



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

TESIS

**ANÁLISIS JUDD-OFELT DEL  $\text{Nd}^{3+}$  EN UN VIDRIO BBO  
PARA AMPLIFICACIÓN LÁSER DE BANDA ANCHA**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**FÍSICO**

PRESENTA:

**ROSA KARELI NAVA REYES**

ASESORES:

**DRA. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS**

**DR. CRISTIAN ADÁN MOJICA CASIQUE**

TOLUCA ESTADO DE MÉXICO

MARZO DE 2025





# ÍNDICE

Introducción General .....	1
<b>1 Propiedades y Aplicaciones de los Iones de TR<sup>3+</sup> .....</b>	<b>4</b>
1.1 Introducción .....	4
1.2 Configuración Electrónica .....	4
1.3 Propiedades de los Iones de TR <sup>3+</sup> .....	5
1.3.1 Contracción Lantánida .....	5
1.3.2 Apantallamiento .....	6
1.4 Aplicaciones de los Iones de TR <sup>3+</sup> .....	8
1.4.1 Materiales Luminiscentes.....	9
1.4.1.1 Imagenología .....	9
1.4.1.2 Iluminación .....	10
1.4.1.3 Aplicación Láser .....	10
1.4.2 Materiales Magnéticos Permanentes .....	11
1.4.3 Agricultura .....	12
1.4.4 Aplicaciones del Neodimio .....	13
1.5 Bibliografía.....	16
<b>2 Sólidos Cristalinos y Amorfos .....</b>	<b>21</b>
2.1 Introducción .....	21
2.2 Estructuras y Propiedades de Sólidos Cristalinos y Amorfos .....	21
2.2.2 Reglas de Zachariasen .....	24

2.3	Transiciones Radiativas y No Radiativas de los Iones $TR^{3+}$ .....	25
2.4	Corrimiento Stokes y Anti-Stokes .....	26
2.5	Vidrios BBO .....	27
2.6	Bibliografía .....	30
<b>3</b>	<b>Métodos y Materiales</b> .....	<b>32</b>
3.1	Introducción .....	32
3.2	Marco Teórico .....	32
3.2.1	Antecedentes Históricos .....	32
3.2.2	Hamiltoniano del Ion Libre .....	34
3.2.3	Hamiltoniano del Ion en Entorno Químico .....	38
3.3	Metodología Experimental .....	41
3.3.1	Procesamiento del Sistema Vítreo .....	41
3.3.2	Espectroscopia de Absorción .....	42
3.3.2.1	Espectrofotómetro .....	43
3.3.3	Espectroscopia de Emisión y Vida Media .....	44
3.3.3.1	Espectrofluorímetro .....	45
3.4	Metodología Judd- Ofelt .....	45
3.4.1	Parámetros Espectroscópicos de Absorción .....	46
3.4.2	Factor de Calidad Espectroscópica .....	49
3.4.3	Parámetros Espectroscópicos de Emisión .....	50
3.4.4	Parámetros Radiativos de la Línea Láser .....	52
3.5	Bibliografía .....	55

4	<b>Caracterización de la Línea Laser del Nd<sup>3+</sup> en un Vidrio BBO</b> .....	59
4.1	Introducción .....	59
4.2	Objetivo .....	59
4.3	Hipótesis .....	59
4.4	Desarrollo Experimental .....	59
4.5	Resultados Experimentales .....	61
4.5.1	Absorción y Parámetros JO .....	61
4.5.2	Fluorescencia .....	64
4.5.3	Transición Laser .....	74
4.6	Análisis de Resultados .....	76
4.7	Conclusiones .....	80
4.8	Perspectivas .....	81
4.9	Bibliografía .....	82
	Anexo I .....	85
	Anexo II .....	87
	Anexo III .....	91



## Introducción

Los iones de Tierras Raras triplemente ionizados ( $\text{TR}^{3+}$ ) inmersos en medios cristalinos, vítreos, acuosos y polímeros, son de importancia crítica en el campo de la tecnología fotónica. Las Tierras Raras (TR) son un subgrupo de los lantánidos cuyos elementos comparten características físicas y químicas por presentar el llenado de la capa  $4f$ . Debido a esto el Lantano ( $4f^0$ ) queda excluido. Los elementos Escandio (Sc) e Itrio (Y) presentan ciertas características físicas en similares a las TR por compartir el grupo 3 de la Tabla Periódica, por lo que comúnmente son citados como TR en la literatura, no obstante, su configuración electrónica no contiene electrones  $4f$ . Los iones de  $\text{TR}^{3+}$  son elementos esenciales para una variedad de aplicaciones tecnológicas modernas debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, que los hacen irremplazables para la operatividad muchos dispositivos opto-electrónicos. Entre los usos más relevantes de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  se encuentra su aplicación en imanes permanentes, baterías recargables, pantallas de alta brillantez y láseres de diferente potencia.

Uno de los elementos de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  más destacados en el campo de la tecnología fotónica es el  $\text{Nd}^{3+}$ , ya que se utiliza en la fabricación de imanes de alta potencia, componentes ópticos y láseres. En particular, el ion  $\text{Nd}^{3+}$  es esencial para la infraestructura de teletransmisión de banda ancha de última generación, particularmente en la región C de la telecomunicación ( $1.53 - 1.56 \mu\text{m}$  (IR)) debido a sus capacidades radiativas para mejorar la eficiencia y la capacidad de los sistemas de comunicación digital de banda ancha actual debido que permite la transmisión por fibra óptica de una alta densidad de información a través de grandes distancias con baja disminución de señal.

Debido a esto el análisis de las propiedades luminiscentes y de acción láser de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  inmersos en diversas matrices vítreas es fundamental para el diseño de dispositivos opto-electrónicos de mayor eficiencia que mejore significativamente la tecnología digital y la investigación de sistemas subatómicos.

En el presente trabajo se analiza la estructura y el comportamiento radiativo del vidrio Borato de Bario (BBO) dopado con 5.0% de porcentaje molar de  $\text{Nd}^{3+}$ , a partir de los parámetros espectroscópicos  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$  determinados del ajuste por mínimos cuadrados entre las

intensidades de absorción experimentales y calculadas, definido en la metodología Judd-Ofelt para amplificación óptica de banda ancha en el cercano infrarrojo (1064nm) de gran utilidad en redes de telecomunicación dentro de la región C.

En el **Capítulo 1** se estudian las principales características físicas y químicas de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  responsables de generar luz láser de alta potencia, así como las aplicaciones de mayor demanda en las últimas décadas, con particular atención en las propiedades radiativas de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$ . En el **Capítulo 2** se describen de forma general, las características estructurales de los sólidos cristalinos y amorfos además de analizar las diferentes propiedades estructurales que pudieran beneficiar o afectar a la emisión láser de los iones de  $\text{TR}^{3+}$ .

El **Capítulo 3** se divide en dos partes, en la primera se describe la construcción del Hamiltoniano de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  a partir del Hamiltoniano del ion libre y la influencia del potencial eléctrico del campo ligando. La segunda parte se refiere a su la síntesis y caracterización óptica, así como a la descripción de los equipos ópticos empleados.

En el **Capítulo 4** se describen las condiciones de síntesis del vidrio  $\text{BBO:Nd}^{3+}$  y los resultados obtenidos: parámetros JO, principales parámetros de absorción y fluorescencia, un análisis detallado de los parámetros láser del  $\text{Nd}^{3+}$  ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  a 1062 nm) así como una comparación de los parámetros fluorescentes y láser del vidrio  $\text{BBO:Nd}^{3+}$  con otros vidrios boratos dopados con iones de  $\text{Nd}^{3+}$ . Finalmente se presentan las conclusiones del presente trabajo de investigación y perspectivas de estudio. La bibliografía se encuentra al final de cada capítulo.



# Capítulo 1

## Propiedades De Los Iones de TR<sup>3+</sup>

### 1.1 Introducción

El presente capítulo hace referencia a las principales propiedades físicas y químicas de los iones de Tierras Raras triplemente ionizados (TR<sup>3+</sup>), responsables de generar luz láser de alto rendimiento. Adicionalmente, aplicaciones de mayor demanda de las últimas décadas, son abordadas.

### 1.2 Configuración electrónica

La configuración electrónica y la estructura molecular de los sitios de iones de TR<sup>3+</sup>, son características responsables de sus propiedades físicas y químicas en los sólidos. En 1869 fue diseñada la tabla periódica de los elementos por el químico ruso Dmitri Ivanovich Mendeleev [1], esta contenía los 63 elementos conocidos hasta entonces. Mendeleev propuso ordenar los elementos en filas y columnas a los que se denominó “períodos” y “grupos o familias” respectivamente. Por rectángulos, colocó sus masas atómicas en orden ascendente de izquierda a derecha llenando filas en orden descendente sucesivamente. Actualmente la tabla periódica consta de 118 elementos que integra al grupo de los lantánidos y al grupo de los actínidos.

El grupo de los lantánidos consta de 14 elementos pertenecientes al periodo 6: Lantano (La), Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Prometio (Pm), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disproσιο (Dy), Holmio (Ho), Erbío (Er), Tulio (Tm), Iterbio (Yb) y Lutecio (Lu). Las Tierras Raras (TR) son un subgrupo de los lantánidos cuyos elementos comparten características físicas y químicas por presentar el llenado de la capa 4*f* por lo que el Lantano (4*f*<sup>0</sup>) queda excluido: Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Prometio (Pm), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disproσιο (Dy), Holmio (Ho), Erbío (Er), Tulio <sup>TM</sup>, Iterbio (Yb) y Lutecio (Lu). Los elementos Escandio (Sc) e Itrio (Y) presentan ciertas características físicas similares a las TR por compartir el grupo 3 de la Tabla Periódica, por lo que comúnmente son citados como TR en la literatura, no obstante, su configuración electrónica no contiene electrones 4*f*. La actual

tabla periódica propuesta por Aufbau [1], se llena conforme aumenta el número de electrones de valencia, ver **Fig. 1.0**. Esta característica permite predecir la configuración electrónica de los elementos además de su reactividad y electronegatividad. Considerando la interacción de Coulomb que establece los niveles de energía atómica y el Principio de Exclusión de Pauli que enuncia la inexistencia de dos electrones del mismo elemento, definidos por el mismo conjunto de números cuánticos ( $n, l, m_l$  y  $m_s$ ) [2], la configuración electrónica de las TR es  $[Xe]4f^N 6s^2$  o bien,  $[Xe]4f^N 5d^1 6s^2$  con  $N = 1, \dots, 14$ , para algunos de sus elementos, ver **Tabla 1.0** En particular, las configuraciones electrónicas de los iones de  $TR^{3+}$  se obtienen remover 3 electrones de las capas más externas.

**Tabla 1.0** Numero atómico ( $Z$ ), símbolo, elemento, configuración electrónica (TR), ( $TR^{2+}$ ) y ( $TR^{3+}$ ), estado basal, radio iónico ( $TR^{3+}$ ) ( $r_i$ , Å) y espín [3].

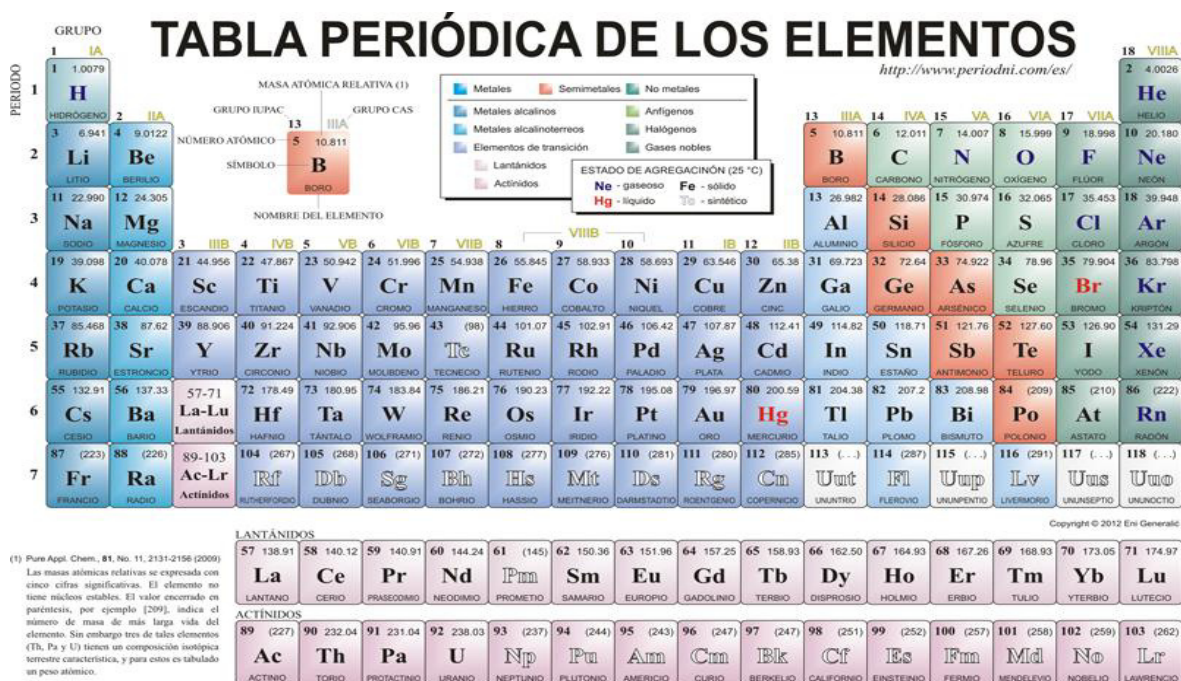
Z	Símbolo	Elemento	TR	$TR^{2+}$	$TR^{3+}$	Estado Basal	$r_i$	Espín
21	Sc	Escandio	$[Ar]4s^2 3d^1$	$[Ar]4s^1$	[Ar]	-	0.81	-
39	Y	Itrio	$[Kr]4d^1 5s^2$	$[Kr]4d^1$	[Kr]	-	1.13	-
57	La	Lantano	$[Xe]4f^0 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^0 5d^1$	$[Xe]4f^0$	$^1S_0$	1.15	Entero
58	Ce	Cerio	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^1 5d^1$	$[Xe]4f^1$	$^2F_{5/2}$	1.02	Semi entero
59	Pr	Praseodimio	$[Xe]4f^3 6s^2$	$[Xe]4f^3$	$[Xe]4f^2$	$^3H_4$	1.00	Entero
60	Nd	Neodimio	$[Xe]4f^4 6s^2$	$[Xe]4f^4$	$[Xe]4f^3$	$^4I_{9/2}$	0.99	Semi entero
61	Pm	Prometio	$[Xe]4f^5 6s^2$	$[Xe]4f^5$	$[Xe]4f^4$	$^5I_4$	0.98	Entero
62	Sm	Samario	$[Xe]4f^6 6s^2$	$[Xe]4f^6$	$[Xe]4f^5$	$^6H_{5/2}$	0.97	Semi entero
63	Eu	Europio	$[Xe]4f^7 6s^2$	$[Xe]4f^7$	$[Xe]4f^6$	$^7F_0$	0.97	Entero
64	Gd	Gadolinio	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^7 5d^1$	$[Xe]4f^7$	$^8S_{7/2}$	0.97	Semi entero
65	Tb	Terbio	$[Xe]4f^9 6s^2$	$[Xe]4f^8$	$[Xe]4f^8$	$^7F_6$	1.00	Entero
66	Dy	Disprobio	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	$[Xe]4f^9$	$^6H_{15/2}$	0.99	Semi entero
67	Ho	Holmio	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	$[Xe]4f^{10}$	$^5I_8$	0.97	Entero
68	Er	Erbio	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	$[Xe]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	0.96	Semi entero
69	Tm	Tulio	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	$[Xe]4f^{12}$	$^3H_6$	0.95	Entero
70	Yb	Iterbio	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	$[Xe]4f^{14}$	$[Xe]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	0.94	Semi entero
71	Lu	Lutecio	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^{14} 5d^1$	$[Xe]4f^{14}$	$^1S_0$	0.93	Entero

## 1.3 Propiedades de los iones de $TR^{3+}$

### 1.3.1 Contracción Lantánida

En la Tabla Periódica de los Elementos, ver **Fig. 1.0**, se muestran los radios atómicos de cada elemento, dentro de un período específico. Se observa que, a medida que se avanza de

izquierda a derecha por períodos, el radio atómico de los elementos disminuye, en tanto que,  $Z$  aumenta. Esto se debe principalmente al incremento de carga nuclear efectiva que atrae a los electrones, en consecuencia, los radios atómicos decrecen, a este fenómeno se le llama contracción del radio atómico. En el grupo lantánido, este fenómeno se conoce como “contracción lantánida”. En especial, la **Tabla 1** lista los radios iónicos de la configuración  $TR^{3+}$  con los cuales se puede verificar una mayor contracción debido a la descompensación electrónica que conduce a mayor atracción entre los electrones de capas internas y el núcleo [4].

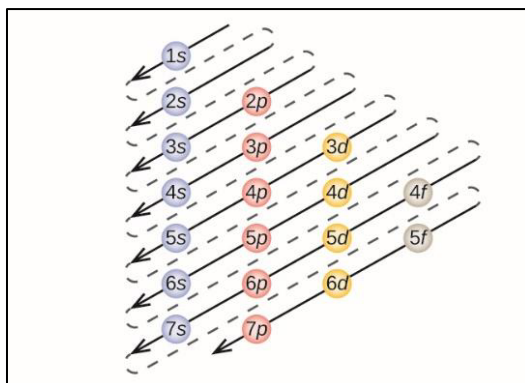


**Fig. 1.0** Tabla periódica de los elementos. Figura tomada de la red. <https://www.ngenespanol.com/dato-dia/cuantos-elementos-tiene-la-tabla-periodica-actualmente/>

### 1.3.2 Apantallamiento

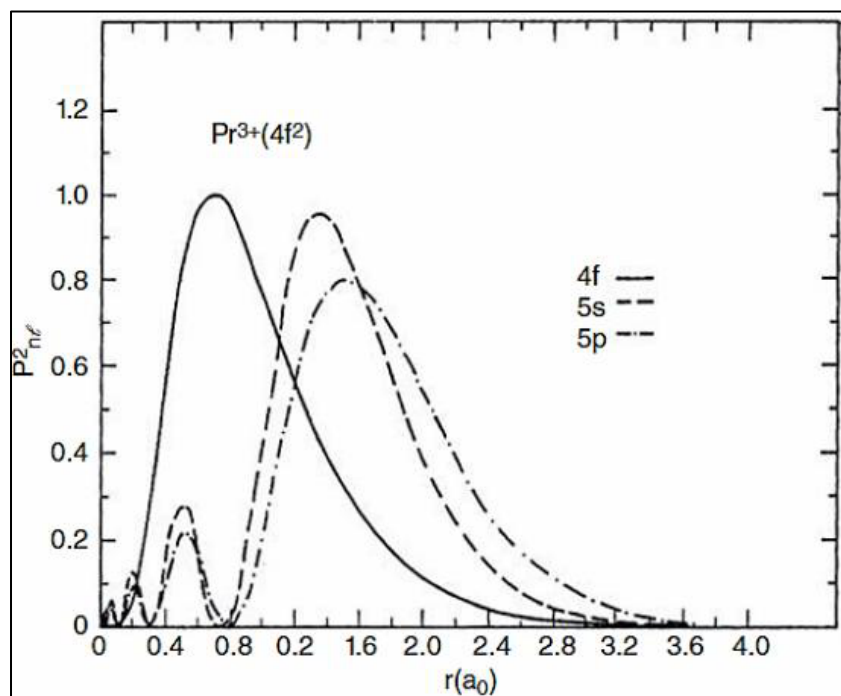
El principio de Aufbau establece que los electrones no pueden ocupar niveles de energía superiores hasta que los orbitales de menor energía hayan sido ocupados. En la **Fig. 1.2** se muestra el orden de Aufbau para el llenado de capas electrónicas, en particular para el caso de los elementos de tierras raras, cuando la capa  $4f$  se está llenando, las capas superiores  $5s^2$ ,  $5p^6$  y  $6s^2$ , ya se encuentran completamente ocupadas, en tanto que, los elementos La,

Ce, Ga y Lu, poseen un electrón ( $5d^1$ ), y para el resto de los elementos de TR, el llenado es hasta la configuración  $6s^2$ , ver **Tabla 1.0**.



**Fig. 1.2** Principio de Aufbau, indicando el orden de llenado de electrones en los átomos. Figura tomada de la red. [https://chem.libretexts.org/@api/deki/files/71003/CNX\\_Chem\\_06\\_04\\_Efillorder.jpg](https://chem.libretexts.org/@api/deki/files/71003/CNX_Chem_06_04_Efillorder.jpg)

Por un lado, debido a la fuerte interacción electrostática dado que la capa  $4f$  está más cerca del núcleo, se induce la penetración de los orbitales  $5s^2$ ,  $5p^6$  y  $6s^2$  en la capa  $4f$  ver **Fig. 1.3** reduciéndose la energía de amarre de los electrones de las capas más externas, facilitando la ionización [4]. Por otro lado, como los electrones de valencia de la capa  $4f$  se encuentran apantallados por los electrones de las capas  $5s^2$ ,  $5p^6$  y  $6s^2$ , su interacción ante perturbación externas es débil.



**Fig. 1.3** Distribución de densidad radial de carga de los orbitales  $4f$ ,  $5s$  y  $5p$  del ion  $\text{Pr}^{3+}$  [5].

Este apantallamiento que sufren los electrones  $4f$  por las nubes electrónicas de las capas más externas  $5s^2$ ,  $5p^6$  y  $6s^2$ , es el origen de los muy estrechos anchos de banda, así como de las muy altas intensidades de las bandas de absorción y emisión de estos electrones. Este perfil de banda intenso y afilado es semejante a aquellos observados en iones y átomos libres. Estas bandas son generadas por transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  observadas principalmente, en la región visible del espectro electromagnético [6]. La matriz que aloja al ión de  $TR^{3+}$ , también puede absorber algunas frecuencias de la radiación por lo que, en el espectro de absorción se presenta el llamado borde de absorción hacia la región ultravioleta.

Otra característica que hace tan valiosas a las TR son sus propiedades magnéticas provenientes del momento orbital y de espín totales de los electrones, así como de la configuración electrónica de estos elementos se pueden determinar sus propiedades magnéticas [7]:

- Con excepción de Lu, el resto de los iones  $TR^{3+}$  poseen paramagnetismo además de presentar momentos magnéticos más grandes respecto a aquéllos de los iones de los elementos de transición  $d$ .
- Dado que la interacción espín-órbita es un evento que se produce exclusivamente entre los electrones  $4f$  el momento dipolar magnético es ajeno completamente a cualquier influencia del entorno químico, en consecuencia, el momento magnético es independiente del medio y prácticamente igual al momento magnético calculado.
- En los iones de  $TR^{3+}$ , el momento magnético está en función de la magnitud del estado fundamental  $J$ , a diferencia de los elementos de capa  $d$ .
- Los metales de TR son paramagnéticos a temperatura ambiente, a medida que la temperatura disminuye cambian de paramagnéticos a ferromagnéticos o anti ferromagnéticos, en tanto los metales de tierras raras pesadas (Tb, Dy, Ho, Er y Tm) cambian de diamagnéticos a ferromagnéticos a temperaturas bajas como se verifica por una disminución en la temperatura de Curie.

#### 1.4 Aplicaciones de los iones $TR^{3+}$

Derivado de las propiedades magnéticas y ópticas expuestas anteriormente, se encuentran múltiples aplicaciones para los iones de Tierras Raras, en diversas áreas como la industria,

telecomunicación, medicina y agricultura, a continuación, se describen las principales aplicaciones de estos iones.

### **1.4.1 Materiales Luminiscentes**

Las características ópticas excepcionales de los iones de  $TR^{3+}$  debidas a sus particulares configuraciones electrónicas como una amplia región espectral que va desde el ultravioleta (UV) hasta el cercano infrarrojo (Near Infrared NIR, por sus siglas en inglés), propiedades no lineales para generación de luz coherente, baja probabilidad de emisión espontánea, etc., son aprovechadas en la tecnología fotónica para producción comercial de dispositivos optoelectrónicos, además de almacenamiento de información y aplicación láser en biomedicina. En este sentido es posible distinguir tres principales campos de aplicación: imagenología, iluminación y aplicación láser.

#### **1.4.1.1 Imagenología**

La imagenología se refiere al conjunto de procesos y técnicas que se emplean para la obtención de imágenes con el fin de diagnosticar, monitorear y tratamiento de enfermedades y lesiones. En este contexto, se utilizan las propiedades ópticas, magnéticas además de la alta capacidad de absorción de rayos X, de los iones de  $TR^{3+}$  para obtener imágenes de alta resolución del cerebro, a través de imágenes de resonancia magnética, tomografía computarizada y tecnología de imágenes de fluorescencia [8]. Adicionalmente, los iones de  $TR^{3+}$  son de gran utilidad para detectar e inclusive tratar y regular enfermedades cerebrales. La aplicación de terapia fotodinámica, que combina el uso nanopartículas de iones de  $TR^{3+}$  y fármacos a través de la elaboración de protocolos [9, 10], es prometedora para el tratamiento del cáncer.

Los iones de  $TR^{3+}$  son ampliamente usados en la producción comercial de pantallas de alta resolución y mayor brillantez como las pantallas de plasma y las pantallas de cristal líquido (LCD). En estas últimas, los iones de  $TR^{3+}$ , en específico el  $Yb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ , se utilizan para producir luces LED blancas de alta brillantez [11], implementadas en diodos emisores de luz que operan como pixeles. Otros iones de  $TR^{3+}$  son utilizados en la fabricación de filtros para mejorar la pureza del color y la eficiencia luminosa de las pantallas, además los materiales en los que se incorporan iones de  $TR^{3+}$ , son flexibles y transparentes

permitiendo fabricar pantallas que pueden doblarse sin perder funcionalidad ni calidad de imagen.

#### **1.4.1.2 Iluminación**

Debido a las excepcionales propiedades ópticas de los iones de  $TR^{3+}$ , estos iones ópticos se aprovechan para la emisión de colores específicos que mejoran la eficiencia y calidad del color en bombillas fluorescentes y lámparas. Por ejemplo, a los fósforos que ya contienen iones de  $Eu^{3+}$  y  $Yb^{3+}$ , se agregan iones de  $Dy^{3+}$  para la producción de luz blanca por combinación de sus emisiones en el azul, rojo y amarillo, respectivamente. Esta es la base de la fabricación de las lámparas de halogenuro metálico y los de luz blanca brillante y cálida [7], así mismos vidrios de  $B_2O_3 - WO_3 - ZnO - Li_2O - Na_2O$  dopados con  $Dy^{3+}$  son utilizados para la emisión de luz blanca cálida [12]. Los iones de  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Ce^{3+}$  pueden encontrarse en focos ahorradores (CFL) sin importar la marca comercial de los mismos [13], lo que representa una posibilidad de recuperar los residuos de tierras raras para su reciclaje.

