

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS

**TESIS**

**DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES  
ESPECTROSCÓPICAS DE UN VIDRIO BOROTELURITA  
DOPADO CON Nd<sup>3+</sup> PARA TELECOMUNICACIÓN DE BANDA ANCHA**

Para obtener el grado de  
**FÍSICO**

**Presenta:**  
**Francisco Javier Camacho Velázquez**

Asesora  
Dra. Alicia Lucrecia Lira Campos

Asesor adjunto  
Dr. Jorge Orozco Velazco





8.5 Voto Aprobatorio  
 Procedimiento de Evaluación Profesional  
 Facultad de Ciencias  
 Subdirección Académica  
 Departamento de Evaluación Profesional

Versión: 1  
 Fecha: 19/10/2016

### VOTO APROBATORIO

Toda vez que el trabajo de evaluación profesional, ha cumplido con los requisitos normativos y metodológicos, para continuar con los trámites correspondientes que sustentan la evaluación profesional, de acuerdo con los siguientes datos:

|  |  |                        |                      |                      |
|--|--|------------------------|----------------------|----------------------|
| Nombre del pasante                             | Francisco Javier Camacho Velázquez   |                        |                      |                      |
| Licenciatura                                   | FÍSICA   | N° de cuenta           | 0449495              | Generación 2008-2014 |
| Opción   | tesis  | Escuela de Procedencia | Facultad de Ciencias |                      |
| Nombre del Trabajo para Evaluación Profesional | DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE UN VIDRIO BOROTELURITA DOPADO CON Nd <sup>3+</sup> PARA TELECOMUNICACIÓN DE BANDA ANCHA |                        |                      |                      |

|   | NOMBRE                           | FIRMA DE VOTO APROBATORIO | FECHA   |
|---|----------------------------------|---------------------------|---------|
| ASESOR  | Dra. Alicia Lucrecia Lira Campos |                           | 4/10/18 |
| COASESOR<br>ASESOR<br>EXTERNO<br>(Sólo si aplica) | Dr. Jorge Orozco Velazco         |                           | 4-10-18 |

|         | NOMBRE   | FIRMA Y FECHA DE RECEPCIÓN DE NOMBRAMIENTO | FIRMA Y FECHA DE ENTREGA DE OBSERVACIONES | FIRMA Y FECHA DEL VOTO APROBATORIO |
|---------|--|--|---|------------------------------------|
| REVISOR | Dr. Federico Gabriel García Santibañez Sánchez |  |   |                                    |
| REVISOR | Dr. Benjamin Ibarra Tandí                      |  |   |                                    |

Derivado de lo anterior, se le **AUTORIZA LA REPRODUCCIÓN DEL TRABAJO DE EVALUACIÓN PROFESIONAL** de acuerdo con las especificaciones del anexo 8.7 "Requisitos para la presentación del examen de evaluación profesional".

|                                | NOMBRE | FIRMA | FECHA |
|--------------------------------|--------|-------|-------|
| ÁREA DE EVALUACIÓN PROFESIONAL |        |       |       |

DOCUMENTO CONTROLADO EN EL SITIO WEB DEL SGC, QUE SE ENCUENTRA DISPONIBLE EXCLUSIVAMENTE PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO. PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL.



## Índice General

|  |            |
|--|------------|
| <b>Introducción</b> .....  | iv         |
| <b>Capítulo 1 Características de los iones de <math>TR^{3+}</math></b> ..... | <b>1</b>   |
| 1.1. Generalidades.....  | 1          |
| 1.2. Configuración electrónica.....  | 1          |
| 1.3. Propiedades.....  | 5          |
| 1.4. Aplicaciones.....   | 5          |
| <b>Capítulo 2 Hamiltoniano de los iones de <math>TR^{3+}</math></b> .....    | <b>7</b>   |
| 2.1. Antecedentes.....   | 7          |
| 2.2. Hamiltoniano del ión libre.....   | 9          |
| 2.3. Hamiltoniano del ión en entorno químico.....                            | 15         |
| 2.3.1. Potencial de campo ligando estático.....                              | 16         |
| 2.3.2. Potencial de campo ligando dinámico.....                              | 21         |
| <b>Capítulo 3 Metodología Judd-Ofelt</b> .....                               | <b>233</b> |
| 3.1. Antecedentes.....   | 23         |
| 3.2. Modelo de intensidades $4f - 4f$ .....                                  | 24         |
| 3.3. Parámetros espectroscópicos de absorción.....                           | 25         |
| 3.4. Parámetros espectroscópicos de fluorescencia.....                       | 27         |
| 3.5. Parámetros radiativos de la línea láser de los iones de $TR^{3+}$ ..... | 29         |
| <b>Capítulo 4 Sólidos Amorfos</b> .....                                      | <b>33</b>  |
| 4.1. Antecedentes.....   | 33         |
| 4.2. Sistema vítreo.....   | 33         |
| 4.3. Reglas de Zachariasen.....  | 35         |
| 4.4. Propiedades estructurales de los boroteluritas.....                     | 36         |
| <b>Capítulo 5 Espectroscopía luminiscente</b> .....                          | <b>39</b>  |
| 5.1. Generalidades.....  | 39         |
| 5.2. Espectroscopía UV-Vis.....  | 39         |
| 5.3. Técnicas de espectroscopía óptica e instrumentación.....                | 40         |
| 5.3.1. Espectroscopía de absorción.....                                      | 41         |
| 5.3.1.1. Espectrofotómetro.....  | 42         |
| 5.3.1.2. Espectroscopía de fluorescencia.....                                | 43         |
| 5.3.2.1. Espectroscopía láser de emisión.....                                | 43         |
| 5.4. Dispositivo Experimental.....   | 44         |
| <b>Capítulo 6 Resultados</b> .....   | <b>47</b>  |
| 6.1. Resumen.....  | 47         |
| 6.2. Hipótesis.....  | 47         |
| 6.3. Experimental.....   | 47         |
| 6.4. Resultados.....   | 48         |
| 6.4.1. Absorción.....  | 48         |
| 6.4.2. Fluorescencia.....  | 51         |
| 6.5. Parámetros radiativos de la línea láser de los iones de $TR^{3+}$ ..... | 53         |
| 6.6. Discusión.....  | 58         |
| 6.7. Conclusiones.....   | 62         |
| 6.8. Perspectivas.....   | 63         |
| <b>Referencias</b> .....   | <b>65</b>  |
| <b>Anexo 1</b> .....   | <b>69</b>  |
| <b>Anexo 2</b> .....   | <b>73</b>  |



## Introducción

La presente tesis tiene por objetivo caracterizar espectroscópicamente a los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  inmersos en un vidrio borotelurita (BTN) para amplificación óptica de banda ancha en el cercano infrarrojo (1060 nm) útil en telecomunicaciones. El comportamiento radiativo de la principal línea láser de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) en la matriz vítrea BTN es analizado a partir de los principales parámetros espectroscópicos determinados con los parámetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , los cuales son obtenidos mediante un ajuste por mínimos cuadrados entre las intensidades de absorción experimentales y calculadas usando la Metodología Judd-Ofelt.

El capítulo 1 refiere las características y propiedades electrónicas de estos iones y sus aplicaciones en tecnología fotónica. En el capítulo 2 se presenta una reseña histórica sobre las evidencias experimentales que motivaron los primeros estudios concernientes a explicar desde las bases de la mecánica cuántica, las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  observadas en los iones de Tierras Raras ( $\text{TR}^{3+}$ ) hasta el nacimiento de la Teoría Fenomenológica Judd-Ofelt. Básicamente, el capítulo describe conceptualmente la construcción del Hamiltoniano total (Hamiltoniano del ión libre más el potencial del Campo Ligando) que define la estructura de niveles de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  así como un análisis de las interacciones componentes y sus diferentes efectos sobre el sistema. El capítulo también ofrece una breve descripción de los regímenes de interacción espín-órbita.

El capítulo 3 presenta la Metodología Judd-Ofelt para la caracterización espectroscópica de iones de  $\text{TR}^{3+}$  consistente en una secuencia de expresiones derivadas de la Teoría Judd-Ofelt, que permiten el cálculo de los principales parámetros espectroscópicos a partir de los resultados de absorción (intensidades de transición) y fluorescencia (sección eficaz de emisión espontánea, coeficiente de distribución de luminiscencia, vida media radiativa y eficiencia cuántica) en función de los parámetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ . También se reportan las expresiones específicas que determinan los principales parámetros radiativos que permiten definir y evaluar la posibilidad de acción láser de alguna de las transiciones de los iones ópticamente activos (probabilidad de emisión estimulada, ancho de banda de ganancia y ganancia óptica).

En el capítulo 4 se describen de manera general, las propiedades estructurales de los sólidos amorfos, con especial interés en las propiedades del vidrio BTN y el efecto de éstas sobre el comportamiento radiativo de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  inmersos en él.

Las técnicas experimentales de luminiscencia así como el diseño experimental utilizado en el presente trabajo para la obtención de los espectros de absorción y fluorescencia de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BTN (vidrio BTN:Nd), es mostrado en el capítulo 5.

La presentación de los resultados experimentales practicados al vidrio BTN dopado con iones de  $\text{Nd}^{3+}$  y su correspondiente análisis, así como las conclusiones y perspectivas de trabajo en estudios de posgrado, son referidos en el capítulo 6.

Se integran dos anexos al final de la tesis. En el Anexo 1 (A.1) se detalla la Regla de Laporte, en tanto que en el Anexo 2 (A.2) se describe el Método de Mínimos Cuadrados de ajuste para la determinación de los parámetros Judd-Ofelt,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , de los iones de  $\text{TR}^{3+}$ .

# Capítulo 1

## Características de los iones de $TR^{3+}$

### 1.1. Generalidades

Desde su descubrimiento, los iones de  $TR^{3+}$  han promovido la investigación en óptica cuántica que condujo al vertiginoso desarrollo de la tecnología fotónica de nuestros días. Debido al peculiar perfil que exhiben sus bandas de absorción y emisión, estrechas y sumamente afiladas, atribuidas al apantallamiento de la capa de valencia  $4f$ , es que los iones de  $TR^{3+}$  son excelentes generadores de luz coherente. Básicamente, las propiedades ópticas que exhiben los iones de  $TR^{3+}$  han estimulado la aparición de diversos dispositivos optoelectrónicos útiles en la industria, la medicina y la investigación que van desde láseres de estado sólido con una amplia gama de longitudes de onda, hasta nanopartículas para aplicaciones biomédicas. En términos generales, las aplicaciones de los materiales basados en iones de  $TR^{3+}$  son de gran utilidad en cómputo ultrarápido, telecomunicación, amplificación paramétrica, imagenología e iluminación.

### 1.2. Configuración electrónica

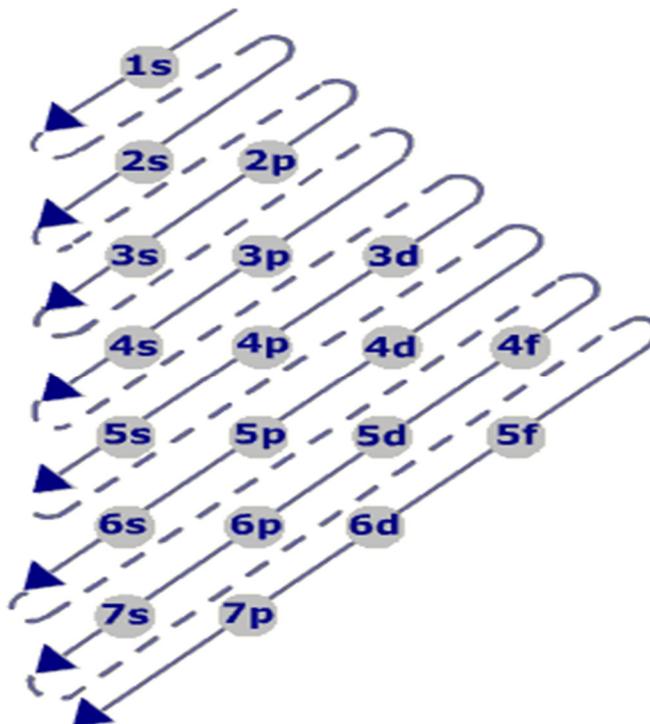
La serie de los elementos lantánidos comprende desde el Lantano ( $La$ ;  $Z = 57$ ) hasta el Lutecio ( $Lu$ ;  $Z = 71$ ) cubriendo el período 6 de la Tabla Periódica de los Elementos. Dentro de esta serie se encuentran los elementos de Tierras Raras<sup>1</sup> o metales de transición, cuya configuración electrónica, en términos generales, es  $[Xe]4f^N 5d^1 6s^2$  (con  $N = 0$  para el lantano hasta  $N = 14$  para el lutecio). El estado de valencia más común es el triplemente ionizado, de ahí que se les conozca como iones trivalentes de Tierras Raras,  $TR^{3+}$ , con configuración electrónica  $[Xe]4f^N$ . Los iones de  $TR^{3+}$  son iones ópticamente activos cuyas propiedades ópticas dependen de las propiedades estructurales de la matriz que los aloja.

---

<sup>1</sup> En realidad, el elemento Lantano ( $La$ ) es un metal de transición 5d.

Como se sabe, cuando la capa  $4f$  de los iones de  $TR^{3+}$  se está llenando, las capas más externas  $5s^2$  y  $5p^6$  se encuentran completamente ocupadas, en tanto que la capa  $5d^1$  se encuentra con un electrón en algunos casos, ver la Figura 1.2.1.

Fig. 1.2.1 Orden de Aufbau para la construcción de las configuraciones electrónicas de los elementos químicos.



Debido a este “apantallamiento” que experimentan los electrones  $4f$  por los electrones más externos de las capas  $5s^2$  y  $5p^6$ , es que su interacción con el entorno químico o Campo Ligando<sup>2</sup> (históricamente llamado campo cristalino), es débil pero lo suficientemente fuerte para que se puedan “forzar” las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$ , ver Figura 1.2.2. En resumen, las propiedades ópticas y magnéticas de los iones de  $TR^{3+}$  quedan determinadas por esta muy particular configuración electrónica.

---

<sup>2</sup> Actualmente es aceptable el término de Campo Ligando ya que describe la acción del campo eléctrico originado por el grupo de ligandos sobre que experimenta el ión de  $TR^{3+}$  indistintamente si está en medio cristalino o en medio amorfo.

En la Tabla 1.2.1 se puede observar que conforme el número de electrones  $4f$  aumenta, el radio iónico disminuye. Esta es la denominada “contracción lantánida” [1], la cual puede también apreciarse en la Figura 1.2.2.

Tabla 1.2.1 Número atómico ( $Z$ ), nombre del elemento, símbolo químico, configuración electrónica, término  $RS$  de estado basal y radio iónico de los iones de  $TR^{3+}$ .

| $Z$ | Elemento    | Símbolo   | Configuración Electrónica de $TR$<br>[Xe] | Configuración Electrónica de $TR^{3+}$<br>[Xe] | Término de estado basal | Espín      | Radio iónico (Å) |
|-----|-------------|-----------|---|--|-------------------------|------------|------------------|
| 57  | Lantano     | <i>La</i> | $4f^0 5d^1 6s^2$                          | $4f^0$   | $^1S_0$                 | Entero     | 1.15             |
| 58  | Cerio       | <i>Ce</i> | $4f^1 5d^1 6s^2$                          | $4f^1$   | $^2F_{5/2}$             | semientero | 1.02             |
| 59  | Praseodimio | <i>Pr</i> | $4f^3 6s^2$                               | $4f^2$   | $^3H_4$                 | Entero     | 1.00             |
| 60  | Neodimio    | <i>Nd</i> | $4f^4 6s^2$                               | $4f^3$   | $^4I_{9/2}$             | semientero | 0.99             |
| 61  | Prometio    | <i>Pm</i> | $4f^5 6s^2$                               | $4f^4$   | $^5I_4$                 | Entero     | 0.98             |
| 62  | Samario     | <i>Sm</i> | $4f^6 6s^2$                               | $4f^5$   | $^6H_{5/2}$             | semientero | 0.97             |
| 63  | Europio     | <i>Eu</i> | $4f^7 6s^2$                               | $4f^6$   | $^7F_0$                 | Entero     | 0.97             |
| 64  | Gadolinio   | <i>Gd</i> | $4f^7 5d^1 6s^2$                          | $4f^7$   | $^8S_{7/2}$             | semientero | 0.97             |
| 65  | Terbio      | <i>Tb</i> | $4f^9 6s^2$                               | $4f^8$   | $^7F_6$                 | Entero     | 1.00             |
| 66  | Disproseo   | <i>Dy</i> | $4f^{10} 6s^2$                            | $4f^9$   | $^6H_{15/2}$            | semientero | 0.99             |
| 67  | Holmio      | <i>Ho</i> | $4f^{11} 6s^2$                            | $4f^{10}$                                      | $^5I_8$                 | Entero     | 0.97             |
| 68  | Erbio       | <i>Er</i> | $4f^{12} 6s^2$                            | $4f^{11}$                                      | $^4I_{15/2}$            | semientero | 0.96             |
| 69  | Tulio       | <i>Tm</i> | $4f^{13} 6s^2$                            | $4f^{12}$                                      | $^3H_6$                 | Entero     | 0.95             |
| 70  | Yterbio     | <i>Yb</i> | $4f^{14} 6s^2$                            | $4f^{13}$                                      | $^2F_{7/2}$             | semientero | 0.94             |

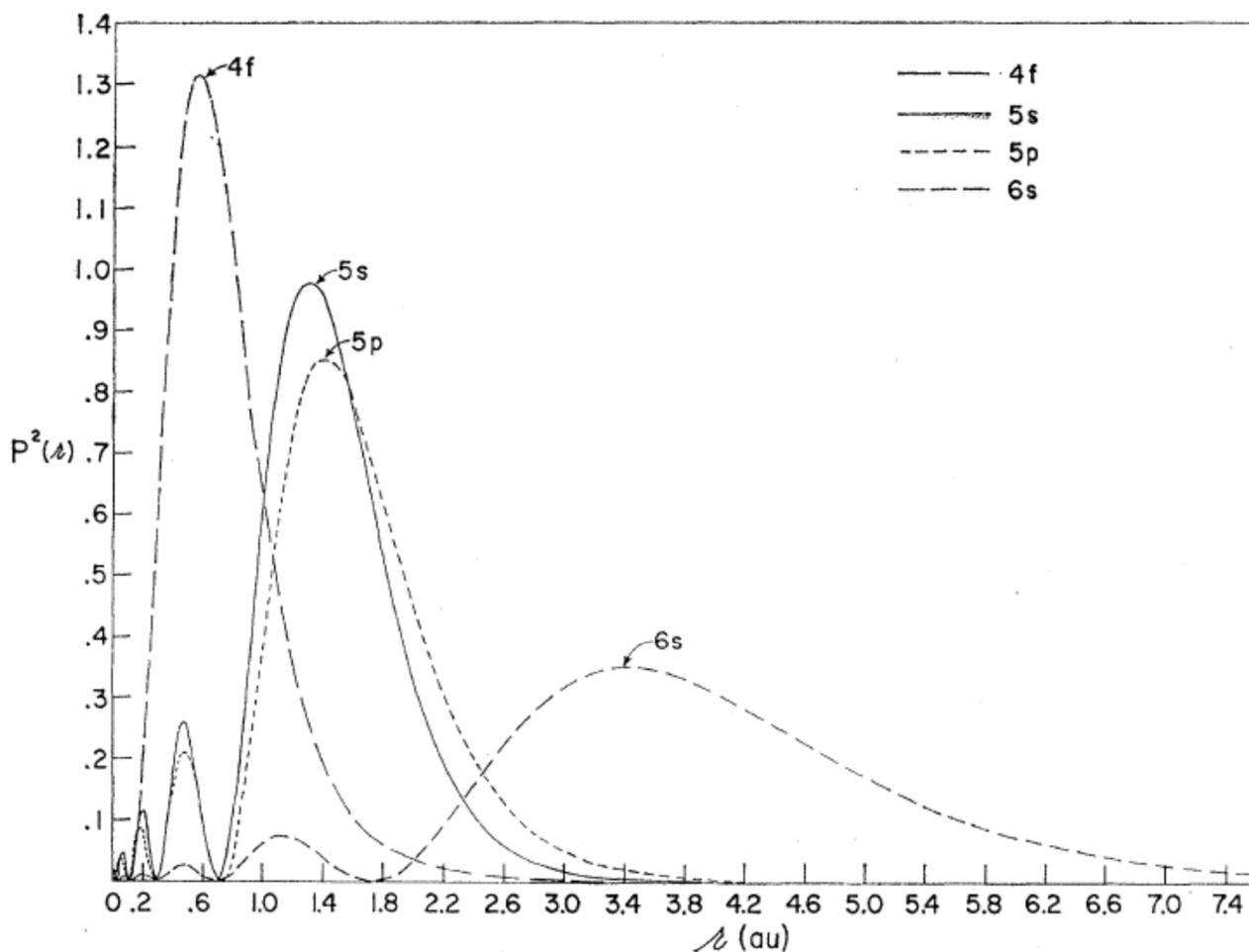


Fig. 1.2.2 Representación de densidades de distribución radial ( $P^2(r)$ ) respecto del núcleo ( $r$ ) de los orbitales  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  y  $6s$  de electrones de  $Gd^{3+}$  [2]. La posición de los orbitales  $4f$  hace evidente la débil interacción con el entorno químico al mismo tiempo que no alcanza a “camuflajear” la interacción coulombiana de la carga efectiva nuclear sobre los electrones más externos induciendo la reducción del radio iónico.

En general, los radios de los elementos aumentan conforme aumenta la carga nuclear porque ésta no logra atraer con la misma intensidad a la nube de electrones de las capas más lejanas que a los electrones que se encuentran más cerca del núcleo. Sin embargo, en el caso de los lantánidos su posición insertada entre el  $Xe$  y el  $Hf$  de acuerdo al orden de Aufbau, induce a que los electrones de capas más externas experimenten una interacción electrostática más intensa con las cargas nucleares por el blindaje coulombiano que los electrones  $4f$  imprimen en los electrones de capas más internas propiciando una mayor penetración de sus orbitales hacia el núcleo. El efecto neto de estas cargas nucleares efectivas es atraer con mayor fuerza a los electrones más externos los cuales no pueden más ser “camuflajeados” internamente por los electrones  $4f$ , por lo que los

radios iónicos de los iones de  $TR^{3+}$  se reducen. Es importante resaltar la alternación de espín entero y semientero del estado basal de los iones de  $TR^{3+}$  derivado de las Reglas de Hund [3] que muestra la Tabla 1.2.1.

### 1.3. Propiedades

Debido a que los elementos de Tierras Raras son insertados entre los elementos  $Xe$  y  $Hf$ , la capa  $4f$  es considerada un subnivel electrónico. Esta característica de los elementos de Tierras Raras les permite exhibir propiedades químicas y física similares debido a su configuración electrónica común  $[Xe]4f^N5d^l6s^2$ .

Algunas de las atractivas propiedades ópticas de los iones de  $TR^{3+}$  son:

- Alta eficiencia de conversión de energía eléctrica a energía fotónica de alta brillantez sin pérdida de resolución en dispositivos opto-electrónicos útil en pantallas fosforescentes, medios de contraste (con relevante aplicación en imagenología clínica) e iluminación.
- Alto rendimiento cuántico para teletransmisión eficiente de datos con un mínimo de pérdida de la señal de salida a grandes distancias y cómputo ultrarápido.
- Producción de campos magnéticos muy intensos (hasta 1.4 Teslas) superiores a los producidos por la ferrita o el alnico, debido a una mayor constante de anisotropía magnética.

