



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TESIS

**CARACTERIZACIÓN ESPECTRÓSCOPICA
DEL SISTEMA $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ VIDRIO PARA
TELECOMUNICACIÓN DE BANDA ANCHA**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA:

EDITH GONZÁLEZ SUÁREZ

ASESORES:

DRA. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS

DR. JORGE OROZCO VELAZCO

TOLUCA ESTADO DE MÉXICO.

JUNIO 2017





VOTO APROBATORIO

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

Nombre del pasante	Edith González Suárez				
Licenciatura	Física	N° de cuenta	1122815	Generación	2011-2016
Opción	tesis	Escuela de Procedencia	Facultad de Ciencias		
Nombre del Trabajo para Evaluación Profesional	CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL SISTEMA $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ VIDRIO PARA TELECOMUNICACIÓN DE BANDA ANCHA				

NOMBRE		FIRMA DE VOTO APROBATORIO	FECHA
ASESOR	Dra. Alicia Lucrecia Lira Campos		15/06/17
COASESOR ASESOR EXTERNO (Sólo si aplica)	Dr. Jorge Orozco Velazco		14-junio-17

NOMBRE		FIRMA Y FECHA DE RECEPCIÓN DE NOMBRAMIENTO	FIRMA Y FECHA DE ENTREGA DE OBSERVACIONES	FIRMA Y FECHA DEL VOTO APROBATORIO
REVISOR	Dr. Federico Gabriel García Santibañez Sánchez	13/06/2017 	19/06/2017 	19/06/2017
REVISOR	Dr. Jorge López Lemus	14/06/17 	15/06/17 	16/06/17

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

NOMBRE		FIRMA	FECHA
ÁREA DE EVALUACIÓN PROFESIONAL			

DEDICATORIA

Con gratitud

A mi madre

A mi padre

A mi hermano Gerardo

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía a lo largo de mi vida.

A mi madre Zenaidita, por darme la vida, por ser la luz que ilumina mi camino, quererme mucho, creer en mí y por su apoyo incondicional. Má gracias por todo te quiero inmensamente.

A mi padre Germán, por su esfuerzo para darme lo que necesito y estar conmigo siempre. Pá te quiero mucho.

A mi hermano Gerardo, por ser un pilar fundamental en mi vida, por apoyarme cuando más lo necesito, soportar todas mis tonterías y confiar en mí. Minis te quiero mucho.

A mis asesores:

Dra. Alicia L. Lira Campos por haberme permitido trabajar con ella, por su paciencia, apoyo y seguimiento para la realización del presente trabajo.

Dr. Jorge Orozco por su apoyo y ser mi maestro a lo largo de la carrera.

Al Dr. Benjamín Ibarra, por estar en los momentos difíciles y apoyarme cuando más lo necesitaba, por hacer de mí una mejor persona y estudiante. Por creer en mí.

A mis amigos:

Blanca, Ángel, Erick e Isaías que nos apoyamos mutuamente a lo largo de la carrera. Por ser tan buenos amigos. En especial Blanquita, si tuviera que hacer un listado para agradecerte todo lo que haces por mí, creo que nunca terminaría. Así que lo resumo diciéndote gracias por tu valiosa amistad te convertiste en una hermana.

Erian, Juka y Diana por ser mis “vecinas” los años que viví con ustedes serán inolvidables, a cada una le doy las gracias por escucharme, cuidarme, abrazarme, hacerme reír, por las tardes de películas y las noches de café, y más que nada por convertirse en más que mis amigas, mis hermanas.

Ángela por escucharme, por estar siempre al pendiente por preocuparte.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	iii
1. METODOLOGÍA JUDD-OFELT	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Hamiltoniano de los iones de TR^{3+}	2
1.2.1. Hamiltoniano del ión libre.....	3
1.2.2. Hamiltoniano del ión en entorno químico.....	9
1.2.2.1 Potencial del campo ligando estático	9
1.2.2.2 Potencial del campo ligando dinámico	14
1.3. Metodología Judd-Ofelt.....	15
1.3.1. Formalismo teórico JO	15
1.3.2. Parámetros espectroscópicos	22
1.3.3. Parámetros radiativos de la línea láser.....	24
2. PROPIEDADES DE LOS IONES TRIVALENTES DE TIERRAS RARAS TR^{3+}	27
2.1. Configuración electrónica	27
2.2. Propiedades de los iones TR^{3+}	29
3. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS SÓLIDOS	33
3.1. Sólidos amorfos y cristalinos.....	34
3.1.1. Reglas de Zachariasen	40
3.2. Transiciones radiativas y no radiativas de los TR^{3+}	41
3.3. Vidrio $Bi_4Si_3O_{12}$	44
4. ESPECTROSCOPIA LUMINISCENTE	47
4.1. Técnicas espectroscópicas	47
4.1.1. Espectroscopía de absorción óptica	48

4.1.2. Espectrofotómetro de absorción	49
4.1.3. Espectroscopía luminiscente	51
4.1.4. Espectroscopía láser	52
5. RESULTADOS	55
5.1. Experimental	55
5.2. Absorción	56
5.3. Emisión	58
5.4. Ajuste Judd-Ofelt	59
5.5. Parámetros espectroscópicos	63
5.5.1. Caracterización radiativa de la transición láser ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	65
5.6. Análisis	68
CONCLUSIONES	71
PERSPECTIVAS	73
REFERENCIAS	75
ANEXO 1	81
ANEXO 2	83
ANEXO 3	87

INTRODUCCIÓN

Aún muchas décadas después del descubrimiento del Itrio (Y), hecho por Gadolin en 1794 [1], los elementos triplemente ionizados de Tierras Raras (TR^{3+}) fueron considerados como una curiosidad meramente de laboratorio con una importancia limitada en la práctica. Sin embargo, en la actualidad los iones de TR^{3+} están asociados con muchas actividades en la tecnología que demanda la sociedad moderna que van desde materiales generadores de luminosidad de alta brillantez y producción de luz coherente hasta materiales para catálisis y magnetización [2-3].

El avance tecnológico basado en los iones de TR^{3+} ha permitido, en el campo de los materiales ópticos [4-5], que resulten prácticamente irremplazables para una serie de aplicaciones específicas en tecnología fotónica debido a sus características físicas de absorción o emisión de radiación electromagnética, tales como la estrechez, perfil e intensidad que muestran sus líneas de emisión después de excitarlos con longitudes de onda en el visible, lo cual demuestra su significativa respuesta no lineal. Dentro de las aplicaciones que estos materiales fluorescentes pueden abarcar, se incluyen los láseres de estado sólido de alto rendimiento [6], diodos emisores de luz láser (LED: light-emitting diode) disponibles comercialmente en una amplia gama de líneas espectrales, sensores ópticos, hasta dispositivos como los marcadores biológicos útiles en imagenología en el sector salud para una mayor precisión en diagnóstico clínico [7-8]. En este sentido, las emisiones en el visible generadas por diversas transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$, también han permitido la fabricación de pantallas de alta brillantez y dispositivos de iluminación desde el rojo hasta el ultravioleta en materiales co ó tri-dopados con iones de TR^{3+} [9].

Actualmente, la generación de pulsos láser ultra-rápidos es lograda con el uso de materiales pre-amplificadores de luz láser dopados con iones de TR^{3+} como iones activadores de banda ancha. La amplificación de los pulsos puede lograrse por técnicas de amplificación de pulso “chirpeado” (amplificación óptica paramétrica) [10] o por la técnica de bombeo óptico simultáneo de luz láser selectiva [6]. Estas técnicas tienen por objetivo reducir la carga térmica del medio de ganancia para lograr una radiación láser balanceada [11]. En

este escenario, los materiales amorfos dopados con iones de TR^{3+} han mostrado ser altamente eficientes. Por tal motivo, persiste un interés relevante en la exploración de nuevas propuestas de amplificadores ópticos de banda ancha basados en vidrios dopados con iones de TR^{3+} .

En especial, una de las aplicaciones de mayor demanda en el área de las telecomunicaciones, es la transferencia óptica de una alta densidad de datos a grandes distancias sin atenuación severa, la cual ha sido lograda usando sistemas vidrio- TR^{3+} usando técnicas de multiplexación por división de longitud de onda (WDM: Wavelength Division) [12-21]. Sin embargo, persisten dificultades de transferencia digital en la región espectral del infrarrojo (IR), motivo por el cual continúa siendo de gran interés la exploración de nuevos materiales dopados con Nd^{3+} (1.06 μm) o Er^{3+} (1.53 μm) para amplificación óptica. El presente trabajo brinda una propuesta de material para amplificación óptica basado en un sistema vidrio- Er^{3+} para aplicación en redes de telecomunicación de alta tensión dentro de la región C de las telecomunicaciones (1.200 - 1.600 μm) [13].

En el capítulo 1, se describe la teoría fenomenológica de Judd-Ofelt [22-23] que permite predecir la posibilidad de acción láser y amplificación óptica de los iones de TR^{3+} . El capítulo adiciona una breve reseña histórica (1.1) de las evidencias experimentales que impulsaron el desarrollo del marco teórico que explica el origen de las intensidades de las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ permitiendo el cálculo de los niveles de energía de los iones de TR^{3+} mediante un Hamiltoniano (1.2) que integra la acción del campo eléctrico de los ligandos y su acoplamiento vibracional con los iones ópticamente activos. En este capítulo también se precisan las expresiones adecuadas para el cálculo de los principales parámetros espectroscópicos de los iones de TR^{3+} en el apartado dedicado a la Metodología Judd-Ofelt (1.3), con especial interés en aquéllos parámetros radiativos que caracterizan la transición láser.

El capítulo 2 se suscribe a la descripción de las propiedades físicas y químicas de los TR^{3+} derivadas de sus configuraciones electrónicas. En tanto que el capítulo 4 está dedicado a las técnicas espectroscópicas de luminiscencia (absorción y emisión) que permiten conocer las propiedades espectroscópicas de los iones de TR^{3+} en medio sólido. En el capítulo 3, se describen las principales características estructurales de materiales sólidos amorfos y

cristalinos, enfatizando los sólidos más comunes para introducir iones de TR^{3+} . Es claro que las propiedades estructurales de los materiales huéspedes de los iones de TR^{3+} de los cuales depende su interacción con la radiación electromagnética, son cruciales para la comprensión de los procesos radiativos que permiten mejorar los sistemas de emisión/absorción de luz láser en los que se fundamenta la tecnología fotónica. En el capítulo 5 y último, se exhiben los resultados Judd-Ofelt [22-23], el análisis del comportamiento radiativo de los iones de Er^{3+} en el vidrio $Bi_4Si_3O_{12}$, y las correspondientes discusiones emanadas de la presente investigación.

Finalmente se muestran las conclusiones derivadas del presente trabajo así como las perspectivas para investigaciones posteriores para aplicaciones fotónicas que pueden impulsar los iones de TR^{3+} .

METODOLOGÍA JUDD-OFELT⁺

En el presente capítulo se muestra conceptualmente el desarrollo del Hamiltoniano que permite determinar los niveles electrónicos de los iones triplemente ionizados de Tierras Raras (TR^{3+}) explicando el origen de las singulares intensidades desplegadas por estos iones en procesos como absorción y emisión en las regiones del ultravioleta cercano (*UVC*), infrarrojo (*IR*) y fundamentalmente en la región del visible (*VIS*) ante la interacción radiación-materia.

1.1 Antecedentes

John H. Gladstone observó por primera vez en 1858 [24] intensas líneas de absorción en los iones de Praseodimio (Pr^{3+}) y de Neodimio (Nd^{3+}) en la región visible del espectro de radiación electromagnética, usando prismas para separarlas. Tales líneas se desplegaban muy estrechas y afiladas. Fue precisamente este perfil característico de los iones triplemente ionizados de Tierras Raras (TR^{3+}) el que los ha colocado como eficientes activadores láser. No obstante, en aquellos tiempos se desconocía si tales líneas se debían a transiciones dentro de la misma configuración $4f^N$ (transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ con $N=1, ,14$) o a transiciones entre la configuración $4f$ y algún nivel energético mayor (transiciones interconfiguracionales). J.H. Van Vleck fue el primero en proporcionar una explicación sobre el origen de las intensidades de absorción de los TR^{3+} en 1937 [25], al proponer posibles mecanismos responsables: (1) transición por momento dipolar eléctrico desde la configuración $4f$ hacia la configuración $5d$, (2) transición por momento dipolar magnético o cuadrupolar eléctrico dentro de la misma configuración $4f$. Los experimentos de Van Vleck le permitieron concluir que las intensidades observadas en los TR^{3+} eran intraconfiguracionales $4f \rightarrow 4f$ impulsadas esencialmente por dipolo eléctrico de la radiación incidente. Sin embargo, tal situación violentaba la Regla de Paridad de Laporte [Anexo 1]. En consecuencia, Van Vleck infirió que las transiciones intraconfiguracionales $4f \rightarrow 4f$ por dipolo eléctrico, las “forzaba” el campo ligando y movimiento vibracional, mismos que inducían la pérdida del centro de simetría y la mezcla de estados de paridad opuesta dentro de los estados $4f$, los cuales presentan paridad impar, para satisfacer la Regla

de Paridad de Laporte [**Anexo 1**]. Fue entonces que se comenzó a construir el Hamiltoniano de acoplamiento intermedio que permitiría describir a los sistemas $4f$ (1.2.2.1.2) considerando el “apantallamiento” o “blindaje” que experimentan estos electrones por capas más externas como la 5d y la 6s. Desgraciadamente, no fue posible determinar los autoestados $4f$ debido al desconocimiento del producto tensorial durante la década de 1940.

Gracias al trabajo de Van Vleck [25], varios investigadores proporcionaron nuevas evidencias experimentales que, junto con los avances realizados en el campo de la mecánica cuántica y en el cálculo tensorial [26-29], dieron explicación al origen de las intensidades de los iones de TR^{3+} . Finalmente, los cálculos de las intensidades de los iones de TR^{3+} pudieron ser fundamentadas hasta 1962 por Brian R. Judd y George S. Ofelt, en dos artículos publicados de manera independiente: “*Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*” [22] y “*Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*” [23], respectivamente, trabajos que conjuntamente establecieron la teoría conocida como el *Formalismo Fenomenológico de Judd y Ofelt*. La Teoría Judd-Ofelt (JO) ha sido utilizada por más de 40 años en la obtención de los parámetros espectroscópicos de los iones de TR^{3+} que permiten evaluar exitosamente la posibilidad de acción láser y amplificación óptica en función de las propiedades estructurales de la matriz que los aloja y que son evaluadas por los tres parámetros de intensidad JO: $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$.

1.2 Hamiltoniano de los iones de TR^{3+}

La inexplicable aparición de líneas de absorción y emisión similares a las atómicas en las transiciones de los iones de TR^{3+} , despertaron el interés de la comunidad científica de principios del siglo XX. Como ya se ha mencionado, la insuficiencia de herramientas matemáticas y modelos cuánticos terminados, impidieron la construcción del Hamiltoniano que describía a los sistemas $4f$ antes de 1962.

Para poder determinar los niveles de energía de los iones TR^{3+} , primeramente se pensó en un Hamiltoniano que considerara dos interacciones fundamentales en sistemas multielectrónicos. La primera es la interacción de los electrones $4f$ con la densidad de la carga restante al interior del mismo ión, y la segunda es la interacción entre los mismos electrones $4f$.

1.2.1 Hamiltoniano del ión libre

Sabemos que la capa $4f$ se encuentra apantallada por capas más externas, específicamente por las capas $5d$ y $6s$, por lo que la interacción de los electrones $4f$ con el entorno químico es de campo débil. Tal situación permitió construir un Hamiltoniano que justifica, en primera instancia, las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ de los TR^{3+} , desde la aproximación del ión libre (H_f). Concretamente, el Hamiltoniano que describe el sistema aislado de los electrones $4f$ es la suma de diferentes interacciones de tipo Coulombiano:

$$H_f = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(s_i \cdot l_i) \dots (1.2.1.1),$$

donde el primer término es la energía cinética de los electrones de todo el sistema $4f$, el segundo término representa la interacción de todos electrones del sistema $4f$ con el núcleo, el tercer término es la energía potencial de repulsión operada entre pares de electrones $4f$ también conocido como el Hamiltoniano H_{ee} , y el último término es la interacción espín-órbita definido por el Hamiltoniano espín-órbita H_{so} por sus siglas en inglés (spin-orbita). Esta última interacción, H_{so} , adquiere importancia en sistemas multielectrónicos por la intensificación de los efectos magnéticos en situaciones de confinamiento orbital. En la Aproximación Russell-Saunders (RS) [30] para acoplamiento de momentos angulares de sistemas multielectrónicos, se acoplan los momentos angulares totales orbital, L , y de espín, S , de los electrones $4f$ para definir el momento angular total J ($J = L+S$), como podemos observar en la Figura 1.2.1.1, esquematizada como una suma vectorial de momentos angulares con componentes J_z . Las componentes J_z , de acuerdo a los diferentes acoplamientos de los momentos angulares de los electrones $4f$ asociados con sus magnitudes, son etiquetadas en los estados $4f$, como componentes M_J que definen los autoestados de los iones de TR^{3+} .

Al observar la ecuación (1.2.1.1), se puede notar que el primero y segundo término pueden definir un Hamiltoniano de Campo Central (CC) que puede ser resuelto con el método de autoconsistencia de Hartree-Fock [31].

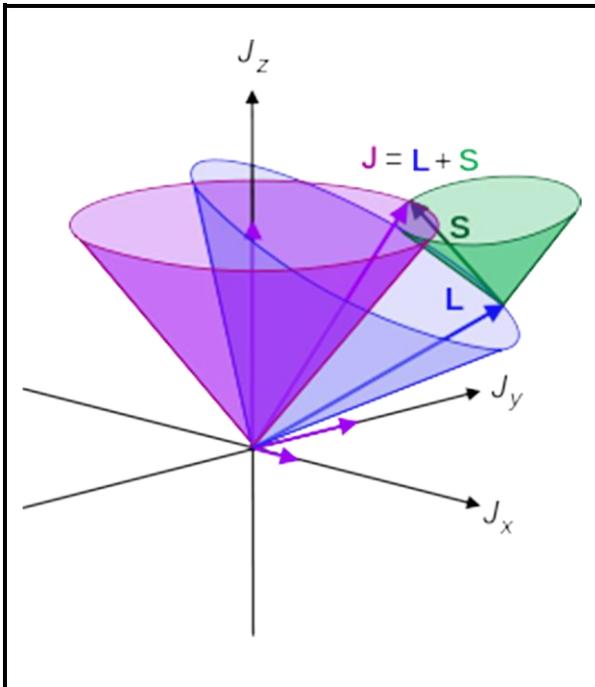


Fig. 1.2.1.1 Acoplamiento SO , $J = L + S$, donde los conos que generan el momento angular total J (morado), el momento angular orbital (azul) y el momento angular de espín S (verde), se encuentran esquematizados.

Comúnmente en la aproximación CC se analiza el estado de energía de un electrón de la capa de valencia como si fuera el único que experimentara la acción electrostática de los protones y el resto de los electrones del átomo. Además se asume que el núcleo y los electrones restantes forman una nube electrónica de simetría esférica. El electrón considerado se mueve entonces, dentro de un campo eléctrico generado por la carga nuclear y el resto de los electrones de manera acoplada. Asimismo la carga del núcleo debida a los protones que contribuyen al campo eléctrico central ya no es más Z_e , sino una carga nuclear efectiva Z_{ef} que es menor a la carga nuclear real Z_e . La carga nuclear se denomina efectiva debido al efecto pantalla¹ producido por los electrones de capas llenas más cercanas al núcleo y que evita que los electrones de capas superiores experimenten carga nuclear completa Z_e . Un Hamiltoniano que considera un campo eléctrico de simetría esférica, permite manipular de manera independiente la contribución radial y la angular, ya que los electrones se mueven de manera independiente con autoestados, $\Psi(n, l) = R(r)Y(\theta, \varphi)$. La parte angular de los autoestados de (1.2.1.1) descritas por los ángulos θ y φ , son los armónicos esféricos, $Y(\theta, \varphi)$. Cuando los iones de TR^{3+} son introducidos en la matriz, la parte radial $R(r)$ es apreciable, por tanto, las fuerzas de interacción de los electrones $4f$ por

¹El efecto pantalla es debido a una barrera de electrones de una misma capa, los cuales ejercen fuerzas coulombianas de repulsión sobre electrones de otro orbital, apantallando las interacciones entre configuraciones electrónicas por arriba y por debajo de la barrera.

dipolo eléctrico ($\hat{P} = q\hat{r}$) son fuertemente dependientes del entorno químico ya que son proporcionales a la distancia de interacción entre éstos y los electrones de los ligandos a través del operador \hat{r} . Aún considerando la dependencia radial, los niveles electrónicos $4f$ varían muy poco debido al apantallamiento experimentado por las capas externas.

Como la aproximación de CC acopla a los dos primeros términos del H_f (1.2.1.1) en uno el cual será denominado como H_0 :

$$H_{\text{Campo Central}} = H_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_{ef}e^2}{r_i} \right) \dots (1.2.1.2)$$

El H_0 define la configuración electrónica fundamental del ión de TR^{3+} , $4f^N$ (con $N = 1, \dots, 11$), y ocasiona un ligero corrimiento de energía en el H_f (1.2.1.1) preservando la degeneración del estado fundamental $4f$ (con $L = f$).

El H_{ee} del H_f (1.2.1.1), consigue desdoblar la configuración fundamental L en los términos ^{2S+1}L , debido a las repulsiones interelectrónicas en la capa $4f$, donde “ $2S+1$ ” se conoce como la multiplicidad del ión de TR^{3+} indicando el número de desdoblamientos derivados de esa interacción². Pero la degeneración en J y M_J subsiste.

El último término $H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i)$, convierte al H_f (1.2.1.1) en un Hamiltoniano acoplado que impide la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger siendo una característica común en los sistemas multielectrónicos. En ellos, las interacciones de repulsión y el acoplamiento de sus momentos angulares de espín y orbitales ($S-O$), muestran importancia a medida que el número de electrones se incrementa ($Z > 30 \dots$ [32]). El H_{SO} consigue desdoblar a los estados $4f$ en los llamados términos³ RS , $^{2S+1}L_J$, removiendo la degeneración en J pero no en las proyecciones M_J de los iones de TR^{3+} .

Finalmente, el H_f (1.2.1.1) puede ser re-escrito como:

²Para términos $2S+1 = 1, 2, 3, \dots$ se denominan singulete, doblete, triplete, etc.

³Los términos Russell-Saunders también son usados en el Hamiltoniano que describe a los complejos de metales de transición.

$$\begin{array}{rcccc}
H_f & = & H_0 & + & H_{ee} & + & H_{SO} \\
& & \text{campo central} & & \text{interacción e-e} & & \text{espín-órbita} \\
& & |n^i l^i m_l^i m_s^i\rangle & & |L S M_L M_S\rangle & & |L S J M_J\rangle \\
& & n^i l^i & & {}^{2S+1}L & & {}^{2S+1}L_J \\
& & \text{configuraciones} & & \text{terminos} & & \text{niveles} \\
& & & & & & \dots(1.2.1.3)
\end{array}$$

En la expresión (1.2.1.3) para el H_f se indica el nombre de las interacciones del Hamiltoniano del ión aislado así como los autoestados caracterizados por los números cuánticos correspondientes. Los niveles electrónicos desdoblados hasta J entre los que ocurren las transiciones $4f - 4f$, pueden ser llamados alternativamente: términos RS , multipletes o niveles $4f$. La Figura 1.2.1.2 muestra los efectos causados por los términos considerados en el H_f (1.2.1.3).

Para no abandonar la simetría esférica de los autoestados del H_f (1.2.1.3) y así garantizar que sus Hamiltonianos componentes pueden ser tratados de manera independiente, se deben resolver simultáneamente los Hamiltonianos H_{ee} y H_{SO} . Es decir, se debe considerar como un solo Hamiltoniano la suma de ambas interacciones $H_{ee} + H_{SO}$. Como en el caso más general, un Hamiltoniano puede integrar otras interacciones interelectrónicas adicionales a H_{ee} englobadas en un Hamiltoniano de interacción, H_{int} , en la expresión para el H_f (1.2.1.3) consideraremos a H_{ee} como un H_{int} .

Para el proceso de acoplamiento se debe de considerar una de las aproximaciones siguientes [30]:

- 1- La Aproximación RS de acoplamiento $J = L + S$ ($H_{SO} \gg H_{int}$)⁴.
- 2- La Aproximación jj de acoplamiento $J = j + j$ ($H_{SO} \ll H_{int}$)⁵.

⁴Aproximación Russell–Saunders, $J = L + S$: En sistemas multielectrónicos donde la interacción SO es fuerte ($H_{SO} \gg H_{ee}$), los momentos angulares orbitales de los electrones individuales (l_i) se suman para formar un momento angular orbital resultante L . Del mismo modo, los momentos angulares de espín individuales (s_i) se acoplan para producir un momento angular de espín resultante S . Finalmente, L y S se acoplan para formar el momento angular total $J = L + S$. La aproximación Russell–Saunders es usado para átomos ligeros con $Z < 30$ [32].

⁵Aproximación jj : En sistemas multielectrónicos en donde la interacción SO es débil ($H_{ee} \gg H_{SO}$), predomina la interacción jj de los electrones individuales. En esta aproximación se acoplan los valores de l y s de cada

Tabla 1.2.1.1. Acoplamientos en función de los regímenes de interacción SO en átomos multielectrónicos comparados con un H_{int} [32].