#### **1.4.1.3 Aplicación láser**

Los tiempos de decaimiento radiativo prolongados en combinación con el perfil afilado de las bandas de emisión  $4f - 4f$ , favorecen la producción de luz láser (luz coherente, monocromática y en fase) para muy diversas aplicaciones ya sea en estado sólido [14] o en composición acuosa [15]. Debido a la versatilidad y posibilidad de uso remoto, los láseres son usados en una variedad de operaciones en la industria, telecomunicaciones e investigación. Algunas de las principales aplicaciones son:

1. En la industria, los láseres son utilizados para cortar, perforar [16], pulir, limpiar, modelar y soldar metales [17]. Así mismo, el láser es empleado para la fabricación de vehículos autónomos dotados con sistemas de detección de obstáculos y de navegación precisa [18].
2. En telecomunicación, los láseres son fundamentales en la transmisión de datos a través de fibras ópticas basadas en  $Er^{3+}$  y  $Nd^{3+}$ , debido a la eficiente transmisión de información a alta velocidad en grandes distancias con mínima pérdida de señal. Al respecto se realizan investigaciones en la

búsqueda de amplificadores láser para el procesamiento de fibra de pulso ultracorto [19].

3. En la academia, se realizan múltiples investigaciones y análisis espectroscópicos basados en luz láser (AAS, TDLAS, LES, RAMAN, LIBS, etc.), para estudiar la composición de muestras de interés [20], generar ablación láser [21], producir de plasma [22] y fusión láser [23].
4. El uso de la luz láser de los iones de  $TR^{3+}$  en medicina no se limita al diagnóstico por medio de la imagenología, sino que son utilizados en procedimientos quirúrgicos para cortar, coagular, o vaporizar tejidos. En dermatología, se utiliza el láser Er-YAG para la extirpación de quistes en pieles oscuras [24], en odontología se emplea el láser Nd-YAG con emisión estimulada a 1064 nm, para el tratamiento de infecciones [25]. Así mismo, se emplean técnicas como Litotricia láser para deshacer cálculos biliares y renales [26, 27].
5. Otras aplicaciones incluyen, defensa, seguridad, entretenimiento, arte e impresión 3D.

#### 1.4.2 Materiales Magnéticos Permanentes

Desde su descubrimiento en los años sesenta, se han establecido tres generaciones y dos tipos de materiales magnéticos permanentes de TR en aleación con elementos ferromagnéticos [7]. La primera generación son los imanes permanentes de Sm-Co que a su vez incluyen dos generaciones, la primera tipo 1:5  $SmCo_5$  y la segunda 2:17 Sm-Co. La segunda generación de imanes permanentes son los basados en Fe e incluyen al Boro, por lo que son etiquetados como imanes TR-Fe-B. La tercera generación basada también en aleaciones con Fe ya destaca al Neodimio por lo que son denominadas la generación NdFeB.

Aproximadamente la mitad de los imanes permanentes de TR se utilizan en la fabricación de motores [7]. En específico, los motores que emplean imanes de tercera generación tienden a ser más livianos y presentan un menor volumen. Adicionalmente a estas atractivas características, los motores impulsados por imanes NdFeB exhiben una alta eficiencia debido

a bajas pérdidas de la energía de excitación por transferencia a energía térmica, por lo que el imán no se calienta.

En la búsqueda de energías limpias se utilizan materiales ferromagnéticos debido a su propiedad de magnetostricción que es la propiedad de cambiar de forma en presencia de campos magnéticos inducidos por el campo eléctrico de la radiación de excitación. En específico, para generar energía eléctrica se aprovecha la magnetostricción inversa, es decir se aplica compresión para cambiar el flujo magnético, lo que induce un campo eléctrico de acuerdo con la ley de Faraday [28]. Los materiales intermetálicos TR-Fe tienen una respuesta mecánica rápida y alta densidad de potencia por lo que la conversión de energía mecánica a eléctrica y viceversa, es muy eficiente.

Las aplicaciones de los imanes basados en TR-elemento ferromagnético, son múltiples y no se limitan a un área en específico, por ejemplo, son empleados en equipos de comunicación, frenos de autos, computadoras, refrigeradores magnéticos, sistemas de audio, levitación magnética, motores de vibración, etc.

Actualmente, cristales dopados con iones de  $TR^{3+}$  tienen gran perspectiva en el almacenamiento de información y con ello en el desarrollo de memorias cuánticas para comunicaciones cuánticas remotas y procesamiento cuántico, atendiendo a sus propiedades magnéticas [29].

### **1.4.3 Agricultura**

La búsqueda del mejoramiento en una producción en menor tiempo ha llevado a la industria agrícola a implementar el uso de fertilizantes orgánicos y sintéticos. Muchas veces el estudio de degradación de suelo y microorganismos pasa desapercibido dejando de lado las implicaciones medioambientales. En China se utilizan fertilizantes basados en iones de  $TR^{3+}$  desde 1972 ya que se ha observado mejora en la germinación de semillas, el crecimiento de raíces, el contenido de clorofila y la resistencia de las plantas a sequías [11]. Principalmente, estos fertilizantes son utilizados en aplicación foliar o en semillas ya que, al aplicarlos directamente al suelo, el fertilizante se dispersa muy pronto por acción del aire u otros factores del entorno, quedando muy poco disponible para las plantas y así producir los efectos deseados.

Una de las características más importantes de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  que mejoran la calidad y eficiencia de los fertilizantes, es su radio iónico (entre  $9.3 \times 10^{-2} \text{ nm}$  y  $1.15 \times 10^{-1} \text{ nm}$ ) cercano al radio iónico del calcio ( $9.9 \times 10^{-2} \text{ nm}$ ). Los iones de  $\text{TR}^{3+}$  reaccionan de manera competitiva con el calcio e incluso lo reemplaza en muchos procesos bioquímicos y morfológicos de las plantas [30]. Básicamente, los iones de  $\text{TR}^{3+}$  al desplazar al calcio, modifican la estructura de la membrana celular modular las propiedades de transporte intercelular que mejoren el metabolismo. Así, los iones de  $\text{TR}^{3+}$  son absorbidos en el xilema a través de delgadas ventanas celulares en la raíz y posteriormente transportados a otras partes de la planta.

En años recientes la comunidad biológica se ha interesado en conocer la influencia que tienen estos iones en las plantas. Estos estudios han revelado que los tratamientos con dosis bajas aumenten el rendimiento de los cultivos hasta un 10% [30], mientras que dosis altas ocasionan deformación de los cloroplastos<sup>1</sup> [11]. Otro aspecto importante por considerar es la relación entre la endocitosis<sup>2</sup> y los iones de  $\text{TR}^{3+}$ , ya que si bien, en dosis bajas los iones de  $\text{TR}^{3+}$  no pueden ingresar a las células vegetales, esto cambia a nano escala. En 2021 se determinó que los iones de  $\text{TR}^{3+}$  pueden fijarse a la membrana plasmática en forma de partículas a nano escala y, al comportarse de esta manera, pueden inducir endocitosis. Sin embargo, los mecanismos físicos y químicos detrás de la señal de endocitosis activada por los iones de  $\text{TR}^{3+}$  y su impacto en el crecimiento de las células vegetales, aún no se comprenden completamente [31].

En resumen, las TR son agentes que modulan el metabolismo de las plantas para una mejor absorción de metales pesados. Es claro que falta mucho por conocer sobre los daños y beneficios que los iones de  $\text{TR}^{3+}$  inducen en la supervivencia, el crecimiento, la abundancia y la reproducción de los organismos vivos, además de las consecuencias a largo plazo en los componentes del medio ambiente y la salud humana después del consumo de productos que los contengan.

#### 1.4.4 Aplicaciones del Neodimio

---

<sup>1</sup> Cloroplasto, organelo responsable del proceso de fotosíntesis.

<sup>2</sup> Endocitosis, es el proceso mediante el cual una célula adquiere material extracelular.

El Neodimio (Nd) es el elemento 60 de la tabla periódica, perteneciente al grupo de los lantánidos, posee propiedades magnéticas excepcionales ampliamente utilizadas en la creación de imanes permanentes [7]. Su emisión láser alrededor de los 1064 nm es usada para generación de láseres de estado sólido, telecomunicación, mediciones de precisión, investigación, uso clínico, entre otras aplicaciones que involucran la tecnología fotónica. Aparte, los vidrios de Neodimio son empleados como filtros ópticos y gafas de protección solar. A continuación, se describen algunas de las aplicaciones más importantes y recientes del Neodimio.

- **Imanes de Neodimio.** Los imanes de Neodimio son los imanes más fuertes disponibles comercialmente y tienen una amplia gama de aplicaciones como: motores, generadores de energía, dispositivos de audio, unidades de almacenamiento digital como discos duros, aceleradores de partículas, etc.
- **Degradación de materiales contaminantes.** Los autores Hu *et al.* reportan en el trabajo titulado “*Removal of diazinon pesticide from aqueous solution by adsorption onto neodymium orthoferrite nanoparticles*” [32] un análisis de las nanopartículas de ortoferrita de Neodimio ( $\text{NdFeO}_3$ ) sintetizadas mediante el método de cosíntesis para eliminar el pesticida diazinón de muestras de laboratorio. El diazinón es una de las toxinas de fósforo orgánico más utilizadas, que se emplea ampliamente en la agricultura. Esta toxina es resistente a la biodegradación, lo que causará muchos problemas al medio ambiente si se filtra a los cuerpos de agua. En ese trabajo se investigaron los parámetros de pH, tiempo de contacto, dosis de adsorbente y concentración residual de diazinón. Los resultados de este estudio mostraron que, en condiciones óptimas de 50 mg/l de diazinón a pH = 3, después de 30 min de tiempo de contacto, utilizando 0.06 g/l de nanopartículas  $\text{NdFeO}_3$ , la eficiencia de eliminación fue del 92%.

Así mismo, el óxido de Neodimio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) adicionado a nanopartículas de plata es utilizado en la degradación del tinte azul de metileno, el rendimiento antibacteriano y la interacción de minerales de plata con diferentes especies bacterianas. Los resultados mostraron que el sistema adicionado con Plata exhibió una degradación más eficiente en comparación con el compuesto puro. Después de 150 minutos la concentración de azul de metileno en el sistema mixto disminuyó a la mitad de su

valor inicial, en tanto que, el sistema puro sólo alcanzó una degradación del 33% [33].

- **Agricultura:** En la agricultura el Neodimio es utilizado para fortalecer el funcionamiento de la reacción fotoquímica, además de mejorar la proliferación celular y el contenido de flavonoides de la planta, activando enzimas antioxidantes. [11]
- **Láseres:** El ion de  $\text{Nd}^{3+}$  se caracteriza por su línea de emisión láser debida a la transición  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  (~1064 nm), dentro de la región espectral de infrarrojo cercano, ampliamente empleada en el *Área médica* para:
  - El tratamiento de diversas aversiones dermatológicas, específicamente los láseres Nd-YAG se utilizan para mejorar la apariencia de cicatrices del tipo eritemas y despigmentaciones causadas por acné, además de ser eficaz en la mejora de cicatrices de tipo queloides e hipertróficas [34, 35].
  - La implementación de la actual y aún en estudio, técnica quirúrgica denominada metastasectomía pulmonar asistida por láser Nd-YAG para mejorar la precisión y eficacia del procedimiento al reducir el sangrado, mejorar la visibilidad durante la cirugía, resección más precisa de la metástasis con márgenes adecuados y mínimo daño al tejido pulmonar sano [36].
  - La adhesión inmediata y durable de la dentina comparando la eficacia que pueda proporcionar la emisión láser del Er-YAG, y Nd-YAG además del láser Cr-YSGG. Se demostró que la fuerza de adhesión durante un tiempo prolongado de las muestras de dentina después del tratamiento con el láser Nd-YAG fue mayor que la de las muestras de los grupos que probaron la adhesión de las dentinas con los otros dos láseres [37].
  - El tratamiento de la alopecia ya que la luz láser del Neodimio logra penetrar lo suficiente como para llegar a los folículos pilosos y al mismo tiempo minimiza el daño en el tejido circundante. Esto demuestra que la energía térmica que genera la luz láser puede estimular los folículos pilosos inactivos y promover potencialmente, el crecimiento del cabello en las áreas afectadas [38].

## 1.5 Bibliografía

- [1] Schmiermund, T. (2022b) The discovery of the periodic table of the chemical elements. En *Essentials*. 1<sup>a</sup> Ed, Springer, Wiesbaden, Germany. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-36448-9>
- [2] Brown, T.L., LeMay, H. E., Bursten, B. E y Murphy, C. J. (2009) “Química la Ciencia Central”, Capitulo 6 “Estructura electrónica de los átomos” . 9<sup>a</sup> Ed, Pearson. México. pp. 220 -228.
- [3] Cotton, S. (1991) *Lanthanides and Actinides*. 1<sup>a</sup> Ed, Macmillan Physical Science Series. Macmillan Education Ltd. Londres, UK.
- [4] Voncken, J. (2015), *The Rare Earth Elements: An Introduction*, 1st edition, Springer International Publishing, Dordrecht, Netherlands.
- [5] Bettencourt-Dias, A. (2014) *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*. 1<sup>a</sup> Ed, Wiley, Nevada, USA.
- [6] Bonnelle, C., y Spector, N. (2015) *Rare-Earths and Actinides in High Energy Spectroscopy*. 1<sup>a</sup> Ed, En *Progress in theoretical chemistry and physics*, Springer, Dordrecht, Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-2879-2>
- [7] Wang, C. (2023) *Rare Earth Luminescent Materials and Laser Materials*. In: *Theory and Application of Rare Earth Materials*. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-19-4178-8\\_16](https://doi.org/10.1007/978-981-19-4178-8_16)
- [8] Wei, Z., Liu, Y., Li, B. *et al.* Correction: Rare-earth based materials: an effective toolbox for brain imaging, therapy, monitoring and neuromodulation. *Light Sci Appl* **11**, 224 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00922-5>
- [9] Tu, Z., Wan, Y., Ge, J. *et al.* NIR-IIb-triggered photodynamic therapy combined with chemotherapy platform based on rare-earth-doped nanoparticles. *Rare Met.* **43**, 3220–3231 (2024). <https://doi.org/10.1007/s12598-024-02626-8>
- [10] Wei, Z., Liu, Y., Wang, F. *et al.* Rare-earth Nanomaterials for Potential Brain Disease Theranostics. *Chem. Res. Chin. Univ.* **39**, 545–556 (2023). <https://doi.org/10.1007/s40242-023-3125-y>

- [11] Ozturk, M., Metin, M., Altay, V. *et al.* Role of Rare Earth Elements in Plants. *Plant Mol Biol Rep* **41**, 345–368 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11105-023-01369-7>
- [12] Lakshminarayana, G., Baki, S., Lira, A., Kityk, I., Caldiño, U., Kaky, K. M. y Mahdi, M. (2017) Structural, thermal and optical investigations of Dy<sup>3+</sup>-doped B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-ZnO-Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O glasses for warm white light emitting applications. *Journal Of Luminescence*, **186**, 283-300. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.049>
- [13] Mendoza-Anaya, D., Trinidad Juárez, B. E., Valencia-Alvarado, G., Duro Mendoza, M., Lira-Campos, A. y García-Pichardo, O. Y. (2019) Caracterización del Material Fluorescente Contenido en el Interior de las Lámparas Ahorradoras de Energía. *Pädi Boletín Científico De Ciencias Básicas E Ingenierías Del ICBI*, 7(Especial-2), 76-80. <https://doi.org/10.29057/icbi.v7iEspecial-2.4891>
- [14] Rogalin, V.E., Krymskii, K.M. Creation of High-Power Technological Nanosecond Frequency-Pulse Solid-State Lasers: Problems and Solutions. *J. Commun. Technol. Electron.* **68**, 1464–1473 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1064226923120161>
- [15] Prasad, R. (2023). Laser Technology and Its Applications. In: Physics and Technology for Engineers. Springer, Switzerland. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-32084-2\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-031-32084-2_8)
- [16] Fan, R., Mei, X. y Cui, J. Process in laser drilling of deep microholes without taper on metal materials. *Sci. China Technol. Sci.* **67**, 37–59 (2024). <https://doi.org/10.1007/s11431-023-2557-x>
- [17] Sanati, S., Nabavi, S.F., Esmaili, R. *et al.* A Comprehensive Review of Laser Wobble Welding Processes in Metal Materials: Processing Parameters and Practical Applications. *Lasers Manuf. Mater. Process.* **11**, 492–528 (2024). <https://doi.org/10.1007/s40516-024-00245-w>
- [18] Sánchez Martínez, J. (2022). Detección de objetos con láser de estado sólido para vehículos inteligentes (Grado en Ingeniería Robótica), Universidad de Alicante, España, Repositorio Institucional RUA. <http://hdl.handle.net/10045/124092>
- [19] Tünnermann, A., Limpert, J., Nolte, S. Ultrashort Pulse Fiber Lasers and Amplifiers. In: Dausinger, F., Lubatschowski, H., Lichtner, F. (eds) Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications. Topics in Applied Physics, vol 96. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-39848-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-540-39848-6_4)

- [20] Silva Pérez, A., Fernández Guasti, M. y Haro Poniatowski, E. (2006) *La física biológica en México (Temas selectos): Espectroscopia de fluorescencia inducida por láser en células*. Colegio Nacional, 487-508. México: México.
- [21] Augustyn, P., Rytlewski, P., Moraczewski, K. *et al.* Ablation of selected thermoplastic polymers using an Nd:YAG laser. *J Mater Sci* **58**, 9073–9086 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08566-5>
- [22] Ahmed, R. T., Ahmed, A. F. y Aadim, K. A. Influence of laser energy on structural and morphology properties of CdO and CdO:Sn production by laser-induced plasma. *J Opt* **53**, 1564–1573 (2024). <https://doi.org/10.1007/s12596-023-01291-x>
- [23] Weber, M. J. (1980) Glass for neodymium fusion lasers. *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 42(1-3), 189-196. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90021-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90021-6)
- [24] Quinn, A. P., Dziejczak, I., y Fomin, D. A. (2022) Use of Erbium:YAG Laser for Steatocystoma Extirpation in Darker Skin. *Dermatologic Surgery*, 48(9), 1011-1013. <https://doi.org/10.1097/dss.0000000000003563>
- [25] George, R., Walsh, L.J. (2023) Laser-Assisted Endodontics. In: Coluzzi, D.J., Parker, S.P.A. (eds) *Lasers in Dentistry—Current Concepts*. Textbooks in Contemporary Dentistry. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-43338-2\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-031-43338-2_9)
- [26] Traxer, O., Keller, E.X. Thulium fiber laser: the new player for kidney stone treatment? A comparison with Holmium:YAG laser. *World J Urol* **38**, 1883–1894 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00345-019-02654-5>
- [27] Yang, T., Ma, Z., Xu, B., Sun, W., Meng, H., Liu, D., Zhou, B. y Song, Z. (2019) Clinical role of frequency-doubled double-pulse neodymium YAG laser lithotripsy for removal of difficult biliary stones in laparoscopic common bile duct exploration. *ANZ Journal Of Surgery*, 89(9). <https://doi.org/10.1111/ans.15364>
- [28] Serway, R. A., Jewett, J. W. (2009) *Física: electricidad y magnetismo*, Ed en español, McGRAW-HILL, Ciudad de México, México.
- [29] Guo, M., Liu, S., Sun, W. *et al.* Rare-earth quantum memories: The experimental status quo. *Front. Phys.* **18**, 21303 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11467-022-1240-8>

- [30] Hu, X., Ding, Z., Wang, X. et al. Effects of Lanthanum and Cerium on the Vegetable Growth of Wheat (*Triticum aestivum* L.) Seedlings. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 69, 0727–0733 (2002). <https://doi.org/10.1007/s00128-002-0121-7>
- [31] Cheng, M., Wang, L., Zhou, Q. et al. Lanthanum (III) triggers AtrbohD- and jasmonic acid-dependent systemic endocytosis in plants. *Nat Commun* 12, 4327 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24379-z>
- [32] Mohammadi, L., Moein, H., Evin, A. et al. Removal of diazinon pesticide from aqueous solution by adsorption onto neodymium orthoferrite nanoparticles. *emergent mater.* (2024). <https://doi.org/10.1007/s42247-024-00752-8>
- [33] Elabbasy, M.T., El-Morsy, M.A., Awwad, N.S. et al. Adsorption and bacterial performance of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified Ag nanoparticles with enhanced degradation of methylene blue. *Sci Rep* 14, 9877 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-57226-4>
- [34] Sarvipour, N., Akbari, Z., Shafie’ei, M. et al. Lasers for the treatment of erythema, dyspigmentation, and decreased elasticity in macular acne scars: a systematic review. *Lasers Med Sci* 37, 3321–3331 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10103-022-03621-0>
- [35] Pan, L., Qin, H., Li, C. et al. Efficacy of the Neodymium-Doped Yttrium Aluminum Garnet Laser in the Treatment of Keloid and Hypertrophic Scars: A Systematic Review and Meta-analysis. *Aesth Plast Surg* 46, 1997–2005 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00266-021-02716-3>
- [36] Darlong, L., Chakraborty, A. & Sharma, P. Nd-YAG laser-assisted pulmonary metastasectomy: initial experience from a tertiary care cancer center in India. *Indian J Thorac Cardiovasc Surg* (2024). <https://doi.org/10.1007/s12055-024-01723-8>
- [37] Sun, G., Chen, X., Wei, F. et al. Effects of Er: YAG, Er,Cr: YSGG, and Nd: YAG laser irradiation and adhesive systems on the immediate and long-term bond strength of dentin: a systematic review and meta-analysis. *Lasers Med Sci* 38, 32 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10103-022-03699-6>
- [38] Jean-Pierre, P., Pulumati, A., Kasher, E. et al. Lasers in the management of alopecia: a review of established therapies and advances in treatment. *Lasers Med Sci* 39, 102 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10103-024-04054-7>



#### 2.1 Introducción

Actualmente se sabe que el apantallamiento que sufren los electrones  $4f$  por las nubes electrónicas de las capas más externas  $5s^2, 5p^6$  y  $6s^2$ , es el origen del perfil de banda característico de los iones de  $TR^{3+}$ . Sin embargo, la fluorescencia de estos iones puede verse incrementada o reducida debido a las propiedades estructurales de las matrices sólidas que albergan a los iones dopantes. Así, las propiedades ópticas observadas en los espectros de iones de  $TR^{3+}$  dependen de la estructura del medio que los aloja además de otras propiedades físicas y químicas. En este capítulo se revisan las características generales de los sólidos cristalinos y amorfos, en adición a la influencia que tienen estos sólidos en el comportamiento radiativo de los iones de  $TR^{3+}$ . Considerando los sistemas vítreos se estudian las transiciones radiativas y no radiativas de los iones ópticamente activos además del corrimiento Stokes para finalmente poner énfasis en el sistema vítreo BBO y analizar sus principales características espectroscópicas de interés para los objetivos de este trabajo.

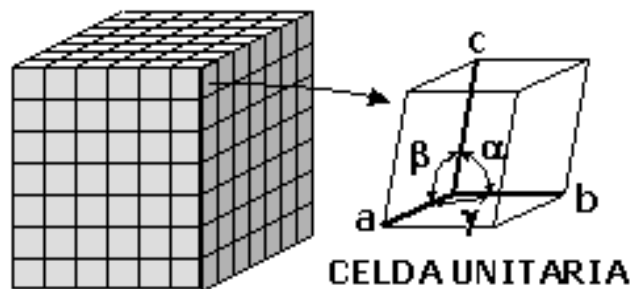
#### 2.2 Estructuras Y Propiedades De Sólidos Cristalinos Y Amorfos

Los materiales que se encuentran en estado sólido se caracterizan por: (1) la configuración espacial de los átomos o iones que forman la molécula, (2) el tipo de enlace, (metálico, covalente, iónico y de Vander Waals), y (3) disposición y regularidad con la que las moléculas y sitios se ubican relativamente conocida como red. Los sólidos se clasifican en general en sólidos cristalinos y sólidos amorfos. Los sólidos cristalinos exhiben arreglos reticulares periódicos por lo que la interacción con radiación externa es de largo alcance mediante la réplica de las interacciones iniciales de corto alcance [1]. Para este tipo de sólidos, los arreglos reticulares son tridimensionales con número de coordinación<sup>3</sup> mayor a 4. En tanto que, los sólidos amorfos presentan estructura molecular irregular y disposición molecular desordenada por lo que su interacción con la radiación es de corto alcance, es decir, los sólidos amorfos carecen de ordenamiento.

---

<sup>3</sup> Número de átomos con los que se encuentra enlazado el átomo de interés.

La unidad de empaquetamiento de volumen mínimo de un cristal se denomina celda unitaria primitiva. En tanto podemos entender a la celda unitaria como una región específica del cristal formada por un número limitado de átomos o iones y definida por los parámetros de red, compuestos por los vectores base  $a, b, c$ , linealmente independientes y los ángulos  $\alpha, \beta, \gamma$ . Es así que, mediante operaciones de traslación se reproducen regiones similares para integrar la red cristalina, por tanto, las celdas unitarias comparten vértices, aristas y planos adyacentes. El grado de cristalización, así como los planos cristalográficos o fases que caracterizan a los cristales, se determinan con la técnica de difracción de Rayos X.



**Fig. 2.0** Esquema de celda unitaria de un cristal donde pueden apreciarse los parámetros de red. Imagen tomada de la red, De Willy, CC BY-SA 3.0. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1564260>

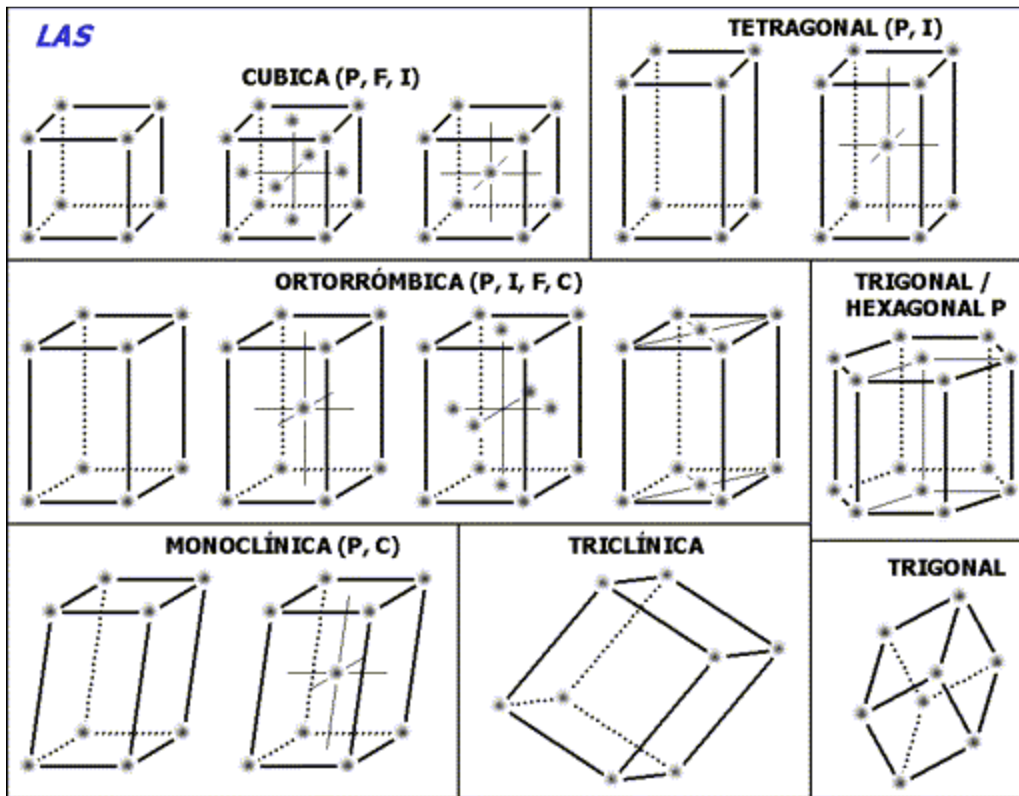
En 1848 Auguste Bravais demostró que existen 14 formas de acomodar los puntos<sup>4</sup> en las redes cristalinas de manera que todos los puntos de estas redes tengan exactamente el mismo medio adyacente [1], ver **Fig. 2.1**. Es decir, si para una de estas 14 redes un observador ve el sistema cristalino desde un punto específico de la red (punto reticular), observaría exactamente la misma disposición de los puntos adyacentes de la red, sin importar el punto que haya seleccionado para observar. Estas 14 celdas unitarias denominadas Redes de Bravais se agrupan en siete sistemas cristalinos principales: triclínica, monoclinica, ortorrómbica, tetragonal, cúbica, trigonal y hexagonal, ver **Fig. 2.1**, en base a los siguientes elementos de simetría [2, 3]:

- Eje de rotación de orden  $n$ .
- Plano de simetría.
- Centro de inversión.

