran contactos menores que 3.8 Å. Los colores identifican para que molécula se realizó el cálculo de energías de la Tabla 4.8.

ponde al apilamiento π - π entre los anillos aromáticos del 4-NP. Esta interacción es una de las responsables de mantener unidas a las láminas moleculares del 4-NP:U.

A continuación, se calcularon las energías de interacción usando a la urea como molécula central. Primeramente, se determinó que una molécula de urea mantiene un contacto cercano menor que 3.8 Å con ocho moléculas de 4-NP y cinco de urea, dando un total de 13 moléculas (ver Figura 4.18). Puesto que ya se han determinado todas las interacciones 4-NP-urea, en el cálculo solamente se obtuvieron las interacciones urea-urea. Los resultados del cálculo de energías para los cinco pares de moléculas de urea se presentan en la Tabla 4.9.

Se encontró que la interacción con mayor energía tiene un valor de -66.8 kJ/mol y corresponde a un dímero de urea unido por dos puentes de hidrógeno N-H \cdots O. Estos puentes de hidrógeno establecen un anillo $R_2^2(8)$ que une a las láminas moleculares. Al tratarse de un dímero simétrico a cada enlace N-H \cdots O le corresponde una energía de -33.4 kJ/mol, este valor en conjunto con los datos de distancias y ángulos de enlace permiten clasificarlo como un puente de hidrógeno moderado.

Por último, el dímero de urea que forma un anillo $R_2^2(8)$ dentro de una misma lámina de moléculas tiene una energía de -16.8 kJ/mol. En esta interacción los puentes de hidrógeno N-H \cdots O también son simétricos, por lo que a cada uno le corresponde una energía de -8.4 kJ/mol, resultando en interacciones débiles.

En complemento con los cálculos de energía, también se obtuvo la superficie de Hirsh-

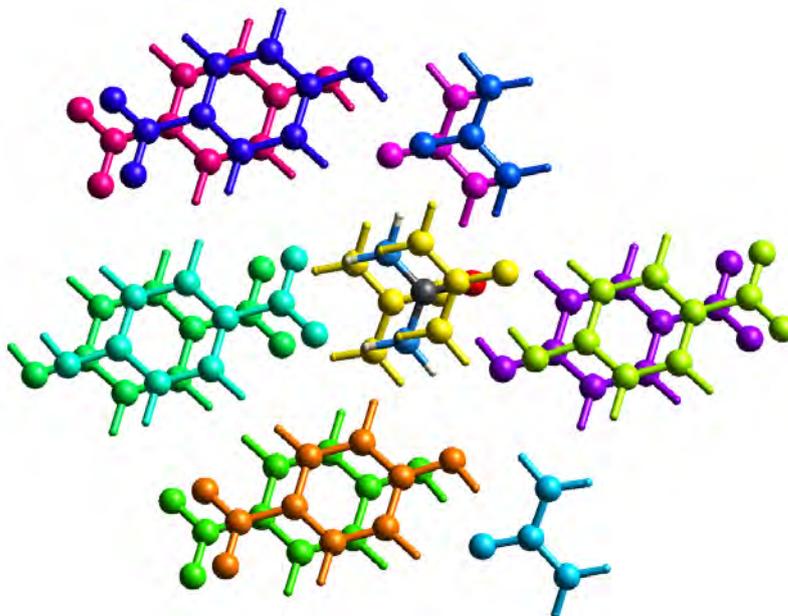


Figura 4.18: Agregado de moléculas alrededor de una molécula central de urea en el cristal de 4-nitrofenol:urea que muestran contactos menores que 3.8 \AA . Los colores identifican para que molécula se realizó el cálculo de energías de la Tabla 4.9.

feld para el 4-NP y la urea utilizando el programa CrystalExplorer [50]. Lo anterior con el propósito de visualizar la forma de la molécula en el cristal e identificar fácilmente las interacciones intermoleculares que contribuyen principalmente al empaquetamiento molecular. Las superficies de Hirshfeld para el 4-NP y la urea se muestran en las Figuras 4.19 y 4.20, respectivamente.

Continuando con la caracterización del co-cristal de 4-NP:U, se determinaron los modos vibracionales de las moléculas a través de espectroscopía FTIR, el espectro obtenido se muestra en la Figura 4.21; se observa que el espectro infrarrojo coincide con otros espectros reportados. El análisis de los modos vibracionales del 4-NP:U ya se encuentra reportado en la literatura, no obstante, un punto a considerar es que en la asignación de bandas solamente utilizaron las frecuencias de grupos considerando a las moléculas de 4-NP y a las de urea como si se encontraran aisladas, llevando a la asignación errónea de ciertas bandas [24, 25]. En este sentido, es importante tomar en cuenta las interacciones intermoleculares en esta clase de análisis, ya que las señales que corresponden a los estiramientos O–H y N–H son especialmente sensibles a las presencia de puentes de hidrógeno [79].

En primer lugar, en el espectro IR es evidente la aparición de una banda ancha a aproximadamente 2600 cm^{-1} , sin embargo, no se ha explicado su origen. Como se verá más adelante tal banda de absorción corresponde al estiramiento O–H que se ha desplazado a una menor energía debido a un puente de hidrógeno. El estiramiento O–H ocurre

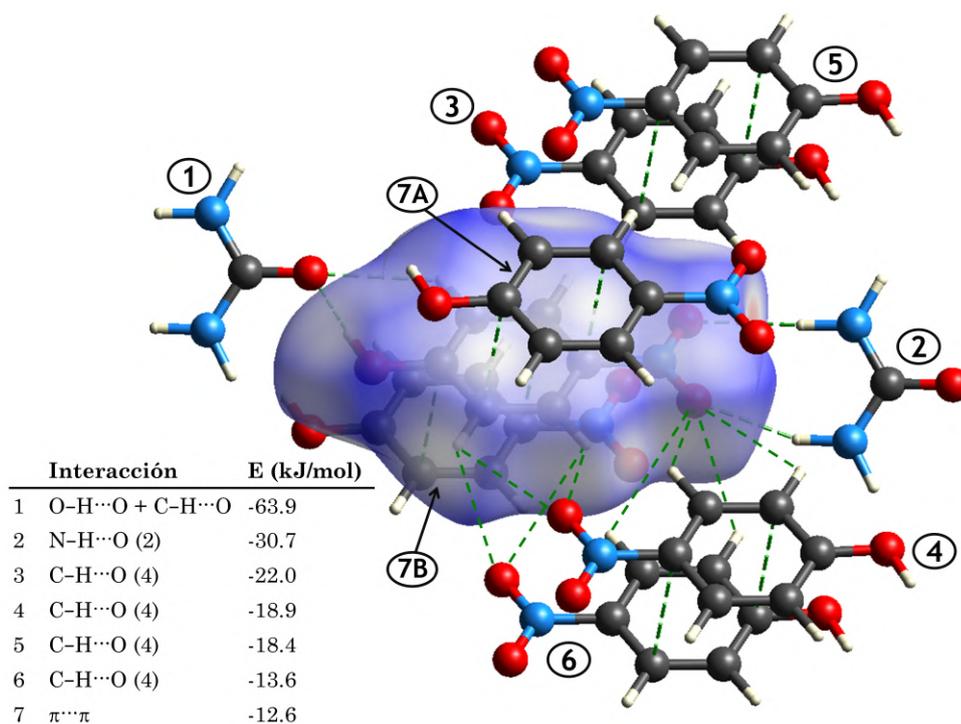


Figura 4.19: Superficie de Hirshfeld del 4-nitrofenol resaltando las moléculas que presentan mayor energía de interacción intermolecular.

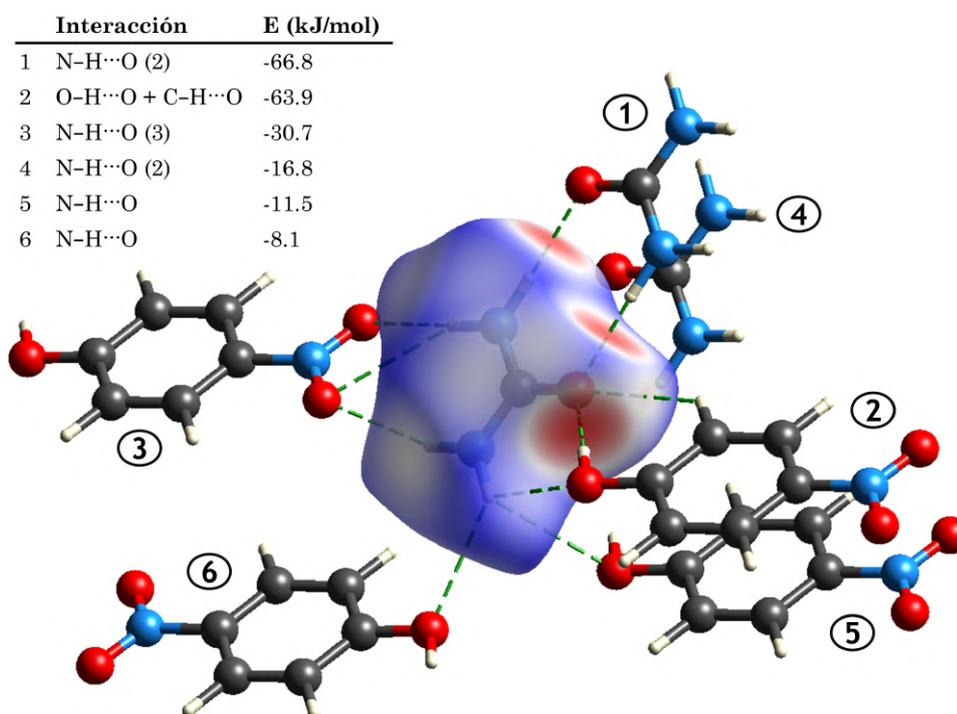


Figura 4.20: Superficie de Hirshfeld de la urea resaltando las moléculas que presentan mayor energía de interacción intermolecular.

normalmente a 3650 cm^{-1} , pero cuando el hidrógeno participa en puentes de hidrógeno la energía necesaria para estirar el enlace disminuye, causando un desplazamiento de la banda a menores energías (y menores números de onda); se ha encontrado que entre más fuerte es el puente de hidrógeno el desplazamiento es mayor [80, 79].

De acuerdo al análisis de las interacciones intermoleculares en el co-cristal ya se ha determinado que el enlace O–H del 4-NP establece un puente de hidrógeno de fuerza moderada-fuerte con el oxígeno de la urea, por lo tanto, se espera que la señal ν_{OH} aparezca a un menor número de onda. Se ha encontrado que existe una correlación entre la frecuencia del estiramiento O–H y la distancia O...O en los puentes de hidrógeno O–H...O [81]. Dado lo anterior, se determinó que para una distancia O...O de 2.606 \AA (ver Tabla 4.7) la señal ν_{OH} debería aparecer a 2600 cm^{-1} , que de hecho es lo que se observa. También se puede notar que la banda es muy ancha y compuesta por múltiples subbandas, lo primero se debe a que el ancho de banda puede aumentar hasta una orden de magnitud (100 cm^{-1}) cuando los puentes de hidrógeno son de fuerza moderada-fuerte, y lo segundo se origina por sobretonos y bandas de combinación del estiramiento C–O y flexiones del O–H. Como punto de comparación, en el 4-nitrofenol puro el estiramiento O–H se observa a 3331 cm^{-1} , esto debido a que el puente de hidrógeno en el 4-NP puro es mucho más débil que en el 4-NP:U.

Adicionalmente, otras vibraciones que denotan la fuerza de los puentes de hidrógeno O–H...O son la flexión en el plano β_{OH} y la flexión fuera del plano γ_{OH} . Para estas vibraciones la presencia de un puente de hidrógeno impide que el hidrógeno se flexione libremente, lo que aumenta la energía y la frecuencia de la vibración. Para una molécula asilada las señales de β_{OH} y γ_{OH} aparecen a 1189 y 309 cm^{-1} , respectivamente. Analizando el espectro IR del 4-NP:U se determinó que la señal de β_{OH} aparece como un doblete a 1445 y 1260 cm^{-1} , y la señal de γ_{OH} aparece a 888 cm^{-1} . Se puede apreciar que el puente de hidrógeno causa que las señales se desplacen a mayores frecuencias. Por otro lado, en el 4-nitrofenol puro que presenta un puente de hidrógeno débil las frecuencias se desplazan menos, encontrándose a 1220 y 1166 cm^{-1} para β_{OH} , y a 668 cm^{-1} para γ_{OH} [80].

Otra señal a considerar es el estiramiento N–H de la urea. Generalmente para aminas primarias los estiramientos N–H se observan en el rango de 3510 - 3380 cm^{-1} como dobletes, y para el caso específico de la urea pura aparecen como dos bandas a 3450 y 3349 con un hombro a 3331 cm^{-1} , si embargo no se debe esperar que aparezcan estas mismas señales si las interacciones en el 4-NP:U son diferentes a las de la urea pura. Ya se han determinado las principales interacciones de la urea en el 4-NP:U y se encontró que el dímero de urea con dos puentes de hidrógeno de fuerza moderada es la interacción de mayor energía. En ese sentido, estudios teóricos de los modos vibraciones de dímeros de urea predicen la aparición de 5 bandas del estiramiento N–H para un dímero completamente simétrico y

hasta 8 bandas para un dímero asimétrico [82]. Para el caso del empaquetamiento en el 4-NP:U el dímero de urea que se forma es simétrico, sin embargo, las demás interacciones con las moléculas vecinas pueden darle un carácter asimétrico a la interacción (ver Figura 4.20). Con base en esto, las seis bandas que se observan en el espectro IR a 3490, 3447, 3388, 3345, 3280 y 3233 cm^{-1} se atribuyeron a estiramientos N–H. Las bandas de mayor energía corresponden a los estiramientos N–H en donde el hidrógeno no participa en la formación del dímero de urea.

Las observaciones anteriores denotan la importancia de conocer las interacciones intermoleculares al momento de asignar los modos de vibración. Las demás frecuencias de vibración moleculares no dependen tan fuertemente de las interacciones intermoleculares, por lo tanto, pudieron ser asignadas de acuerdo a los espectros IR de la urea y 4-nitrofenol individuales utilizando las frecuencias de grupos funcionales. La presencia de urea se confirmó con las bandas observadas. Se notan las flexiones simétricas y asimétricas del NH_2 a 1680 y 1634 cm^{-1} , respectivamente. El balanceo simétrico del NH_2 se observa a 1159 cm^{-1} y el balanceo asimétrico aparece como un hombro a 1060 cm^{-1} . El hombro a 1469 cm^{-1} y la banda a 1000 cm^{-1} se atribuyeron al estiramiento asimétrico y simétrico del C–N, correspondientemente. Finalmente, la señal a 1607 corresponde al estiramiento C=O [83].

El espectro infrarrojo también confirmó la presencia del 4-nitrofenol. Los estiramientos C–C del anillo aromático aparecen como bandas fuertes y angostas a 1579 y 1485 cm^{-1} . Las dos bandas débiles a 3147 y 3113 se atribuyeron a los estiramientos C–H del anillo de benceno. La señal a 845 cm^{-1} corresponde a una flexión C–H fuera del plano e indica que el anillo de benceno se encuentra para-disustituido. También aparece una banda a 1111 cm^{-1} debida a la flexión C–H del anillo aromático en el plano. La señal fuerte a 1287 cm^{-1} se debe al estiramiento C–OH, lo que confirma que uno de los sustituyentes es un grupo hidroxilo. Por último, los estiramientos asimétrico y simétrico del NO_2 que aparecen a 1526 y 1335 cm^{-1} , respectivamente, confirman que el otro sustituyente es un grupo nitro.

Finalmente, se determinaron las propiedades ópticas del 4-nitrofenol:urea en solución (usando metanol como disolvente) y en estado sólido. Los espectros de absorción UV-vis obtenidos se presentan en la Figura 4.22; el 4-NP:U no mostró fluorescencia en solución ni en forma cristalina. Para el espectro del 4-NP:U en solución la transición HOMO-LUMO se observa a 316 nm. Esta banda se debe a una transición $n \rightarrow \pi^*$ en la que existe una transferencia de carga de los electrones libres del grupo hidroxilo a un orbital π de antienlace del grupo nitro [84].