### 1.4. Aplicaciones

Algunos de los dispositivos optoelectrónicos comercializados basados en  $TR^{3+}$  son [4]:

- diodos láseres y láseres de estado sólido,
- luz láser para maquila industrial, intervenciones quirúrgicas [5] y cuidado dentales, teletransmisión, etc.,
- apuntadores, lámparas y pantallas de alta brillantez,
- tarjetas de procesamiento computacional,
- fibra óptica para telecomunicación,
- dispositivos digitales para comunicación óptica satelital,
- celdas solares,

- sensores y lectores ópticos,
- biomateriales nanoestructurados,
- amplificadores paramétricos,
- almacenamiento de datos,
- imanes de  $Nd^{3+}$ ,
- etc.

## Capítulo 2

### Hamiltoniano de los iones de $TR^{3+}$

#### 2.1. Antecedentes

Las líneas de absorción de los iones de Praseodimio ( $Pr^{3+}$ ) y de Neodimio ( $Nd^{3+}$ ) en solución, fueron observadas por primera vez por John H. Gladstone en 1858 [6] usando un prisma para separarlas. Las líneas de estos iones triplemente ionizados de Tierras Raras ( $TR^{3+}$ ) se desplegaban en la región visible resultando ser muy estrechas y afiladas, exhibiendo semejanza con las líneas de transición atómicas observadas en gases, característica de perfil de los iones de  $TR^{3+}$  que comenzó a ser aprovechada en la década de los años 60's para la producción de láseres compactos de estado sólido<sup>3</sup>.

En aquellos años se desconocía si estas intensas y bien definidas líneas de absorción de los iones de  $TR^{3+}$  se debían a transiciones dentro de la misma configuración  $4f^N$  (transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  con  $N = 1, \dots, 14$ ), o a transiciones entre la configuración  $4f$  con alguna otra de mayor nivel energético (transiciones interconfiguracionales). Por consiguiente, estas intensidades de línea resultaban ser inexplicables a partir de los fundamentos de la mecánica cuántica naciente de principios de 1920. J.H. Van Vleck fue el gran pionero en intentar dar una explicación sobre el origen de las intensidades de absorción de los iones de  $TR^{3+}$  en un artículo titulado "The Puzzle of Rare-Earth Spectra in Solids" [7] publicado en 1937. En este trabajo, que más tarde resolvería Broer *et al.* [8], Van Vleck propuso que las transiciones  $4f \rightarrow 4f$  podrían ser impulsadas básicamente por tres mecanismos: (1) dipolar eléctrico desde la configuración  $4f$  hacia la configuración  $5d$ , (2) dipolar magnético o (3) cuadrupolar eléctrico, ambos dentro de la misma configuración  $4f$ . Van Vleck estimó la intensidad de absorción de los iones de  $TR^{3+}$  considerando cada uno de los mecanismos mencionados. Se dio cuenta que si fuese el caso de transiciones

---

<sup>3</sup> En 1961 se construyó el primer láser de estado sólido basado en una matriz cristalina de tungstato de calcio activado con iones de  $Nd^{3+}$ . También en ese mismo año comenzó a operar el primer láser  $Nd^{3+}$ -vidrio mostrando emisión láser de muy alta energía. En 1964 se construyó el hasta nuestros días recurrentemente usado, láser Nd:YAG. Referenciados por el papel que ha desempeñado en la investigación de altas energías los láseres  $Nd^{3+}$ -vidrio, en 1985 se produjo el NOVA-LASER, capaz de producir pulsos de 100 kJ en 2.5s.

interconfiguracionales  $4f \rightarrow 5d$ , el mecanismo dipolar eléctrico permitiría que éstas ocurriesen entre estados de diferente paridad para no violentar la Regla de Paridad de Laporte [A.1], teniendo como consecuencia que los anchos de las líneas de absorción de los  $TR^{3+}$ , fuesen amplios. Observando que las amplitudes de las líneas de absorción eran demasiado estrechas para ser transiciones interconfiguracionales por dipolo eléctrico, Van Vleck dedujo que se trataban de transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  las cuales podían ser impulsadas solamente por radiación dipolar magnética y/o cuadrupolar eléctrica. Sin embargo, el mecanismo dipolar magnético sólo se presentaba en unas cuantas transiciones y por lo general era de menor intensidad, en tanto que la interacción por cuadrupolo eléctrico proveía de una aún menor intensidad a las transiciones comparada con las observadas. Basado en los resultados de esa investigación, Van Vleck concluyó que la intensidad de las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  de absorción de los  $TR^{3+}$  era responsabilidad básicamente del mecanismo dipolar eléctrico ya que éste era lo suficientemente fuerte para dar cuenta de la mayoría de las intensidades de absorción observadas, razón por la cual lo nombró “mecanismo dipolar eléctrico forzado”. Dicho de manera equivalente, Van Vleck infirió que las transiciones de los iones de  $TR^{3+}$  eran transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  débilmente permitidas por dipolo eléctrico debido a la interacción eléctrica y vibracional de los iones de  $TR^{3+}$  con la matriz para que estados de diferente paridad pudieran mezclarse con los estados  $4f$  y así no violentar la Regla de Laporte [A.1] la cual indica que las transiciones impulsadas por observables de paridad par sólo son permitidas entre estados de la misma paridad y viceversa, las transiciones impulsadas por observables de paridad impar son permitidas solamente entre estados de paridad opuesta. Por tanto, un electrón no puede realizar una transición por dipolo eléctrico entre estados de la misma paridad debido a que comparten la misma configuración electrónica  $n, l = 4f$  con  $l = f$ . Por consiguiente, para “forzar” las transiciones  $4f - 4f$  deben de estar presentes estados de paridad opuesta mezclados con los estados  $4f$ . No obstante, la objetividad de las conclusiones de Van Vleck, las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  demandaban una teoría sólida en qué sustentar sus argumentos. La consistencia entre la Regla de Laporte [A.1] y las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  por mecanismo dipolar eléctrico podría ser resuelto con un Hamiltoniano que proporcionara el desdoblamiento completo de la capa  $4f$  para así determinar los niveles de energía entre los cuales ocurren las transiciones al mismo tiempo que justificara cuánticamente la mezcla de estados de paridad opuesta.

La Teoría JO ha sido utilizada exitosamente durante casi seis décadas en la obtención de los parámetros espectroscópicos que permiten evaluar la posibilidad de acción láser de los iones de  $TR^{3+}$  en función de las propiedades estructurales de la matriz que los aloja definidas por los tres parámetros de intensidad  $JO$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ . El parámetro  $\Omega_2$  brinda información sobre el grado de pérdida centrosimétrica de los sitios<sup>4</sup> así como el grado de covalencia de los enlaces con el campo ligando. El parámetro  $\Omega_6$  informa sobre el grado de acomplamiento ión-red por lo que estima el potencial de la matriz para producción de fonones. Desgraciadamente la información que proporciona el parámetro  $\Omega_4$  no se encuentra bien definida. La mayoría de los autores la correlacionan con parámetro  $\Omega_6$  para estimar grado de rigidez del material anfitrión y de esta manera inferir si se trata de un sólido amorfo o cristalino.

La metodología Judd-Ofelt para determinar los principales parámetros espectroscópicos de los iones de  $TR^{3+}$  con las expresiones derivadas de la solución de la Teoría JO, se encuentra desarrollada en el capítulo 3.

## 2.2. Hamiltoniano del ión libre

El alcance del presente trabajo no considera el desarrollo completo y detallado de los cálculos requeridos para determinar los niveles de energía de los iones de  $TR^{3+}$  por lo que los siguientes apartados son desarrollados desde una perspectiva exclusivamente cualitativa para una mejor comprensión del Hamiltoniano de los iones de  $TR^{3+}$ .

Para determinar los niveles de energía de sistemas multielectrónicos como el de los iones de  $TR^{3+}$ , se requiere un Hamiltoniano que considere dos interacciones fundamentales: (1) la interacción de los electrones  $4f$  con la densidad de carga restante al interior del mismo ión, y (2) la interacción entre electrones  $4f$ .

---

<sup>4</sup> El sitio de  $TR^{3+}$ , también llamado complejo de  $TR^{3+}$ , es la molécula que contiene al ión de  $TR^{3+}$ . Es decir, el ión más los iones ligandos.

Asumiendo que la interacción de los electrones  $4f$  con el entorno químico es de campo débil debido al efecto de apantallamiento, y considerando las interacciones (1) y (2), el Hamiltoniano del ión libre que describe al sistema de electrones  $4f$  de manera aislada, es la suma de varias contribuciones:

$$H_f = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (s_i \cdot l_i) \quad \dots(2.2.1),$$

donde el primer término es la energía cinética de los electrones del sistema, el segundo término corresponde a la interacción coulombiana de los electrones del sistema con el núcleo, el tercer término es la energía potencial de repulsión entre pares de electrones  $4f$  que por simplicidad denominaremos  $H_{ee}$ , y el último término es la interacción espín-órbita ( $SO$  por sus siglas en inglés: Spin-Orbit) el cual etiquetaremos como  $H_{SO}$ . El  $H_{SO}$  adquiere importancia en sistemas multielectrónicos debido a la intensificación de los efectos magnéticos. Como consecuencia, el  $H_{SO}$  en la aproximación de campo débil, acopla los momentos angulares totales orbital ( $L$ ) y de espín ( $S$ ) de los electrones  $4f$  en el momento angular total  $J = L + S$ , ver Figura 2.2.1. Más adelante en este mismo apartado, se explicará con mayor profundidad esta forma de acoplamiento orbital.

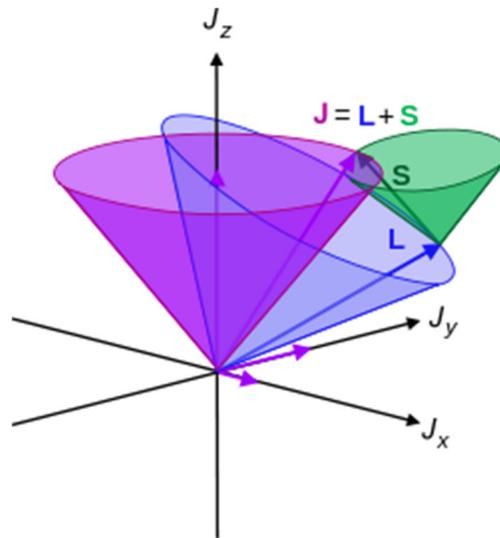


Fig. 2.2.1 Acoplamiento  $SO$ ,  $J = L + S$ , con momentos angulares de espín y orbital esquematizados como vectores.

Los dos primeros términos del  $H_f$  (2.2.1) pueden ser trabajados como uno sólo usando la aproximación de campo central ( $CC$ ) para establecer un campo eléctrico de simetría esférica. En esta aproximación se analiza el estado de energía de un electrón de la capa de valencia como si éste fuera el único que experimentara la acción electrostática de los protones y del resto de electrones del átomo. Se asume que el núcleo y todos los demás electrones forman una “nube de cargas eléctricas” que tiene, en promedio, simetría esférica. Luego entonces, el electrón considerado se mueve en un campo eléctrico generado por la contribución Coulombiana nuclear y la del resto de electrones de manera acoplada. De esta manera, la carga del núcleo debida a los protones que contribuye al campo eléctrico central ya no es  $Ze$ , sino una carga nuclear efectiva  $Z_{efe}$  menor a la carga nuclear real  $Ze$ . La carga nuclear es denominada "efectiva" debido al efecto pantalla producido por los electrones de capas llenas más cercanas al núcleo, evitando que los electrones en capas superiores experimenten la carga nuclear completa  $Ze$ .

Un Hamiltoniano en el que el campo eléctrico tenga simetría esférica permite operar de manera independiente la contribución radial y la angular ya que los electrones pueden moverse de manera independiente con autofunciones. Por tanto, la parte angular de las autofunciones del  $H_f$  (2.2.1),  $\Psi(n, l) = R(r)Y(\theta, \varphi)$  descritas por los ángulos  $\theta$  y  $\varphi$ , son las mismas que para el átomo de hidrógeno y se conocen con el nombre de armónicos esféricos,  $Y(\theta, \varphi)$ . Sólo cuando los iones de  $TR^{3+}$  se encuentran inmersos en una matriz, la parte radial  $R(r)$  es relevante. Por tanto, las fuerzas de interacción de los electrones  $4f$  asociadas con dipolo eléctrico ( $\hat{P} = q\hat{r}$ ) son fuertemente dependientes del entorno químico ya que son proporcionales a la distancia de interacción entre éstos y los electrones de los ligandos a través del operador  $\hat{r}$ . Los Hamiltonianos de  $CC$  son usados en átomos hidrogenoides y también en sistemas multielectrónicos de átomos más pesados. El Hamiltoniano de  $CC$  para el sistema de electrones  $4f$  se denominará como  $H_0$ :

$$H_{Campo\ Central} = H_0 = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad \dots(2.2.2)$$

El efecto del tercer término del  $H_f$  (2.2.1),  $H_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ , del  $H_{CC}$  es producir un ligero corrimiento de la energía del estado basal del ión de  $TR^{3+}$  al mismo tiempo que logra desdoblar la configuración fundamental “ $L$ ” en los términos “ $^{2S+1}L$ ” debido a las repulsiones interelectrónicas en la capa  $4f$ , donde el superíndice “ $2S+1$ ” es conocido como “la multiplicidad” del ión de  $TR^{3+}$ , sin embargo, la degeneración en  $J$  y en  $M_J$  subsisten. El último término, el  $H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i)$ , convierte al  $H_f$  (2.2.1) en un Hamiltoniano acoplado impidiendo la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Esta es una fenomenología natural que presentan los sistemas multielectrónicos como el de los iones de  $TR^{3+}$ . En ellos, las interacciones de repulsión ( $H_{ee}$ ) y el acoplamiento de sus momentos angulares de espín y orbital ( $H_{SO}$ ), cobran importancia a medida que el número de electrones se incrementa ( $Z > 30$ ) [9]. El  $H_{SO}$  logra desdoblar a los estados  $4f$  en términos<sup>5</sup> Russell-Saunders ( $RS$ ),  $^{2S+1}L_J$ , por lo que remueve la degeneración en  $J$  pero no en las proyecciones  $M_J$  que definen los autoestados de los iones de  $TR^{3+}$ .

De acuerdo a las consideraciones expuestas, el  $H_f$  (2.2.1) puede ser re-escrito como una suma de Hamiltonianos independientes:

$$\begin{array}{rcccl}
 H_f & = & H_0 & + & H_{ee} & + & H_{SO} \\
 & & \text{campo central} & & \text{interacción e-e} & & \text{espín-órbita} \\
 & & |n^i l^i m_l^i m_s^i\rangle & & |L S M_L M_S\rangle & & |L S J M_J\rangle \\
 & & n^i l^i & & ^{2S+1}L & & ^{2S+1}L_J \\
 & & \text{configuraciones} & & \text{terminos} & & \text{niveles} \\
 & & & & & & \dots(2.2.3)
 \end{array}$$

En la expresión (2.2.3) se ha indicado el nombre de la interacción que representa cada una de las contribuciones correspondientes al  $H_f$ : interacción de campo central ( $H_0$ ), interacción electrón-electrón ( $H_{ee}$ ) e interacción SO ( $H_{SO}$ ). También, se han indicado los correspondientes autoestados caracterizados por los números cuánticos válidos en cada contribución acompañados de sus denominaciones originales: configuraciones, términos y niveles  $RS$ . Actualmente y sin

---

<sup>5</sup> Los términos Russell-Saunders ( $RS$ ) también se usan en el Hamiltoniano que describe a los complejos de metales de transición.

pérdida de generalidad, los niveles electrónicos desdoblados entre los que ocurren las transiciones intraconfiguracionales  $4f-4f$ , son llamados indistintamente términos  $RS$ , multipletes o niveles  $4f$ . Los diversos efectos causados por los términos considerados en (2.2.3) se muestran en la Figura 2.2.2.

Para poder tratar de manera independiente a los hamiltonianos de  $H_f$  (2.2.3) se deben de resolver simultáneamente los Hamiltonianos debidos a la interacción coulombiana neta ( $H_0$  y  $H_{ee}$ ) y al acoplamiento  $SO$ ,  $H_{SO}$ . Es decir, se debe considerar como un sólo Hamiltoniano la suma de ambas interacciones, ( $H_0$  y  $H_{ee}$ ) +  $H_{SO}$ , hamiltoniano que denotaremos como  $H_{int}$ . Tal situación debe conducir a una de las siguientes las siguientes aproximaciones: (1) la Aproximación  $RS$ ,  $J = L + S$  ( $H_{SO} \gg H_{int}$ )<sup>6</sup> [9] o la Aproximación  $jj$ ,  $J = j + j$  ( $H_{SO} \ll H_{int}$ )<sup>7</sup>.

No obstante, existe la posibilidad de que el término  $H_{int}$  sea del mismo orden de magnitud que el término  $H_{SO}$  ( $H_{SO} \cong H_{int}$ ). En este último caso se define la Aproximación  $RS$  de Acoplamiento Intermedio  $J = |L + S| = L + S, L + S - 1, \dots, L - S = L \pm S$ . De esta manera los estados  $RS$  en el Acoplamiento Intermedio son denominados como  $|J\rangle = |\sum_{L,S} \langle 4f^N JM | a_{L,S} = |\sum_{L,S} \langle (nl), LSJM | a_{L,S}$ . En la Tabla 2.2.1 se desglosan las aproximaciones  $H_{SO}$  en sistemas multielectrónicos.

---

<sup>6</sup> Aproximación Russell – Saunders,  $J = L + S$ : En sistemas multielectrónicos donde la interacción  $SO$  es fuerte ( $H_{SO} \gg H_{ee}$ ), los momentos angulares orbitales de los electrones individuales ( $l_i$ ) se suman para formar un momento angular orbital resultante  $L$ . Del mismo modo, los momentos angulares de espín individuales ( $s_i$ ) se acoplan para producir un momento angular de espín resultante  $S$ . Finalmente,  $L$  y  $S$  se acoplan para formar el momento angular total  $J = L + S$ . La aproximación Russell – Saunders es efectiva únicamente para átomos ligeros, más específicamente para átomos con  $Z < 30$  [3].

<sup>7</sup> Aproximación  $jj$ : En sistemas multielectrónicos en donde la interacción  $SO$  es débil ( $H_{ee} \gg H_{SO}$ ), predomina la interacción  $jj$  de los electrones individuales. En esta aproximación se acoplan los valores de  $l$  y  $s$  de cada electrón individual para dar el valor correspondiente de  $j_i$ . Luego, todos los valores  $j_i$  se acoplan para dar el valor de  $J$ . Este método se usa cuando  $Z > 30$  [3].

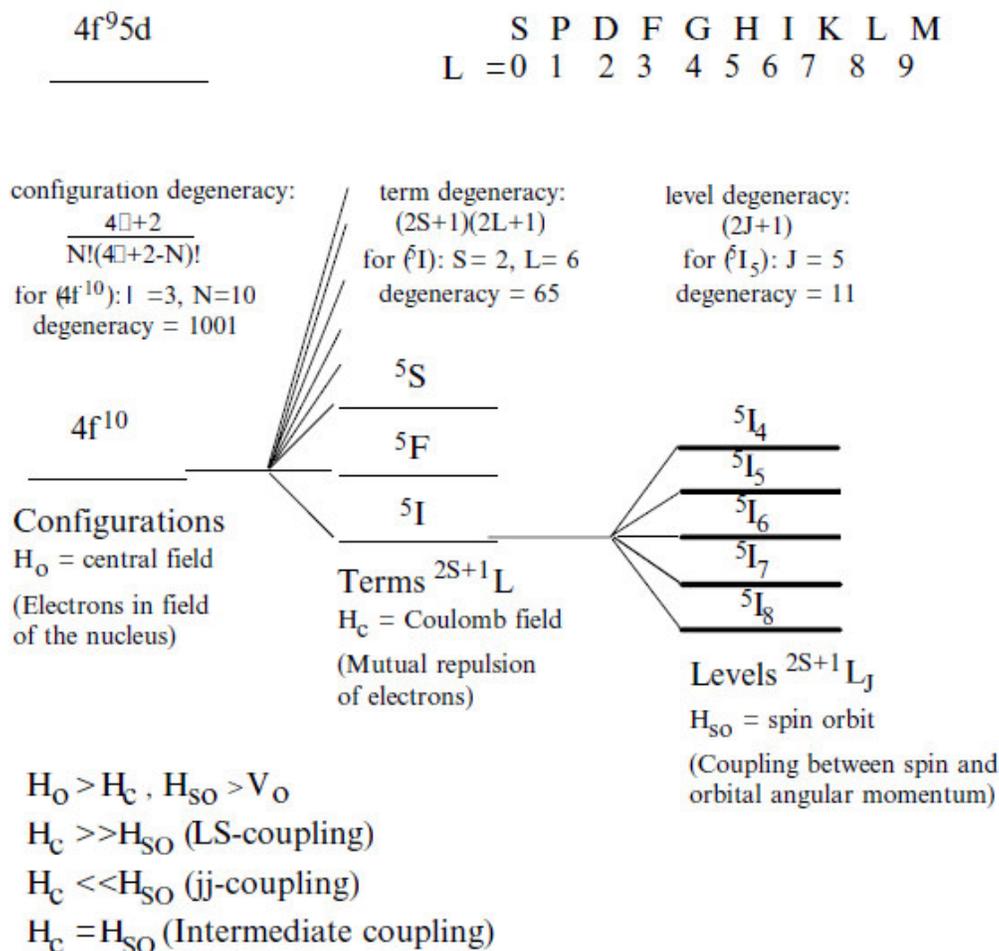


Fig. 2.2.2 Interacciones y efectos de los términos del Hamiltoniano del ión libre para los iones de  $TR^{3+}$  [10]. El Hamiltoniano  $H_C$  de la figura corresponde al  $H_{ee}$  del presente trabajo.

Tabla 2.2.1 Regímenes de interacción  $SO$  en átomos multielectrónicos con  $H_{int}$  un hamiltoniano de interacción fundamental [3].

| Aproximación           | Base   | Acoplamiento                        |
|------------------------|--|-------------------------------------|
| $H_{int} < H_{SO}$     | $ LSJM_J\rangle^{RS} = \sum_m b_m  LSM_L M_S\rangle_m^C$<br>Estados $RS$ ( $^{2S+1}L_J$ )          | Russell-Saunders<br>$H_{RS}$        |
| $H_{int} > H_{SO}$     | $ LSJM_J\rangle$<br>Estados $jj$   | Acoplamiento<br>$jj$                |
| $H_{int} \cong H_{SO}$ | $ LSJM_J\rangle^{AI} = \sum_m a_m  LSJM_J\rangle_m^{RS}$<br>Combinación lineal de los estados $RS$ | Acoplamiento Intermedio<br>$H_{AI}$ |

En la aproximación de  $CC$ , el  $H_{SO}$  es un término que domina para el desdoblamiento del estado fundamental  $4f$ , sobre los hamiltonianos  $H_{int}$  (2.2.3). De acuerdo a la Figura 2.2.2, el efecto del hamiltoniano  $H_{ee}$  es producir un ligero corrimiento de la energía de los estados de  $CC$  y causar un primer desdoblamiento de niveles. Sin embargo, la cantidad de este corrimiento de energía y el desdoblamiento de niveles son mucho más pequeños que el desdoblamiento que causa la interacción  $SO$ , así pues, los espectros de los iones de  $TR^{3+}$  son bastante similares a aquéllos esperados para el ión libre. Más aún, esto implica que los niveles de energía de los electrones  $4f$  se mantengan prácticamente constantes independientemente de la matriz que los aloje. Este es el motivo por el que en los sistemas de los electrones  $4f$  son tratados en la aproximación de Acoplamiento Intermedio ( $^{2S+1}L_J$ ) ya que los autoestados del Hamiltoniano  $H_{int}$  (2.2.3) son ligeramente perturbados cuando estos iones son incorporados en medios sólidos o líquidos [9]. Por consiguiente, los autoestados resultantes deben ser forzosamente una combinación lineal de estados acoplados  $J = L + S$ , como se muestra en la Tabla 2.2.1, para preservar la simetría esférica que define al hamiltoniano de  $CC$ . De esta manera los términos de (2.2.3) puedan ser tratados de manera independiente. No obstante, los números cuánticos  $S$  y  $L$  no pueden precisar un estado de energía  $4f$  de manera única ya que el operador  $S$  conmuta con  $S^2$  y  $L^2$  pero no conmuta con  $J^2$ . De manera más simple, a partir de diferentes combinaciones de  $S$  y  $L$ , se puede obtener el mismo acoplamiento  $J$ . Por tanto,  $S$  y  $L$  no son “buenos” números cuánticos. Por otra parte, como la simetría esférica se conserva para un Hamiltoniano de  $CC$  [10], entonces los autoestados de  $H_f$  (2.2.3) son todos de paridad par. Por tanto, la matriz del operador dipolar eléctrico,  $\hat{P} = q\hat{r}$ , desaparecerá entre los estados  $4f(|f^N; S, L, J\rangle)$  en ausencia de estados de paridad opuesta.