---

<sup>4</sup> Se considera a los átomos o iones que se enlazan como cargas puntuales formando una estructura de Bravais.

- Eje de rotación – inversión.



**Fig. 2.1** Redes de Bravais, donde P es la celda primitiva, F es una celda unitaria centrada en la cara, I es una celda unitaria centrada en el cuerpo y C es una celda unitaria centrada en las caras perpendiculares al lado c de la celda. Figura modificada tomada de la red. [https://lh3.googleusercontent.com/proxy/cNTAundUKySwYBh44B-Rr-26t2HgTeZvXnxpasoHO\\_ apoOMI1PGYjxsHdCqeH8Jj70zUk2Rso6PhzHyF6loPMGR6xSsDiADtLv-Zg9JYj-gEg](https://lh3.googleusercontent.com/proxy/cNTAundUKySwYBh44B-Rr-26t2HgTeZvXnxpasoHO_ apoOMI1PGYjxsHdCqeH8Jj70zUk2Rso6PhzHyF6loPMGR6xSsDiADtLv-Zg9JYj-gEg)

Para sólidos cristalinos, la estructura se conforma de alguna de las redes de Bravais, aunque pueden estar integrados por más de una celda unitaria existe una celda dominante en el arreglo estructural. En oposición, los sólidos amorfos están constituidos por cadenas de moléculas que, al adicionar el ion óptico se forman celdas unitarias de Bravais, sin embargo, estas celdas unitarias son diferentes que aparecen en pequeñas agrupaciones intercaladas en la cadena molecular. En consecuencia, los sólidos amorfos dopados con iones de  $TR^{3+}$  presentan un número de coordinación menor a 4 al no compartir aristas y puntos con celdas unitarias idénticas.

Dentro del contexto de los iones de  $TR^{3+}$ , la molécula donde se encuentra el ion ópticamente activo de  $TR^{3+}$  en los sólidos cristalinos y amorfos se denomina “sitio”. El ion de  $TR^{3+}$  al ser un dopante que se introduce en baja concentración, por tanto, el número de sitios que se

forman en el sólido es limitado. El resto de las moléculas del sólido constituye la matriz anfitriona. Ahora bien, cuando los iones ópticos se alojan en un sólido cristalino o amorfo se encuentran bajo la influencia de un campo eléctrico generado por los átomos y iones que forman al sitio de intensidades que presentan diferencias significativas. Por un lado, el campo eléctrico en el cristal exhibe prácticamente la misma intensidad y con cierto grado de simetría debido a la presencia de un tipo de celda unitaria de Bravais dominante. La radiación externa imprime movimiento vibracional en los sitios y moléculas componentes del cristal induciendo campos eléctricos oscilantes que rompen la degeneración del estado basal de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  desdoblándose en un número de estados Stark, ver Capítulo 3, junto con una baja producción de fonones. Esta baja generación de fonones<sup>5</sup> es atribuida a los modos de vibración que presenta la celda unitaria de Bravais dominante. En consecuencia, los espectros de emisión y absorción presentan perfiles de banda afilados e intensos. Así, los cristales son utilizados cuando se requiere cromaticidad y control de fase en su fluorescencia. Por ejemplo, los cristales dopados con iones de  $\text{TR}^{3+}$  son empleados en el desarrollo de memorias cuánticas de estado sólido para telecomunicación y procesamiento cuántico [4].

Por otro lado, cada ion de  $\text{TR}^{3+}$  alojado en un vidrio, se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico oscilante ante radiación externa, que muestra intensidades y direccionalidades múltiples debido a la estructura desordenada propia de los sólidos amorfos, lo que conlleva a la generación de una mayor cantidad de modos vibracionales. Por tanto, los espectros de emisión de los sólidos amorfos exhiben anchos de bandas más extendidos que indican ausencia de monocromaticidad al mismo tiempo que este desordenamiento molecular mejora la eficiencia de absorción. Es importante tener en cuenta que cada sitio contribuye con intensidades y longitudes de onda específicas para formar los espectros de emisión y absorción, respectivamente, así como a la razón de decaimiento característica de los niveles Stark.

### 2.2.1 Reglas de Zachariasen

Durante el siglo XX aún se desconocía mucho sobre la disposición molecular en los sólidos amorfos, sin embargo, en 1926 Goldschmidt [5] daría los primeros pasos para determinar el

---

<sup>5</sup> El fonón es el cuanto de energía vibracional en los sólidos.

arreglo molecular de los sólidos al reconocer la importancia de los radios atómicos en óxidos simples creadores de vidrios, asimismo encontró una forma de definir el tipo de estructura sólida a partir de la razón entre los radios iónicos de los cationes ( $r_{cat}$ ) y los aniones ( $r_{ani}$ ) definida con  $\beta$ .

$$\beta = \frac{r_{cat}}{r_{ani}} \dots \text{Ec. 2.0}$$

Con esta comparación de radios, Goldschmidt encontró que valores pequeños de  $\beta$  implican un bajo número de coordinación y, por tanto, se define una estructura amorfa.

Influenciado por el trabajo de Goldschmidt, en 1932 el Físico W. H. Zachariasen publicó "*The Atomic Arrangement in Glass*" [6] donde argumenta que los vidrios poseen propiedades mecánicas similares a los cristales. Esto sugería que los átomos en los vidrios están unidos por fuerzas similares a las de los cristales y estos oscilan alrededor de posiciones de equilibrio definidas, aunque como ya se ha mencionado la red en los vidrios no tiene periodicidad ni simetría. Esta falta de simetría explica las propiedades isotrópicas de los vidrios. Zachariasen exploró las similitudes en el proceso de formación de vidrios a base de algunos óxidos ya que no todos los óxidos tienen la capacidad de formar vidrios. Finalmente, formuló las reglas de formación de vidrios simples con óxidos, actualmente denominadas "*Reglas de Zachariasen*", bajo la forma ( $A_mO_n$ ) donde "m" es el número de átomos del elemento "A" y "n" es el número de átomos de oxígeno participantes en los enlaces [6]:

- 1) " Un átomo de oxígeno esta unido 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 entre sí esquinas, pero no aristas ni caras.
- 4) Al menos tres vértices de cada poliedro de oxígeno deben ser compartidos."

Las primeras tres reglas describen la formación de redes tridimensionales no periódicas con átomos de baja coordinación que pueden organizarse en anillos irregulares, lo que permite mantener una estructura amorfa en los vidrios. En tanto, la cuarta regla asegura la formación de estructuras irregulares y complejas al indicar la variabilidad en los ángulos.

### 2.3 Transiciones Radiativas Y No Radiativas De Los Iones TR<sup>3+</sup>

Como sabemos en los iones de  $\text{TR}^{3+}$ , las transiciones observadas (transiciones radiativas), básicamente son las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  causantes de perfiles de banda intensos y afilados. Sin embargo, no todos los procesos de absorción llevan a emisiones radiativas. A continuación, se definen las transiciones radiativas y no radiativas de manera resumida.

Una transición radiativa se refiere al proceso en el que un electrón es promovido de su estado basal hacia un estado de energía superior mediante la absorción de un fotón para posteriormente decaer desde ese estado excitado hacia su estado basal o algún otro estado de menor energía emitiendo el fotón de energía correspondiente.

Mientras en una transición no radiativa, los electrones inicialmente promovidos, al decaer a su estado basal no emiten fotones, en su lugar la energía se disipa generando fonones que transfieren calor a la red. Debido a esto, la búsqueda de matrices con baja producción fonónica es importante para evitar la aniquilación de la fluorescencia.

## 2.4 Corrimiento Stokes Y Anti-Stokes

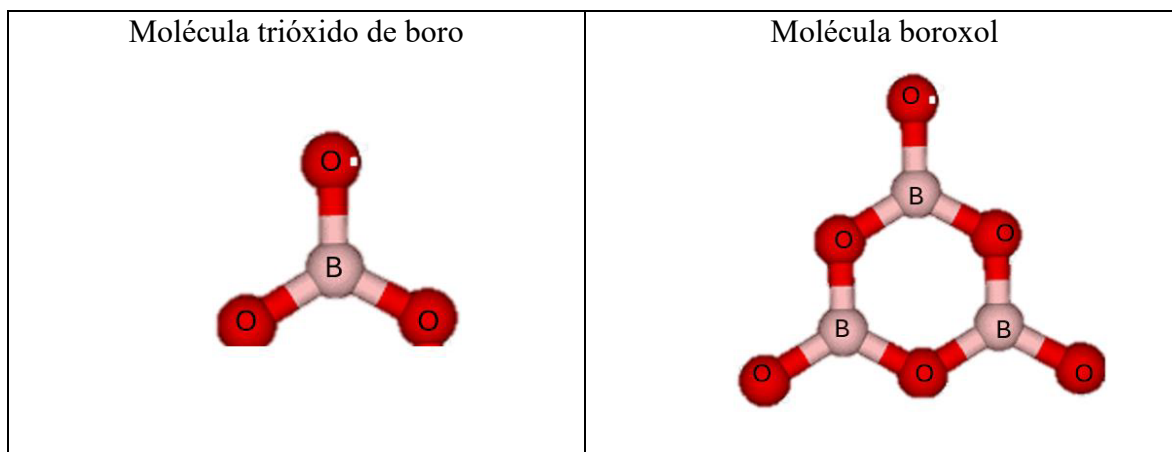
Ahora bien, es necesario cuestionarse si en los procesos de emisión radiativos, los fotones emitidos pueden exhibir mayor o menor energía en comparación a la energía de bombeo que promueve a los electrones hacia algún estado excitado desde su estado basal. El corrimiento Stokes define la situación en la que la radiación emitida por el ion óptico exhibe una menor energía (longitud de onda más grande) respecto a la de bombeo. Este fenómeno debe parcialmente a la pérdida de energía de radiación de bombeo por generación de fonones antes de emitir fotones en el proceso de relajamiento. En general, el corrimiento Stokes se debe a diversos efectos no radiativos como la relajación multifonónica, alta concentración de iones ópticos y transferencia de energía radiante entre iones circundantes. Si tales procesos son significativos, pueden conducir a la aniquilación de la fluorescencia del ion óptico como ya se ha mencionado.

En tanto el corrimiento anti - Stokes hace referencia al proceso en el cual la radiación emitida tiene una energía mayor (longitud de onda más corta) que la energía de bombeo. Una de las formas en que el corrimiento anti-Stokes ocurre es cuando un electrón del ion óptico se encuentra previamente en un estado superior al nivel basal. Por ejemplo, un electrón puede

encontrarse en un nivel excitado debido a absorción térmica. Posteriormente es bombeado con radiación electromagnética para una segunda excitación, por lo cual al relajarse hasta el nivel basal o hacia otro estado electrónico de menor energía, la energía emitida resulta ser de mayor magnitud. El otro proceso anti-Stokes se debe a procesos de reabsorción interna de radiación donde un electrón absorbe la radiación emitida por otro electrón en su proceso de relajación promoviéndose hacia estados excitados de energía superior [7].

## 2.5 Vidrios BBO

Los vidrios de boro, también llamados vidrios boratos están compuestos de óxido de boro. Los átomos se organizan en unidades estructurales básicas de trióxidos de boro  $B_2O_3$ , con un arreglo donde los tres átomos de oxígeno rodean al átomo de boro, **Fig. 2.2(a)**, y a su vez, cada átomo de oxígeno se encuentra enlazado a dos átomos de boro (molécula boroxol), **Fig. 2.2(b)**, aunque también es posible encontrar arreglos con cuatro o más átomos de oxígeno. En general el vidrio borato se compone mayoritariamente de grupos boroxol constituidos por tres átomos de boro enlazados con tres átomos de oxígeno que forman un anillo hexagonal y tres átomos de oxígeno en las esquinas fuera del anillo, ver **Fig. 2.2(b)**. Sin embargo, no todos los grupos boroxol tienen grupos vecinos del mismo tipo para poder enlazarse, lo que permite mantener su estructura amorfa. Las áreas de función de pares medidas muestran átomos neutros, esto indica que el enlace predominante es del tipo covalente [8].



**Fig. 2.2 (a)** Esquema del arreglo molecular del trióxido de boro y **(b)** arreglo de la molécula boroxol. Imagen modificada, tomada de la red <https://www.pngwing.com/es/search?q=tri%C3%B3xido+de+boro>

Los vidrios borato son ampliamente utilizados en la industria debido a sus propiedades físicas y químicas como [9]:

- Amplia transparencia óptica.
- Bajo coeficiente de expansión térmica.
- Baja densidad.
- Alto índice de refracción y baja dispersión.
- Capacidad de incorporar iones modificadores.
- Baja conductividad eléctrica.

Como ya se mencionó, los vidrios boratos pueden modificarse mediante la adición de componentes como óxidos alcalinos, alcalinotérreos, metales pesados, entre otros.

En particular, en el vidrio de interés para el presente trabajo se consideran los vidrios BBO (boratos de bario). Los vidrios BBO son aquellos en los que se ha introducido el Bario como modificador de red para alterar su estructura y con ello variar las propiedades físicas y químicas de los vidrios boratos. El bario es un elemento alcalinotérreo que al ser incorporado al vidrio interrumpe la conectividad de las unidades de borato generando oxígenos no puenteados (NBO, *Non-Bridging Oxygen* por sus siglas en inglés). Se ha mostrado en general, que el bario favorece la conversión de unidades triangulares  $BO_3$  en unidades tetraédricas  $BO_4$  por lo cual la densidad del vidrio aumenta. Sin embargo, cuando el ion modificador se introduce en concentraciones específicas, la conectividad disminuye. Es decir, si un átomo de oxígeno se enlazaba con dos átomos de boro, ahora un átomo de oxígeno sólo se enlaza a un átomo de boro [8], en consecuencia, se reduce la conectividad de las unidades de borato,  $BO_4 \rightarrow BO_3$ , disminuyendo con ello, la rigidez de la red. Este último fenómeno es conocido como la anomalía bórica [10].

Algunas de las variaciones físicas y químicas que los vidrios BBO presentan se encuentran: aumento en la densidad, aumento en el índice de refracción, mejora en la estabilidad térmica, disminución en la conductividad eléctrica y mejora en la transparencia<sup>6</sup>. En vidrios BBO dopados con iones de  $TR^{3+}$ , los iones de bario modifican el entorno local al generar NBOs logrando modificar la estructura de la red al cambiar la distribución espacial de los iones de  $TR^{3+}$  y, con ello, alterar sus estados energéticos. Con estas modificaciones estructurales a la

---

<sup>6</sup> La adición de bario puede cambiar la transparencia, mostrando absorción en el ultravioleta.

matriz se logra reducir las pérdidas no radiativas mejorando así, las propiedades fluorescentes del ion óptico.

## 2.6 Bibliografía

- [1] Askeland, D. R., Fulary, P. P. y Wright, J. W. (2004) Ciencia e ingeniería de los materiales, 6ª Ed en español, CENGAGE Learning, Ciudad de México, México.
- [2] McKelvey, J. (1987) Física del estado sólido y de semiconductores, Ed en español, Limusa, Ciudad de México, México.
- [3] Bravais, A. (1866) Études cristallographiques, Gauthier-Villars, Paris, Francia.
- [4] Guo, M., Liu, S., Sun, W. et al. Rare-earth quantum memories: The experimental status quo. *Front. Phys.* 18, 21303 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11467-022-1240-8>
- [5] Rao, K. (2002) Structural Chemistry of Glasses, 1ª Ed, Elsevier Science, Kidlington, U. K.
- [6] Zachariassen, W.H. (1932) The Atomic Arrangement in Glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54, 3841-3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>
- [7] Lira-Campos, A., y Mayorga-Rojas, M. (2011) Luminiscencia up-convertida de iones TR3+. *Revista mexicana de física E*, 57(2), 114-118. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S187035422011000200002&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S187035422011000200002&lng=es&tlng=es).
- [8] Feller, S. (2019). Borate Glasses. In: Musgraves, J.D., Hu, J., Calvez, L. (eds) *Springer Handbook of Glass*. Springer Handbooks. Springer, Switzerland. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_14)
- [9] Pye L. D., Fréchette, V. D., Kreidl, N. J. (2012) Borate Glasses: Structure, properties, applications, 1ª Ed, Springer, Switzerland. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3357-9>
- [10] Uhlmann, & Shaw, R. (1969). The thermal expansion of alkali borate glasses and the boric oxide anomaly. *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 1(5), 347-359. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(69\)90018-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(69)90018-0)



#### 3.1 Introducción

El estudio de las propiedades radiativas de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  inmersos en sistemas vítreos requiere un conjunto de técnicas y procedimientos experimentales y teóricos. Por tal motivo, el presente capítulo se divide en dos secciones, el marco teórico y el marco experimental. En el apartado teórico se analiza el origen del hamiltoniano de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  y se describen las interacciones que lo conforman: el hamiltoniano del ion libre y el potencial de campo ligando estático que integra la acción del entorno químico sobre el ion de  $\text{TR}^{3+}$ . Mientras que, en la sección experimental se describe la síntesis del sistema vítreo  $\text{BBO}:\text{Nd}^{3+}$  por el método de enfriamiento de mezclado, además de las técnicas básicas e instrumental de espectroscopia óptica empleadas para la caracterización de las propiedades radiativas de los iones de  $\text{TR}^{3+}$ .

#### 3.2 Marco Teórico

##### 3.2.1 Antecedentes Históricos

Las bandas afiladas y bien definidas desplegadas en los espectros de emisión y absorción de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  inmersos en medios sólidos, han sido de gran interés tanto para físicos como para químicos. Entender y explicar la similitud del perfil de las bandas luminiscentes de estos iones de  $\text{TR}^{3+}$  con el perfil de las bandas de los espectros de átomos libres fue difícil para los científicos de los años '30. En 1937 Van Vleck basado en trabajos de investigación previos, escribe el artículo "*The Pluzze Of Rare-Earth Spectra In Solids*" [1], en él discute la hipótesis de excitación y la hipótesis de no-excitación para explicar las bandas características en iones  $\text{TR}^{3+}$  inmersos en sólidos.

En la hipótesis de excitación, el estado superior de la transición espectral pertenece a una configuración electrónica diferente a la del estado fundamental ( $4f^n$ ). Específicamente se proponían configuraciones del tipo  $4f^{n-1}5d$  o  $4f^{n-1}5g$  para el estado superior. Esta hipótesis sugiere que las transiciones son interconfiguracionales causadas por radiación dipolar "ordinaria". En tanto que, la hipótesis de no-excitación sostiene que el estado superior

pertenece a la misma configuración electrónica que el estado fundamental  $4f^n$  desdoblado por lo que los electrones  $4f$  sólo difiere en el valor de  $L$  ó  $S$ . Para este caso las transiciones son intraconfiguracionales y no están permitidas por la Regla de Paridad de Laporte que establece que la suma algebraica de los números cuánticos azimutales individuales debe cambiar por un numero entero impar [2], ver **Anexo I**. En otras palabras, las transiciones  $4f - 4f$  presentan alta probabilidad de realizarse si son impulsadas por: I) dipolo magnético y II) cuadrupolo eléctrico, ya que son observables de paridad par. En contraste, las transiciones  $4f - 4f$  presentan baja probabilidad de realizarse si son impulsadas por (III) dipolo eléctrico, ya que este observable presenta paridad impar. Después de comparar los valores esperados de las intensidades de las bandas con las intensidades observadas determinadas considerando los esquemas (I), (II) y (III), Van Vleck concluyó que las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$ , son forzadas por radiación dipolar eléctrica.

En 1945 se publicó el artículo “*On The Intensities And The Multipole Character In The Spectra Of The Rare Earth Ions*” [3] donde se analizaron las conclusiones de Van Vleck, evaluando la probabilidad de transición inducida por: I) radiación por dipolo magnético, II) radiación cuadrupolar y III) radiación dipolar eléctrica. J.F Broer y colaboradores concluyeron que las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$ , son forzadas por dipolo eléctrico (DE), además demostraron que sólo unas pocas transiciones  $4f - 4f$  son debidas a radiación por dipolo magnético (DM) de baja contribución, y aún más escasas y de más baja contribución son las transiciones por radiación cuadrupolar eléctrica (CE). Así mismo, J.F Broer y colaboradores determinaron que el potencial del campo local electroestático, generado por el entorno químico al ion óptico, induce transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  al favorecer una mezcla de estados de paridad opuesta dentro del estado fundamental  $4f$ , es decir, sin incorporar el efecto de la vibración reticular.

Así, en 1962 y de forma casi simultánea, se publicaron los trabajos desarrollados por Brian R. Judd “*Optical Absorption Intensities Of Rare-Earth Ions*” [4] y George S. Ofelt “*Intensities Of Crystal Spectra Of Rare-Earth Ions*” [5], donde se explica desde la perspectiva de la mecánica cuántica, los perfiles de los espectros luminiscentes observados de los iones de  $TR^{3+}$ , brindando completa consistencia entre teoría y experimento. Ambos investigadores demostraron que las transiciones intraconfiguracionales son básicamente inducidas por

contribución por DE, desdoblamiento del nivel basal del ion debido a la pérdida de centrosimetría del sitio, acomplamiento ion-red Russell-Saunders (RS), y la participación del potencial del campo eléctrico de los ligandos que habilita el desdoblamiento Stark. Estos artículos presentan el Hamiltoniano para (electrones  $4f$ ) iones de  $TR^{3+}$  a través del cual se determinan las propiedades ópticas de los iones de  $TR^{3+}$ , dando origen a la hoy conocida Teoría Judd-Ofelt (J-O).

### 3.2.2 Hamiltoniano del Ion Libre

Para determinar lo niveles de energía de los iones  $TR^{3+}$ , es necesario un Hamiltoniano que considere dos interacciones fundamentales en sistemas multielectrónicos. La primera es la interacción de los electrones  $4f$  con la densidad de carga restante en el interior del mismo ion, y la segunda es la interacción entre electrones  $4f$ . Ahora sabemos que los electrones  $4f$  se encuentran apantallados por capas electrónicas más externas, específicamente por las capas  $5d$  y  $6s$ , debido a esto la interacción de los electrones  $4f$  con la radiación externa, es de campo débil.

En base a las consideraciones anteriores, se construyó el Hamiltoniano JO que permite el control de las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  de los iones  $TR^{3+}$  desarrollando, primeramente, el Hamiltoniano del ion libre ( $H_f$ , Free Hamiltonian por sus siglas en inglés). En específico, el Hamiltoniano que describe los sistemas multielectrónicos  $4f$  es la suma de las diferentes interacciones:

$$H_f = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (s_i \cdot l_i) \dots \text{Ec. 3.1}$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética de todos los electrones del ion, el segundo término da cuenta de la interacción coulombiana de todos los electrones del ion con respecto al núcleo, el tercer término incorpora la energía potencial de repulsión coulombiana operada entre pares de electrones  $4f$ , también identificado como  $H_{e-e}$ , y el último término es el Hamiltoniano de acoplamiento espín-órbita ( $H_{so}$ , Spin - Orbital Hamiltonian, por sus siglas en inglés) de los electrones  $4f$  en la aproximación intermedia RS [6]. A continuación, se describe con mayor detalle cada elemento del  $H_f$  **Ec. 3.1**.

Los primeros dos términos de la **Ec. 3.1** pueden agruparse en un sólo término, el Hamiltoniano de campo central (CC), que es resuelto por el método autoconsistente de Hartree-Fock [7, 8]. La aproximación CC considera a los electrones como si se movieran de forma independiente uno del otro bajo un potencial efectivo de simetría esférica debido a la carga total de los protones en el núcleo y al resto de los electrones en el ion, denominado Potencial de Campo Central.

El potencial CC que actúa sobre un electrón es generado principalmente por la carga nuclear efectiva ( $Z_{ef}$ ) y el resto de los electrones. Es necesario aclarar que la  $Z_{ef}$  no es igual a la carga nuclear ( $Z_e$ ), esto se debe al efecto de apantallamiento producido por los electrones de capas llenas más cercanas al núcleo, que imposibilitan que los electrones de capas superiores, en específico los electrones  $4f$ , experimenten la carga nuclear real  $Z_e$ .

Si adicionalmente se considera la energía cinética de los electrones del ion, entonces, es posible acoplar los dos primeros términos de la **Ec. 3.1** en un único término al que se denomina Hamiltoniano de CC,  $H_o$ .

$$H_o = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_{ef}e^2}{r_i} \right) \dots \text{Ec. 3.2}$$

En el potencial de CC, las funciones de onda del sistema son los armónicos esféricos que permiten manipular de forma independiente la contribución radial y angular,  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ . Así la ecuación de Schrödinger estacionaria para  $H_o$  es:

$$H_o \Psi_{nlm} = E_0 \Psi_{nlm} \dots \text{Ec. 3.3}$$

donde  $n$  es el número cuántico principal e indica el nivel de energía del electrón y el tamaño del orbital, toma valores enteros positivos  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $l = 0, 1, 2 \dots$  es el número cuántico secundario o azimutal, determina la forma del orbital y  $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l$  es el número cuántico magnético, especifica la orientación espacial del orbital definiendo subniveles [9]. Los niveles de energía y las funciones propias del sistema pueden obtenerse al resolver la **Ec. 3.3** por métodos numéricos [2,8] bajo las siguientes consideraciones:

- La ecuación de Schrödinger es estacionaria implicando que la energía es constante en el tiempo.