El espectro UV-vis del cristal de 4-NP:U presenta claras diferencias con el espectro del compuesto en solución, las cuales se pueden explicar por la teoría molecular de excitones. Primero hay que identificar las interacciones dispersivas más importantes en el co-cristal,

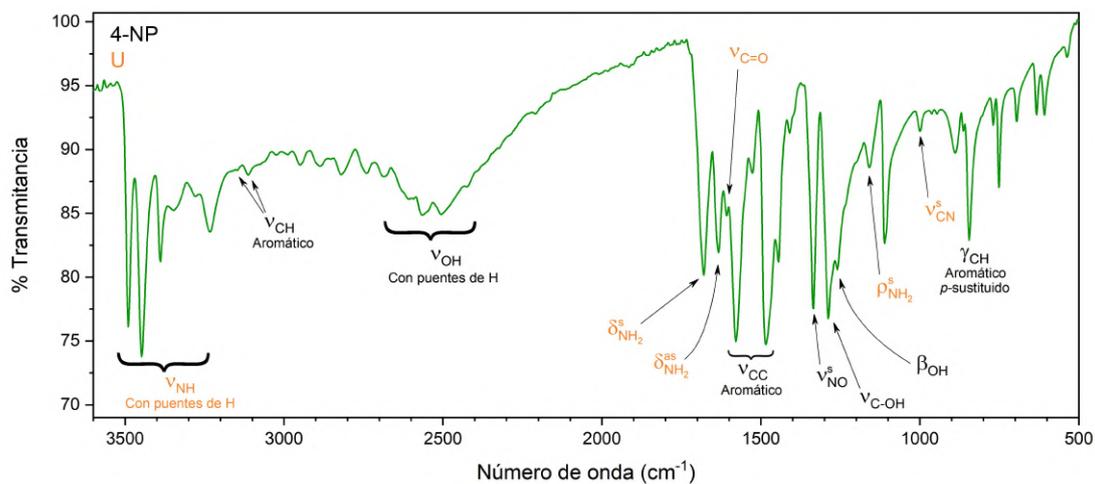


Figura 4.21: Espectro FTIR del 4-nitrofenol:urea. ν : estiramiento, β : flexión en el plano, γ : flexión fuera del plano, δ : flexión, ρ : balanceo, s: simétrico y as: asimétrico.

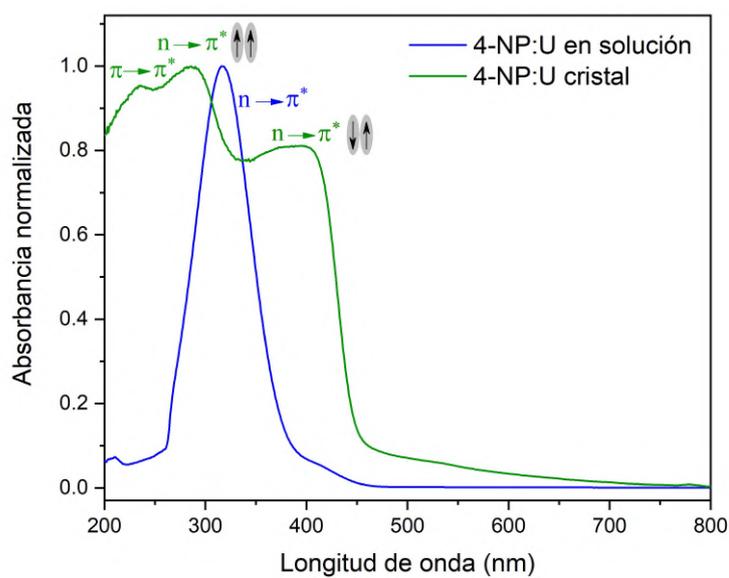


Figura 4.22: Espectro UV-vis del 4-nitrofenol:urea en solución y en forma de cristal.

ya que estas son las que tienen mayor efecto sobre las propiedades fotofísicas en las moléculas. De acuerdo a las Tablas 4.8 y 4.9 se nota que la mayor energía dispersiva de interacción tiene un valor de -33.7 kJ/mol, la cual corresponde a los apilamientos π - π de las moléculas de 4-nitrofenol. En este arreglo las moléculas se acomodan de forma paralela y se clasifica como tipo H, que de acuerdo a la teoría molecular de excitones produce un desdoblamiento de los niveles de energía en el que solamente la transición de mayor energía está permitida. Sin embargo, en el espectro del 4-NP:U la banda asociada con la transición $n \rightarrow \pi^*$ se desdobra en dos niveles permitidos que se observan a 389 y 286 nm. El hecho de que la banda de menor energía pueda ser observada en el espectro se puede atribuir a que las interacciones con las moléculas cercanas de urea también contribuyen en el acoplamiento de los dipolos, haciendo posible que ambas transiciones sean permitidas [85].

Adicionalmente, se observa una tercera banda de absorción a 235 nm, la cual se puede atribuir a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en la que hay una transferencia de carga de un orbital π de enlace del grupo nitro a un orbital π de antienlace del resto de la molécula [84]. Dado que generalmente las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ no causan un cambio en el momento dipolar de la molécula esta banda no se desdobra por el acoplamiento de excitones.

Para reflejar que el arreglo de las moléculas produce un acoplamiento excitónico, se mapeó el potencial electrostático del 4-nitrofenol sobre la superficie de Hirshfeld, como se muestra en la Figura 4.23. Se observa que la región cercana al grupo nitro tiene mayor densidad electrónica al verse color rojo; en cambio, en el grupo hidroxilo hay una deficiencia de electrones que se identifica por tener color azul. Dado lo anterior el momento dipolar de la molécula va del grupo $-\text{OH}$ al grupo $-\text{NO}_2$. También se presenta el potencial electrostático del 4-NP en el apilamiento π - π ; una representación de las moléculas como dipolos permite visualizar como se acoplan estos, lo cual da origen al desdoblamiento de los niveles de energía.

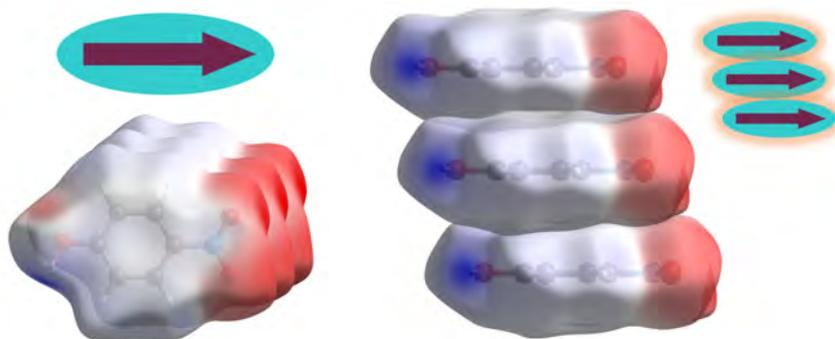


Figura 4.23: Izquierda: Potencial electrostático de la molécula de 4-nitrofenol mapeado sobre la superficie de Hirshfeld y la dirección de momento dipolar en la molécula. Derecha: Potencial electrostático en el apilamiento π - π entre las moléculas de 4-nitrofenol y una representación del acoplamiento de los dipolos.

Tabla 4.7: Longitudes y ángulos de las interacciones intermoleculares del 4-nitrofenol:urea.

Enlaces de hidrógeno D–H...A					
Enlaces	D–H (Å)	H... A (Å)	D... A (Å)	Ángulo (°)	Localización
N–H... O	0.860	2.454	3.306	170.64	Anillo $R_2^2(8)$ entre urea
N–H... O	0.860	2.317	3.115	154.48	como donador y 4-NP como
O–H... O	0.820	1.790	2.606	173.52	ceptor
C–H... O	0.930	2.595	3.242	127.14	Anillo $R_2^1(6)$ entre 4-NP
N–H... O	0.860	2.854	3.345	118.01	como donador y urea como
C–H... O (2)	0.931	2.768	3.494	135.65	ceptor
C–H... O (2)	0.930	3.219	3.723	116.07	Entre urea como donador y
C–H... O (2)	0.930	3.066	3.701	126.96	4-NP comoceptor interlá-
C–H... O (2)	0.930	3.135	3.737	124.15	minas
C–H... O (2)	0.930	2.879	3.350	112.76	Anillo $R_4^2(12)$ entre un
C–H... O (2)	0.930	3.590	3.734	91.66	dímero de 4-NP intralámina
C–H... O (2)	0.930	3.076	3.379	101.04	Anillo $R_4^2(12)$ entre un
C–H... O (2)	0.931	3.266	3.484	95.77	dímero de 4-NP intralámina
N–H... O (2)	0.860	2.139	2.995	173.95	Anillo $R_2^2(8)$ entre un dímero
N–H... O (2)	0.860	3.338	3.623	102.51	de urea interláminas
					Anillo $R_2^2(8)$ entre un dímero
					de urea intralámina
Otras interacciones					
Enlaces	Longitud (Å)		Tipo y localización		
C... C	3.371		Apilamiento π - π entre láminas		

Tabla 4.8: Energías de interacción del 4-nitrofenol en kJ/mol separadas en componentes electrostático, polarización, dispersión y de intercambio-repulsión. Los colores de identificación (CI) corresponden a los mostrados en la Figura 4.17 y señalan con cual molécula se calculó la energía. R es la distancia en Å entre centroides moleculares.

CI	N	R	E_{ele}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}	E_{tot}
	1	6.41	-29.9	-5.7	-9.1	21.1	-30.7
	1	6.27	-87.9	-24.6	-10.3	91.2	-63.9
	1	6.29	-12.2	-2.6	-10.4	8.1	-18.9
	2	3.76	4.6	-1.6	-33.7	21.0	-12.6
	1	9.87	2.7	-0.1	-1.9	0.2	1.2
	1	5.95	-5.6	-2.1	-6.4	2.6	-11.5
	1	6.30	-2.1	-0.8	-6.2	5.9	-4.6
	1	5.31	-4.6	-1.7	-14.6	8.5	-13.6
	1	5.88	-10.7	-2.1	-10.1	5.5	-18.4
	1	6.50	-3.5	-1.5	-8.1	6.1	-8.1
	1	6.67	5.3	-1.7	-5.5	3.2	1.4
	1	6.42	1.3	-0.9	-3.1	0.6	-1.6
	1	6.25	-14.8	-2.7	-10.0	7.1	-22.0
	1	7.93	1.7	-0.4	-1.0	0.0	0.7

Tabla 4.9: Energías de interacción de la urea en kJ/mol separadas en componentes electrostático, polarización, dispersión y de intercambio-repulsión. Los colores de identificación (CI) corresponden a los mostrados en la Figura 4.18 y señalan con cual molécula se calculó la energía. R es la distancia en Å entre centroides moleculares.

CI	N	R	E_{ele}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}	E_{tot}
	2	3.76	12.5	-2.3	-9.1	3.7	5.9
	1	6.71	-4.4	-0.3	-0.9	0.0	-5.7
	1	4.31	-71.3	-17.3	-10.3	49.1	-66.8
	1	4.37	-10.7	-1.8	-6.2	1.9	-16.8

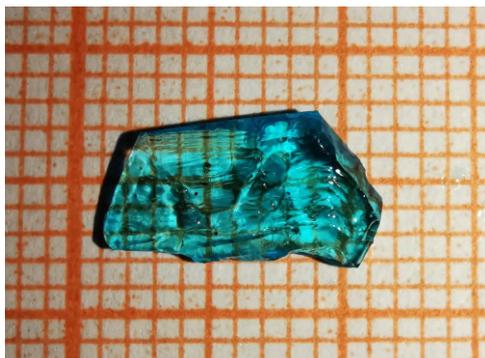


Figura 4.24: Cristal del compuesto de coordinación de cobre.

4.3. Compuesto CuU₂

Se sintetizó un nuevo compuesto de coordinación de sulfato de cobre con urea (CuU₂) y se cristalizó mediante el método de evaporación lenta usando agua como disolvente a una temperatura de 35°C. Se obtuvieron monocristales color azul después de 30 días como el mostrado en la Figura 4.24. Se utilizó la técnica de difracción de rayos X de monocristal para determinar la estructura cristalina, longitudes y ángulos de enlace, interacciones intermoleculares, y empaquetamiento molecular de los cristales.

La Tabla 4.10 resume los datos cristalográficos obtenidos, así como los parámetros de refinamiento de estructura. Se nota que el cristal pertenece al sistema monoclinico con un grupo espacial C2/c (no. 15), y sus parámetros de red son $a = 12.5544(5) \text{ \AA}$, $b = 7.2520(3) \text{ \AA}$, $c = 23.3120(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 103.883(4)^\circ$ y $\gamma = 90.00^\circ$. El volumen de la celda unitaria es de $V = 2060.43(15) \text{ \AA}^3$ con una densidad de $\rho_{calc} = 2,036 \text{ g/cm}^3$. En la medición se recolectaron 11016 reflexiones ($6.54^\circ \leq 2\theta \leq 52.74^\circ$), de las cuales 2092 fueron independientes y se utilizaron para realizar los cálculos. El índice de ajuste R_1 y el valor de ajuste ponderado wR_2 , los cuales sirven para poder cuantificar la cercanía del modelo estructural propuesto a los datos experimentales, fueron de 0.0332 y 0.0848, respectivamente. Los valores bajos de estos índices muestran que la estructura cristalina recuperada y refinada se ajusta adecuadamente a las mediciones.

En la Figura 4.25 se presenta el empaquetamiento del compuesto de coordinación de cobre dentro de la celda unitaria. Se puede observar que el cobre forma un complejo octaédrico al coordinarse con seis ligandos: dos moléculas de agua, dos moléculas de urea y dos iones sulfato; también se nota que los ligandos agua y urea están en posiciones contiguas y forman el isómero *cis*. Es posible que el compuesto cristalizara en forma del isómero *cis* en lugar del *trans* porque de esta manera se podrían maximizar las interacciones intermoleculares en el cristal, dándole mayor estabilidad. Adicionalmente, se determinó que el compuesto CuU₂ está estructurado en forma de un polímero de coordinación unido mediante puentes bidentados de iones sulfato. Dado lo anterior, a este

Tabla 4.10: Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de estructura del CuU₂.

Fórmula empírica	C ₂ H ₁₂ CuN ₄ O ₈ S
Peso molecular	315.76
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a/Å	12.5544(5)
b/Å	7.2520(3)
c/Å	23.3120(10)
α/°	90.00
β/°	103.883(4)
γ/°	90.00
Volumen/Å ³	2060.43(15)
Z	8
ρ _{calc} /g cm ⁻³	2.036
Coefficiente de absorción /mm ⁻¹	2.361
F(000)	1288.0
Tamaño del cristal/mm ³	0,9 × 0,6 × 0,2
Radiación	MoKα (λ = 0,71073 Å)
Rango 2θ de los datos/°	6.54 a 52.74
Rangos de índices hkl	-15 ≤ h ≤ 15, -9 ≤ k ≤ 8, -29 ≤ l ≤ 29
Reflexiones recolectadas	11016
Reflexiones independientes	2092 [R _{int} = 0,0471, R _{sigma} = 0,0279]
Datos/restricciones/parámetros	2092/0/153
Calidad del ajuste en F ²	1.094
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0332, wR ₂ = 0,0848
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0,0348, wR ₂ = 0,0861
Máxima y mínima densidad residual/eÅ ⁻³	0.47/-0.49

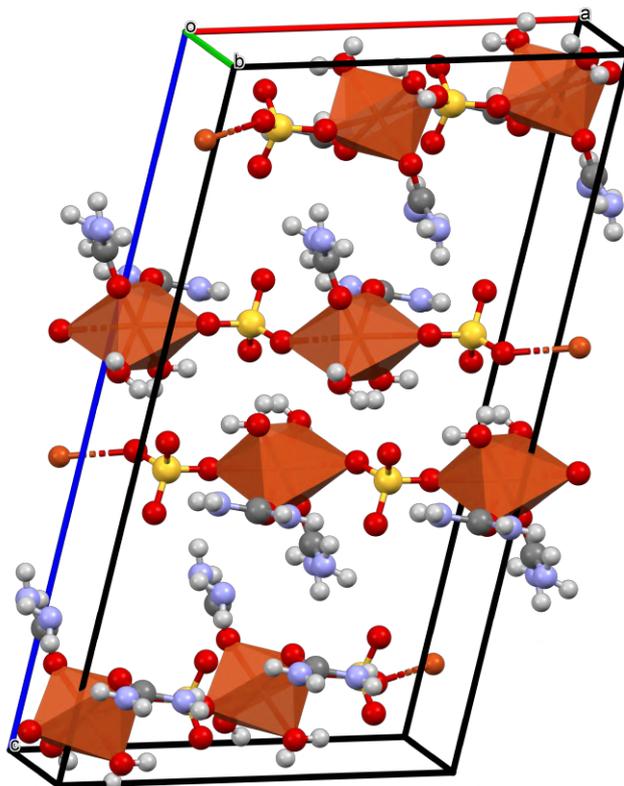


Figura 4.25: Empaquetamiento del CuU₂ en la celda unitaria.

compuesto le corresponde el nombre de μ -sulfato-*cis*-diacuodiureacobre(II) con fórmula $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{urea})_2(\mu\text{-SO}_4)]_n$ (fórmula empírica $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{CuN}_4\text{O}_8\text{S}$) y peso molecular $M = 315.76$ g/mol. Cada celda unitaria contiene ocho complejos octaédricos ($Z=8$).

Si se compara la estructura del sulfato de cobre pentahidratado (el reactivo) con la estructura del CuU₂ (el producto), es posible obtener conocimiento acerca del mecanismo de reacción de síntesis y de cristalización. En el $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ el cobre central se encuentra coordinado con cuatro moléculas de agua y dos iones sulfato, adicionalmente una molécula de agua está enlazada por puentes de hidrógeno (agua de red). La estructura del CuU₂ indica que durante la síntesis ocurrió una reacción de sustitución de ligandos en la que la urea (el grupo entrante) desplazó a dos moléculas de agua (el grupo saliente) formando otro compuesto de coordinación. Después, en la etapa de cristalización el compuesto se empaqueta de manera que se pierde el agua de red, liberándose así tres moléculas de agua en total.