### 2.3. Hamiltoniano del ión en entorno químico

Hasta ahora el  $H_f$  (2.2.3) sólo consideró las interacciones al interior del ión de  $RT^{3+}$  sin tomar en cuenta las interacciones con sus alrededores. Sabiendo que el  $H_f$  (2.2.3) presenta una perfecta simetría esférica siendo descrito por los armónicos esféricos, como ya se ha mencionado en el apartado 2.2. Sin embargo, ningún átomo puede ser concebido como aislado por lo que cuando los  $RT^{3+}$  se incorporan en medios sólidos o líquidos, las interacciones con el entorno químico (conjunto de ligandos) deben forzosamente ser adicionadas al  $H_f$  (2.2.3) para ser consistente con un comportamiento real.

### 2.3.1. Potencial de campo ligando estático

Cuando el ión de  $TR^{3+}$  es colocado en un entorno sólido o en soluciones, automáticamente los campos eléctricos del ión de  $TR^{3+}$  y de los ligandos interactúan provocando que el campo eléctrico generado por el ión de  $TR^{3+}$  se vea ahora perturbado por el campo eléctrico inhomogéneo producido por las nubes electrónicas de los iones ligandos.

Entonces el Hamiltoniano adecuado para determinar las energías de los iones de  $TR^{3+}$  que se encuentran inmersos en un medio sólido o en solución, debe escribirse como:

$$H = H_f + V_{CC} \dots (2.3.1.1),$$

donde el potencial debido al campo eléctrico del entorno químico es denominado originalmente como Potencial de Campo Cristalino,  $V_{CC}$ . Sin embargo, puede nombrarse, sin pérdida de generalidad, como campo ligando,  $V_{CL}$ , ya que no sólo define la interacción de los iones de  $TR^{3+}$  con los ligandos en matrices ordenadas, sino también en medios amorfos y en solución:

$$H = H_f + V_{CL} \dots (2.3.1.2)$$

La Teoría del Campo Ligando estático se apoya en las siguientes suposiciones:

- Todos los iones que forman parte del sitio están fijos en sus posiciones promedio, por lo que no es necesario considerar el efecto de las vibraciones de la red sobre los niveles de energía del ión de  $TR^{3+}$ . Es decir, se asumirá que el  $V_{CL}$  es estático.
- Tanto el ión de  $TR^{3+}$  como los átomos vecinos son considerados como cargas puntuales.
- Los electrones  $4f$  de un ión de  $TR^{3+}$  no interactúan con los electrones  $4f$  de otro ión de  $RT^{3+}$  dentro del mismo medio.

Físicamente, considerar al  $V_{CL}$  estático (campo electrostático no uniforme) como una perturbación ocasiona que la simetría esférica del ión de  $TR^{3+}$  en la aproximación del ión libre,  $H_f$  (2.2.3) [10], sufra ligeras deformaciones, lo que significa que su densidad electrónica tienda a redistribuirse para encontrar un estado más estable o de menor energía. Al perder el ión de  $TR^{3+}$  su simetría esférica, sus estados de energía denotados hasta  $J$ , se desdoblan en sus componentes  $M_J$ . Es decir, los estados de energía de los electrones  $4f$  dejan de ser degenerados en  $J$ . Esta pérdida de simetría esférica del  $H_f$  (2.2.3) tiene dos orígenes: (1) la simetría intrínseca de la estructura del sitio en función de tamaños que lo aleja ligeramente de la perfecta simetría del centro de inversión; (2) las vibraciones asimétricas asumidas cuasiestáticamente que experimentan los iones que forman al sitio. Ambas situaciones inducen una distorsión de las nubes electrónicas del grupo de ligandos y del ión de  $TR^{3+}$ . Es decir, el tamaño de los iones y vibraciones asimétricas asociadas, conducen a la aparición de un Campo Ligando No Central debido a la pérdida del centrosimétrica del sitio. Los parámetros brindados por la teoría  $JO$  son determinados usando las expresiones derivadas del Hamiltoniano de Campo Ligando No Central,  $H$  (2.3.1.2), considerando el  $V_{CL}$  estático en las condiciones descritas para Campo Ligando Estático. El parámetro  $JO$  que da cuenta del grado de pérdida centrosimétrica es el parámetro  $\Omega_2$  debido que es el más sensible al entorno químico.

La estrategia específica, basada en el hecho de que los electrones  $4f$  se encuentran “apantallados” por otras capas llenas más externas, es asumir que la perfecta simetría esférica es ligeramente deformada por acción del  $V_{CL}$ . Como puede inferirse, la acción del  $V_{CL}$  sobre los electrones  $4f$  es débil debido al efecto pantalla que las capas  $6s^2 5p^6$  despliegan, por lo que debe de introducirse como una perturbación al  $H_f$  (2.2.3) y descrito en función de los armónicos esféricos  $|J\rangle = |\sum_{L,S} \langle 4f^N LSJM | a_{L,S} \rangle$  con  $\langle 4f^N | = \langle \Psi | = R(r)Y(\theta, \varphi)$  dentro de la Aproximación  $RS$  de Acoplamiento Intermedio. Para conseguir la participación de estados de paridad opuesta, el  $V_{CL}$  debe de proporcionar estados de paridad impar dentro de los estados de paridad par del  $H_f$  (2.2.3). Tal situación es factible al expandir el  $V_{CL}$  en series de potencia considerando el punto de equilibrio,  $r_k, \theta_k, \phi_k$ . La incorporación del  $V_{CL}$  bajo estas consideraciones, convierte al  $H_f$  (2.2.3) en un Hamiltoniano de Campo No Central (2.3.1.2) que logra desdoblar a  $J$  en sus diferentes proyecciones  $M_J$ . En resumen, la pérdida centrosimétrica del sitio rompe la degeneración en  $M_J$

habilitando la mezcla de estados de diferente paridad para la justificación teórica de las transiciones intraconfguracionales  $4f-4f$ , ver Figura 2.3.1.1.

La expresión específica de Hamiltoniano perturbado por el  $V_{CL}$  estático (2.3.1.2) es entonces:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(s_i \cdot l_i) + \sum_{k=1}^N eV(r_k, \theta_k, \phi_k) \quad ..(2.3.1.3),$$

donde el término entre paréntesis es el Hamiltoniano de  $CC H_0$ . Los primeros tres términos de (2.3.1.3) contribuyen al  $H_f$  (2.2.3), mientras que el término  $V_{CL}$  toma en cuenta el efecto de los ligandos sobre los niveles de energía del ión:

$$V_{CL} = \sum_{k=1}^N eV(r_k, \theta_k, \phi_k) \quad \dots(2.3.1.4),$$

Las Figuras 2.3.1.1 y 2.3.1.2 muestran el efecto del  $V_{CL}$  estático sobre los niveles de energía de los electrones  $4f$  considerados en el  $H_f$  (2.2.3). Como puede observarse en estas figuras, el  $V_{CL}$  logra desdoblar los niveles de energía de los electrones  $4f$  en sus proyecciones  $M_j$  fijando a  $J$  con ello.

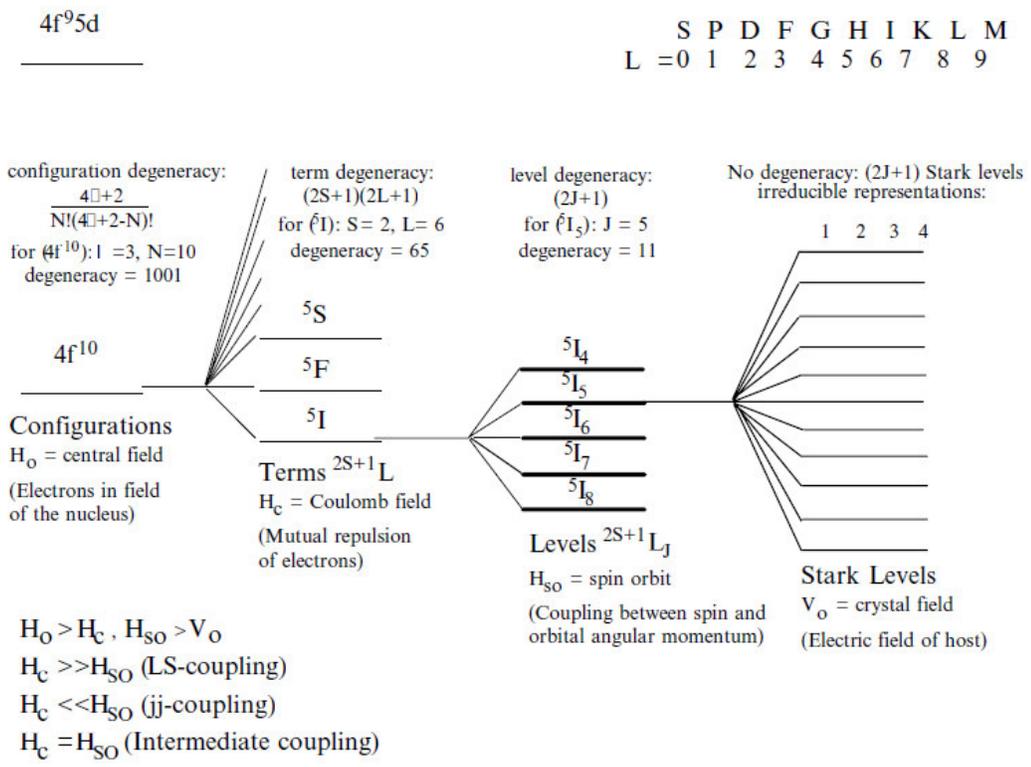


Fig. 2.3.1.1 Interacciones del Hamiltoniano del ión libre y desdoblamientos correspondientes para el estado perturbado  $4f^9 5d$  ( $Dy^{3+}$ ) [10].

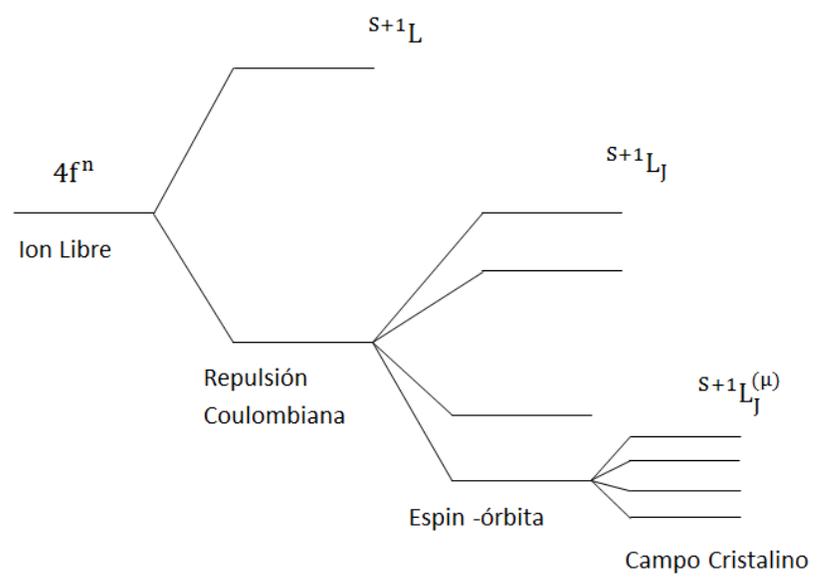


Fig. 2.3.1.2 Efectos de las interacciones del Hamiltoniano perturbado (2.3.1.3) sobre los niveles de energía de los  $TR^{3+}$ .

Finalmente, la Figura 2.3.1.3 muestra una esquematización de los niveles de energía de los iones de  $TR^{3+}$  obtenidos con el Hamiltoniano (2.3.1.3).

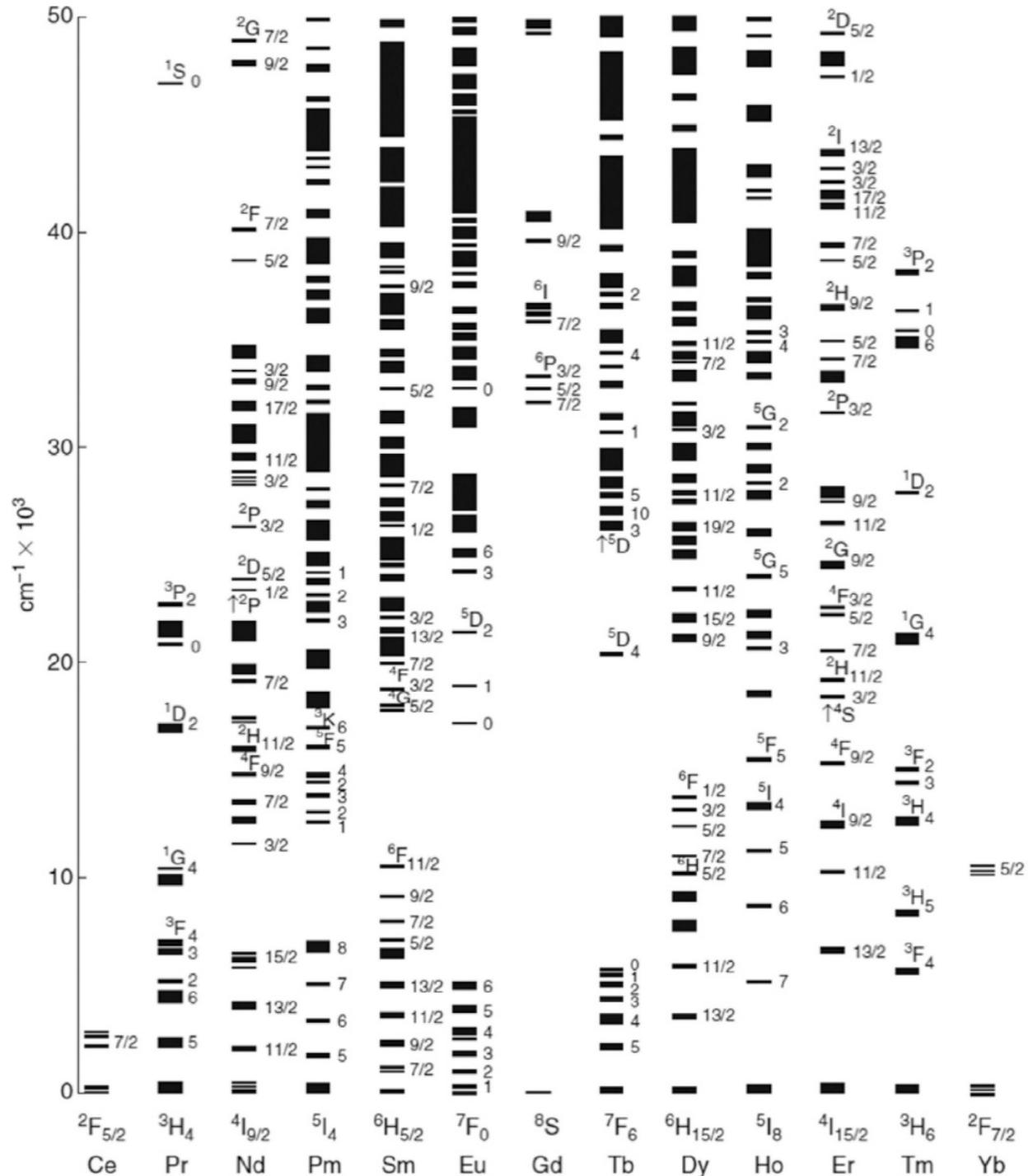


Fig. 2.3.1.3 Diagrama de Dieke mostrando los niveles fundamentales y excitados de los RT3+ en medios sólidos y soluciones.

### 2.3.2. Potencial de campo ligando dinámico

Considerando explícitamente la infinidad de posibles vibraciones no-simétricas de los sitios, la resolución del Hamiltoniano (2.3.1.2) se vuelve más compleja, pero a cambio se intensificarían la mezcla de estados de paridad opuesta tornando más permisibles las transiciones  $4f - 4f$ . Recordemos que la energía vibracional en los sólidos es cuantificada por la cantidad de fonones<sup>8</sup> generados. Si consideramos que los sitios presentan vibraciones, entonces se establece un acoplamiento vibracional entre los iones de  $TR^{3+}$  y el grupo de ligandos que conforman la red, fenómeno conocido como *acoplamiento ión-red* o *acoplamiento electrón-fonón*. En este sentido, las matrices amorfas muy actualmente estudiadas como los vidrios, polímeros y cerámicas aportan una más alta densidad de estados fonónicos al sistema  $4f$  propiciados por el grado de acoplamiento ión-red. Este incremento en la intensidad de la transición  $4f - 4f$  conjuntamente con la participación de múltiples sitios no equivalentes, aumenta la eficiencia de absorción y la amplitud de los anchos de banda de emisión por la presencia de niveles fonónicos adyacentes a los niveles electrónicos situación que finalmente logra incrementar la sección eficaz de emisión estimulada (3.5.1) de las líneas láser de los iones de  $TR^{3+}$ , fenómeno en el que se fundamenta la producción de amplificadores paramétricos para espectroscopía de altas energías.

El potencial que incorpora las vibraciones del Campo Ligando se denomina Campo Ligando Dinámico cuya expresión es la siguiente [11]:

$$V_{vib} = \sum_{t,p} \sum_j \frac{\partial A_{tp}}{\partial Q_j} Q_j \hat{D}_p^{(t)} \dots (2.3.2.1),$$

donde las coordenadas de las vibraciones de los ligandos son denotadas por  $Q_j$ ,  $\hat{D}$  es el operador tensorial de rango  $t$  que representa las contribuciones en las orientaciones vibracionales de los ligandos y  $A_{tp}$  son los parámetros del campo ligando [11]. El parámetro  $JO$  que da cuenta de este acoplamiento vibracional ión-red también llamado acoplamiento electrón-fonón, es el  $\Omega_6$  calculado desde el Hamiltoniano de Campo Ligando estático (2.3.1.2).

---

<sup>8</sup> El fonón es el cuanto de energía vibracional en sólidos.

En el caso de los  $TR^{3+}$ , el Potencial de Campo Ligando Vibracional,  $V_{Vib}$ , es introducido en lugar del Campo Ligando Estático también como perturbación al sistema asumiendo desplazamientos restringidos, por lo que las funciones de onda perturbadas de este nuevo Hamiltoniano son diferentes a las descritas en el Hamiltoniano (2.3.1.2):

$$H = H_f + V_{Vib} \dots(2.3.2.2)$$

Con el  $V_{Vib}$  se puede aumentar la probabilidad de un número mayor de decaimientos no radiativos y el relajamiento multifonónico o en cascada entre los niveles RS, fenómeno que genera un importante corrimiento Stokes por emisión de fonones, pero también brinda la posibilidad de generar procesos Anti-Stokes por absorción de fonones como el proceso de conversión de radiación IR en radiación visible (up-conversion).

Cabe mencionar que si el  $V_{Vib}$  es más intenso que el  $V_{CL}$  entonces su interacción con el ión de  $TR^{3+}$  es considerada como de campo fuerte, por tanto, no puede introducirse como perturbación al  $H$  (2.3.1.2), generándose otros autoestados.

## Capítulo 3

### Metodología Judd-Ofelt

#### 3.1. Antecedentes

Van Vleck proporcionó la primera explicación efectiva a las de las intensas y muy afiladas bandas que se observaron en los primeros espectros de absorción de los iones de  $TR^{3+}$  [7]. Sin embargo, los cálculos realizados por Van Vleck aún eran semicuantitativos ya que no se disponía hasta ese momento (octubre de 1936), de la claridad sobre específicos fenómenos cuánticos y de las bases de operatividad del producto tensorial de observables para resolver satisfactoriamente el problema de los primeros espectros de absorción de los iones de  $TR^{3+}$ . Años más tarde, en la década de 1940, los trabajos de Giulio Racah [12-15] proporcionaron el ingrediente clave en la solución del problema matemático, pero no fue sino hasta 1962 que surgió en la literatura una formulación fenomenológica, desarrollada de manera independiente por los investigadores Brian R. Judd y George S. Ofelt, que solucionó el enigma de las intensidades de los espectros de los iones de  $TR^{3+}$  conocida como la Teoría Judd-Ofelt (JO) [16-17].

La Teoría JO explica, justifica y permite cuantificar las propiedades radiativas de los iones de  $TR^{3+}$  derivadas de las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  impulsadas fundamentalmente por dipolo eléctrico. La Teoría JO se basa en el Hamiltoniano del ión libre más la interacción de campo débil entre el ión de  $TR^{3+}$  y su entorno químico o campo ligando ( $TR^{3+}-O$ ), dentro de la aproximación de acoplamiento intermedio Russell-Saunders (acoplamiento L-S) [9] como se expresa en la ecuación (2.3.1.2):

$$H = H_f + V_{CL} \dots (2.3.1.2)$$

Por consiguiente, el grupo de ligandos es el responsable fundamental de la ocurrencia de tres efectos cuánticos sobre los iones de  $TR^{3+}$  (catión central del sitio) que habilitan las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$ : el desdoblamiento de niveles (estructura hiperfina), la mezcla de estados de diferente paridad y la alta intensidad de las líneas de absorción. El primer efecto es generado tan sólo por la presencia de un grupo de ligandos, en tanto que el segundo efecto es

originado por la alteración de la densidad de electrones  $4f$  debido a la contracción o expansión de las capas más externas del catión central provocada por las nubes de electrones de los ligandos (acoplamiento ión-red) y, finalmente, el tercer efecto está asociado a una severa pérdida de simetría del centro de inversión de los sitios por el tamaño y disposición espacial de los ligandos respecto al catión central. Como puede inferirse, las propiedades espectroscópicas de los iones de  $TR^{3+}$  dependen inherentemente de las propiedades estructurales del medio que los aloja.

La Teoría  $JO$  permite calcular las energías de las transiciones  $4f - 4f$  y las principales propiedades radiativas del ión de  $TR^{3+}$  mediante la determinación de los tres parámetros de intensidad  $JO$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , que estiman las propiedades estructurales básicas de la matriz anfitriona. A continuación se referirá, de manera cualitativa, la construcción de la Teoría  $JO$  junto con las expresiones para la determinación de los parámetros espectroscópicos de interés dependientes de la estructura de la matriz anfitriona.

### **3.2. Modelo de intensidades $4f - 4f$**

Las transiciones electrónicas entre los niveles  $4f$ , no implican un cambio en la paridad, por lo que son prohibidas por dipolo eléctrico debido a la regla de Laporte [A.1]. Estas transiciones se vuelven débilmente permitidas si los estados pares  $4f$  del  $H_f$  (2.2.1) se mezclan con los estados de paridad impar del campo ligando  $V_{CL}$  (2.3.1.4). Esto ocurre si el ión óptico reside en sitios de la red carentes de centrosimetría.

La teoría  $JO$  considera las siguientes hipótesis:

- Los iones que forman al sitio son considerados como cargas eléctricas puntuales y estáticas.
- Los términos impares del potencial de campo ligando proporcionan los estados de paridad opuesta a la de los electrones  $4f$  para habilitar las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  por dipolo eléctrico.
- Todos los niveles del estado base son asumidos como igualmente poblados.