- El núcleo se considera fijo durante la transición radiativa por ser más masivo que la totalidad de electrones (Aproximación de Born - Oppenheimer).
- La **Ec. 3.3** sólo se puede resolver para el átomo de Hidrógeno, para átomos o iones multielectrónicos, deben considerarse como átomos hidrogenoides.
- Las diferentes perturbaciones que ocurren en el sistema núcleo – electrón son tratadas por separado en función de su intensidad y resueltas utilizando la Teoría de Perturbaciones.

El  $H_0$  define la configuración electrónica fundamental de los iones  $TR^{3+}$ , sin romper la degeneración del estado fundamental  $4f$  (con  $L = f$ ), sólo desplazando ligeramente su energía.

El término  $H_{e-e}$  del  $H_f$  **Ec. 3.1** es la interacción de repulsión electrón  $4f$  - electrón  $4f$  dentro de un campo central que consigue desdoblar la configuración fundamental  $L$  en los multipletes  $^{2S+1}L$ , donde  $2S + 1$  indica la multiplicidad del ion  $TR^{3+}$  resolviendo el número de desdoblamientos derivados de esa interacción, ver **Fig. 3.1**. Sin embargo, la degeneración en  $J$  y  $M_J$  persiste.

El último término es el acoplamiento entre el momento angular de espín y el momento angular orbital de los electrones del sistema  $4f$ :

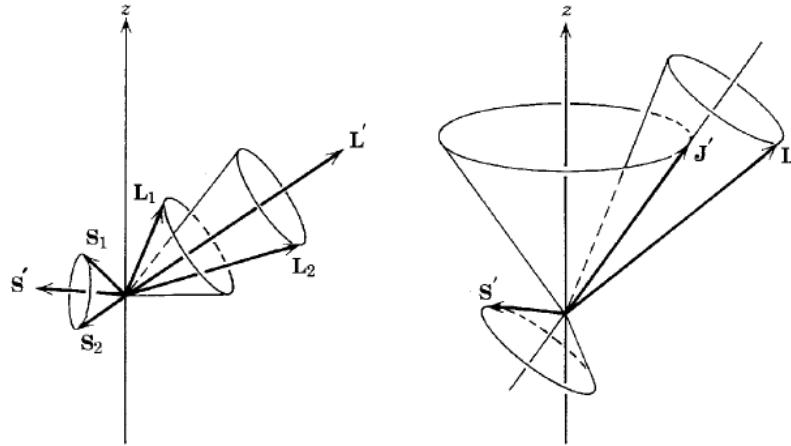
$$H_{SO} = \sum_{i=j}^N \xi(r_i)(L_i * S_i) \dots \text{Ec. 3.4}$$

donde  $\xi(r_i)$  es el parámetro espín - órbita. Al tratarse de un Hamiltoniano acoplado impide la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger para el  $H_f$ .

En general, para átomos o iones multielectrónicos se debe de considerar el acoplamiento SO ver **Fig. 3.0**. El tipo de acoplamiento SO es determinado a partir el número atómico  $Z$  y por la magnitud de las interacciones repulsivas entre electrones de un mismo orbital **[2,8]**. A saber:

- Acoplamiento Russell- Saunders ( $RS$ ), también llamado acoplamiento  $LS$  con  $J = L + S$ , tiene lugar en átomos ligeros es decir con valores de  $Z$  pequeños o intermedios. El momento angular total  $J$  es la suma total de los momentos angulares orbitales  $L = \sum_i l_i$  y de espín  $S = \sum_i s_i$  cuando  $e - e \gg SO$ .

- Acoplamiento  $j - j$  tiene lugar en átomos o iones pesados donde los efectos relativistas son significativos y  $e - e \ll SO$ . En este tipo de acoplamiento, se realiza la suma de momentos angulares orbitales  $l_i$  y de espín  $s_i$ , de manera individual  $j_i = l_i + s_i$  con momento angular total  $J = \sum_i j_i$ .
- Acoplamiento Russell- Saunders (RS) de aproximación intermedia ocurre cuando ambas interacciones son de magnitud equiparable  $e - e \approx SO$  para átomos o iones con un número intermedio de electrones.

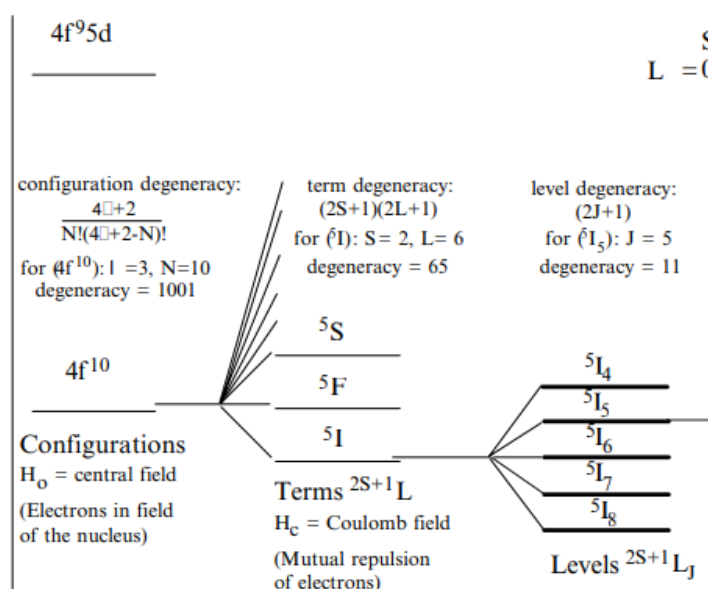


**Fig. 3.0** Esquema de acoplamiento vectorial típico SO. *Izquierda:* en el esquema SO los impulsos angulares orbitales de dos electrones se acoplan  $L_1, L_2$ , después comienza un movimiento de precesión en torno a su vector suma  $L'$ , el espín de los electrones  $S_1, S_2$ , precede respecto a  $S'$ . finalmente preceden lentamente  $L'$  y  $S'$  respecto al impulso angular total  $J'$ . Imagen tomada de la ref. [8]

En particular, el acoplamiento SO de los electrones  $4f$ , es introducido principalmente, como dos correcciones al  $H_f$  de campo central, **Ec. 3.1**. La primera corrección representa la diferencia entre las interacciones coulombianas reales de los electrones y la repulsión promedio contenida en el campo central ( $H_{e-e}$ ), la segunda integra la interacción entre el movimiento orbital y su propio movimiento de espín del electrón  $4f$  ( $H_{SO}$ ). En los iones  $TR^{3+}$  existe la posibilidad de que el término  $H_{e-e}$  sea aproximadamente del mismo orden de magnitud que el término  $H_{SO}$ , por lo tanto, los electrones  $4f$  presentan Acoplamiento Russell-Saunders (RS) de aproximación intermedia y los estados  $LS$  son identificados con los números cuánticos  $SLJM$ . El  $H_{SO}$  desdobra los términos Russell- Saunders  $^{2S+1}L$  de la configuración  $4f$  en un número de niveles  $^{2S+1}L_J$  ( $SLM_S M_L$ ). Sin embargo, para la combinación de estados RS, los números cuánticos  $L$  y  $S$  no son colineales debido al

movimiento de precesión de los momentos angulares, por lo que no definen un estado único de energía para los electrones  $4f$  ya que el operador  $S$  no conmuta con  $J^2$ , por tanto, diferentes combinaciones de  $L$  y  $S$  definen el mismo estado acoplado  $J$  y la combinación lineal de estados  $L$  y  $S$  no logra desdoblar los estados  $SLM_S M_L$  en sus componentes  $M_J$ , ver

**Fig. 3.1.**



**Fig. 3.1** Efecto de las interacciones consideradas en el  $H_{SO}$  Ec. 3.1 sobre los iones de  $TR^{3+}$ . Figura modificada de la referencia [6]

### 3.2.3 Hamiltoniano del Ion en Entorno Químico

Hasta ahora solo se han considerado las interacciones internas en los iones de  $TR^{3+}$  en el  $H_f$  Ec. 3.1, es momento de tomar en cuenta la interacción de los iones de  $TR^{3+}$  con el entorno químico.

En química el término complejo se utiliza para describir la estructura molecular conformada por un átomo central que se encuentra enlazado a otras entidades moleculares que lo rodean llamadas ligandos. Así el complejo que forma el ion de  $TR^{3+}$  con el grupo de “ligandos” se denomina “sitio” y el número de ligandos es conocido como “número de coordinación”, para más información consultar el **Capítulo 2**.

Al introducir iones de  $TR^{3+}$  a un entorno, los campos eléctricos de los iones  $TR^{3+}$  y de los ligandos interactúan, causando que el campo eléctrico de los ligandos o Campo Ligando (CL)

perturbe al campo eléctrico de los iones de  $TR^{3+}$  inicialmente aislados. Es entonces, que es necesario considerar al CL que permite introducir estados de paridad opuesta a la de los estados  $4f$  como efecto de la perturbación del campo electrostático del sitio (potencial eléctrico del CL,  $V_{CL}$ ) sobre la función de onda del  $H_f$ . En específico, este escenario transforma al estado puro  $4f$  en un estado  $4f$  perturbado [10]. El  $V_{CL}$ , promotor de una mezcla de estados de paridad opuesta, es del tipo No Central, en consecuencia, transforma al  $H_f$  en un Hamiltoniano de Campo No Central.

$$H_{JO} = H_f + V_{CL} \dots \text{Ec. 3.5}$$

Este  $H_{JO}$  asume que [6]:

- El  $V_{CL}$  es estático. Todos los sitios están fijos en posiciones promedio, por lo que no es necesario considerar las vibraciones de la red sobre los niveles de energía de los iones  $TR^{3+}$ .
- Los ligandos y el ion óptico son cargas puntuales. Al colocar al ion en un entorno químico, la simetría esférica se reduce a la simetría puntual en el sitio del ion.
- Los electrones  $4f$  de un ion  $TR^{3+}$  no interactúan con otros electrones  $4f$  de otro ion  $TR^{3+}$  dentro del mismo entorno químico.

Como el efecto del  $V_{CL}$  sobre los electrones  $4f$  se debe a la configuración del sitio, el  $V_{CL}$  puede desarrollarse en términos de parámetros estructurales  $A_{kq}$  [10]. Adicionalmente, para que  $V_{CL}$  estático no destruya la simetría esférica de los estados del  $H_f$  Ec. 3.1 en la aproximación de Campo Central, el  $V_{CL}$  se debe de desarrollar en términos de armónicos esféricos e introducirlo al  $H_f$  Ec. 3.1 como una perturbación.

$$V_{CL} = \sum_{kq} A_{kq} \sum_i r_i^k Y_{kq}(\vartheta_i, \varphi_i) \dots \text{Ec. 3.6}$$

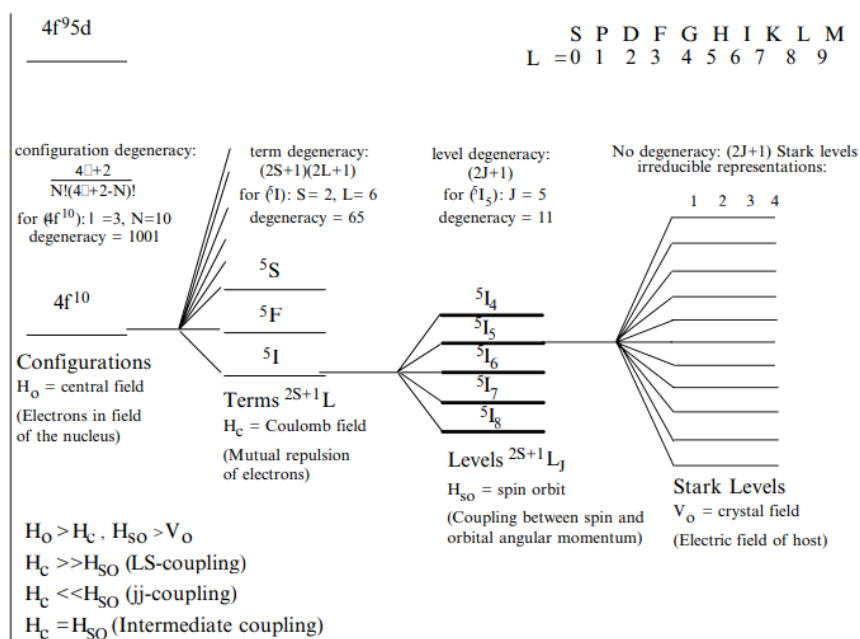
Debido a esto, las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  inducidas por DE, pueden inducirse o forzarse, sin violentar las reglas de paridad de Laporte, ya que los estados  $4f$  se mezclan con estados de paridad distinta que provienen de una configuración mayor inmediata ( $5d$ ), ver **Anexo I**. Además, el  $V_{CL}$  define un único momento angular total  $J$ , para todos los electrones  $4f$ , rompiendo la degeneración en las componentes  $M_J$ , ver **Fig. 3.2** conocidos como términos Stark  $^{2S+1}L_J$ .

El Hamiltoniano JO que permite determinar las funciones de onda para los electrones 4f queda definido explícitamente por:

$$H_{JO} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (s_i \cdot l_i) + \sum_{kq} A_{qk} \sum_i r_i^k Y_{kq}(\vartheta_i, \varphi_i)$$

...Ec. 3.7

Una vez determinadas las funciones de onda para los electrones 4f, es posible calcular la energía correspondiente a los niveles Stark. Utilizando expresiones derivadas del  $H_{JO}$  Ec. 3.7 se obtienen los parámetros que definen las propiedades luminiscentes de los electrones 4f ante la interacción con el campo de radiación externo una vez que son determinados los parámetros de intensidad JO ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ). Los parámetros JO brindan información sobre la estructura del sitio de la cual dependen las propiedades radiativas del ion ópticamente activo. El parámetro  $\Omega_2$  se asocia principalmente con el grado de pérdida de centrosimetría de los sitios, y en menor medida con el grado de covalencia del enlace químico entre los iones  $TR^{3+}$  y los ligandos. Aunque en la bibliografía no se reporta de manera aislada la propiedad estructural que indica el parámetro  $\Omega_4$ , en conjunto con el parámetro  $\Omega_6$  brinda información sobre la rigidez del medio anfitrión [6]. Finalmente, el parámetro  $\Omega_6$  determina el grado de la mezcla de estados de paridad opuesta y, por tanto, el grado de acoplamiento vibracional ion - red.



**Fig. 3.2** Efecto de las interacciones consideradas en el  $H_{JO}$  **Ec. 3.7** sobre los iones de  $TR^{3+}$ . Figura modificada de la referencia [6]

En resumen, la teoría Judd Ofelt asume las siguientes consideraciones:

- La interacción de los electrones  $4f$  con el campo ligando  $V_{CL}$  estático es de campo débil.
- Estado basal del ion óptico se encuentra equipolado.
- Las transiciones de absorción son consideradas exclusivamente por contribución DE.
- El material es considerado ópticamente isotrópico en ausencia de radiación externa polarizada.
- Todas las transiciones son consideradas de naturaleza radiativa.

### 3.3 Metodología Experimental

#### 3.3.1 Procesamiento del Sistema Vítreo

La técnica de enfriamiento de mezclado consiste principalmente de cuatro etapas, ver **Fig. 3.3**, a continuación, se describe de forma general cada una de estas etapas.

- *Preparación de mezcla.* Se realiza el pesado de los elementos precursores que conformaran el vidrio, posteriormente los elementos son colocados en un recipiente para mezclarlos de manera uniforme.
- *Fusión.* Una vez se tiene una mezcla homogénea, esta se coloca en un crisol o una copela, generalmente de silicio e introducida a un horno con temperatura suficientemente alta para fundir los componentes. La etapa de fusión no tiene un tiempo determinado, ya que es necesario que los elementos se disuelvan formando un líquido homogéneo y eliminar cualquier burbuja de gas.
- *Enfriamiento controlado.* En esta etapa, la copela es extraída del horno con ayuda de guantes y pinzas, para posteriormente verter el fundido en un molde de cobre, tabla de cobre o cerámica. Este proceso debe ser controlado cuidadosamente para mantener una estructura amorfa en el vidrio.
- *Templado y estabilización.* Después del enfriamiento inicial, el vidrio puede ser sometido a un proceso de templado, también llamado recocido. En este proceso, el

vidrio se recalienta durante algunas horas a una temperatura menor que la temperatura de fusión. Este paso adicional se realiza para mejorar la estabilidad estructural y térmica.

En base a los requerimientos del vidrio, este puede ser cortado y pulido con calidad óptica.



**Fig. 3.3** Etapas de procesamiento, empleando la técnica de enfriamiento de mezclado.

Siguiendo esta técnica para la síntesis del vidrio BBO:Nd<sup>3+</sup>. En la etapa de preparación de mezcla se utilizaron reactivos de alta pureza, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BaO y Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), las composiciones iniciales del vidrio procesado fueron 50BaO-45 B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:5Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol%). Después de mezclar los reactivos de manera uniforme, se colocó la mezcla en un crisol de alúmina sinterizada, a continuación, se introdujo el crisol en un horno durante 2h a 700°C para tener un fundido completo. Para un enfriamiento controlado la mezcla fue vertida sobre una tabla de cobre mantenida a temperatura ambiente para su inactivación. Luego el vidrio fue introducido nuevamente al horno para recocerlo durante 12h a 350°C para obtener estabilidad térmica y estructural. En la **Fig. 3.4** puede observarse el vidrio BBO:Nd<sup>3+</sup> cortado (6.72mm x 8.84mm x 3.44 mm) y pulido con calidad óptica, con un ligero color purpura característico de los vidrios dopados con Nd.



**Fig. 3.4** Vidrio BBO:Nd<sup>3+</sup> cortado (6.72mm x 8.84mm x 3.44 mm) y pulido con calidad óptica.

### 3.3.2 Espectroscopia de Absorción

La espectroscopía de absorción es una técnica analítica utilizada para indicar la cantidad de luz que un material o medio absorbe, en función de la longitud de onda o frecuencia. Existen diferentes técnicas para medir el espectro de absorción, sin embargo, el arreglo más simple consiste en colocar un haz de radiación dirigido a la muestra y detectar la intensidad del haz que atravesó la misma. La espectroscopia de absorción se basa en el principio de la cuantización de la energía, este principio establece que los átomos tienen electrones en niveles de energía discretos alrededor del núcleo, estos niveles están cuantizados, es decir cuando un electrón absorbe energía en forma de luz puede saltar de un nivel más bajo a uno más alto. La cantidad de energía absorbida debe ser exactamente igual a la diferencia de energía entre estos dos niveles [11].

La energía absorbida corresponde a una longitud de onda específica de la luz, de acuerdo con la relación:

$$E = hv \dots \text{Ec. 3.8}$$

Donde  $E$  es la energía,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la luz.

### 3.3.2.1 Espectrofotómetro

El espectrofotómetro es un equipo utilizado para el análisis de absorción y transmisión, en específico el espectrofotómetro Varían de doble haz modelo Cary 5.0 [12], utiliza como su nombre lo indica, un sistema de doble haz, la luz bombeada se divide en dos caminos ópticos, el primer haz atraviesa la muestra mientras el segundo haz pasa a través de un blanco, este diseño corrige variaciones en la intensidad de la fuente de luz, mejorando la precisión y la estabilidad de las mediciones. Básicamente un espectrofotómetro se compone de: (1) fuente de luz, (2) monocromador, encargado de seleccionar la longitud de onda específica para excitar la muestra, (3) cámara para muestra, (4) sistema de detección y (5) sistema de lectura digital. La disposición de los componentes puede observarse en la **Fig. 3.5**, los detalles del funcionamiento de cada componente pueden encontrarse en el **Anexo II**.

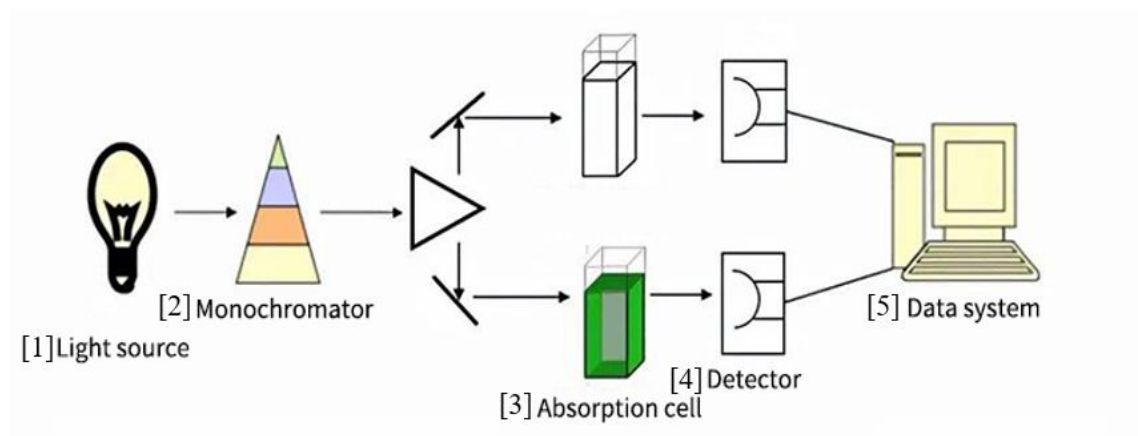


Fig. 3.5 Esquema del funcionamiento del espectrofotómetro. Figura modificada, tomada de la red <https://antiteck.com/es/espectrofot%C3%B3metro-2/>

### 3.3.3 Espectroscopia de Emisión y Vida Media

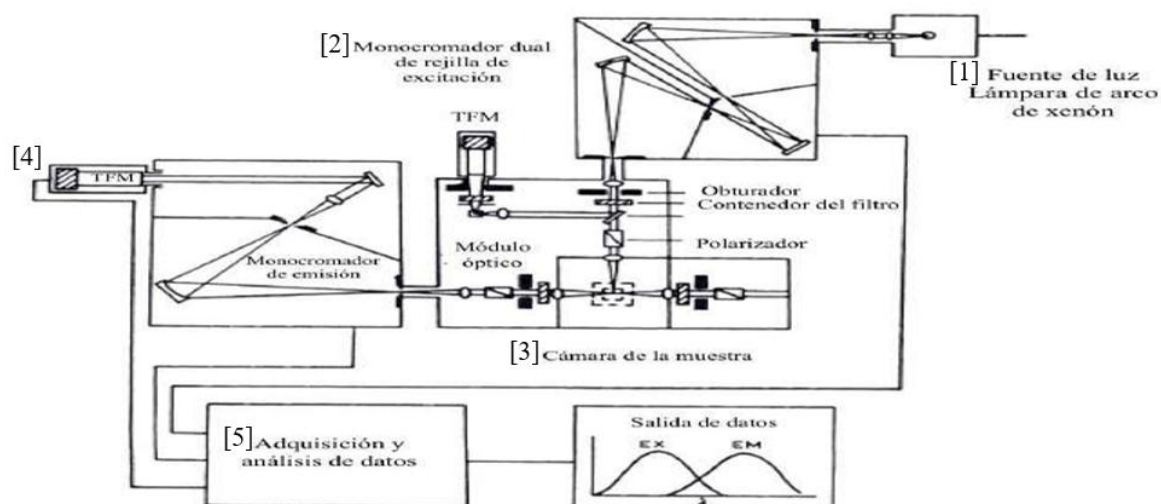
La espectroscopia de emisión es una técnica que se utiliza para identificar y cuantificar elementos en una muestra mediante el registro de la luz emitida por elementos después de ser excitados con una longitud de onda. La espectroscopia de emisión consta de dos momentos cruciales, excitación y emisión de luz. En el primer momento la muestra se somete a una fuente de energía, esta energía excita a los electrones en los átomos promoviéndolos a niveles superiores de energía. La emisión ocurre cuando los electrones excitados e inestables al encontrarse en un nivel de mayor energía, tienden a regresar a su estado de energía base, al regresar al estado base, los electrones emiten la energía absorbida en forma de luz, o vibración. La longitud de onda de la luz emitida es específica para cada transición entre niveles de energía de un elemento dado. En tanto, la espectroscopia de excitación consiste ya sea, en el registro de longitudes de onda con las cuales bombear al ion óptico y que se despliegan dentro de un rango espectral monitoreando una longitud de onda específica de emisión. Esto permite identificar la longitud de onda de bombeo que proporcione la mejor eficiencia de emisión.

Finalmente, el espectrofluorímetro también permite cuantificar la vida media de un nivel excitado del ion óptico, entendiendo a la vida media como el tiempo que tarda en desplegarse la emisión de luz desde ese nivel excitado. Así entre más larga vida media presente el nivel excitado, mejor inversión de población se alcanza aumentando la probabilidad de emisión estimulada. Para medir la vida media, la muestra es bombeada con un pulso de luz que

permita observar con precisión el decaimiento posterior. La longitud de onda de excitación comúnmente empleada, es la longitud de onda de bombeo que maximice la intensidad de emisión.

### 3.3.3.1 Espectrofluorímetro

El espectrofluorímetro es un equipo que permite la medición de espectros de emisión y excitación de iones ópticamente activos, los espectrofluorímetros se componen de (1) fuente de luz, (2) monocromadores de emisión y excitación, (3) cámara de muestras, (4) detector de fluorescencia, (5) sistema de control y analizador de datos. A diferencia del espectrofotómetro, el espectrofluorímetro posee dos monocromadores, uno se encarga de seleccionar longitudes de onda de excitación y otro para seleccionar la región espectral en donde se desplegarán las emisiones [13]. Los componentes básicos de los espectrofluorímetros se encuentran en la **Fig. 3.6**, la descripción de los componentes puede consultarse en el **Anexo II**.



**Fig. 3.6** Esquema del funcionamiento del espectrofluorímetro. Figura modificada, tomada de la red <https://es.scribd.com/document/386037425/Espectrofluorometria-partes-de-Un-Espectrofluorometro>

## 3.4 Metodología Judd-Ofelt

Se denomina metodología Judd-Ofelt (*JO*) al conjunto de expresiones experimentales equivalentes con los resultados teóricos basados en los parámetros de intensidad  $JO$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , obtenidos mediante el ajuste *JO*, y del análisis de los espectros de absorción y emisión

para la caracterización espectroscópica de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  que estima su comportamiento radiativo.

Una vez determinados los parámetros de intensidad  $\Omega_0$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , es posible calcular los principales parámetros espectroscópicos de absorción y de emisión: intensidad teórica de la transición por dipolo eléctrico ( $S_{cal}$ ) y por dipolo magnético ( $S_{dm}$ ), fuerzas del oscilador dipolar eléctrico ( $f_{cal}$ ) y dipolar magnético ( $f_{dm}$ ), probabilidades de emisión radiativa por dipolo eléctrico ( $A_{de}$ ) y por dipolo magnético ( $A_{dm}$ ), coeficientes de distribución de luminiscencia ( $\beta_r$ ), probabilidades emisión radiativa por dipolo eléctrico ( $A_{de}$ ) y por dipolo magnético ( $A_{dm}$ ), distribución esperada de la fluorescencia ( $\beta_r$ ) y vidas medias radiativas ( $\tau_r$ ) de los niveles Stark considerados. Por su parte, los parámetros radiativos que caracterizan a la emisión láser: eficiencia cuántica del nivel emisor láser ( $\eta$ ) determinada con su vida media radiativa  $\tau_r$  y su vida media experimental o fluorescente ( $\tau_f$ ), ancho de banda efectivo ( $\Delta\lambda_{ef}$ ), ancho a la mitad de la banda (FWHM, full width half maximum por sus siglas en inglés), máximo de probabilidad de emisión estimulada ( $\sigma_{em}^{m\acute{a}x}$ ), ancho de ganancia  $\sigma_{em}^{m\acute{a}x}(\lambda) \times \Delta\lambda_{ef}$ , ganancia óptica ( $\sigma_{em}^{m\acute{a}x}(\lambda) \times \tau_r$ ) y razón de transición no radiativa intensidad ( $W_{nr}$ ).