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

El efecto de los hamiltonianos H_{SO} y H_{ee} del H_f (1.2.1.3), es producir un ligero corrimiento de la energía de los estados $4f$ y causar un desdoblamiento adicional, pero la cantidad de este corrimiento de energía y el desdoblamiento de los niveles son mucho más pequeños que el desdoblamiento que causa la interacción espín-orbita. Este es uno de los argumentos teóricos que justifican el hecho de que los espectros de los TR^{3+} son muy similares a aquéllos esperados para el ión libre. No obstante, debemos de notar que el H_0 (1.2.1.2) en la aproximación de CC débil, continúa siendo dominante sobre los hamiltonianos H_{SO} y H_{ee} del H_f (1.2.1.3) para el desdoblamiento del estado fundamental $4f$, por lo que el acoplamiento H_{SO} debe introducirse como una perturbación al del H_f (1.2.1.3) y los autoestados resultantes deben ser una combinación lineal de estados acoplados $J = L+S$, como se refiere en la Tabla 1.2.1.1, con el fin de garantizar que la simetría esférica del H_0 (1.2.1.2) se conserve al mismo tiempo que los términos del H_f (1.2.1.3) puedan ser tratados de manera independiente. Cabe notar que estas aproximaciones se realizaron considerando la aproximación de campo débil por lo que los niveles de energía de los electrones $4f$ se mantienen prácticamente constantes, independientemente de la matriz que los aloje. Dicho de otra manera, la Aproximación de Acoplamiento intermedio (${}^{2S+1}L_J$) es justificada ya que los autoestados del Hamiltoniano $H = H_0 + H_{ee}$ del H_f (1.2.1.3) son levemente perturbados cuando los TR^{3+} son incorporados en sólidos o soluciones donde se que $H_{ee} \cong H_{SO}$.

A pesar de que se logró que los Hamiltonianos de H_f (1.2.1.3) sean independientes, subsistió el problema derivado de la combinación de estados RS , de que los números

cuánticos S y L no precisan un estado único de energía para los electrones $4f$ debido a que el operador S conmuta con S^2 y L^2 pero no conmuta con J^2 , lo que conduce a que diferentes combinaciones de S y L definan el mismo estado acoplado J concluyéndose que S y L aún no eran buenos números cuánticos.

Todas las interacciones analizadas hasta ese momento, fueron introducidas al H_f (1.2.1.3) de manera tal que se preservara la simetría esférica del Hamiltoniano de CC, H_0 (1.2.1.2) [34]. Por tanto, los autoestados del H_f (1.2.1.3) continúan siendo de paridad par. En consecuencia, la matriz del operador dipolar eléctrico $\hat{P} = q\hat{r}$, desaparecerá entre los estados $4f$ ($|f^N; S, L, J\rangle$) sin producir el desdoblamiento de J en sus diferentes componentes M_j en ausencia de una mezcla de estados de paridad opuesta como lo exige la Regla de Laporte [Anexo1]. No olvidar que los electrones $4f$ son de simetría impar, pero el H_f (1.2.1.3) en la aproximación CC los estados son de simetría par por consiguiente, la matriz debe de brindar estados de paridad impar.

1.2.2 Hamiltoniano del ión en entorno químico

Hasta este momento el H_f (1.2.1.3) sólo ha considerado las interacciones del ión de TR^{3+} sin tomar en cuenta las interacciones con sus alrededores. Como ya se ha mencionado en la sección anterior 1.2.1, el H_f (1.2.1.3) presenta simetría esférica por lo que es descrito apropiadamente por los armónicos esféricos, no obstante, ningún átomo puede ser expresado como aislado por lo que cuando los iones de TR^{3+} se incorporan en medios sólidos o líquidos, las interacciones con el entorno químico deben ser adicionadas al H_f (1.2.1.3) para describir un comportamiento real.

1.2.2.1 Potencial de campo ligando estático

Cuando el ión de TR^{3+} es introducido en un entorno sólido o en solución, los campos eléctricos del ión de TR^{3+} y el de los ligandos, comienzan a interactuar provocando que el campo eléctrico generado por el ión de TR^{3+} en forma aislada se vea perturbado por el campo eléctrico inhomogéneo generado por las nubes electrónicas de los iones ligandos.

Así, el Hamiltoniano que pudiera determinar las autoenergías de los TR^{3+} debería de introducir la acción del campo ligando sobre los electrones $4f$:

$$H = H_f + V_{CC} \dots (1.2.2.1.1)$$

El potencial del campo eléctrico generado por el entorno químico del ión de TR^{3+} es denominado por razones históricas como potencial de campo cristalino, V_{CC} , que hoy en día puede nombrarse simplemente como campo ligando, V_{CL} , ya que define la interacción de los iones de TR^{3+} con los electrones del grupo de ligandos ya sea en materiales cristalinos o amorfos y hasta en soluciones, entonces la ecuación (1.2.2.1.1) se trata en el presente trabajo, en términos más generales como:

$$H = H_f + V_{CL} \dots (1.2.2.1.2)$$

La teoría del campo ligando estático se basa en las suposiciones siguientes:

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

Al considerar al V_{CL} estático como una perturbación ocasiona que la simetría esférica del ión de TR^{3+} en la aproximación del ión libre, H_f (1.2.1.3) [33], sufra deformaciones, lo cual indica que su densidad electrónica tiende a redistribuirse para encontrar un estado más estable o de menor energía. Debido a que el ión de TR^{3+} pierde su simetría esférica, sus estados de energía denotados hasta J , se desdoblan en sus componentes M_J . Con la participación del campo ligando en régimen electrostático, los estados de energía de los electrones $4f$ dejarían de ser degenerados en J .

La pérdida de la simetría esférica del H_f (1.2.1.3) tiene dos orígenes asociados intrínsecamente con el entorno ligando:

- 1- La simetría intrínseca de la estructura del sitio en función de tamaños de los iones ligandos lo aleja de la simetría del centro de inversión.

2- Las vibraciones asimétricas que experimentan los iones que forman al sitio intensifican esta deformación estructural del sitio.

Ambos fenómenos inducen una distorsión de las nubes electrónicas del grupo de ligandos y del ión de TR^{3+} , conduciendo a la aparición de un campo ligando de naturaleza *no central* que debe presentar estados de ambas paridades. Cabe mencionar que los parámetros de intensidad JO ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) son determinados usando las expresiones derivadas del Hamiltoniano (1.2.2.1.2) considerando al V_{CL} estático, donde el parámetro de intensidad Ω_2 indica el grado de pérdida centrosimétrica y el parámetro de intensidad Ω_6 estima el acoplamiento vibracional de la red con los estados electrónicos del ión de TR^{3+} .

El hecho de que los electrones $4f$ se encuentren apantallados por capas más externas como $6s^2$ y $5p^6$, permitió asumir que la simetría esférica sea ligeramente deformada por la acción del V_{CL} . Por tal razón, el V_{CL} se debería de introducir como una perturbación al H_f (1.2.1.3) siendo descrito entonces, en función de los armónicos esféricos y considerando los estados RS de Acoplamiento Intermedio mostrados en la Tabla 1.2.1.1. Para conseguir la mezcla de estados de paridad opuesta, el V_{CL} debe de proporcionar estados de paridad impar dentro de los estados de paridad par del H_f (1.2.1.3). Ésto fue posible de llevar al cabo al expandir el V_{CL} en series de potencia considerando el punto de equilibrio, r_k, θ_k, ϕ_k . El hecho de incorporar el V_{CL} convierte al H_f (1.2.1.3) en un *Hamiltoniano de Campo No Central* como ya se ha mencionado, logrando desdoblarse a J en sus diferentes proyecciones M_j . En resumen, la pérdida de centrosimetría del sitio rompe la degeneración en M_j permitiendo la mezcla de estados de diferente paridad, ver Figura 1.2.2.1.1, definiéndose el siguiente Hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_{ef} e^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (s_i \cdot l_i) + \sum_{k=1}^N eV(r_k, \theta_k, \phi_k) \dots (1.2.2.1.3),$$

donde el término entre paréntesis es el Hamiltoniano de CC H_0 (1.2.1.2), los siguientes dos términos contribuyen al H_f (1.2.1.3), mientras que el término V_{CL} considera el efecto de los ligandos sobre los niveles de energía del ión de TR^{3+} . La expresión propuesta para el potencial del campo ligando estático fue:

$$V_{CL} = \sum_{k=1}^N eV(r_k, \theta_k, \phi_k) \dots (1.2.2.1.4),$$

con r_k, θ_k, ϕ_k indicando los puntos de equilibrio.

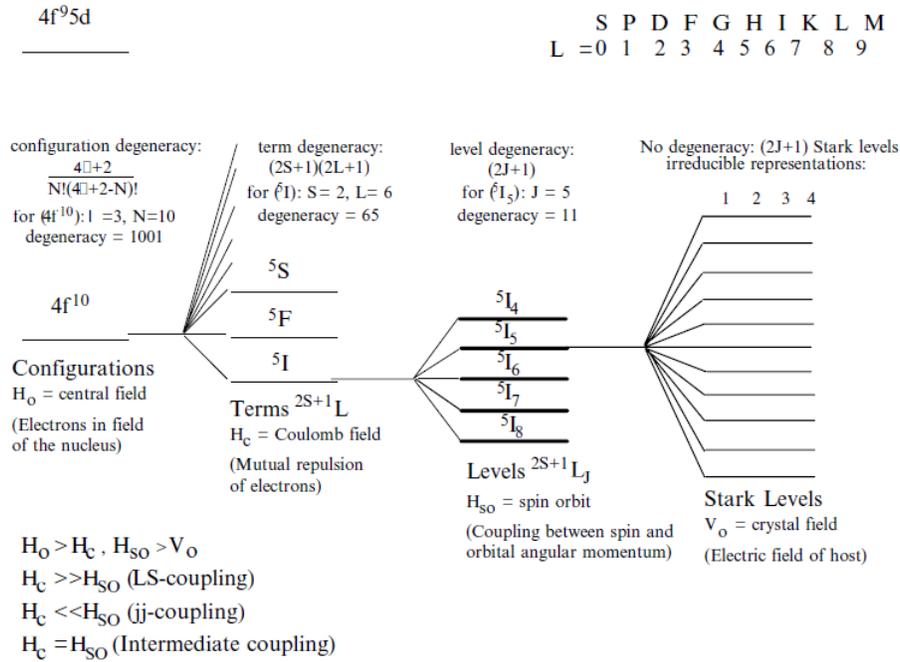


Fig. 1.2.2.1.1 Interacciones del Hamiltoniano del ión libre y desdoblamientos correspondientes para el estado perturbado $4f^9 5d$ de los iones de Dy^{3+} [33].

Las Figuras 1.2.2.1.1 y 1.2.2.1.2, muestran el efecto del V_{CL} estático sobre los niveles de energía de los electrones $4f$ considerados en el Hamiltoniano perturbado (1.2.2.1.3). Como puede apreciarse en esta figura, el V_{CL} logra desdoblar los niveles de energía de los electrones $4f$ en sus proyecciones M_j que logró identificar, de manera única, los autoestados $4f$.

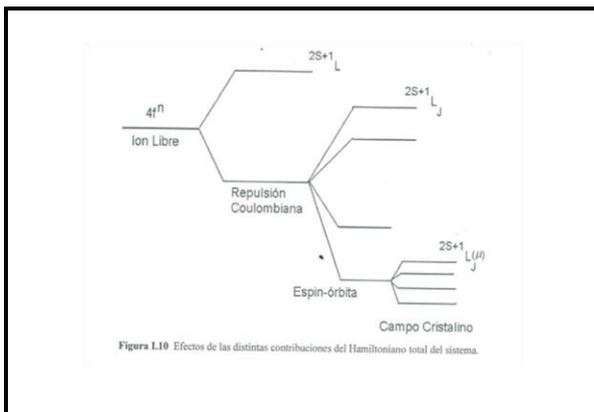


Fig. 1.2.2.1.2 Efectos de las interacciones del Hamiltoniano perturbado (1.2.2.1.3) sobre los niveles de energía de los TR^{3+} [35].

Finalmente se muestra el diagrama del Prof. Dieke de estados $4f$ de los iones de TR^{3+} en la Figura 1.2.2.1.3.

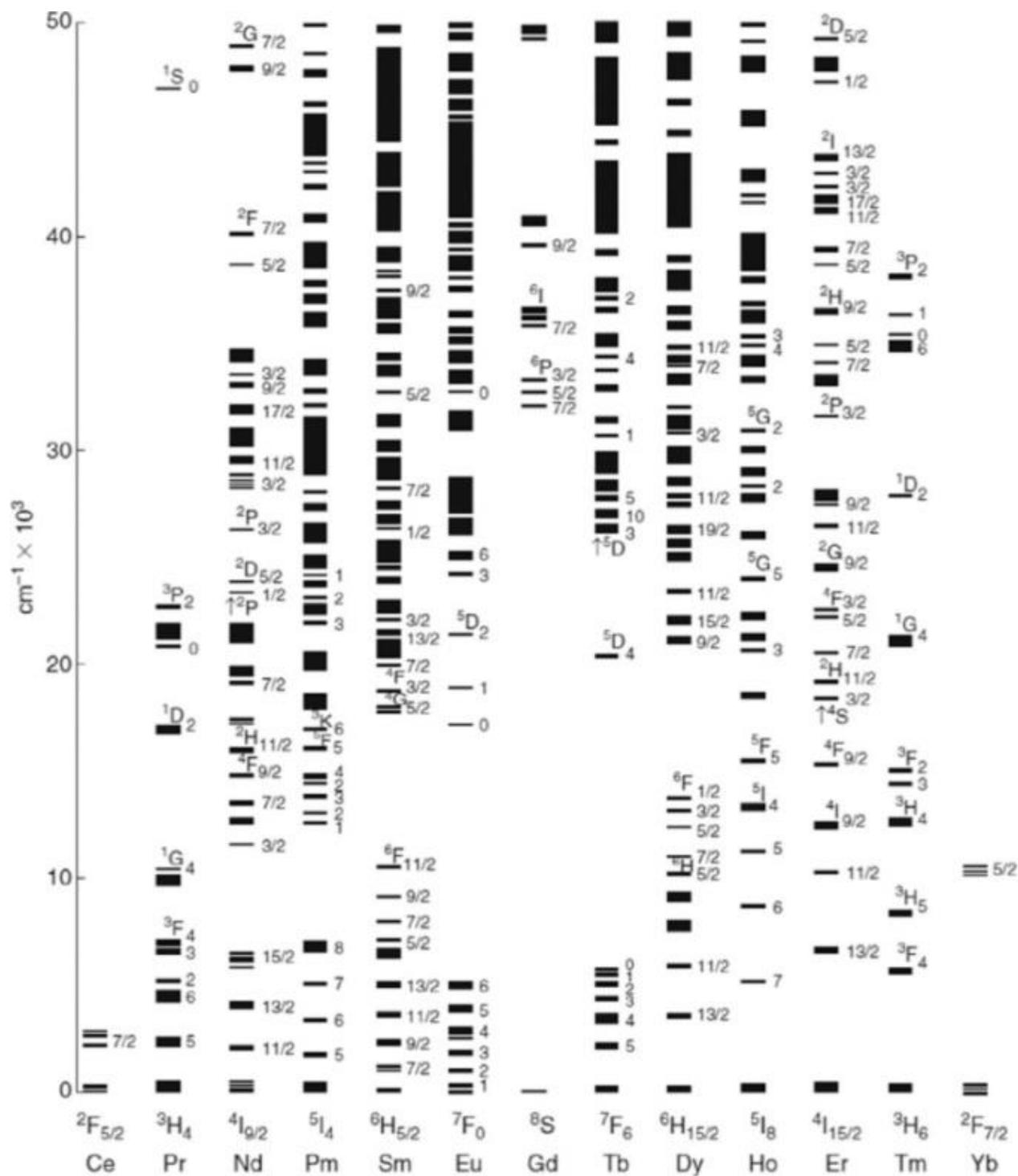


Fig. 1.2.2.1.3 Diagrama de Dieke mostrando los niveles fundamentales y excitados de los TR^{3+} [36].

1.2.2.2 Potencial de campo ligando dinámico

Es indiscutible que los iones dentro de cualquier material, no se encuentran fijos sino que están vibrando en cualquier número de frecuencias permitidas, lo que conlleva a que la resolución del Hamiltoniano perturbado por el V_{CL} (1.2.2.1.3) resulte más complicada. Es una consecuencia que las vibraciones del campo ligando intensifiquen la mezcla de estados de paridad opuesta en los estados $4f$, tornando más permisibles las transiciones $4f - 4f$. Como es bien conocido, las matrices amorfas como vidrios, polímeros o cerámicas, aportan una muy alta densidad de estados fonónicos al sistema $4f$ propiciados por el grado de acoplamiento electrónico del ión de los TR^{3+} con las vibraciones del grupo de ligandos. El subsecuente aumento en la intensidad de las transiciones $4f - 4f$ debido a estas vibraciones y a la participación de múltiples sitios no equivalentes, incrementan la eficiencia de absorción y favorecen la amplitud de los anchos de banda de emisión que finalmente impactan en el incremento de la sección eficaz de emisión estimulada (1.3.3.2) de las líneas láser de los iones de TR^{3+} .

El potencial específico que describe las vibraciones de los iones componentes de la red (ión de TR^{3+} más el grupo de ligandos) es el siguiente:

$$V_{vib} = \sum_{t,p} \sum_j \frac{\partial A_{tp}}{\partial Q_j} Q_j \hat{D}_p^{(t)} \dots (1.2.2.1.5),$$

donde las coordenadas vibracionales de los ligandos son denotadas por Q_j , \hat{D} es el operador tensorial de rango t que representa las orientaciones vibracionales de los ligandos y por último el factor A_{tp} representa los parámetros del campo ligando [37]. El parámetro de intensidad JO encargado de explicar este acoplamiento ión-red (electrón-fonón) es el parámetro Ω_6 , con posibilidad de calcularlo a partir del Hamiltoniano (1.2.2.1.3).

Para los iones de TR^{3+} , el potencial del campo ligando vibracional V_{vib} (1.2.2.1.5) puede ser introducido también como una perturbación al H_f (1.2.1.3), asumiendo desplazamientos restringidos, por lo que las funciones de onda perturbadas en este nuevo Hamiltoniano son diferentes a las del Hamiltoniano considerando V_{CL} estático (1.2.2.1.3):

$$H = H_f + V_{vib} \dots (1.2.2.1.6)$$

El grado de acoplamiento ión-red es responsable de intensificar la emisión de fonones, por lo que se le puede atribuir la presencia de procesos no-radiativos por cascadas de relajamiento multifonónico entre los niveles de energía $4f$ que incrementan el corrimiento Stokes. Estos canales fonónicos que se sitúan alrededor de los niveles electrónicos de los electrones $4f$, también pueden ser responsables de la absorción de fonones haciendo posible algunas transiciones que no alcanzan a ser resonantes entre niveles $4f$. El aniquilamiento de fonones es uno de los mecanismos que produce corrimiento anti-Stokes, el otro se asocia a procesos de reabsorción *up-conversion*⁶.

Cuando el potencial del campo ligando vibracional V_{CL} afecta con mayor intensidad al ión de TR^{3+} que las demás contribuciones del H_f (1.2.1.3), se considera como una interacción de campo fuerte y no puede ser introducido como perturbación. Consecuentemente, el Hamiltoniano resultante será completamente diferente al Hamiltoniano (1.2.2.1.6).

1.3 Metodología Judd-Ofelt

La teoría *JO* [22-23] proporciona las bases teóricas para determinar la energía de los niveles de los TR^{3+} que se encuentran en sitios carentes de simetría de inversión, además de estimar las propiedades estructurales de la matriz a través de los parámetros de intensidad *JO*, Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 , los cuales permiten el cálculo de los principales parámetros espectroscópicos de los iones de TR^{3+} que definen el comportamiento radiativo de los mismos en esa matriz particular. Tales parámetros de intensidad *JO*, pueden ser calculados con el Hamiltoniano de campo ligando estático (1.2.2.1.2).

1.3.1 Formalismo teórico *JO*

Debido a que las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ de los TR^{3+} son impulsadas básicamente por el momento dipolar eléctrico del campo de radiación externo, se define el operador tensorial correspondiente como:

$$\hat{P} = -e \sum_i \hat{r}_i = -e \sum_i \hat{r}_i (\hat{C}^{(1)})_{i\dots} (1.3.1.1),$$

⁶ El proceso *up-conversion* es conocido en español como conversión de baja energía en visible.

donde \hat{r}_i es la posición de los electrones de valencia $4f$, e es la carga del electrón y $\hat{C}^{(1)}$ es el operador tensorial irreducible de rango 1 que define las direcciones de los dipolos eléctricos de los sitios de TR^{3+} . El operador dipolar eléctrico \hat{P} también puede escribirse en términos de otro operador tensorial $\hat{D}^{(1)}$ como:

$$\hat{P} = -e\hat{D}^{(1)} \dots (1.3.1.2),$$

con componentes $\hat{D}_q^{(1)}$ donde $q = 0, \pm 1$ [37].

Sabemos que en la aproximación de acoplamiento intermedio RS [32], los estados $4f$ basal $\langle A|$ y excitado $|B\rangle$, son una combinación lineal de estados acoplados derivados del Hamiltoniano H_{SO} de H_f (1.2.1.3), entonces deben de ser expresados con los números cuánticos adecuados como:

$$\langle A| = \sum_{L,S} \langle 4f^N LSJM| a_{L,S} \dots (1.3.1.3a)$$

$$|B\rangle = \sum_{L',S'} a_{L',S'} |4f^N L'S'J'M'\rangle \dots (1.3.1.3b)$$

Recordemos que la transición $\langle A| \rightarrow |B\rangle$ está prohibida por regla de Laporte [Anexo1], pero al considerar la mezcla de estados de paridad opuesta que origina la acción del campo ligando estático V_{CL} (1.2.2.1.4) en el orbital $4f$ de los TR^{3+} , los estados (1.3.3.1a) y (1.3.3.1b) ya no son puros y deben de expresarse como una mezcla de estados provenientes de una configuración superior ($n'l'$) como la $5d$. Lo cual indica que dichos estados ya son perturbados y se denotarán de aquí en adelante como J para el estado basal $4f$ y J' para el estado excitado $4f$:

$$\langle J| = \left| \sum_{L,S} \langle (nl), LSJM| a_{L,S} + \sum_k \frac{\sum_{L'',S''} \langle (nl), L''S''J''M''| \langle (nl), LSJM| V_{CL}| (nl), L''S''J''M'' \rangle}{[E((nl), LSJM) - E(\sum_{L'',S''} (nl)L''S''J''M'')]}} \right| \dots (1.3.1.4a)$$

$$\langle J'| = \sum_{L,S} a_{L,S} | (nl), L'S'J'M' \rangle + \sum_k \frac{\sum_{L'',S''} \langle (nl), L''S''J''M''| \langle (nl), LSJM| V_{CL}| (nl), L''S''J''M'' \rangle}{[E((nl), LSJM) - E(\sum_{L'',S''} (nl)L''S''J''M'')]}} \dots (1.3.1.4b)$$

con (nl) indicando la configuración del estado basal $4f$ con los números cuánticos $LSJM$, en tanto que los números cuánticos $L'S'J'M'$ etiquetan al estado excitado $4f(nl)$. Mientras que la nomenclatura $(n'l')$ indica la configuración superior vecina cuyos estados de paridad opuesta, son descritos por los números cuánticos L'',S'',J'',M'' , con k corriendo sobre todos ellos, $E((nl),LSJM) - E(\sum_{L'',S'',J'',M''}(nl)L''S''J''M'')$ es la diferencia de energías entre el estado basal $4f^N$ y la configuración vecina superior $(n'l')$.

En el presente trabajo, los números cuánticos que etiquetan los estados basal y excitado de la configuración $4f$, así como los correspondientes estados de la configuración vecina $(n'l')$, serán denotados de manera resumida simplemente como Ψ , Ψ' y Ψ'' , respectivamente. En el caso más general, el estado J denota cualquier estado inicial y J' denota cualquier estado final de la transición ya sea de decaimiento o de excitación, perteneciendo ambos estados a la configuración $4f^N$.

La probabilidad de la transición intraconfiguracional $4f - 4f$ por momento dipolar eléctrico \hat{P} (1.3.1.1) puede calcularse como:

$$|\langle J | D_q^{(1)} | J' \rangle|^2 \dots (1.3.1.5),$$

teniendo en cuenta que el estado basal es un estado equipoblado, lo que experimentalmente equivale a registrar las absorciones de los TR^{3+} a temperatura ambiente.

Al desarrollar los productos tensoriales y realizar las transformaciones que conduzcan al operador tensorial unitario, $U^{(\lambda)}$, se pueden determinar los elementos de matriz doblemente reducidos con los símbolos $3-j$ [37], en función de los cuales se puede calcular la fuerza del oscilador dipolar eléctrico f_{de} en cm^2 para una transición de absorción $4f - 4f$ desde el estado basal J (1.3.1.4a) hacia algún estado excitado J' (1.3.1.4b) con la expresión [37]:

$$f_{de}(J \rightarrow J') = \left[\frac{8\pi^2 m c \sigma}{h(2J+1)\chi_{de}} \right] \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle \Psi J | U^{(\lambda)} | \Psi' J' \rangle|^2 \dots (1.3.1.6),$$

donde m la masa del electrón, c la velocidad de la luz en el vacío, σ la energía de transición efectiva en cm^{-1} , h la constante de Planck, $2j + 1$ la multiplicidad del estado basal y χ la susceptibilidad eléctrica del medio que informa sobre la corrección al índice de refracción n

por el entorno químico del ión de TR^{3+} para luz isotrópica⁷. Esta correccional índice de refracción n se debe a las diferencias en la intensidad y orientación de los campos eléctricos del sitio y el respectivo de la matriz, y pueden obtenerse a partir de las siguientes expresiones:

Transición dipolar eléctrica para transiciones de absorción y emisión

$$\chi_{de} = \frac{9n}{(n^2+2)^2} \quad [38] \\ \dots(1.3.1.7a)$$

Transición dipolar magnética para transición de absorción

$$\chi_{dm} = n \quad [38] \\ \dots(1.3.1.7b)$$

Transición dipolar magnética para transición de emisión

$$\chi_{dm} = n^3 \quad [38] \\ \dots(1.3.1.7c)$$

El término $|\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi' J' \rangle|^2$ es la matriz que representa al conjunto formado por los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos de los operadores tensoriales $U^{(t)}$ derivados de la operación (1.3.1.5) entre estados perturbados (1.3.1.4a) y (1.3.1.4b). La expresión $\sum_{t=2,4,6} \Omega_t$ indica la suma de los parámetros de intensidad JO . Los elementos de matriz doblemente reducidos $\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi' J' \rangle$ contienen las integrales radiales que informan sobre el grado de interacción ión-red. Como puede notarse, en la expresión (1.3.1.1) el operador momento dipolar eléctrico \hat{P} se encuentra en función del operador posición \hat{r} de donde se originan las integrales radiales que dan cuenta de la intensidad de la perturbación que causa el grupo de ligandos en los electrones de la configuración vecina ($n'l'$) del sistema $4f$ [37] para promover las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$. Específicamente, las integrales radiales de transiciones de absorción y emisión, respectivamente, son las siguientes [37]:

$$\langle nl | \hat{r} | n'l' \rangle = \int_0^\infty R(nl)rR(n'l') \dots(1.3.1.8a)$$

$$\langle n'l' | \hat{r} | nl \rangle = \int_0^\infty R(n'l')rR(nl) \dots(1.3.1.8b)$$

⁷La luz isotrópica garantiza que las propiedades ópticas de los iones ópticamente activos se preservan en cualquier dirección de incidencia porque no es coherente. Sin embargo, el bombeo con luz láser depende de la orientación de polarización del medio. Ese es el argumento para que el espectro de absorción se realice con luz de lámpara en los espectrofotómetros.