- El Hamiltoniano para los iones de  $TR^{3+}$  contiene un Hamiltoniano del ión libre y el potencial del campo ligando introducido como potencial de perturbación desarrollado en una serie de estados de paridad alternante que modifican los estados puros  $4f$ .
- La Teoría  $JO$  sólo considera procesos radiativos.

### 3.3. Parámetros espectroscópicos de absorción

En este apartado se listan las expresiones  $JO$  para determinar los principales parámetros espectroscópicos de absorción de los iones de  $TR^{3+}$ .

La fuerza del oscilador dipolar eléctrico,  $f_{de}$  ( $\text{cm}^2$ ), inherentemente dependiente del entorno químico porque contiene las integrales radiales de interacción, cuantifica el impulso de la contribución por dipolo eléctrico de la radiación de bombeo para la realización de las transiciones de absorción del ión óptico. Su expresión ha sido adaptada a los resultados de laboratorio como:

$$f_{de}(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \chi_{de} \frac{S_{de}}{e^2} \dots(3.3.1),$$

con  $J$  estado basal y  $J'$  estado excitado,  $e$  es la carga del electrón en unidades de Deby ( $4.083 \times 10^{10}$  esu),  $m$  es la masa del electrón ( $1.674 \times 10^{-28}$  kg),  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío ( $3.00 \times 10^{10}$  cm/s),  $\lambda$  es la longitud de onda pico o la baricentro,  $h$  es la constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-27}$  ergs·s),  $2J + 1$  es la multiplicidad del estado basal (proyecciones  $M_J$ ), y  $\chi_{de}$  es la corrección al campo ligando por dipolo eléctrico.

Otro parámetro espectroscópico de interés es la intensidad que alcanza la banda de absorción para una transición dipolar eléctrica  $S_{de}$  ( $\text{cm}^2$ ) [18] expresada como:

$$S_{de}(J \rightarrow J') = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle J || U^{(t)} || J' \rangle|^2 \dots(3.3.2),$$

expresión en términos de los parámetros Judd-Ofelt y de los elementos de matriz doblemente reducidos  $|\langle J || U^{(t)} || J' \rangle|^2$  con  $U^{(t)}$  operador unitario de rango  $t$ . En tanto que la expresión para la intensidad experimental  $S_{exp}$  ( $\text{cm}^2$ ) [18] es:

$$S_{exp}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)\chi_{de}}{8\pi^3 N \lambda e^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \dots(3.3.3),$$

siendo  $\int \alpha(\lambda) d\lambda$  la absorción integrada en términos del Coeficiente de Absorción Óptica (CAO)  $\alpha(\lambda)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), ver apartado 5.3.1 y  $N$  es la concentración de iones de  $TR^{3+}$  por  $\text{cm}^3$  la cual puede ser determinada de la densidad y pesos moleculares de la muestra. Los parámetros de intensidad  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4$  y  $6$ ) son obtenidos por medio de un ajuste por mínimos cuadrados entre las intensidades calculadas  $S_{de}$  (3.3.2) y las experimentales  $S_{exp}$  (3.3.3) como se describe en el A.2.

Los factores de corrección de campo cristalino para transiciones de absorción y emisión por dipolo eléctrico,  $\chi_{de}$ , y magnético,  $\chi_{dm}$ , se encuentran en función del índice de refracción del medio  $n$  y son, respectivamente [19]:

$$\chi_{de} = \frac{(n^2+2)^2}{9n}, \quad \chi_{dm} = n \quad \text{para absorción...}(3.3.4)$$

$$\chi_{de} = \frac{(n^2+2)^2}{9n}, \quad \chi_{dm} = n^3 \quad \text{para emisión...}(3.3.5)$$

Los parámetros de intensidad  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4$  y  $6$ ) también pueden ser calculados ajustando la fuerza del oscilador calculada  $f_{de}$  (3.3.1) y la  $f_{exp}$  (3.3.6) siguiendo el mismo método reportado en A.2, sin embargo la  $f_{de}$  (3.3.1) es obtenida a partir cálculos alternativos porque la usada en el presente trabajo sólo puede ser determinada con los  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4$  y  $6$ ). Mientras que la expresión de la  $f_{exp}$  (3.3.6) es:

$$f_{exp}(J \rightarrow J') = \frac{2mc}{\alpha_f h N \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \dots(3.3.6),$$

donde se ha usado el factor de estructura fina  $\alpha_f = 1/137$ . La  $f_{exp}$  (3.3.6) contiene información sobre procesos no-radiativos y las posibles contribuciones por dipolo magnético.

Debido a que la  $f_{exp}$  (3.3.6) y la  $S_{exp}$  (3.3.3) deben de compararse con las  $f_{de}$  (3.3.1) y la  $S_{de}$  (3.3.2), se debe de sustraer la fuerza del oscilador dipolar magnético y la intensidad por dipolo magnético,  $f_{dm}$  y  $S_{dm}$ , respectivamente, siempre que las reglas de selección [20] lo permitan:

$$\Delta S = 0; \Delta L = 0; \Delta J = 0, \pm 1 \text{ con } J = 0 \leftrightarrow J' = 0 \text{ prohibida... (3.3.7)}$$

La expresión para el cálculo de la  $f_{dm}$  es [19]:

$$f_{dm}(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \left[ \chi_{dm} \frac{S_{dm}}{e^2} \right] \dots (3.3.8)$$

Mientras que la expresión para la intensidad de la banda por contribución dipolar magnética  $S_{dm}$  [19] es:

$$S_{dm}(J \rightarrow J') = \left[ \frac{eh}{4\pi mc} \right]^2 |\langle J || \hat{L} + 2\hat{S} || J' \rangle|^2 \dots (3.3.9),$$

donde  $\hat{L} + 2\hat{S}$  es el operador dipolar magnético y  $|\langle J || \hat{L} + 2\hat{S} || J' \rangle|^2$  son los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos por interacción con dipolo magnético susceptibles de ser calculados con las ecuaciones (10), (11), (12) y (13) de la referencia [20].

### 3.4. Parámetros espectroscópicos de fluorescencia

En este apartado se listan las expresiones  $JO$  para determinar los principales parámetros espectroscópicos de fluorescencia de los iones de  $TR^{3+}$  obtenidos con los parámetros de intensidad  $JO$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$ .

La expresión para las probabilidades de emisión espontánea desde un estado inicial  $J$  hacia un estado final  $J'$  por radiación dipolar eléctrica en unidades de  $s^{-1}$  [18] es:

$$A_{de}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2 n(n^2+2)^2}{3h(2J+1)\lambda^3 \cdot 9} S_{de} \dots (3.4.1)$$

Actualmente algunos autores denominan de manera más apropiada al coeficiente<sup>9</sup>  $A_{de}$  como probabilidad de transición radiativa, nombre que se adopta en el presente trabajo.

La expresión análoga para el cálculo de la probabilidad de transición radiativa por dipolo magnético  $A_{dm}$  en unidades de  $s^{-1}$  es [21]:

$$A_{dm}(J \rightarrow J') = \frac{2\pi e^2 n^2}{m_e c \lambda^2 \epsilon_0} f_{dm} \dots (3.4.2)$$

Por consiguiente, la probabilidad de transición radiativa total es la suma de ambas probabilidades para la transición  $J \rightarrow J'$  [23].

$$A(J \rightarrow J') = A_{de} + A_{dm} \dots (3.4.3)$$

Este es un parámetro de referencia para estimar si el decaimiento puede ser estimulado toda vez que se evalúa la posibilidad de ser radiativo.

El coeficiente de distribución de la fluorescencia ( $\beta$ : fluorescence branching ratio) es una medida fraccionara que estima la intensidad que desplegará la fluorescencia de transiciones desde un estado inicial  $J$  hacia todos los posibles estados inferiores  $J'$  por lo que  $\beta$  se define como el cociente entre la probabilidad de emisión radiativa para una transición  $J \rightarrow J'$  (3.4.3) y el total de probabilidades de todos los posibles decaimientos radiativos desde el mismo nivel  $J$ ,  $\sum_{J'} A(J \rightarrow J')$ , [18]:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \dots (3.4.4)$$

---

<sup>9</sup> Los coeficientes de Einstein que definen las probabilidades de absorción, emisión espontánea y emisión estimulada, pueden consultarse en la referencia [22].

### 3.5. Parámetros radiativos de la línea láser de los iones de $TR^{3+}$

La vida media radiativa  $\tau_r$  es el tiempo de permanencia de electrones en un nivel excitado  $J$ . La  $\tau_r$  se obtiene con el inverso del total de probabilidades de transiciones radiativas desde el nivel emisor  $J$ ,  $\sum_{J'} A(J \rightarrow J')$  en unidades de s [18]:

$$\tau_r(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \dots (3.5.1)$$

La eficiencia cuántica  $\eta$  de un nivel emisor  $J$  relaciona su vida media fluorescente,  $\tau_f$ , con su vida media radiativa,  $\tau_r$  (3.5.1) por medio de la siguiente expresión [19]:

$$\eta(J \rightarrow J') = \frac{\tau_f(J)}{\tau_r(J)} \dots (3.5.2)$$

Teniendo en cuenta que la  $\tau_f$  contiene información sobre procesos no-radiativos que afectan el rendimiento cuántico de la emisión láser y en general de la fluorescencia de los iones de  $TR^{3+}$  y que la  $\tau_r$  sólo considera procesos radiativos, la  $\tau_f$  siempre es más corta que la  $\tau_r$ .

Otro parámetro radiativo que se puede determinar conociendo la  $\tau_r$  (3.5.1), es la sección eficaz de emisión estimulada o probabilidad de emisión estimulada,  $\sigma_{em}(J \rightarrow J')$  en  $cm^2$ , mediante la relación de Füchtbauer-Landerburg [24]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{(\lambda)^5 \beta(J \rightarrow J') I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_r \int(\lambda) I(\lambda) d\lambda} \dots (3.5.3),$$

donde  $\int(\lambda) I(\lambda) d\lambda$  es la intensidad de emisión integrada en unidades de  $cm^{-1}$  e  $I(\lambda)$  es la intensidad de emisión  $J \rightarrow J'$ .

Para materiales basados en iones de  $TR^{3+}$  propuestos para aplicaciones en telecomunicación eficiente, láseres entonables, y preamplificadores ópticos para producción de luz coherente de pulsos ultracortos, la amplitud del ancho de banda es relevante. La extensión del

ancho de banda es consecuencia del grado de acoplamiento electrón-fonón y está relacionado con el parámetro de intensidad  $\Omega_6$ , ver apartado 6.6. Si el acoplamiento ión-red es muy fuerte, la fluorescencia del ión de  $TR^{3+}$  podría aniquilarse debido a vibraciones intensas capaces de generar exceso de fonones. El objetivo en la caracterización espectroscópica de este tipo de materiales láser basados en iones de  $TR^{3+}$ , es lograr un extenso ancho de banda con un mínimo de carga térmica. Como fue expuesto en el apartado 4.2, los materiales amorfos como los vidrios, cerámicas y polímeros son ideales para lograr anchos de banda más extensos a costa de una mayor producción de fonones. En este sentido, la combinación de Boro-Sodio-Telurio propuesta como matriz vítrea en el presente trabajo, exhibe atractivas propiedades estructurales para lograr anchos de banda de amplitud importante con baja producción de fonones.

El ancho de banda de la línea de emisión de interés puede medirse directamente en unidades de energía ( $\text{cm}^{-1}$ ) para mostrarla en unidades de longitud de onda (nm) siempre que sea simétrica, para poder compararla con otros materiales de adecuado rendimiento láser. En caso contrario, si la banda de emisión del ión de  $TR^{3+}$  es asimétrica, es necesario determinar su ancho de banda efectivo (Full Width at Half Maximum: FWHM) definido por [25]:

$$\Delta\lambda_{ef} = \frac{\int \sigma_{em}(\lambda) d\lambda}{\sigma_{em}^{pico}} \dots(3.5.4)$$

Otro parámetro radiativo importante es el ancho de banda de ganancia porque informa sobre el rango de frecuencias dentro del cual la amplificación óptica puede ocurrir y se define como [25]:

$$\sigma_{em}^{pico} \times \Delta\lambda_{ef} \dots(3.5.5)$$

En tanto que la ganancia óptica evalúa el valor umbral para que se presente la acción láser [25]:

$$\tau_r \times \sigma_{em}^{pico} \dots(3.5.6)$$

Este parámetro estima la eficiencia en el proceso de inversión de población para iniciar la amplificación óptica antes de consumarse una vida media ( $\tau_{exp}$ ) independientemente de la potencia de la fuente. Entre más grande sea el valor de la ganancia óptica, el número de inversiones de población y por consiguiente, de amplificaciones ópticas desencadenadas, aumenta dentro de una sola vida media del nivel emisor. Es decir, este parámetro predice la eficiencia de bombeo para lograr emisión láser independientemente de su potencia.



## Capítulo 4

### Sólidos Amorfos

#### 4.1. Antecedentes

Hace poco más de un siglo, la difracción de rayos X (XRD: X-ray diffraction) marcó un nuevo comienzo en el análisis de la estructura de la materia condensada. Por primera vez, se lograba obtener información sobre la disposición atómica de los materiales. Por lo que las mediciones de XRD no se limitaron sólo a cristales, sino que también la misma técnica se aplicó a vidrios. La ausencia de picos de difracción agudos con aparición espacial irregular llevó a la conclusión de que los vidrios son materiales no cristalinos, es decir, amorfos. Sin embargo, no existía una idea completa de la estructura del vidrio, hasta que William H. Zachariasen publicó sus postulados sobre "El arreglo atómico en vidrio" en 1932 [26]. Estas ideas fueron clave para explicar los experimentos con XRD y su hipótesis sobre la estructura del sólido se conoce comúnmente como la "Teoría de red aleatoria". Con el tiempo los sólidos amorfos resultaron ser excelentes matrices para amplificación óptica de banda ancha de los iones de  $TR^{3+}$  con amplia gama de aplicaciones en tecnología fotónica.

Como ya ha sido mencionado en los capítulos precedentes, los iones de  $TR^{3+}$  presentan propiedades espectroscópicas muy características evidenciadas por el perfil afilado y angosto ancho de las bandas de las transiciones  $4f - 4f$  cuya intensidad depende mayoritariamente del entorno químico. Por ejemplo, se ha mostrado que la eficiencia de absorción de energía radiante de estos iones puede mejorarse en entornos amorfos [27], mientras que la fluorescencia puede intensificarse con la inclusión de cierta clase de ligandos que pueden disminuir la producción de fonones. Es por ello que la ciencia de materiales continúa explorando diversas composiciones para la generación de nuevas matrices con gran estabilidad química y térmica cuyas propiedades estructurales permitan mejorar el rendimiento cuántico de los iones de  $TR^{3+}$ .

#### 4.2. Sistema vítreo

De todos los posibles óxidos sólo unos pocos pueden formar vidrio debido a la complejidad de los mecanismos químicos y físicos responsables de la formación vítrea. Tal es el caso del óxido

de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y del óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) los cuales son ejemplos de buenos formadores de vidrio. De entre la diversidad de investigaciones llevadas al cabo para esclarecer la formación estructural de los vidrios, destaca la realizada por V.M. Goldschmidt quien correlacionó la capacidad de formar vidrio con el valor de la razón del radio del catión entre el radio del anión  $R_A/R_O$  para los óxidos del tipo  $A_mO_n$  [26]. Goldschmidt determinó que la relación de radios para todos los óxidos preparados en forma vítrea se encuentra en el rango de 0.2-0.4 [26], teniendo en cuenta que los aniones se expanden en tanto que los cationes se contraen. Este rango de valores corresponde a una disposición tetraédrica de átomos de oxígeno (aniones) alrededor del átomo A (catión central) por lo que Goldschmidt dedujo que las configuraciones tetraédricas son necesarias para la formación de vidrio, ver Figura 4.2.1.

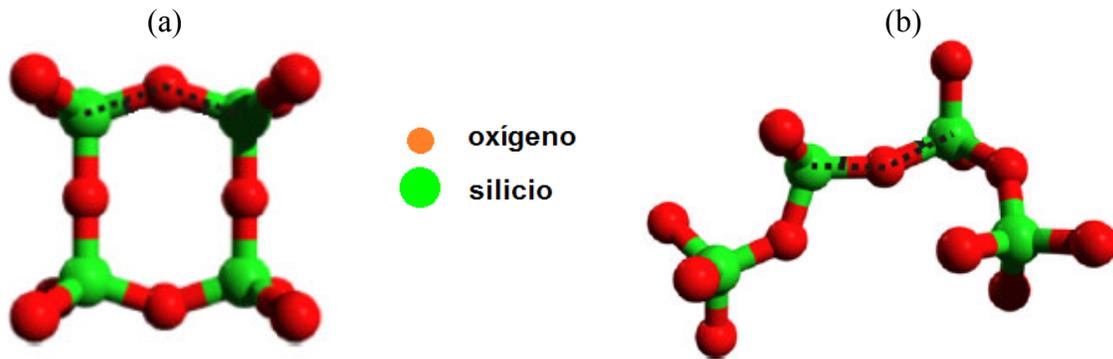


Fig 4.2.1(a) Cuatro tetraedros de  $\text{SiO}_4$  conectados bi y (b) tridimensionalmente en un sólido amorfo [28].

No obstante, las condiciones para la formación de un vidrio son más complicadas. En las formas cristalinas de los óxidos así como en las redes vítreas, los aniones de oxígeno forman poliedros de diferentes formas alrededor de los cationes  $A_m$ . Por tanto, las fuerzas interatómicas en el cristal y en el vidrio deberían ser esencialmente las mismas para la misma configuración tetraédrica. Sin embargo, en el vidrio las moléculas suelen ser estructuralmente no-equivalentes [26]. Por ejemplo, tanto la red sílice vítrea como la cristalina, están formadas por tetraedros de oxígeno (aniones) que rodean los átomos de silicio (catión central). En la red sílice cristalina, los tetraedros comparten un oxígeno con otro tetraedro de tal manera que un átomo de oxígeno se une a dos átomos de silicio como se muestra en la Figura 4.2.2(a). Por tanto, en las formas cristalinas de la sílice, la orientación relativa de dos tetraedros con un vértice común será la misma en toda la red. A pesar de que en la Figura 4.2.2(a) no se puede apreciar por completo, la red sílice cristalina puentea a todos los oxígenos generándose un arreglo estructural ordenado y por tanto, espacial.

Ese no es el caso de la red sílice vítrea, donde la orientación relativa entre aniones y catión central puede variar dentro de límites bastante amplios como puede apreciarse en la Figura 4.2.2(b) en donde algunos oxígenos ya no son puenteados, situación que favorece la bidimensionalidad de las moléculas y, por consiguiente, el desorden estructural en estos materiales. A pesar de ello, la cristalinidad en la red sílice vítrea puede producirse en pequeñas regiones donde los tetraedros comparten vértices.

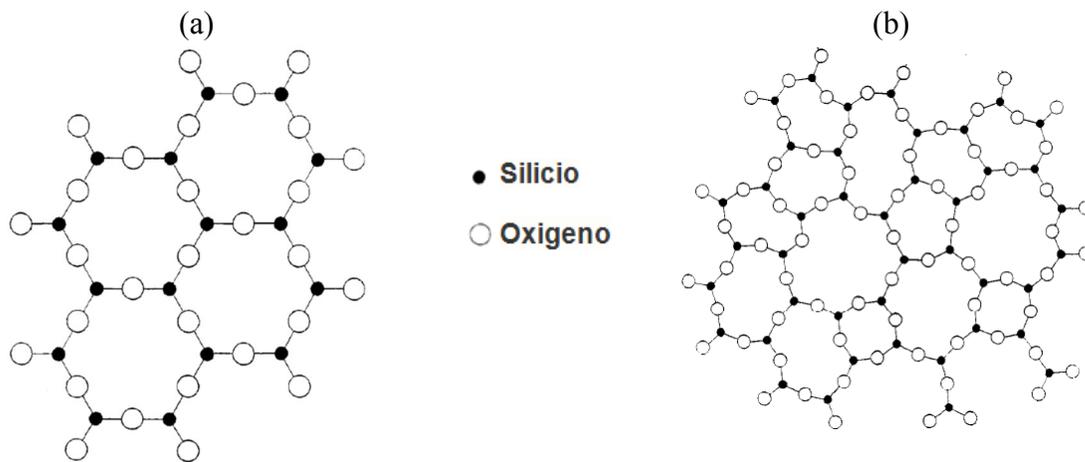


Fig. 4.2.2 Óxido de  $\text{SiO}_2$  en (a) red cristalina tridimensional y (b) en representación vítrea.

### 4.3. Reglas de Zachariasen

En 1932 W.H. Zachariasen, con su artículo titulado “The Atomic Arrangement in Glass” [26], proporcionó una explicación más precisa para la formación del vidrio lo que permite una mayor comprensión de la estructura del vidrio y su relación con la composición. Anteriormente, sólo se afirmaba que un vidrio era un material sólido con la estructura de un líquido sobrenfriado, pero no se precisaba el tipo de estructura reticular. Zachariasen afirmó que un vidrio es una red básicamente bidimensional y extensa de átomos que forman un sólido que carece de periodicidad a largo alcance como la que exhiben los cristales, sin embargo, eso no implica que no la presente a corto alcance.

Zachariasen propuso ciertas reglas para la ordenación molecular a corto alcance que no se han podido comprobar experimentalmente pero que, en la práctica, son capaces de explicar los comportamientos macroscópicos observados.

Para los óxidos  $A_mO_n$  las reglas son [26]:

1. Un átomo de oxígeno está vinculado a no más de dos átomos A;
2. el número de átomos de oxígeno que rodean a los átomos A debe ser pequeño;
3. los poliedros de oxígeno comparten vértices entre sí, no aristas ni superficies;
4. si además requerimos que la red sea tridimensional, deben compartirse al menos tres vértices en cada poliedro de oxígeno.

Los óxidos  $A_2O$  ó  $AO$  no satisfacen estas reglas bajo ninguna condición. En tanto que las reglas (1), (3) y (4) son satisfechas por los óxidos:

- $A_2O_3$  si los átomos de oxígeno forman triángulos alrededor de cada átomo A;
- $AO_2$  y  $A_2O_5$  si los átomos de oxígeno forman tetraedros alrededor de cada átomo A;
- $AO_3$ ,  $A_2O_7$ ,  $AO_4$  si los átomos de oxígeno forman octaedros alrededor de cada átomo A;
- $AO_4$ , si los átomos de oxígeno forman cubos alrededor de cada átomo A.

#### 4.4. Propiedades estructurales de los boroteluritas

El  $TeO_2$  puro, no es un buen formador de vidrio como se ha explicado ya que presenta la forma  $A_2O$ , sin embargo, con la adición de cationes modificadores de red, el  $TeO_2$  puede promover la formación de vidrio por lo que se le conoce como formador condicional de red vítrea. La estructura de los vidrios ricos en  $TeO_2$  consiste en bipirámides trigonales  $TeO_4$ ,  $TeO_{3+1}$  (teodolito) y unidades estructurales trigonales de  $TeO_3$ , ver Figura 4.4.1.

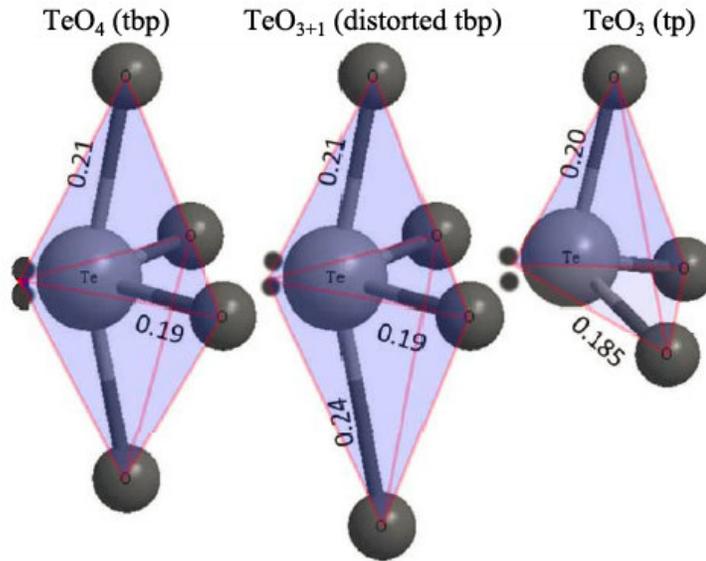


Fig. 4.4.1 Representación de las posibles unidades estructurales del  $\text{TeO}_2$ : (a) bipyramides trigonales  $\text{TeO}_4$  (tbp: trigonal bipyramids), (b) bipyramides trigonales distorsionadas  $\text{TeO}_{3+1}$  (distorted tbp: distorted trigonal bipyramids) y (c) pirámides trigonales  $\text{TeO}_3$  (tp: trigonal pyramids) mostrando las distancias interiónicas de los oxígenos con el ión de Telurio en nanómetros.