El diagrama de elipsoides térmicos de la unidad asimétrica presentado en la Figura 4.26 muestra la estructura del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{urea})_2(\mu\text{-SO}_4)]_n$ en el cristal, y las longitudes y ángulos de enlace se resumen en la Tabla 4.11. Lo primero que se observa es que el compuesto presenta una geometría de octaedro distorsionado, es decir, los seis enlaces Cu–O no tienen la misma longitud. Se nota que los enlaces Cu–O axiales (en el eje z)

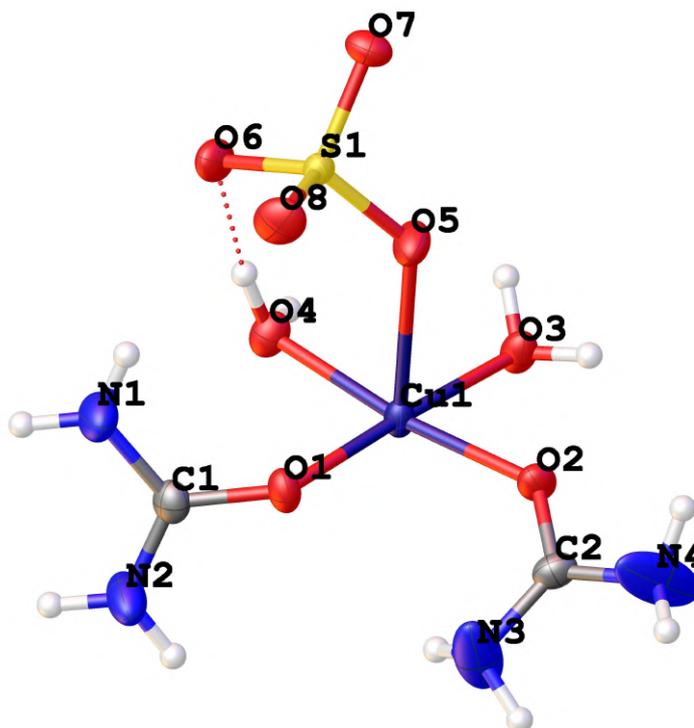


Figura 4.26: Diagrama de elipsoide térmico del CuU₂.

con los iones sulfato son más largos que los enlaces ecuatoriales (en el plano xy) con las moléculas de agua y urea. Esta clase de distorsiones es común en los compuestos de Cu²⁺ y se deben al efecto Jahn–Teller.

A propósito, el efecto Jahn–Teller establece que si la configuración electrónica basal de un complejo no lineal se halla orbitalmente degenerada y asimétricamente llena (como en el Cu²⁺), el complejo se distorsionará para romper la degeneración y alcanzar una menor energía [47]. Generalmente, la distorsión causa una elongación de los enlaces axiales disminuyendo la repulsión electrostática entre los electrones de los ligandos y los electrones del metal en orbitales con componente z, lo que reduce la energía del compuesto. Las distorsiones causadas por el efecto Jahn–Teller son importantes ya que estas causan una redistribución de los electrones y átomos en una molécula afectando sus propiedades físicas y químicas [86]. Para el caso específico del compuesto CuU₂, debido a que hay tres ligandos diferentes, el efecto se denomina pseudo-Jahn–Teller.

Retomando las distancias de enlace, se encontró que las longitudes Cu–O con los iones sulfato son de 2.413 y 2.556 Å, que se encuentran dentro del rango promedio de enlaces Cu–O axiales, que es de 2.225 a 3.125 Å. Por su parte, los enlaces cobre-urea muestran longitudes de 1.9415 y 1.932 Å, y los enlaces cobre-agua longitudes de 1.970 y 1.986 Å; las distancias encontradas se encuentran dentro del rango promedio de 1.875 a 2.125 Å para enlaces Cu–O ecuatoriales [87]. Como ya se mencionó, el complejo octaédrico CuU₂

presenta un alargamiento axial, esta distorsión debilita los enlaces cobre-sulfato dándoles cierto carácter iónico; por otro lado, los enlaces Cu–O con el agua y con la urea son más cortos y se espera que sean de carácter covalente [86]. Además, los enlaces Cu–O con la urea son los más cortos, por lo que son más fuertes que los enlaces cobre-agua y es posible que tengan cierto carácter de enlace π .

La descripción de la geometría y distancias de enlace de los ligandos comenzará con las moléculas de agua, después las de urea y finalmente los iones sulfato. Comenzando, se nota que los hidrógenos del agua no se encuentran en el plano xy de la molécula, en cambio, apuntan hacia oxígenos de moléculas vecinas formando puentes de hidrógeno. Estudios teóricos sobre la geometría del agua coordinada con cobre predicen que la geometría más estable para el complejo asilado contiene a los hidrógenos en el plano xy, sin embargo, la presencia de puentes de hidrógeno en el cristal causa que las moléculas de agua se reorienten para obtener una estructura más estable [88].

Con respecto a las moléculas de urea, estas tampoco yacen sobre el plano xy del complejo, la desviación se puede atribuir a efectos estéricos en el complejo, a la presencia de puentes de hidrógeno, además de interacciones electrostáticas con moléculas de urea contiguas. De hecho, se pueden identificar diferencias entre las dos moléculas de urea coordinadas con el mismo átomo de cobre, una es completamente plana con los hidrógenos dentro del plano formado por los átomos N–C–N, y otra está flexionada con los hidrógenos fuera del plano N–C–N. Una inspección del empaquetamiento indica que la flexión de los hidrógenos se debe a la presencia de puentes de hidrógeno.

Asimismo, se encontró que las longitudes C=O de la urea plana y flexionada son 1.272 y 1.264 Å, respectivamente, siendo más largos que el enlace C=O de la urea pura que mide 1.262 Å. Las distancias C–N para la urea plana son 1.326 y 1.305 Å, y para la urea flexionada son 1.314 y 1.288 Å; en ambos casos la longitud es menor que la reportada para la urea pura que es de 1.335 Å. Estas diferencias en las distancias de enlace se deben a la coordinación del oxígeno de la urea con los iones cobre. Esta unión disminuye la densidad electrónica en el oxígeno provocando que las estructuras de resonancia de la urea (ver Figura 4.13) II y III tengan mayor contribución, lo que a su vez ocasiona que los enlaces C=O se alarguen y los enlaces C–N se acorten con respecto a la molécula de urea pura.

Finalmente, en los iones sulfato se tienen cuatro enlaces S–O con longitudes de 1.485, 1.478, 1.468 y 1.465 Å, que se encuentran en el rango promedio que es de 1.4 a 1.8 Å. Las diferencias entre cada longitud se pueden explicar por la presencia de interacciones intermoleculares que disminuyen la densidad electrónica en el oxígeno e incrementan la distancia de enlace. Primero, el enlace S–O más largo presenta 3 puentes de hidrógeno; el siguiente tiene dos puentes de hidrógeno y un enlace de coordinación; después, el enlace que mide 1.468 Å presenta un puente de hidrógeno y un enlace de coordinación; por

último, el enlace S—O más corto solamente presenta un enlace de hidrógeno.

A través del programa Mercury 4.3.1 se realizó el estudio del empaquetamiento molecular e identificación de las principales interacciones intermoleculares en el cristal de CuU_2 [72]. Hasta ahora sólo se ha mencionado el efecto que tienen los puentes de hidrógeno sobre las distancias de enlace y la geometría de una sola molécula, ahora se describirá el papel que tienen estos en definir el arreglo tridimensional de las moléculas en la red cristalina. En primer lugar, se identificó que los polímeros de coordinación están unidos por interacciones ion-ion entre los aniones sulfato y los cationes de cobre. Adicionalmente se encontraron cuatro puentes de hidrógeno intramoleculares N—H... O y uno O—H... O, los cuales también contribuyen a mantener unida la cadena polimérica.

Asimismo, se encontró que los polímeros se empaquetan formando láminas moleculares compuestas por dos capas; en cada lámina las cadenas poliméricas son paralelas. Las dos capas se enlazan verticalmente mediante puentes de hidrógeno formados entre las dos moléculas de agua de una cadena en una capa y los iones sulfato de una cadena en la otra capa, como se muestra en la Figura 4.27a. Adicionalmente, las cadenas se enlazan lateralmente por medio de las ureas planas, las cuales forman puentes de hidrógeno con sulfatos de otra cadena adyacente, como se observa en la Figura 4.27b. Las Figuras 4.27c y 4.27d presentan una vista frontal y en perspectiva de las láminas moleculares, respectivamente.

Se puede distinguir que las láminas moleculares tienen expuestas a las moléculas de urea flexionada en su parte superior e inferior. Se encontró que esto le permite interactuar con otras láminas moleculares en las que las cadenas de polímeros tienen una dirección diferente (ver Figura 4.27e). Estas cadenas se unen mediante puentes de hidrógeno establecidos entre las ureas flexionadas y los iones sulfato. Por lo tanto, el empaquetamiento resulta en láminas moleculares que se alternan de dirección cada dos capas. Todas las interacciones encontradas demuestran que la geometría adaptada por los ligandos de agua y urea es tal que maximiza las interacciones favorables en el cristal, tal como se había mencionado anteriormente. Las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno se resumen en la Tabla 4.12.

Las energías de interacción intermoleculares en el cristal de CuU_2 se determinaron usando el programa CrystalExplorer 17.5 [50]. Dado que este compuesto cristaliza en forma de un polímero es más adecuado representar los cálculos de energía en forma de frameworks, para esto se construyó un agregado de moléculas con un radio de 5.8 Å alrededor de un ion cobre. Los frameworks de energía de interacción obtenidos utilizando funciones de onda B3LYP/6-31G(d,p) se muestran en la Figura 4.28.

Primero se muestra la contribución de las interacciones electrostáticas como tubos rojos en la Figura 4.28a, se observa que estas interacciones representan adecuadamente los

Tabla 4.11: Longitudes y ángulos de enlace del CuU₂.

Enlace selecciona- do	Longitud de enlace (Å)	de Ángulo de enlace seleccionado	Ángulo (°)
Cu(1)–O(3)	1.985(2)	O(3)–Cu(1)–O(5)	91.86(8)
Cu(1)–O(1)	1.9415(19)	O(1)–Cu(1)–O(3)	177.16(9)
Cu(1)–O(4)	1.970(2)	O(1)–Cu(1)–O(4)	90.89(9)
Cu(1)–O(2)	1.932(2)	O(1)–Cu(1)–O(5)	90.85(8)
Cu(1)–O(5)	2.413(2)	O(4)–Cu(1)–O(3)	90.15(9)
S(1)–O(6)	1.485(2)	O(4)–Cu(1)–O(5)	86.18(9)
S(1)–O(5)	1.468(2)	O(2)–Cu(1)–O(3)	85.40(9)
S(1)–O(7)	1.478(2)	O(2)–Cu(1)–O(1)	93.80(8)
S(1)–O(8)	1.465(2)	O(2)–Cu(1)–O(4)	173.09(9)
O(1)–C(1)	1.272(3)	O(2)–Cu(1)–O(5)	88.67(8)
O(2)–C(2)	1.264(3)	O(5)–S(1)–O(6)	109.04(13)
C(2)–N(3)	1.288(5)	O(5)–S(1)–O(7)	108.74(12)
C(2)–N(4)	1.314(4)	O(7)–S(1)–O(6)	109.21(12)
C(1)–N(1)	1.326(4)	O(8)–S(1)–O(6)	109.37(14)
C(1)–N(2)	1.305(4)	O(8)–S(1)–O(5)	110.30(14)
		O(8)–S(1)–O(7)	110.16(13)
		C(1)–O(1)–Cu(1)	127.85(19)
		C(2)–O(2)–Cu(1)	135.2(2)
		S(1)–O(5)–Cu(1)	132.01(13)
		O(2)–C(2)–N(3)	123.4(3)
		O(2)–C(2)–N(4)	119.2(3)
		N(3)–C(2)–C(4)	117.4(3)
		O(1)–C(1)–N(1)	119.9(3)
		O(1)–C(1)–N(2)	121.0(3)
		N(2)–C(1)–N(1)	119.0(3)

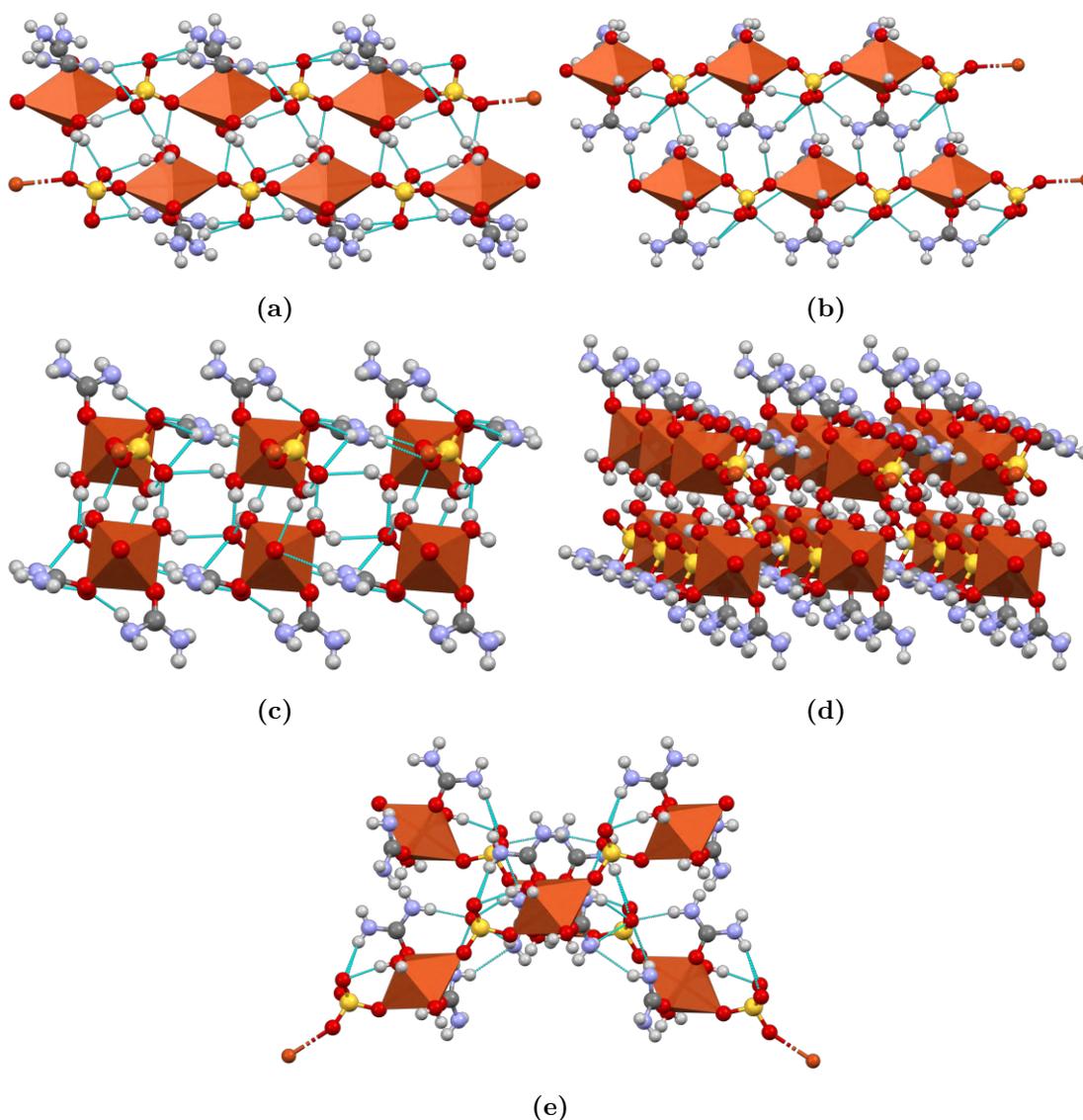


Figura 4.27: Empaquetamiento del polímero de coordinación de cobre: a) Unión vertical de láminas moleculares mediante agua y sulfato, b) Unión lateral de láminas moleculares mediante urea y sulfato, c) vista frontal de una lámina molecular, d) vista en perspectiva de una lámina molecular, y e) Vista superior de dos cadenas con direcciones diferentes. Las líneas punteadas color azul representan las interacciones intermoleculares.

enlaces de coordinación entre los iones sulfato y los iones cobre que enlazan las cadenas poliméricas. También se muestran las energías de interacción totales en las Figuras 4.28b y 4.28c, en donde los tubos azules representan interacciones con energía negativa y favorables, mientras que los tubos amarillos muestran interacciones con energía positiva y desfavorables. Se nota en la Figura 4.28b que la unión vertical entre láminas moleculares entre iones sulfato y moléculas de agua es favorable; igualmente, la unión de cadenas poliméricas con direcciones diferentes mediante moléculas de urea es favorable. En cambio, las interacciones entre iones cobre son desfavorables dado que ambos tienen carga positiva y se repelen. Finalmente, la Figura 4.28c muestra que la unión lateral de láminas moleculares mediante urea y iones sulfato también es favorable.

En este caso el carácter iónico del enlace Cu–O causa que el ion sulfato tenga carga negativa y el cobre con los ligantes de urea y agua tengan carga positiva, por este motivo una de las principales interacciones son las ion-ion que son de alta energía. Lo anterior dificulta la tarea de determinar la contribución de los puentes de hidrógeno a las energías de interacción ya que son menos energéticas que las ion-ion. Aun así, los resultados de energía comprueban que la distribución espacial de los ligandos en el complejo octaédrico es tal que maximiza las interacciones intermoleculares, formando el arreglo tridimensional más estable de las moléculas en el cristal.