Estas integrales representan la parte radial de la función de onda $\Psi(n, l) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ del H_f (1.2.1.3), y pueden ser extraídas del cálculo de armónicos esféricos $Y(\theta, \phi)$ gracias a la simetría esférica de los autoestados que brinda la Aproximación de Campo Central (1.2.1.2). Como puede observarse de la expresión (1.3.1.6), las fuerzas de oscilador dipolar eléctrico, f_{de} , responsables de las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$, son fuertemente dependientes del entorno químico a través de los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos $|\langle \Psi_J || U^{(\lambda)} || \Psi'_{J'} \rangle|^2$, afectando solamente a las intensidades de las líneas de absorción y emisión de los TR^{3+} a través del campo ligando estático, V_{CL} (1.2.2.1.2), y sobre todo del campo ligando vibracional, V_{Vib} (1.2.2.1.6), que promueven la mezcla de estados de paridad opuesta. Sin embargo, las energías de los niveles electrónicos y los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos $|\langle \Psi_J || U^{(\lambda)} || \Psi'_{J'} \rangle|^2$ en función del medio huésped de los TR^{3+} , son mínimas por lo que pueden ser considerados ambos resultados, como constantes. Este último hecho se deriva de la aproximación de campo débil que experimentan los electrones $4f$, haciendo dominante la interacción de Campo Central (1.2.1.2) que permite tratar a ambos potenciales como perturbaciones al Hamiltoniano del ión libre, H_f (1.2.1.3). En resumen, las propiedades estructurales de la matriz modulan las intensidades de transición de los TR^{3+} pero dejan fijos los niveles de energía de los electrones $4f$. La expresión (1.3.1.6) es el punto de partida para caracterizar materiales isotrópicos dopados con TR^{3+} para estima su posibilidad de acción láser.

Atendiendo al análisis del espectro de absorción óptica, se han determinado expresiones más útiles para el cálculo de los principales parámetros espectroscópicos de los TR^{3+} . La expresión equivalente a la fuerza del oscilador dipolar eléctrico para las transiciones $4f - 4f$ de los TR^{3+} (1.3.1.6) es [39]:

$$f_{de}(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \left[\chi_{de} \frac{S_{de}}{e^2} \right] \dots (1.3.1.9),$$

donde $2J + 1$ es la multiplicidad del estado inicial J y la energía de transición σ es sustituida por la longitud de onda baricentro de la transición λ . La corrección al índice de refracción por acción del campo ligando χ_{de} se determina con la ecuación (1.3.1.7a), y S_{de} es la intensidad de la transición dada por [39]:

$$S_{de}(J \rightarrow J') = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle J || U^{(t)} || J' \rangle|^2 \dots (1.3.1.10)$$

Las reglas de selección para una transición radiativa por dipolo eléctrico permanecen constantes para el ión de TR^{3+} en la aproximación de campo débil y son:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta S = 0 \text{ y } \Delta L = 0 \dots (1.3.1.11)$$

En tanto que la expresión para la fuerza del oscilador experimental, f_{exp} , está dada por [39]:

$$f_{exp}(J \rightarrow J') = \frac{2mc}{\alpha_f h N \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \dots (1.3.1.12)$$

donde el término $\alpha_f = 1/137$ es el factor de estructura fina [40] que agrupa diversos factores constantes, λ es la longitud de onda baricentro o pico de la banda de absorción, $\int \alpha(\lambda) d\lambda$ es el área de la banda de absorción en términos de la longitud de onda, y N es la concentración de los TR^{3+} en la muestra.

El ajuste JO , ver **Anexo 2**, se realiza por el método de mínimos cuadrados entre las f_{de} (1.3.1.9) y las f_{exp} (1.3.1.12) de las transiciones de absorción observadas asumiendo que los procesos son exclusivamente radiativos.

Para asegurar la consistencia del ajuste JO , se deben considerar transiciones de absorción únicamente por dipolo eléctrico. Sin embargo, algunas transiciones presentan contribución dipolar magnética, generalmente débiles ($f_{dm} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2$), del orden similar al de las transiciones impulsadas por momento dipolar eléctrico ($f_{de} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2$). Este es el caso de la transición de aplicación láser de los iones de Er^{3+} , ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\sim 1530 \text{ nm}$), cuya fuerza del oscilador dipolar magnética es del orden de 10^{-6} cm^2 . Como la f_{exp} (1.3.1.12) contiene información sobre todas contribuciones del desarrollo multipolar de la radiación de bombeo, siendo la contribución por dipolo magnético la más significativa después de la contribución por radiación dipolar eléctrica, las intensidades de las fuerzas del oscilador dipolar magnético, f_{dm} , de las transiciones de absorción deben sustraerse de la fuerza del oscilador experimental de acuerdo a las siguientes reglas de selección [41]:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta S = 0 \text{ y } \Delta L = 0 \dots (1.3.1.13)$$

La expresión para la fuerza del oscilador dipolar magnético, está dada por [39]:

$$f_{dm} (J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \left[\chi_{dm} \frac{S_{dm}}{e^2} \right] \dots (1.3.1.14),$$

donde χ_{dm} es la corrección al campo ligando por contribución dipolar magnética (1.3.1.7b).

Las intensidades de las transiciones de absorción hacia niveles excitados J' pueden calcularse con la siguiente expresión [39]:

$$S_{dm} (J \rightarrow J') = \left[\frac{eh}{4\pi mc} \right]^2 |\langle J || \hat{L} + 2\hat{S} || J' \rangle|^2 \dots (1.3.1.15)$$

El término $|\langle J || \hat{L} + 2\hat{S} || J' \rangle|^2$ es el cuadrado de los elementos de matriz doblemente reducidos para una transición ($J \rightarrow J'$) impulsada por momento dipolar magnético del campo de radiación de bombeo. Su cálculo es directo de las ecuaciones (10), (11), (12) y (13) de la referencia [41]:

$$J' = J \quad \langle \Psi J || \hat{L} + 2\hat{S} || \Psi' J' \rangle = g\hbar [J(J+1)(2J+1)]^{1/2} \\ \text{con } g = 1 + \{ [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / 2J(J+1) \} \dots (1.3.1.16a)$$

$$J' = J - 1 \quad \langle \Psi J || \hat{L} + 2\hat{S} || \Psi, J - 1 \rangle = \hbar \{ [(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)] / 4J \}^{1/2} \dots (1.3.1.16b)$$

$$J' = J + 1 \quad \langle \Psi J || \hat{L} + 2\hat{S} || \Psi, J - 1 \rangle = \hbar \{ [(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J+1-S)(S+L-J)] / 4(J+1) \}^{1/2} \dots (1.3.1.16c)$$

En particular, los valores de las intensidades calculadas, S_{de} (1.3.1.10), y las intensidades experimentales, S_{exp} , cuya expresión es [39]:

$$S_{exp} (J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)\chi_{de}}{8\pi^3 N\lambda e^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \dots (1.3.1.17),$$

deben ser muy próximos, con variaciones no mayores a un orden de magnitud (entre 10^{-20} y 10^{-22}cm^2), por lo que los parámetros de intensidad JO (Ω_t , con $t = 2, 4$ y 6) también pueden resolverse a partir del ajuste entre estas intensidades S_{de} (1.3.1.10) y S_{exp} (1.3.1.17). El

ajuste JO realizado en el presente trabajo fue basado en estas intensidades usando la ecuación:

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

y los errores experimentales propagados para determinar los parámetros de intensidad JO , $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, fueron determinados con la expresión (A.2.11).

Como el ajuste JO considera sólo contribuciones de tipo dipolar eléctrico, las intensidades por dipolo magnético S_{dm} (1.3.1.15) deben sustraerse de las intensidades experimentales S_{exp} (1.3.17). La calidad del ajuste se obtiene con la desviación cuadrática media *rms* [37]:

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

donde el número de niveles representa el número de bandas de absorción observadas⁸ a las que se les resta el número de parámetros JO que es 3.

1.3.2 Parámetros espectroscópicos

A continuación se muestran las expresiones que permiten determinar los parámetros espectroscópicos requeridos para el análisis del comportamiento radiativo de los iones de TR^{3+} en medio sólido.

Una vez determinados los parámetros de intensidad JO , $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, es posible calcularla probabilidad de emisión espontánea por radiación dipolar eléctrica dada en unidades de s^{-1} de cualquier transición de decaimiento [39]:

⁸Actualmente varios autores prefieren considerar sólo el número de transiciones observadas sin restar el número de parámetros JO .

$$A_{de}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2 (n^2 + 2)^2}{3h(2J+1)\lambda^3 * 9} S_{de} \dots (1.3.2.1)$$

Recientemente algunos autores denominan al coeficiente A_{de} como probabilidad de transición radiativa, nombre que se adoptará en el presente trabajo por considerarse más adecuado.

La expresión para las probabilidades de transición por dipolo magnético A_{dm} con unidades de s^{-1} , es [39]:

$$A_{dm}(J \rightarrow J') = \frac{2\pi e^2 n^2}{m_e c \lambda^2 \epsilon} f_{dm} \dots (1.3.2.2)$$

Por tanto, la contribución total $A(J \rightarrow J')$ a la transición radiativa es la suma de ambas probabilidades (1.3.2.1) y (1.3.2.2) en caso de presentar contribución por momento dipolar magnético:

$$A = A_{de} + A_{dm} \dots (1.3.2.3)$$

Con la obtención de las amplitudes de probabilidad de emisión radiativa, es posible determinar el coeficiente de distribución de luminiscencia, β , como el cociente de la probabilidad de emisión espontánea desde el estado emisor J hacia un estado terminal J' , respecto al total de las probabilidades radiativas desde el nivel emisor J hacia todos los niveles finales inferiores [39]:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \dots (1.3.2.4),$$

La vida media radiativa τ_r de un nivel excitado J , es el tiempo de decaimiento desde el nivel J considerando solamente procesos radiativos. τ_r es otro parámetro espectroscópico que proporciona información sobre el tiempo de permanencia de electrones en el nivel excitado J siendo obtenido del recíproco del total de las probabilidades radiativas desde ese nivel excitado J en unidades de s [39]

$$\tau_r(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \dots (1.3.2.5)$$

Los estados con posibilidad de acción láser, son los estados que más vida media presenten. Se les conoce como estados metaestables.

1.3.3 Parámetros radiativos de la línea láser

A continuación se describen los principales parámetros que definen la posibilidad de acción láser de los iones de TR^{3+} .

Sabemos que la eficiencia cuántica η de un nivel emisor J indica la cantidad de pérdidas radiativas que el haz de bombeo experimenta al viajar por el medio. De manera natural, η se define como la vida media radiativa τ_r (1.3.2.5) entre la vida media de fluorescencia τ_f :

$$\eta(J \rightarrow J') = \frac{\tau_f(J)}{\tau_r(J)} \dots (1.3.3.1),$$

ya que la vida media fluorescente τ_f contiene información sobre procesos no-radiativos que afectan el rendimiento cuántico de la línea láser del ión ópticamente activo y en general, de la fluorescencia del material analizado.

Con el valor de la vida media radiativa τ_r se puede obtener otro parámetro espectroscópico útil para conocer la probabilidad que tiene una transición de ser inducida. Este parámetro es conocido como sección eficaz de emisión estimulada, $\sigma_{em}(J \rightarrow J')$ expresada en cm^2 , y puede calcularse con la relación de Füchtbauer-Landerburg [42]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{(\lambda)^5 \beta(J \rightarrow J') I(\lambda)}{8n^2 \pi c \tau_r \int(\lambda) I(\lambda) d\lambda} \dots (1.3.3.2),$$

donde $\int(\lambda) I(\lambda) d\lambda$ en unidades de cm^{-1} , es la intensidad de emisión integrada, y $\beta(J \rightarrow J')$ es el coeficiente de distribución de fluorescencia específico para una transición $J \rightarrow J'$.

Para materiales basados en iones de TR^{3+} propuestos para telecomunicación de banda ancha, láseres entonables y aplicaciones láseres de pulsos ultracortos, la amplitud del ancho de la banda que presente la transición con posibilidad de actividad láser, es de importancia relevante ya que indica el grado de acoplamiento ión-red asociado con el parámetro Ω_6 , ver sección 1.2.2.2. Si el acoplamiento ión-red es fuerte, la fluorescencia podría ser aniquilada. El ancho de banda de la línea láser puede medirse directamente del espectro de emisión en

unidades de energía (cm^{-1}) y después mostrarlo en unidades de longitud de onda (nm), si es que el perfil de la banda se despliega con cierta simetría. Pero si el perfil de la banda de emisión de la línea láser es asimétrico, es necesario determinar su ancho de banda efectivo (FWHM: Full Width at Half Maximum) definido por el área de la σ_{em} (1.3.2.7) dividido entre su valor pico o máximo σ_{em}^{pico} [42]:

$$\Delta\lambda_{ef} = \frac{\int \sigma_{em}(\lambda)d\lambda}{\sigma_{em}^{pico}} \dots (1.3.3.3)$$

Otro parámetro radiativo importante para caracterizar la línea con posibilidad de acción láser de los TR^{3+} , es el ancho de banda de ganancia porque informa sobre la región espectral donde la amplificación óptica pudiera ocurrir [42] y es calculado como:

$$\sigma_{em}^{pico} \times \Delta\lambda_{ef} \dots (1.3.3.4)$$

Mientras que el parámetro de ganancia óptica proporciona el valor umbral desde el cual la acción láser puede presentarse, es decir, informa sobre el grado de inversión de población en el nivel emisor J y se calcula con la relación [42]:

$$\tau_r \times \sigma_{em}^{pico} \dots (1.3.3.5)$$

Finalmente es posible determinar la razón de transición no-radiativa (W_{NR}), parámetro importante que estima el grado de participación de procesos no-radiativos en las transiciones electrónicas de los TR^{3+} que pueden empobrecer la amplificación óptica y destruir la acción láser por incremento de carga térmica en el medio de ganancia⁹. Los principales procesos no-radiativos se encuentran asociados a relajaciones multifonónicas y a una alta concentración de iones dopantes que favorece la transferencia de energía interiónica debido a una mayor proximidad. La razón de transición no-radiativa W_{NR} es obtenida restando a los procesos exclusivamente radiativos los procesos reales que acompañaron a la transición. Como estos últimos no pueden calcularse de los parámetros espectroscópicos, la razón de transición no-radiativa puede evaluarse de manera equivalente, directamente de las vidas medias radiativa y fluorescente del nivel láser [37]:

⁹ Medio de ganancia es el material donde se encuentran alojados los iones ópticamente activos.

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_f} - \frac{1}{\tau_r} \dots (1.3.3.6)$$

La intensificación de decaimientos multifonónicos es favorecida en materiales amorfos debido a un más alto acoplamiento ión-red que logra acortar los intervalos de los niveles de energía $4f$, induciendo una mayor población térmica en el estado emisor con lo cual su vida media se ve reducida. Una alta razón de transición no-radiativa genera indudablemente, un deterioro de la señal láser.

PROPIEDADES DE LOS IONES TRIVALENTES DE TR^{3+}

Algunos países como la República Popular China, deben el auge de su economía actual en el desarrollo tecnológico de dispositivos basados en Tierras Raras [43]. Las Tierras Raras exhiben propiedades únicas que impulsan el crecimiento de la tecnología fotónica de demandante uso en la vida cotidiana: suministro de electricidad, imagenología, práctica quirúrgica, comunicaciones digitales, almacenamiento de datos, industria automotriz, etc.

Por tal motivo el presente capítulo brinda información sobre las principales propiedades físicas y químicas de los iones trivalentes de Tierras Raras.

2.1 Configuración electrónica

La serie de los elementos lantánidos comprende desde el Lantano (La ; $Z = 57$) hasta el Lutecio (Lu ; $Z = 71$) cubriendo el período 6 de la Tabla Periódica de los Elementos. Dentro de esta serie se encuentran los elementos de Tierras Raras¹⁰ o metales de transición, cuya configuración electrónica, en términos generales es $[Xe]4f^N5d^l6s^2$ con $N = 0$ hasta $N = 14$. Debido a los bajos potenciales de reducción¹¹ y a sus bajas electronegatividades¹², las Tierras Raras en estado natural siempre aparecen combinadas con oxígenos formando óxidos de valencia 3+. Por tal razón, el estado de valencia más común es el triplemente ionizado, de ahí que se les conozca como iones trivalentes de Tierras Raras (TR^{3+}) con configuración electrónica $[Xe]4f^N$ con N corre desde 1 hasta 14. Cuando la capa $4f$ de los iones de TR^{3+} se está llenando, las capas más externas $5s^2$ y $5p^6$ se encuentran completamente ocupadas, en tanto que la capa $5d^l$ se encuentra con un electrón en algunos de los casos o está vacío, ver la Figura 2.1.1.

¹⁰En realidad el elemento Lantano (La) es un metal de transición $5d$.

¹¹ La reducción es la capacidad de adquisición de electrones en una reacción química.

¹² La electronegatividad es la propiedad que manifiestan algunos de los elementos de la Tabla Cuántica de los Elementos, esencialmente los elementos pertenecientes al grupo VIIA, de atracción de electrones.

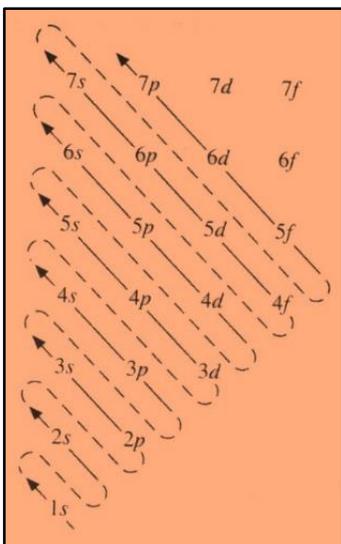


Fig. 2.1.1 Orden de Aufbau para la construcción de las configuraciones electrónicas de los elementos químicos [red].

Debido a este “apantallamiento” que experimentan los electrones $4f$ por los electrones más externos de las capas $5s^2$ y $5p^6$, es que su interacción con el entorno químico, ya sea Campo Cristalino (materiales ordenados) o campo ligando (materiales desordenados), es débil pero lo suficientemente fuerte para que se puedan “forzar” las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$, ver Figura 2.1.1. En resumen, las propiedades ópticas y magnéticas de los TR^{3+} quedan determinadas por su muy particular configuración electrónica.

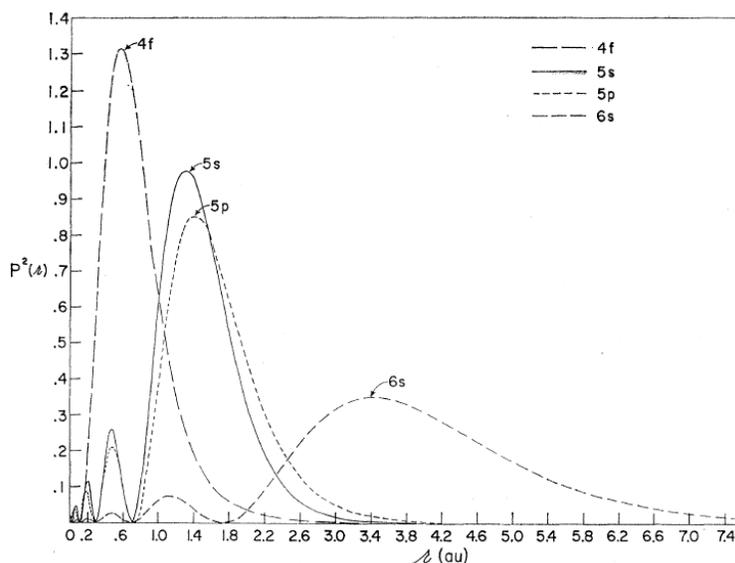


Fig. 2.1.2. Representación de densidades de distribución radial $P^2(r)$ respecto del núcleo (r) de los orbitales $4f$, $5s$, $5p$ y $6s$ de electrones de Gd^{3+} [44]. Los orbitales $4f$ presentan una mayor penetración por estar más cerca del núcleo.

Otra característica asociada con los lantánidos es la denominada "contracción lantánida", que consiste en la reducción progresiva de los radios iónicos, ver Tabla 2.1.1. Generalmente, los radios de los elementos aumentan de acuerdo al aumento de su carga nuclear porque ésta no logra atraer con la misma intensidad a la nube de electrones de capas más lejanas que a los electrones que se encuentran más cerca al núcleo. Para los lantánidos de posición insertada de acuerdo al orden de Aufbau entre el *Xe* y el *Hf*, induce a que los electrones de capas más externas experimenten una interacción electrostática más intensa con las cargas nucleares como efecto de la baja potencia de blindaje de los electrones *4f* [45] provocando que los radios iónicos de los TR^{3+} se reduzcan. También se puede observar en la Tabla 2.1.1, la alternancia de espín entero y semientero del estado basal de los TR^{3+} derivado de las Reglas de Hund [32].

Tabla 2.1.1 Número atómico (*Z*), elemento, símbolo químico, configuración electrónica atómica, configuración electrónica con triple ionización, término del estado basal, espín y radio iónico de los iones de TR^{3+} [46].

Z	Elemento	Símbolo	Configuración Electrónica de TR[Xe]	Configuración Electrónica de TR^{3+} [Xe]	Término de estado basal	Espín	Radio iónico (Å)
57	Lantano	La	$4f^05d^16s^2$	$4f^0$	1S_0	entero	1.15
58	Cerio	Ce	$4f^15d^16s^2$	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	semientero	1.02
59	Praseodimio	Pr	$4f^36s^2$	$4f^2$	3H_4	entero	1.00
60	Neodimio	Nd	$4f^46s^2$	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	semientero	0.99
61	Prometio	Pm	$4f^56s^2$	$4f^4$	5I_4	entero	0.98
62	Samario	Sm	$4f^66s^2$	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	semientero	0.97
63	Europio	Eu	$4f^76s^2$	$4f^6$	7F_0	entero	0.97
64	Gadolinio	Gd	$4f^75d^16s^2$	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	semientero	0.97
65	Terbio	Tb	$4f^96s^2$	$4f^8$	7F_6	entero	1.00
66	Disprobio	Dy	$4f^{10}6s^2$	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	semientero	0.99
67	Holmio	Ho	$4f^{11}6s^2$	$4f^{10}$	5I_8	entero	0.97
68	Erbio	Er	$4f^{12}6s^2$	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	semientero	0.96
69	Tulio	Tm	$4f^{13}6s^2$	$4f^{12}$	3H_6	entero	0.95
70	Yterbio	Yb	$4f^{14}6s^2$	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	semientero	0.94
71	Lutecio	Lu	$4f^{14}5d^16s^2$	$4f^{14}$	1S_0	entero	0.93

2.2 Propiedades de los iones de TR^{3+}

Como ya ha sido mencionado, debido a que los elementos de Tierras Raras son insertados entre los elementos *Xe* y *Hf*, la capa *4f* es considerada un subnivel electrónico. Esta característica de los elementos de Tierras Raras les permite exhibir propiedades químicas y

físicas similares debido a su configuración electrónica común $[Xe]4f^N5d^16s^2$. Los iones de TR^{3+} despliegan un espectro extendido cuando son perturbados por un campo de radiación externo dentro de su rango espectral de excitación. La región espectral que abarcan los iones de TR^{3+} se presenta desde el ultravioleta (*UV*) hasta el infrarrojo (*IR*), dominando la región espectral del visible (*VIS*) u óptica.

Algunas de las atractivas propiedades ópticas de los iones de TR^{3+} derivadas de su muy particular configuración electrónica son:

- Alta eficiencia de conversión de energía eléctrica a energía fotónica y viceversa sin pérdida de resolución en dispositivos opto-electrónicos que proporcionan una alta brillantez en pantallas fosforescentes, medios de contraste (aplicación clínica) e iluminación en general; alta densidad de teletransmisión de datos con mínima pérdida de potencia señal; y el cómputo ultra-rápido.
- Luz láser para maquila industrial, intervenciones quirúrgicas y cuidados dentales.
- Preamplificación óptica para la generación de acción láser de altas energías (amplificación paramétrica).
- Producción de campos magnéticos muy intensos (hasta 1.4 Teslas) superiores a los producidos por la ferrita o el alnico, debido a una mayor constante de anisotropía magnética.

Algunos de los dispositivos opto-electrónicos comercializados más comunes basados en TR^{3+} son:

- Diodos láseres,
- apuntadores, lámparas y pantallas de diodos láser,
- tarjetas de procesamiento computacional,
- fibra óptica,
- comunicación óptica satelital,
- equipos digitales con telecomunicación,
- sensores ópticos,
- lectores ópticos,

- almacenamiento de datos,
- imanes de Nd^{3+} ,
- etc.

CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS SÓLIDOS

Los iones trivalentes de tierras raras (TR^{3+}) despliegan un espectro extendido desde el ultravioleta (*UV*) hasta el infrarrojo (*IR*) cuando son inmersos en matrices de amplia banda de energías prohibidas, por lo que las propiedades ópticas de los iones de TR^{3+} dependen de las propiedades físicas y químicas de la red que los aloja determinadas por su estructura. De ahí la importancia de proponer matrices que mejoren el comportamiento radiativo de los iones de TR^{3+} . Por ejemplo, para aplicaciones donde se desea una mayor monocromaticidad y control de fase de la fluorescencia, los cristales son materiales adecuados ya que las bandas de emisión que despliegan los iones de TR^{3+} inmersos en estas matrices son angostas y de perfiles muy afilados. En estos materiales, a pesar de que el rango espectral de excitación se encuentra también muy restringido, se obtienen emisiones más monocromáticas y de alta coherencia. Contrariamente, en los materiales desordenados, el ancho de banda de las emisiones es más extendido, situación que empobrece la monocromaticidad pero no logra sacrificar de manera importante el grado de coherencia. Por consiguiente, la probabilidad de absorción (sección eficaz de absorción) de los iones de TR^{3+} aumenta respecto a la que presentan los cristales debido a la participación de múltiples sitios no equivalentes, situación que puede favorecer la amplificación óptica al alcanzar un alto nivel de inversión de población siempre que la matriz desordenada no produzcan un alto nivel de canales fonónicos al interactuar con un campo de radiación externo.

Una aplicación de actual demanda en investigación de procesos que ocurren en tiempos de femto y attosegundos [47], es la luz láser de pulsos ultracortos generada por materiales amplificadores paramétricos basados en materiales amorfos dopados con TR^{3+} [48], ya que las amplias bandas de emisión que despliegan, una vez transformadas al espacio de frecuencias, alcanzan picos de energía muy elevados acompañados de una baja carga térmica del medio.

3.1 Sólidos amorfos y cristalinos

La configuración geométrica de algunas moléculas en materiales sólidos, permite que su configuración espacial sea contenida en una celda así que, un sólido puede estar construido por celdas. Ahora bien, las celdas pueden estar distribuidas en el material de manera continua o de manera azarosa. Una distribución continua de celdas debe ser una disposición contigua que generará un arreglo ordenado. En contraposición, una distribución azarosa de celdas obstaculiza la presencia de celdas adyacentes y generará un arreglo desordenado. Históricamente a los arreglos ordenados de celdas se les ha denominado “arreglos reticulares”, “estructura cristalina”, “red cristalina” o simplemente “cristal”, y a los arreglos desordenados de celdas se les conoce como “materiales amorfos”. En general, el término “red” puede aplicarse a disposiciones espaciales ordenadas o desordenadas de celdas siendo equivalente al de “matriz”. En la Figura 3.1.1 se muestran las principales redes de Bravais.

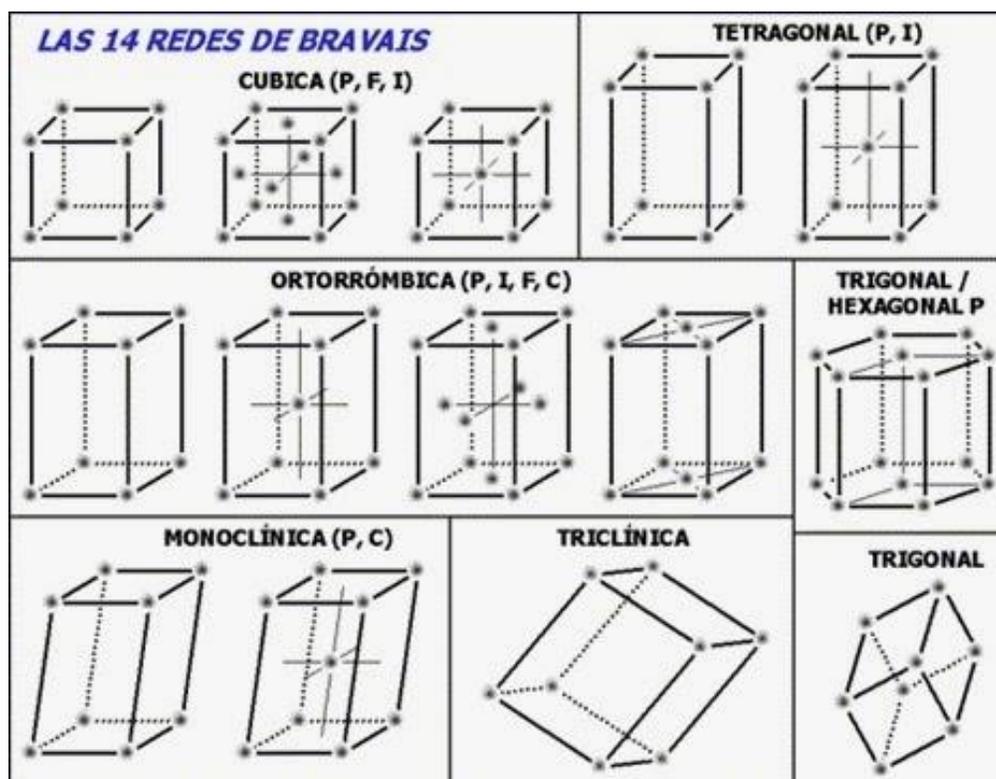


Fig. 3.1.1 Las 14 celdas de Bravais [49] considerando a los iones ligados como cargas puntuales estáticas. Los sitios de iones de TR^{3+} generalmente presentan estructura comúnmente ortorrómbica.

En una red o matriz, las celdas adyacentes pueden compartir aristas, planos y/o vértices, dependiendo del número de enlaces que la molécula presente y también que puedan ser contenidos en la celda. Los iones que presentan un número de coordinación mayor que 4 se encontrarán, por requerimiento natural de distribución espacial, en celdas que comparten vértices, aristas y planos con las celdas vecinas y, por consiguiente, formarán una estructura molecular ordenada. Se puede inferir entonces, que en los sólidos ordenados se logra una mayor compacticidad que incrementa la rigidez del material ya que todos los iones participantes logran enlazarse (iones puenteados). Debido al empaquetamiento de sitios que se logra en los cristales, los efectos de una perturbación en ellos, son de largo alcance. Es necesario observar que en realidad los radios de los iones que forman el sitio, son diferentes y por consiguiente, la estructura de Bravais característica de la red, se deforma. En ese caso, la pérdida del centro de inversión o centro de simetría del sitio, se pierde con la consecuente pérdida de toda la simetría del complejo. No obstante, la similitud entre sitios impide una pérdida centrosimétrica importante ya que la mayoría de los enlaces que los forman, son prácticamente idénticos, ver Fig. 3.1.2 a, b, c. Es decir, el arreglo reticular, induce la presencia de conglomerados de sitios con leves y similares diferencias en el grado de deformación de la estructura de Bravais característica. A los conjuntos de sitios diferentes se les identifica como sitios no-equivalentes, aclarando que siempre hay un tipo de sitio mayoritario en el material cristalino. En el caso de sitios de TR^{3+} en arreglos ordenados, la presencia de estos sitios equivalentes dominantes llega a empobrecer la sección eficaz de absorción de los iones ópticamente activos, pero a cambio se consigue un mejor control en la producción de fonones que disminuye la disipación de energía de radiación por calor en el medio de ganancia, deduciéndose que en los cristales, los anchos de banda deben ser muy estrechos.

Los materiales amorfos, en contraposición a los arreglos ordenados, no exhiben periodicidad molecular, ya que son formados por largas cadenas de átomos o iones sin puentear debido a que los ángulos de los enlaces entre ellos tienen variaciones y éstas se van acumulando a grandes distancias produciendo finalmente, desorden estructural, ver Figura 3.1.2 d, e y f. Sin embargo, el vidrio puede contener algún ión o átomo capaz de

formar complejos o sitios¹³ ubicados aleatoriamente en su volumen, indicando que el material puede presentar ordenamiento de corto alcance. En algunos casos, dependiendo de las condiciones iniciales de procesamiento de estos materiales, los sitios de TR^{3+} , pueden llegar a formar conglomerados de sitios que derivan en una cristalización muy local o microcristalización. La característica estructural relevante de los materiales amorfos es que sus moléculas sólo pueden compartir vértices implicando que algunos iones, que generalmente son los oxígenos cuando el material se basa en formadores de vidrio óxidos¹⁴, se encuentren sin puentear. El escaso número de enlaces induce la formación de moléculas planas con un muy pobre grado de empaquetamiento por lo que los materiales amorfos son menos rígidos en comparación con los cristalinos. Tales características físicas de los materiales desordenados se asocian directamente con un número de coordinación menor que 4. También es importante observar que la composición de los sitios es muy diversa en los materiales amorfos ya que cada uno ellos está formado por enlaces de diferentes elementos con el ión ópticamente activo. Esta última situación eleva la sección eficaz de absorción favorecida por la absorción simultánea de múltiples sitios completamente diferentes.

Dentro de las consecuencias importantes derivadas de la severa disparidad de radios entre los elementos enlazados y que impactan en el comportamiento radiativo de los iones de TR^{3+} están: (1) una gran deformación estructural de los sitios que conlleva una pérdida severa de centrosimetría útil para intensificar su fluorescencia; (2) la activación de un mayor número de modos de vibración de la matriz que extienden los anchos de banda de absorción y de emisión por aumento de la densidad de fonones¹⁵; y (3) un mayor acoplamiento ión-red que incrementa la sección eficaz de emisión estimulada de la línea láser.

Entre los sólidos amorfos más comunes para incorporar a los iones de TR^{3+} , se encuentran principalmente a los vidrios, los polímeros y las cerámicas.

¹³Recordar que la estructura de los sitios de TR^{3+} debe de pertenecer a una estructura cristalina correspondiente a alguna de las 14 redes de Bravais.

¹⁴ También hay cloruros y nitruros.

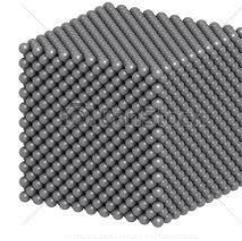
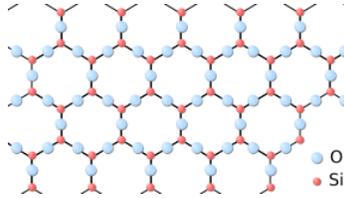
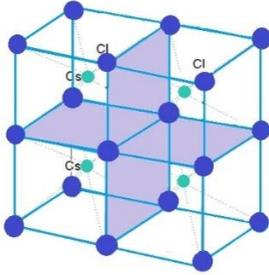
¹⁵ El fonón es el mínimo empaquetamiento o cuanto de energía vibracional en sólidos, $\hbar\omega$.

SÓLIDO CRISTALINO

a

b

c



SÓLIDO AMORFO

d

e

f

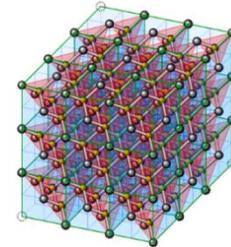
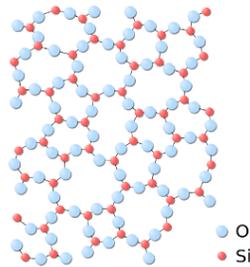
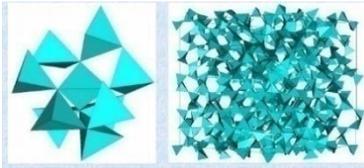


Fig. 3.1.2 Comparación de estructuras ordenadas y desordenadas: (a) vista localizada; (b) vista transversal; (c) vista global. Figuras tomadas de la red.

En especial, los vidrios han desempeñado un importante papel en el diseño y procesamiento de materiales láser de estado sólido basados en TR^{3+} de alto rendimiento, debido a la propiedad que tienen de modular el índice de refracción del medio y como consecuencia, las propiedades radiativas del ión activo [13]. De hecho, la producción de luz coherente de pulsos ultracortos se ha conseguido con el uso de los amplificadores paramétricos basados en vidrios óxidos dopados con iones de TR^{3+} que exhiben un alto índice de refracción que

incrementa la sección eficaz de emisión estimulada favoreciendo, de manera moderada, el acoplamiento ión-red [50].

Generalmente se define al vidrio como un material procesado a partir de reactivos inorgánicos mezclados en fundido sin llegar a la cristalización. El sistema vítreo es semejante al de los líquidos con la peculiaridad de que sus moléculas componentes fluyen muy lentamente (el efecto puede distinguirse hasta después de siglos) por lo que su estado físico puede definirse más apropiadamente, como de líquido sub-enfriado. Químicamente los vidrios se producen a partir de un compuesto primario llamado “formador de vidrio”. Sólo un número limitado de compuestos químicos son capaces de formar vidrios, ver Tabla 3.1.1. Entre los más recurrentes formadores de vidrio se encuentran algunos compuestos óxidos como el óxido de silicio (SiO_2), el óxido de boro (B_2O_3), el óxido de fósforo (P_2O_5) y el óxido de telurio (Te_2O_3). Los restantes óxidos presentes en el vidrio solamente modifican la red vítrea.

Tabla 3.1.1 Compuestos formadores primarios de vidrio [51]

Grupos	Formadores
Óxidos	B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , In_2O_3 , Te_2O_3 , SnO_2 , PbO_2 , SeO_2
Sulfuros	As_2S_3 , Sb_2S_3 Diversos sulfuros de B, Ga, In, Te, Ge, Sn, N, P, Bi, Cs ₂ , Li_2S - B_2S_3 , P_2S_5 - LiS_2 , etc.
Selénidos	Selénidos de Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Si, P
Teluros	Teluros de Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ge
Haluros	BeF_2 , AlF_3 , ZnCl_2 , $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$, $\text{Pb}(\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2)$ Otras mezclas multicomponentes
Nitratos	KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Otras mezclas binarias que contengan nitratos alcalinos y alcalinotérreos.
Sulfatos	KHSO_4 , K_2SO_4 - ZnSO_4 - Na_2SO_4 Otras mezclas binarias y ternarias.
Carbonatos	K_2CO_3 - MgCO_3
Compuestos orgánicos simples	O-terfenilo, tolueno, 3-Metil hexano, 2,3-Dimetil cetona, éter dietílico, Bromuro de isobutilo, etilenglicol, alcohol metilo, alcohol etílico, glicerol, glucosa Como gotitas solo: M-xileno, ciclopentano, n-heptano, cloruro de metileno
Compuestos orgánicos poliméricos	Polietileno (-CH ₂ -), entre otros
Soluciones Acuosas	Ácidos, bases, cloruros, nitratos Otros
Aleaciones metálicas	Au_4Si , Pd_4Si , $\text{Te}_x\text{Cu}_{25}\text{Au}_5$, con variación telurio en % molar x

Existen varias técnicas para procesar un vidrio óptico, no obstante, todas requieren del fundido del formador de vidrio y los componentes adicionales hasta una temperatura específica que asegure la no cristalización interrumpiendo súbitamente la entrada de calor al sistema. Durante el subsecuente proceso de enfriamiento, la viscosidad del fundente aumenta rápidamente hasta un punto en que el material aparentemente deja de fluir alcanzando la denominada transición vítrea, lograda a una temperatura particular denominada temperatura de transición vítrea, T_g . Por tanto, la velocidad de enfriamiento es un parámetro crítico en la transición líquido-vidrio, estado en el que las moléculas y sitios quedan, evidentemente, distribuidos al azar. Debido a este estado de muy lenta pero continua fluidez que presentan los materiales vítreos, se infiere que no pueden encontrarse en un estado de equilibrio termodinámico y, por tanto, no presentan una configuración de mínima energía. A partir de este argumento asociando con las características estructurales de los materiales sólidos, podemos afirmar que los sólidos con las energías más bajas y configuraciones estables son siempre cristalinos.

Goldschmidt [51] fue uno de los primeros investigadores que relacionó la formación del vidrio con el proceso de enlazamiento entre los óxidos formadores. Goldschmidt observó que el arreglo reticular de los vidrios óxidos hasta ese entonces conocidos, dependía de la razón r_c/r_a , donde r_c y r_a son el radio iónico del catión (por ejemplo el silicio Si^{4+}) y del anión (por ejemplo el oxígeno O^-), respectivamente. Como el valor de la razón r_c/r_a de los átomos circundantes (Si y O) en la etapa de empaquetamiento resultó ser más pequeño que el radio del agujero tetraédrico, Goldschmidt pudo inferir que el catión está coordinado a cuatro oxígenos. El enfoque de Goldschmidt se puede verificar en el procesamiento de vidrios basados en SiO_2 y GeO_2 , moléculas que forman poliedros oxigenados. Las investigaciones realizadas por Goldschmidt [51] estimularon el trabajo de Zachariasen quien formuló las famosas reglas para la formación de vidrio que ahora llevan su nombre [51]. De manera resumida, el muy bajo valor de la razón r_c/r_a , implica un bajo número de coordinación de estos poliedros oxigenados que promueve arreglos desordenados debido a la generación de estructuras abiertas, ya que la disposición reticular natural de estos poliedros oxigenados, los imposibilita para compartir aristas y caras, contrariamente a lo que se observa en los arreglos cristalinos.

Es importante mencionar que un formador de vidrio también puede concretar materiales cristalinos cuando se le permite llegar a la temperatura de mayor estabilidad implicando que un cambio en su energía interna. Al respecto, Zachariasen argumentó que la energía interna de los óxidos formadores de vidrio no variaba si éstos formaban vidrios o cristales ya que los enlaces en ambos materiales, son similares. Sin embargo, el incremento en la energía interna que muestran los materiales vítreos respecto de los cristales, está asociado con un más alto grado de inestabilidad.

3.1.1 Reglas de Zachariasen [51]

En un óxido formador de vidrio del tipo molecular A_mO_n donde “m” es el número de átomos participantes del elemento “a” en el enlace con el oxígeno, y “n” es el número de átomos de oxígeno puenteados, se verifica que:

- 1- El átomo de oxígeno puede estar unido a no más de dos átomos de A.
- 2- El número de átomos de oxígeno que rodean a los átomos A debe ser pequeño.
- 3- Los poliedros de oxígeno comparten solamente esquinas (vértices) unos con otros, sin compartir aristas y caras.
- 4- Al menos tres esquinas en cada poliedro deben ser compartidas.

Por tanto, el modelo de Zachariasen define un vidrio óxido como una red extendida de poliedros de oxígeno compartiendo vértices que induce la ausencia de periodicidad, ver Figura 3.1.2 d, e y f.

Como se puede deducir, las propiedades estructurales de los sólidos definen las propiedades mecánicas y ópticas de los materiales ópticamente activos. Podríamos resumir la cadena de efectos que un menor número de coordinación promueve en los materiales amorfos: formación de moléculas planas que propician un menor empaquetamiento debido a la presencia de oxígenos no puenteados, lo que a su vez, conduce a una menor rigidez del material. Por otro lado, la disparidad de radios de los elementos que se enlazan provoca un

incremento en el acoplamiento ión-red activando un mayor número de modos de vibración permitidos y con ello, una mayor dispersión de energía por calor (generación de fonones) que se asocia con las múltiples posibilidades de enlaces moleculares y tiene como consecuencia el ensanchamiento de las bandas de emisión y absorción favoreciendo un incremento en la mezcla de estados de paridad opuesta útiles para intensificar las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ de los iones de TR^{3+} . Sin embargo, la probabilidad de transiciones $4f - 4f$ no radiativas¹⁶ se incrementa en matrices de elevada producción fonónica.

3.2 Transiciones radiativas y no radiativas de los TR^{3+}

La dinámica de las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ considerando fonones ópticos¹⁷, es delicada porque la interacción radiación-materia con matrices que contienen iones de TR^{3+} , produce un alto número de niveles fonónicos que pueden conducir a la extinción de su fluorescencia. Recordar que cada nivel fonónico pone en evidencia la activación de un modo de vibración permitido de una unidad molecular específica del vidrio. En el recuadro de la Figura 3.2.1 se pueden observar los anchos de niveles electrónicos construidos a partir de los baricentros de las bandas de absorción y emisión de los iones de Er^{3+} en un vidrio borotelurita. Como es de notarse, los intervalos de energía prohibida entre los niveles consecutivos superiores en orden ascendente: $^4S_{3/2}$, $^4I_{13/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2,3/2}$, $^2H_{9/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4G_{11/2}$ y $^4G_{9/2}$, son pequeños y sus anchos, amplios. En especial, los niveles $^2H_{11/2}$, $^4F_{5/2,3/2}$ y $^4G_{11/2}$ muestran anchos de nivel aún más extendidos.

En realidad, los niveles electrónicos $4f$ deberían esquematizarse con una sola línea porque el nivel presenta una única energía como se muestra en el espectro de absorción de iones de Er^{3+} en la Figura 3.2.2. Al lado derecho de los niveles $4f$ en esta misma figura, se presenta el espectro de absorción mostrado en la Figura 3.2.1, pero posicionado verticalmente. Puede observarse cómo el ancho de las bandas de absorción desde el nivel basal de los iones de Er^{3+} , coincide con el ancho de sus niveles $4f$.

¹⁶ Una transición radiativa se define como aquella transición donde se absorbe o emite fotones, es decir se absorbe o emite radiación electromagnética, mientras que en una transición no radiativa se absorben o emiten fonones, es decir, se absorbe o se genera energía vibracional. En medios de ganancia sólidos, los decaimientos no radiativos transfieren calor al medio que comúnmente llamamos carga térmica.

¹⁷Fonones cuya energía de vibración es cercana a las energías de los niveles electrónicos.

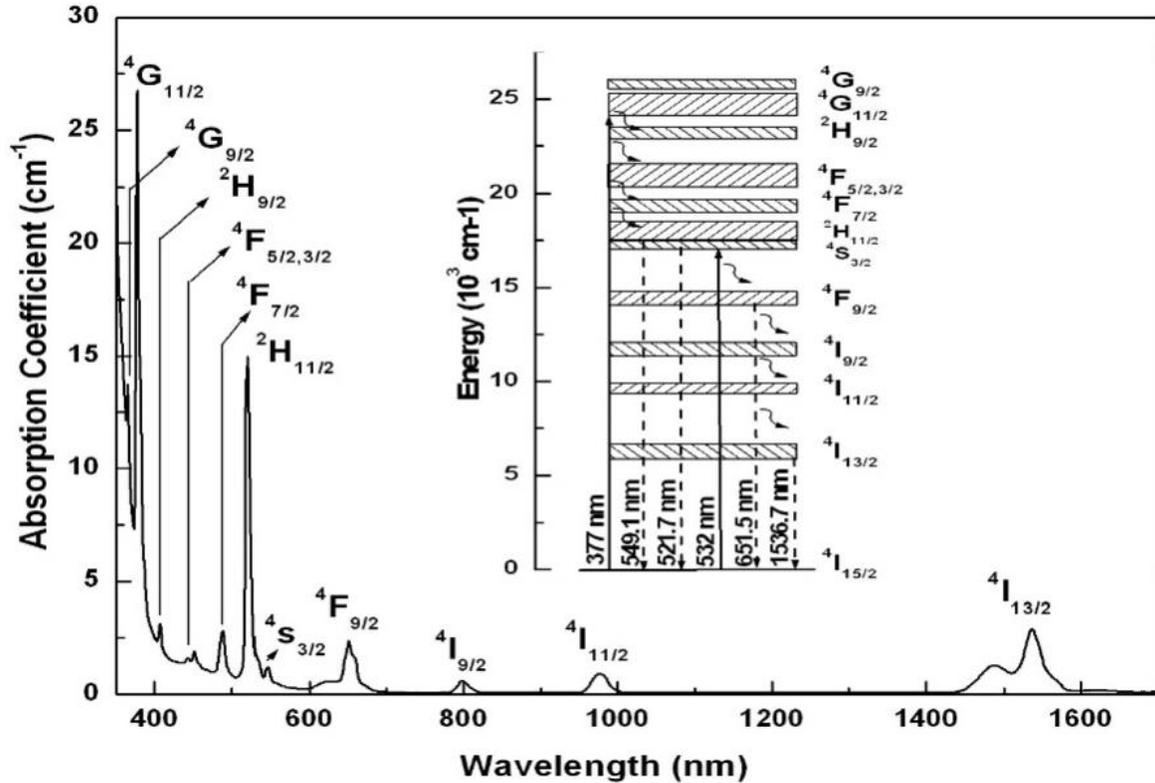


Fig. 3.2.1 Absorción de iones de Er^{3+} en un vidrio borotelurita [42]. El recuadro muestra el esquema de niveles y transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$. La $\lambda_{exc} = 377$ nm para las emisiones desde el nivel $^4S_{3/2}$ y $\lambda_{exc} = 532$ nm para las emisiones desde el nivel $^4F_{9/2}$.

Los vidrios boroteluritas son conocidos por exhibir una alta densidad de niveles fonónicos que si no se considera una concentración adecuada de telurio y iones dopantes de TR^{3+} , pueden aniquilar la fluorescencia de los iones ópticamente activos. Los niveles de fonones ópticos forman un continuo y se encuentran siempre rodeando a los niveles electrónicos $4f$ como indica la Figura 3.2.2, por lo que las transiciones de emisión entre los niveles electrónicos $4f$ superiores al nivel $^4S_{3/2}$, no emiten radiación electromagnética en el visible, sólo generan calor. Se dice que estas transiciones son “no-radiativas” y son mostradas por flechas curvadas en el esquema de niveles y transiciones mostrado en el recuadro de la Figura 3.2.3 para iones de Er^{3+} . En cambio, las transiciones de emisión mostradas con líneas punteadas: $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (549.1 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (521.7 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (651.5 nm), y la transición láser $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1536.7 nm), emiten radiación electromagnética en el visible, por lo que son llamadas transiciones “radiativas”.