Los dos enlaces axiales (extremos verticales) altamente móviles (Te-Oax) en cada unidad  $\text{TeO}_4$ , Figura 4.4.1(a), pueden ser fácilmente perturbados por la interacción con átomos modificadores de red alterando la estructura de la misma entidad química ( $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_{3+1}$ ) o promoviendo nuevas estructuras tetraédricas ( $\text{TeO}_3$ ). Cuando se agrega un modificador de red como un óxido metálico a la matriz vítrea, uno de los enlaces Te-Oax en poliedros  $\text{TeO}_4$  se elonga, por lo que la longitud de enlace aumenta desde 0.21 hasta 0.24 nm y se forma la unidad estructural  $\text{TeO}_{3+1}$ . El subíndice 3+1 en la unidad  $\text{TeO}_{3+1}$  indica que el cuarto oxígeno está débilmente ligado al Te. Si la longitud del enlace Te-O excede en este caso a 0.24 nm, se disocia el enlace definiéndose la unidad estructural  $\text{TeO}_3$ , es decir, la unidad estructural  $\text{TeO}_{3+1}$  se convierte en la unidad estructural  $\text{TeO}_3$  [29]. Una característica interesante de la estructura de los vidrios teluritas es que cuando el entorno es más iónico, la adición de un modificador de red favorece la formación de unidades piramidales trigonales,  $\text{TeO}_3$  (tp: trigonal pyramids) a expensas de las unidades bipyramidales trigonales,  $\text{TeO}_4$  (tbp: trigonal bipyramids) [30]. En general, los compuestos teluritas se procesan a partir de óxido de telurio,  $\text{Te}_2\text{O}_3$ , cuya unidad estructural básica es  $\text{TeO}_2$ . En cuanto a los vidrios de borato, éstos son procesados a partir de óxido de borato  $\text{B}_2\text{O}_3$ , y forman una red aleatoria que consiste de unidades tetraédricas ( $\text{BO}_4$ ) y de boro trigonal ( $\text{BO}_3$ ) con representaciones

estructurales mostradas en las Figuras 4.4.1(a) y 4.4.1(c), además de su integración en grupos diborato, triborato, tetraborato y pentaborato.

La combinación de óxidos de boro,  $B_2O_3$ , y de telurio,  $Te_2O_3$ , conduce a una especiación compleja en la estructura del vidrio. Un vidrio que contiene dos formadores de red como  $TeO_2$  y  $B_2O_3$  exhibe unidades estructurales mixtas semejantes a las de los vidrios borosilicatos como se muestra en la Figura 4.4.2 [31].

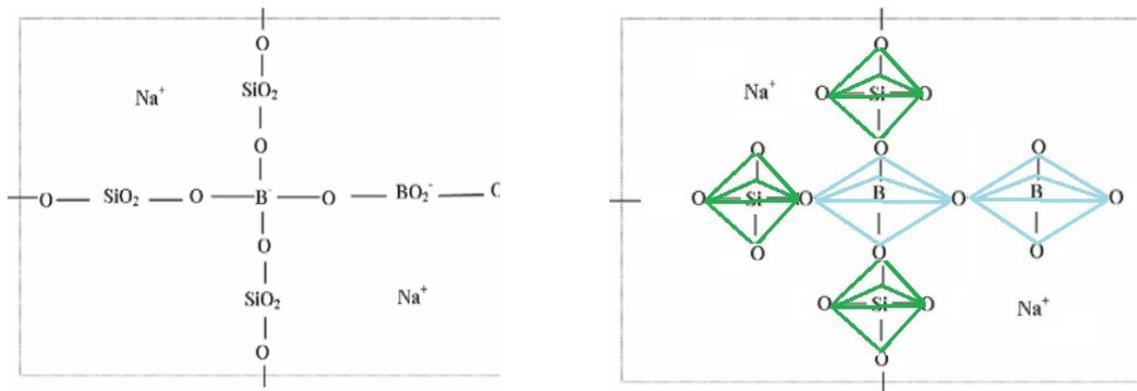


Fig. 4.4.2 (a) Esquema bi y (b) tridimensional de unidades mixtas formando estructuras  $SiO_4$  y de  $BO_4$  en vidrios borosilicato [31].

Finalmente, se menciona que el sistema binario B-Te tiene como característica la formación de dos fases en los vidrios, una con alto contenido de  $TeO_2$  que arroja un vidrio transparente y la otra fase más rica en  $B_2O_3$  que tiende a ser opaca con estructura de red más compleja [32].

## Capítulo 5

### Espectroscopía luminiscente

#### 5.1. Generalidades

En términos generales, la espectroscopía es el conjunto de técnicas empleadas para la determinación y análisis de propiedades cuánticas de los materiales mediante una interacción con radiación electromagnética. Los equipos espectroscópicos cuantifican la respuesta del medio ante la radiación incidente mediante la generación de representaciones digitales de la distribución de intensidad de la interacción en número de frecuencia o longitud de onda denominadas “espectros”. En particular, la espectroscopia luminiscente cuantifica la interacción de la luz con la materia permitiendo determinar las propiedades ópticas de los materiales a través de procesos radiativos (absorción, excitación y emisión) inducidos por radiación comúnmente en la región ultravioleta-visible (UV-Vis).

#### 5.2. Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis consiste en la absorción de radiación entre los 160 y 780 nm por las moléculas de algún medio ópticamente activo y su posterior emisión en el visible. La absorción de esta radiación causa que los electrones de enlace molecular sean promovidos hacia un estado excitado propio del sistema (autoestado) desde donde es posible observar las subsecuentes emisiones que conducirán al sistema a su estado estable (estado basal). Los espectros luminiscentes de los sólidos consisten en una serie de bandas cuya anchura es debida a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas ocurridas simultáneamente, ver Figura 5.2.1, ya que en ausencia de niveles vibracionales o fonónicos, los espectros deberían ser líneas aisladas como resultado de transiciones exclusivamente electrónicas. Las longitudes de onda, pico o baricentro, de las bandas desplegadas en los espectros luminiscentes, permiten identificar transiciones y niveles propios del sistema.

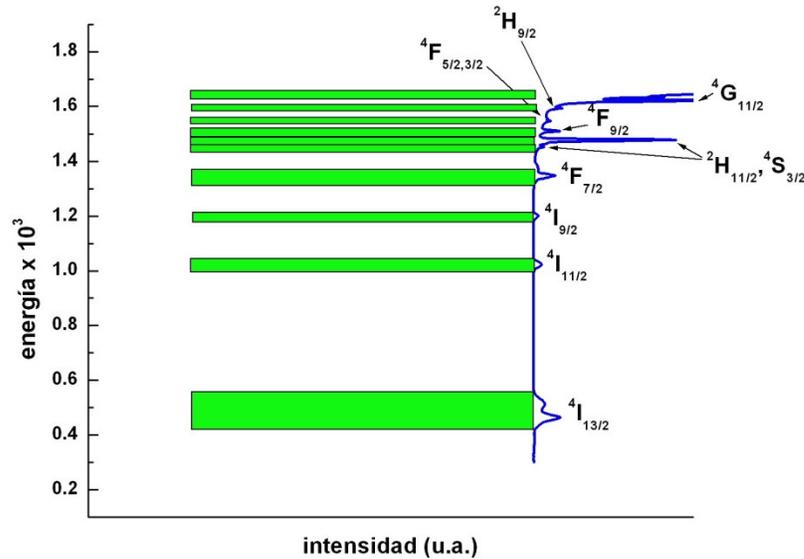


Fig. 5.2.1 Estructura de bandas formadas por niveles electrónicos y fonónicos (rectángulos verdes) y espectro de absorción de iones de  $\text{Er}^{3+}$  en BSO vidrio [cortesía de A. Lira].

### 5.3. Técnicas de espectroscopía óptica e instrumentación

Las fuentes de luz láser son ahora una herramienta común en investigación, medicina y en optoelectrónica. Tradicionalmente se han usado en la mayoría de los laboratorios de física atómica y molecular, los láseres de colorantes (*dye laser*) por ser entonables, sin embargo, los diodos láser de iones de  $\text{TR}^{3+}$  han estado experimentando un crecimiento por su más alta eficiencia, potencia y rango de longitudes de onda disponibles producidos a un menor costo de fabricación. Las líneas de emisión de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  también han favorecido la generación de láseres de estado sólido de alto rendimiento, sensores ópticos multifrecuencia, y definitivamente se han consolidado como los mejores amplificadores ópticos paramétricos. En particular, los amplificadores ópticos basados en iones de  $\text{TR}^{3+}$  han ampliado la capacidad de transmisión simultánea de múltiples señales mediante fibra óptica dentro de la región IR conocida como de "banda ancha", satisfaciendo la incesante demanda de incremento de velocidad, capacidad y eficiencia en el campo de las telecomunicaciones. De hecho, algunos láseres de pulsos ultracortos y de Rayos-X empleados en espectroscopía atómica de alta resolución y enfriamiento óptico de átomos radioactivos [33] han sido impulsados por amplificadores paramétricos dopados con iones de  $\text{TR}^{3+}$ . Debido a esta elevada eficiencia de las emisiones láser de los iones de  $\text{TR}^{3+}$ , la investigación y el análisis de sus

propiedades radiativas registradas por diferentes técnicas espectroscópicas, se toman necesarios para impulsar la tecnología fotónica de nuestros días.

### 5.3.1. Espectroscopía de absorción

Al pasar un haz de radiación a través de un medio, su intensidad se atenúa por procesos de reflexión, absorción y disipación de energía radiante. Esta atenuación de la radiación se cuantifica por la relación de dos procesos opuestos: la transmitancia y la absorbancia.

La atenuación de la intensidad de la radiación incidente al atravesar un material de espesor  $x$  en cm (camino óptico), viene dada por la relación exponencial:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \dots(5.3.1.1),$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente,  $I$  es la intensidad de la radiación atenuada por el medio, y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptico (CAO). De la ecuación (5.3.1.1) se define al CAO,  $\alpha$ , como [3]:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{I_0}{I(\lambda)} \right) \dots(5.3.1.2)$$

El CAO,  $\alpha$ , está relacionado con el parámetro de la densidad óptica (DO) en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) la cual está definida por la Ley de Beer-Lambert [34]:

$$DO(\lambda) = \log \left[ \frac{I_0}{I(\lambda)} \right] \dots(5.3.1.3)$$

La DO es también conocida como absorbancia cuyo registro se obtiene directamente del espectrofotómetro. Con la expresión (5.3.1.3), finalmente  $\alpha$  puede determinarse como:

$$\alpha = \frac{2.303}{x} (DO) \dots(5.3.1.4)$$

De acuerdo a la teoría  $JO$ , la caracterización espectroscópica de los iones de  $TR^{3+}$  inmersos en sólidos descansa completamente en los tres parámetros  $JO$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , determinados por medio de un ajuste por mínimos cuadrados, ver A.1, donde las intensidades calculadas (3.3.2) y experimentales (3.3.3) entre las que se realiza el ajuste, se deben de tratar estrictamente en unidades de  $\alpha$ .

### 5.3.1.1. Espectrofotómetro

El espectrofotómetro es un equipo espectroscópico empleado para el registro de absorción del ión ópticamente activo. En los espectrofotómetros la radiación es generada por lámparas de diferente potencia de bombeo. Existen diversos espectrofotómetros, sin embargo, para registrar los espectros de absorción de los iones de  $TR^{3+}$ , se emplea un espectrofotómetro de doble haz con rango de operación muy amplio, desde el próximo ultravioleta (200 nm) hasta el cercano a infrarrojo (4000 nm) pasando por la región visible (PUV-Vis-CIR). Este tipo de espectrofotómetro cuenta con dispositivos ópticos y electrónicos para dividir la radiación de la fuente en dos haces: un haz de bombeo,  $I$ , y otro de referencia,  $I_0$ .

El espectrofotómetro opera de la siguiente manera: la luz policromática de la lámpara destinada a perturbar al medio, se enfoca sobre la rendija de entrada de un monocromador, el cual selecciona un rango de longitudes de onda que dirige hacia una rendija de salida. Este haz de salida es el haz de bombeo que la atraviesa la muestra donde es colimado por lentes y dirigido por espejos de alta reflectividad hacia el detector. La DO (5.3.1.3) de la muestra se determina midiendo la intensidad de luz que alcanza el detector sin perturbar,  $I_0$ , y comparándola con la intensidad de la luz que alcanza el detector después de atravesar la muestra,  $I$ .

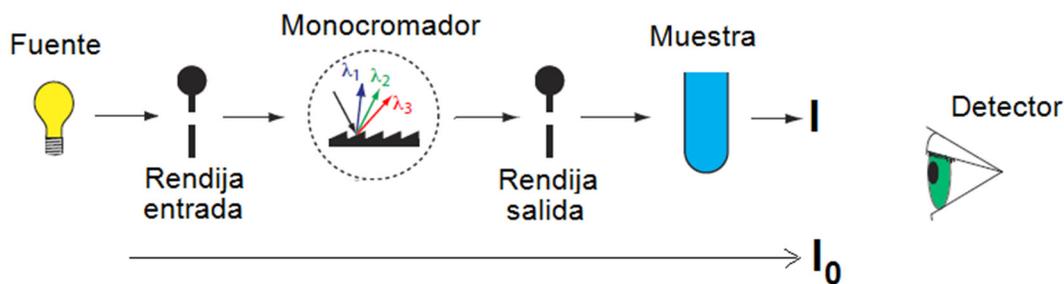


Fig. 5.3.1.1.1 Diagrama de un espectrofotómetro de doble haz.

### 5.3.2. Espectroscopía de fluorescencia

El espectro de emisión de un medio que contiene elementos ópticamente activos, consiste en promover a los electrones de valencia del sistema hacia estados excitados con la absorción de fotones de la fuente de bombeo. Una vez que los electrones han sido excitados sobreviene el decaimiento radiativo para que el sistema recupere su estado estable. Las relajaciones de los iones de  $TR^{3+}$  ocurren en tiempos de entre  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  segundos por lo que son identificadas como fluorescencia<sup>10</sup>. La fluorescencia de iones ópticamente activos es observada en general, con un espectrofluorímetro, equipo análogo al espectrofotómetro en su instrumentación.

El uso de la fluorescencia para análisis cuantitativo y cualitativo se remonta a principios del siglo XIX. La instrumentación para la espectroscopía de fluorescencia usando un filtro y un monocromador para la selección de longitud de onda, aparecieron en los años 1930 y 1950, respectivamente [35]. Para algunos iones de  $TR^{3+}$  como el  $Dy^{3+}$ , la excitación y fluorescencia pueden ser registradas por un espectrofluorímetro. Sin embargo, la generación de los espectros de excitación y la fluorescencia de la mayoría de los iones de  $TR^{3+}$  sólo pueden desplegarse por espectroscopía láser.

#### 5.3.2.1. Espectroscopía láser de emisión

En contraste con las lámparas, los láseres [36] y diodos láser son sistemas de bombeo de línea, es decir, aproximadamente la totalidad de la radiación de bombeo está contenida en una banda estrecha en comparación con el ancho de banda de la luz policromática. Las lámparas comúnmente tienen una eficiencia de conversión pobre de energía de bombeo a luz de aproximadamente  $10^{-3}$  contrastando con la extraordinariamente alta eficiencia en la producción de luminiscencia de la luz láser. Algunas de las ventajas del uso de dispositivos láser como fuentes de bombeo sobre las fuentes de banda amplia son:

- 1.- Una extrema colimación (minimización de dispersión),
- 2.- ruido mínimo (coherencia),

---

<sup>10</sup> La fosforescencia es un decaimiento radiativo en tiempos que oscilan entre  $10^{-4}$  y  $10^4$  segundos. Por consiguiente, la emisión de luz puede continuar durante algún tiempo después de eliminar la fuente de excitación.

- 3.- generación de ancho de pulso extremadamente corto apropiado para estudios de dinámica de transiciones, y
- 4.- mayor profundidad de penetración en el material a irradiar.

#### 5.4. Dispositivo Experimental

El dispositivo experimental para realizar espectroscopía láser usado para explorar las propiedades espectroscópicas del sistema BTN:Nd vidrio se muestra en la Figura 5.4.1. A continuación, se describen brevemente las funciones de cada uno de los equipos constituyentes para la captura de la fluorescencia y vida media del material propuesto. La fuente de bombeo fue un *diodo láser*.

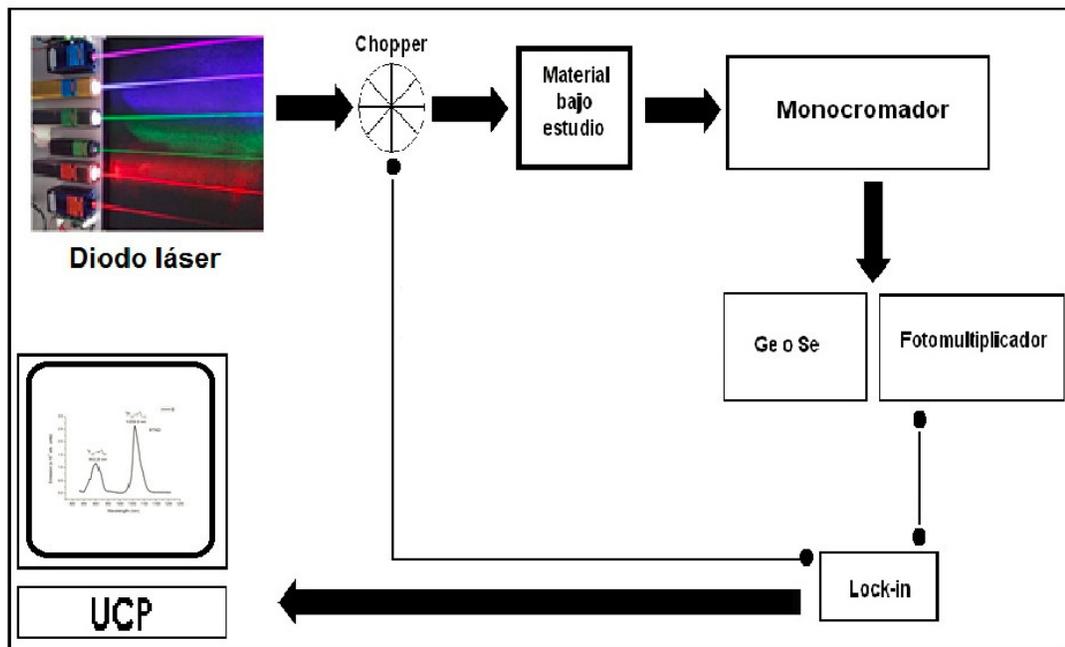


Fig. 5.4.1 Dispositivo experimental para espectroscopía láser de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BTN.

El *monocromador* empleado en espectroscopía láser integra dos monocromadores: uno de excitación y otro de emisión. Para la obtención de un espectro de emisión, el monocromador de excitación selecciona una longitud de onda de bombeo mientras que el monocromador de emisión escanea las diferentes longitudes de onda emitidas por la muestra. Para generar el espectro de excitación se opera de manera opuesta, el monocromador de emisión se fija a una longitud de onda

de alguna emisión en específico, en tanto que el monocromador de excitación escanea todas las posibles transiciones de absorción responsables de esa emisión.

El *fotomultiplicador* es un dispositivo que permite detectar la radiación de salida con alta sensibilidad. Consta básicamente de un elemento (fotocátodo) en donde, por efecto fotoeléctrico, se produce un electrón (fotoelectrón) que es acelerado hacia una serie de electrodos (dinodos) debido al campo eléctrico creado por una tensión suministrada externamente. Este fotoelectrón inicial se multiplica en las distintas etapas a su paso por los dinodos obteniéndose en el último de ellos (ánodo) una corriente apreciable para poder ser detectable.

El uso de un *cortador de haz (chopper)* permite sincronizar la fase de la señal de bombeo con la señal de salida del equipo detector para minimizar pérdidas por superposición destructiva. El cortador de haz genera un perfil armónico de la radiación incidente útil para el control de fase y amplitud de radiación.

En espectroscopía láser, ver Figura 5.4.1, se usa el *sistema lock-in* para el procesamiento de señales que permita la lectura digital de los procesos radiativos. Operativamente, el sistema lock-in es un equipo que filtra ruidos que acompañan a las señales detectadas. En particular, cuando es conectado a un cortador de haz (chopper), el sistema lock-in ajusta la fase de la radiación que sale del fotomultiplicador con la fase de la radiación de la fuente que incide en el material para asegurar interferencia constructiva. De esta manera, el sistema lock-in regula la intensidad de la radiación que sale del tubo fotomultiplicador integrado en el detector de estado sólido.

El *detector* puede ser de un solo canal o de múltiples canales. El detector de un único canal sólo puede detectar la intensidad de una longitud de onda en cada momento, mientras que el de múltiples canales detecta la intensidad de varias longitudes de onda simultáneamente por lo que el monocromador de emisión o filtro es entonces, innecesario. Los diferentes tipos de detectores tienen ventajas y desventajas. En particular, la espectroscopía láser de los iones de  $TR^{3+}$  requiere de un detector de estado sólido de germanio o de selenio debido a la profundidad requerida para observar el comportamiento de los electrones  $4f$ . De esta manera, la señal de salida es codificada por el sistema detector para poder ser desplegada en pantalla mediante el uso del *software* que proporciona la interfaz de registro apropiada.



# Capítulo 6

## Resultados

### 6.1. Resumen

El capítulo presenta la caracterización espectroscópica de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  inmersos en la matriz vítrea BTN (BTN:Nd), tema central de la presente tesis.

Los principales parámetros espectroscópicos del vidrio BTN:Nd fueron obtenidos con los parámetros de intensidad  $JO$ ,  $\Omega_t$  con  $t = 2, 4$  y  $6$ , estos últimos determinados mediante un análisis sistemático del espectro de absorción de los iones ópticamente activos. En particular, los parámetros que definen las capacidades radiativas de la línea láser para los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BTN,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , fueron calculados de acuerdo a la metodología fenomenológica  $JO$ . Los resultados obtenidos son discutidos y comparados con los reportados para otros vidrios dopados con iones de  $\text{Nd}^{3+}$  que exhiben adecuada amplificación óptica de banda ancha y eficiencia láser en la región del cercano a infrarrojo (CIR). Las conclusiones sobre el trabajo realizado son presentadas al final del capítulo junto con las perspectivas de investigación en estudios de posgrado.

### 6.2. Hipótesis

La transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BTN puede ser, por sus propiedades espectroscópicas, emisión estimulada.