Para completar el análisis de la estructura e interacciones del CuU₂ se obtuvo la superficie de Hirshfeld que se muestra en la Figura 4.29. Se observa que las interacciones más favorables son con los seis iones sulfato que rodean al ion cobre y están conformadas por interacciones ion-ion, y puentes de hidrógeno O–H...O y N–H...O.

La caracterización del compuesto de coordinación de cobre siguió con la determinación de sus modos vibracionales mediante espectroscopía infrarroja; el espectro FTIR obtenido se presenta en la Figura 4.30. Primero se comprueba la presencia de los enlaces cobre-oxígeno al observarse una señal débil a 445 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento Cu–O. Con respecto a la molécula de agua, la banda a 870 cm⁻¹ se atribuyó a una flexión fuera del plano de las moléculas de agua enlazadas al ion cobre. También se nota una banda ancha centrada a 3215 cm⁻¹, la cual se asignó a los estiramientos O–H del agua; cabe notar que esta banda aparece ancha y desplazada a una menor energía debido a la presencia de puentes de hidrógeno. Además, la correlación que existe entre la distancia O...O en un puente de hidrógeno con la frecuencia de la señal ν_{OH} predice que para una distancia de 2.730 Å (la distancia O...O más corta en la Tabla 4.11) el estiramiento O–H aparece alrededor de 3200 cm⁻¹, tal como se notó [81].

Para la molécula de urea se observan los estiramientos N–H a 3430 y 3342 cm⁻¹, los cuales son muy cercanos a las frecuencias ν_{NH} en la urea pura (3420 y 3360 cm⁻¹). La señal a 1568 cm⁻¹ se atribuyó al estiramiento C=O, el cual se desplazó a una menor energía con

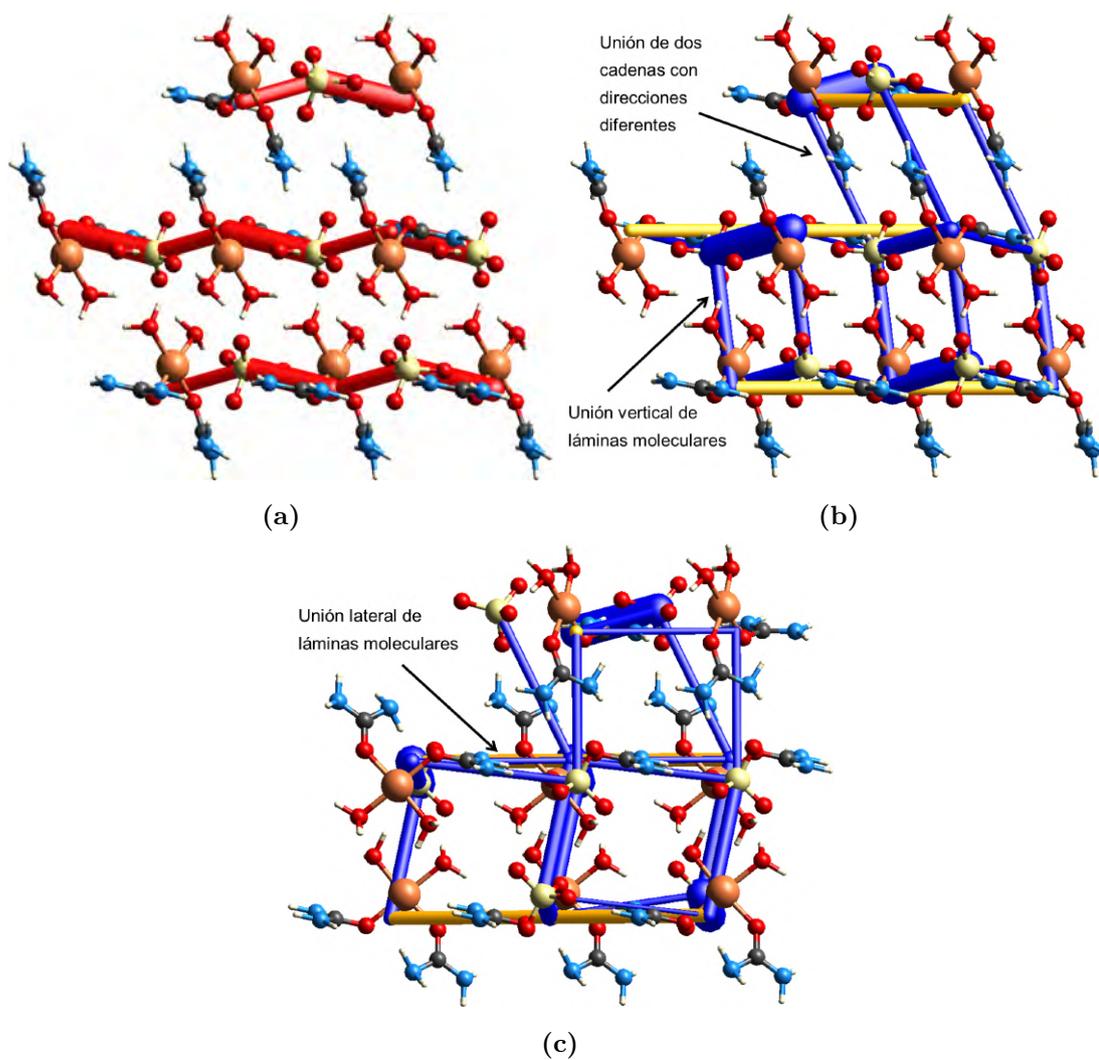


Figura 4.28: Frameworks de energía de interacción del polímero de coordinación de cobre: a) energía electrostática mayor a 90 kJ/mol, b) vista 1 energía total mayor a 44 kJ/mol, y c) vista 2 energía total mayor a 44 kJ/mol.

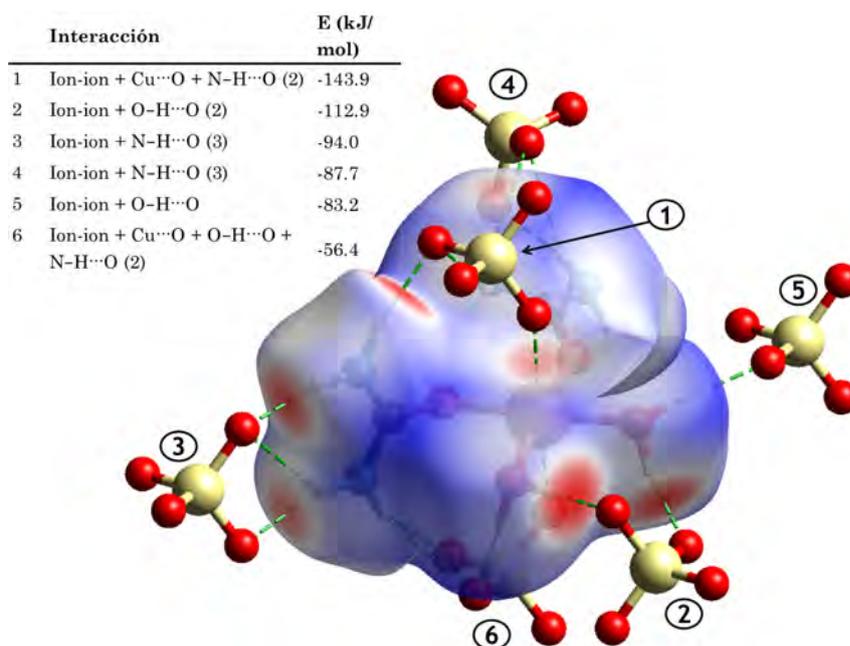


Figura 4.29: Superficie de Hirshfeld del compuesto de coordinación de cobre.

respecto a la urea pura, en donde se observa a 1600 cm^{-1} . Las flexiones N–H simétrica y asimétrica también se desplazaron a una menor energía, observándose a 1628 y 1593 cm^{-1} , siendo que en la urea pura estas aparecen a 1687 y 1627 cm^{-1} , respectivamente. Por otro lado, la banda a 1491 cm^{-1} correspondiente al estiramiento asimétrico C–N aparece a una energía mayor, ya que en la urea pura se observa a 1465 cm^{-1} . Finalmente, el hombro que se percibe a 1127 cm^{-1} se atribuyó al balanceo simétrico del NH_2 .

El aumento en la frecuencia del ν_{CN} y la disminución para el ν_{CO} se deben a que el oxígeno de la urea está coordinado con el ion cobre. Este enlace causa que se incremente la contribución de las estructuras de resonancia II y III de la urea (ver Figura 4.13), como ya se mencionó anteriormente. El efecto de esto es un incremento del carácter de enlace sencillo del enlace C–O, ocasionando que se estire con menor energía (y frecuencia); también causa que el enlace C–N tenga mayor carácter de enlace doble, incrementando su frecuencia de vibración. Adicionalmente, las señales de δ_{NH} disminuyen en energía porque estas vibraciones están acopladas con el estiramiento C=O.

Con respecto al ion sulfato, las frecuencias de vibración permitidas en IR para el ion libre son el estiramiento S–O degenerado (ν_3) y la flexión O–S–O degenerada (ν_4). Sin embargo, cuando el SO_4^{2-} se encuentra coordinado formando puentes bidentados la simetría del ion disminuye, ocasionando que las bandas permitidas se dividan y que aparezcan las bandas solo activas en Raman del estiramiento S–O simétrico (ν_1) y de la flexión O–S–O (ν_2) [89]. En este sentido, el espectro FTIR del compuesto CuU_2 confirma que el ion sulfato está coordinado en forma de puente bidentado al mostrar las bandas ν_1 , ν_2 y ν_4 a 968 , 480 y 605 cm^{-1} , respectivamente. Además, el estiramiento S–O degenerado

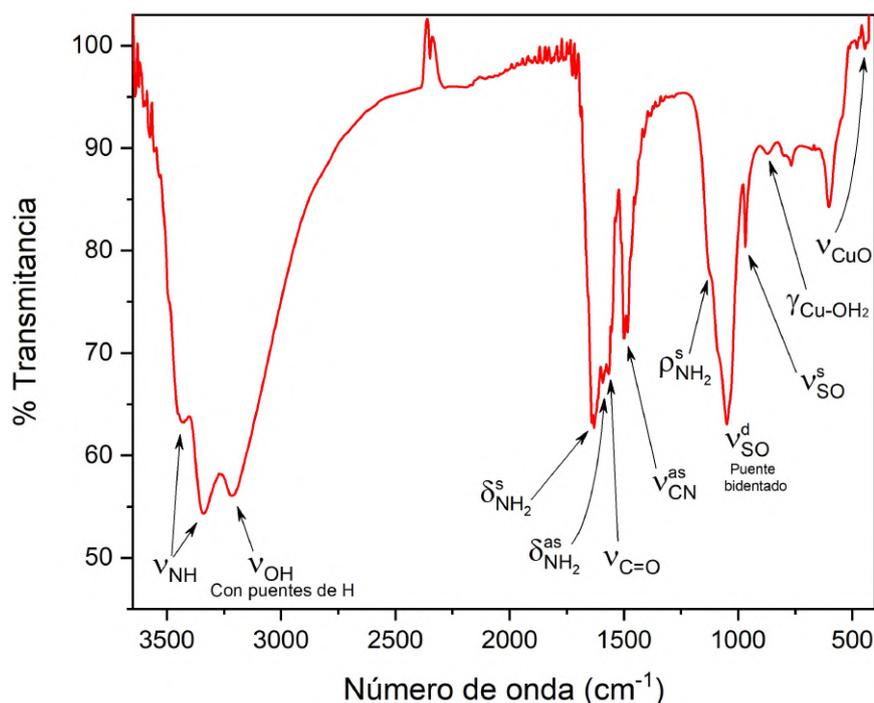


Figura 4.30: Espectro FTIR del compuesto de coordinación de cobre. ν : estiramiento, γ : flexión fuera del plano, δ : flexión, ρ : balanceo, s: simétrico, as: asimétrico, y d: degenerado.

(ν_3) se divide en 3 bandas que se observan a 1049, 1033 y 1089 cm^{-1} .

En resumen, el espectro IR obtenido está en buen acuerdo con la estructura del CuU_2 al observarse señales de los 3 ligandos: el agua y la urea coordinados con un átomo metálico a través del oxígeno; y el ion sulfato coordinado en forma de puentes bidentados.

Finalmente, se determinaron las propiedades ópticas del compuesto CuU_2 en solución y en cristal. Los espectros de absorción UV-Vis-NIR obtenidos se presentan en la Figura 4.31; no se observó fotoluminiscencia por parte de la muestra. En el espectro del compuesto CuU_2 en solución se observan dos bandas. La banda a 269 nm no corresponde ni a las bandas de absorción de la urea ni del agua, por lo tanto se atribuyó a una banda MLCT en la que existe una transferencia de carga del Cu^{2+} a la urea. La banda de absorción ancha centrada en 800 nm corresponde a transiciones d-d características de los compuestos de Cu^{2+} .

En el espectro del cristal del CuU_2 la banda MLCT se observa a 320 nm, este desplazamiento confirma que la banda corresponde a una transferencia de carga, ya que este tipo de transiciones son sensibles al ambiente de la molécula. Lo anterior debido a que en solución acuosa la molécula está rodeada de moléculas de agua, mientras que en estado cristalino la molécula está rodeada de moléculas idénticas a ella. También se nota que la banda se ensancha debido al desdoblamiento de los niveles de energía de las moléculas individuales en la red cristalina. Adicionalmente, se observa otra banda a 200 nm, esta banda se atribuyó a la banda centrada en el ligando $\pi \rightarrow \pi^*$ de la urea.

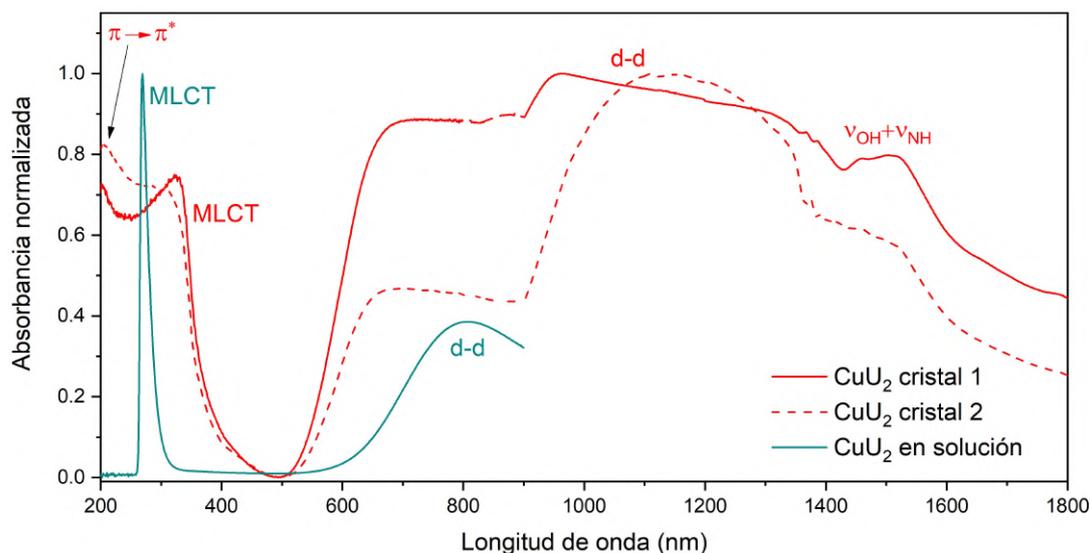


Figura 4.31: Espectro UV-Vis-NIR del compuesto de coordinación de cobre en solución acuosa y en cristal.

Las transiciones d-d en el cristal de CuU₂ aparecen como una banda muy ancha entre 500 y 1400 nm abarcando parte del espectro visible hasta el infrarrojo cercano. Se encontraron dificultades con la preparación de la muestra para medir esta banda en el espectrómetro, ya que dos mediciones del mismo cristal presentaron diferencias, como se observa al comparar la medición 1 con la medición 2. Dado lo anterior, no fue posible determinar cuáles señales son artefactos. No obstante, en ambas mediciones se observa una tendencia similar en la que las transiciones d-d están estructuradas por varias sub-bandas.

Para entender el origen de la sub-estructura de las transiciones d-d es necesario conocer los niveles de energía del cobre. En el ion libre Cu²⁺ los cinco orbitales d son degenerados, sin embargo, al formarse un complejo octaédrico se rompe la degeneración. Dependiendo de la simetría de los ligandos alrededor del ion central se dan diferentes desdoblamientos de los niveles, como se observa en la Figura 4.32. En el caso de 3 ligandos diferentes, como en el CuU₂, los cinco niveles de energía de los orbitales d se desdoblán. Dado lo anterior, se predice que en el compuesto de coordinación de cobre deberían aparecer 4 bandas de absorción debidas a transiciones d-d [86].

Finalmente, se observan otras bandas en la región del infrarrojo cercano a 1458 y 1508 nm, las cuales corresponden a los sobretonos de los estiramientos O–H y N–H.