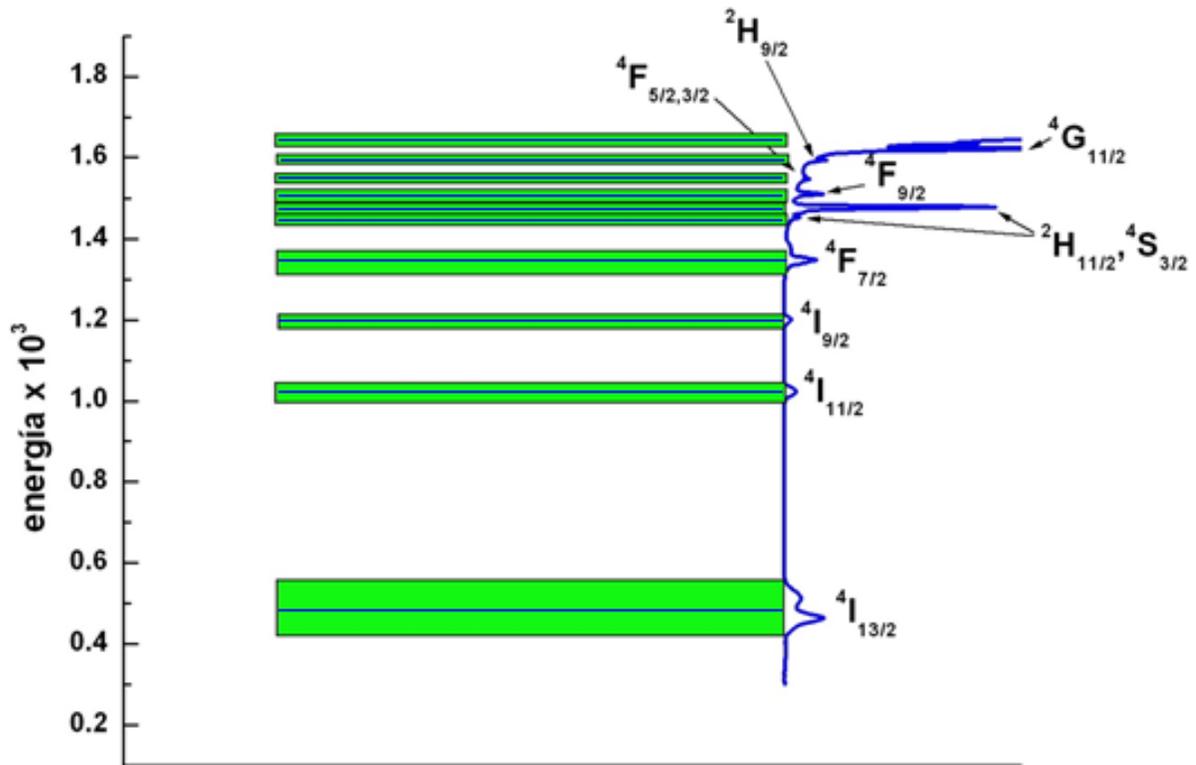


Fig. 3.2.2 Baricentros de los niveles electrónicos $4f$ de iones de Er^{3+} un vidrio borotellurita en líneas azules [42]. Densidad de niveles fonónicos adyacentes a los electrónicos en color verde. El espectro de absorción correspondiente es ensamblado al esquema de niveles en alineación vertical en línea continua azul.

Notar que entre los niveles ${}^4\text{F}_{9/2}$ y ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$ y ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ y ${}^4\text{I}_{13/2}$, no hay posibilidad de transiciones radiativas aún exhibiendo intervalos de energía mucho más grandes que los presentes entre los estados excitados superiores, ${}^4\text{G}_{9/2}$ y ${}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^4\text{G}_{11/2}$ y ${}^2\text{H}_{9/2}$, ${}^2\text{H}_{9/2}$ y ${}^4\text{F}_{5/2,3/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2,3/2}$ y ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}$ y ${}^2\text{H}_{11/2}$, y entre ${}^2\text{H}_{11/2}$ y ${}^4\text{S}_{3/2}$. Este último par de niveles, ${}^2\text{H}_{11/2}$ y ${}^4\text{S}_{3/2}$, se encuentran prácticamente sin intervalo prohibido de energía, por lo que se clasifican como niveles en equilibrio térmico.



Fig. 3.2.3 Un acercamiento al nivel ${}^4\text{I}_{15/2}$ (línea azul) de los iones de Er^{3+} rodeado por un continuo de niveles fonónicos (líneas rosas) que definen su ancho de banda (banda de absorción ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ en posición vertical).

3.3 Vidrio $Bi_4Si_3O_{12}$

El sistema BSO comprende tres estequiometrias derivadas de la relación molar $Bi_2O_3+SiO_2$ derivadas de las relaciones molares 6:1 ($Bi_{12}SiO_{20}$), 2:3 ($Bi_4Si_3O_{12}$) y 1:1 (Bi_2SiO_5) [52]. Para el presente trabajo se seleccionó como matriz de iones de Er^{3+} a un vidrio perteneciente al sistema BSO de estequiometria $Bi_4Si_3O_{12}$. Los materiales de silicato de bismuto (BSO) presentan una actividad óptica isotrópica elevada y una respuesta fotorrefractiva¹⁸ mucho más rápida que cualquier otro material óptico conocido. Adicionalmente, estos materiales poseen excelentes propiedades electro-ópticas y fotoconductoras asociadas a una buena estabilidad térmica y excelente homogeneidad.

En particular, los vidrios BSO exhiben alto índice de refracción cercano a 2.0, baja energía fonónica y amplia ventana de transmisión espectral [53]. Se ha verificado que los espectros de emisión de los iones de TR^{3+} inmersos en matrices BSO vítreas, presentan anchos de banda inhomogéneos resultado de las diversas contribuciones de muchos sitios diferentes, y por consiguiente, los anchos efectivos son extensos y conjuntamente con los altos valores de anchos de ganancia y coeficiente de ganancia óptica pronostican un excelente desempeño láser de los iones de Er^{3+} dentro de la región espectral del IR ($1.532\mu m$), razón por la cual han dominado las telecomunicaciones dentro de la región que define a la ventana C (1.53 a $1.56 \mu m$), propiciando una alta producción de amplificadores de fibra óptica dopada con Erbium conocidos como EDFA's (EDFA: Erbium-Doped Fiber Amplifier) por sus siglas en inglés. Por ejemplo, una fibra EDFA posiciona 6 relevadores fotónicos en un espaciamiento de ~ 80 a 100 km, en tanto que para esa misma distancia se requerirían de 12 amplificadores Raman.

En el diagrama de fases del sistema BSO presentado en la Figura 3.3.1, se observa que el cristal $Bi_4Si_3O_{12}$ es obtenido a una temperatura de fundido de $1013^\circ C$ con una concentración inicial de SiO_2 de 60% molar y adquiere estabilidad a $\sim 885^\circ C$. Cuando se requiere obtener propiedad vítrea, el material debe de ser enfriado bruscamente. En el caso del vidrio $Bi_4Si_3O_{12}$, éste fue obtenido enfriando súbitamente el fundente hasta $880^\circ C$.

¹⁸Efecto fotorrefractivo: cambio reversible de índice de refracción en campo local.

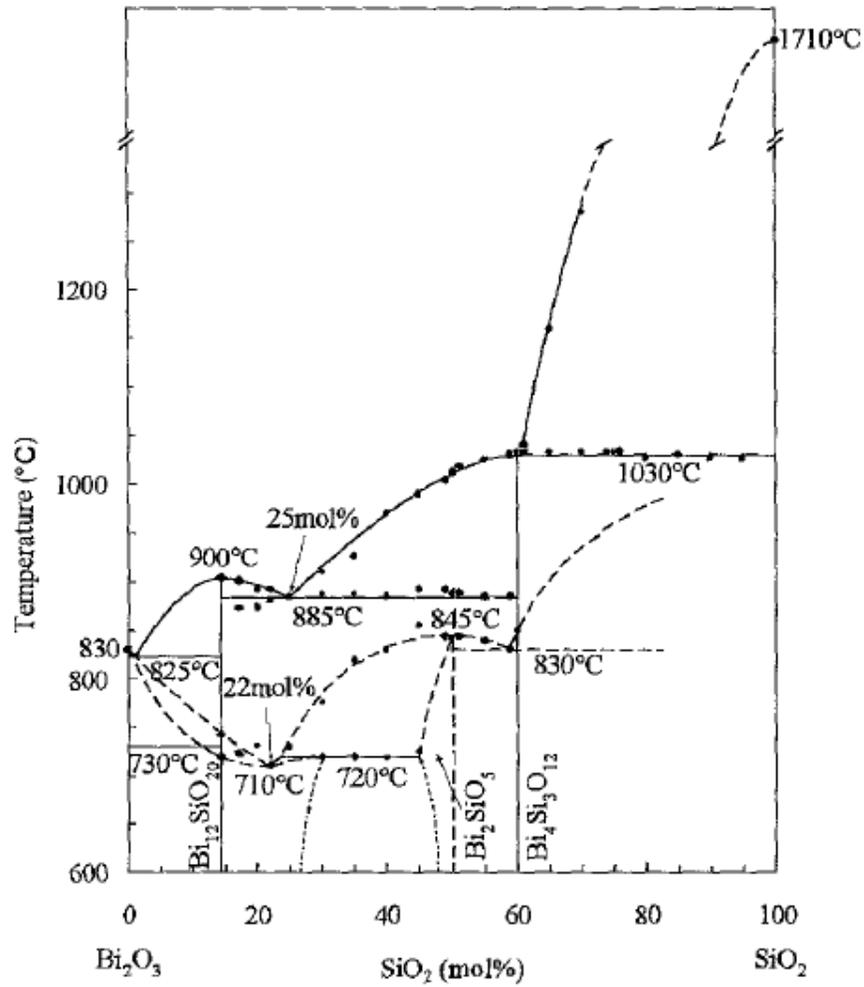


Fig. 3.3.1 Diagrama de fases del sistema Bi_2O_3 - SiO_2 en forma cristalina [52].

ESPECTROSCOPIA LUMINISCENTE

La palabra espectroscopía etimológicamente está compuesto del sustantivo “espectro” (spectrum) que significa imagen, y del sufijo “scopia” (skopia) que indica la acción de ver o examinar. Por consiguiente, la espectroscopía es la rama de la física que se encarga de observar y estudiar la respuesta de la materia ante una perturbación con radiación electromagnética la cual genera procesos en los que se absorben o se emiten fotones, evidenciando así, la naturaleza cuántica de la materia. Se sabe que la radiación electromagnética está compuesta de cuantos de energía electromagnética llamados fotones, partículas bosónicas que tienen asociada una energía dada por $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de oscilación de la onda transversal en el plano formado por los campos eléctrico y magnético (plano que define el frente de onda) perpendicular al vector de propagación, k (vector que define la dirección de propagación de la onda). Originalmente, la palabra fotón se asoció sólo a procesos donde la interacción radiación-materia produce luz, también llamada energía radiativa. Inclusive, fotón significa “luz”. Sin embargo, toda radiación electromagnética visible o no, está compuesta de fotones de ν específica. Por tanto, los átomos y moléculas que forman a la materia, sólo absorben y emiten radiación electromagnética de determinadas frecuencias indicando que sus niveles de energía están cuantizados, es decir, sólo los fotones resonantes con las energías accesibles al sistema podrán interactuar. Para poder determinar si un átomo o molécula absorbe y emite radiación es imprescindible utilizar diversas técnicas espectroscópicas algunas de las cuales se abordan en el presente capítulo. De manera coloquial podríamos decir que la espectroscopía proporciona las técnicas y métodos para “espíar el interior de la materia”.

4.1 Técnicas espectroscópicas

Los parámetros radiativos que determinan si un ión de TR^{3+} evalúan la calidad de la emisión láser son la ganancia óptica y la eficiencia cuántica. Para obtener estos parámetros radiativos se utilizan diversas técnicas espectroscópicas para conocer ciertas características de su estructura. Luego entonces, los materiales de diferente composición molecular

responderán ante la perturbación radiativa de acuerdo a sus muy específicas propiedades estructurales. La intensidad, forma y ancho de las bandas de absorción y emisión del ión de TR^{3+} así como el rango espectral en el que se despliegan, determinan el tipo de fuente de bombeo requerida. Particularmente, la espectroscopía láser es necesaria en el estudio y caracterización óptica de sistemas que exhiben estados profundamente ligados¹⁹ como los que exhiben los TR^{3+} , permitiendo una adecuada penetración. Específicamente, el ancho y perfil de banda manifiestan el grado de homogeneidad o inhomogeneidad de la radiación emitida de los TR^{3+} , informando así sobre la naturaleza de la transición radiativa y la identificación de procesos no-radiativos. Un ancho de banda inhomogéneo y perfil sinuoso, revela la presencia de múltiples sitios no equivalentes que se enmascaran en una sola banda. Este tipo de bandas identifican a los materiales amorfos y pueden deconvolucionarse o aislarse como líneas gaussianas. Por el contrario, un ancho de banda angosto y perfil afilado de las bandas, semejante a una curva lorentziana, son indicativos de la presencia dominante de un mismo tipo de sitio por lo que se asocian a materiales cristalinos. Como simple comentario, la espectroscopía de sitios selectos [54] permite separar e identificar la participación de sitios no equivalentes.

4.1.1 Espectroscopía de absorción óptica

La intensidad de absorción de fotones de una muestra está definida por la concentración de iones ópticamente activos, N , la probabilidad de absorción o sección eficaz de absorción, σ_{abs} , y la distancia de penetración o camino óptico, x , de la radiación de bombeo al interior del material. En ausencia de una medición absoluta de la intensidad de absorción de los iones ópticamente activos, $I(\lambda)$, donde λ es la longitud de onda de bombeo, ésta es referida a la intensidad de un haz transmitido que registra la transmitancia de la muestra, $I_0(\lambda)$. La Ley de Beer-Lambert [32] indica que:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{\sigma(N'-N)x} \dots (4.1.1.1),$$

donde N' y N son el número de iones ópticamente activos que interactúan con la radiación de bombeo registrados por el haz de absorción, $I(\lambda)$, y el total de iones disponibles capturados por el haz de referencia, $I_0(\lambda)$, respectivamente. Como lo indica la relación

¹⁹Un estado ligado de una partícula o sistema, es un estado confinado por un potencial que impide alcanzar el continuo de energías.

(4.1.1.1), el haz de bombeo es atenuado de manera exponencial en función de su trayectoria óptica. Si la distancia de penetración x es pequeña, la intensidad de la absorción será menos atenuada.

4.1.2 Espectrofotómetro de absorción

Como ya se ha referido en la sección 1.3, la caracterización de los iones de Er^{3+} en el vidrio $Bi_3Si_4O_{12}$ de acuerdo al formalismo Judd-Ofelt (JO), está basada en el análisis sistemático de las intensidades de absorción de los iones ópticamente activos de TR^{3+} y la espectroscopía de absorción óptica es entonces, indispensable. El equipo de fotoabsorción utilizado es un espectrofotómetro de absorción $UV/visible/IR$ de doble haz con una región espectral disponible de 200 a 4000 nm. El espectrofotómetro de absorción óptica [55] utiliza las propiedades de la luz y su interacción con sólidos o sustancias, para determinar la naturaleza de los mismos. Su interacción radiativa con el medio es de banda amplia, es decir, las lámparas como fuentes de excitación, muestran un amplio rango espectral de interacción. El espectrofotómetro de absorción óptica cuenta con un sistema sincronizador de señal para asegurar uniformidad de fase de los haces entrante y saliente basado en el cortador de haz “chopper” y su fuente de excitación proviene de una lámpara.

En general, la luz de una lámpara de características y potencia específicas, es guiada a través de un dispositivo que selecciona y separa la luz por longitudes de onda y/o rangos espectrales, para posteriormente propagarla a través del espesor de la muestra y registrar así las bandas de absorción de los TR^{3+} . Como sabemos, la intensidad de la luz que sale de la muestra es captada y comparada con la intensidad de la luz de referencia que incidió en la muestra. Con estos datos se puede calcular no sólo la absorbancia de la muestra o DO , sino también su transmitancia la cual depende de la concentración total de centros de absorción en el material.

El espectrofotómetro de absorción mide directamente la llamada densidad óptica (DO) que cuantifica la densidad de fotones resonantes con algún nivel electrónico del medio activo.

La DO es más ampliamente conocida en espectroscopía, como “absorbancia” y está definida para un determinado camino óptico¹ x , como:

$$DO(\lambda) = \log \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] \dots (4.1.2.1)$$

Ahora bien, la posibilidad específica de una muestra para absorber fotones, es cuantificada por el coeficiente de absorción óptica (CAO: $\alpha(\lambda)$) en función de la longitud de onda λ de la región espectral de interés y en unidades de cm^{-1} , y es el parámetro de absorción característico de la muestra. El $\alpha(\lambda)$ correlaciona la DO del medio con la distancia de penetración o camino óptico, x :

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303 * DO(\lambda)}{x} \dots (4.1.2.2)$$

Entonces la intensidad $I(\lambda)$ refractada decae a lo largo de su trayectoria de acuerdo a la relación exponencial que correlaciona los parámetros $\alpha(\lambda)$, la DO y la intensidad de referencia I_0 :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} \dots (4.1.2.3)$$

Para una mejor comprensión del registro de absorción de energía radiativa en materiales sólidos se indican a continuación las características básicas de una fuente de bombeo óptico:

- 1.- Tipo de radiación espacial (isotrópica o anisotrópica).
- 2.- Grado de polarización.

Sin embargo, las desventajas de las fuentes de bombeo de banda amplia de los espectrofotómetros, derivadas de los parámetros mencionados son:

- 1.- Amplio rango de frecuencias ópticas que provoca ruido en la señal de salida.
- 2.- Considerable dispersión del haz de entrada.

¹ La absorción es uniforme cuando el camino óptico es pequeño, $x \rightarrow 0$, minimizándose, de esta manera, la contribución de procesos dispersivos.

3.- No operan como fuentes pulsadas de luz por lo que no son apropiadas para estudios de la dinámica de transiciones de los centros activos con orbitales internos.

4.1.3 Espectroscopía luminiscente

La luminiscencia comprende los procesos de absorción, emisión y excitación. La excitación es la absorción selectiva proporcionada por fuente de luz monocromática. Los espectros de excitación son útiles para monitorear emisiones específicas. Brinda información sobre los niveles electrónicos que pudieron absorber la longitud de onda de bombeo para obtener una emisión determinada. Finalmente, la emisión de luz emanada de un sistema²⁰ ópticamente activo o fluorescencia, es el resultado de una transición electrónica de decaimiento radiativo en la cual un electrón pasa de un nivel de energía mayor a uno de energía menor con la consecuente emisión de fotones. Sin embargo, la mayoría de los decaimientos radiativos en sólidos están acompañados de relajaciones fonónicas por lo que la emisión se registra a una energía menor que la energía de bombeo. Este fenómeno es conocido como “Corrimiento hacia el Rojo” o “Corrimiento Stokes”. La intensidad de la fluorescencia depende de diversos factores como el perfil de la radiación de la fuente de bombeo de radiación isotrópica o coherente, la sección eficaz de absorción del medio, la distribución de iones en la red, la profundidad de penetración y la dependencia con la temperatura generada por procesos no radiativos durante el proceso de excitación.

Específicamente, para el registro de la fluorescencia de un material, se cuenta con diferentes equipos de fotocaptura como el espectrofluorímetro, detectores de estado sólido, detectores de iones metálicos o de TR^{3+} , materiales semiconductores, etc [49]. Los equipos sensores de fluorescencia son acoplados en la parte final del sistema de bombeo. El equipo más utilizado en estudios espectroscópicos de materiales con niveles electrónicos poco profundos, es el espectrofluorímetro. Mientras que la espectroscopía láser (LASER: Light Amplification by Stimulated Emission Radiation) por sus siglas en inglés, es una espectroscopía selectiva idónea para el estudio de la dinámica de las transiciones ópticas de sistemas con estados ligados profundamente.

²⁰El sistema puede exhibir cualquier estado de la materia: líquido, gaseoso o sólido, siempre que contengan elementos que presenten actividad óptica.

4.1.4 Espectroscopía láser

La espectroscopia láser, en general, es el conjunto de equipos y métodos espectroscópicos, en la cual se aplican las propiedades específicas de la emisión del láser como la alta monocromaticidad, coherencia, vasta densidad espectral, alta energía y gran potencia emisora.

De acuerdo a los procesos de interacción radiación-materia definidos por Einstein [Anexo 3], el proceso de decaimiento radiativo puede ser espontáneo o estimulado. Este último proceso define un sistema con actividad láser o emisión inducida por prácticamente fotones de una misma longitud de onda. La relación entre la intensidad de la radiación de bombeo y la correspondiente a la emisión para un sistema que exhibe emisión fotoestimulada es la siguiente:

$$I_{em}(\lambda) = \eta g [I_{bomb}(\lambda) - I_{trans}] \dots (4.1.4.1)$$

donde, I_{em} , I_{bomb} e I_{trans} son las intensidades de la respuesta radiativa, la radiación incidente y la transmitida, η es la eficiencia cuántica del nivel bombeado, y g es un factor geométrico de la cavidad resonante que aloja al medio de ganancia.

Al contrario de las lámparas, los láseres y diodos láser son sistemas de bombeo de línea, es decir, que aproximadamente la totalidad de la radiación de bombeo está contenida en una banda estrecha. Por tal motivo, la espectroscopía láser habilita una operatividad selectiva de radiación. Las lámparas generalmente tienen una eficiencia de conversión pobre de energía de bombeo a luz, en contraparte la eficiencia de excitación de la luz láser es muy alta. El dispositivo interno de un láser consta de tres elementos básicos. Una cavidad óptica resonante (resonador óptico) en la que la luz puede retroalimentarse mediante un par de espejos de los cuales uno es de alta reflectancia (cercana al 100 %) y el otro, conocido como acoplador, presenta una reflectancia menor para permitir la salida de la radiación láser del interior de la cavidad.

El esquema del sistema láser de bombeo para el registro de emisión del material analizado en el presente trabajo, $Bi_4Si_3O_{12}:Er^{3+}$, es mostrado en la Figura 4.1.4.1 constando de la fuente de bombeo láser que emite la longitud de onda de excitación requerida, el cortador

de haz “chopper” colocado a la salida del haz incidente y conectado al sistema Lock-In dispositivo electrónico que sincroniza las fases de las ondas de entrada y salida, el monocromador que selecciona el rango espectral de recepción de las emisiones de interés, el detector de estado sólido de Silicio para el registro de las longitudes de onda de emisión seleccionadas por el monocromador, y el fotomultiplicador que amplifica la señal de salida por efecto fotoeléctrico transformando fotones en electrones cuya asignación en pixeles permite desplegar las bandas de emisión en la pantalla de la computadora vía la aplicación de interfaz Origin 8.0. Las especificaciones técnicas de los equipos usados son mostradas en la sección 5.1.

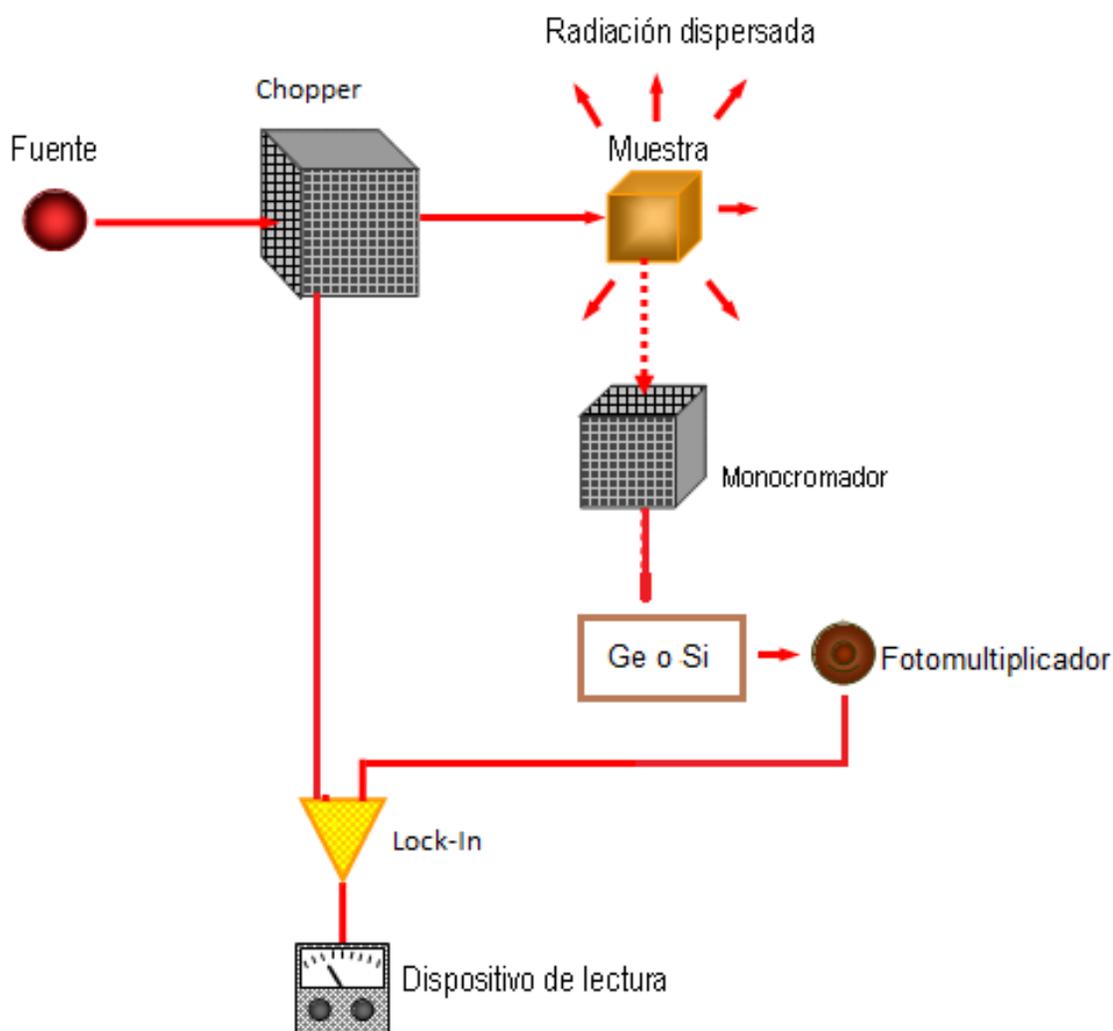


Fig. 4.1.4.1 Dispositivo para espectroscopía láser de emisión del material propuesto $Bi_4Si_3O_{12}:Er^{3+}$. [red]

RESULTADOS

La teoría Judd-Ofelt (*JO*) ha sido utilizada exitosamente para predecir la posibilidad de acción láser así como la amplificación óptica de los iones trivalentes de tierras raras (TR^{3+}) a través de un análisis sistemático de las transiciones forzadas por momento dipolar eléctrico dentro de la configuración $4f^N$.