### 6.3. Experimental

Se seleccionaron los siguientes reactivos  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ , y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  con una pureza del 99.99% para el procesamiento del vidrio borotelurita dopado con iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en estudio (BTN:Nd). La composición inicial fue de  $70\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{TeO}_2\text{-}25\text{NaO:}2\text{Nd}_2\text{O}_3$  (en % molar). Los óxidos se colocaron en un crisol de alúmina sinterizado y se fundieron durante 2 horas a  $700^\circ\text{C}$ . La mezcla se enfrió sobre una placa de cobre hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente, la muestra fue envejecida durante 12 horas a  $350^\circ\text{C}$  para obtener estabilidad térmica y estructural. El vidrio BTN:Nd se cortó y pulió con calidad óptica. La concentración final

de iones activos resultó ser de  $1.00 \times 10^{21}$  iones/cm<sup>3</sup> y fue estimada a partir de la densidad de la muestra obtenida por el método de Arquímedes con agua como líquido de inmersión. La naturaleza amorfa del vidrio se confirmó mediante difracción de rayos X cuyo espectro mostró bandas anchas y asimétricas, como se puede observar en la Figura 6.3.1. El índice de refracción del vidrio BTN:Nd se obtuvo utilizando un equipo Mettricon 2010 basado en acoplamiento de prismas con excitación de la muestra a 633 nm. El espectro de absorción óptica de la muestra se registró utilizando un espectrofotómetro Varian modelo Cary 5.0 de doble haz. La fluorescencia y la vida media del nivel con posibilidad de actividad láser del ión Nd<sup>3+</sup> fueron registradas después excitar a la muestra con diodo láser a 805 nm. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente.

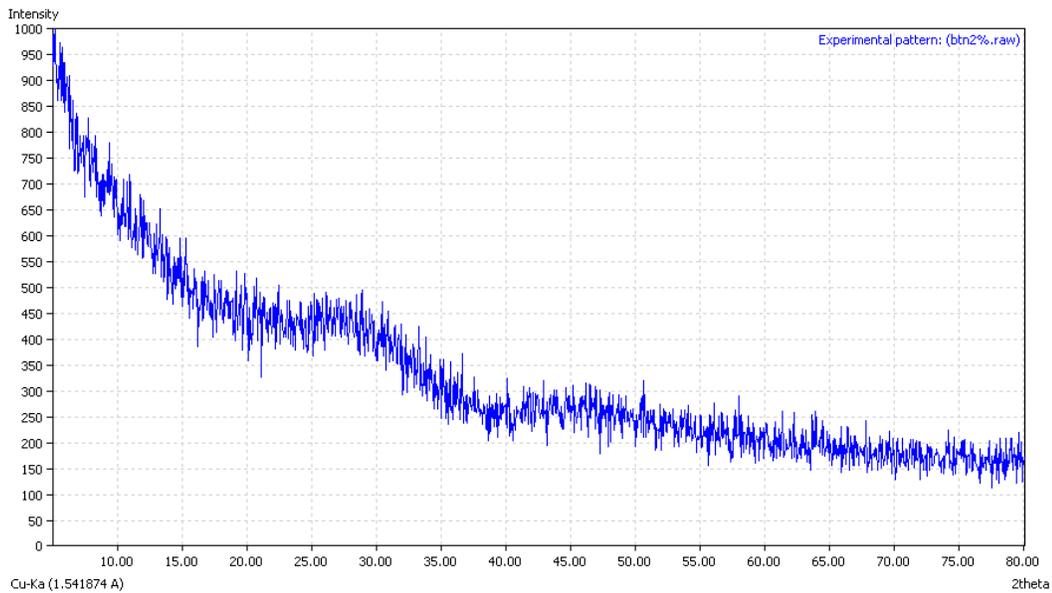


Fig. 6.3.1 Espectro de difracción de rayos X del vidrio BTN:Nd.

## 6.4. Resultados

### 6.4.1. Absorción

El espectro de absorción del vidrio BTN:Nd, ver Figura 6.4.1.1, mostró once bandas identificadas con las siguientes transiciones desde el estado basal de los iones del Nd<sup>3+</sup>:  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2}, ^4F_{3/2}, ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}, ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}, ^4F_{9/2}, ^2H_{11/2}, ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}, ^2K_{13/2} + ^4G_{7/2} + ^4G_{9/2}, ^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}, ^2P_{1/2} + ^2D_{5/2}$  de acuerdo a las tablas reportadas en la referencia [18]. Cinco bandas definen transiciones individuales ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2}, ^4F_{3/2}, ^4F_{9/2}, ^2H_{11/2}$ ), en tanto que las

seis restantes se desplegaron traslapadas ( ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ ,  ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ ,  ${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$ ,  ${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$ ,  ${}^2P_{1/2} + {}^2D_{5/2}$ ). Las bandas de absorción de los iones del  $Nd^{3+}$  no fueron observadas a partir de 427 nm hacia el ultravioleta (UV) por estar enmascaradas por el borde de absorción del vidrio BTN. Del espectro de absorción se puede observar que la transición  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$  presenta la mayor intensidad como se espera, ya que la transición  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$  es la transición hipersensible del ión  $Nd^{3+}$ , es decir, es la transición que presenta la más fuerte interacción con el entorno químico. En tanto que, en la región del CIR (1000 - 3000 nm), las transiciones  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{15/2}$  se despliegan prácticamente imperceptibles. Las once bandas de absorción observadas fueron aisladas para determinar los parámetros de intensidad  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$  de acuerdo al ajuste propuesto en la metodología *JO* y que puede ser consultado en A.2.

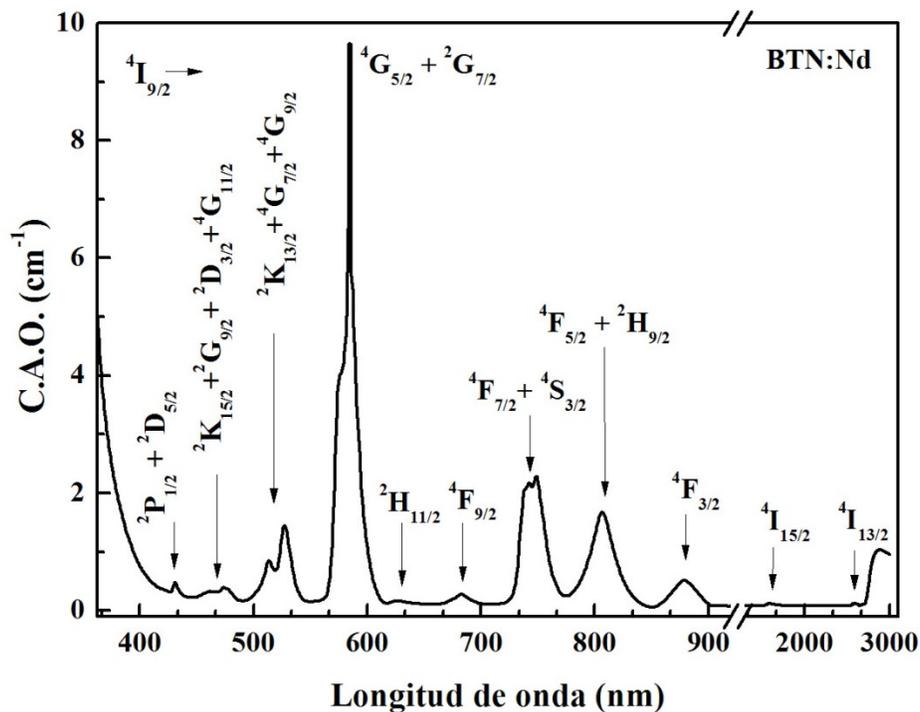


Fig. 6.4.1.1. Espectro de absorción del vidrio BTN:Nd. Las intensidades son reportadas en unidades de Coeficiente de Absorción Óptica (C.A.O.).

El ajuste *JO* fue realizado entre las intensidades experimentales,  $S_{exp}$  (3.3.3), y las calculadas por dipolo eléctrico,  $S_{cal}$  (3.3.2), considerando el total de bandas observadas ( $N = 11$ ). Los errores experimentales asociados a los parámetros *JO* fueron obtenidos también por ajuste *JO* considerando las diferencias entre ambas intensidades, consultar A.2. Por reglas de selección,

ninguna transición de absorción de los iones activos presentó contribución dipolar magnética [7]. La tendencia de los parámetros  $JO$  fue  $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ . El  $rms$  del ajuste  $JO$  fue determinado entre las fuerzas del oscilador experimentales,  $f_{exp}$  (3.3.6), y las fuerzas del oscilador calculadas,  $f_{cal}$  (3.3.1) obteniéndose un valor grande ( $7.85 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ ). Los parámetros espectroscópicos de absorción calculados para el vidrio BTN:Nd, ver apartado 3.3, son listados en la Tabla 6.4.1.1 junto con las áreas de las bandas observadas y el factor de calidad espectroscópica,  $\chi = \Omega_4/\Omega_6$  [21].

Tabla 6.4.1.1 Longitudes de onda pico ( $\lambda_{pico}$ , nm), energías de transición ( $E$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ), áreas de las bandas ( $\text{Área} \times 10^{-6}$ , u.a.), intensidades de absorción experimentales ( $S_{exp} \times 10^{-20}$ ,  $\text{cm}^2$ ) y calculadas ( $S_{cal} \times 10^{-20}$ ,  $\text{cm}^2$ ), fuerzas del oscilador experimentales ( $f_{exp} \times 10^{-6}$ ,  $\text{cm}^2$ ) y calculadas ( $f_{cal} \times 10^{-6}$ ,  $\text{cm}^2$ ) de las bandas observadas en el vidrio BTN:Nd; parámetros  $JO$  y errores experimentales asociados ( $\times 10^{-20}$ ,  $\text{cm}^2$ ),  $rms$  del ajuste ( $\times 10^{-6}$ ,  $\text{cm}^2$ ) y factor de calidad espectroscópico ( $\chi$ , u.a.).

| Transición                                  | $\lambda_{pico}$             | $E$   | Área   | $S_{exp}$ | $S_{cal}$ | $f_{exp}$ | $f_{cal}$ |
|---|------------------------------|-------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $^4I_{9/2} \rightarrow$                     |                              |       |        |           |           |           |           |
| $^4I_{13/2}$                                | 2594                         | 3855  | 2.27   | 0.084     | 2.32      | 0.04      | 1.35      |
| $^4I_{15/2}$                                | 1593                         | 6277  | 1.06   | 0.064     | 0.22      | 0.05      | 0.21      |
| $^4F_{3/2}$                                 | 879                          | 11376 | 8.23   | 0.924     | 1.65      | 1.20      | 2.83      |
| $^4F_{5/2}+^2H_{9/2}$                       | 807                          | 12391 | 35.37  | 4.221     | 4.13      | 6.11      | 7.72      |
| $^4F_{7/2}+^4S_{3/2}$                       | 742                          | 13477 | 38.14  | 4.949     | 3.53      | 7.80      | 7.16      |
| $^4F_{9/2}$                                 | 683                          | 14641 | 2.38   | 0.336     | 0.27      | 0.58      | 0.60      |
| $^2H_{11/2}$                                | 628                          | 15923 | 0.48   | 0.074     | 0.07      | 0.14      | 0.16      |
| $^4G_{5/2}+^2G_{7/2}$                       | 584                          | 17123 | 104.10 | 17.165    | 17.21     | 36.04     | 44.41     |
| $^2K_{13/2}+^4G_{7/2}+^4G_{9/2}$            | 527                          | 18975 | 18.86  | 3.446     | 2.85      | 7.65      | 8.14      |
| $^2K_{15/2}+^2G_{9/2}+^2D_{3/2}+^4G_{11/2}$ | 474                          | 21097 | 3.23   | 0.656     | 0.46      | 1.62      | 1.46      |
| $^2P_{1/2}+^2D_{5/2}$                       | 431                          | 23201 | 0.62   | 0.140     | 0.23      | 0.38      | 0.81      |
| <b><i>Rms</i></b>                           | 7.85                         |       |        |           |           |           |           |
| <b><math>\chi</math></b>                    | 1.22                         |       |        |           |           |           |           |
| <b>Parámetros <math>JO</math></b>           | $\Omega_2 = 13.66 \pm 0.015$ |       |        |           |           |           |           |
|   | $\Omega_4 = 6.02 \pm 0.042$  |       |        |           |           |           |           |
|   | $\Omega_6 = 4.91 \pm 0.223$  |       |        |           |           |           |           |

### 6.4.2. Fluorescencia

Se excitó a los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BTN con longitud de onda de excitación  $\lambda_{\text{exc}} = 805 \text{ nm}$  hacia los niveles traslapados  ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$  (absorción del estado basal  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$ ) para obtener el espectro de emisión mostrado en la Figura 6.4.2.1. Las tres bandas de emisión observadas aparecen centradas en 902, 1060 y 1335 nm correspondiendo a las transiciones  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ , respectivamente, las cuales fueron identificadas con las tablas reportadas en la referencia [21]. La banda de emisión centrada en 1060 nm ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) es la emisión con posibilidad de actividad láser del material en estudio BTN:Nd ya que domina el espectro. En tanto que la banda asociada con la transición  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  en 1335 nm, registró la más pobre intensidad de emisión. Ninguna emisión fue registrada desde la banda de excitación  ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$  por lo que se infiere un rápido decaimiento no radiativo hacia el estado  ${}^4\text{F}_{3/2}$ . La transición  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  no pudo ser observada por encontrarse en el IR medio ( $\sim 2080 \text{ nm}$ ).

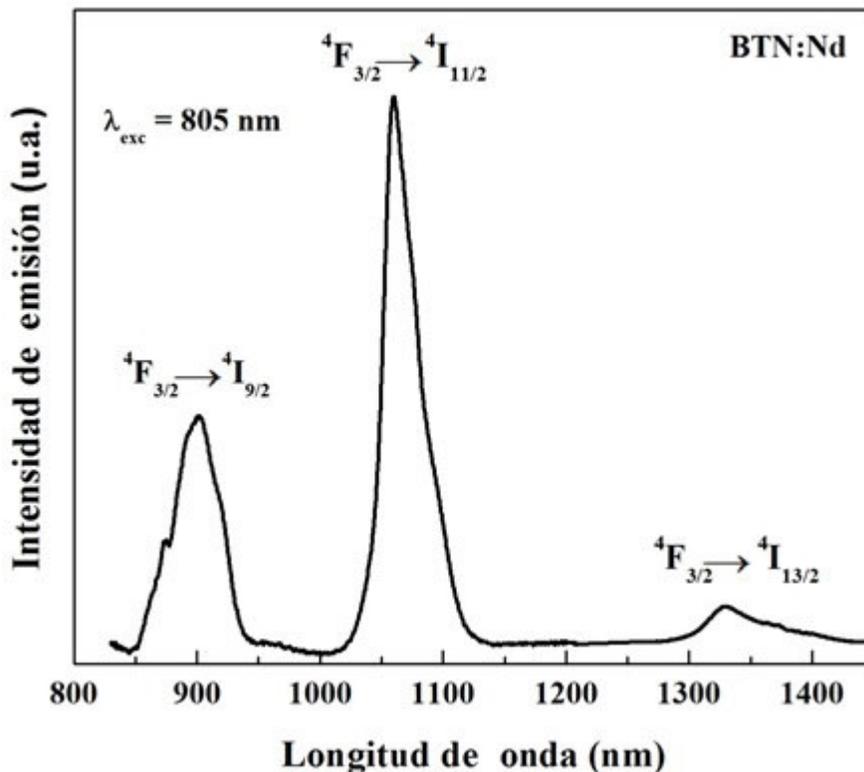


Fig. 6.4.2.1 Espectro de emisión de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BTN.

La Figura 6.4.2.2 muestra los niveles de energía *RS* observados y el esquema de transiciones de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en la matriz vítrea BTN. Los niveles *RS* se calcularon con las longitudes de onda pico de las bandas observadas en el espectro de absorción, ver Figura 6.4.1.1, convertidas a unidades de energía ( $\text{cm}^{-1}$ ) con excepción del nivel  ${}^4\text{I}_{11/2}$  el cual se obtuvo del espectro de emisión mostrado en la Figura 6.4.2.1. De izquierda a derecha, la primera flecha en la Figura 6.4.2.2 indica la absorción del estado basal  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 805 \text{ nm}$ ). La segunda flecha indica un rápido decaimiento no radiativo de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  desde el nivel de absorción basal hacia el nivel  ${}^4\text{F}_{3/2}$ , nivel desde el cual se desplegaron las emisiones indicadas con las restantes flechas:  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (902 nm),  ${}^4\text{I}_{11/2}$  (1060 nm),  ${}^4\text{I}_{13/2}$  (1335 nm). De acuerdo a esta dinámica de transiciones, la relajación desde el nivel terminal  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  es no radiativo.

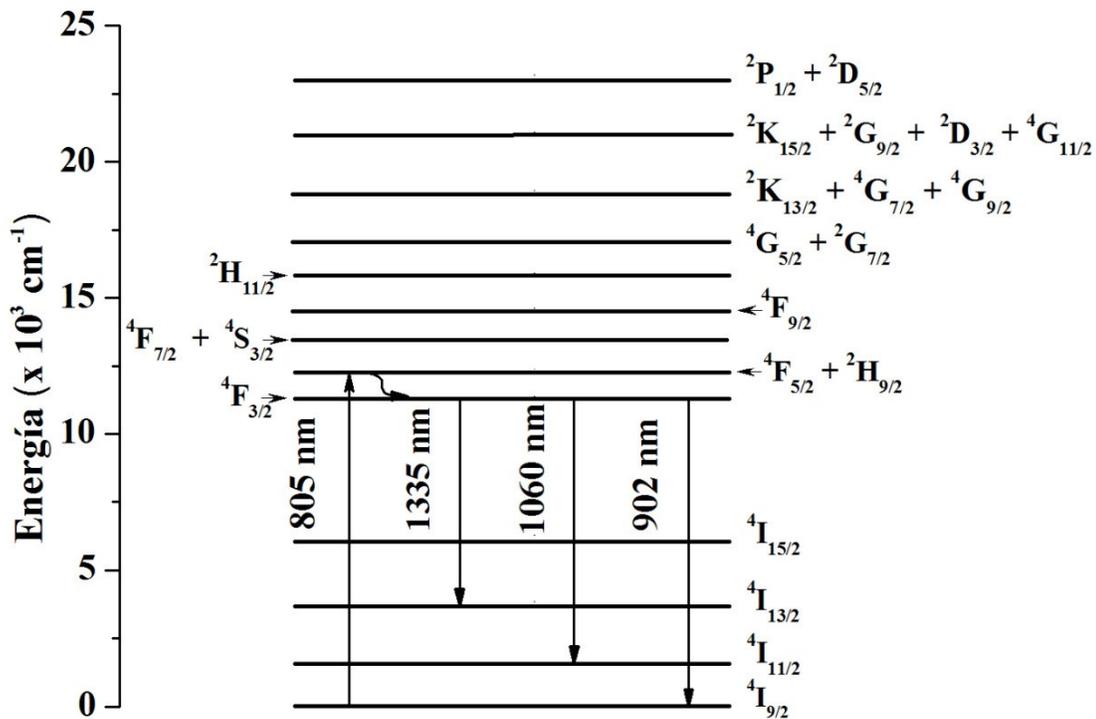


Fig. 6.4.2.2 Esquema de niveles *RS* y dinámica de transiciones radiativas de excitación, emisión ( $\uparrow$ ,  $\downarrow$ ) y no radiativas ( $\curvearrowright$ ) de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BTN.

Como puede apreciarse en la Figura 6.4.2.2, los intervalos de energía entre los niveles excitados superiores al nivel  ${}^4\text{F}_{3/2}$  aparecen estrechos, situación que revela la ocurrencia de transiciones no radiativas entre ellos, infiriéndose que el estado  ${}^4\text{F}_{3/2}$  es el nivel con posibilidad de emisor láser.

Haciendo uso de los parámetros  $JO$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , y del análisis del espectro de fluorescencia mostrado en la Figura 6.4.2.1, se procedió a calcular los parámetros espectroscópicos que caracterizan el comportamiento radiativo de los iones de  $Nd^{3+}$  en el vidrio BTN los cuales son listados en la Tabla 6.4.2.1.

### 6.5. Parámetros radiativos de la línea láser de los iones de $TR^{3+}$

Los parámetros que definen el comportamiento radiativo de la transición con posibilidad de acción láser  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  ( $\sim 1060$  nm) de los iones de  $Nd^{3+}$  en el vidrio BTN, mostrados en la Tabla 6.5.1, fueron calculados con los datos desplegados en el espectro de emisión mostrado en la Figura 6.4.2.1 y la vida media radiativa del nivel emisor  ${}^4F_{3/2}$  reportada en la Tabla 6.4.2.1. El más alto valor de la distribución de fluorescencia,  $\beta$ , fue obtenido como se esperaba, para la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , confirmando la probabilidad de actividad láser de los iones de  $Nd^{3+}$  en el vidrio BTN para este canal de relajamiento. En la Tabla 6.5.1 se comparan los resultados de fluorescencia del vidrio BTN:Nd con los reportados para otros vidrios dopados con iones de  $Nd^{3+}$  de extenso ancho de banda y adecuada eficiencia cuántica.

Como se menciona en el apartado 3.5, la sección eficaz de emisión estimulada,  $\sigma_{em}^{pico}$  (3.5.3), informa sobre la probabilidad de lograr emisión estimulada a una longitud de onda específica, el ancho de banda efectivo,  $\Delta\lambda_{ef}$  (3.5.4), determina la extensión efectiva de la banda de emisión láser en ausencia de simetría gaussiana, mientras que el ancho de ganancia,  $\sigma_{em}^{pico} \times \Delta\lambda_{ef}$  (3.5.5), delimita el rango de frecuencias en el que la amplificación óptica puede ocurrir. Finalmente, la ganancia óptica,  $\sigma_{em}^{pico} \times \tau_R$  (3.5.6), evalúa el valor umbral para desencadenar la actividad láser. La Figura 6.5.1 muestra la gráfica de la sección eficaz de emisión estimulada,  $\sigma_{em}(\lambda)$  (3.5.3), junto con el ancho de banda efectivo,  $\Delta\lambda_{ef}$ , de la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  ( $\sim 1060$ nm).