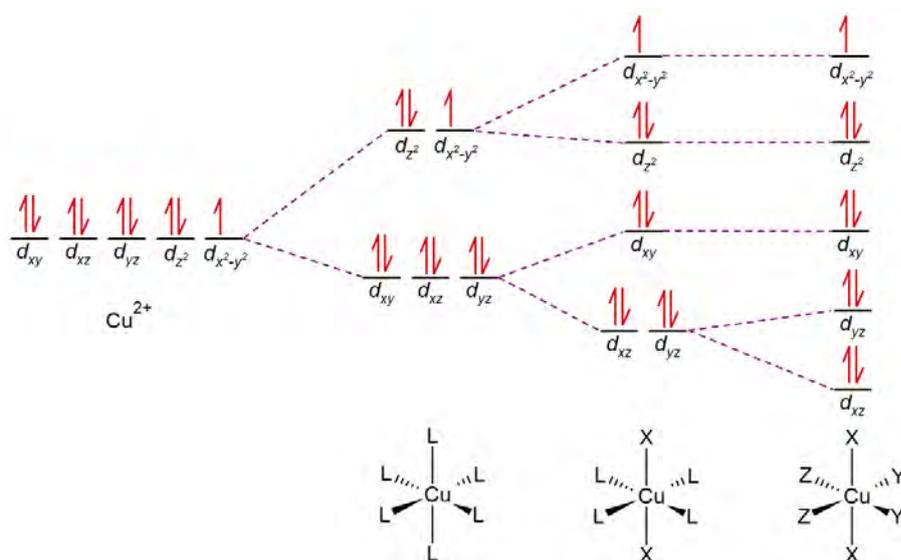


Figura 4.32: Desdoblamiento de las niveles de energía de los orbitales d del ion Cu^{2+} debido a la formación de un complejo octaédrico con diferentes ligandos.

Tabla 4.12: Longitudes y ángulos de las interacciones intermoleculares del CuU₂.

Enlaces	Enlaces de hidrógeno D–H...A				Localización
	D–H (Å)	H... A (Å)	D... A (Å)	Ángulo (°)	
O–H... O	0.872	2.060	2.897	160.88	Intramolecular entre H ₂ O y sulfato
N–H... O	0.860	2.097	2.943	167.90	Intramolecular entre urea plana y sulfato
N–H... O	0.860	2.692	3.505	158.07	Intramolecular entre urea plana y sulfato
N–H... O	0.860	2.507	3.182	135.90	Intramolecular entre urea plana y sulfato
N–H... O	0.864	2.614	3.353	144.29	Intramolecular entre urea flexionada y sulfato
O–H... O	0.856	1.910	2.730	160.10	Unión de cadenas paralelas entre H ₂ O y sulfato
O–H... O	0.695	2.062	2.757	177.24	Unión de cadenas paralelas entre H ₂ O y sulfato
N–H... O	0.865	2.585	3.324	144.04	Unión de cadenas paralelas entre urea flexionada y sulfato
N–H... O	0.860	2.052	2.899	168.29	Anillo R ₂ ² (8) entre urea plana como donador y sulfato como aceptor uniendo cadenas paralelas
N–H... O	0.860	2.246	3.082	164.01	H ₂ O como donador sulfato como aceptor uniendo cadenas paralelas
O–H... O	0.856	2.245	2.951	139.73	H ₂ O como donador sulfato como aceptor uniendo cadenas paralelas
N–H... O	0.884	2.596	3.464	167.20	Anillo R ₁ ² (4) entre urea flexionada como donador y sulfato como aceptor uniendo cadenas no paralelas
N–H... O	0.884	2.410	3.086	133.54	Unión de cadenas no paralelas mediante ureas flexionadas
N–H... N	0.865	2.539	3.228	137.25	Unión de cadenas no paralelas mediante ureas flexionadas

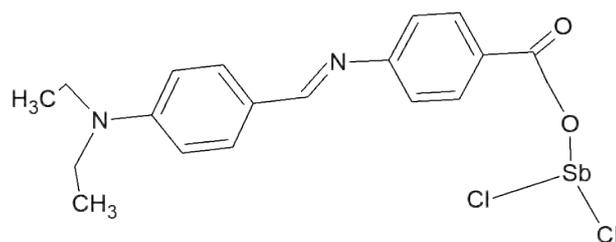


Figura 4.33: Estructura del compuesto Sb1.

4.4. Compuesto Sb1 (Preliminar)

La estructura del compuesto metal-orgánico de antimonio (Sb1) se muestra en la Figura 4.33. La caracterización de la muestra comenzó con el estudio de las propiedades ópticas en solución, para esto se utilizó DMF como disolvente. Los espectros de absorción UV-vis y de fluorescencia obtenidos se presentan en la Figura 4.34a. El espectro de absorción del compuesto disuelto en DMF muestra dos bandas de absorción, la primera (la transición HOMO-LUMO o $S_0 \rightarrow S_1$) se encuentra en 295 nm y la segunda banda aparece en 342 nm. La segunda banda de absorción se atribuyó a la presencia de una segunda especie absorbente, este componente podría ser un dímero o un agregado del compuesto Sb1 que se forma en solución. Lo anterior se confirma al observar el espectro de excitación del Sb1, el cual se sobrepone con la banda $S_0 \rightarrow S_1$ del espectro de absorción.

Igualmente, el espectro de fluorescencia presenta dos bandas de emisión, las cuales se encuentran a 364 y 326 nm. Considerando que la banda de emisión a 326 nm corresponde a la transición $S_1 \rightarrow S_0$, esta presenta un desplazamiento de Stokes de 31 nm. La observación de una segunda banda de emisión se puede deber a dos motivos. El primero es que la banda $S_1 \rightarrow S_0$ presenta una progresión vibracional y ambas bandas corresponden a niveles vibrónicos de un mismo nivel electrónico. Otra razón puede ser que la molécula en el estado excitado forma algún isómero o excímero y este nuevo componente es el que emite a 364 nm [90]. Para poder corroborar lo anterior sería necesario realizar un estudio de los tiempos de vida de ambas bandas, si ambas tienen un mismo tiempo de vida, entonces pertenecen al mismo nivel de energía; en cambio, si los tiempos son diferentes las emisiones corresponden a especies diferentes.

Para el estudio preliminar de las propiedades ópticas del compuesto en estado sólido se prepararon películas sobre un sustrato de vidrio utilizando DMF y metanol como disolventes. La Figura 4.34b muestra los espectros de absorción UV-vis y de fluorescencia obtenidos. Se observa que los espectros de absorción exhiben pequeñas diferencias: el espectro cuando la película de Sb1 se preparó a partir de metanol muestra dos bandas a 496 y 464 nm, en cambio, para la película preparada a partir de DMF las bandas se observan a 488 y 456 nm. En ambos casos las bandas se atribuyen a las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ del

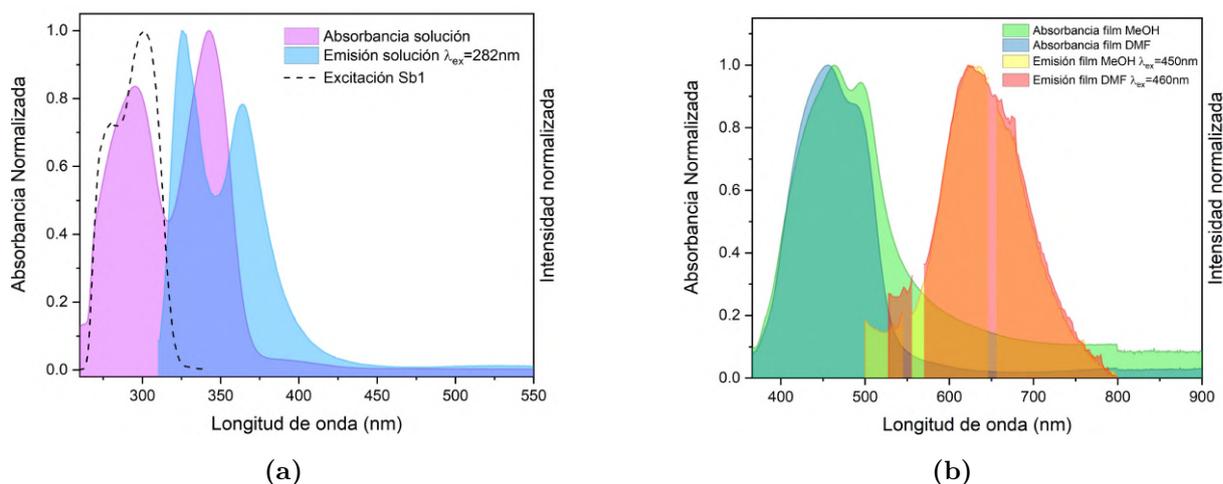


Figura 4.34: Espectros de absorción UV-vis y de fluorescencia del compuesto Sb1 para: a) El compuesto disuelto en DMF, b) el compuesto en película preparada a partir de una solución en DMF y en MeOH.

Sb1 con progresión vibracional. Adicionalmente, se nota que el efecto de utilizar metanol como disolvente es un desplazamiento al rojo en el espectro de absorción de 8 nm. También se obtuvieron los espectros de fluorescencia, en este caso ambas muestras presentan un espectro de emisión muy similar con un máximo de emisión a 630 nm, que además cumplen con la regla de imagen especular del espectro de absorción. Si se atribuye la banda de emisión a la transición $S_1 \rightarrow S_0$, entonces los desplazamientos de Stokes son de 134 nm y 142 nm para las películas preparadas a partir de metanol y DMF, correspondientemente.

Al comparar los espectros de absorción y emisión del compuesto Sb1 en solución y en película, se observa que tanto las bandas de absorción como de emisión de las películas exhiben un desplazamiento al rojo. El cambio en el espectro de emisión se puede visualizar claramente en la Figura 4.34, en la que se ilumina con luz UV la muestra de Sb1 mientras cristaliza. Este efecto se puede atribuir al acoplamiento de excitones causado por las interacciones intermoleculares de las moléculas en la red cristalina. Dado que en estado sólido la energía de las bandas disminuye (hay un desplazamiento al rojo), se espera que en el cristal exista un acoplamiento tipo J, es decir, los orbitales π de la molécula interaccionan en un arreglo tipo cabeza a cola. Adicionalmente, se nota un ensanchamiento de las bandas con respecto a las moléculas en solución, este se puede atribuir a que en el cristal los niveles de energía de las moléculas individuales se desdoblan formando bandas más anchas.

Para caracterizar adecuadamente las propiedades del compuesto Sb1 en estado sólido, este se intentó cristalizar mediante el método de evaporación lenta utilizando DMF, agua, metanol y mezclas de estos como disolventes a temperatura ambiente. En la Figura 4.36 se presentan microcristales obtenidos al utilizar una mezcla 50:50 de metanol con agua

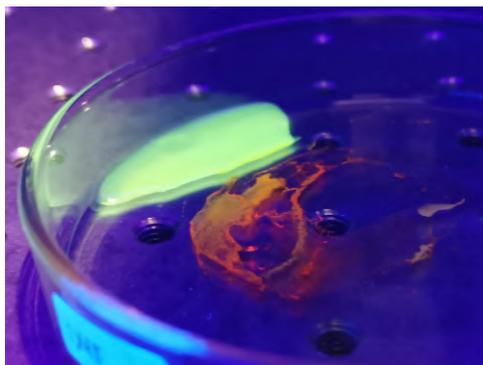


Figura 4.35: Fotografía que muestra el cambio en el espectro de emisión del compuesto Sb1 al momento de cristalizar.

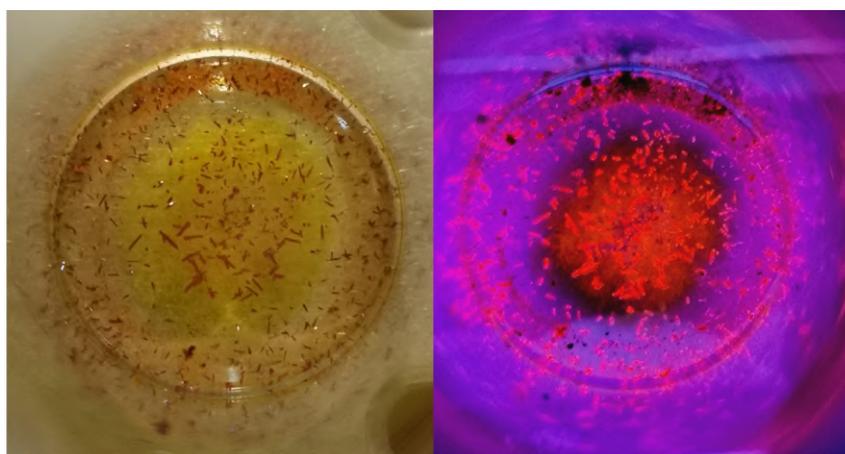


Figura 4.36: Microcristales de Sb1 obtenidos a partir de una solución en H₂O:MeOH 50:50. Izquierda: Iluminación con luz blanca. Derecha: Iluminación con luz UV.

como disolvente, que fue la combinación de disolventes que dio mejores resultados. Desafortunadamente no fue posible obtener cristales de un mayor tamaño debido a la baja solubilidad del compuesto a la temperatura utilizada. Se espera que si se utiliza una mayor temperatura la solubilidad del compuesto aumente y se obtengan cristales más grandes.

4.5. Estudio óptico no lineal (preliminar)

En esta sección solamente se describen los montajes experimentales de las técnicas de caracterización óptica no lineal, la calibración de la técnica con una muestra de referencia y resultados preliminares. Para el montaje de las técnicas se contaba con un sistema láser ultrarrápido marca Coherent, modelo Libra-HE-USP. Sus especificaciones son: sistema láser con amplificador regenerativo de zafiro dopado con titanio a 1 kHz de repetición, 800 nm de longitud de onda central, 50 fs de duración de pulso y 3.4 W de potencia promedio.

4.5.1. Generación de segundo armónico

La medición de generación de segundo armónico se realizó con dos configuraciones diferentes: en reflexión y transmisión. En la Figura 4.37 se presenta el montaje experimental usado en los experimentos de generación de segundo armónico en reflexión. El sistema primero contaba con una serie de filtros de densidad neutra que permitían variar la intensidad del láser que incidía sobre la muestra, enseguida se tenía una lente ($f = 150$ mm) para enfocar el haz láser. Después se encontraba la muestra, la cual estaba montada sobre un portamuestras rotatorio cuya normal hacía un ángulo de 45° con respecto al haz láser incidente; el portamuestras a su vez se encontraba montado sobre una plataforma x-y. Seguidamente, había una segunda lente ($f = 150$ mm) que permitía recolectar la señal de segundo armónico y enfocarla sobre el detector. Después de la lente se tenían un filtro BG39 y un filtro de interferencia para eliminar cualquier señal del láser fundamental. El detector consistía en un tubo fotomultiplicador conectado a un osciloscopio.

Primero se realizaron mediciones con GaAs, ya que este material exhibe una señal alta de SHG en reflexión. Después de alinear correctamente el sistema y colocar la muestra cerca del punto focal de la lente, se buscó la señal modificando la posición de la plataforma x-y. Una vez encontrada la señal, esta se optimizó variando el ángulo de rotación hasta encontrar el punto con mayor señal en el osciloscopio. Se verificó que esta señal correspondía al segundo armónico de dos maneras. En la primera se bloqueó completamente el láser, lo que ocasionó que la señal desapareciera. En la segunda se colocó un filtro rojo antes del detector, lo que también causó la desaparición de la señal.

Posteriormente, se procedió a colocar los cristales de 4-cianofenol, 4-NP:U y CuU_2 para medir su señal de segundo armónico, sin embargo, no se logró observar ninguna señal. Una dificultad que se encontró al realizar las mediciones fue que la calidad óptica de la superficie de los cristales no es la adecuada, esto debido a que genera mucho esparcimiento de la señal en la reflexión. Dado lo anterior, sería óptimo pulir los cristales previo a realizar las mediciones.

Para la mediciones de generación de segundo armónico en transmisión se utilizó el sistema mostrado en la Figura 4.38. Se usaron los mismos componentes utilizados para la técnica de SHG en reflexión, pero en este caso los filtros y el detector se colocaron en la misma línea del láser. Para las mediciones se utilizó un cristal de BBO, ya que este tiene buena respuesta para SHG en transmisión. La orientación del cristal se ajustó para asegurar el empatamiento de fase, en este punto fue posible observar una señal muy clara de segundo armónico.

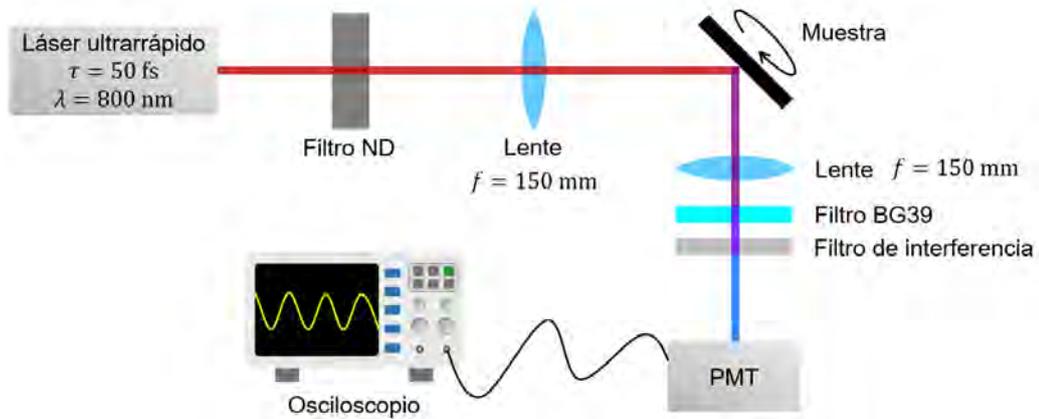


Figura 4.37: Montaje experimental utilizado para las mediciones de generación de segundo armónico en reflexión.