Hay que recordar que todos los parámetros con subíndice "cal" indican que la contribución es por dipolo eléctrico "de" de acuerdo con la Teoría Judd-Ofelt.

### 3.4.1 Parámetros Espectroscópicos de Absorción

Una vez identificadas las transiciones intraconfiguracionales  $4f-4f$  asociadas con las bandas desplegadas en el espectro de absorción de los iones de  $\text{TR}^{3+}$ , se cuantifica su intensidad experimental  $S_{exp}$  ( $\text{cm}^2$ ) con la expresión:

$$S_{exp} = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3 N \lambda e^2 \chi_{de}} \int \alpha(\lambda) d\lambda \dots \text{Ec. 3.9}$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $1.674 \times 10^{-27}$  g·cm<sup>2</sup>/s),  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío ( $3.00 \times 10^{10}$  cm/s),  $e$  es la carga del electrón en unidades  $esu$  ( $4.083 \times 10^{-10}$  esu),  $N$  es la concentración de iones  $\text{TR}^{3+}$  (iones/cm<sup>3</sup>) la cual se determina a partir de la densidad y el porcentaje en peso de los componentes de la muestra,  $\lambda$  es la longitud de onda (pico o baricentro) de la transición en cm, y  $2J + 1$  es la multiplicidad del estado basal del ión

(proyecciones  $M_j$  o número de posibles desdoblamientos). El factor de corrección al índice de refracción por contribución dipolar eléctrica del campo ligando  $\chi_{de}$  considerando medio isotrópico, se obtiene con la expresión [14]:

$$\chi_{de} = \frac{(n^2+2)^2}{9n} \dots \text{Ec. 3.10}$$

donde  $n$  es el índice de refracción (parte real) de la muestra obtenido experimentalmente. El término  $\int \alpha(\lambda)d\lambda$  es la absorción integrada o área de la banda en unidades de coeficiente de absorción óptica  $\alpha(\lambda)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303}{x} D.O. \dots \text{Ec. 3.11}$$

donde  $x$  es la trayectoria óptica recorrida por el haz de bombeo en el material.

La intensidad calculada  $S_{cal}$  ( $\text{cm}^2$ ) de las transiciones de absorción por dipolo eléctrico se obtiene como [13]:

$$S_{cal} = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^N J \| U^t \| f^N J' \rangle|^2 \dots \text{Ec. 3.12}$$

donde  $e$  es la carga del electrón en unidades  $esu$ ,  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4$  y  $6$ ) son los parámetros de intensidad JO,  $\langle \| U^t \| \rangle^2$  son los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos con  $U^t$  operador tensorial unitario de rango  $t$ ,  $J$  y  $J'$  son los estados inicial y final de la transición, respectivamente. En el caso de transiciones de absorción,  $J$  siempre es el estado basal del ión de  $\text{TR}^{3+}$  y, en el caso de transiciones de emisión,  $J$  es el estado desde donde se producen los decaimientos. Los  $\langle \| U_t \| \rangle^2$  se obtienen al resolver las integrales radiales de la función de onda (armónicos esféricos) del  $H_{JO}$  dando cuenta de la interacción entre los electrones  $f$  con los electrones del grupo de ligandos. Como se ha mencionado, dado que la energía de los niveles Stark se mantiene prácticamente constante por el apantallamiento, los  $\langle \| U_t \| \rangle^2$  varían ligeramente de matriz a matriz manteniéndose prácticamente fijos, por tanto, pueden usarse los reportados en la literatura.

La fuerza del oscilador experimental  $f_{exp}$  ( $\text{cm}^2$ ) de cada transición de absorción observada se calcula con la expresión:

$$f_{exp} = \frac{mc^2}{Ne^2\lambda^2} \int \alpha(\lambda)d\lambda \dots \text{Ec. 3.13}$$

donde  $m$  es la masa del electrón ( $9.11 \times 10^{-28}$  gr),  $N$  es la concentración de iones (iones/cm<sup>3</sup>),  $e$  es la carga del electrón ( $4.803 \times 10^{-10}$  esu),  $\lambda$  es la longitud de onda baricentro o pico, y  $\int \alpha(\lambda)d\lambda$  es la absorbancia integrada o área de la banda de absorción.

La fuerza del oscilador dipolar eléctrico,  $f_{cal}$  (cm<sup>2</sup>) se determina con la expresión [14]:

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J+1)} \left( \chi_{de} \cdot \frac{S_{de}}{e^2} \right) \dots \text{Ec. 3.14}$$

Las  $S_{cal}$  y las  $f_{cal}$  son debidas al potencial eléctrico generado por el entorno químico que los electrones  $4f$  experimentan.

Aunque débiles y escasas, las fuerzas del oscilador dipolar magnético deben de considerarse si se satisfacen las siguientes reglas de selección para una transición  $J \rightarrow J'$  [15]:

$$\Delta S = 0; \Delta L = 0; \Delta J = 0, \pm 1 \quad J = 0 \leftrightarrow J' = 0 \text{ Prohibida} \dots \text{Ec. 3.15}$$

donde la transición prohibida se refiere a que no se considera una transición desde el estado basal de un ión hacia el estado basal de otro ion. Es decir, todos los iones absorben la radiación de bombeo desde su propio estado basal.

La intensidad de transición por contribución dipolar magnética  $S_{dm}$  (cm<sup>2</sup>) se determina también con la relación:

$$S_{dm} = \left[ \frac{eh}{4\pi mc} \right]^2 |\langle f^N J || L + 2S || f^N J' \rangle|^2 \dots \text{Ec. 3.16}$$

donde  $L + 2S$  es el operador dipolar magnético y  $|\langle f^N J || L + 2S || f^N J' \rangle|^2$  son los cuadrados de los elementos de matriz para transiciones por dipolo magnético calculados con las ecuaciones (10), (11), (12) y (13) de la referencia [15], y  $e$  es la carga del electrón en unidades de Coulomb ( $1.6 \times 10^{-19}$  C)

La fuerza del oscilador por dipolo magnético  $f_{dm}$  (cm<sup>2</sup>) de la transición se obtiene con la expresión [14]:

$$f_{dm} = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J+1)} \left( \chi_{dm} \cdot \frac{S_{dm}}{e^2} \right) \dots \text{Ec. 3.17}$$

donde  $\chi_{dm}$  es la corrección al índice de refracción  $n$  por contribución dipolar magnética del campo ligando y  $e$  es la carga del electrón en unidades de Coulomb ( $1.6 \times 10^{-19}$  C). El

parámetro espectroscópico  $\chi_{dm}$  para transiciones de absorción considerando un material isotrópico es:

$$\chi_{dm} = n \dots \text{Ec. 3.18}$$

En tanto que, para transiciones de emisión es:

$$\chi_{dm} = n^3 \dots \text{Ec. 3.19}$$

Las  $S_{dm}$  y las  $f_{dm}$  son debidas al acoplamiento espín-órbita de los electrones  $4f$  por lo que son independientes del entorno químico.

Todas las expresiones de la metodología JO que sean etiquetadas como “*cal*” son atribuidas a contribuciones por dipolo eléctrico a las transiciones  $4f - 4f$ . El ajuste JO se realiza entre parámetros espectroscópicos que contienen exclusivamente contribuciones por dipolo eléctrico ya que el  $H_{JO}$  asume que todas las transiciones son radiativas y por dipolo eléctrico. Las  $S_{exp}$  (3.9) y  $f_{exp}$  (3.13) pueden verificar, por reglas de selección, contribución dipolar magnética a una transición, por tanto, ésta debe ser sustraída de ambos parámetros.

El parámetro que indica la calidad del ajuste JO se determina con la raíz cuadrática media (*rms*: root mean square, por sus siglas en inglés):

$$rms = \sqrt{\frac{\sum(\text{desviaciones}^2)}{\text{No.de niveles} - \text{No.de parámetros}}} \dots \text{Ec. 3.20}$$

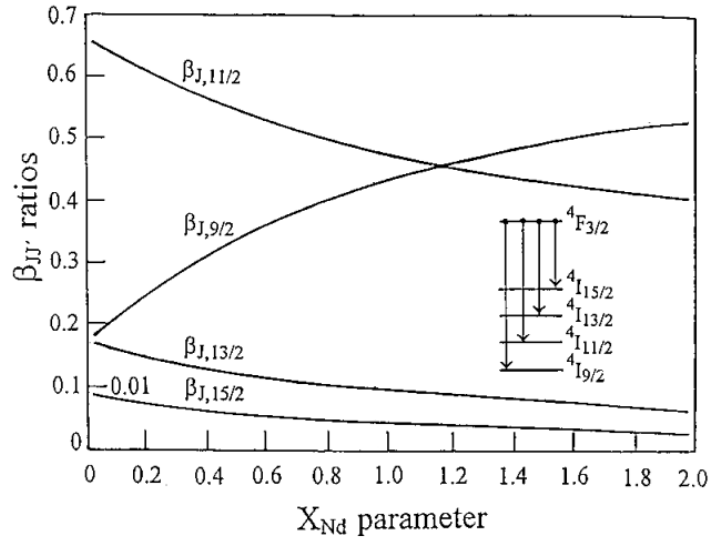
Es aceptado también, que sólo se considere el número total de niveles observados en el espectro de absorción despreciando el número de parámetros JO que son tres:  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ . La eficiencia de absorción del material depende de la cantidad de iones presentes en la trayectoria efectiva  $x$  (Ec. 3.11), que absorban la radiación de bombeo.

### 3.4.2 Factor de Calidad Espectroscópica

El factor de calidad espectroscópica ( $\chi_{de}$ ) es una relación entre los parámetros de intensidad  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , este parámetro se utiliza para describir la calidad espectroscópica en vidrios dopados con  $\text{Nd}^{3+}$ , así mismo  $\chi_{de}$  permite dilucidar la transición de mayor probabilidad radiativa dentro de las posibles transiciones  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$  (con  $J = 9/2, 11/2$ ) [16].

$$\chi_{de} = \frac{\Omega_4}{\Omega_6} \dots \text{Ec. 3.21}$$

Una vez calculado  $\chi_{de}$ , se ubica de manera gráfica el factor de calidad espectroscópica vs la distribución de fluorescencia, ver **Fig. 3.7**, identificando la transición con mayor probabilidad de emisión láser.



**Fig. 3.7** Grafica del factor de calidad espectroscópica de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\chi_{de}$ ) vs. las distribuciones de fluorescencia ( $\beta_{rad}$ ). Figura modificada de la referencia [16].

### 3.4.3 Parámetros Espectroscópicos de Emisión

La probabilidad de transición radiativa por dipolo eléctrico  $A_{de}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) desde un estado inicial  $J$  hacia un estado final  $J'$ , se calcula con la expresión:

$$A_{de}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3(2J+1)} (\chi_{de} \cdot S_{cal}) \dots \text{Ec. 3.22}$$

donde  $e$  es la carga del electrón en unidades  $esu$  ( $4.083 \times 10^{-10} esu$ ).

En tanto que la probabilidad de transición radiativa por dipolo magnético  $A_{dm}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) desde un estado inicial  $J$  hacia un estado final  $J'$  se obtiene con la expresión:

$$A_{dm}(J \rightarrow J') = \frac{2\pi n^2 e^2}{m_e c \lambda^2 \epsilon_0} f_{dm} \dots \text{Ec. 3.23}$$

con  $\epsilon_0$  la constante dieléctrica en el vacío ( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-21} \text{ C}^2/\text{dinas}\cdot\text{cm}^2$ ) y  $e$  es la carga del electrón en unidades de Coulomb ( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ). Por tanto, la probabilidad de

transición radiativa total  $A$  ( $s^{-1}$ ) de una transición específica  $J \rightarrow J'$ , es la suma de ambas probabilidades  $A_{de}$  (Ec. 3.22) y  $A_{dm}$  (Ec. 3.23):

$$A(J \rightarrow J') = A_{de} + A_{dm} \dots \text{Ec. 3.24}$$

El coeficiente de distribución de fluorescencia radiativa  $\beta_r$  estima el porcentaje (%) de decaimientos radiativos desde un estado inicial  $J$  hacia todos los posibles estados finales  $J'$  y se obtiene como el cociente de la probabilidad total de transición radiativa específica  $A(J \rightarrow J')$  (Ec. 3.24) entre el total de probabilidades de emisión radiativa  $\sum_{J'} A(J \rightarrow J')$  desde el mismo nivel  $J$ :

$$\beta_r(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \dots \text{Ec. 3.25}$$

La vida media estimada por JO o vida media radiativa  $\tau_r$  (s) del nivel emisor  $J$ , es el tiempo que puede permanecer un electrón en un estado excitado del ión antes de decaer, por lo que es el recíproco del total de las probabilidades de emisión radiativa  $\sum_{J'} A(J \rightarrow J')$  desde el nivel  $J$ :

$$\tau_r = \frac{1}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \dots \text{Ec. 3.26}$$

Recordemos que, el  $H_{JO}$  asume que todas las transiciones entre estados electrónicos (niveles Stark) del ión son radiativas, por lo que asume también que no se considera disipación de energía de bombeo alguna. En realidad, siempre están presentes factores que favorecen la disipación de la energía de bombeo. Los principales efectos no radiativos son: desexcitación multifonónica, reabsorciones internas desfavorecedoras, concentración de saturación de sitios o concentración de “blanqueo” que favorece la transferencia de energía entre iones ópticamente activos (migración de energía) además de acoplamiento vibracional entre iones hidróxilos  $\text{OH}^-$  y iones de  $\text{TR}^{3+}$ .

Los  $\beta_{exp}$  son obtenidos directamente de las áreas de las bandas de emisión para cada transición desde el nivel emisor láser en porcentaje (%) [17].

$$\beta_{exp}(J \rightarrow J') = \frac{\int \lambda d\lambda}{\sum_i \int \lambda_i d\lambda} \dots \text{Ec. 3.27}$$



donde  $\int \lambda d\lambda$  no es más que el área de la banda de interés y  $I^p(\lambda)$  es la intensidad pico o máxima de la emisión.

El máximo de la sección eficaz de emisión estimulada,  $\sigma_e^{m\acute{a}x}$ , es un parámetro dependiente de la temperatura (cuánto puede aniquilar la emisión los decaimientos no radiativos) que evalúa la máxima posibilidad de emisión estimulada a una longitud de onda específica reportado en unidades de  $\text{cm}^2$  [18]:

$$\sigma_e^{m\acute{a}x}(\lambda) = \frac{(\lambda_e^p)^5 \beta_r I^p(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_r \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \dots \text{Ec. 3.30}$$

donde

$$\frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}$$

es el área de la intensidad de emisión integrada, es decir, el área de la banda correspondiente a la transición de emisión. En tanto que  $\lambda_e^p$  es la longitud de onda donde la emisión alcanza su máxima intensidad,  $I^p(\lambda)$ .

El ancho de ganancia es un parámetro que define el rango espectral dentro del cual la amplificación óptica puede ocurrir y es reportado en unidades de  $\text{cm}^3$  [17]:

$$\sigma_e^{m\acute{a}x}(\lambda) \times \Delta\lambda_{ef} \dots \text{Ec. 3.31}$$

La ganancia óptica es el parámetro que evalúa el umbral láser, es decir, la máxima probabilidad en el tiempo de que ocurra la emisión láser y es reportado en unidades de  $\text{cm}^2\text{s}$  [16]:

$$\sigma_e^{m\acute{a}x}(\lambda) \times \tau_r \dots \text{Ec. 3.32}$$

indicando qué tan rápida o no, ocurre la emisión estimulada. Este parámetro denota la calidad de la emisión láser por lo que también es especificado por varios autores como el tiempo umbral de la emisión láser.

Entre más grandes sean los valores de los parámetros mencionados en la **Ec. 3.29**, **Ec. 3.30**, **Ec. 3.31** y **Ec. 3.32**, revelarán qué tan probable es la emisión láser del ión óptico, así como qué tan grande será la amplificación óptica de esa transición.

Finalmente, la razón de transición no radiativa,  $W_{nr}$ , es un parámetro reportado en  $s^{-1}$  que brinda información sobre la dispersión de energía que pudiera aniquilar la fluorescencia de los iones ópticos y se determina como [17]:

$$W_{nr} = \frac{1}{\tau_f} - \frac{1}{\tau_r} \dots \text{Ec. 3.33}$$

recordando que  $\tau_r > \tau_f$  ya que el  $H_{JO}$  considera que todas las transiciones son radiativas. Entre más pequeño sea su valor, más eficiente debe ser su fluorescencia.

### 3.5 Bibliografía

- [1] Vleck, J.H.V. (1937). The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. *Journal Of Physical Chemistry*, 41(1), 67-80. <https://doi.org/10.1021/j150379a006>
- [2] Campos Romero, D. (1997). *Fundamentos de Física Atómica y Molecular*, Editorial Universidad Nacional (eun), Bogotá, Colombia.
- [3] Broer, L., Gorter, C., & Hoogschagen, J. (1945) On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. *Physica*, 11(4), 231-250. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(45\)80009-5](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(45)80009-5)
- [4] Judd, B. R. (1962). Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 127(3), 750-761. <https://doi.org/10.1103/physrev.127.750>
- [5] Ofelt, G. S. (1962) Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.* 37 (3): 511–520. <https://doi.org/10.1063/1.1701366>
- [6] Walsh, B. M. (2006). Judd-Ofelt theory: principles and practices. In: Di Bartolo, B., Forte, O. (Eds) *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. Springer, Dordrecht, Netherlands. [https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4\\_21](https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4_21)
- [7] Morais, G. S. T., Custodio, R. (2021). Assessment of a numeric variational method for the solution of confined multielectron atoms, *J Mol Model* **27**, 212. <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04823-z>
- [8] Peña, L. (2014) *Introducción a la mecánica cuántica*, 1Ed electrónica, Fondo de Cultura Económica, Cd. de México, México.
- [9] Bonnelle, C. y Spector, N. (2015). Rare-Earths and Actinides in High Energy Spectroscopy. En *Progress in theoretical chemistry and physics*. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-2879-2>
- 10 Peacock, R. D. (1975) The intensities of lanthanide  $f \leftrightarrow f$  transitions. In: *Rare Earths. Structure and Bonding*, vol 22. Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/BFb0116556>

- [11] Eisberg, R. M. y Resnick, R. (1978) Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas, Limusa Ed en español, Ciudad de México, México.
- [12] Agilent. (2021) Cary 100/300/4000/5000/6000I/7000 spectrophotometers (Vol. 8510197200).  
<https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/8510197200%20Cary%20UV-Vis-NIR%20Users%20Guide.pdf>
- [13] Horiba. (s. f.). Fluorolog-QM Series: Modular Research Fluorometers for Lifetime and Steady State Measurements.  
[https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Molecular\\_and\\_Microanalysis/Fluorolog-QM/FLQM\\_9.28.21.pdf](https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Molecular_and_Microanalysis/Fluorolog-QM/FLQM_9.28.21.pdf)
- [14] Amin, J., Dussardier, B., Schweizer, T. y Hempstead, M. (1996) Spectroscopic analysis of Er<sup>3+</sup> transitions in lithium niobate. *Journal Of Luminescence*, 69(1), 17-26. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)00063-4](https://doi.org/10.1016/0022-2313(96)00063-4)
- [15] Carnall, W. T., Fields, P. R. y Wybourne, B. G. (1965) 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>. *The Journal Of Chemical Physics*, 42(11), 3797-3806.  
<https://doi.org/10.1063/1.1695840>
- [16] Kaminskii, A. A., Eichler, H. J., Ueda, K., Klassen, N. V., Redkin, B. S., Li, L. E., Findeisen, J., Jaque, D., García-Sole, J., Fernández, J., & Balda, R. (1999). Properties of Nd<sup>3+</sup>-doped and undoped tetragonal PbWO<sub>4</sub>, NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaWO<sub>4</sub>, and undoped monoclinic ZnWO<sub>4</sub> and CdWO<sub>4</sub> as laser-active and stimulated Raman scattering-active crystals. *Applied Optics*, 38(21), 4533.  
<https://doi.org/10.1364/ao.38.004533>
- [17] Lira, A., Vázquez, G., Camarillo, I., Caldiño, U., Muñoz, G., Orozco, J., Ruvalcaba, J. L. y Ortega, M. M. (2023) High laser performance of an Al<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup>-codoping in sodium-borotellurite glass for NIR broadband laser application. *Journal Of Luminescence*, 255, 119545. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119545>

- [18] Doualan, J. L., Maunier, C., Descamps, D., Landais, J. y Moncorgé, R. (2000) Excited-state absorption and up-conversion losses in the Nd-doped glasses for high-power lasers. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 62(7), 4459-4463. <https://doi.org/10.1103/physrevb.62.4459>



# Caracterización de la Línea Láser del Nd<sup>3+</sup> en un vidrio BBO

## 4.1 Introducción

Los principales parámetros espectroscópicos que caracterizan a los iones de Nd<sup>3+</sup> alojados en la matriz Boro – Bario - Oxígeno (BBO), se determinan a partir del análisis sistemático del espectro de absorción y emisión conforme la metodología Judd-Ofelt (JO). En particular se da énfasis en aquellos parámetros que caracterizan la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  para amplificación óptica de banda ancha y acción láser a 1062 nm. Los resultados son comparados con los reportados para diferentes vidrios dopados con el ion óptico (Nd<sup>3+</sup>). Finalmente se enuncian las conclusiones derivadas del análisis de los resultados y las perspectivas de estudio.

## 4.2 Objetivo

Determinar la probabilidad de emisión láser de banda ancha del ion Nd<sup>3+</sup> ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ) a ~1064 nm en el sistema B-Ba-O (BBO), mediante el análisis de los principales parámetros espectroscópicos de absorción y emisión obtenidos a partir de los parámetros de intensidad JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ .

## 4.3 Hipótesis

La transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (~1064 nm) de los iones de Nd<sup>3+</sup> en el vidrio BBO por sus propiedades espectroscópicas, pudiera ser emisión estimulada.

## 4.4 Desarrollo Experimental

En el **Capítulo 3** se describen las etapas de la técnica de enfriamiento de mezclado, siguiendo esta técnica en la etapa de *preparación de mezclado*, los elementos fueron pesados y colocados en un recipiente para su mezclado teniendo una composición inicial de 50BaO + 45B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:5Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol%). Es necesario señalar que todos reactivos presentan una pureza del 99.99%. Durante la etapa de *fundido* se colocó la composición inicial en un crisol de alúmina sinterizada para su fundido a 700°C durante 2h. Posteriormente, para un *enfriamiento*

*controlado* la mezcla fue colocada sobre una tabla de cobre hasta alcanzar la temperatura ambiente. Finalmente, en la etapa de *templado y pulido*, la mezcla fue recocida a 350°C durante 12h, esto con el fin de “envejecer” el vidrio y obtener estabilidad térmica y estructural. Adicionalmente el vidrio llamado de aquí en adelante BBO:Nd<sup>3+</sup>, fue cortado con las siguientes medidas, 6.72mm x 8.84mm x 3.44 mm y pulido con calidad óptica (ver **Fig. 4.0**) para su análisis experimental de espectroscopia luminiscente. El procesamiento del material vítreo fue realizado por el Fís. Ignacio Camarillo García, en el Laboratorio de Luminiscencia del Departamento de Física, División de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México.



**Fig. 4.0** Vidrio dopado con Nd<sup>3+</sup>.

La composición final del vidrio fue obtenida con un microscopio electrónico Leica Cambridge modelo Stereoscan 440 equipado con detector de ventana de berilio utilizando la técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS). La composición final en % molar fue: 41.1BaO – 25.80-28.0B:3.1Nd<sup>3+</sup>. El índice de refracción del vidrio BBO:Nd<sup>3+</sup> se obtuvo mediante el equipo Metricon 2010 basado en un acoplamiento de prismas y excitando a la muestra con 633nm. La densidad de vidrio BBO:Nd<sup>3+</sup> fue determinada por el método de Arquímedes con agua como líquido de inmersión. La concentración de Nd<sup>3+</sup> en el vidrio BBO:Nd<sup>3+</sup> fue obtenida de los resultados de EDS de acuerdo con la ecuación 3 de la referencia [1], en tanto que, la medición de la densidad se obtuvo por Principio de Arquímedes con agua como líquido de inmersión. El tiempo de vida de fluorescencia del nivel emisor láser del ion Nd<sup>3+</sup> (<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>) y el espectro de emisión del vidrio BBO:Nd<sup>3+</sup> se registraron después de excitarlo con un diodo láser a 805nm. El espectro de absorción óptica del vidrio BBO:Nd<sup>3+</sup> fue obtenido usando un espectrofotómetro Varían de doble haz modelo Cary 5.0.

Para más información de los equipos revisar **Anexo II**. Todas las mediciones se tomaron a temperatura ambiente.

## 4.5 Resultados Experimentales

### 4.5.1 Absorción y Parámetros JO

En el espectro de absorción del vidrio BBO:Nd<sup>3+</sup> se observan 11 bandas de absorción en el rango espectral de 300 a 900 nm **Fig. 4.1**. Las transiciones fueron identificadas con los valores de energía reportados por Kaminskii *et al.* [2], partiendo desde el estado basal del Nd<sup>3+</sup>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, hacia los estados excitados <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> + <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> + <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> + <sup>2</sup>G<sub>7/2</sub>, <sup>2</sup>K<sub>13/2</sub> + <sup>4</sup>G<sub>7/2</sub> + <sup>4</sup>G<sub>9/2</sub>, <sup>2</sup>K<sub>15/2</sub> + <sup>2</sup>G<sub>9/2</sub> + <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub> + <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>, <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>, <sup>4</sup>D<sub>3/2</sub> y <sup>4</sup>D<sub>7/2</sub> + <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>. Las primeras bandas de absorción se encuentran en el cercano a infrarrojo (CIR) con las longitudes de onda más largas 871nm (<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>) y 801nm (<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> + <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>). Siete de las 9 bandas restantes se encuentran en el rango espectral de la luz visible (380 a 750 nm) [3] con colores que van desde el rojo, naranja, amarillo, verde, azul hasta el violeta. Las dos últimas bandas de absorción se encuentran en la región ultravioleta, es decir, a longitudes de onda más cortas: 353nm (<sup>4</sup>D<sub>3/2</sub>) y 329nm (<sup>4</sup>D<sub>7/2</sub> + <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>). En la **Fig. 4.1** se puede observar que la banda de absorción con mayor intensidad corresponde a la transición <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> + <sup>2</sup>G<sub>7/2</sub>, centrada en 581nm, siendo consistente con el valor más alto de la matriz doblemente reducida  $\| U^2 \|^2 = 0.9736$  [2], confirmando que la transición <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> + <sup>2</sup>G<sub>7/2</sub> es la transición hipersensible del ion Nd<sup>3+</sup>.