Tabla 6.4.2.1 Longitudes de onda de emisión ( $\lambda_{em}$ , nm), probabilidad de transición radiativa por contribución dipolar eléctrica ( $A_{de}$ ,  $s^{-1}$ ), magnética ( $A_{dm}$ ,  $s^{-1}$ ) y total ( $A$ ,  $s^{-1}$ ), distribución de luminiscencia ( $\beta$ ), vida media radiativa ( $\tau_{rad}$ ,  $\mu s$ ) y experimental ( $\tau_{exp}$ ,  $\mu s$ ), y eficiencia cuántica ( $\eta$ , %) del nivel emisor láser  ${}^4F_{3/2}$ .

| Transiciones                | $\lambda_{em}$              | $A_{de}$ | $A_{dm}$ | $A$  | $\beta$ | $\tau_{rad}$ | $\tau_{exp}$ | $\eta$ |
|-----------------------------|-----------------------------|----------|----------|------|---------|--------------|--------------|--------|
| ${}^4I_{11/2}$              | ${}^4I_{9/2}$               | 6051.39  | 3.88     | 1.73 | 5.61    | 1.00         | 178251.80    |        |
| ${}^4I_{13/2}$              | ${}^4I_{9/2}$               | 2594.00  | 14.79    |      | 14.79   | 0.53         | 35643.73     |        |
|                             | ${}^4I_{11/2}$              | 4540.22  | 8.61     | 4.66 | 13.26   | 0.47         |              |        |
| ${}^4I_{15/2}$              | ${}^4I_{9/2}$               | 1593.00  | 5.37     |      | 5.37    | 0.13         | 24331.10     |        |
|                             | ${}^4I_{11/2}$              | 2162.18  | 20.41    |      | 20.41   | 0.50         |              |        |
|                             | ${}^4I_{13/2}$              | 4128.11  | 11.22    | 4.10 | 15.32   | 0.37         |              |        |
| ${}^4F_{3/2}$               | ${}^4I_{9/2}$               | 902.00*  | 1354.78  |      | 1354.78 | 0.45         | 334.04       | 275    |
|                             | ${}^4I_{11/2}^{**}$         | 1060.00* | 1366.85  |      | 1366.85 | 0.46         |              | 82.3   |
|                             | ${}^4I_{13/2}$              | 1330.00* | 262.55   |      | 262.55  | 0.09         |              |        |
|                             | ${}^4I_{15/2}$              | 2079.43  | 9.49     |      | 9.49    | 0.00         |              |        |
| ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ | ${}^4I_{9/2}$               | 807.00   | 3263.84  |      | 3263.84 | 0.61         | 188.37       |        |
|                             | ${}^4I_{11/2}$              | 931.18   | 694.84   |      | 694.84  | 0.13         |              |        |
|                             | ${}^4I_{13/2}$              | 1171.44  | 1083.47  |      | 1083.47 | 0.20         |              |        |
|                             | ${}^4I_{15/2}$              | 1635.56  | 264.26   |      | 264.26  | 0.05         |              |        |
|                             | ${}^4F_{3/2}$               | 7662.25  | 1.47     | 0.85 | 2.33    | 0.00         |              |        |
| ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$ | ${}^4I_{9/2}$               | 742.00   | 1119.47  |      | 1119.47 | 0.42         | 375.72       |        |
|                             | ${}^4I_{11/2}$              | 845.70   | 853.33   |      | 853.33  | 0.32         |              |        |
|                             | ${}^4I_{13/2}$              | 1039.28  | 415.94   |      | 415.94  | 0.16         |              |        |
|                             | ${}^4I_{15/2}$              | 1388.96  | 270.95   |      | 270.95  | 0.10         |              |        |
|                             | ${}^4F_{3/2}$               | 4183.03  | 1.01     |      | 1.01    | 0.00         |              |        |
| ${}^4F_{9/2}$               | ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ | 9212.22  | 0.34     | 0.49 | 0.83    | 0.00         |              |        |
|                             | ${}^4I_{9/2}$               | 683.00   | 110.94   |      | 110.94  | 0.07         | 665.74       |        |
|                             | ${}^4I_{11/2}$              | 769.90   | 572.96   |      | 572.96  | 0.38         |              |        |

| Transiciones                | $\lambda_{em}$                             | $A_{de}$      | $A_{dm}$ | A       | $\beta$  | $\tau_{rad}$ | $\tau_{exp}$ | $\eta$ |  |
|-----------------------------|--|---------------|----------|---------|----------|--------------|--------------|--------|--|
| ${}^4F_{9/2}$               | ${}^4I_{13/2}$                             | 927.11        | 635.06   |         | 635.06   | 0.42         |              |        |  |
|                             | ${}^4I_{15/2}$                             | 1195.63       | 176.32   |         | 176.32   | 0.12         |              |        |  |
|                             | ${}^4F_{3/2}$                              | 2813.09       | 3.42     |         | 3.42     | 0.00         |              |        |  |
|                             | ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$                | 4445.01       | 2.49     |         | 2.49     | 0.00         |              |        |  |
|                             | ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$                | 8589.59       | 0.53     | 0.38    | 0.91     | 0.00         |              |        |  |
|                             |  |               |          |         |          |              |              |        |  |
| ${}^2H_{11/2}$              | ${}^4I_{9/2}$                              | 628.00        | 35.98    |         | 35.98    | 0.09         | 2418.88      |        |  |
|                             | ${}^4I_{11/2}$                             | 700.72        | 54.91    |         | 54.91    | 0.13         |              |        |  |
|                             | ${}^4I_{13/2}$                             | 828.60        | 40.75    |         | 40.75    | 0.10         |              |        |  |
|                             | ${}^4I_{15/2}$                             | 1036.69       | 257.22   |         | 257.22   | 0.62         |              |        |  |
|                             | ${}^4F_{3/2}$                              | 2067.36       | 0.60     |         | 0.60     | 0.00         |              |        |  |
|                             | ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$                | 2831.26       | 13.84    | 4.81    | 18.65    | 0.05         |              |        |  |
|                             | ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$                | 4087.51       | 4.90     |         | 4.90     | 0.01         |              |        |  |
|                             | ${}^4F_{9/2}$                              | 7798.62       | 0.40     |         | 0.40     | 0.00         |              |        |  |
|                             |  |               |          |         |          |              |              |        |  |
|                             |  |               |          |         |          |              |              |        |  |
| ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ | ${}^4I_{9/2}$                              | 584.00        | 11206.21 |         | 11206.21 | 0.67         | 59.92        |        |  |
|                             | ${}^4I_{11/2}$                             | 646.38        | 4609.14  |         | 4609.14  | 0.28         |              |        |  |
|                             | ${}^4I_{13/2}$                             | 753.68        | 377.71   |         | 377.71   | 0.02         |              |        |  |
|                             | ${}^4I_{15/2}$                             | 922.01        | 90.39    |         | 90.39    | 0.01         |              |        |  |
|                             | ${}^4F_{3/2}$                              | 1656.50       | 235.51   |         | 235.51   | 0.01         |              |        |  |
|                             | ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$                | 2113.40       | 135.20   |         | 135.20   | 0.01         |              |        |  |
|                             | ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$                | 2742.58       | 29.69    |         | 29.69    | 0.00         |              |        |  |
|                             | ${}^4F_{9/2}$                              | 4029.01       | 5.42     |         | 5.42     | 0.00         |              |        |  |
|                             | ${}^2H_{11/2}$                             | 8335.27       | 0.42     |         | 0.42     | 0.00         |              |        |  |
|                             |  |               |          |         |          |              |              |        |  |
|                             |  |               |          |         |          |              |              |        |  |
|                             | ${}^2K^{13/2} + {}^4G^{7/2} + {}^4G^{9/2}$ | ${}^4I_{9/2}$ | 527.00   | 2521.96 |          | 2521.96      | 0.12         | 48.25  |  |
| ${}^4I_{11/2}$              |  | 577.27        | 8349.93  |         | 8349.93  | 0.40         |              |        |  |
| ${}^4I_{13/2}$              |  | 661.36        | 7945.53  |         | 7945.53  | 0.38         |              |        |  |
| ${}^4I_{15/2}$              |  | 787.53        | 615.62   |         | 615.62   | 0.03         |              |        |  |
| ${}^4F_{3/2}$               |  | 1267.61       | 180.24   |         | 180.24   | 0.01         |              |        |  |
| ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ |  | 1518.89       | 691.29   |         | 691.29   | 0.03         |              |        |  |
| ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$ |  | 1818.76       | 339.60   |         | 339.60   | 0.02         |              |        |  |
|                             |  |               |          |         |          |              |              |        |  |

| Transiciones  | $\lambda_{em}$                             | $A_{de}$       | $A_{dm}$ | A      | $\beta$  | $\tau_{rad}$ | $\tau_{exp}$ | $\eta$ |  |
|---|--|----------------|----------|--------|----------|--------------|--------------|--------|--|
| ${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$                | ${}^4F_{9/2}$                              | 2307.31        | 52.57    |        | 52.57    | 0.00         |              |        |  |
|   | ${}^2H_{11/2}$                             | 3276.79        | 16.19    |        | 16.19    | 0.00         |              |        |  |
|   | ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$                | 5399.44        | 8.56     | 2.45   | 11.01    | 0.00         |              |        |  |
| ${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$ | ${}^4I_{9/2}$                              | 474.00         | 558.32   |        | 558.32   | 0.02         | 43.96        |        |  |
|   | ${}^4I_{11/2}$                             | 514.28         | 1667.09  |        | 1667.09  | 0.07         |              |        |  |
|   | ${}^4I_{13/2}$                             | 579.98         | 6097.38  |        | 6097.38  | 0.27         |              |        |  |
|   | ${}^4I_{15/2}$                             | 674.78         | 11908.19 |        | 11908.19 | 0.52         |              |        |  |
|   | ${}^4F_{3/2}$                              | 998.94         | 110.97   |        | 110.97   | 0.00         |              |        |  |
|   | ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$                | 1148.70        | 934.06   |        | 934.06   | 0.04         |              |        |  |
|   | ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$                | 1312.34        | 495.10   |        | 495.10   | 0.02         |              |        |  |
|   | ${}^4F_{9/2}$                              | 1549.00        | 642.89   |        | 642.89   | 0.03         |              |        |  |
|   | ${}^2H_{11/2}$                             | 1932.94        | 278.99   |        | 278.99   | 0.01         |              |        |  |
|   | ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$                | 2516.51        | 26.93    | 6.70   | 33.63    | 0.00         |              |        |  |
|   | ${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$ | 4713.17        | 17.67    | 2.50   | 20.17    | 0.00         |              |        |  |
|   | ${}^2P_{1/2} + {}^2D_{5/2}$                | ${}^4I_{9/2}$  | 431.00   | 376.37 |          | 376.37       | 0.28         | 740.82 |  |
|   |  | ${}^4I_{11/2}$ | 464.05   | 17.85  |          | 17.85        | 0.01         |        |  |
| ${}^4I_{13/2}$  |  | 516.88         | 107.83   |        | 107.83   | 0.08         |              |        |  |
| ${}^4I_{15/2}$  |  | 590.86         | 0.93     |        | 0.93     | 0.00         |              |        |  |
| ${}^4F_{3/2}$   |  | 825.40         | 47.15    |        | 47.15    | 0.03         |              |        |  |
| ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$                               |  | 925.05         | 418.79   |        | 418.79   | 0.31         |              |        |  |
| ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$                               |  | 1028.30        | 156.66   |        | 156.66   | 0.12         |              |        |  |
| ${}^4F_{9/2}$   |  | 1168.15        | 11.49    |        | 11.49    | 0.01         |              |        |  |
| ${}^2H_{11/2}$  |  | 1373.95        | 123.46   |        | 123.46   | 0.09         |              |        |  |
| ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$                               |  | 1645.12        | 54.54    |        | 54.54    | 0.04         |              |        |  |
| ${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$                |  | 2366.01        | 24.57    |        | 24.57    | 0.02         |              |        |  |
| ${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$ | 4751.02                                    | 9.33           | 0.90     | 10.22  | 0.01     |              |              |        |  |

\* Datos experimentales

\*\* Transición láser

Tabla 6.5.1 Sección eficaz de emisión estimulada pico ( $\sigma_{em}^{pico}$ ,  $\times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>), ancho de banda efectivo ( $\Delta\lambda_{ef}$ , nm), ancho de banda de ganancia ( $\sigma_{em}^{pico} \times \Delta\lambda_{ef}$ ,  $\times 10^{-25}$  cm<sup>3</sup>), ganancia óptica ( $\sigma_{em}^{pico} \times \tau_R$ ,  $\times 10^{-25}$  cm<sup>2</sup>·s) y eficiencia cuántica ( $\eta$ , %) de vidrios dopados con iones de Nd<sup>3+</sup>.

|              | $\sigma_{em}^{pico}$ | $\Delta\lambda_{ef}$ | $\sigma_{em}^{pico} \times \Delta\lambda_{ef}$ | $\sigma_{em}^{pico} \times \tau_R$ | $\eta$ |
|--------------|----------------------|----------------------|--|------------------------------------|--------|
| BTN:Nd**     | 1.95                 | 37.98                | 0.74   | 65.3                               | 82     |
| BZBNd10 [37] | 4.33                 | 29.00                | 1.25*  | 62.8*                              | 43*    |
| BBT [38]     | 2.64                 | 38.40                | 1.01*  | 98.4*                              | 30*    |
| TZN10 [23]   | 4.27                 | 30.90                | 1.32*  | 65.3*                              | 68     |
| PKMAN10 [39] | 4.41                 | 28.80                | 1.27*  | 116.0*                             | 74     |
| SPB1 [40]    | 1.80                 | 43.00                | 0.77*  | 76.7*                              | -      |

\* Valores calculados de datos reportados.

\*\* Vidrio en estudio.

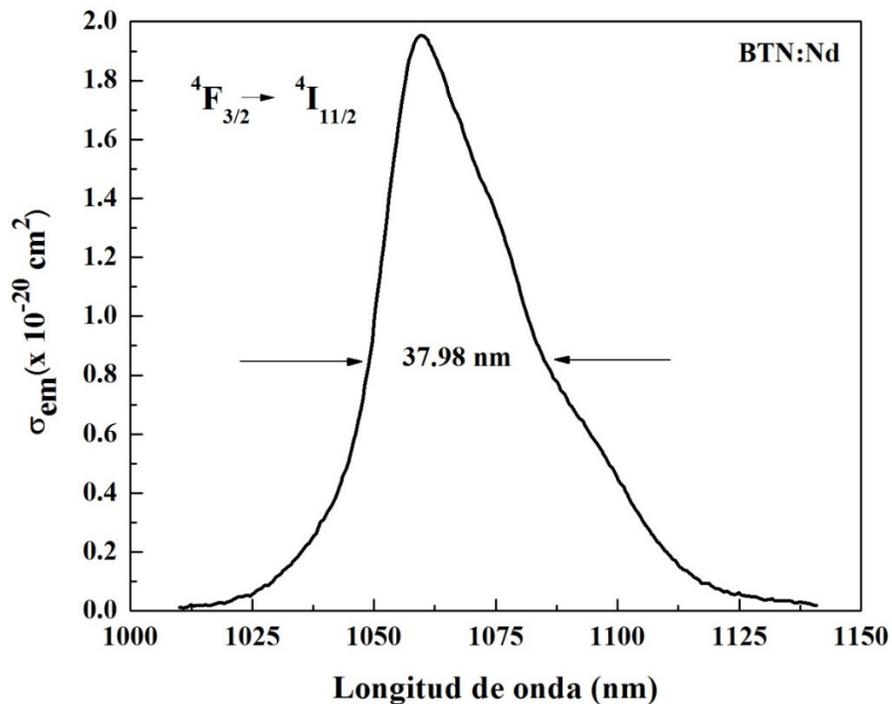


Fig. 6.5.1 Gráfica de la sección eficaz de emisión estimulada y ancho de banda efectivo de la transición  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  del vidrio BTN:Nd.

Comparando las propiedades radiativas listadas en Tabla 6.5.1 de la línea láser ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ) de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  alojados en diversos vidrios óxidos que han confirmado una buena amplificación óptica de banda ancha a 1060 nm, la principal línea láser de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BTN muestra una baja probabilidad de emisión espontánea, un valor promedio de ganancia óptica y un relativamente bajo valor del ancho de banda de ganancia. No obstante, el vidrio BTN:Nd exhibe el más grande ancho de banda efectivo (37.98 nm), con excepción del vidrio SPB1 [40] y el vidrio BBT[38], y el más alto rendimiento cuántico (82%). Por tanto, se puede inferir que el vidrio BTN:Nd es un excelente material láser para aplicación en teletransmisión de alta densidad de datos en el IR.

## 6.6. Discusión

Las propiedades ópticas de los iones de  $TR^{3+}$  mantienen una fuerte dependencia con la estructura de la matriz que los aloja a través de las distancias relativas entre el ión activo y el grupo de ligandos, consideradas en la parte radial de las funciones de onda obtenidas del Hamiltoniano (2.2.1) dentro de la aproximación intermedia *RS*. Como se puede consultar en el Capítulo 2, el grado de intensidad de la interacción del ión de  $TR^{3+}$  con el campo ligando por pérdida centrosimétrica del sitio<sup>11</sup> ante la radiación de bombeo, queda determinada por los cuadrados de los elementos de matriz  $\|U^2\|^2$  que contienen a las integrales radiales. De acuerdo a ello, la hipersensibilidad de la transición  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$  de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BTN al entorno químico que muestra la Figura 6.4.1.1, ver apartado 2.2, es debido al más alto valor del elemento de matriz  $\|U^2\|^2$  (0.8979 [21]). Contrariamente, la pobre intensidad de absorción desplegada por las transiciones traslapadas  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2}$ , ver Fig. 6.4.1.1, está asociada por una parte, a una interacción muy débil con el campo ligando como lo indican los valores de  $\|U^2\|^2 = 0.0001$  y 0.0000 respectivamente, y por otra parte, a las significativas interacciones vibracionales del ión con el campo ligando en la región NIR e IR donde se ubican sus niveles *RS* (1500 a 3000 nm, respectivamente), de tal manera que la alta producción de estados fonónicos inhibe los procesos radiativos de absorción de los iones ópticamente activos en esa zona espectral.

---

<sup>11</sup> La pérdida de centrosimetría del sitio desdobra los niveles *RS* para habilitar la ocurrencia de las transiciones radiativas de los iones de  $TR^{3+}$ .

La metodología  $JO$  permite evaluar con un buen grado de precisión, las capacidades radiativas de los iones de  $TR^{3+}$  en función de las principales propiedades estructurales del medio que los contiene mediante los tres parámetros de intensidad  $JO$ :  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ . De los resultados del ajuste  $JO$  del vidrio BTN:Nd reportados en la Tabla 6.4.1.1, se identifica que el parámetro  $JO$  con el más alto valor fue el parámetro  $\Omega_2$  ( $13.66 \pm 0.015$ ) denotando que los sitios de  $Nd^{3+}$  formados en el vidrio BTN presentan una importante pérdida centrosimétrica así como un alto grado de covalencia con el campo ligando, situación que favorece la fluorescencia del material al lograr el desdoblamiento  $RS$  en la mayoría de los sitios, ver apartado 2.2. Por su parte, el parámetro  $\Omega_6$  ( $4.91 \pm 0.223$ ) presentó el valor más bajo revelando un moderado acoplamiento vibracional ión-red que induce una baja producción de fonones evitando una mayor carga térmica del medio de ganancia pero que, al mismo tiempo, no logra inducir una mayor mezcla de estados de diferente paridad. Por último, como no han sido bien definidas las propiedades estructurales de la matriz que puede reportar el parámetro  $\Omega_4$  ( $6.02 \pm 0.042$ ), sólo se menciona que presentó un valor intermedio.

Por otro lado, el alto valor del  $rms$  ( $7.85 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ ) resultante del ajuste  $JO$  del vidrio BTN:Nd reportado en la Tabla 6.4.1.1, indica una pobre calidad debida a importantes diferencias entre los valores de las fuerzas del oscilador experimentales,  $f_{exp}$  (3.3.6), y las calculadas  $f_{cal}$  (3.3.1) como puede ser verificado en la Tabla 6.4.1.1. Como se puede inferir de los resultados listados en la Tabla 6.4.1.1 y que se pueden apreciar en la Figura 6.4.1.1, el alto valor del  $rms$  deriva de la significativa disparidad entre las áreas de las bandas de absorción de las transiciones  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{15/2}$  centradas en 1593 y 2594 nm, respectivamente, y la mayoría de las absorciones desplegadas en la zona Vis y UV, situación que también afectó, aunque en menor escala, a las intensidades experimentales,  $S_{exp}$  (3.3.3), usadas para el ajuste  $JO$ . Muy probablemente, si se desprecian tales bandas de absorción se pueda mejorar la calidad del ajuste  $JO$ , no obstante, se debe incluirlas para un análisis apropiado de amplificación óptica del vidrio BTN:Nd en la región de interés, CIR. En oposición al valor del  $rms$ , los errores experimentales obtenidos a partir de idéntico ajuste  $JO$  de las diferencias entre las intensidades experimentales,  $S_{exp}$  (3.3.3), y las calculadas por contribución dipolar eléctrica,  $S_{cal}$  (3.3.2), resultaron ser mínimos como se muestra

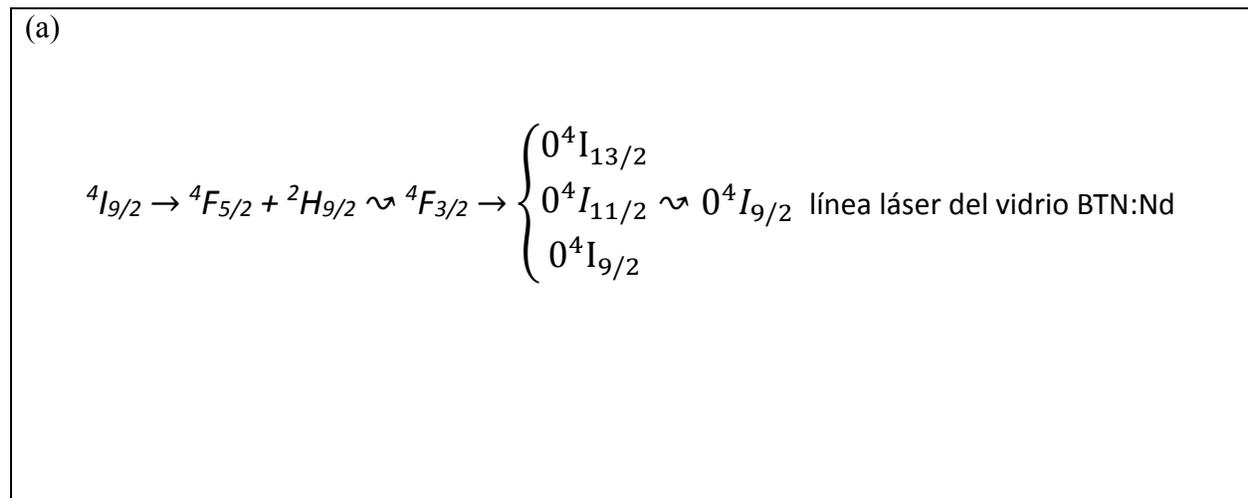
en la Tabla 6.4.1.1, revelando un buen grado de confiabilidad en los resultados experimentales para el vidrio en estudio.

De las 4 transiciones desde el nivel  ${}^4F_{3/2}$  que se muestran en la Tabla 6.4.2.1, los más altos valores de distribución de fluorescencia,  $\beta$ , 0.45 y 0.46, se determinaron para las transiciones  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (902 nm) y  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (1060 nm) respectivamente, valores que, a pesar de ser diferentes por sólo una cifra centesimal, definen a la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  como la transición con mayor probabilidad de acción láser de los iones de  $Nd^{3+}$  en el vidrio BTN además de mostrar la más alta intensidad de fluorescencia en el espectro de emisión, ver Figura 6.4.2.1. La pequeña diferencia entre ambos valores de distribución de fluorescencia es debido a que se encuentran en la vecindad del punto de intersección de las curvas  $\beta_{ij}(\chi)$  para tales transiciones de los iones de  $Nd^{3+}$  en cristales, gráfica 3.1 de la referencia [21]. De acuerdo a esta gráfica, el valor del factor de calidad espectroscópico ( $\chi = 1.22$ ) para el vidrio BTN:Nd determina un  $\beta_{ij}(\chi)$  sobre la curva de la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (1060 nm) definiéndola como la más probable para producción de luz láser de los iones de  $Nd^{3+}$  en el vidrio BTN por una cantidad mínima. Por su parte, el valor de  $\beta = 0.09$  calculado para el decaimiento  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ , también concuerda con la más baja intensidad observada en la misma figura. Finalmente, el valor de  $\beta$  para la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (~2080 nm) es nulo. De esta manera se manifiesta el alcance de la metodología *JO* al pronosticar que esta última transición es básicamente de naturaleza no radiativa, resultado teórico consistente con lo esperado en la región del CIR donde predominan las transiciones vibracionales. Una vez definido el canal láser de los iones ópticamente activos, se midió la vida media del nivel emisor  ${}^4F_{3/2}$  siendo de 275  $\mu s$ . Con la vida media observada ( $\tau_{exp} = 275 \mu s$ ) y la calculada ( $\tau_{rad} = 334.04 \mu s$ ) se obtuvo una eficiencia cuántica  $\eta$  (3.5.2) del 82.3 % para la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ . Esta alta eficiencia cuántica puede estar asociada a una alta concentración de iones dopantes ( $1.50 \times 10^{21}$  iones/cm<sup>3</sup>) con alta eficiencia de absorción sin afectar la fluorescencia por transferencia de energía, a pesar de una relativamente baja mezcla de estados de paridad opuesta. En la Tabla 6.4.2.1 también se observan valores de distribución,  $\beta$ , más altos que aquéllos que muestra la transición láser, sin embargo, estas transiciones presentan una baja probabilidad de emisión radiativa,  $A$ , y/o vidas

medias radiativas de los estados emisores más bajas, características que denotan imposibilidad para lograr una adecuada inversión de población en esos niveles.