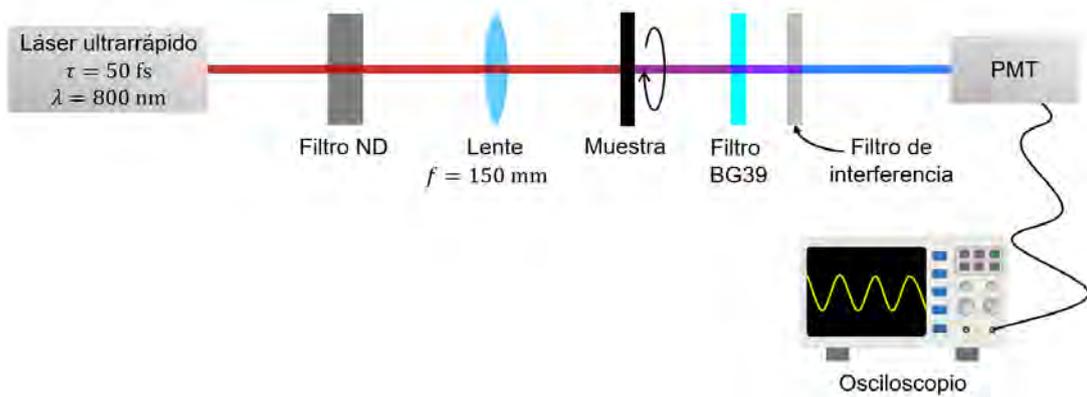


Figura 4.38: Montaje experimental utilizado para las mediciones de generación de segundo armónico en transmisión.

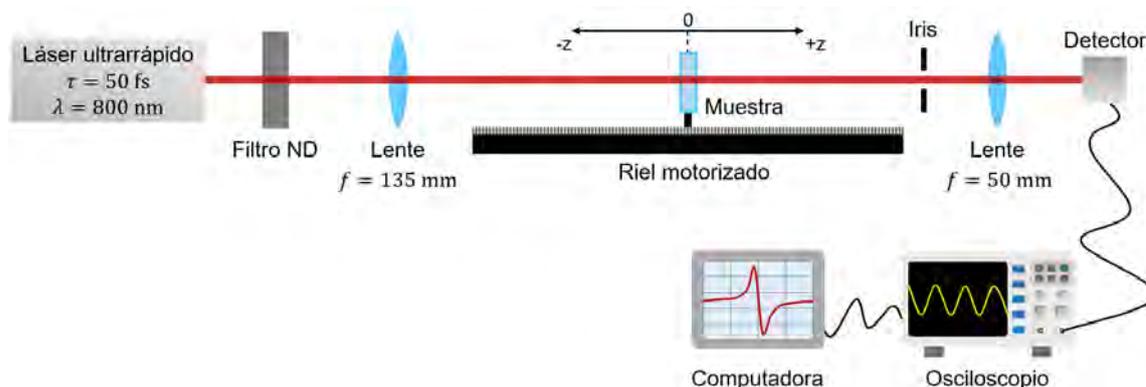


Figura 4.39: Montaje experimental utilizado para las mediciones de Z-scan.

4.5.2. Z-scan

El montaje experimental para realizar la técnica de Z-scan se muestra en la Figura 4.39. La calibración de la técnica se llevó a cabo utilizando una muestra de CS_2 , la cual se colocó en una celda de cuarzo de un espesor de 1 mm. Se realizaron varias mediciones con dos arreglos. El primero en modo de apertura cerrada a diferentes intensidades: 20, 35 y 65 GW/cm^2 ; y el segundo en modo de apertura abierta usando las mismas intensidades.

El sistema contaba con dos espejos para dirigir el haz láser sobre la muestra, después la lente 1 ($f = 135$ mm) para enfocar el haz sobre la muestra, un diafragma de iris como apertura y una segunda lente ($f = 50$ mm) para enfocar el haz sobre el detector. La muestra se montó sobre un riel motorizado que permitía realizar un desplazamiento sobre el eje z , en este caso se utilizaron pasos de 250 μm para hacer un barrido de ± 2 cm tomando como origen ($z = 0$) el punto focal de la lente 1.

El detector constaba de un fotodetector conectado a un osciloscopio que permitía medir la intensidad de los pulsos después de atravesar la muestra. Se contaba con una computadora para coleccionar la señal del osciloscopio, esta también se encontraba conectada al riel motorizado para controlar el barrido en z y registrar la posición de la muestra en cada medición. Adicionalmente, se colocó un atenuador antes de la lente 1 para variar la intensidad del láser. Esta intensidad se midió con un medidor de potencia óptica.

En la Figura 4.40 se muestran las mediciones de Z-scan en modo de apertura cerrada utilizando diferentes intensidades, las cuales se usaron para obtener el índice de refracción no lineal de la muestra de disulfuro de carbono. Los datos experimentales (puntos negros) se ajustan al modelo teórico (línea roja) mediante la ecuación 2.31, para obtener el ajuste se dividieron los datos obtenidos en modo de apertura cerrada entre los datos medidos en modo de apertura abierta. La forma de la curva nos indica que la muestra presenta un índice de refracción no lineal positivo. La ecuación 2.29 se utilizó para obtener n_2 considerando que la muestra es transparente a 800 nm ($\alpha_0 = 0$) y $L = 1$ mm. Cabe notar

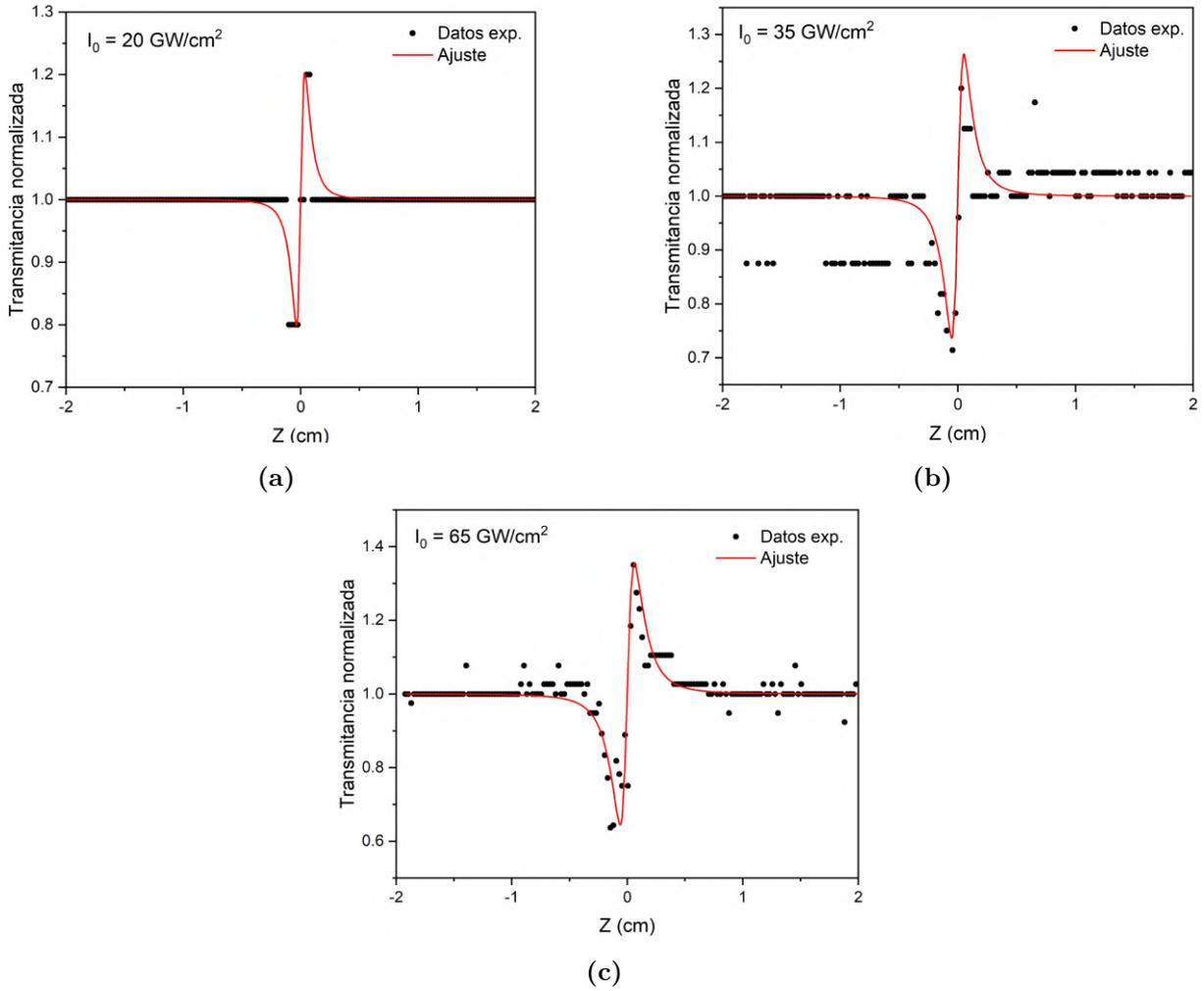


Figura 4.40: Mediciones de Z-scan en modo de apertura cerrada para la muestra de CS_2 para las intensidades de: a) 20 GW/cm^2 , b) 35 GW/cm^2 , y c) 65 GW/cm^2 .

que los datos obtenidos a las intensidades de 20 y 35 GW/cm^2 carecen de rango dinámico posiblemente porque no se seleccionó adecuadamente la resolución en el osciloscopio; desafortunadamente no fue posible regresar al laboratorio a corregir las mediciones.

Los valores del índice de refracción no lineal obtenidos y su desviación estándar (DE) se presentan en la Tabla 4.13, estos son: 4.58×10^{-15} , $(3.50 \pm 0.09) \times 10^{-15}$ y $(2.51 \pm 0.22) \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ para las intensidades de 20 , 35 y 65 GW/cm^2 , respectivamente. Solo se logró hacer el ajuste de los datos experimentales de una medición a 20 GW/cm^2 , por lo que no se presenta su DE. Al comparar los resultados obtenidos con el valor reportado en la literatura de $(3.0 \pm 0.6) \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ medido a 800 nm con un pulso de 110 fs , se observa que se encuentran en el mismo orden de magnitud [91]. Lo anterior nos indica que el equipo funciona adecuadamente para realizar mediciones de n_2 mediante la técnica de Z-scan.

Además, el origen de la no linealidad de la muestra, la cual es una molécula anisotró-

Tabla 4.13: Índice de refracción no lineal y coeficiente de absorción de dos fotones del CS₂ para diferentes intensidades.

Potencia del láser (GW/cm ²)	n_2 (10 ⁻¹⁵ cm ² /W)	β (10 ⁻¹¹ cm/W)
20	4.58	9.3 ± 1.2
35	3.50 ± 0.09	11.3 ± 0.9
65	2.51 ± 0.22	14.2 ± 0.4
Referencia	3.0 ± 0.6 [91]	1-5 [92]

pica, se puede atribuir principalmente a efectos electrónicos y de orientación molecular. Se pueden descartar los efectos térmicos debido a que estos tienen un tiempo de respuesta lento (ms) comparado a los pulsos de 80 fs, por lo que no contribuyen a la no linealidad [91].

Las mediciones de Z-scan en modo de apertura abierta para determinar el coeficiente de absorción de dos fotones del CS₂ se presentan en la Figura 4.41. Se muestran los datos experimentales (puntos negros) y el ajuste teórico (línea roja) utilizando la ecuación 2.32, y mediante la ecuación 2.33 se determinó β para cada intensidad. Los coeficientes de absorción de dos fotones obtenidos fueron $(9.3 \pm 1.2) \times 10^{-11}$, $(11.3 \pm 0.9) \times 10^{-11}$ y $(14.2 \pm 0.4) \times 10^{-11}$ cm/W para las intensidades de 20, 35 y 65 GW/cm², respectivamente. Estos resultados se resumen en la Tabla 4.13. Aquí también se observó el problema del rango dinámico para las mediciones con intensidad de 20 GW/cm².

Al hacer una comparación con el valor reportado de $(1-5) \times 10^{-11}$ cm/W medido a 800 nm con un láser pulsado de 110 fs, se observa que los resultados obtenidos están en el mismo orden de magnitud [92]. La variación puede deberse a que el tiempo del pulso no es el mismo o a que se utilizó una potencia diferente a las usadas aquí. De igual manera, la concordancia de los resultados muestra que el montaje es adecuado para determinar el coeficiente de absorción de dos fotones. Además, debido a que el disulfuro de carbono ha sido ampliamente estudiado, tiene respuesta no lineal fácil de medir y presenta alta disponibilidad, este material es el adecuado para usarse como referencia al utilizar la técnica de Z-scan.

4.5.3. Fluorescencia por excitación de dos fotones

La técnica de fluorescencia por excitación de dos fotones (TPEF) se implementó con el montaje presentado en la Figura 4.42. El sistema primero contaba con filtros de densidad neutra para variar la intensidad del haz láser incidente. Enseguida, se tenía una lente (f

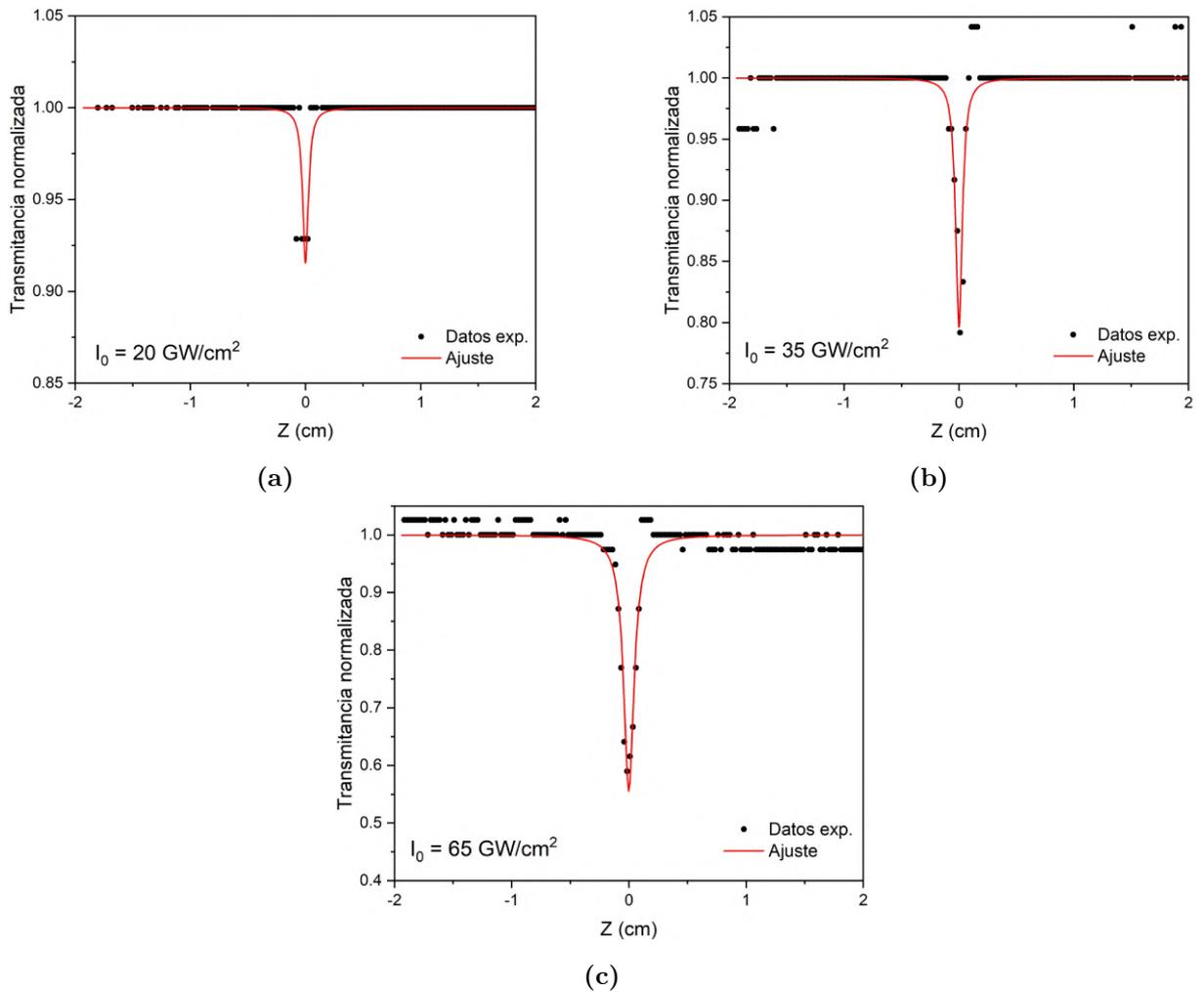


Figura 4.41: Mediciones de Z-scan en modo de apertura abierta para la muestra de CS_2 para las intensidades de: a) 20 GW/cm^2 , b) 35 GW/cm^2 , y c) 65 GW/cm^2 .