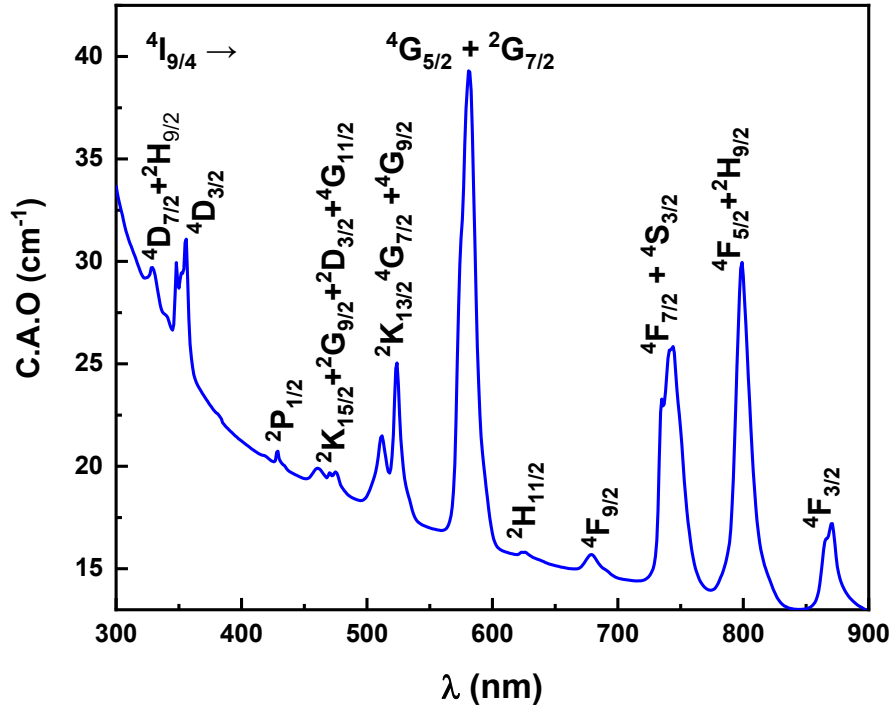


Fig. 4.1 Espectro de absorción de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  inmersos en la matriz vítrea BBO.

Los parámetros JO de absorción para el sistema vítreo  $\text{BBO}:\text{Nd}^{3+}$  se reportan en la **Tabla 4.0**. Las intensidades experimentales ( $S_{exp}$ ) y calculadas ( $S_{cal}$ ) de absorción, las fuerzas del oscilador experimentales ( $f_{exp}$ ) y calculadas ( $f_{cal}$ ), así como las energías (E) y longitudes de onda baricentro ( $\lambda_{abs}^{bar}$ ) de cada transición calculadas a partir del espectro de absorción, índice de refracción ( $n = 1.6798$ ), corrección al índice de refracción por campo eléctrico local ( $\chi_{de} = 0.44$ ) y la concentración de iones por centímetro cúbico del ion óptico ( $N = 2.27 \text{ iones/cm}^3$ ). La  $\chi_{de}$  la propuso Kaminskii [2] debido a que el elemento de matriz  $U^2$  para la transición con probabilidad es nulo, por tanto, la calidad espectroscópica de la transición láser de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  depende sólo de los elementos de matriz  $U^4$  y  $U^6$  que informan sobre el grado de rigidez (empaquetamiento de los sitios) y el acoplamiento vibracional ion – red que pudiera aniquilar la fluorescencia del ion óptico, respectivamente. Es común encontrar este parámetro en las tablas que reportan los principales parámetros de absorción de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$ .

Atendiendo a la metodología JO, los parámetros de intensidad,  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ , del vidrio  $\text{BBO}:\text{Nd}^{3+}$  se determinaron realizando un ajuste por mínimos cuadrados entre las

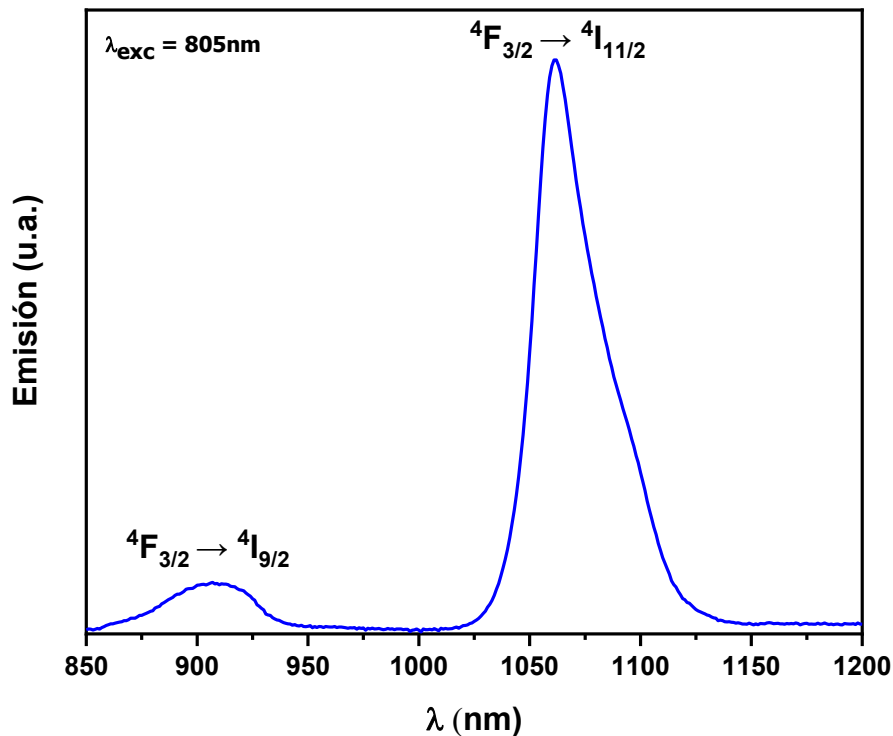
intensidades experimentales de absorción ( $S_{exp}$ ) y los elementos de matriz doblemente reducidos  $\|U^t\|^2$ , con  $t = 2,4,6$ . Los cuadrados de los elementos de la matriz doblemente reducidos para el ion  $Nd^{3+}$  fueron tomados de los valores reportados por Kaminskii [2]. Una vez obtenidos los parámetros JO, las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico ( $f_{cal}$ ) y las intensidades calculadas ( $S_{cal}$ ) fueron obtenidas utilizando las expresiones desde **Ec. 3.9** hasta **Ec. 3.19** mostradas en el **Capítulo 3** de la presente tesis. La tendencia en los parámetros de intensidad JO fue  $\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$ , en tanto que, el *rms* del ajuste determinado a partir de la **Ec. 3.20** entre las fuerzas del oscilador experimentales ( $f_{exp}$ ) y calculadas ( $f_{cal}$ ), presentó un valor de  $5.85 \times 10^{-6} cm^2$ . De acuerdo con las reglas de selección de Laporte ver **Anexo I**, ninguna de las transiciones de absorción presentó contribución por momento dipolar magnético.

**Tabla 4.0 Parámetros radiativos de absorción:** longitudes de onda baricentro ( $\lambda_{abs}^{bar}$ ), energía de transición ( $E$ ), intensidades de absorción experimentales ( $S_{exp}$ ) y calculadas ( $S_{cal}$ ), fuerzas del oscilador dipolar experimental ( $f_{exp}$ ) y calculada ( $f_{cal}$ ) de las transiciones observadas en el sistema vitreo BBO:  $Nd^{3+}$ , residuales y *rms* del ajuste, parámetros JO ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ) y errores experimentales asociados.

Transición	$\lambda_{abs}^{bar}$ (nm)	E ( $cm^{-1}$ )	$S_{exp}$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )	$S_{cal}$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )	$f_{exp}$ ( $\times 10^{-6} cm^2$ )	$f_{cal}$ ( $\times 10^{-6} cm^2$ )	Residuales ( $\times 10^{-6} cm^2$ )
$^4I_{9/2} \rightarrow$							
$^4F_{3/2}$	871	11477	2.27	2.16	4.37	4.14	0.20
$^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$	801	12484	9.53	8.81	19.91	18.36	1.53
$^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$	744	13446	9.16	9.54	20.63	21.40	0.77
$^4F_{9/2}$	681	14679	0.55	0.65	1.37	1.60	0.23
$^2H_{11/2}$	629	15896	0.11	0.16	0.30	0.43	0.13
$^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	581	17197	17.63	17.57	50.77	50.41	0.35
$^2K_{13/2}, ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}$	525	19040	3.05	4.00	9.72	12.69	2.90
$^2K_{15/2}, ^2G_{9/2}, ^2D_{3/2}, ^4G_{11/2}$	474	21091	0.45	0.79	1.59	2.79	1.19
$^2P_{1/2}$	430	23245	0.17	0.22	0.66	0.86	0.21
$^4D_{3/2}$	353	28305	4.00	0.03	18.98	0.14	18.83
$^4D_{7/2}, ^2H_{9/2}$	330	30326	0.75	0.19	3.82	0.95	2.86
<i>rms</i> ( $\times 10^{-6} cm^2$ )		5.85					
$\chi_{de}$		0.44					
Parámetros JO ( $\times 10^{-20} cm^2$ )			$\Omega_2 = 13.34 \pm 1.17$				
			$\Omega_4 = 6.13 \pm 2.01$				
			$\Omega_6 = 14.02 \pm 0.52$				
Tendencia		$\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$					

## 4.5.2 Fluorescencia

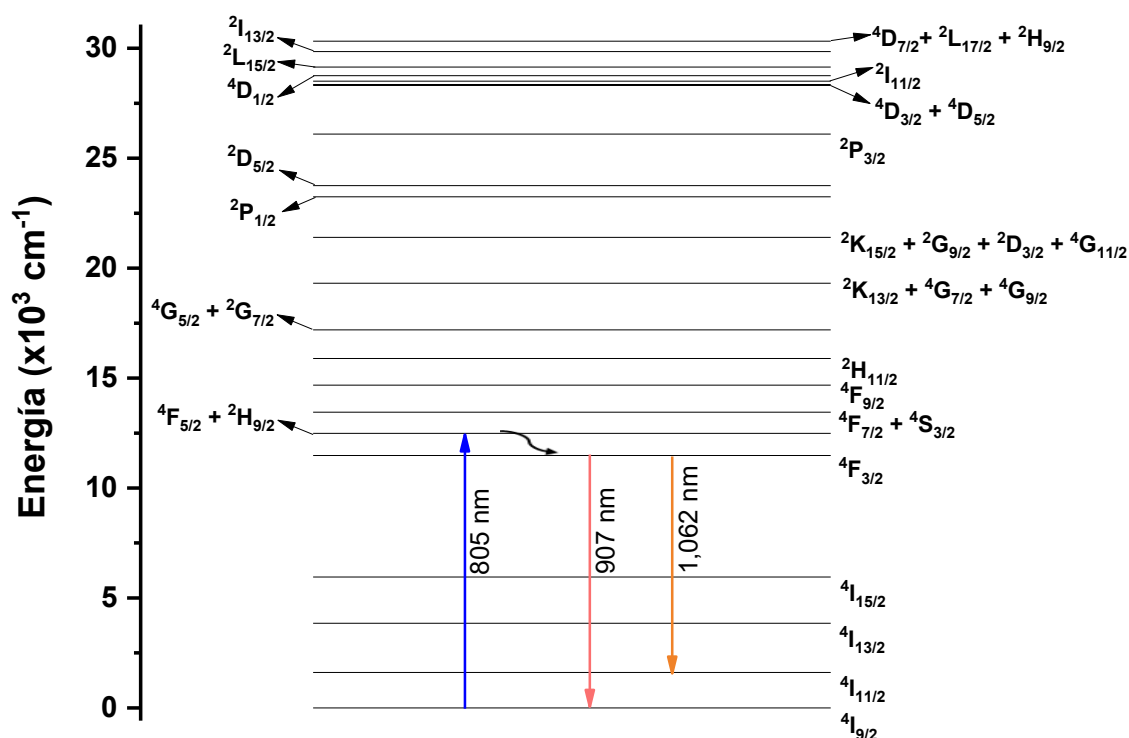
El espectro de emisión, ver **Fig. 4.2**, se obtuvo excitando a los iones ópticamente activos ( $\text{Nd}^{3+}$ ) inmersos en la matriz BBO hacia el nivel excitado  ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$  a  $\lambda_{exc} = 805 \text{ nm}$  dentro del intervalo espectral desde 850 nm hasta 1200 nm. Las dos bandas de emisión observadas aparecen centradas a 907 y 1062 nm correspondientes a las transiciones  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  y  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  respectivamente, las cuales fueron identificadas con las tablas reportadas por Kaminskii [2]. La débil banda atribuida a la transición  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  denota una muy baja probabilidad de amplificación óptica. Por tanto, la transición con mayor probabilidad de emisión láser en el vidrio BBO: $\text{Nd}^{3+}$  es la transición  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  ya que corresponde a la banda que desplegó la mayor intensidad. Dentro del espectro no se observa alguna emisión desde los estados en equilibrio térmico  ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$  por lo que se infiere un rápido decaimiento no radiativo desde esos niveles termalizados hacia el nivel  ${}^4\text{F}_{3/2}$ .



**Fig. 4.2** Espectro de emisión de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  inmersos en la matriz vítrea BBO.

En la **Fig. 4.3** se muestra el diagrama de energías de los niveles Stark observados en los espectros de emisión y absorción, adicionalmente se esquematizan las transiciones radiativas y no radiativas de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BBO. La energía de los niveles Stark fue

calculada con las longitudes de onda baricentro de las bandas observadas en el espectro de absorción, **Fig. 4.1**, así como las longitudes de onda pico de las bandas registradas en el espectro de emisión, **Fig. 4.2**, en  $cm^{-1}$ . La primera flecha en la **Fig. 4.3** de izquierda a derecha, indica la absorción de energía desde el estado basal  $^4I_{9/2}$  hacia los estados termalizados  $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$  a  $\lambda_{exc} = 805nm$ . La segunda flecha con forma curva indica un rápido decaimiento no radiativo de los electrones  $4f$  desde los estados  $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$  hacia el nivel  $^4F_{3/2}$ . Desde este último nivel se desplegaron las emisiones correspondientes a las transiciones  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  (907 nm) y  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  (1062 nm) indicadas con las flechas restantes, ver **Fig. 4.2**.



**Fig. 4.3** Esquema de la dinámica de las transiciones de excitación, transiciones radiativas ( $\uparrow$ ,  $\downarrow$ ) y transición no radiativa ( $\curvearrowright$ ) de los iones  $Nd^{3+}$  en el vidrio BBO.

Es importante observar que, los intervalos de energía entre los niveles Stark superiores al nivel excitado  $^4F_{3/2}$  son estrechos, es decir, la probabilidad de emisión no radiativa entre estos niveles es mayor.

En la **Tabla 4.1** se muestran las longitudes de onda de absorción y emisión del ion óptico, así como la energía de emisión ( $E_{em}$ ), la probabilidad de transición radiativa por contribución dipolar eléctrica ( $A_{de}$ ), y por contribución dipolar magnética ( $A_{dm}$ ), probabilidad radiativa total ( $A = A_{de} + A_{dm}$ ), distribución de fluorescencia radiativa ( $\beta_{rad}$ ) y vida media radiativa ( $\tau_{rad}$ ). En particular, se muestra la vida media experimental ( $\tau_{exp}$ ) y la eficiencia cuántica ( $\eta$ ) del nivel  ${}^4F_{3/2}$ .

**Tabla 4.1 Principales parámetros de emisión de los iones de  $Nd^{3+}$  en el vidrio BBO:** longitud de onda ( $\lambda_{em}$ ), energía de emisión ( $E_{em}$ ), probabilidad de transición radiativa por contribución dipolar eléctrica ( $A_{de}$ ) y probabilidad de transición radiativa por contribución dipolar magnética ( $A_{dm}$ ), probabilidad radiativa total ( $A$ ), distribución de fluorescencia radiativa ( $\beta_{rad}$ ), vida media radiativa ( $\tau_{rad}$ ) de las transiciones observadas, junto con la vida media experimental ( $\tau_{exp}$ ) y eficiencia cuántica ( $\eta$ ) del nivel emisor láser  ${}^4F_{3/2}$ .

Transiciones			$\lambda_{em}$	$E_{em}$	$A_{de}$	$A_{dm}$	$A$	$\beta_{rad}$	$\tau_{rad}$
			(nm)	( $cm^{-1}$ )	( $s^{-1}$ )	( $s^{-1}$ )	( $s^{-1}$ )	(%)	( $\mu_s$ )
${}^4I_{11/2}$	→	${}^4I_{9/2}$	6214	1609	5.26	2.38	7.64	100	130861.20
${}^4I_{13/2}$	→	${}^4I_{11/2}$	5000	2000	9.29	5.22	14.51	39	26548.72
		${}^4I_{9/2}$	2597	3850	23.16		23.16	61	
${}^4I_{15/2}$	→	${}^4I_{13/2}$	4762	2100	10.84	4.00	14.83	33	22420.42
		${}^4I_{11/2}$	2439	4100	22.43		22.43	50	
		${}^4I_{9/2}$	1681	5950	7.34		7.34	16	
${}^4F_{3/2}$	→	${}^4I_{15/2}$	1852	5400	13.95		13.95	1	474.94
		${}^4I_{13/2}$	1333	7500	270.53		270.53	13	
		${}^4I_{11/2}$	1062	9416	1181.48		1181.48	56	
		${}^4I_{9/2}$	907	11025	639.55		639.55	30	
									$\tau_{exp} = 228 \mu_s$
									$\eta = 48\%$
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	→	${}^4F_{3/2}$	6855	1459	8.22	1.79	10.01	0	313.95
		${}^4I_{15/2}$	1530	6534	366.25		366.25	11	
		${}^4I_{13/2}$	1158	8634	1343.99		1343.99	42	
		${}^4I_{11/2}$	920	10875	579.77		579.77	18	
		${}^4I_{9/2}$	801	12484	885.17		885.17	28	

${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	→	${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	10399	962	5.97	0.51	6.49	0	8.70
		${}^4F_{3/2}$	5079	1969	10.35		10.35	0	
		${}^4I_{15/2}$	1325	7550	14370.44		14370.44	13	
		${}^4I_{13/2}$	1036	9650	13986.93		13986.93	12	
		${}^4I_{11/2}$	858	11650	32271.28		32271.28	28	
		${}^4I_{9/2}$	744	13446	54263.34		54263.34	47	
${}^4F_{9/2}$	→	${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	8109	1233	0.58	0.67	1.25	0	398.13
		${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	4556	2195	2.51		2.51	0	
		${}^4F_{3/2}$	3123	3202	4.68		4.68	0	
		${}^4I_{15/2}$	1149	8700	379.94		379.94	15	
		${}^4I_{13/2}$	926	10800	954.01		954.01	38	
		${}^4I_{11/2}$	781	12800	988.13		988.13	39	
		${}^4I_{9/2}$	681	14679	181.26		181.26	7	
${}^2H_{11/2}$	→	${}^4F_{9/2}$	8213	1218	0.21		0.21	0	3428.40
		${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	4080	2451	3.53		3.53	1	
		${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	2930	3412	14.82	6.50	21.32	7	
		${}^4F_{3/2}$	2263	4420	0.72		0.72	0	
		${}^4I_{15/2}$	1015	9850	152.01		152.01	52	
		${}^4I_{13/2}$	837	11950	25.56		25.56	9	
		${}^4I_{11/2}$	717	13950	40.25		40.25	14	
		${}^4I_{9/2}$	629	15896	48.09		48.09	16	
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	→	${}^2H_{11/2}$	7686	1301	2.85		2.85	0	22.67
		${}^4F_{9/2}$	3970	2519	25.68		25.68	0	
		${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	581	17197	9418.76		9418.76	21	
		${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	2122	4713	317.92		317.92	1	
		${}^4F_{3/2}$	1748	5721	379.25		379.25	1	
		${}^4I_{15/2}$	889	11250	549.74		549.74	1	
		${}^4I_{13/2}$	749	13350	1180.32		1180.32	3	
		${}^4I_{11/2}$	651	15350	9822.42		9822.42	22	
		${}^4I_{9/2}$	581	17197	22412.33		22412.33	51	
${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$	→	${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	4732	2113	31.96	5.45	37.41	0	21.52

		${}^2\text{H}_{11/2}$	2929	3414	115.38		115.38	0			
		${}^4\text{F}_{9/2}$	2159	4632	191.85		191.85	0			
		${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$	1705	5865	818.16		818.16	2			
		${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$	1465	6827	3039.51		3039.51	7			
		${}^4\text{F}_{3/2}$	1277	7834	502.57		502.57	1			
		${}^4\text{I}_{15/2}$	762	13117	2540.49		2540.49	5			
		${}^4\text{I}_{13/2}$	657	15217	15757.65		15757.65	34			
		${}^4\text{I}_{11/2}$	581	17217	16348.47		16348.47	35			
		${}^4\text{I}_{9/2}$	518	19311	7119.38		7119.38	15			
		<hr/>									
		${}^2\text{K}_{15/2} + {}^2\text{G}_{9/2} + {}^2\text{D}_{3/2} +$									
		${}^2\text{K}_{13/2} + {}^4\text{G}_{7/2} +$									
		${}^4\text{G}_{11/2}$	→	${}^4\text{G}_{9/2}$	4783	2091	31.15	3.58	34.74	0	29.95
				${}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2}$	2379	4204	54.14	11.87	66.01	0	
				${}^2\text{H}_{11/2}$	1817	5505	895.08		895.08	3	
				${}^4\text{F}_{9/2}$	1488	6722	1039.43		1039.43	3	
				${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$	1257	7955	772.86		772.86	2	
				${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$	1121	8917	1974.46		1974.46	6	
				${}^4\text{F}_{3/2}$	1008	9924	301.22		301.22	1	
				${}^4\text{I}_{15/2}$	658	15188	15304.73		15304.73	46	
				${}^4\text{I}_{13/2}$	578	17288	8671.23		8671.23	26	
				${}^4\text{I}_{11/2}$	518	19288	3177.58		3177.58	10	
				${}^4\text{I}_{9/2}$	467	21401	1149.04		1149.04	3	
		<hr/>									
		${}^2\text{P}_{1/2}$	→	${}^2\text{K}_{15/2} + {}^2\text{G}_{9/2} +$							
				${}^2\text{D}_{3/2} + {}^4\text{G}_{11/2}$	5423	1844	1.30		1.30	0	310.59
				${}^2\text{K}_{13/2} + {}^4\text{G}_{7/2} +$							
				${}^4\text{G}_{9/2}$	2542	3934	66.61		66.61	2	
				${}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2}$	1654	6048	48.04		48.04	1	
				${}^2\text{H}_{11/2}$	1361	7349	397.39		397.39	12	
				${}^4\text{F}_{9/2}$	1167	8566	5.75		5.75	0	
				${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$	1020	9799	959.09		959.09	30	
				${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$	929	10761	361.02		361.02	11	
				${}^4\text{F}_{3/2}$	850	11768	122.08		122.08	4	
				${}^4\text{I}_{15/2}$	587	17050	0.00		0.00	0	
				${}^4\text{I}_{13/2}$	522	19150	0.00		0.00	0	
				${}^4\text{I}_{11/2}$	473	21150	17.46		17.46	1	
				${}^4\text{I}_{9/2}$	430	23245	1240.95		1240.95	39	

${}^2D_{5/2}$	→	${}^2P_{1/2}$	13333	750	0.02		0.02	0	706.38
		${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} +$							
		${}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	3828	2613	31.01	2.56	33.58	2	
		${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} +$							
		${}^4G_{9/2}$	2135	4683	58.51		58.51	4	
		${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	1527	6550	119.07		119.07	8	
		${}^2H_{11/2}$	1258	7950	135.15		135.15	10	
		${}^4F_{9/2}$	1099	9100	24.85		24.85	2	
		${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	976	10250	52.44		52.44	4	
		${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	881	11350	555.06		555.06	39	
		${}^4F_{3/2}$	806	12400	8.15		8.15	1	
		${}^4I_{15/2}$	562	17800	3.47		3.47	0	
		${}^4I_{13/2}$	503	19900	311.47		311.47	22	
		${}^4I_{11/2}$	457	21900	53.84		53.84	4	
${}^4I_{9/2}$	421	23750	60.09		60.09	4			
${}^2P_{3/2}$	→	${}^2D_{5/2}$	4255	2350	0.19		0.19	0	409.34
		${}^2P_{1/2}$	3226	3100	0.23	3.57	3.80	0	
		${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} +$							
		${}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	2015	4963	74.31		74.31	3	
		${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} +$							
		${}^4G_{9/2}$	1422	7033	365.52		365.52	15	
		${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	1143	8750	13.13		13.13	1	
		${}^2H_{11/2}$	971	10300	61.28		61.28	3	
		${}^4F_{9/2}$	873	11450	369.28		369.28	15	
		${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	794	12600	48.81		48.81	2	
		${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	730	13700	657.12		657.12	27	
		${}^4F_{3/2}$	678	14750	29.11		29.11	1	
		${}^4I_{15/2}$	496	20150	72.97		72.97	3	
		${}^4I_{13/2}$	449	22250	304.90		304.90	12	
${}^4I_{11/2}$	412	24250	365.25		365.25	15			
${}^4I_{9/2}$	383	26100	77.25		77.25	3			
${}^4D_{3/2}$	→	${}^2P_{3/2}$	4762	2100	0.32		0.32	0	35.06
		${}^2D_{5/2}$	2247	4450	7.76		7.76	0	
		${}^2P_{1/2}$	1976	5060	41.16		41.16	0	

		${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} +$							
		${}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	1449	6903	245.28		245.28	1	
		${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} +$							
		${}^4G_{9/2}$	1112	8994	510.26		510.26	2	
		${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	900	11107	1881.65		1881.65	7	
		${}^2H_{11/2}$	806	12408	189.12		189.12	1	
		${}^4F_{9/2}$	734	13626	694.32		694.32	2	
		${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	673	14859	4728.10		4728.10	17	
		${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	632	15820	1957.64		1957.64	7	
		${}^4F_{3/2}$	594	16828	1993.93		1993.93	7	
		${}^4I_{15/2}$	449	22250	308.29		308.29	1	
		${}^4I_{13/2}$	411	24350	1087.91		1087.91	4	
		${}^4I_{11/2}$	380	26350	7717.91		7717.91	27	
		${}^4I_{9/2}$	353	28305	7158.26		7158.26	25	
${}^4D_{5/2}$	$\rightarrow$	${}^4D_{3/2}$	66667	150	0.00	0.00	0.00	0	36.10
		${}^2P_{3/2}$	4444	2250	0.12		0.12	0	
		${}^2D_{5/2}$	2174	4600	0.35		0.35	0	
		${}^2P_{1/2}$	1869	5350	8.90		8.90	0	
		${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} +$							
		${}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	1386	7213	237.67		237.67	1	
		${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} +$							
		${}^4G_{9/2}$	1077	9283	1415.26		1415.26	5	
		${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	897	11150	653.64		653.64	2	
		${}^2H_{11/2}$	797	12550	134.38		134.38	0	
		${}^4F_{9/2}$	730	13700	825.57		825.57	3	
		${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	673	14850	3342.00		3342.00	12	
		${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	627	15950	5011.85		5011.85	18	
		${}^4F_{3/2}$	588	17000	1805.26		1805.26	7	
		${}^4I_{15/2}$	446	22400	887.24		887.24	3	
		${}^4I_{13/2}$	408	24500	6086.84		6086.84	22	
		${}^4I_{11/2}$	377	26500	4845.09		4845.09	17	
		${}^4I_{9/2}$	353	28350	2448.59		2448.59	9	
${}^2I_{11/2}$	$\rightarrow$	${}^4D_{5/2}$	66667	150	0.00		0.00	0	180.70
		${}^4D_{3/2}$	33333	300	0.00		0.00	0	
		${}^2P_{3/2}$	4167	2400	0.03		0.03	0	