Basados en la hipótesis:

“La transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de los iones de Er^{3+} en el material $Bi_4Si_3O_{12}$ (BSO), puede exhibir, sus propiedades espectroscópicas, emisión estimulada”,

en el presente capítulo abordará la caracterización espectroscópica que evalúa el comportamiento radiativo de los iones de Er^{3+} en el material $Bi_4Si_3O_{12}$ (BSO) y, en especial, se determinará la posibilidad de acción láser de la línea ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, aplicando la metodología *JO* [22-23], descrita en la sección 1.3, en función de los parámetros de intensidad *JO*, Ω_t (con $t = 2, 4$ y 6).

5.1 Experimental

El vidrio $BSO:Er^{3+}$ se preparó mezclando los reactivos Bi_2O_3 y SiO_2 como materiales de partida, al 99% de pureza en una proporción de 2:3 en un crisol de alúmina sinterizado y fundiendo la composición durante 2 horas a $1000^\circ C$. La masa fundida se enfrió bruscamente sobre una placa de cobre hasta aproximadamente $880^\circ C$. El vidrio fue recocido durante 12 h a $350^\circ C$ para obtener estabilidad térmica y estructural. El dopante se colocó en la masa fundida en forma de Er_2O_3 al 99% de pureza. El vidrio procesado presentó un color amarillento y un alto grado de homogeneidad. La muestra vítrea se cortó para presentar las dimensiones de $4.5 \times 4.4 \times 3.6 \text{ mm}^3$ y fue pulido hasta alcanzar calidad óptica para las mediciones luminiscentes de absorción y emisión. La concentración de iones de Er^{3+} fue estimada a partir de la densidad del material determinado por Principio de Arquímedes usando alcohol como líquido de inmersión. Las mediciones del índice de

refracción del vidrio se realizaron usando un elipsómetro Gaertner LSE Stokes de longitud de onda fija en 630 nm.

Los espectros de absorción se registraron con un espectrofotómetro Varian modelo Cary 5 de doble haz. En tanto que los espectros de fluorescencia en la región visible se obtuvieron con una resolución espectral de 1 Å utilizando un láser sintonizable de onda continua Ti-safiro Spectra Physics 3900 bombeado a su vez por un láser Ar⁺ modelo SP-2020, a $\lambda_{exc} = 800$ nm. La emisión del vidrio se dispersó mediante un monocromador SPEX de longitud focal de 0.5 m con una resolución de 2 Å. La radiación emitida en la región IR (940 – 1800nm) fue detectada por detector de silicio (Si) colocado en la ranura de salida del monocromador y enviada a un tubo fotomultiplicador enfriado Hamamatsu R636.

Las mediciones de tiempo de decaimiento de fluorescencia se realizaron excitando a 800 nm con el láser de onda continua Ti-safiro Spectra Physics 3900 detectada detector de Si. Los datos de decaimiento radiativo fueron procesados por un osciloscopio digitalizando modelo Le Croy Waverunner LT 372 con un ancho de banda de 500 MHz. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Se agradece las mediciones de tiempo de decaimiento al Laboratorio de Luminiscencia del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

5.2 Absorción

El espectro de absorción óptica del vidrio *BSO:Er³⁺* fue registrado en la región espectral de 400 a 1700 nm y es mostrado en la Figura 5.2.1. Se observaron 7 bandas de absorción de los iones de *Er³⁺* ubicadas en alrededor de 1532, 977, 800, 651, 543, 520 y 487 nm, identificadas con las transiciones desde el estado basal ⁴I_{15/2} hacia los estados excitados ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}, ²H_{11/2}, ⁴F_{7/2}, respectivamente. Es importante hacer notar que la transición ⁴I_{15/2} → ²H_{11/2} destaca en el espectro de absorción por ser la más intensa debido a una mayor interacción con el entorno químico como puede inferirse del cuadrado del elemento de matriz doblemente reducido $U^2 = 0.7125$ [39], por tal motivo es la transición hipersensible de los iones de *Er³⁺*. Los niveles ²H_{11/2} y ⁴S_{3/2} se despliegan estrechamente cercanos en el espectro de absorción de la Figura 5.2.1, por lo que se encuentran en equilibrio térmico. Para una mejor visualización consultar la Figura 5.2.2

construida con los baricentros de las bandas de absorción observadas. También puede notarse en la Figura 5.2.1, que el borde de absorción de la matriz vítrea *BSO* comienza a aparecer desde 800 nm extendiéndose hacia el *UV*, logrando enmascarar otras bandas de absorción de estados excitados más superiores de los de Er^{3+} . Es notoria la amplitud del ancho de banda asociado con la transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ en la región espectral del IR (~1532 nm).

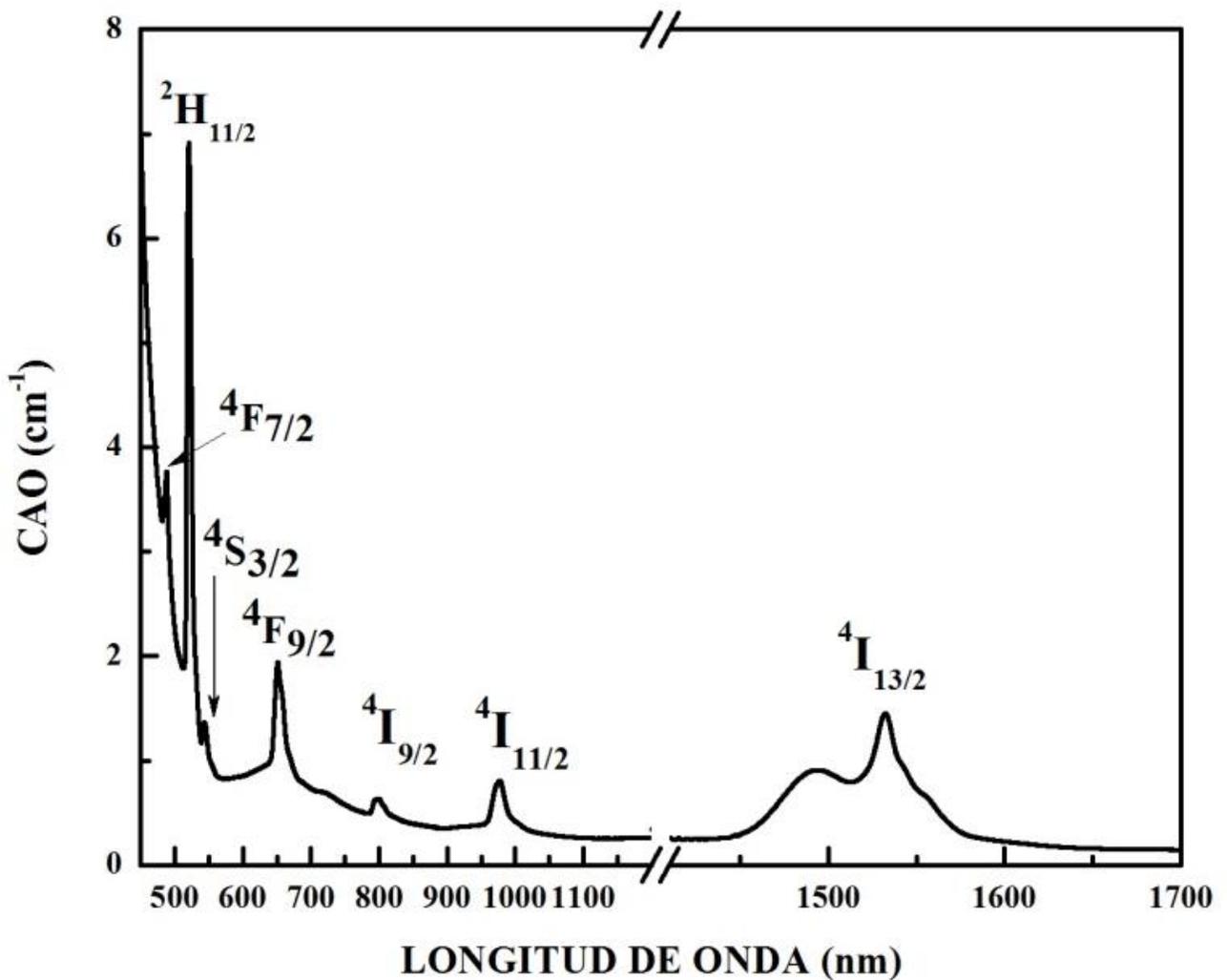


Fig. 5.2.1 Espectro de absorción del vidrio $Bi_4Si_3O_{12}$ dopado con iones Er^{3+} . La intensidad está en unidades de Coeficiente de Absorción Óptica (CAO).

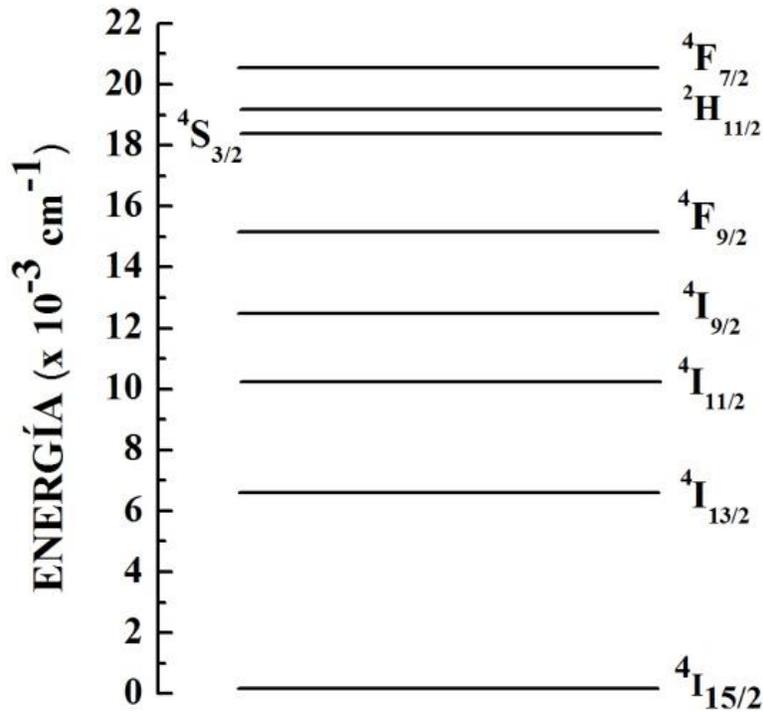


Fig. 5.2.2. Niveles energéticos de los iones de Er^{3+} en el vidrio *BSO* calculadas con los baricentros de las bandas de absorción registradas.

5.3 Emisión

La Figura 5.3.1 despliega el espectro de emisión de los iones de Er^{3+} en el vidrio *BSO* dentro de la región del IR desde 950 hasta 1700 nm después de excitar al material con $\lambda_{exc} = 800$ nm, energía resonante con la transición $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{9/2}$. En esta figura se observan tres emisiones identificadas con las transiciones $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, $2G_{9/2} \rightarrow 4F_{9/2}$ y $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ con longitudes de onda en alrededor de 989, 1081 y 1539 nm, respectivamente. La emisión asociada con la transición $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ es la dominante en el espectro de emisión. En tanto que la inusual emisión en alrededor de 800 nm fue identificada con la transición $2G_{9/2} \rightarrow 4F_{9/2}$, debido a un corrimiento anti-Stokes promovido por la energía resonante entre las transiciones $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ y $4I_{9/2} \rightarrow 2G_{9/2}$, por cualquiera de los mecanismos de reabsorción: Absorción de Estados Excitados (ESA) o de Transferencia de Energía (TE) tipo Förster [56], ver referencia [57]. En ausencia de una espectroscopía de doble haz no es posible definir el mecanismo responsable de esta emisión down-conversion (conversión de energía del *VIS* hacia el *IR* por corrimiento anti-Stokes).

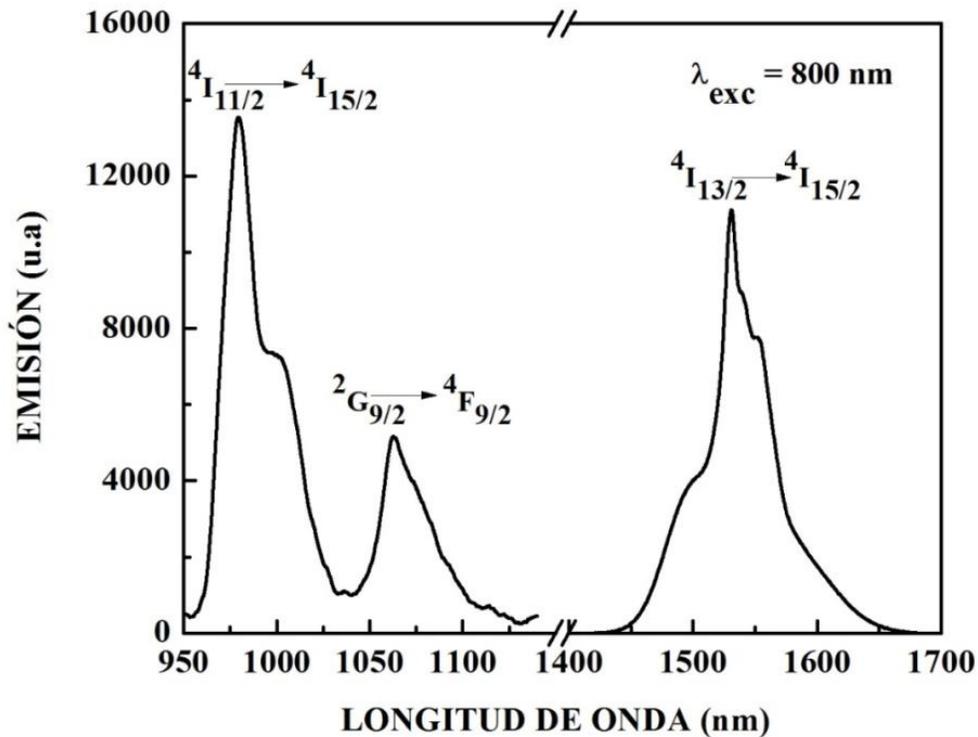


Fig. 5.3.1 Espectro de emisión de los iones de Er^{3+} en el vidrio *BSO*.

Observando la Figura 5.3.2 y en ausencia del registro de la emisión para la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, se infiere que las emisiones asociadas con las transiciones ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (989nm) y ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1539nm) en la región espectral del *IR*, ocurrieron después de un rápido decaimiento no-radiativo desde el nivel de absorción del estado basal (*GSA*: Ground State Absorption) ${}^4I_{9/2}$ hacia el inmediato estado excitado inferior ${}^4I_{11/2}$.

5.4 Ajuste Judd-Ofelt (JO)

Los parámetros de intensidad *JO*, Ω_t (con $t = 2, 4$ y 6), se obtuvieron mediante un análisis sistemático del espectro de absorción mostrado en la Figura 5.2.1 del vidrio *BSO:Er³⁺* siguiendo la metodología *JO* descrita en la sección 1.3, con los cuales es posible obtener los principales parámetros que caracterizan espectroscópicamente las propiedades radiativas del material en estudio.

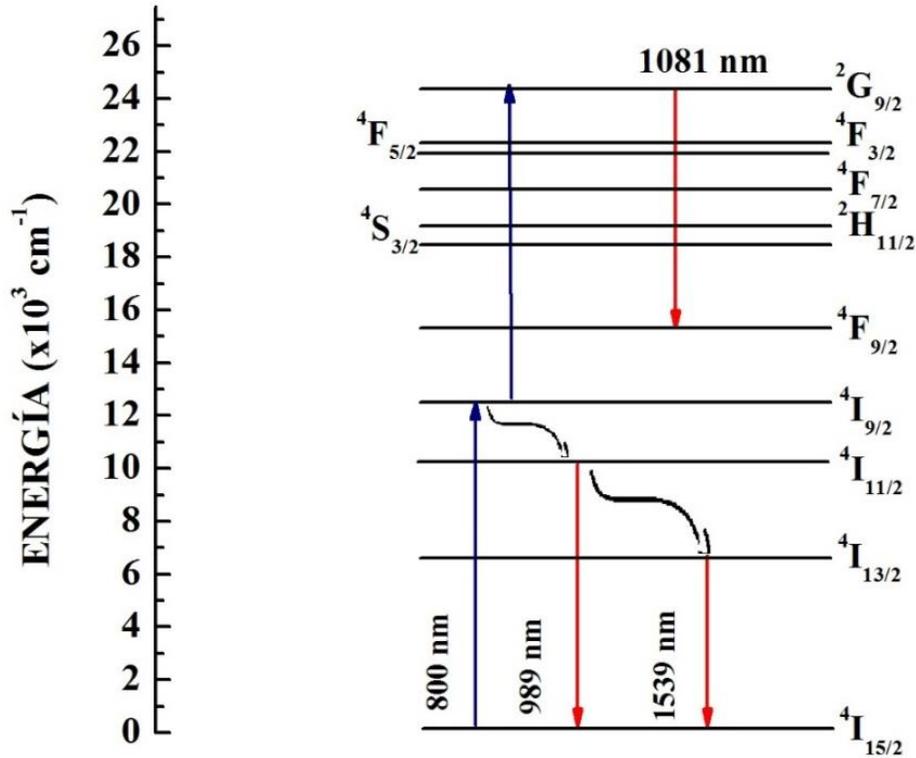


Fig. 5.3.2 Esquema de transiciones para $Bi_4Si_3O_{12}:Er^{3+}$ que muestra los procesos de excitación, re-absorción (líneas azules), y las emisiones observadas (líneas en rojo). Las flechas curvadas muestran las transiciones no radiativas.

Primeramente, para cada una de las transiciones de absorción observadas en la Figura 5.2.1, se determinaron las intensidades experimentales S_{exp} con la expresión (1.3.1.17) expresión que requiere de los siguientes datos experimentales: áreas y longitudes de onda baricentro o pico de las bandas observadas, índice de refracción del medio, n , y concentración de iones dopantes en el vidrio $BSO:Er^{3+}$, N . Mientras que las intensidades calculadas S_{de} se determinaron con la relación (1.3.1.10) usando los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos para los iones Er^{3+} reportados en referencia [39].

El ajuste JO se realizó entre las intensidades S_{exp} y S_{de} de acuerdo a la expresión (A.2.10). Los parámetros JO resultaron ser: $\Omega_2 = 5.24 \pm 1.50$, $\Omega_4 = 1.28 \pm 0.49$ y $\Omega_6 = 1.39 \pm 0.29$. Los errores experimentales asociados, $\delta_2, \delta_4, \delta_6$, se calcularon con la relación (A.2.11). Debido a que la transición ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ presenta contribución dipolar magnética por reglas de selección (1.3.1.11), la intensidad por dipolo magnético, S_{dm} (1.3.1.15) fue sustraída de las S_{exp} (1.3.1.17). Las longitudes de onda baricentro (λ_b), energías (E), áreas de las bandas de

absorción (Γ), índice de refracción (n), concentración de iones (N), y corrección al campo eléctrico del sitio por momento dipolar eléctrico (χ_{de}) para cada una de las transiciones de absorción observadas de los iones de Er^{3+} en el vidrio BSO son listadas en la Tabla 5.4.1.

Tabla 5.4.1 Transiciones de absorción, longitudes de onda baricentro (λ_b), energías (E), áreas de las líneas de absorción observadas ($\Gamma(\lambda)$), índice de refracción (n), concentración de iones (N), y corrección de campo local por dipolo eléctrico (χ_{de}) de los iones de Er^{3+} en el vidrio BSO .

Transiciones de absorción	λ_b (nm)	E (cm^{-1})	$\Gamma(\lambda)$ ($\times 10^{-6}$ u.a.)	S_{exp} ($\times 10^{-20} cm^2$)	S_{de} ($\times 10^{-20} cm^2$)	Residuales ($\times 10^{-20} cm^2$)
${}^4I_{15/2} \rightarrow$	${}^4I_{13/2}$	1532.3	6587	5.69	2.56	0.31
	${}^4I_{11/2}$	977.1	10247	0.71	0.64	0.06
	${}^4I_{9/2}$	800.1	12470	0.31	0.34	0.09
	${}^4F_{9/2}$	651.4	15291	1.53	2.05	0.72
	${}^4S_{3/2}$	543.5	18383	0.13	0.20	0.11
	${}^2H_{11/2}$	520.5	19179	3.71	6.23	1.84
	${}^4F_{7/2}$	487.9	20532	0.25	0.44	0.62
n		2.00			$\Omega_2 = 5.24 \pm 1.50$	
N ($\times 10^{20}$ iones/ cm^3)		1.32	$\Omega_t \pm \delta_t (\times 10^{-20} cm^2)$		$\Omega_4 = 1.28 \pm 0.49$	
χ_{de}		0.50			$\Omega_6 = 1.39 \pm 0.29$	

Una vez que fueron obtenidos los parámetros de intensidad JO , Ω_t con $t = 2, 4$ y 6 , las fuerzas de oscilador dipolar eléctrico calculadas, f_{de} (1.3.1.9), y medidas, f_{exp} (1.3.1.12), de las bandas observadas en el espectro de absorción, ver Figura 5.2.1, pueden ser calculadas. Considerando que la transición ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ verifica contribución dipolar magnética por reglas de selección (1.3.1.13), se sustrajo la fuerza del oscilador dipolar magnético f_{dm} (1.3.1.14) de la f_{exp} . Las f_{exp} y f_{dm} para las siete transiciones de absorción observadas en el vidrio $BSO:Er^{3+}$, las cantidades residuales, y la desviación cuadrática media (rms) que da cuenta de la calidad del ajuste JO , son mostradas en la Tabla 5.4.2. El rms resultó comparable con las fuerzas del oscilador calculadas y medidas, indicando un pobre control sobre algunos de los parámetros experimentales requeridos para el ajuste JO que, como se sabe, las mediciones de naturaleza mecánica conllevan errores experimentales grandes.

Tabla 5.4.2 Fuerzas del oscilador dipolar eléctrico calculadas (f_{de}) y medidas (f_{exp}) para las transiciones de absorción observadas de los iones de Er^{3+} en *BSO* vítreo, y rms del ajuste.

Transiciones de absorción	f_{exp} ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2$)	f_{de} ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2$)	Residuales ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2$)
${}^4I_{15/2} \rightarrow$			
${}^4I_{13/2}$	2.11	0.54	0.94
	$f_{dm}=0.64$		
${}^4I_{11/2}$	0.64	0.26	0.38
${}^4I_{9/2}$	0.41	0.11	0.30
${}^4F_{9/2}$	3.07	0.74	2.34
${}^4S_{3/2}$	0.37	0.21	0.16
${}^2H_{11/2}$	11.7	3.04	8.65
${}^4F_{7/2}$	0.89	0.79	0.10
$rms(\times 10^{-6})$	4.51		

De los valores de los parámetros JO mostrados en la Tabla 5.4.2, se observa que su tendencia en el vidrio $BSO:Er^{3+}$ resultó ser: $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$. Como se menciona en la sección 1.2.2.2, estos parámetros proporcionan información sobre la estructura local, la intensidad de interacción con la red, y rigidez del material. Específicamente, el parámetro Ω_2 se asocia con el grado de asimetría del sitio y la covalencia efectiva de los enlaces, por lo que se espera que su valor sea mayor si la simetría del sitio se minimiza. Podemos notar que en el vidrio propuesto, $BSO:Er^{3+}$, el parámetro Ω_2 presentó el valor más alto indicando una gran pérdida de centrosimetría que intensificó la fluorescencia del ión activador denotando una mayor sensibilidad del ión de Er^{3+} con el entorno químico BSO , y enlaces con los ligandos preferentemente covalentes.

Ahora bien, el parámetro Ω_6 , que como es bien sabido está relacionado con el grado de acoplamiento vibracional ión-red, ver secciones 1.2.2.2 y 1.3.2, indica qué tan fonónica es la matriz. Su valor intermedio en la tendencia de parámetros JO , indica que la producción de fonones resultó ser moderada.

El parámetro Ω_4 presentó el valor más pequeño de los tres parámetros JO obtenidos para el vidrio $BSO:Er^{3+}$ indicando, posiblemente, que el material en estudio presenta menos rigidez, resultado consistente con la naturaleza amorfa del material.

5.5 Parámetros espectroscópicos

Conociendo los parámetros de intensidad Ω_t (con $t = 2, 4$ y 6) se pueden calcular los principales parámetros radiativos de las emisiones de todos los niveles observados en el espectro de absorción, ver Figura 5.2.1, los cuales aparecen listados en la Tabla 5.5.1: probabilidades de transición radiativa por contribución dipolar eléctrica, A_{de} (1.3.2.1), y magnética, A_{dm} (1.3.2.2), probabilidades de transición radiativa total, A ($J \rightarrow J'$) (1.3.2.3), distribución de fluorescencia, β ($J \rightarrow J'$) (1.3.2.4), y la vida media radiativa, τ_{rad} (1.3.2.5). El rendimiento cuántico η (1.3.2.6) resultó ser de $\sim 62.4\%$.

Tabla 5.5.1 Parámetros radiativos del vidrio $BSO:Er^{3+}$ de los niveles observados en absorción y fluorescencia: longitud de onda (λ_{em}) energía de emisión (E_{em}), probabilidad de emisión espontánea por radiación dipolar eléctrica (A_{de}), probabilidad de transición radiativa por radiación dipolar magnética (A_{dm}), probabilidad radiativa total (A), distribución de fluorescencia (β), vida media radiativa (τ_{rad}), vida media experimental (τ_{exp}), y eficiencia cuántica (η) del nivel $^4I_{13/2}$.