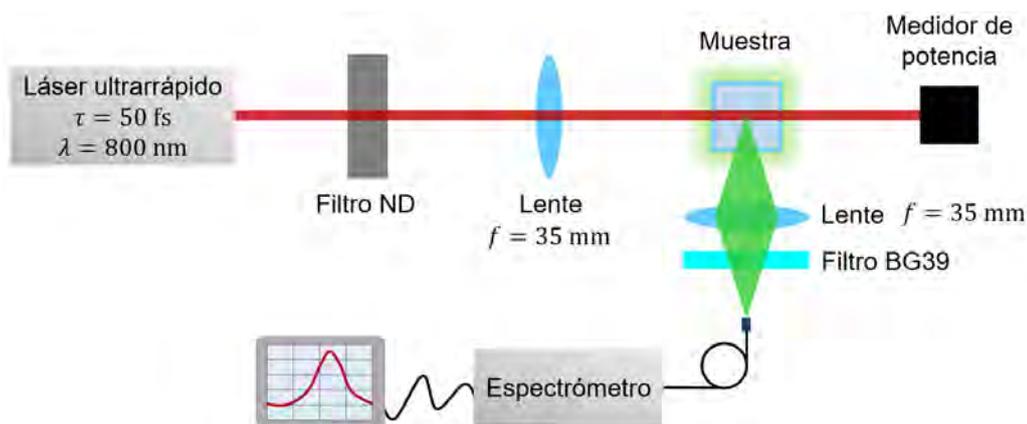


Figura 4.42: Montaje experimental utilizado para las mediciones de fluorescencia por excitación de dos fotones.

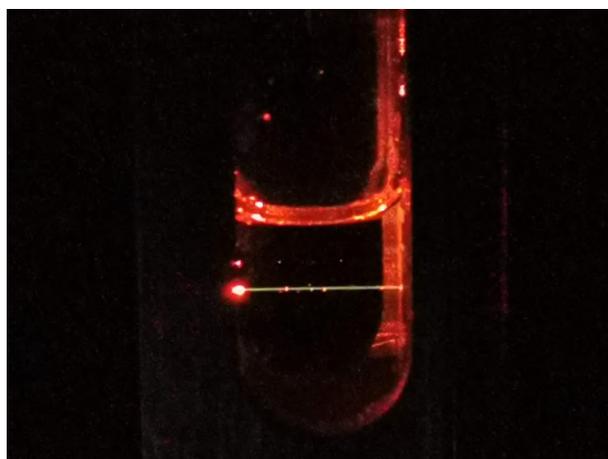


Figura 4.43: Fluorescencia excitada por dos fotones de la muestra Sb1 en solución.

= 35 mm) para enfocar el haz sobre la muestra, la cual se encontraba dentro de una celda de cuarzo de 1 cm de espesor. Para recolectar la señal de fluorescencia y enfocarla sobre el detector, se colocó una segunda lente ($f = 35$ mm) a 90° con respecto al haz incidente, también se tenía un filtro BG39 para eliminar cualquier señal del láser fundamental. La detección de la fluorescencia se llevó a cabo con un espectrómetro de fibra óptica.

En el sistema se llevaron a cabo varias mediciones preliminares usando rodamina 6G como referencia, ya que este compuesto tiene un rendimiento cuántico alto y está ampliamente caracterizado. También se logró obtener señal de TPEF de la muestra Sb1 disuelta en DMF, como se muestra en la Figura 4.43. Lo anterior sugiere que la muestra Sb1 cristalizada también puede ser susceptible a mostrar fluorescencia excitada por dos fotones.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se crecieron monocristales orgánicos de 4-cianofenol y 4-nitrofenol:urea, y metal-orgánicos de un compuesto de coordinación de cobre con urea por el método de evaporación lenta. Se notó que este método de crecimiento produce cristales de un tamaño adecuado pero con una superficie de baja calidad óptica para su caracterización. Este método es sencillo de aplicar en el laboratorio, sin embargo, el proceso de crecimiento conlleva una gran inversión de tiempo debido a que es necesario optimizar los parámetros de temperatura y disolvente a prueba y error, y cada prueba puede tardar semanas. Evidencia de lo anterior es la molécula Sb1, que en el tiempo que se trabajó solamente se obtuvieron microcristales.

Los cristales se caracterizaron mediante difracción de rayos X de monocristal para determinar su estructura y empaquetamiento molecular. Adicionalmente, las propiedades ópticas y vibracionales de los cristales se determinaron mediante espectroscopía infrarroja, espectroscopía UV-Vis y fotoluminiscencia.

Se encontró que la estructura del 4-cianofenol pertenece al sistema cristalino ortorrómbico con un grupo espacial Pbcn. El análisis del empaquetamiento molecular y de energías de interacción intermoleculares reveló que el compuesto está empaquetado formando cadenas helicoidales infinitas unidas por un puente de hidrógeno O–H...N tipo cabeza-cola. Otra interacción importante encontrada fue el apilamiento π - π entre los anillos aromáticos. El espectro FTIR obtenido concuerda con la estructura del 4-cianofenol, además la señal del estiramiento O–H muestra evidencia del enlace de hidrógeno O–H...N. El espectro de absorción presentó un desdoblamiento de la banda HOMO-LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$) de la molécula, esto debido a que el arreglo de las moléculas en el apilamiento π - π es tipo oblicuo causando un acoplamiento dipolar. Adicionalmente, el espectro de emisión presenta una banda en 377 nm que se sugiere que proviene de la base conjugada del 4-cianofenol que está presente en baja cantidad.

Por su parte, el 4-nitrofenol:urea es un co-cristal que pertenece al sistema triclinico

con un grupo espacial P-1. Se encontró que el cristal está empaquetado formando láminas moleculares. Dentro de estas láminas las interacciones más importantes son un enlace de hidrógeno O–H...O entre el 4-nitrofenol y la urea, un dímero de urea unido mediante enlaces N–H...O y el apilamiento π - π entre las moléculas de 4-nitrofenol. En el espectro FTIR del 4-nitrofenol:urea se observó que las interacciones entre la urea y el 4-nitrofenol afectan los modos vibracionales de las moléculas individuales, esto se observó principalmente en las señales de los estiramientos O–H y N–H. El espectro de absorción UV-Vis mostró un desdoblamiento de los niveles de energía HOMO-LUMO ($n \rightarrow \pi^*$) causado por un acoplamiento dipolar, en este caso debido a la formación de un agregado tipo-H en el apilamiento π - π .

Para el caso del compuesto de coordinación de cobre, se encontró que pertenece al sistema monoclinico con un grupo espacial C2/c, siendo este trabajo la primera vez que se determina y estudia la estructura de este compuesto. Se observó que el compuesto forma un un complejo octaédrico en donde el cobre central se coordina con seis ligandos: dos moléculas de agua, dos moléculas de urea y dos iones sulfato. En este compuesto los ligandos agua y urea forman el isómero *cis*. También se notó que el compuesto cristaliza en forma de un polímero de coordinación unido mediante puentes bidentados de iones sulfato. Además las cadenas poliméricas se empaquetan formando láminas moleculares que se alternan de dirección cada dos capas. El espectro FTIR obtenido corresponde con la estructura del compuesto, en el que se observan señales del agua y la urea coordinados con el cobre; y del ion sulfato formando puentes bidentados. Con respecto al espectro de absorción, se observan las transiciones d-d del Cu^{2+} y una banda MLCT en la que existe una transferencia de carga del Cu^{2+} a la urea.

En los tres sistemas estudiados fue posible correlacionar exitosamente el empaquetamiento molecular e interacciones intermoleculares con las propiedades ópticas y vibracionales de los cristales.

Por último, se montaron los dispositivos experimentales para la determinación de las propiedades ópticas no lineales de los cristales y se realizaron mediciones preliminares. Para las propiedades de segundo orden se utilizó generación de segundo armónico en reflexión y transmisión. Y para las propiedades de tercer orden Z-scan y fluorescencia por excitación por dos fotones. Dada la situación causada por la emergencia sanitaria no se alcanzaron a terminar las mediciones en los cristales; no obstante, los dispositivos se probaron con muestras de referencia mostrando la viabilidad de caracterizar los cristales en caso de haber tenido tiempo.

La contribución de este trabajo de tesis incluye la síntesis, crecimiento y caracterización de un nuevo compuesto de coordinación de cobre con urea. También un análisis estructural y óptico más a profundidad del que se había hecho hasta entonces del 4-cianofenol y del 4-

nitrofenol:urea. Adicionalmente, este trabajo establece una metodología consistente para una caracterización completa de cristales moleculares desde un enfoque químico.

A partir de los resultados obtenidos hasta el momento, se pueden visualizar varias perspectivas de trabajos futuros. En primer lugar, si se contara con más tiempo sería posible crecer cristales de mayor tamaño para después pulirlos sin riesgo de romperlos, facilitando su caracterización óptica. En segundo lugar, se puede completar la caracterización óptica no lineal de los cristales crecidos, lo que permitiría identificar sus potenciales aplicaciones, ya sea como dobladores de frecuencias, limitadores ópticos o como marcadores fluorescentes en microscopía multifotónica, por mencionar algunos. Otro posible seguimiento del trabajo es el crecimiento de nuevos sistemas que potencialmente podrían mostrar alta respuesta óptica no lineal, además de cristalizar en una estructura no centrosimétrica; por ejemplo, los co-cristales de 4-nitrofenol:4-cianofenol, 4-nitrofenol:glicina y 4-cianofenol:urea son buenos candidatos debido a que no han sido estudiados.

Bibliografía

- [1] Mohd Anis, S S Hussaini, A Hakeem, M D Shirsat, and G G Muley. Synthesis, growth and optical studies of novel organometallic NLO crystal: Calcium bis-thiourea chloride. *Optik*, 127(4):2137–2142, 2016. ISSN 00304026. doi: 10.1016/j.ijleo.2015.11.097. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.097>.
- [2] Raymond Chang. *Química*. McGraw-Hill, 2010. ISBN 978-607-15-0307-7.
- [3] S. Manikandan, A. Sundari, and S. Manivannan. Effect of Cu²⁺ ion on single crystal of nonlinear optical material (glycinium oxalate). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(11):10711–10721, 2019. ISSN 1573482X. doi: 10.1007/s10854-019-01416-8. URL <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01416-8>.
- [4] Dario Braga, Fabrizia Grepioni, and Oleksii Shemchuk. Organic–inorganic ionic co-crystals: a new class of multipurpose compounds. *CrystEngComm*, 20(16):2212–2220, 2018. ISSN 1466-8033. doi: 10.1039/C8CE00304A. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8CE00304A>.
- [5] H Algarni, A A Alshahrani, and A. E. Al-Salami. Improving structural, UV–visible, SHG efficiency, third order nonlinear optical, mechanical, thermal and dielectric properties of ZTC crystal using π -bonded ligand of oxalic acid. *Optical Materials*, 88(November 2018):385–391, 2019. ISSN 09253467. doi: 10.1016/j.optmat.2018.11.046. URL <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.046>.
- [6] F Daisy Selasteen, S Alfred Cecil Raj, R Jeba Kumar Pandian, S Iniyan, and M Uma. Growth and Characterization in Vitro Antimicrobial Activity of Oxalic Acid -Derived Copper Complex of Non Linear Optical Crystal. *IOSR Journal of Applied Physics*, 10(5):16–25, 2018. doi: 10.9790/4861-1005011625.
- [7] Jonathan W. Steed, David R. Turner, and Karl J. Wallace. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. Wiley, West Sussex, 1 edition, 2007. ISBN 978-0-470-85866-0.

- [8] Mérina K. Corpinot and Dejan-Krešimir Bučar. A Practical Guide to the Design of Molecular Crystals. *Crystal Growth & Design*, 19(2):1426–1453, feb 2019. ISSN 1528-7483. doi: 10.1021/acs.cgd.8b00972. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.8b00972>.
- [9] David Pugh and John O Morley. Chapter II - Molecular Hyperpolarizabilities of Organic Materials. In D S Chemla and J Zyss, editors, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, pages 193–225. Academic Press, 1987. ISBN 978-0-12-170611-1. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-170611-1.50007-3>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780121706111500073>.
- [10] Demetrios N. Christodoulides, Iam Choon Khoo, Gregory J. Salamo, George I. Stegeman, and Eric W. Van Stryland. Nonlinear refraction and absorption: mechanisms and magnitudes. *Advances in Optics and Photonics*, 2(1):60, 2010. ISSN 1943-8206. doi: 10.1364/aop.2.000060.
- [11] Srinivasulu Aitipamula, Pui Shan Chow, and Reginald B.H. Tan. Polymorphism in cocrystals: A review and assessment of its significance. *CrystEngComm*, 16(17):3451–3465, 2014. ISSN 14668033. doi: 10.1039/c3ce42008f.
- [12] Cara C Evans, M. Bagieu-Beucher, René Masse, and Jean François Nicoud. Nonlinearity Enhancement by Solid-State Proton Transfer: A New Strategy for the Design of Nonlinear Optical Materials. *Chemistry of Materials*, 10(3):847–854, 1998. ISSN 08974756. doi: 10.1021/cm970618g.
- [13] Xiu Liu, Zhou Yang, Dong Wang, and Hui Cao. Molecular Structures and Second-Order Nonlinear Optical Properties of Ionic Organic Crystal Materials. *Crystals*, 6(12):158, dec 2016. ISSN 2073-4352. doi: 10.3390/cryst6120158. URL <http://www.mdpi.com/2073-4352/6/12/158>.
- [14] Weigang Zhu, Lingyun Zhu, Lingjie Sun, Yonggang Zhen, Huanli Dong, Zhixiang Wei, and Wenping Hu. Uncovering the Intramolecular Emission and Tuning the Nonlinear Optical Properties of Organic Materials by Cocrystallization. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(45):14023–14027, nov 2016. ISSN 14337851. doi: 10.1002/anie.201607712. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201607712>.
- [15] Tianliang Chen, Zhihua Sun, Cheng Song, Yan Ge, Junhua Luo, Wenxiong Lin, and Maochun Hong. Bulk crystal growth and optical and thermal properties of the nonlinear optical crystal l-histidinium-4-nitrophenolate 4-nitrophenol (LHPP). *Crystal Growth and Design*, 12(5):2673–2678, 2012. ISSN 15287483. doi: 10.1021/cg300262t.

- [16] Mikhail N Esaulkov, Maria I Fokina, Natalia A Zulina, Tatiana V Timofeeva, Alexander P Shkurinov, and Igor Yu. Aminopyridines and 4-nitrophenol cocrystals for terahertz application. *Optics and Laser Technology*, 108:450–455, 2018. ISSN 0030-3992. doi: 10.1016/j.optlastec.2018.07.033. URL <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.07.033>.
- [17] P Srinivasan, Y Vidyalakshmi, and R Gopalakrishnan. Studies on the synthesis, growth, crystal structure, and nonlinear optical properties of a novel nonlinear optical crystal: L-argininium-4-nitro phenolate monohydrate (LARP). *Crystal Growth and Design*, 8(7):2329–2334, 2008. ISSN 15287483. doi: 10.1021/cg701126t.
- [18] L.N. Wang, X.Q. Wang, G.H. Zhang, X.T. Liu, Z.H. Sun, G.H. Sun, L Wang, W.T. Yu, and D Xu. Single crystal growth, crystal structure and characterization of a novel crystal: l-arginine 4-nitrophenolate 4-nitrophenol dehydrate (LAPP). *Journal of Crystal Growth*, 327(1):133–139, jul 2011. ISSN 00220248. doi: 10.1016/j.jcrysgr.2011.05.010. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024811004684>.
- [19] M Prakash, M Lydia Caroline, and D Geetha. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Growth , structural , spectral , optical , and thermal studies on amino acid based new NLO single crystal : L -phenylalanine-4-nitrophenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 108:32–37, 2013. ISSN 1386-1425. doi: 10.1016/j.saa.2013.01.078. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.01.078>.
- [20] P Srinivasan, T Kanagasekaran, N Vijayan, G Bhagavannarayana, R. Gopalakrishnan, and P. Ramasamy. Studies on the growth, optical, thermal and dielectric aspects of a proton transfer complex – Dimethyl amino pyridinium 4-nitrophenolate 4-nitrophenol (DMAPNP) crystals for non-linear optical applications. *Optical Materials*, 30(4):553–564, dec 2007. ISSN 09253467. doi: 10.1016/j.optmat.2007.01.014. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346707000286>.
- [21] A Jagadesan, G Peramaiyan, R Mohan Kumar, and S Arjunan. Growth, optical, thermal and laser damage threshold studies of 4-aminopyridinium 4-nitrophenolate 4-nitrophenol crystal. *Journal of Crystal Growth*, 418:153–157, 2015. ISSN 0022-0248. doi: 10.1016/j.jcrysgr.2015.02.069. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2015.02.069>.
- [22] P. Karuppasamy, T. Kamalesh, C. Senthil Kumar, Muthu Senthil Pandian, P. Ramasamy, Sunil Verma, and S. Venugopal Rao. Growth, structural,

- optical, thermal, laser damage threshold and theoretical investigations of organic nonlinear optical 2-aminopyridinium 4-nitrophenolate 4-nitrophenol (2AP4N) single crystal. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(2):1553–1570, jan 2019. ISSN 0957-4522. doi: 10.1007/s10854-018-0427-9. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-0427-9>
<http://link.springer.com/10.1007/s10854-018-0427-9>.
- [23] A. Suresh, N. Manikandan, and G. Vinitha. Review on Growth and Characterization of Urea and Urea Derivative Single Crystals. *Brazilian Journal of Physics*, 50(2):192–213, 2020. ISSN 16784448. doi: 10.1007/s13538-020-00734-1.
- [24] M Krishna Mohan, S Ponnusamy, and C Muthamizhchelvan. Crystal growth and properties of novel organic nonlinear optical crystals of 4-Nitrophenol urea. *Materials Chemistry and Physics*, 195:224–228, 2017. ISSN 02540584. doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.025.
- [25] A Suresh, N. Manikandan, Ro Mu Jauhar, P. Murugakoothan, and G. Vinitha. Growth and characterizaion of urea p-nitrophenol crystal: an organic nonlinear optical material for optoelectronic device application. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 124(6):0, 2018. ISSN 14320630. doi: 10.1007/s00339-018-1767-2. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-018-1767-2>.
- [26] R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran, and J. V. Quagliano. Infrared Absortion Spectra of Inorganic Coordination Complex. Studies of Some Metal-Urea Complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 79(2):1575–1578, 1957.
- [27] Omar B Ibrahim. Complexes of urea with Mn (II), Fe (III), Co (II), and Cu (II) metal ions. *Advances in Applied Science Research*, 3(6):3522–3539, 2012.
- [28] S Sivasankaran, S Ilangovan, and S Arivoli. Synthesis and Characterization of Copper doped Urea Thiourea Single Crystal. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 6(9):19051–19058, 2017. doi: 10.15680/IJIR-SET.2017.0609189.
- [29] B. C. Stojceva Radovanovic and P. I. Premovic. Thermal behavior of Cu (II) -urea complex. *Journal of Thermal Analysis*, 38:715–719, 1992.
- [30] A. Fraleoni-Morgera, L. Benevoli, and B. Fraboni. Solution growth of single crystals of 4-hydroxycyanobenzene (4HCB) suitable for electronic applications. *Journal of Crystal Growth*, 312(23):3466–3472, 2010. ISSN 00220248. doi: 10.1016/j.jcrysgr.2010.08.057. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2010.08.057>.