		${}^2D_{5/2}$	2105	4750	10.41		10.41	0	
		${}^2P_{1/2}$	1818	5500	43.87		43.87	1	
		${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} +$							
		${}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	1358	7363	540.66		540.66	10	
		${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} +$							
		${}^4G_{9/2}$	1060	9433	1001.88		1001.88	18	
		${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	885	11300	475.48		475.48	9	
		${}^2H_{11/2}$	787	12700	149.35		149.35	3	
		${}^4F_{9/2}$	722	13850	353.96		353.96	6	
		${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	667	15000	254.30		254.30	5	
		${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	621	16100	2041.27		2041.27	37	
		${}^4F_{3/2}$	583	17150	137.36		137.36	2	
		${}^4I_{15/2}$	443	22550	32.19		32.19	1	
		${}^4I_{13/2}$	406	24650	84.92		84.92	2	
		${}^4I_{11/2}$	375	26650	65.37		65.37	1	
		${}^4I_{9/2}$	351	28500	342.98		342.98	6	
${}^4D_{1/2}$	$\rightarrow$	${}^2I_{11/2}$	40000	250	0.00		0.00	0	26.79
		${}^4D_{5/2}$	25000	400	0.03		0.03	0	
		${}^4D_{3/2}$	18182	550	0.15	0.27	0.42	0	
		${}^2P_{3/2}$	3774	2650	0.59		0.59	0	
		${}^2D_{5/2}$	2000	5000	6.58		6.58	0	
		${}^2P_{1/2}$	1739	5750	0.00		0.00	0	
		${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} +$							
		${}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	1314	7613	705.12		705.12	2	
		${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} +$							
		${}^4G_{9/2}$	1033	9683	80.43		80.43	0	
		${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	866	11550	3035.22		3035.22	8	
		${}^2H_{11/2}$	772	12950	6.68		6.68	0	
		${}^4F_{9/2}$	709	14100	4528.01		4528.01	12	
		${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	656	15250	3322.29		3322.29	9	
		${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	612	16350	3017.92		3017.92	8	
		${}^4F_{3/2}$	575	17400	2515.80		2515.80	7	
		${}^4I_{15/2}$	439	22800	0.00		0.00	0	
		${}^4I_{13/2}$	402	24900	1329.49		1329.49	4	
		${}^4I_{11/2}$	372	26900	2251.00		2251.00	6	
		${}^4I_{9/2}$	348	28750	16531.22		16531.22	44	

---

${}^2L_{15/2}$	→	${}^4D_{1/2}$	25000	400	0.00	0.00	0	192.20
		${}^2I_{11/2}$	15385	650	0.29	0.29	0	
		${}^4D_{5/2}$	12500	800	0.02	0.02	0	
		${}^4D_{3/2}$	10526	950	0.05	0.05	0	
		${}^2P_{3/2}$	3279	3050	2.80	2.80	0	
		${}^2D_{5/2}$	1852	5400	7.31	7.31	0	
		${}^2P_{1/2}$	1626	6150	0.00	0.00	0	
		${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} +$						
		${}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	1256	7963	158.80	158.80	3	
		${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} +$						
		${}^4G_{9/2}$	992	10083	1143.28	1143.28	22	
		${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	837	11950	387.47	387.47	7	
		${}^2H_{11/2}$	749	13350	657.05	657.05	13	
		${}^4F_{9/2}$	690	14500	274.78	274.78	5	
		${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	639	15650	123.53	123.53	2	
		${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	597	16750	1813.87	1813.87	35	
		${}^4F_{3/2}$	562	17800	39.46	39.46	1	
		${}^4I_{15/2}$	431	23200	65.17	65.17	1	
		${}^4I_{13/2}$	395	25300	65.79	65.79	1	
		${}^4I_{11/2}$	366	27300	71.85	71.85	1	
${}^4I_{9/2}$	343	29150	391.46	391.46	8			
${}^2I_{13/2}$	→	${}^2L_{15/2}$	14286	700	0.01	0.01	0	167.85
		${}^4D_{1/2}$	9091	1100	0.02	0.02	0	
		${}^2I_{11/2}$	7407	1350	0.59	0.59	0	
		${}^4D_{5/2}$	6667	1500	0.09	0.09	0	
		${}^4D_{3/2}$	6061	1650	0.04	0.04	0	
		${}^2P_{3/2}$	2667	3750	31.77	31.77	1	
		${}^2D_{5/2}$	1639	6100	46.96	46.96	1	
		${}^2P_{1/2}$	1460	6850	59.03	59.03	1	
		${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} +$						
		${}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	1148	8713	1483.76	1483.76	25	
		${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} +$						
		${}^4G_{9/2}$	927	10783	487.98	487.98	8	
		${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	791	12650	136.08	136.08	2	
		${}^2H_{11/2}$	712	14050	2063.34	2063.34	35	

---

	$^4F_{9/2}$	658	15200	53.28		53.28	1	
	$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	612	16350	191.05		191.05	3	
	$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	573	17450	1050.93		1050.93	18	
	$^4F_{3/2}$	541	18500	9.46		9.46	0	
	$^4I_{15/2}$	418	23900	136.04		136.04	2	
	$^4I_{13/2}$	385	26000	44.14		44.14	1	
	$^4I_{11/2}$	357	28000	107.88		107.88	2	
	$^4I_{9/2}$	335	29850	55.25		55.25	1	
	$^4D_{7/2} + ^2L_{17/2} + ^2H_{9/2}$							
→	$^2I_{13/2}$	7692	1300	240.55		240.55	0	0.61
	$^2L_{15/2}$	5000	2000	466.04	3.45	469.50	0	
	$^4D_{1/2}$	4167	2400	47.91		47.91	0	
	$^2I_{11/2}$	3774	2650	1637.01		1637.01	0	
	$^4D_{5/2}$	3571	2800	613.66	-296.04	317.62	0	
	$^4D_{3/2}$	4947	2021	71.94		71.94	0	
	$^2P_{3/2}$	1980	5050	790.43		790.43	0	
	$^2D_{5/2}$	1351	7400	10618.35		10618.35	1	
	$^2P_{1/2}$	1412	7081	714.78		714.78	0	
	$^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} +$							
	$^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$	1120	8925	137872.33		137872.33	8	
	$^2K_{13/2} + ^4G_{7/2} +$							
	$^4G_{9/2}$	908	11015	84817.16		84817.16	5	
	$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	762	13129	100276.34		100276.34	6	
	$^2H_{11/2}$	693	14430	26747.87	375.31	27123.18	2	
	$^4F_{9/2}$	639	15647	115374.84		115374.84	7	
	$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	592	16880	174483.44		174483.44	11	
	$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	560	17842	105836.75		105836.75	7	
	$^4F_{3/2}$	531	18849	18646.90		18646.90	1	
	$^4I_{15/2}$	330	30326	540903.86		540903.86	33	
	$^4I_{13/2}$	330	30326	186581.92		186581.92	11	
	$^4I_{11/2}$	331	30217	95529.63		95529.63	6	
	$^4I_{9/2}$	330	30326	23716.69		23716.69	1	

Como puede apreciarse en la **Tabla 4.1** las transiciones  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  y  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  exhiben los valores más altos de distribución de fluorescencia  $\beta_{rad}$  con

100%, 61%, 50% y 56% respectivamente, sin embargo, de la **Fig. 4.3** se sabe que los decaimientos desde todos esos niveles es no radiativo a excepción del nivel  $^4F_{3/2}$ , por tanto, la transición con mayor probabilidad de acción láser dentro de la región espectral del CIR es la transición  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  con una longitud de onda  $\lambda_{em} = 1,062 \text{ nm}$ , distribución de fluorescencia  $\beta_{rad} = 56\%$ , vida media radiativa  $\tau_{rad} = 474.94 \mu_s$  y eficiencia cuántica  $\eta = 48\%$ . La comparación de los parámetros láser de la transición  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BBO con los reportados para otros vidrios dopados con  $\text{Nd}^{3+}$  se muestra en la **Tabla 4.2**: longitud de onda de emisión ( $\lambda_{em}$ ), energía (E), distribución de fluorescencia radiativa ( $\beta_{rad}$ ), tiempo de vida media radiativa ( $\tau_{rad}$ ), tiempo de vida media experimental ( $\tau_{exp}$ ), eficiencia cuántica ( $\eta$ ), así como los parámetros JO ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ), tendencia y factor de calidad espectroscópica ( $\chi_{de}$ ) en diversas matrices vítreas de composición similar dopadas a varios porcentajes molares del ion óptico.

**Tabla 4.2 Parámetros espectroscópicos de la transición  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ :** longitud de onda de emisión ( $\lambda_{em}$ ), energía (E), distribución de fluorescencia ( $\beta_{rad}$ ), tiempo de vida media radiativa ( $\tau_{rad}$ ), tiempo de vida media experimental ( $\tau_{exp}$ ), eficiencia cuántica ( $\eta$ ), parámetros Judd Oflet ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ), tendencia y factor de calidad espectroscópica ( $\chi$ ) en diversas matrices vítreas.

Parámetro	$\lambda$	E	$\beta_{rad}$	$\tau_{rad}$	$\tau_{exp}$	$\eta$	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	Tendencia	$\chi_{de}$
Vidrio	(nm)	( $cm^{-1}$ )	(%)	( $\mu s$ )	( $\mu s$ )	(%)	( $\times 10^{-20} cm^2$ )	( $\times 10^{-20} cm^2$ )	( $\times 10^{-20} cm^2$ )		
BBO (5%) (presente)	1062	9416.20	56	475	228.1	48	13.34	6.13	14.02	$\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$	0.44
LiPbAlB (0.1%) [3]	1063	9407.34*	52	200	117	58.5	0.10	3.58	2.87	$\Omega_4 > \Omega_6 > \Omega_2$	1.24
BiB (0.1%) [4]	1061	9423.29*	52	206	84	41	3.71	2.59	4.24	$\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$	0.61
BiB (0.5%) [4]	1061	9425.07*	48	176	95	54	3.28	3.88	4.24	$\Omega_6 > \Omega_4 > \Omega_2$	0.91
BBFB (2.0%) [5]	1061	9425.07*	32	147	33	22	2.25	1.01	1.35	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$	0.75
SBP (1.0%) [6]	1060	9433.96*	65	-	-	-	1.61	0.56	6.04	$\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$	0.09

### 4.5.3 Transición láser

Como se mencionó en el **Capítulo 1**, los iones de Tierras Raras ( $\text{TR}^{3+}$ ) son ampliamente utilizados en telecomunicaciones, específicamente para amplificación óptica de banda ancha. Debido a esto, es importante integrar los principales parámetros láser: (I) ancho de banda

efectivo ( $\Delta\lambda_{ef}$ ) que, como su nombre lo indica, determina la extensión efectiva de la banda de emisión láser en ausencia de simetría gaussiana, (II) sección eficaz de emisión estimulada máxima ( $\sigma_{em}^{pico}$ ) que proporciona información sobre la probabilidad de obtener emisión estimulada a una longitud de onda determinada, (III) ganancia óptica ( $\sigma_{em}^{max} \times \tau_{rad}$ ) que estima el tiempo en que la acción láser puede producirse, (IV) ancho de banda de ganancia ( $\sigma_{em}^{pico} \times \Delta\lambda_{em}$ ) que define el rango de frecuencias en el que la amplificación óptica puede ocurrir, es decir el rango en el que la ganancia óptica es efectiva, y finalmente (V) la razón de transición no radiativa ( $W_{nr}$ ) que cuantifica los efectos no-radiativos que contribuyen a la pérdida de energía de bombeo disminuyendo la eficiencia cuántica de la línea láser del ion óptico: transiciones fonónicas, reabsorciones internas por relajación cruzada, transferencia de energía sitio-sitio y alta producción de fonones por fuerte acoplamiento vibracional ion – red. Tales efectos no-radiativos están estrechamente relacionados con las propiedades composicionales y estructurales de la matriz que aloja a los iones ópticos. Los parámetros de la línea láser para la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  de los iones de  $Nd^{3+}$  se determinaron con las ecuaciones **Ec. 3.28** – **Ec. 3.31** anunciadas en el **Capítulo 3**. En la **Fig. 4.4** se muestra la gráfica de probabilidad de emisión estimulada para la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , así como su ancho de banda efectivo calculado con la **Ec. 3.28** también del **Capítulo 3**. En la **Tabla 4.3** se presenta una comparación de los principales parámetros láser de los iones de  $Nd^{3+}$  en el vidrio BBO con los reportados para otros vidrios dopados con iones de  $Nd^{3+}$  que contienen al boro como agente vitrificante y que han mostrado posibilidad de acción láser a  $\sim 1,064$  nm.

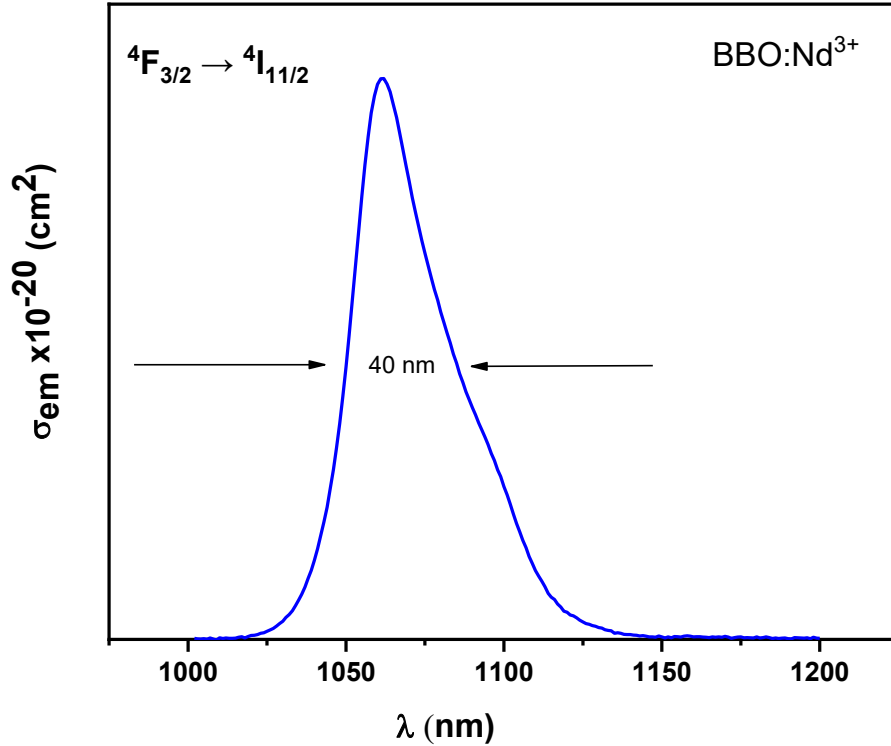


Fig 4.4 Ancho de banda efectivo  $\Delta\lambda_{ef}$  de la banda de emisión  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ .

**Tabla 4.3. Tabla comparativa de los parámetros láser de la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ :** ancho de banda efectivo ( $\Delta\lambda_{ef}$ ), sección eficaz de emisión estimulada ( $\sigma_{em}^{max}$ ), ganancia óptica ( $\sigma_{em}^{max} \times \tau_{rad}$ ), ancho de banda de la ganancia ( $\sigma_{em}^{max} \times \Delta\lambda_{ef}$ ) y razón de transición no radiativa ( $W_{nr}$ ) entre varios vidrios basados en boro y dopados con iones de  $Nd^{3+}$  y el vidrio BBO:Nd $^{3+}$ .

Matriz vítrea	$\Delta\lambda_{em}$ (nm)	$\sigma_{em}^{pico}$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )	$\sigma_{em}^{pico} \times \tau_{rad}$ ( $\times 10^{-20} cm^2 \cdot s$ )	$\sigma_{em}^{pico} \times \Delta\lambda_{em}$ ( $\times 10^{-20} cm^3$ )	$W_{nr}$
BBO:Nd $^{3+}$ (5%) (presente)	39.64	1.77	4.03	7.00	2279
LiPbAlB (0.1%) [3]	40.36	2.09	419	8.40	3547
BiB (0.1%) [4]	31.9	3.4	-	-	-
BiB (0.5%) [4]	31.0	3.9	-	-	-
BBFB (2.0%) [5]	28.7	0.86	0.29	0.25	2781
SBP (1.0%) [6]	34.47	0.08	0.01	0.027	-

## 4.6 Análisis de resultados

La metodología JO permite evaluar las propiedades ópticas de los iones de  $TR^{3+}$  en función de los parámetros estructurales  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , reportados en la **Tabla 4.0** donde podemos observar que el valor más grande fue el obtenido para el parámetro  $\Omega_6$  ( $14.02 \pm 0.52$ ). No obstante que este alto valor indica una muy buena mezcla de estados de paridad opuesta,

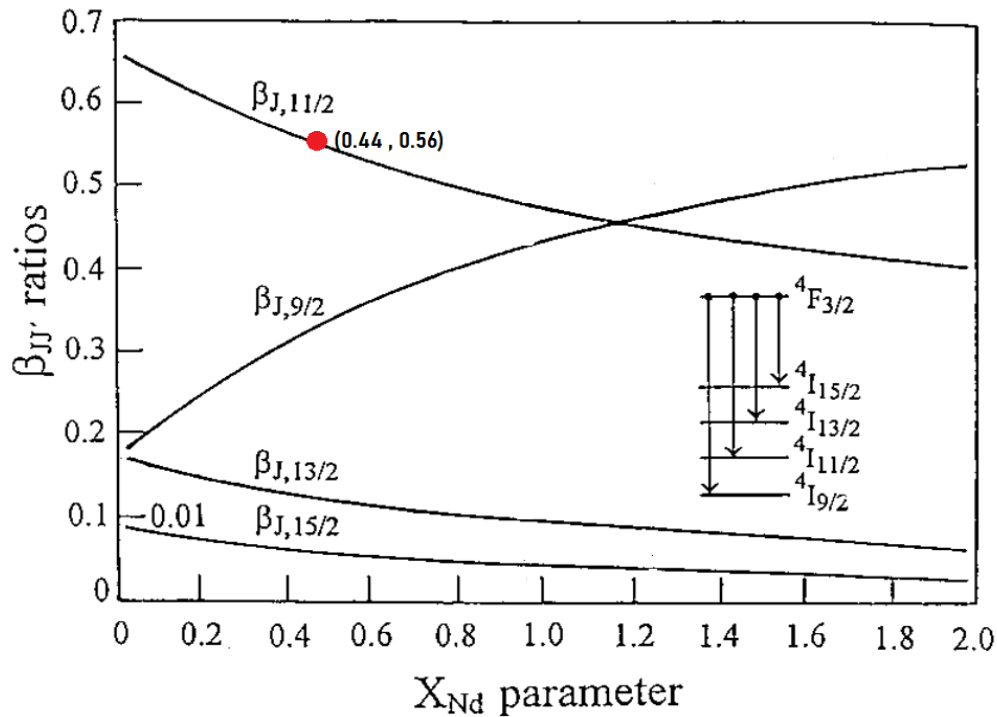
también reporta un muy fuerte acoplamiento vibracional ion – red, lo que induce una alta producción de fonones y por consecuencia aumentan las relajaciones no radiativas disminuyendo la eficiencia de la fluorescencia de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$ . El segundo parámetro en orden descendente fue  $\Omega_2$  con un valor de  $13.34 \pm 1.17$ . Dentro de la literatura al respecto, este parámetro se asocia con la pérdida de centrosimetría de los sitios, por tanto, su alto valor para el vidrio  $\text{BBO}:\text{Nd}^{3+}$  indica una importante pérdida de centrosimetría, lo cual garantiza un muy buen desdoblamiento del estado basal del  $\text{Nd}^{3+}$  que posibilita las transiciones de absorción por dipolo eléctrico (DE). Así mismo,  $\Omega_2$  indica el grado de covalencia de enlace  $\text{Nd}^{3+}\text{-O}$ , por tanto, los enlaces entre los iones  $\text{Nd}^{3+}$  y el grupo de ligandos son considerablemente, covalentes. Finalmente, el parámetro con menor valor fue  $\Omega_4$  ( $6.13 \pm 2.01$ ) indicando poca rigidez de la matriz vítrea BBO como resultado de un pobre empaquetamiento de sitios, dicho de otra manera, este valor informa sobre una mayor vitrificación de la matriz.

El parámetro que indica la calidad del ajuste JO (*rsm*) reportado en la **Tabla 4.0** presentó un alto valor ( $5.85 \times 10^{-6} \text{cm}^2$ ) respecto a las fuerzas del oscilador experimentales ( $f_{exp}$ ) y calculadas ( $f_{cal}$ ), lo que indica una baja calidad en el ajuste JO debido principalmente a diferencias importantes entre las  $f_{exp}$  y  $f_{cal}$  para las transiciones  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$  y  ${}^4\text{D}_{7/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$ , con residuales de 18.83 y  $2.86 \times 10^{-6} \text{cm}^2$ . Estos valores derivan de la significativa diferencia entre las áreas de sus respectivas bandas de absorción consideradas en el ajuste JO, ver **Fig. 4.1**.

Como puede apreciarse en **Fig. 4.2** y **Fig. 4.3** no se observaron las emisiones correspondientes a las transiciones  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2}$  con gaps de  $2,100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4,100 \text{ cm}^{-1}$  y  $5,950 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente;  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2}$  con gaps de  $2,000 \text{ cm}^{-1}$  y  $3,850 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente; y  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  con un gap de  $1,609 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que toda transición con una energía de gap igual o menor a  $4,100 \text{ cm}^{-1}$  puede ser considerada como una transición no radiativa. Esto permite confirmar que la transición  ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$  es una relajación fonónica al tener un gap de  $1,459 \text{ cm}^{-1}$ . Así mismo, si el vidrio fuera bombeado con una longitud de onda mayor a  $805 \text{ nm}$  de tal manera que excitase a niveles Stark superiores a los niveles  ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$ , se induciría un decaimiento fonónico en cascada hasta esos niveles termalizados por presentar gaps mucho menores a los ya enunciados. Contrariamente, las

emisiones observadas correspondientes a las transiciones  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  y  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , mostraron energías de gap de  $9,416 \text{ cm}^{-1}$  y  $1,1025 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En la **Tabla 4.1**, se reporta que la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  posee la mayor probabilidad total de emisión radiativa (A) con un valor de  $1,181.48 \text{ s}^{-1}$  y una distribución de fluorescencia ( $\beta_{rad}$ ) de 56% que si bien presenta un porcentaje menor que el correspondiente para la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{19/2}$  (61%) debido al gap, esta última es una transición es del tipo fonónica como se ha descrito anteriormente.

Particularmente, para el nivel emisor  ${}^4F_{3/2}$  del  $\text{Nd}^{3+}$  se puede evaluar un valor adicional denominado factor de calidad espectroscópico ( $\chi_{de}$ ) determinado a partir de la ecuación  $\chi_{de} = \Omega_4/\Omega_6$  determinada por Kaminskii [2], ya que para las transiciones  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$  la probabilidad de emisión radiativa ( $A_{de}$ ) sólo depende de los parámetros  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , como ya se había comentado en la **sección 4.5.1**. Específicamente, este parámetro define la curva de mayor probabilidad de emisión entre las transiciones  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  y  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  en función de la distribución de fluorescencia ( $\beta_{rad}$ ) por JO. En la **Fig. 4.5** se muestra la gráfica de valores de calidad espectroscópica para los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  versus la distribución de fluorescencia ( $\beta_{rad}$ ). De la **Fig. 4.5** se puede verificar que para el vidrio  $\text{BBO}:\text{Nd}^{3+}$  los valores de  $\chi_{de} = 0.44$  y  $\beta_{rad} = 0.56\%$  reportados en la **Tabla 4.2** caen sobre la curva  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , confirmado que la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  es la de mayor probabilidad de acción laser para el vidrio  $\text{BBO}:\text{Nd}^{3+}$ .



**Fig. 4.5** Grafica del factor de calidad espectroscópica de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\chi_{de}$ ) vs. las distribuciones de fluorescencia ( $\beta_{rad}$ ). Figura modificada de la referencia [7].

Una vez identificada la línea de acción láser del vidrio  $\text{BBO}:\text{Nd}^{3+}$ , se midió la vida media del nivel emisor  $^4\text{F}_{3/2}$  teniendo como resultado una  $\tau_{exp} = 228 \mu\text{s}$ . Con la vida media calculada  $\tau_{rad} = 474.94 \mu\text{s}$  y la experimental  $\tau_{exp} = 228 \mu\text{s}$  se determinó la eficiencia cuántica ( $\eta$ ) (Ec. 3.28) obteniendo un valor de  $\eta = 48\%$ . Esta baja eficiencia cuántica puede atribuirse al alto grado de acoplamiento vibracional ion – red, lo que induce una alta producción de fonones y por consecuencia, un incremento de relajaciones no radiativas lo que disminuye la eficiencia de la fluorescencia. Adicionalmente, la razón de transición no radiativa ( $W_{nr}$ ) presentó un valor de 2,279 (Ec. 3.34) lo que confirma la existencia de un gran número de transiciones no radiativas situación que empobreció la eficiencia cuántica de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BBO. No obstante, esta razón de producción de infrarrojos es comparable con la reportada para otros vidrios boratos dopados con iones de  $\text{Nd}^{3+}$  como se muestra en la **Tabla 4.3**.