Como no se observaron emisiones de las transiciones  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (gap:  $1653 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (gap:  $3855 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (gap:  $2203 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (gap:  $4625 \text{ cm}^{-1}$ ), se infiere que son no radiativas. Debido a que los gaps entre los niveles electrónicos adyacentes superiores al nivel  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$  de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  presentan energías aún más pequeñas se deduce que todos esos estados se encuentran en equilibrio térmico, indicando la posibilidad de decaimientos no radiativos en cascada. Es decir, el bombeo hacia alguno de los niveles superiores al estado  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$  conduce a un decaimiento fonónico en cascada (relajación multifonónica,  $\rightsquigarrow$ ) que sólo aumenta la carga térmica del material. Todos los gaps reportados fueron calculados con los datos de la Tabla 6.4.2.1.

De acuerdo a las transiciones de relajamiento del sistema BTN:Nd mostradas en la Figura 6.4.2.2, la fluorescencia de la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (1060 nm) se produjo después de un rápido decaimiento no radiativo desde el estado de absorción basal  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$  de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  hacia el nivel emisor  ${}^4F_{3/2}$  (gap:  $1015.01 \text{ cm}^{-1}$ ), para finalmente decaer no radiativamente desde el nivel  ${}^4I_{11/2}$  hacia el estado basal  ${}^4I_{9/2}$ . Por tanto, el vidrio BTN:Nd define un sistema láser de 4 niveles [41] de acuerdo a los diagramas de la Figura 6.6.1.



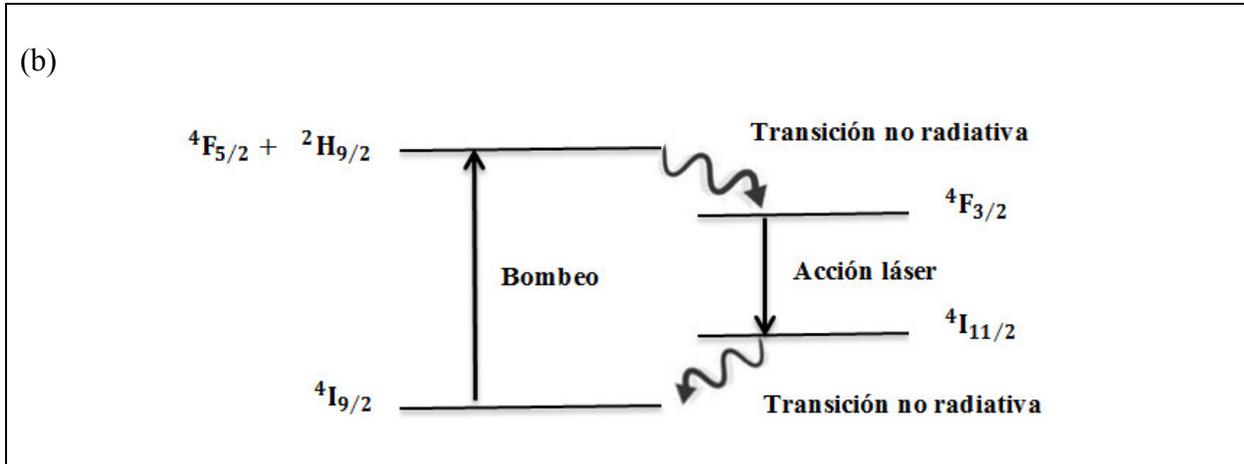


Fig. 6.6.1 Sistema láser de 4 niveles del vidrio BTN:Nd indicado por (a) transiciones y por esquema de niveles.

## 6.7. Conclusiones

1. De la tendencia resultante de los tres parámetros  $JO$ ,  $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ , se concluye que la activación de la luminiscencia de los iones de  $Nd^{3+}$  fue debida a las siguientes características estructurales del vidrio BTN:

- Fuerte pérdida centrosimétrica de los sitios de  $Nd^{3+}$ .
- Formación de sitios de  $Nd^{3+}$  con enlaces predominantemente covalentes.
- Bajo acoplamiento ión-red que favorece una baja carga térmica a pesar de inducir una menor mezcla de estados de paridad opuesta.

2. Del más alto valor de distribución de fluorescencia  $\beta$  dentro del grupo de posibles decaimientos desde el nivel  $4F_{3/2}$ , la transición  $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$  (1060 nm) es la emisión con probabilidad de acción láser de los iones de  $Nd^{3+}$  en el vidrio BTN.

3. Del análisis sobre la naturaleza radiativa y no radiativa de las transiciones observadas en fluorescencia, se concluye que el vidrio BTN:Nd define un eficiente sistema láser de 4 niveles con bombeo hacia los niveles traslapados  $4F_{5/2} + 2H_{9/2}$ .

4. Del análisis comparativo de los parámetros radiativos de la transición con posibilidad de acción láser  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (1060 nm) de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BTN con los reportados para otros vidrios equivalentes, se destacan los siguientes puntos concluyentes:

- El vidrio BTN:Nd muestra una excelente eficiencia cuántica (80.2%) que favorece la teletransmisión IR por sistemas WDM (wavelength-division multiplexing) a grandes distancias debido a la significativa amplificación óptica alcanzada.
- El vidrio BTN:Nd muestra un muy amplio ancho de banda efectivo (39 nm) que favorece la teletransmisión IR de alta densidad de información por sistemas WDM.
- El vidrio BTN:Nd muestra una ganancia óptica promedio entre vidrios dopados con iones de  $\text{Nd}^{3+}$  que puede reducir el tiempo de teletransmisión IR por sistemas WDM.

5. De la evaluación global de la caracterización espectroscópica) del vidrio borotelurita BTN:Nd y de las propiedades radiativas de la línea láser de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$ , se concluye que el material propuesto exhibe una adecuada amplificación óptica, excelente operación láser y ancho de banda de ganancia útil para telecomunicación densa de banda ancha en el IR (1060 nm) por sistemas WDM.

### **6.8. Perspectivas**

- Procesamiento de un grupo de vidrios boroteluritas (BTN) dopados con concentración fija de iones de  $\text{Nd}^{3+}$  y sodio y variaciones en las concentraciones de los óxidos de telurio y boro, para un análisis comparativo de las propiedades espectroscópicas de los iones ópticamente activos determinadas con el formalismo  $JO$  para amplificación paramétrica.
- Realizar espectroscopía Raman y FTIR para comparar con la información sobre propiedades estructurales que evalúan los tres parámetros  $JO$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ .
- Observar la modulación de las propiedades radiativas de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  con la variación de las propiedades estructurales debidas a diferentes concentraciones de los formadores de vidrio y modificadores estructurales para un mejor control de la luminiscencia.



## Referencias

- [1] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Química Inorgánica* (2006) 2ª ed., Pearson Prentice Hall, España.
- [2] A.J. Freeman and R.E. Watson, “Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions”, *Phys. Rev.*, **127** (1962) 2058.
- [3] D. Sutton, *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición* (1975) Reverté, Barcelona, España.
- [4] J.R. Sendra, *Dispositivos Optoelectrónicos (Tesis)* 2001, Universidad Politécnica de Madrid, España.
- [5] G. Chen and Q. Xu., “Carbon dioxide laser vaporization of brain tumors”, *Neurosurgery* **12** (1983) 123-126.
- [6] J.H. Gladstone “On the use of the prisms in qualitative analysis”, *Quart. Journ. Chem. Soc.* **10** (1858) 79.
- [7] J.H. Van Vleck, “The Puzzle of Rare-Earth Spectra in Solids” *J. Chem. Phys.* **41** (1937) 67.
- [8] L.F.J. Broer, C.J. Gorter, and J. Hoogschagen, “On the intensities and the multipole character in the spectra of rare earth ions”, *Physica* **XI** (1945) 231-249.
- [9] S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (1978) Academic Press, New York, pp 18, 4.
- [10] B.M. Walsh, “Judd-ofelt theory: principles and practices”, B. Di Bartolo and O. Forte (eds.), *Advances in spectroscopy for lasers and sensing*, Springer Verlag (2006) 403.
- [11] R.D. Peacock, *The intensities of lanthanides f-f transitions. Structure and bonding* (1975) Springer, New York 22, U.S.A., 83.
- [12] G. Racah, “Theory of Complex Spectra. I”, *Phys. Rev.*, **61** (1942) 186.
- [13] G. Racah, “Theory of Complex Spectra. II”, *Phys. Rev.*, **62** (1942) 438.
- [14] G. Racah, “Theory of Complex Spectra. III”, *Phys. Rev.*, **63** (1943) 367.

- [15] G. Racah, "Theory of Complex Spectra. IV", *Phys. Rev.*, **76** (1949) 135.
- [16] B.R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", *Phys. Rev.*, **127** (1962) 750.
- [17] G.S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions", *J. Chem. Phys.*, **37** (1962) 511.
- [18] D.K. Sardar, "Spectroscopic Properties of Nd<sup>3+</sup> in CaF<sub>2</sub>", R. C. Velarde-Montecinos, and S. Vizcarra, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **136** (1993) 555.
- [19] J. Amin, B. Dussardier, T. Schweizer, and M. Hempstead, "Spectroscopic analysis of Er<sup>3+</sup> transitions in lithium niobate", *Journal of luminescence*, **69** (1996) 17.
- [20] W.T. Carnall, P. R. Fields and B.G. Wybourne, "Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>", *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 3797.
- [21] A.A. Kaminskii, *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes* (1996) CRC Press, Florida.
- [22] R.C. Hilborn, "Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that". *Amer. J. of Phys.* **50** (1982) 982.
- [23] K. Upendra Kumar, V.A. Prathysha, P. Babu, C.K. Jayasankar, A.S. Joshi, A. Speghini, M. Bettinelli, "Fluorescence properties of Nd<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses", *Spectrochim. Acta A*, **67** (2007) 702.
- [24] D. Jaque, J. Capmany, Z.D. Luo, and J. García-Solé, "Optical bands and energy levels of Nd<sup>3+</sup> ion in the YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nonlinear laser crystal", *J. Phys.: Condens. Matter*, **9** (1997) 9715.
- [25] A. Lira, I. Camarillo, E. Camarillo, U. Caldiño, C. Falcony, G.H. Muñoz, P. Rosendo, J. López, B. Ibarra, B. López, "Judd-Ofelt analysis of the B-Te-Na-Si Al:Er<sup>3+</sup> polymolecular glass for IR broadband telecommunication", *SPIE*, **8287** (2011) 828709.
- [26] W.H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass", *J. Amer. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841.
- [27] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (1968) John Wiley Press, New York, U.S.A.
- [28] L. Lichtenstein, M. Heyde, H. Freund, "Atomic Arrangement in Two-Dimensional Silica: From Crystalline to Vitreous Structures", *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 20426.

- [29] R. Singh, J.S. Chakravarthi, “dc conductivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-containing zinc tellurite glasses”, *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 5550.
- [30] N. Kaur, A. Khanna “Structural characterization of borotellurite and alumino-borotellurite glasses” *J. of Non-Cryst. Solids* **404** (2014) 116.
- [31] D. Manara, A. Grandjean, D. R. Neuville, “Structure of borosilicate glasses and melts: a revision of the Yun, Bray and Dell model”, *J. Non-Cryst. Solids* **355** (2009) 2528.
- [32] Y. Dimitriev, E. Kashchieva, “Immiscibility in the TeO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system”, *J. Mater. Sci.* **10** (1975) 1419.
- [33] R.I. Epstein, M.I. Buchwald, B.C. Edwards, T.R. Gosnell and C.E. Mungan, “Observation of laser-induced fluorescent cooling of a solid”, *Letters to Nature* **377** (1995) 500.
- [34] David Harvey, *Modern Analytical Chemistry* (2000) McGraw-Hill, U.S.A.
- [35] Manual del usuario. *Pulsed Nd:YAG Lasers, GCR-100 y GCR-200 Series*. Spectra-Physics.
- [36] W. Demtröder, *Laser spectroscopy: Experimental Techniques* (1996) Springer, Berlín. Alemania.
- [37] B. Shanmugavelu, V. Venkatramu, V.V. Ravi Kanth Kumar, “Optical properties of Nd<sup>3+</sup> doped bismuth zinc borate glasses”, *Spec. Act. Part A: Mol. Bio. Spec.* **122** (2014) 422.
- [38] Z. Jiang, J. Yang, S. Dai, “Optical spectroscopy and gain properties of Nd<sup>3+</sup>-doped oxide glasses”, *J. Opt. Soc. Am. B* **21** (2004) 739.
- [39] S. Surendra Babu, P. Babu, C.K. Jayasankar, A.S. Joshi, A. Speghini, M. Bettineli, J. “Luminescence and optical absorption properties of Nd<sup>3+</sup> ions in K–Mg–Al phosphate and fluorophosphates glasses”, *Phys.:Condens. Matter* **18** (2006) 3975.
- [40] B. Karthikeyan, Reji Philip, S. Mohan, “Optical and Non-linear optical properties of Nd<sup>3+</sup>-doped heavy metal borate glasses”, *Opt. Commun.* **246** (2005) 153.
- [41] H. Abramczyk, *Introduction to laser spectroscopy, Cap. 1 Basic physics of lasers* (2005) Elsevier, Netherlands, pp 14.



## Anexo 1

### Regla de Laporte

Al hablar acerca de la “paridad” nos referimos comúnmente a la propiedad que tienen las funciones para establecer relaciones de simetría ante rotaciones respecto a puntos, ejes o planos que determinan su comportamiento espacial en un dominio específico. Es así que las funciones de paridad par se definen como aquéllas para las cuales se satisface que  $f(-x) = f(x)$ . En tanto que las funciones de paridad impar deben de verificar que  $f(-x) = -f(x)$ . El concepto de “paridad” se extiende también a los operadores cuánticos y estados. Es así que el observable dipolo eléctrico “ $\hat{D} = q\hat{r}$ ” presenta simetría impar y el observable dipolo magnético “ $\hat{\mu}$ ” es de simetría par, análogamente a las funciones  $A^{2n}$  y  $A^{2n+1}$  con  $n \in \mathbb{N}$ . En cuanto a estados, recordemos que aquéllos que pertenecen a una misma configuración electrónica, deben de exhibir la misma paridad porque presentan el mismo valor de momento angular orbital “ $l$ ” independientemente del número cuántico principal  $n$  que denota la energía de la capa respecto del núcleo. Por consiguiente, la paridad de las configuraciones electrónicas consecutivas se presenta de manera alternada, ver Tabla A.1.1, es decir, las funciones de onda  $\Psi(n, l)$  que pertenecen a configuraciones electrónicas consecutivas, debe de exhibir paridad opuesta.

Tabla A.1.1. Paridad de estados y configuraciones electrónicas  $n, l$ .

| $n, l$       | s   | p     | d   | f     | g   | h     | i   | k     | l   | m...      |
|--------------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-----------|
| $\Psi(n, l)$ | par | impar ... |

Específicamente, la parte angular de las funciones de onda nos revela la paridad de un estado  $\Psi(n, l)$ . Por ejemplo, en el átomo de hidrógeno la paridad de su función de onda,  $\Psi(n, l) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ , depende únicamente de su parte angular  $Y(\theta, \varphi)$  indicando que presenta simetría esférica. Por consiguiente, sus estados deben de ser de paridad “par” ya que una esfera presenta completa simetría ante rotaciones respecto de puntos, ejes y planos. Si el número cuántico  $l$  es par entonces la función de onda presenta paridad par y es impar si el número cuántico  $l$  es impar. Por tanto, la regla de selección debe ser:

$$\Delta l = \pm 1$$

indicando que **la paridad de las funciones de onda debe ser opuesta (entre dos estados energéticos diferentes) para la ocurrencia de una transición impulsada por operador de paridad impar**, es decir, una transición impulsada por operador impar debe realizarse entre funciones de onda pertenecientes a diferentes configuraciones. En tanto que una **transición impulsada por operador de paridad par debe ser realizada entre estados de la misma configuración**.

Al desear obtener un valor esperado de un operador cuántico, se debe de considerar la paridad tanto del operador como de los estados entre los cuales actúa. Por simetría, los observables pares no cambian la paridad del estado en el que actúan, sin embargo, los observables impares sí cambian la paridad del estado sobre el que actúan, por tanto, se verifican los siguientes resultados:

$$\begin{aligned}\langle \psi_{par} | \hat{A}_{par} | \psi_{par} \rangle &= a \\ \langle \psi_{impar} | \hat{A}_{par} | \psi_{impar} \rangle &= a \\ \langle \psi_{par} | \hat{A}_{impar} | \psi_{par} \rangle &= 0 \\ \langle \psi_{impar} | \hat{A}_{impar} | \psi_{impar} \rangle &= 0\end{aligned}$$

En consecuencia, un valor esperado no nulo de un observable impar debe de ser obtenido entre estados de paridad opuesta:

$$\begin{aligned}\langle \psi_{par} | \hat{A}_{impar} | \psi_{impar} \rangle &= a \\ \langle \psi_{impar} | \hat{A}_{impar} | \psi_{par} \rangle &= a\end{aligned}$$

Esta es la esencia de la Regla de Laporte que indica que bajo la acción de un observable de paridad impar como el dipolo eléctrico, los estados pares sólo pueden ser conectados con estados impares y los estados impares sólo con los pares por lo que una transición intraconfiguracional  $4f - 4f$  exige que estados de diferente paridad sean mezclados con los estados  $4f$ . Estos estados de paridad opuesta deben de provenir forzosamente de una configuración adyacente a la  $4f$  y no cerrada como la  $5d$  para satisfacer

la regla de Laporte. Por tanto, la regla de Laporte para transiciones electrónicas puede ser enunciada de manera equivalente como ***“las transiciones electrónicas permitidas son aquellas en las que hay cambio de paridad”***.



## Anexo 2

### Determinación de los parámetros Judd-Ofelt por el método de mínimos cuadrados

Los elementos de matriz asociados al operador tensorial unitario  $U^{(t)}$  para la transición dipolar eléctrica (de) específica del ión lantánido,  $U_t^2$ , son reportados en la referencia [21], atendiendo a la regla de selección  $t \leq 2l$ , con  $l = 1, 2, 3$ , para estados  $4f$ , por tanto, los parámetros a determinar son  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ . Para determinar la fuerza del oscilador dipolar eléctrico  $f_{de}$  (3.3.1) se considera la siguiente ecuación inicial para:

$$f_{de} = cte. \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle A|U^t|B \rangle|^2 = cte. (\Omega_2 U_2^2, \Omega_4 U_4^2, \Omega_6 U_6^2) \dots (A.2.1)$$

con  $\langle A|$  y  $|B \rangle$  estados perturbados inicial y final de la transición.

La relación (A.2.1) define una función lineal cuyas variaciones son posibles de ajustar al considerarla como una expresión polinomial del tipo:

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n \dots (A.2.2),$$

donde los términos  $a_0, a_1, \dots, a_n$  son constantes y  $n$  define el grado del polinomio.

Usando la relación (A.2.2), los parámetros de intensidad  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$  en la expresión (A.2.1) pueden ser determinados considerándolos como las variables:

$$y = a_2 \Omega^{(2)} + a_4 \Omega^{(4)} + a_6 \Omega^{(6)} \dots (A.2.3),$$

siendo  $a_2, a_4, a_6$  los coeficientes de los parámetros de intensidad,  $\Omega_t$ . El grado de esta relación es  $n=6$ .

La variación,  $\delta_i$ , entre los puntos los datos reales derivados del evento,  $Y_i$ , y los valores esperados de la recta definida por (A.2.3),  $y_i$ , puede ser obtenida mediante la siguiente operación:

$$\delta_i = Y_i - y_i = Y_i - a_0 - a_1x_i - a_2x_i^2 - \dots - a_nx_n^2 \dots (A.2.4),$$

donde el número de parejas para cada evento  $i$  es  $N = \sum_{i=1}^N (y_i, x_i)$ . Si  $N = 3$ ,  $f_{de} \rightarrow y_i$ ,  $f_{exp} \rightarrow Y_i$ ,

$x_i \rightarrow \Omega_i$  y  $a_i \rightarrow U_i^2$ , entonces el desarrollo por mínimos cuadrados es válido. La relación equivalente a la expresión (A.2.4) para la  $f_{de}$  (3.3.1) de (A.2.1) es:

$$\delta_i = f_{exp_i} - f_{de_i} = f_{exp_i} - \Omega_2(U_2^2)_i - \Omega_4(U_4^2)_i - \Omega_6(U_6^2)_i$$

cuyo cuadrado es:

$$[\delta_i]^2 = [f_{exp} - \Omega_2(U_2^2)_i - \Omega_4(U_4^2)_i - \Omega_6(U_6^2)_i]^2 \dots (A.2.5)$$

La suma de los cuadrados de las variaciones individuales  $[\delta_i]^2$  entre los datos esperados  $f_{de}$  (A.2.1) y los observados  $f_{exp}$  (3.3.6) es:

$$\Delta = \sum_{i=1}^N [\delta_i]^2 = \sum_{i=1}^N [f_{exp_i} - \Omega_2(U_2^2)_i - \Omega_4(U_4^2)_i - \Omega_6(U_6^2)_i]^2 \dots (A.2.6)$$

El proceso de ajuste para determinar la mejor recta consiste en minimizar las variaciones definidas en (A.2.6) para cada una de las parejas de datos, con respecto a las variables a determinar  $\Omega_i$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_2} &= \sum_{i=1}^N (-f_{exp_i} U_{2i}^2 + \Omega_2 U_{2i}^4 + \Omega_4 U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 U_{6i}^2 U_{2i}^2 = 0) \\ \frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_4} &= \sum_{i=1}^N (-f_{exp_i} U_{4i}^2 + \Omega_2 U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 U_{4i}^4 + \Omega_6 U_{6i}^2 U_{4i}^2 = 0) \dots (A.2.7) \\ \frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_6} &= \sum_{i=1}^N (-f_{exp_i} U_{6i}^2 + \Omega_2 U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 U_{6i}^4 = 0) \end{aligned}$$

Finalmente, los parámetros de intensidad  $\Omega_i$  son determinados al resolver el sistema de ecuaciones lineales (A.2.7) al resolver la matriz asociada:

$$\begin{aligned}\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^4 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{2i}^2 &= \sum_{i=1}^N f_{\text{exp}_i} U_{2i}^2 \\ \Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^4 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{4i}^2 &= \sum_{i=1}^N f_{\text{exp}_i} U_{4i}^2 \dots \text{(A.2.8)} \\ \Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 &= \sum_{i=1}^N f_{\text{exp}_i} U_{6i}^2\end{aligned}$$

La calidad del ajuste la evalúa el *rms*:

$$rms = \left[ \frac{\Sigma(\text{desviaciones}^2)}{\text{No.niveles}-\text{No.parámetros } JO} \right]^{1/2} \dots \text{(A.2.9)},$$

donde el número de niveles representa el número de bandas de absorción observadas mientras que el número de parámetros *JO* son siempre tres:  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ .

En el caso de realizar el ajuste *JO* usando las intensidades  $S_{de}$  y  $S_{\text{exp}}$ , el sistema de ecuaciones (A.2.8) se modifica como:

$$\begin{aligned}\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^4 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{2i}^2 &= \sum_{i=1}^N S_{\text{exp}_i} U_{2i}^2 \\ \Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^4 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{4i}^2 &= \sum_{i=1}^N S_{\text{exp}_i} U_{4i}^2 \dots \text{(A.2.10)} \\ \Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 &= \sum_{i=1}^N S_{\text{exp}_i} U_{6i}^2\end{aligned}$$

Finalmente, el error experimental asociado a los parámetros *JO* se calcula con diferencias entre  $S_{de}$  y  $S_{\text{exp}}$  de idéntica manera a (A.2.8):

$$\begin{aligned}
\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^4 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{2i}^2 &= \sum_{i=1}^N \delta_i U_{2i}^2 \\
\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^4 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{4i}^2 &= \sum_{i=1}^N \delta_i U_{4i}^2 \dots (\text{A.2.11}) \\
\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 &= \sum_{i=1}^N \delta_i U_{6i}^2
\end{aligned}$$