Transiciones de emisión	λ_{em} (nm)	E_{em} ($\times 10^3 \text{cm}^{-1}$)	A_{de} (s^{-1})	A_{dm} (s^{-1})	A (s^{-1})	β	τ_{rad} ($\times 10^{-3}\text{s}$)	τ_{exp} ($\times 10^{-3}\text{s}$)	η (%)	
$^4I_{13/2} \rightarrow$	$^4I_{15/2}$	1540*	6.50	92.26	81.00	173.26	1.00	5.77	3.60	62.4
$^4I_{11/2} \rightarrow$	$^4I_{13/2}$	989	10.10	294.41	470.13	769.67	0.99	1.29		
	$^4I_{15/2}$	2730*	3.66	5.12			0.01			
							1			
$^4I_{9/2} \rightarrow$	$^4I_{11/2}$	1980	5.04	5.36	52.69	157.29	0.37	6.36		
	$^4I_{13/2}$	1700	5.88	30.86			0.20			
	$^4I_{15/2}$	800	12.5	68.39			0.43			
							1			
$^4F_{9/2} \rightarrow$	$^4I_{9/2}$	3550	2.82	2.40		789.48	0.00	1.27		
	$^4I_{11/2}$	1980	5.04	41.66			0.06			
	$^4I_{13/2}$	1150	8.70	34.40			0.04			
	$^4I_{15/2}$	650	15.3	711.03			0.90			
							1			

Transiciones de emisión	λ_{em} (nm)	E_{em} ($\times 10^3 \text{cm}^{-1}$)	A_{de} (s^{-1})	A_{dm} (s^{-1})	A (s^{-1})	β	τ_{rad} ($\times 10^{-3}\text{s}$)	τ_{exp} ($\times 10^{-3}\text{s}$)	η (%)
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow$	$^4\text{F}_{9/2}$	3230	3.09	0.16	427.53	0.00	2.34		
	$^4\text{I}_{9/2}$	1690	5.91	14.08		0.03			
	$^4\text{I}_{11/2}$	1230	8.14	8.73		0.02			
	$^4\text{I}_{13/2}$	850	11.8	118.39		0.28			
	$^4\text{I}_{15/2}$	540	18.4	286.17		0.67			
						1			
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow$	$^4\text{S}_{3/2}$	1260	0.80	0.02	4838.60	0.00	0.20		
	$^4\text{F}_{9/2}$	2570	3.89	16.97		0.00			
	$^4\text{I}_{9/2}$	1490	6.71	70.89		0.01			
	$^4\text{I}_{11/2}$	1120	8.93	44.29		0.01			
	$^4\text{I}_{13/2}$	790	12.6	81.24		0.02			
	$^4\text{I}_{15/2}$	520	19.2	4625.1		0.96			
			9		1				
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow$	$^2\text{H}_{11/2}$	7400	1.35	0.45	1746.24	0.00	0.57		
	$^4\text{S}_{3/2}$	4650	2.15	0.012		0.00			
	$^4\text{F}_{9/2}$	1910	5.24	2.76		38.71		0.02	
	$^4\text{I}_{9/2}$	1240	8.06	62.95				0.04	
	$^4\text{I}_{11/2}$	970	10.3	92.55				0.05	
	$^4\text{I}_{13/2}$	720	13.9	175.33				0.10	
	$^4\text{I}_{15/2}$	490	20.5	1373.4				0.79	
				8					1
							1		

*Valores experimentales

De acuerdo a las reglas de selección (1.3.1.11), las transiciones $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ y $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ de los iones de Er^{3+} en *BSO* vítreo, presentaron probabilidad de transición radiativa por contribución dipolar magnética, A_{dm} (1.3.2.2) como puede consultarse en la Tabla 5.5.1. En especial, la transición con posibilidad de acción láser

${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, exhibió una $A_{dm} = 81 \text{ s}^{-1}$ de contribución dipolar magnética, valor ligeramente menor que su contribución dipolar eléctrica $A_{de} = 92.26 \text{ s}^{-1}$.

5.5.1 Caracterización radiativa de la transición láser ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

La transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de los iones de Er^{3+} es de especial interés por la posibilidad de presentar actividad láser. De acuerdo a la expresión (1.3.3.3), el ancho efectivo $\Delta\lambda_{ef}$ (FWHM) de la banda centrada en $\sim 1539 \text{ nm}$ asociada con la transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de los iones de Er^{3+} en *BSO* vítreo después de bombear al material con $\lambda_{exc} = 800 \text{ nm}$ hacia el nivel ${}^4I_{9/2}$, fue de 62.3 nm , como se indica en la Figura 5.5.1.1. También es preciso observar en esta misma figura, la aparición de tres “hombros” o regiones espectrales planas en los rangos de $1549 - 1554 \text{ nm}$, $1537 - 1540 \text{ nm}$ y $1497 - 1508 \text{ nm}$. Estas zonas planas indican que la fluorescencia láser en esas regiones se verificará con la misma potencia de salida, independientemente de la longitud de onda de excitación, situación que impacta favorablemente en la minimización de la atenuación de las señales transmitidas simultáneamente provenientes de esas regiones espectrales, permitiendo un recorrido uniforme a grandes distancias.

En la Tabla 5.5.1.1 se enlistan los principales parámetros radiativos de la línea láser para diferentes vidrios óxidos dopados con iones de Er^{3+} para su comparación. Los materiales láser fueron seleccionados por ser excelentes amplificadores paramétricos basados en Er^{3+} , propiedad asociada con un índice de refracción n , superior a 1.5. Como puede observarse el ancho de banda efectivo *FWHM* (1.3.3.3) para la transición láser del vidrio bajo estudio *BSO:Er³⁺* (62.3 nm), es más extenso que la mayoría de los anchos *FWHM*'s mostrados en la Tabla 5.5.1.1: T1 y H5 [58], Te-P-Al-La [59], AL20 [60], W-Te [61], y se acerca al reportado para el vidrio TNPZ#7 [62]. Sin embargo, el ancho efectivo *FWHM* es menor que el del vidrio Te-Zn [63]. El ancho de banda de ganancia, $\sigma_{em}^{pico} \times \Delta\lambda_{ef}$ (1.3.3.4), del vidrio *BSO:Er³⁺* ($3.24 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$), es similar a la de la mayoría de los vidrios [58-61,63] con excepción del valor de este parámetro reportados para el vidrio [62]. Mientras que el coeficiente de ganancia óptica, $\tau_r \times \sigma_{em}^{pico}$ (1.3.3.5), del vidrio *BSO:Er³⁺* ($30.00 \times 10^{-24} \text{ cm}^2\text{s}$) se aproximó al valor obtenido para los vidrios teluritas [61,63] pero fue más bajo que el reportada para los vidrios [59-60,62]. En contraparte, el vidrio *BSO:Er³⁺* mostró un valor

más grande del coeficiente de ganancia óptica que el obtenido en dos vidrios bismutos [58]. Estos efectos pueden estar asociados a la presencia de telurio, a la concentración de los iones dopantes y a las trazas de iones modificadores como el aluminio [60]. El valor máximo de la sección eficaz de emisión estimulada, σ_{em}^{pico} , es comparable con la de los vidrios mostrados en la Tabla 5.5.1.1 con excepción de un vidrio telurita [62]. La eficiencia cuántica de la transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de los vidrios $BSO:Er^{3+}$, ($\eta = 62\%$) resultó ser más alta respecto a la de los vidrios [58-59], pero baja respecto a la estimada para los vidrios [60-61,63].

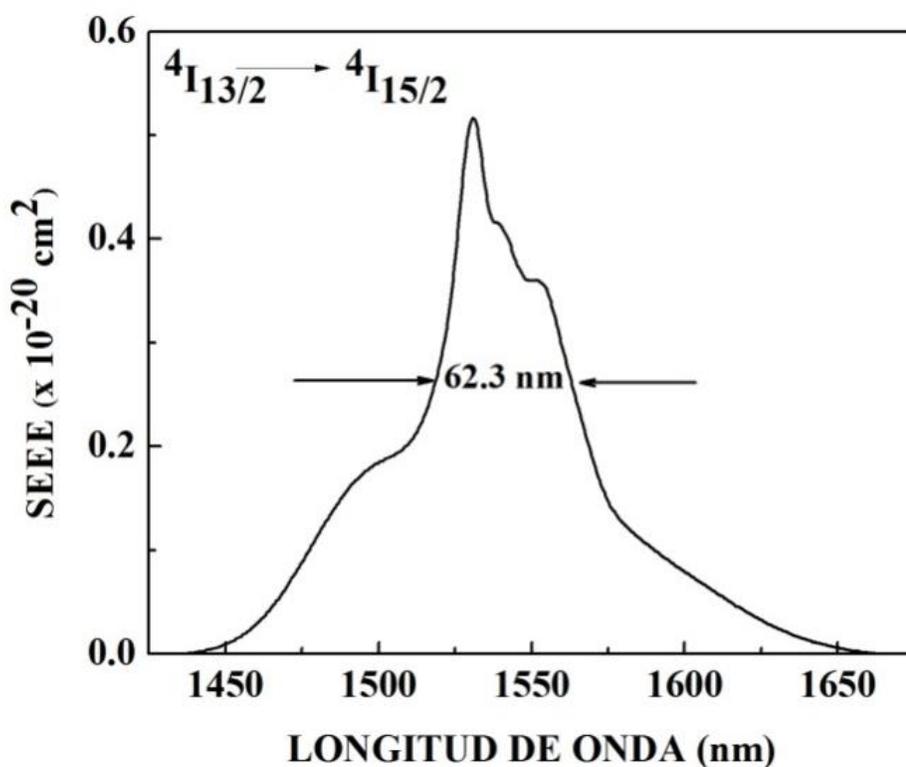


Fig. 5.5.1.1 Transición laser para los iones de Er^{3+} en BSO , muestra el ancho de banda efectivo $\Delta\lambda_{ef}=62.3\text{nm}$.

La razón de procesos no radiativos, W_{NR} (1.3.3.6), en el vidrio $BSO:Er^{3+}$, se calculó en 105 s^{-1} , valor que, comparando con la W_{NR} reportada para el amplificador paramétrico $BBO:Nd^{3+}$ [64], 885 s^{-1} , manifiesta una muy baja de carga térmica del material propuesto.

Finalmente, también de la Tabla 5.5.1.1 puede apreciarse que la mayoría de los vidrios comparados presentó la tendencia $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$. Solamente el vidrio [62] exhibió la tendencia $\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$ mostrando un más alto acoplamiento ión-red. Mientras que el material propuesto en el presente trabajo, $BSO:Er^{3+}$, mostró la tendencia $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ destacando la pérdida centrosimétrica de los sitios del ión de Er^{3+} en la matriz BSO con un moderado acoplamiento ión-red.

Tabla 5.5.1.1 Concentración de iones (N), índices de refracción (n) y los principales parámetros radiativos de la emisión láser de los iones de Er^{3+} (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) en diferentes matrices vítreas: ancho de banda efectivo ($\Delta\lambda_{ef} = FWHM$), sección eficaz de emisión estimulada pico (σ_{em}^{pico}), ancho de banda de ganancia ($\sigma_{em}^{pico} \times \Delta\lambda_{ef}$), ganancia óptica ($\tau_r \times \sigma_{em}^{pico}$), eficiencia cuántica (η), y tendencia de parámetros JO.

Vidrios	N ($\times 10^{20}$ iones/ m^3)	n	$FWHM$ (nm)	σ_{em}^{pico} ($\times 10^{-21}$ cm^2)	$\sigma_{em}^{pico} \times \Delta\lambda_{ef}$ ($\times 10^{-26}$ cm^3)	$\tau_r \times \sigma_{em}^{pico}$ ($\times 10^{-24}$ cm^2*s)	η (%)	Tendencia
$BSO:Er^{3+}$	1.32	2.00	62.3	5.20	3.24	30.0	62.4	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
T1 ^a [58]	1.54	1.95	44.0	6.63	2.9	12.40	49.0	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
H5 ^a [58]	1.31	2.04	45.0	5.10	2.3	11.42	52.0	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
Te-P-Al-La ^b [59]	-	2.00	41.0	6.00	2.46	47.40*	51.9	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
AL20 ^c [60]	-	1.54	30.0	7.7	2.31*	64.91*	73.5*	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
W-Te ^b [61]	-	-	52.0	9.10	4.73*	31.49*	98.3*	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
TNPZ#7 ^b [62]	-	-	66.3	27.96	18.5*	48.90*	-	$\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$
Te-Zn ^b [63]	2.8	1.83	74.5	8.30*	5.5*	33.40*	80.0*	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$

*Valores calculados; ^a Vidrio bismuto; ^b Vidrio telurita; ^c Vidrio silicato.

Del análisis comparativo con los materiales seleccionados, se puede inferir que los valores del ancho de banda de ganancia y del coeficiente de ganancia óptica de la transición láser ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del vidrio $BSO:Er^{3+}$, ponen en evidencia un comportamiento radiativo que permite lograr una inversión de población en el nivel emisor láser (${}^4I_{13/2}$) adecuada para desencadenar una buena amplificación óptica en una vasta región espectral efectiva (62.3 nm) acompañada de una escasa disipación de energía radiativa.

5.6 Análisis

El alto valor del *rms* ($4.51 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$) reveló una pobre calidad del ajuste *JO* debido al escaso control de la concentración de iones dopantes en el vidrio *BSO:Er³⁺, N*, la cual está relacionada con una muy baja precisión sobre la medición de la densidad del material usando el Principio de Arquímedes en lugar de tomar lecturas de porcentajes atómicos o en porcentaje de peso molecular de cada uno de los componentes finales en la muestra mediante una espectroscopía EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). No obstante, otros autores han reportado un *rms* de ajuste *JO* comparable en vidrios bismutos dopados con de *Er³⁺* que han mostrado adecuada amplificación óptica en vidrio silicato de bismuto [65].

La destacada intensidad de la transición de emisión ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ de los iones de *Er³⁺* en el vidrio *BSO*, ver la Figura 5.3.1, es consistente con una menor pérdida de radiación de bombeo debido al único decaimiento no-radiativo (\curvearrowright) posible desde el multiplete ${}^4\text{I}_{9/2}$ hacia el estado inmediato inferior ${}^4\text{I}_{11/2}$. En cambio, la emisión debida a la transición ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, se produce después de dos rápidos decaimientos no-radiativos consecutivos: ${}^4\text{I}_{9/2} \curvearrowright {}^4\text{I}_{11/2} \curvearrowright {}^4\text{I}_{13/2}$, situación que pudiera afectar su eficiencia cuántica. La más alta intensidad de la emisión ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ es consecuencia de una mayor sensibilidad de este nivel ${}^4\text{I}_{11/2}$ al entorno químico, sin embargo, su vida media radiativa (1.29 ms) fue mucho menor que la correspondiente a la obtenida para el nivel ${}^4\text{I}_{13/2}$ (5.77 ms) por lo que la inversión de población lograda es emitida más rápidamente y no existe competencia con la línea de emisión coherente ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

Cabe mencionar que la emisión ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ en $\sim 1530 \text{ nm}$ de los iones de *Er³⁺*, también puede ser observada excitando a los iones ópticamente activos hacia nivel ${}^4\text{I}_{11/2}$ con una longitud de onda de excitación $\lambda_{exc} \sim 980 \text{ nm}$. En este último caso, como ya se ha mencionado, la pérdida de radiación de bombeo por transiciones no radiativas, disminuye ya que sólo se presentaría un decaimiento fonónico desde el nivel de la *GSA*, ${}^4\text{I}_{11/2}$, hacia el estado emisor ${}^4\text{I}_{13/2}$. Sin embargo, habría que considerar nuevamente posibilidades de corrimiento anti-Stokes por resonancias entre el nivel de la *GSA* y otros niveles excitados que pudieran empobrecer la eficiencia cuántica de la transición láser en el *IR* de los iones de *Er³⁺*, ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

En este mismo espectro de emisión, ver Figura 5.3.1, resultó desconcertante el caso de la aparición de la banda centrada en ~ 1081 nm, misma que pudo ser identificada con la transición ${}^2G_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ después de identificarla usando las tablas que listan las energías y los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos para los iones de Er^{3+} de la referencia [39]. En el espectro de absorción, ver Figura 5.2.1, sólo se visualizó hasta la absorción del nivel ${}^4F_{7/2}$, mientras que el nivel ${}^2G_{9/2}$ se ubica tres niveles excitados más arriba, ver Figuras 5.2.2 y 1.2.2.1.3. Analizando esta inusual emisión, se infiere que un corrimiento anti-Stokes promovido por la energía resonante entre la GSA, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, y la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$ en alrededor de 800 nm, por cualquier mecanismo de reabsorción: Absorción de Estados Excitados (ESA) o de Transferencia de Energía (TE) [57], fue el responsable de generarla. Sin embargo, en ausencia de una espectroscopía de doble haz no es posible definir el mecanismo responsable de esta emisión down-conversion.

La eficiencia cuántica de la línea con posibilidad de acción láser ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del material $BSO:Er^{3+}$ se estimó en alrededor del 62.4%, denotando una baja afectación del medio de ganancia por la generación estabilizada de procesos no-radiativos ($W_{NR} = 105 \text{ s}^{-1}$) consistente con el valor moderado del parámetro Ω_6 , evidenciando la probabilidad de alcanzar una adecuada amplificación óptica sin sacrificar su ancho de banda efectivo $FWHM$. El hecho es reforzado por el alto índice de refracción (2.00) que exhibió el material $BSO:Er^{3+}$, mismo que aumentó las probabilidades de emisión radiativa A_{de} (1.3.2.1) y A_{dm} (1.3.2.2) de la línea con posibilidad de acción láser, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, causando que la probabilidad total de transición radiativa A (1.3.2.3) se incrementara lo que a su vez, redujo la vida media radiativa τ_r (1.3.2.5) del nivel ${}^4I_{13/2}$. Tal situación derivó en un aumento de la sección eficaz de emisión estimulada, $\sigma_{em}(\lambda)$ (1.3.3.2), ver Tabla 5.5.1.1, por lo que la sección eficaz pico de emisión estimulada ($\sigma_{em}^{pico}(\lambda) = 5.20 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) de la emisión láser, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, del vidrio $BSO:Er^{3+}$, resultó favorecida impactando favorablemente en su ancho de banda de ganancia y coeficiente de ganancia óptica, parámetros que pronostican la viabilidad de una adecuada actividad láser de los iones de Er^{3+} en la matriz BSO .

Finalmente, en las regiones espectrales 1549 – 1554 nm, 1537 – 1540 nm y 1497 – 1508 nm del espectro de Sección Eficaz de Emisión Estimulada (SEEE, $\sigma_{em}(\lambda)$), se observaron “hombros” que revelan igualdad de potencia de salida de señales láser (transiciones con la

misma intensidad de emisión) con independencia de longitud de onda de excitación. Tales regiones espectrales son útiles para teletransmisión con atenuación mínima de señal para recorridos grandes.

CONCLUSIONES

- De acuerdo a la tendencia de valores de los parámetros de intensidad JO del vidrio $BSO:Er^{3+}$ ($\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$), se derivan las siguientes conclusiones:

- Sobre las propiedades estructurales del vidrio $BSO:Er^{3+}$ se concluye que:
 - *El más alto valor del parámetro Ω_2 es el responsable principal de la producción de una alta intensidad de la fluorescencia de los iones de Er^{3+} , en particular de la emisión con posibilidad de acción láser, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, favorecida por el campo ligando BSO .
 - * El valor intermedio del parámetro Ω_6 y la razón de procesos no radiativos W_{NR} , reveló un moderado acoplamiento ión-red que garantiza que la emisión debida a la transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, está acompañada de una baja producción de fonones que afecta ligeramente la intensidad de las emisiones observadas evitando un sobrecalentamiento del material y sin sacrificar el ancho de banda efectivo $FWHM$.
 - * Tomando en cuenta que las propiedades estructurales asociadas al parámetro Ω_4 no han sido completamente identificadas a la fecha, y que hasta el momento sólo se le asocia con la rigidez del material [66-68], podríamos concluir del valor intermedio de este parámetro, que el material propuesto $BSO:Er^{3+}$ exhibe baja rigidez en buen acuerdo con su naturaleza amorfa.

- La banda de emisión con posibilidad de acción láser, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del vidrio $BSO:Er^{3+}$, exhibió un ancho de banda efectivo $FWHM$ de importante extensión (62.3 nm) apropiado para entonabilidad láser y teletransferencia como resultado de una comparación con los anchos efectivos $FWHM$'s de la transición láser ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de los iones de Er^{3+} que se reportan para vidrios teluritas dopados con iones de Er^{3+} los cuales han mostrado ser excelentes amplificadores paramétricos útiles en desarrollo de luz coherente de alta energía.

- La σ_{em}^{pico} se encontró del orden de aquéllos reportados para vidrios bismutos favorecidos por el alto valor del índice de refracción n observado.
- Los parámetros radiativos asociados con la emisión ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del vidrio $Bi_4Si_3O_{12}:Er^{3+}$ como el ancho de banda de ganancia y el coeficiente de ganancia óptica, pronostican una adecuada amplificación óptica y buena eficiencia láser de (62.4 %) a 1.539 μm .

Finalmente, del análisis global de las propiedades espectroscópicas que permitieron evaluar las propiedades radiativas del material propuesto, $BSO:Er^{3+}$, se concluye que la transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ muestra una alta probabilidad de exhibir amplificación óptica y acción láser adecuadas para teletransmisión de múltiples señales en grandes recorridos por sistemas WDM con un mínimo de atenuación de la señal en la región C de las telecomunicaciones (1.200 - 1.600 μm).

PERSPECTIVAS

- Analizar las variaciones en el comportamiento radiativo de la línea láser (1064 nm) de los iones de Nd^{3+} en vidrios boroteluritas dopados con diferentes concentraciones del ión dopante y de modificadores estructurales (Zn, Pb, Mg, Al) apoyados con la metodología JO.
- Verificar el valor máximo de energía no radiativa de la matriz borotelurita generada por bombeo, con espectroscopía Raman.
- Analizar por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy) de absorción, los cambios estructurales en las muestras procesadas.
- Comparación de propiedades ópticas y estructurales de las muestras vítreas dependiendo de la concentración de iones dopantes y la inserción de modificadores estructurales también como trazas.
- Analizar el comportamiento poblacional de hidróxidos libres y oxígenos no puenteados en las muestras al incorporar modificadores estructurales óxidos.
- En todos los casos se evaluarán las propiedades radiativas de los materiales por el método de JO para comparar con los resultados experimentales.
- Las posibles instituciones que apoyarán el trabajo serán Cinvestav, campus Zacatenco y UAM-Iztapalapa, ambas en Cd. de México.

REFERENCIAS

- [1] Gadolin, J., Aka, K., Handl V., Trans. Roy. Acad. Sci. Stockholm, 1794, 15, 137-155; Chem. Ann. [Creel's Annalen], I, 313-329 (1796).
- [2] Saez-Puche, R., Caro, P., *Rare earths*; Editorial Complutense, Madrid (1998).
- [3] Cotton, S.; *Lanthanide and actinide chemistry*; Wiley, West Sussex , U.K. (2006).
- [4] Bünzli, J.-C. G.; Comby, S.; Chauvin, A.-S.; Vandevyver, C. D. B., “New opportunities for lanthanide luminescence”, *Journal of Rare Earths*, 25, 257 – 274 (2007).
- [5] Hänninen, P., Härmä, H., *Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, pp. 1-45 (2010).
- [6] Hong, Z., Zhang, Q., Lan. P., and Lu P., “Generation of few-cycle infrared pulses from a degenerate dual-pump OPCPA”, *Opt Exp*, Vol. 22, No. 5, 5544-5557 (2014).
- [7] Zhang, F., Haushalter, R. C., Haushalter. R. W., Shi, Y., Zhang, Y., Ding, K., Zhao, D., and Stucky, G. D., “Rare-earth upconverting nanobarcodes for multiplexed biological detection”, Wiley, Weinheim (2011).
- [8] Bouzigues, C., Gacoin, T., and Alexandrou, A., “Biological applications of rare-earth based nanoparticles”, *ACS Nano*, Vol. 5, No. 11, 8488–8505 (2011).
- [9] Martínez-Martínez, R., Lira, C.A., Speghini, A., Falcony, C., and Caldiño, U., “Blue-yellow photoluminescence from $Ce^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ energy transfer in $HfO_2:Ce^{3+}:Dy^{3+}$ films deposited by ultrasonic spray pyrolysis”, *J. All. Comp.*, 509, 3160-3165 (2011).
- [10] Waxer, L.J., Bagnoud, V., Begishev, I.A. Guardalben, M.J., Puth, J., Zuegel, J.D, “Highconversion-efficiency, optical parametric chirped-pulse-amplification system using spatiotemporally shaped pulses,” *Opt. Lett.*, 28, 1245–1247 (2003).
- [11] Bowman, R.S, O’Connor, S.P., Biswal, S. N., Condon, J., Rosenberg, A., “Minimizing heat generation in solid-state lasers”, *IEEE J. Quant. Elec.*, 46(7), 1076 – 1085 (2010).
- [12] Norma UIT-T. Serie G: “Sistemas y medios de transmisión, sistemas y redes digitales” G.694.2 (2003).
- [13] Tanabe, S., Sugimoto, N., Ito S. and Hanada T., “Broad-band 1.5 μm emission of Er^{3+} ions in bismuth-based oxide glasses for potential WDM amplifier,” *J. Lumin.*, 87-89, 670-672 (2000).
- [14] Tanabe, S., “Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication,” *Comptes Rendus Chimie*, 5 (12), 815-824 (2002).