La eficiencia cuántica del vidrio  $\text{BBO}:\text{Nd}^{3+}$  resultó ser similar a la determinada para los diversos vidrios boratos reportados en la **Tabla 4.2** y en la **Tabla 4.3**, se puede inferir que en

general, la eficiencia cuántica de la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  inmersos en vidrios de diversa composición, es relativamente baja debido a la región espectral del CIR dentro de la cual se produce la acción láser. De entre los vidrios comparados en la **Tabla 4.2**, el vidrio que presenta la mayor eficiencia cuántica (58.5%) atribuida a su más bajo acoplamiento vibracional ion – red, es el vidrio LiPbAlB al 0.1% mol. de  $\text{Nd}^{3+}$  [2], emitiendo a 1,063nm, con una ganancia óptica de  $419 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$  y una tendencia  $\Omega_4 > \Omega_6 > \Omega_2$ . En contraste, el vidrio con la menor eficiencia cuántica (22%) es el vidrio BBFB al 2.0% mol. de  $\text{Nd}^{3+}$  [5], emitiendo a 1061nm, con una muy pobre ganancia óptica de  $0.29 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$  y una tendencia  $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ . Los parámetros láser de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  referidos en las Tablas 4.2 y 4.3 permite concluir que el vidrio BBO: $\text{Nd}^{3+}$  presenta una respuesta láser apropiada respecto a vidrios con composición similar.

## 4.7 Conclusiones

- I. A partir de la tendencia de los parámetros JO,  $\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$ , se concluye que las características estructurales de la matriz BBO de las cuales dependen las propiedades luminiscentes del ion óptico  $\text{Nd}^{3+}$  son las siguientes:
  - Alto grado de acoplamiento ion – red que genera una alta carga térmica por incremento de efectos no radiativos en el vidrio BBO:  $\text{Nd}^{3+}$  que reduce la fluorescencia de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$ , favorece al mismo tiempo, la mezcla de estados de paridad opuesta que habilita las transiciones intraconfiguracionales 4f – 4f prohibidas por la Regla de paridad Laporte.
  - Considerable pérdida de centrosimetría que favorece las transiciones por DE debido a un buen desdoblamiento del nivel basal de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  ( ${}^4I_{9/2}$ ).
  - Enlaces predominantemente covalentes en la formación de sitios de  $\text{Nd}^{3+}$ .
- II. Del análisis del espectro de fluorescencia se puede concluir que:
  - La transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (1,062 nm) es la emisión con mayor probabilidad de acción láser de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BBO al poseer la mayor distribución de fluorescencia ( $\beta_{rad}$ ) respecto a los posibles decaimientos radiativos desde el nivel  ${}^4F_{3/2}$ .

- III.** Del análisis comparativo de los principales parámetros radiativos del vidrio BBO:Nd<sup>3+</sup> con vidrios de composición similar dopados con Nd<sup>3+</sup> para la transición con mayor probabilidad de acción láser  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  se destacan los siguientes puntos.
- En los vidrios boratos analizados predomina el parámetro  $\Omega_6$ , pudiéndose concluir que los vidrios borato analizados son altamente fonónicos.
  - La eficiencia cuántica (48%) del vidrio BBO:Nd<sup>3+</sup> se mantiene en un buen margen de eficiencia considerando la eficiencia cuántica mínima del 22% reportada para el vidrio BBFB [5] y la eficiencia cuántica máxima (58.5%) reportada para el vidrio LiPbAlB [2].
  - El vidrio BBO: Nd<sup>3+</sup> presentó un amplio ancho de banda efectivo de 39.63 nm haciéndolo adecuado para teletransmisión en el CIR por la técnica WDM (wavelength-division multiplexing) para redes de largo alcance donde se requieren láseres de alta potencia y precisión.
- IV.** Del análisis de las propiedades espectroscópicas y estructurales del sistema vítreo BBO:Nd<sup>3+</sup> se concluye que la transición  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  es la transición láser de los iones de Nd<sup>3+</sup> a 1,062 nm con una adecuada ganancia óptica particularmente útil en telecomunicaciones IR de banda ancha por sistema WDM.

## 4.8 Perspectivas

Considerando que el vidrio BBO:Nd<sup>3+</sup> favorece el ancho de banda útil de la emisión láser a 1062 nm, se propone disminuir la energía fonónica de la matriz utilizando Y<sup>3+</sup> o La<sup>3+</sup> como co-dopantes para modificar las propiedades estructurales de la red vítrea y estabilizar a los iones de Nd<sup>3+</sup> para incrementar su eficiencia cuántica sin reducir el ancho de banda de la emisión láser ( $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ) [8].

## 4.9 Bibliografía

- [1] Amjad, R. J., Sahar, Ghoshal, S., Dousti, & Arifin, R. (2013). Synthesis and characterization of Dy<sup>3+</sup> doped zinc–lead-phosphate glass. *Optical Materials*, 35(5), 1103-1108. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.12.024>
- [2] Kaminskii, A. (2020). Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes, Taylor & Francis Group, Fl, USA.
- [3] Deopa, N., Rao, A., Gupta, M., & Prakash, G. V. (2017). Spectroscopic investigations of Nd<sup>3+</sup> doped Lithium Lead Alumino Borate glasses for 1.06 μm laser applications. *Optical Materials*, 75, 127-134. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.09.047>
- [4] Chen, Y., Huang, Y., Huang, M., Chen, R., & Luo, Z. (2004). Effect of Nd<sup>3+</sup> on the Spectroscopic Properties of Bismuth Borate Glasses. *Journal Of The American Ceramic Society*, 88(1), 19-23. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00009.x>
- [5] Mariselvam, K., Kumar, R. A., & Manasa, P. (2018). Spectroscopic investigations of neodymium doped barium bismuth fluoroborate glasses. *Infrared Physics & Technology*, 91, 18-26. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2018.03.021>
- [6] Pagoti, R., Panda, S., Patchpureddy, V., Padhi, R. K., Subramanian, B., Jena, H., & Panigrahi, B. S. (2021). Structural and spectroscopic investigations of neodymium-doped strontium borophosphate glass. *Luminescence*, 36(7), 1706-1715. <https://doi.org/10.1002/bio.4112>
- [7] Kaminskii, A. A., Eichler, H. J., Ueda, K., Klassen, N. V., Redkin, B. S., Li, L. E., Findeisen, J., Jaque, D., García-Sole, J., Fernández, J., & Balda, R. (1999). Properties of Nd<sup>3+</sup>-doped and undoped tetragonal PbWO<sub>4</sub>, NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaWO<sub>4</sub>, and undoped monoclinic ZnWO<sub>4</sub> and CdWO<sub>4</sub> as laser-active and stimulated Raman scattering-active crystals. *Applied Optics*, 38(21), 4533. <https://doi.org/10.1364/ao.38.004533>
- [8] Santos, C. N., Mohr, D., Silva, W. F., De Camargo, A. S. S., Eckert, H., Li, M. S., Vermelho, M. V. D., Hernandes, A. C., Ibanez, A., & Jacinto, C. (2009).

Luminescent and thermo-optical properties of Nd<sup>3+</sup>-doped yttrium aluminoborate laser glasses. *Journal of Applied Physics*, 106(2). <https://doi.org/10.1063/1.3176503>

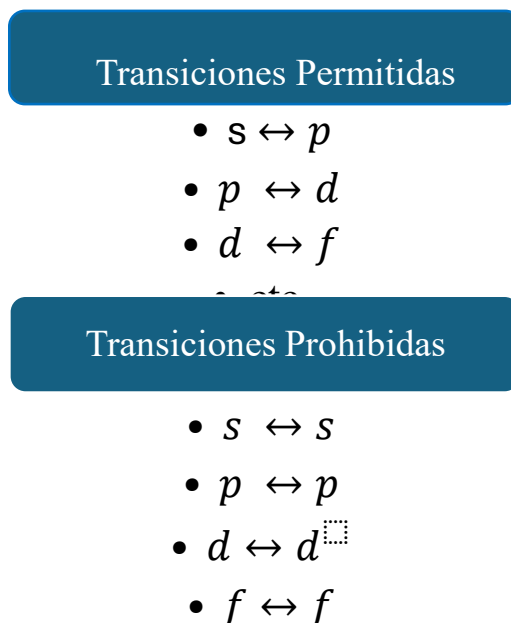


## Reglas De Paridad De Laporte

La llamada Regla de paridad de Laporte consta de criterios basados en reglas de selección por paridad tanto de las funciones de onda como de los operadores u observables atendiendo a los fundamentos de la Mecánica Cuántica, para determinar si las transiciones entre niveles electrónicos de un átomo o ion, son permitidas o prohibidas.

En particular, para los sistemas multielectrónicos  $4f$ , la Regla de Paridad de Laporte es fundamental ya que permite entender y justificar, desde la perspectiva de la Mecánica Cuántica, el comportamiento espectroscópico característico de los iones de  $\text{TR}^{3+}$ , al demostrar que las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  son débilmente permitidas debido a la pérdida de centrosimetría de los sitios y al acoplamiento vibracional ion-red (sistema  $4f$ -entorno químico) que habilita una mezcla de estados de paridad opuesta.

Consideremos un electrón que ha sido excitado y promovido a un nivel de energía superior, en un sistema centrosimétrico. Si bien existen múltiples posibilidades de transición, la regla de paridad de Laporte evalúa si la transición electrónica entre estados electrónicos está permitida o prohibida en función de la paridad de las funciones de onda ( $\Psi$ ) de los estados inicial ( $J$ ) y final ( $J'$ ), la paridad del operador cuántico que la promueve y la delta de Kronecker ( $\delta_{ij}$ ) que finalmente la determina. La Regla de Paridad de Laporte dicta que sólo las transiciones electrónicas en un átomo o ion son permitidas entre estados de paridad opuesta siempre que éstas sean impulsadas por un operador de paridad impar, lo que implica que las transiciones entre subniveles del mismo estado electrónico están prohibidas (transiciones intraconfiguracionales ( $\delta_{ii}$ )), ver **Fig. A1**, recordando que, un operador de paridad impar cambia la paridad de la función de onda sobre la cual actúa.



**Fig. A1** Reglas de Paridad de Laporte.

Sin embargo, existen condiciones que influyen en la “relajación” de la Regla de Paridad de Laporte. Entre ellas se encuentran: I) la pérdida del centro de inversión de los sitios que distorsiona las nubes electrónicas de los estados del átomo o ion induciendo el desdoblamiento hiperfino (desdoblamiento Stark) por pérdida de degeneración del estado basal del sistema ante interacción con radiación externa, y II) el grado de acoplamiento vibracional ion-red que genera un campo eléctrico local oscilante que, temporalmente, intensifica la distorsión del sitio logrando inducir una mezcla de estados de paridad opuesta que permite producir débilmente las transiciones intraconfiguracionales ( $\delta_{ii}$ ).

Analizando el caso particular de los iones de los iones de  $TR^{3+}$ , las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  responsables de sus propiedades luminiscentes, son prohibidas por la Regla de Paridad de Laporte. Sin embargo, si consideramos una pérdida centrosimétrica de los sitios y el acoplamiento vibracional ion-red que logra inducir la mezcla de estados  $f$  y  $d$  del sistema  $4f$ , las transiciones  $4f - 4f$  impulsadas por el observable dipolo eléctrico ( $\widehat{D}$ ) de paridad impar, se satisfacen. De manera cualitativa, se muestra dicho proceso:

$$\begin{aligned}
 & \langle 4f_{impar} + 5d_{par} | \widehat{D} | 4f_{impar} + 5d_{par} \rangle = \\
 & \langle 4f_{impar} | \widehat{D} | 4f_{impar} \rangle + \langle 4f_{impar} | \widehat{D} | 5d_{par} \rangle + \langle 5d_{par} | \widehat{D} | 4f_{impar} \rangle + \langle 5d_{par} | \widehat{D} | 5d_{par} \rangle = \\
 & D \langle 4f_{impar} | 4f_{par} \rangle + D \langle 4f_{impar} | 5d_{impar} \rangle + D \langle 5d_{par} | 4f_{par} \rangle + D \langle 5d_{par} | 5d_{impar} \rangle = \\
 & D \langle 4f_{impar} | 4f_{par} \rangle + D \langle 4f_{impar} | 5d_{impar} \rangle + D \langle 5d_{par} | 4f_{par} \rangle + D \langle 5d_{par} | 5d_{impar} \rangle = \\
 & D\delta_{ii} + D\delta_{ij} + D\delta_{ij} + D\delta_{ii} = \\
 & D(\delta_{ij} + \delta_{ij}) = D
 \end{aligned}$$

Esto indica que, bajo la acción del campo ligando (entorno químico), el dipolo eléctrico al ser un observable de paridad impar, violenta parcialmente la Reglas de Paridad de Laporte al existir estados de paridad par mezclados con estados de paridad impar. Por tal motivo, las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  se dice que son débilmente prohibidas o, equivalentemente, débilmente permitidas ante una perturbación externa.

### Instrumentación de equipos fotoluminiscentes

EL objetivo del presente anexo, es describir de manera concisa los componentes básicos del espectrofotómetro de doble haz y del espectrofluorímetro empleados para la caracterización de las propiedades radiativas de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio BBO.

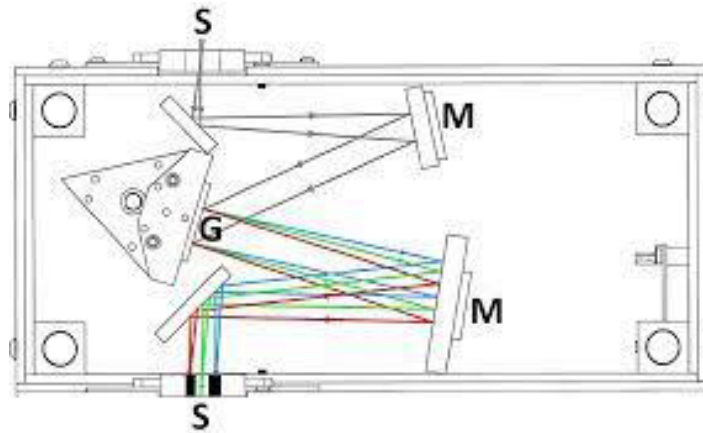
En el **Capítulo 3** se describió de forma general los principales componentes de los espectrofotómetros de doble haz y espectrofluorímetros, lo que permite registrar la luminiscencia de los iones ópticos. Estos equipos tienen componentes en común como: fuente de luz, monocromadores, detectores, sistema de lectura y procesador de señales. A continuación, se hace la descripción de estos componentes.

- Fuente de Luz:** La espectroscopia de absorción, excitación y emisión de manera deseable, requieren de una fuente de luz con alto grado de monocromaticidad, coherencia y alta potencia, características que tipifican a las fuentes de luz láser. Sin embargo, el espectrofotómetro de doble haz y el espectrofluorímetro utilizan lámparas como fuentes de excitación sustitutas a la luz láser, debido a que su costo y mantenimiento son menores al mismo tiempo que poseen la potencia suficiente para promover procesos radiativos en las muestras analizadas a pesar de emitir una radiación policromática difusa [1]. El tipo de lámpara utilizada depende del diseño del instrumento de medición. Tanto el espectrofotómetro de doble haz como el espectrofluorímetro poseen lámparas de diferente potencia luminosa que los habilita para medir diferentes regiones PUV-UV-CIR. A continuación, la **Tabla AII.1** presenta los tipos de lámparas con mayor demanda en estos equipos espectroscópicos y la región del espectro donde emiten [1, 2].

**Tabla AII.1.** Regiones espectrales de lámparas de diferente potencia.

Tipo de Lámpara	Región Espectral
Deuterio ( $\text{D}_2$ )	Ultravioleta (190 – 400 nm)
Xenón (Xe)	Ultravioleta – Visible (200 – 1000 nm)
Tungsteno- Halogeno	Visible – Infrarrojo cercano (320 – 2500 nm)
Mercurio (Hg)	Bandas específicas en el Ultravioleta y Visible
Arco de Hidrógeno ( $\text{H}_2$ )	Ultravioleta lejano (115 – 400 nm)

- **Monocromador:** Es un arreglo óptico utilizado para aislar una longitud de onda específica de la fuente de luz policromática (lámpara) para excitación o para monitorear una emisión, o bien, permite seleccionar un barrido espectral para registro de espectros luminiscentes. Un monocromador, ver **Fig. AII.1**, se compone de un orificio estrecho por el cual entra la luz y una rejilla de difracción que consiste en una superficie con ranuras muy finas que dispersan la luz en diferentes ángulos separando así la longitud de onda o la región espectral deseada para el análisis espectroscópico. Posteriormente, se utilizan espejos para dirigir y enfocar el haz de luz hacia el sistema detector, que finalmente sale a través de un orificio ajustando la posición de la rejilla de difracción para el controlar de su salida [3].



**Fig. II.1** Esquema del funcionamiento de un monocromador. Imagen tomada de la red. [https://opticacuantica.uniandes.edu.co/images/documents/teaching/proy\\_exp/chimarvargas.pdf](https://opticacuantica.uniandes.edu.co/images/documents/teaching/proy_exp/chimarvargas.pdf)

- **Detector:** Aunque los espectrofotómetros y espectrofluorímetros hacen uso de diferentes principios físicos para el registro de fotones, los detectores de ambos equipos espectroscópicos miden la intensidad de la luz que ha interactuado con la muestra. Existen varios tipos de detectores, entre los más utilizados se encuentran [4]:
  - Fotodiodos: son semiconductores que generan una corriente eléctrica cuando son excitados por la luz. Así la magnitud de la corriente eléctrica es proporcional a la intensidad de la luz.
  - Tubo fotomultiplicador (PTM, *photomultiplier tube*, por sus siglas en inglés): este tipo de detector permite detectar luz muy débil amplificando la señal mediante una serie de cátodos que multiplican los electrones emitidos por la interacción de la luz con un fotocátodo. Este tipo de detector es utilizado en

equipos espectroscópicos que requieren de un alto grado de sensibilidad en el ultravioleta.

En particular, en el espectrofotómetro de doble haz se emplean detectores de diodos de silicio. En este tipo de detectores se generan pares electrón – hueco cuando la radiación de salida incide sobre el detector, con ello se produce una corriente eléctrica proporcional a la intensidad de la luz recibida. Mientras los espectrofluorímetros utilizan PTM.

- **Sistema de lectura y procesador de señales:** son componentes que convierten la información detectada en datos útiles. Estos sistemas analizan la señal proveniente de los detectores, elimina el ruido no deseado y presentan los resultados en el tipo de espectro solicitado (absorbancia, transmitancia o emisión).

El procesador de señales es el componente encargado de manipular la señal eléctrica colectada por los detectores y transformarla en datos utilizables. Para ello el procesador de datos amplifica las señales eléctricas generadas por el detector, posteriormente filtra el ruido que puede provenir de interferencias eléctricas o fluctuaciones en la fuente de luz. El procesador utiliza filtros electrónicos y algoritmos de procesamiento de datos para eliminar estos datos ruidosos y así depurar las señales. Debido a que la mayoría de los detectores producen señales eléctricas continuas, es necesario convertirlas a señales digitales discretas, esto se realiza con un convertidor analógico – digital (ADC, analog-to-digital converter, por sus siglas en inglés). Finalmente se realiza un ajuste de las mediciones en base a la señal de fondo o de referencia como en el caso de los espectrofotómetros de doble haz. Finalmente, los datos procesados son mostrados en el sistema de lectura en una interfaz gráfica que permite desplegar el espectro luminiscente en pantalla.

## Bibliografía

- [1] Agilent. (2021) Cary 100/300/4000/5000/6000I/7000 spectrophotometers (Vol. 8510197200).  
<https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/8510197200%20Cary%20UV-Vis-NIR%20Users%20Guide.pdf>
- [2] Rouessac, F. y Rouessac, A. (1994) Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques. 2 a edición, John Wiley & Sons. USA.
- [3] Horiba. (s. f.). Fluorolog-QM Series: Modular Research Fluorometers for Lifetime and Steady State Measurements.  
[https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Molecular\\_and\\_Microanalysis/Fluorolog-QM/FLQM\\_9.28.21.pdf](https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Molecular_and_Microanalysis/Fluorolog-QM/FLQM_9.28.21.pdf)
- [4] Skoog, D.A., Holler, F.J. y Crouch, S.R. (2008) Principios de Análisis Instrumental. Cengage Learning. México, DF.

### Anexo III

#### Ajuste J – O

La determinación de los parámetros JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , se realiza mediante un ajuste por el método de mínimos cuadrados entre las fuerzas del oscilador dipolar experimentales,  $f_{exp}$  de cada una de las bandas de absorción del ión de TR<sup>3+</sup> observadas y los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos,  $|\langle A' || U^{(t)} || B \rangle|^2$ . Los elementos de matriz asociados al operador tensorial unitario  $U^{(t)}$  para una transición dipolar eléctrica deben de atender a la regla de selección  $t \leq 2l$  con  $l = 1, 2, 3$  para estados  $4f$ .

De la teoría JO se sabe que la fuerza del oscilador dipolar eléctrico,  $f_{cal}$ , (Ec. 3.14) es proporcional a los elementos de matriz doblemente reducidos:

$$f_{cal} = cte. \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle A' || U^t || B' \rangle|^2 = cte. (\Omega_2 U_2^2, \Omega_4 U_4^2, \Omega_6 U_6^2) \dots \text{(A1)}$$

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

La relación (A1) define una función lineal cuyas variaciones son posibles de ajustar al considerarla como una expresión polinomial del tipo:

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n \dots \text{(A2)}$$

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

Como se sabe, la desviación,  $\delta_i$ , entre los datos registrados experimentalmente,  $Y_i$ , y los valores esperados de la relación (A2),  $y_i$ , puede ser obtenida con la siguiente relación:

$$\delta_i = Y_i - y_i = Y_i - a_0 - a_1 x_i - a_2 x_i^2 - \dots - a_n x_n^2 \dots \text{(A3)}$$

Usando la relación (A2), los parámetros de intensidad  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , pueden ser determinados considerándolos como las variables a determinar, estableciéndose la ecuación lineal:

$$y = a_2 \Omega_2 + a_4 \Omega_4 + a_6 \Omega_6 \dots \text{(A4)}$$

donde  $a_2, a_4, a_6$  son los coeficientes de los parámetros de intensidad,  $\Omega_t$  con  $t = 2, 4, 6$ , y los subíndices sirven de elementos de identificación. De la ecuación (A3), el número de parejas para cada evento  $i$  es  $N = \sum_{i=1}^N (y_i, x_i) = 3$ ,  $f_{cal} \rightarrow y_i$ ,  $f_{exp} \rightarrow Y_i$ ,  $x_i \rightarrow \Omega_t$  con  $t = 2, 4, 6$ , y

$a_i \rightarrow \|U^{(t)}\|^2$ . Entonces, los parámetros  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  pueden ser obtenidos por el método de mínimos cuadrados. Por ejemplo, para una transición de absorción  $i$  observada, la expresión para el cálculo de las desviaciones entre las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico se traduce de **(A3)** como:

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

cuyo cuadrado es:

$$[\delta_i]^2 = \left[ f_{exp_i} - [\Omega_2(U_2^2)_i + \Omega_4(U_4^2)_i + \Omega_6(U_6^2)_i] \right]^2 \dots \text{(A5)}$$

La suma de los cuadrados de las desviaciones individuales  $[\delta_i]^2$  entre los datos esperados o calculados,  $f_{cal}$ , **(Ec. 3.14)** y los observados,  $f_{exp}$ , **(Ec. 3.13)** es:

$$\Delta = \sum_{i=1}^N [\delta_i]^2 = \sum_{i=1}^N \left[ f_{exp_i} - [\Omega_2(U_2^2)_i + \Omega_4(U_4^2)_i + \Omega_6(U_6^2)_i] \right]^2 \dots \text{(A6)}$$

El proceso de ajuste por mínimos cuadrados que determina la mejor recta, consiste en minimizar las desviaciones definidas en **(A6)** para cada una de las parejas de datos, con respecto a las variables a determinar  $\Omega_t$ :

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_2} = \sum_{i=1}^N (-f_{exp_i} U_{2i}^2 + \Omega_2 U_{2i}^4 + \Omega_4 U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 U_{6i}^2 U_{2i}^2 = 0)$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_4} = \sum_{i=1}^N (-f_{exp_i} U_{4i}^2 + \Omega_2 U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 U_{4i}^4 + \Omega_6 U_{6i}^2 U_{4i}^2 = 0)$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_6} = \sum_{i=1}^N (-f_{exp_i} U_{6i}^2 + \Omega_2 U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 U_{6i}^4 = 0) \dots \text{(A7)}$$

Finalmente, los parámetros de intensidad  $\Omega_t$  son determinados al resolver el sistema de ecuaciones lineales 3 x 3 **(A7)**:

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^4 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{2i}^2 = \sum_{i=1}^N f_{exp_i} U_{2i}^2$$

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^4 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{4i}^2 = \sum_{i=1}^N f_{exp_i} U_{4i}^2$$

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 = \sum_{i=1}^N f_{exp_i} U_{6i}^2 \dots \text{(A8)}$$

Una vez determinados los parámetros de intensidad JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , es posible calcular las intensidades de las transiciones de absorción por dipolo eléctrico,  $f_{cal}$  (Ec. 3.14).

La calidad del ajuste se evalúa con el *rms*:

$$rms = \left[ \frac{\Sigma(\text{desviaciones}^2)}{\text{No. niveles} - \text{No. parámetros JO}} \right]^{1/2} \dots \text{(A9)}$$

donde las desviaciones entre  $f_{cal}$  (Ec. 3.14) y  $f_{exp}$  (Ec. 3.13) son la suma de los cuadrados de las desviaciones  $\delta_i = |f_{cal} - f_{exp}|$  llamadas las cantidades residuales, “No. niveles” representa el número de bandas de absorción observadas, mientras que “No. parámetros JO” son siempre tres:  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ . En el caso que así lo estime el investigador, se puede considerar solamente el total de bandas en la expresión (A9).

En tanto que, el error experimental asociado a los parámetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , se determina directamente repitiendo el ajuste JO entre las cantidades residuales ( $\delta_i = |f_{cal} - f_{exp}|$ ) y los elementos de matriz  $\|U^{(t)}\|^2$  para cada transición observada  $i$  de idéntica manera a (A8):

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^4 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{2i}^2 = \sum_{i=1}^N \delta_i U_{2i}^2$$

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^4 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{4i}^2 = \sum_{i=1}^N \delta_i U_{4i}^2$$

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 = \sum_{i=1}^N \delta_i U_{6i}^2 \dots \text{(A10)}$$

En el caso de realizar el ajuste JO usando las intensidades experimentales,  $S_{exp}$  (Ec. 3.9), y los elementos de matriz doblemente reducidos,  $\|U^{(t)}\|^2$ , el sistema de ecuaciones (A8) se traduce en:

$$\begin{aligned} \Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^4 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{2i}^2 &= \sum_{i=1}^N S_{exp_i} U_{2i}^2 \\ \Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^4 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{4i}^2 &= \sum_{i=1}^N S_{exp_i} U_{4i}^2 \\ \Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 &= \sum_{i=1}^N S_{exp_i} U_{6i}^2 \dots \text{(A11)} \end{aligned}$$

El error experimental asociado a los parámetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , se determina haciendo el ajuste JO con los residuales entre  $S_{cal}$  (Ec. 3.9) y  $S_{exp}$  (Ec. 3.12) ( $\Delta_i = |S_{cal} - S_{exp}|$ ) para cada transición de idéntica manera a (A10).

El lector puede realizar el ajuste JO así como el cálculo de los parámetros relevantes de absorción y emisión usando la aplicación libre basada en Java (lenguaje de programación y una plataforma informática): <https://omasgroup.org/joes-software/#page-content>