- [31] B. Fraboni, A. Fraleoni-Morgera, and A. Cavallini. Three-dimensional anisotropic density of states distribution and intrinsic-like mobility in organic single crystals. *Organic Electronics*, 11(1):10–15, 2010. ISSN 15661199. doi: 10.1016/j.orgel.2009.09.014. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2009.09.014>.
- [32] Beatrice Fraboni, Andrea Ciavatti, Francesco Merlo, Luca Pasquini, Anna Cavallini, Alberto Quaranta, Annalisa Bonfiglio, and Alessandro Fraleoni-Morgera. Organic semiconducting single crystals as next generation of low-cost, room-temperature electrical X-ray detectors. *Advanced Materials*, 24(17):2289–2293, 2012. ISSN 09359648. doi: 10.1002/adma.201200283.
- [33] Elena Borisenko and Nikolai Kolesnikov. *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation*. InTech, 2012. ISBN 9789533076102.
- [34] John W Mullin. *Crystallization*. Butterworth-Heinemann, 4th edition, 2001. ISBN 9780080530116.
- [35] Peter Capper. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. In *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, chapter 12. Bulk C, pages 269–292. 2017. ISBN 9783319489339. doi: 10.1007/978-3-319-48933-9.
- [36] K Seevakan and S Bharanidharan. Different Types of Crystal Growth Methods. *International Journal of Pure and Applied Mathematics*, Vol 119(12):5743–5758, 2018.
- [37] Lydia Galagovsky. *Química orgánica: Fundamentos teórico-prácticos para el laboratorio*. EUDEBA, Buenos Aires, 5 edition, 2002.
- [38] M Vallikkodi. *Synthesis, growth and characterization of piperazinium p-aminobenzoate and piperazinium p-chlorobenzoate nonlinear optical single crystals*. PhD thesis, Alagappa University, 2018.
- [39] Yang Leng. *Materials Characterization*. John Wiley & Sohns, Singapore, 1 edition, 2008. ISBN 9780470823002. doi: 10.1002/9780470823002.
- [40] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, 1 edition, 1956.
- [41] W.J. Callister Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Editorial Reverté, 1 edition, 1995. ISBN 9788429172539.
- [42] Peter Atkins and Julio de Paula. *Physical Chemistry*. W. H. Freeman, 8 edition, 2006. ISBN 0-7167-8759-8.

- [43] Donald A. McQuarrie and John D. Simon. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books, 1 edition, 1997. ISBN 0935702997.
- [44] Peter J Larkin. Chapter 1 - Introduction: Infrared and Raman Spectroscopy. In Peter J Larkin, editor, *Infrared and Raman Spectroscopy*, pages 1–5. Elsevier, second edition, 2018. ISBN 978-0-12-804162-8. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804162-8.00001-X>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012804162800001X>.
- [45] Paula Yurkanis Bruice. Espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja y espectroscopía ultravioleta/visible. In *Química orgánica*, chapter 12, pages 512–568. Pearson Educación, México, 5 edition, 2008. ISBN 978-970-26-0791-5.
- [46] Aracely Hernández-Ramírez and Iliana Medina-Ramírez. Physicochemical Characterization of Photocatalytic Materials. In Aracely Hernández-Ramírez and Iliana Medina-Ramírez, editors, *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*, chapter 4, pages 103–153. Springer International Publishing, 2015. ISBN 978-3-319-10998-5. doi: 10.1007/978-3-319-10999-2. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-10999-2>.
- [47] Peter Atkins, Tina Overton, Jonathan Rourke, Mark Weller, and Fraser Armstrong. Complejos de los metales d: estructura electrónica y espectros. In *Shriver & Atkins, Química inorgánica*, chapter 19, pages 459–490. McGRAW-Hill, México, 4 edition, 2008.
- [48] M. Kasha, H. R. Rawls, and M. Ashraf El-Bayoumi. The Exciton Model In Molecular Spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*, 11(3-4):371–392, 1965. ISSN 13653075. doi: 10.1351/pac196511030371.
- [49] Andreas Liess, Aifeng Lv, Alhama Arjona-Esteban, David Bialas, Ana Maria Krause, Vladimir Stepanenko, Matthias Stolte, and Frank Würthner. Exciton Coupling of Merocyanine Dyes from H- to J-type in the Solid State by Crystal Engineering. *Nano Letters*, 17(3):1719–1726, 2017. ISSN 15306992. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04995.
- [50] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, and M. A. Spackman. CrystalExplorer17, 2017. URL <https://hirshfeldsurface.net>.
- [51] Rick Trebino. *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*. Springer US, Boston, MA, 2000. ISBN 978-1-4613-5432-1. doi: 10.1007/978-1-4615-1181-6. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-1181-6>.

- [52] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 3rd edition, 2008.
- [53] Y.R. Shen. Two-photon Absorption. In *Principles Of Nonlinear Optics*, chapter 12, pages 202–203. Wiley-Interscience, 1 edition, 2002. ISBN 9780471430803.
- [54] Mansoor Sheik-bahae and A L I A Said. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26(4):760 – 769, 1990. ISSN 00189197. doi: 10.1109/3.53394.
- [55] Bahaa E. A Saleh and Malvin C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. Wiley, New York, 2nd edition, 2007. ISBN 0471358320.
- [56] Eva Ule. Measurement of Nonlinear Refractive Index by Z-scan Technique, 2015.
- [57] Eric W. Van Stryland and Mansoor Sheik-Bahae. Z-scan Measurements of Optical Nonlinearities. In *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials*, pages 655–692. Marcel Dekker, 1998.
- [58] E Schwarzberg, G Berkovic, and G Marowsky. Nonlinear interferometry and phase measurements for surface second-harmonic generation in a dispersive geometry. *Applied Physics A*, 637:631–637, 1994.
- [59] Michael H Frosz, Alessio Stefani, and Ole Bang. Highly sensitive and simple method for refractive index sensing of liquids in microstructured optical fibers using four-wave mixing. *Optics Express*, 19(11):1692–1699, 2011.
- [60] M. L. Miguez, E. C. Barbano, S.C. Zilio, and L. Misoguti. Accurate measurement of nonlinear ellipse rotation using a phase-sensitive method rotation using a phase-sensitive method. *Optics Express*, 22:25530–25538, 2014. doi: 10.1364/OE.22.025530.
- [61] M. Sheik-bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Optics Letters*, 14(17):955, sep 1989. ISSN 0146-9592. doi: 10.1364/OL.14.000955. URL <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-14-17-955>.
- [62] Rüdiger Paschotta. RP Photonics Encyclopedia, . URL https://www.rp-photonics.com/nonlinear_index.html.
- [63] Rüdiger Paschotta. RP Photonics Encyclopedia, . URL https://www.rp-photonics.com/two_photon_absorption.html.
- [64] Oleg V. Dolomanov, Luc J. Bourhis, Richard J. Gildea, Judith A.K. Howard, and Horst Puschmann. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis

- program. *Journal of Applied Crystallography*, 42(2):339–341, 2009. ISSN 00218898. doi: 10.1107/S0021889808042726.
- [65] George M. Sheldrick. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1):112–122, 2008. ISSN 16005724. doi: 10.1107/S0108767307043930.
- [66] George M. Sheldrick. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 71(1): 3–8, 2015. ISSN 16005724. doi: 10.1107/S2053273314026370.
- [67] T. Higashi and K. Osaki. p-Cyanophenol. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33(2):607–609, feb 1977. ISSN 0567-7408. doi: 10.1107/S0567740877004269. URL <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567740877004269>.
- [68] W. M. Haynes. Molecular Structure and Spectroscopy. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, chapter 9, page 2643. CRC Press, Boca Raton, 97 edition, 2017. ISBN 978-1-4987-5429-3.
- [69] H. G. Benson and J N Murrell. Some studies of benzenoid-quinonoid resonance. Part 1.—General theory and applications to the structure of the pyridones and to the stability of Wheland intermediates. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 68:129–136, 1972. ISSN 0300-9238. doi: 10.1039/F29726800129. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=F29726800129>.
- [70] Halina Szatyłowicz and Tadeusz M. Krygowski. Effect of the Substituent and Hydrogen Bond on the Geometry and Electronic Properties of OH and O- Groups in para-Substituted Phenol and Phenolate Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(40):10885–10890, oct 2010. ISSN 1089-5639. doi: 10.1021/jp1071204. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp1071204>.
- [71] Y. I. Binev. Ab initio MO and experimental studies on the vibrational spectra and structure of 4-hydroxybenzotrile and of its anion. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 535(1-3):93–101, 2001. ISSN 01661280. doi: 10.1016/S0166-1280(00)00577-7.
- [72] Clare F. Macrae, Ioana Sovago, Simon J. Cottrell, Peter T. A. Galek, Patrick McCabe, Elna Pidcock, Michael Platings, Greg P. Shields, Joanna S. Stevens, Matthew Towler, and Peter A. Wood. Mercury 4.0 : from visualization to analysis, design and prediction. *Journal of Applied Crystallography*, 53(1):

- 226–235, feb 2020. ISSN 1600-5767. doi: 10.1107/S1600576719014092. URL <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S1600576719014092>.
- [73] John Coates. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, pages 10815–10837. John Wiley & Sons Ltd, 2000. ISBN 9780470027318. doi: 10.1002/9780470027318.a5606. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470027318.a5606>.
- [74] E. Capria, L. Benevoli, A. Perucchi, B. Fraboni, M. Tessarolo, Stefano Lupi, and A. Fraleoni-Morgera. Infrared investigations of 4-hydroxycyanobenzene single crystals. *Journal of Physical Chemistry A*, 117(31):6781–6788, 2013. ISSN 10895639. doi: 10.1021/jp405058h.
- [75] V. Arjunan, K. Carthigayan, S. Periandy, K. Balamurugan, and S. Mohan. Quantum chemical studies and vibrational analysis of 4-acetyl benzonitrile, 4-formyl benzonitrile and 4-hydroxy benzonitrile - A comparative study. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 98: 156–169, 2012. ISSN 13861425. doi: 10.1016/j.saa.2012.08.053. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.053>.
- [76] Daniel A Kraut, Paul A Sigala, Brandon Pybus, Corey W Liu, Dagmar Ringe, Gregory A Petsko, and Daniel Herschlag. Testing Electrostatic Complementarity in Enzyme Catalysis: Hydrogen Bonding in the Ketosteroid Isomerase Oxyanion Hole. *PLoS Biology*, 4(4):e99, mar 2006. ISSN 1545-7885. doi: 10.1371/journal.pbio.0040099. URL <https://dx.plos.org/10.1371/journal.pbio.0040099>.
- [77] Ya-Juan Zhao and Xin-Hua Li. 4-Nitrophenol–urea (1/1). *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 61(10):o3366–o3367, oct 2005. ISSN 1600-5368. doi: 10.1107/S1600536805029442. URL <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S1600536805029442>.
- [78] P. Vaughan and J. Donohue. The structure of urea. Interatomic distances and resonance in urea and related compounds. *Acta Crystallographica*, 5(4): 530–535, jul 1952. ISSN 0365110X. doi: 10.1107/S0365110X52001477. URL <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X52001477>.
- [79] Yu. A. Galkina, N. A. Kryuchkova, M. A. Vershinin, and B. A. Kolesov. Features of strong O-H...O and N-H...O hydrogen bond manifestation in vibrational spectra. *Journal of Structural Chemistry*, 58(5):911–918, sep 2017. ISSN 0022-4766. doi: 10.1134/S0022476617050080. URL <http://link.springer.com/10.1134/S0022476617050080>.

- [80] Agnieszka J. Abkowicz-Bieńko, Zdzisław Latajka, Dariusz C. Bieńko, and Danuta Michalska. Theoretical infrared spectrum and revised assignment for para-nitrophenol. Density functional theory studies. *Chemical Physics*, 250(2):123–129, 1999. ISSN 03010104. doi: 10.1016/S0301-0104(99)00296-7.
- [81] A. Novak. Hydrogen bonding in solids correlation of spectroscopic and crystallographic data. In *Large Molecules*, volume 17, pages 177–216. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, aug 1976. doi: 10.1007/BFb0116438. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0031938476900846> <http://link.springer.com/10.1007/BFb0116438>.
- [82] Attila Bende. Hydrogen bonding in the urea dimers and adenine-thymine DNA base pair: Anharmonic effects in the intermolecular H-bond and intramolecular H-stretching vibrations. *Theoretical Chemistry Accounts*, 125(3-6):253–268, 2010. ISSN 1432881X. doi: 10.1007/s00214-009-0645-6.
- [83] R. Keuleers, H. O. Desseyn, B. Rousseau, and C. Van Alsenoy. Vibrational Analysis of Urea. *Journal of Physical Chemistry A*, 103(24):4621–4630, 1999. ISSN 10895639. doi: 10.1021/jp984180z.
- [84] Dharam Jain, Fateh Nandel, and (Mrs) Singla. Theoretical & Experimental Studies on Electronic Spectra of Isomeric Nitrophenols. *Indian Journal of Chemistry -Section A (IJC-A)*, 23(06):451–454, 1984. ISSN 0376-4710.
- [85] Sebastian F. Völker, Alexander Schmiedel, Marco Holzapfel, Klaus Renziehausen, Volker Engel, and Christoph Lambert. Singlet-singlet exciton annihilation in an exciton-coupled squaraine-squaraine copolymer: A model toward hetero-J-aggregates. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(31):17467–17482, 2014. ISSN 19327455. doi: 10.1021/jp5055809.
- [86] Malcolm A. Halcrow. Jahn–Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials. *Chemical Society Reviews*, 42(4):1784–1795, 2013. ISSN 14604744. doi: 10.1039/c2cs35253b.
- [87] Peter C. Burns and Frank C. Hawthorne. Static and dynamic Jahn-Teller effects in Cu²⁺ oxysalt minerals. *Canadian Mineralogist*, 34(5):1089–1105, 1996. ISSN 00084476.
- [88] Michael T. Ruggiero, Alessandro Erba, Roberto Orlando, and Timothy M. Korter. Origins of contrasting copper coordination geometries in crystalline copper sulfate pentahydrate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(46):31023–31029, 2015. ISSN 14639076. doi: 10.1039/c5cp05554g.

- [89] Kazuo Nakamoto. *Applications in Coordination Chemistry*, chapter 1, pages 1–273. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008. ISBN 9780470405888. doi: 10.1002/9780470405888.ch1. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470405888.ch1> <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470405888.ch1>.
- [90] Vincenzo Balzani, Paola Ceroni, and Alberto Juris. Elementary Molecular Orbital Theory. In *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*, chapter 2, pages 11–53. Wiley-VCH, Weinheim, 2014. ISBN 978-3-527-67105-2.
- [91] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyanskiĭ, and H. Kuroda. Nonlinear optical characteristics of carbon disulfide. *Optics and Spectroscopy*, 100(1):108–118, 2006. ISSN 0030-400X. doi: 10.1134/s0030400x0601019x.
- [92] Xiao-Qing Yan, Zhi-Bo Liu, Shuo Shi, Wen-Yuan Zhou, and Jian-Guo Tian. Analysis on the origin of the ultrafast optical nonlinearity of carbon disulfide around 800 nm. *Optics Express*, 18(25):26169, 2010. doi: 10.1364/oe.18.026169.