- [15] Tanabe, S., “Development of rare-earth doped fiber amplifiers for broad band wavelength-division-multiplexing telecommunication,” *Photonics based on wavelength integration and manipulation*, IPAP Books 2, 101–112 (2005).
- [16] Wang, G. N., Zhang, J. J., Xu, S. Q., Dai, S. X., Hu, L. L. and Jiang, Z. H., “Preparation and spectral characterization of new Er^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-ZnO-ZnS}$ glasses”, *Chinese Physics* 13(10), 1674-1678 (2004).
- [17] Feng, X., Tanabe, S. and Hanada, T., “Spectroscopic properties of erbium-doped ultra phosphate glasses for 1.5 μm amplification,” *J. Appl. Phys.* 89(7), 3560-3567 (2001).
- [18] Man, S. Q., Wong, S. F. and Pun, E. Y. B., “Erbium-doped potassium bismuth gallate glasses”, *J. Opt. Soc. Am. B*, 19(8), 1839-1843 (2002).
- [19] Xu, S., Yang, Z., Dai, S., Yang, J., Wen, L., Hu, L. and Jiang, Z., “Spectral properties of erbium-doped oxifluoride silicate glasses for broadband optical amplifiers”, *Chin. Phys. Lett.*, 20(6), 905-908 (2003).
- [20] Fan, H., Wang, G., Li, K. and Hu, L., “Broadband 1.5- μm emission of high erbium-doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses,” *Sol. Stat. Comm.*, 150 (25-26), 1101-1103 (2010).
- [21] Bigot, L., Jurdyc, A. M., Jacquier, B., Gasca, L. and Bayart, D., “Resonant fluorescence line narrowing measurements in erbium-doped glasses for optical amplifiers”, *Physical Review B*, 66(21), 214204-1-214204-9 (2002).
- [22] Judd, B. R., “Optical absorption intensities of rare-earth ions”, *Phys. Rev.*, Vol. 127, number 3 (1962).
- [23] Ofelt, G. S., “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 37, number 3 (1962).
- [24] Gladstone, J. H., “On the use of the prism in qualitative analysis”, *Q. J. Chem. Soc.*, 10, 79-91 (1858).
- [25] VanVleck, J. H., “The puzzle of rare-earth spectra in solids”, *Symposium on Molecular Structure*, Princeton University, Princeton, New Jersey (1937).
- [26] Racah, G., *Theory of Complex Spectra. I*, *Phys. Rev.*, Vol. 61 (1942).
- [27] Racah, G., *Theory of Complex Spectra. II*, *Phys. Rev.*, Vol. 62 (1942).
- [28] Racah, G., *Theory of Complex Spectra. III*, *Phys. Rev*, Vol. 63, numbers 9 and 10 (1943).

- [29] Racah, G., Theory of Complex Spectra. IV, Phys. Rev., Vol. 76 number 9 (1949).
- [30] Hüfner, S., *Optical spectra of transparent rare earth compounds*, Academic Press, U.K., pp. 4, 18 (1978).
- [31] Szabo, A., Ostlund, N.S., *Introduction to advanced electronic structure theory*, McGraw-Hill, USA., pp. 53 (1989).
- [32] Sutton, D., *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*, Reverté, México, pp. 37, 48 (1975).
- [33] Walsh, B. M., *Advances in spectroscopy for lasers and sensing*, Springer, Netherlands, pp. 6 (2006).
- [34] Dieke, G.H., *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Wiley Interscience, New York (1968).
- [35] Imagen tomada de www.thesis.uson.mx/digital/tesis/docs/14519/Capitulo1.pdf
- [36] Wehg, R. H T., Meijerink A., Lamminmäki, R.-J., Hölsä, J., “Extending Dieke's diagram”, *Journal of J. Luminescence*, 87-89,1002-1004 (2000).
- [37] Peacock, R.D., Dunitz, J.D. et al. *The intensities of lanthanides $f \leftrightarrow f$ transitions. structure and bonding*, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 22 (1975).
- [38] Stokowski, S.E., Martín, W.E., and Yarema, S.M., *J. Non-cryst. solids*, 184 (1995) 273
- [39] Kaminskii, A.A., *Crystalline lasers: physical processes and operating schemes*, CRC Press, U.S.A (1996).
- [40] Fernández, J., Cussó, F., González R., García Solé J., “Láseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones”, *Universidad Autónoma de Madrid, Madrid*, 31 (1989).
- [41] Carnall, W.T., Fields, P.R., and Wybourne, B.G., “Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} ”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 42, 11, 3797 (1965).
- [42] Lira, A., Camarillo, I., Camarillo, Caldiño, E. U., Falcony, C., Muñoz, G.H., Rosendo, P., López, J., Ibarra, B., López, B., “Judd-Ofelt analysis of the B-Te-Na-Si Al:Er³⁺polymolecular glass for IR broadband telecommunication”, *SPIE*, Vol. 8287, 828709 (2011).
- [43] Martínez-Cortés, J. I., del Valle-Giles, A. V., “Las tierras raras: un sector estratégico para el desarrollo tecnológico de China”, *Cuadernos de trabajo del Cechimex, UNAM* (2014).

- [44] Freeman, A.J. and Watson, R. E., “Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions”, *Phys. Rev.*, 127, 2058 (1962).
- [45] De Sousa-Filho P. C., Lima, J. F., and Serra O. A., “From lighting to photoprotection: fundamentals and applications of rare earth materials”, *Sociedad de Brasileira de Química*, Vol. 26, 12, 2471-2495 (2015).
- [46] Chang, R., *Química*, 6ª ed., McGraw-Hill, México (1999).
- [47] Drescher M., Hentschel, M., Kienberger R., Tempea G., Spielmann C., Reider G.A., Corkum P.B., Krausz, F., “X-ray pulses approaching the attosecond frontier”, *Science* 291, 1923(2001).
- [48] Zhu L., Liu W., Wang L. and Fang C., “Parametric amplification-assisted cascaded four-wave mixing for ultrabroad laser sideband generation in a thin transparent medium”, *Las. Phys. Lett.*, Vol. 11 number 7 (2014).
- [49] Kittel, C., *Introducción a la física del estado sólido*, 2ª, Reverté S.A, Barcelona (1993).
- [50] Tanabe, S., Ohyagi, T., Todoroki, S., Hanada, T., and Soga, N., “Relation between the Ω_6 intensity parameter of Er^{3+} ions and the ^{151}Eu isomer shift in oxide glasses”, *J. Appl. Phys.* 73, 8451 (1993)
- [51] Rao, K. J., *Structural Chemistry of Glasses, Elsevier Science & Technology Books*, pp. 22-23 (2002).
- [52] Yiting, F., Shift, F., Renying, S., Ishii, M., "Study on phase diagram of Bi_2O_3 - SiO_2 system for Bridgman growth of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ single crystal”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 183-188 (2000).
- [53] Operea, I., Hesse, H., Betzler, K., “Optical properties of bismuth borate glasses”, *Opt. Mat.*, 26 (3), 235(2004).
- [54] Lira C. A., Caldiño G. U., Ramírez M. O., Sanz-García J. A. and Bausá L. E., “Site-selective spectroscopy of Er^{3+} ions in the $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ piezoelectric crystal”, *J. Phys. Condens. Matter*, 1311067-11076 (2001).
- [55] Manual de Operación. UV/Vis Spectrophotometer, Perkin Elmer.
- [56] Föster T.H., “Transfer mechanisms of electronic excitation energy radiation”, *Res. Supp.*, 2, 326-339 (1960).
- [57] Lira-Campos, A., “Luminiscencia up-convertida de iones TR^{3+} ”, *Rev. Mex. Fís. E* 57114–118 (2011).

- [58] Chu, Y., Ren, J., Zhang, J.Z., Liu, L., Wang, P., Yang, J., Peng, G., and Yuan, L., “Effects of melting temperature and composition on spectroscopic properties of Er³⁺-doped bismuth glasses”, *Op. Soc. Am.* (2015).
- [59] Nandi., P.; Jose, G., Jayakrishnan, C., Debbarma, S., Chalapathi, K., Alti, K., Dharmadhikari, A. K., Dharmadhikari, J. A. & Mathur, D., “Femtosecond laser written channel waveguides in tellurite glass”. *Opt. Exp.*, 14, 25, 12145-12150(2006).
- [60] Berneschi, S.; Bettinelli, M., Brenci, M., Conti, G., Pelli, S., Sebastiani, S., Siligardi, C., Speghini, A. & Righini, G.C., “Aluminum co-doping of soda-lime silicate glasses: Effect on optical and spectroscopic properties”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 351, 1747–1753, 0022-3093(2005).
- [61] Zhao, S.; Wang, X., Fang, D., Xu, S. & Hu, L., “Spectroscopic properties and thermal stability of Er³⁺-doped tungsten–tellurite glass for waveguide amplifier application”, *J. All. Comp.*, 424, 243–246, 0925-8388 (2006).
- [62] Yousef, E. S., Elokr, M. M., Aboudeif, Y. M., “Deduction of the luminescence parameters of tellurium oxide based glasses doped with Er³⁺ ions”, *Chalcog. Lett.*, Vol. 12, No. 11, 597 – 607 (2015).
- [63] Miguel, A., Al-Saleh, M., Azkargorta, J., Morea, R., Gonzalo J., Arriandiaga, M.A., Fernandez J., Balda, R., “Spectroscopic properties of Er³⁺-doped fluorotellurite glasses”, *Opt. Mat.*, 35, 2039–2044 (2013).
- [64] Vázquez, G.V., Muñoz, G. H., Camarillo, I., Falcony, C., Caldiño, U., Lira, A., “Spectroscopic analysis of a novel Nd³⁺-activated barium borate glass for broadband laser amplification”, *Opt. Mat.*, 46, 97–103(2015).
- [65] Bhardwaj, S, Shukla, R., Sanghi, S., Agarwal, A., Pal, I., “Spectroscopic properties of Er³⁺ doped lead bismuth silicate glasses”, *International Journal of Research in Pure and Applied Physics*, 2 (4) :33-38 (2012).
- [66] Bhardwaj, S., Shukla, R., Sanghi, S., Agarwal, A., Pal, I. “Optical absorption and fluorescence spectral analysis of Nd³⁺ doped bismuth boro-silicate glasses”, *International Journal of Modern Engineering Research*, Vol.2, 5, 3829-3834 (2012).
- [67] Pal, I., Agarwal, A., Sanghi, S., Sanjay, “Optical absorption and structural studies of Pr³⁺ doped cadmium bismuth borate glasses in visible and near infrared regions”, *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, International, Conference on Ceramics, World Scientific Publishing Company, Vol. 22, 408–415 (2013).
- [68] Genova, R.T., Martin, I.R., Mendoza, U.R.R., Lahoz, F., Garrin, A.D.L., Nunez, P., Platas, J.G. and Lavin, V., “Optical intensities of Pr³⁺ ions in transparent oxy-fluoride glass and glass ceramic: Applications of the standard and modified Judd-Ofelt theories”, *J. All. Comp.*, Vol.380, No.1-2,167-172(2004).

Regla de Laporte

La Regla de Laporte es una regla de selección para partículas que obedecen la Distribución de Fermi-Dirac y se aplica a sistemas atómicos o moleculares para verificar la pérdida o permanencia de simetría. En particular, en los sistemas $4f - 4f$, la Regla de Laporte fue factor fundamental para demostrar la pérdida de centro de inversión por efecto del campo ligando que permite la mezcla de estados de paridad contraria que posibilitan las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$.

Cuando un fotón incidente es absorbido por un electrón de un sistema, el electrón puede ser promovido desde su nivel basal hacia algún estado excitado propio del sistema. Aunque hay múltiples posibilidades de transiciones de excitación debido a la aparición de diversos estados excitados accesibles del sistema, las transiciones, para ser permitidas, deben de verificar ciertas reglas de selección. Las reglas de selección describen las restricciones impuestas por el sistema a los cambios de estado para un átomo o molécula durante una transición electrónica.

Las transiciones permitidas son aquéllas que ocurren cuando un cambio en la paridad en los estados entre los que se realiza la transición, se confirma. De manera natural, las transiciones entre diferentes orbitales son permitidas cuando el número cuántico “ l ” cambia por solamente un ± 1 , asegurando que la transición aparece entre estados contiguos que exhiben diferentes configuraciones electrónicas. Por otro lado, las transiciones que no están permitidas se dice que son prohibidas, lo que significa que teóricamente no pueden ocurrir, ver Figura A.1. Sin embargo, es sorprendente el caso de las transiciones intraconfiguracionales observadas de las Tierras Raras y de los elementos de la serie de los Actínidos impulsadas básicamente por momento dipolar eléctrico de la radiación externa. El problema se restringe a los operadores de paridad impar porque cambian la paridad del estado sobre el que actúan.

$'s \leftrightarrow p', 'p \leftrightarrow d', 'd \leftrightarrow f'$	PERMITIDAS
$'s \leftrightarrow d', 'p \leftrightarrow f'$	PROHIBIDAS
$'s \leftrightarrow s', 'p \leftrightarrow p', 'd \leftrightarrow d', 'f \leftrightarrow f'$	PROHIBIDAS

Fig. A.1 Listado de transiciones permitidas y prohibidas entre orbitales s, p, d y f .

En principio, las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ de los iones de Tierras Raras están prohibidas por Regla de Laporte. Sin embargo, la mayoría de estas transiciones son parcialmente permitidas por momento dipolar eléctrico, $\hat{P} = -e \sum_i \hat{r}_i$, (1.3.1.1), siendo el observable dipolo eléctrico de simetría impar, como resultado de la mezcla de estados $4f$ con otros estados de la configuración inmediata superior parcialmente llena, $5d$, para satisfacer:

$$\langle \psi_{par} | \hat{D} | \psi_{impar} \rangle = a$$

$$\langle \psi_{impar} | \hat{D} | \psi_{par} \rangle = a,$$

indicando que, bajo la acción del entorno químico, el observable de paridad impar como el dipolo eléctrico, se preserva la Regla de Laporte al existir estados de paridad par mezclados con estados de paridad impar.

ANEXO 2

Ajuste Judd-Ofelt

Los parámetros de intensidad JO a determinar son $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ para ello se considera la siguiente ecuación inicial:

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

donde $|\langle A || U^{(t)} || B \rangle|^2$ son los cuadrados de los elementos de matriz asociados del operador tensorial unitario $U^{(t)}$ (con $t = 2, 4$ y 6) para una transición dipolar eléctrica específica del ión lantánido y son obtenidos atendiendo a la regla de selección $t \leq 2l$, con $l = 1, 2, 3$, para estados $4f$. Como estos elementos de matriz prácticamente constantes con respecto a la red que contiene al ión de TR^{3+} , pueden ser usados aquéllos reportados por varios autores.

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

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

donde los términos a_0, a_1, \dots, a_n son constantes y n define el grado del polinomio. La expresión (A.2.2) es una relación equivalente a la expresión (A.2.1) para f_{de} :

Usando la relación (A.2.2), los parámetros de intensidad $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ en la expresión (A.2.1) pueden ser determinados a partir del polinomio:

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

Siendo a_2, a_4, a_6 los coeficientes de los parámetros de intensidad, $\Omega^{(t)}$. Entonces el grado de este polinomio es $n = 6$. Sin embargo, podemos considerar a la expresión (A.2.3) como una recta tridimensional, en la cual los coeficientes $\Omega^{(t)}$ se les asume como presentes en espacios vectoriales linealmente independientes.

Las variaciones, δ_i , entre los puntos de los datos reales obtenidos del evento, Y_i , y los valores esperados de la recta “tridimensional” definida en (A.2.3), y_i , serán:

$$\delta_i = Y_i - y = Y_i - a_0 - a_1x_i - a_2x_i^2 - \dots - a_nx_i^n \dots \quad (\text{A.2.4})$$

El número de parejas para cada evento i es $N = \sum_{i=1}^N (y_i, x_i)$. Asumamos que $f_{de} \rightarrow y_i$, $f_{exp} \rightarrow Y_i$, $x_i \rightarrow \Omega_t$ y $a_i \rightarrow U_t^2$, entonces el ajuste por mínimos cuadrados es el método indicado para determinar las variables desconocidas $x_i \rightarrow \Omega_t$. Identificando los términos de interés, se construye la expresión para el cálculo de las variaciones entre los valores esperados (y_i) y los observados (Y_i):

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

cuyo cuadrado es:

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

La suma de los cuadrados de las variaciones individuales $[\delta_i]^2$ entre los valores esperados f_{de} (A.2.1), y los observados f_{exp} (3.1.12) será:

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

El proceso de ajuste para determinar la mejor de las rectas (A.2.3), consiste en minimizar las variaciones definidas en (A.2.6) para cada una de las parejas de datos, con respecto a las variables a determinar Ω_t :

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

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

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

.... (A.2.7)

Finalmente los parámetros de intensidad Ω_t son determinados al resolver el sistema de ecuaciones lineales (A.2.7) expresado en forma matricial (*Matriz Asociada*):

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

...(A.2.8)

La calidad del ajuste la evalúa el *rms*:

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

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

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

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

...(A.2.10)

Los errores experimentales, $\pm \xi$, propagados en el ajuste JO se pueden evaluar con el mismo sistema de ecuaciones (1.2.10) pero considerando los valores residuales δ_i entre las S_{exp} (1.3.1.17) y S_{de} (1.3.1.10):

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

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

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

... (A.2.11)

Ahora los parámetros de intensidad $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ se pueden proporcionar con su respectivo rango de confianza $\pm \xi$.

Interacción radiación - materia

Se sabe que los niveles de energía en un átomo, iones y moléculas son discretos. Estos niveles sólo pueden desplegarse cuando se perturba al sistema brindándole energía externa en diversas formas. En especial, la energía electromagnética logra romper la degeneración de estados del sistema, desplegando su espectro único de energías permitidas. El nivel de energía más bajo posible es conocido como estado fundamental y los niveles con mayor energía son llamados estados excitados. Conforme la energía de los estados excitados se incrementa, la separación entre los niveles de energía adyacentes se hace cada vez más pequeña hasta que éstos son considerados como un continuo.

Existen tres procesos generados por la perturbación de un haz incidente de radiación electromagnética con la materia: absorción, emisión espontánea y emisión estimulada.

Absorción

En un proceso de absorción, un electrón que se encuentra en el estado fundamental o no perturbado de energía estable E_1 , puede realizar una transición hacia un nivel de energía excitado de energía E_2 absorbiendo en este proceso un fotón incidente. La correspondiente esquematización de este proceso se muestra en la Figura A.3.1. La absorción puede ocurrir solamente cuando la frecuencia de radiación incidente es resonante con alguna de las energías propias del sistema:

$$\nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h} \dots (A.3.1)$$

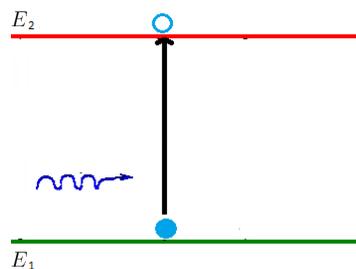


Fig. A.3.1 Proceso de absorción de radiación desde el estado fundamental y un estado excitado.

Emisión espontánea

Se sabe que los átomos que están en estados excitados no se encuentran en equilibrio térmico con su entorno. Tales átomos decaerán eventualmente a su estado fundamental mediante un relajamiento radiativo que involucra la emisión de un fotón de energía $E_2 - E_1 = h\nu_{21}$, como se muestra en la Figura A.3.2.

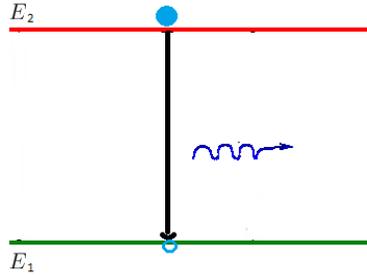


Fig. A.3.2 Proceso de emisión espontánea (relajamiento radiativo)

Emisión estimulada

En 1917 Einstein mostró que bajo ciertas condiciones la emisión de luz puede ser estimulada por radiación incidente sobre un átomo excitado. Esto ocurre cuando un electrón está en un estado excitado E_2 y un fotón cuya energía es igual a la diferencia entre E_2 y la energía E_1 del estado fundamental incide sobre el átomo. El fotón incidente induce en el electrón que ya se encontraba en el estado excitado, un decaimiento hacia un estado inferior con la correspondiente emisión de dos fotones, la correspondiente al electrón estimulado para decaer, más un nuevo fotón correspondiente al decaimiento del electrón que estimuló ambas relajaciones. De modo que el fotón emitido y el incidente viajan en la misma dirección, tienen la misma energía y prácticamente, la misma fase. En estas condiciones se puede decir que se ha emitido luz coherente y monocromática (luz láser) como lo muestra la Figura A.3.3.

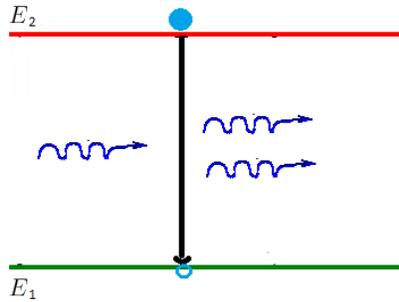


Fig. A.3.3. Proceso de emisión estimulada

Radiación de cuerpo negro

A principios del siglo XX Planck formuló la teoría de la distribución espectral de radiación térmica. Por su parte Einstein al combinar la teoría de Planck y la estadística de Boltzmann, obtuvo una teoría para la emisión estimulada.

La formulación de Planck proporciona información acerca de la intensidad radiante cuando una radiación electromagnética es confinada en una cavidad isotérmica conocida como cuerpo negro. La fórmula clásica para la densidad de energía radiante $\rho(\nu)$ a una frecuencia ν en el intervalo de energía entre ν y $\nu + d\nu$, depende sólo de la temperatura T y de la superficie de la cavidad donde ocurre la emisión y absorción de radiación.

Estadística de Boltzmann

Considérese un sistema de dos niveles de energía con N_1 átomos por unidad de volumen en el nivel de energía E_1 y N_2 átomos por unidad de volumen en un nivel de energía más alto E_2 , y energía $E_2 - E_1 = h\nu$. La densidad de población total está dada por $N = N_1 + N_2$. Si los átomos están en equilibrio térmico con los alrededores a una temperatura T , la población relativa entre los dos niveles de energía está dada por la distribución de Boltzmann:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-h\nu/kT} \dots (A.3.2)$$

Esta ecuación muestra que conforme la temperatura se incrementa, la población de estados excitados también lo hace, sin embargo, la población de un estado excitado siempre es menor que la de un estado fundamental bajo las condiciones de equilibrio térmico.

Cuando dos o más estados tienen la misma energía se dice que están degenerados. Por su parte el número de estados en el mismo nivel de energía es llamado la multiplicidad del nivel de energía. Como todos los estados que tienen la misma energía tienen la misma población entonces:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/kT} \dots (A.3.3)$$

donde g_1 y g_2 representan las multiplicidades de los niveles de energía E_1 y E_2 respectivamente.

Relaciones de Einstein- Coeficientes A y B

La distribución de átomos en los dos niveles de energía E_1 y E_2 cambiará por absorción o emisión de radiación. Einstein introdujo tres coeficientes empíricos (A_{21} , B_{12} y B_{21}) para cuantificar el cambio de población entre estos dos niveles debido a los procesos de absorción, emisión espontánea y emisión estimulada, ver Figura 3.3.4.

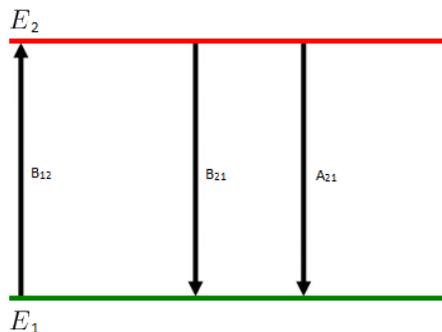


Fig. 3.3.4 Diagrama de niveles energéticos con 3 procesos posibles: absorción, emisión espontánea y emisión estimulada, etiquetado con los coeficientes de Einstein

Absorción.

Sea B_{12} la probabilidad por unidad de tiempo de que un fotón sea absorbido por el átomo. La razón de absorción de fotones es proporcional a la población de átomos en el nivel más bajo y a la densidad de energía de radiación $\rho(\nu)$ en el sistema. Por tanto la razón de absorción de fotones está dada por:

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = B_{12}\rho(\nu)N_1 \dots (A.3.4)$$

Emisión espontánea.

En este caso la población del nivel superior disminuirá debido a la transición espontánea a niveles bajos de energía con emisión de radiación. La razón de emisión espontánea de fotones dependerá de la población del nivel superior. Si A_{12} es la probabilidad de que un átomo en el estado excitado decaiga espontáneamente al estado fundamental entonces la razón de emisión espontánea se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = A_{12}N_2 \dots (A.3.5)$$

La solución a esta ecuación está dada por:

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-t/\tau} \dots (A.3.6),$$

donde $\tau = \frac{1}{A_{12}}$ es el tiempo de vida media de un átomo en el nivel excitado antes de que éste decaiga a su estado fundamental. Por tanto, la emisión espontánea depende del tiempo de vida media del átomo en el estado excitado. La emisión espontánea es independiente de la radiación electromagnética incidente.

El coeficiente de emisión espontánea, en la metodología *JO*, es denominado como A (coeficiente de emisión radiativa), y es debido fundamentalmente a contribución por momento dipolar eléctrico. En algunos casos, el coeficiente de emisión espontánea, presenta contribución por momento dipolar magnético.

Emisión estimulada.

La emisión estimulada o inducida depende del número de átomos en los niveles excitados así como la densidad de energía de la radiación incidente. Si la probabilidad de transición por unidad de tiempo de la emisión estimulada está dada por B_{21} , entonces la razón de emisión estimulada estará dada por:

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = B_{21}\rho(\nu)N_2 \dots (A.3.7)$$

Cuando el equilibrio dinámico entre átomos es alcanzado, la población de los niveles permanece constante de modo que las razones de absorción y emisión son iguales tal que se debe de satisfacer:

$$B_{12}N_1\rho(\nu) = B_{21}N_2\rho(\nu) + A_{21}N_2 \dots \text{(A.3.8)}$$

Usando el factor de Boltzmann (A.3.3) y la expresión (A.3.8) se obtiene:

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{g_1}{g_2}e^{h\nu/kT} \frac{B_{12}}{B_{21}} - 1} \dots \text{(A.3.9)}$$

Si se considera la materia como un cuerpo negro y se compara la expresión (A.3.9) con la correspondiente expresión de la densidad de energía derivada para la radiación de cuerpo negro:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{-h\nu/kT} - 1} \dots \text{(A.3.10)},$$

se obtiene:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \dots \text{(A.3.11)},$$

y finalmente

$$\frac{B_{21}}{B_{12}} = \frac{g_1}{g_2} \dots \text{(A.3.12)}$$

La ecuación (A.3.12) muestra que en ausencia de degeneración la probabilidad de emisión estimulada es igual a la de absorción, es decir $B_{12} = B_{21} = B$.