

**DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE INTENSIDAD  $\Omega_\lambda$   
ACOMPAÑADOS DE UNA INCERTIDUMBRE EXPERIMENTAL  $\delta\Omega_\lambda$  PARA EL  
ION  $\text{Sm}^{3+}$  EN VIDRIOS FLUOROINDATOS**

**OMAR ENRIQUE FLOREZ PEÑALOZA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES FOTÓNICOS  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA  
BUCARAMANGA  
2010**

**DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE INTENSIDAD  $\Omega_\lambda$   
ACOMPAÑADOS DE UNA INCERTIDUMBRE EXPERIMENTAL  $\delta\Omega_\lambda$  PARA EL  
ION  $\text{Sm}^{3+}$  EN VIDRIOS FLUOROINDATOS**

**OMAR ENRIQUE FLOREZ PEÑALOZA**

**Tesis de grado para optar al título de:  
Físico**

**Director:  
Dr. ANCÍZAR FLÓREZ LONDOÑO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES FOTÓNICOS  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA  
BUCARAMANGA  
2010**

*A Dios, por ser mi luz y mi guía*

*A mis padres*

*A quienes debo todo en mi vida.*

## CONTENIDO

	<b>pág.</b>
INTRODUCCIÓN	14
1. EL ESTADO VITREO	16
1.1. VIDRIOS FLUORUROS	16
1.2. VIDRIOS FLUOROINDATOS	17
2. LAS TIERRAS RARAS	18
2.1. CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DE LAS TIERRAS RARAS	18
2.2. ESPECTROSCOPIA DE LAS TIERRAS RARAS	19
3. TEORÍA DE JUDD-OFELT	23
3.1 MODELO DE INTENSIDADES f-f	24
3.2. FUERZA DE OSCILADOR EXPERIMENTAL	25
3.3. FUERZA DE OSCILADOR TEÓRICA	25
4. TEORÍA DE ERRORES	29
4.1. ERRORES ALEATORIOS O ACCIDENTALES	29
4.2. ERRORES SISTEMÁTICOS	29
4.3. PROPAGACIÓN DE ERRORES	30
4.3.1. Propagación de errores en sumas y diferencias	30
4.3.2. Propagación de errores en productos	30

4.3.3. Propagación de errores en cocientes	31
4.3.4. Error del producto por una constante	31
4.3.5. Error de una potencia	31
4.3.6. Formula general para la propagación de errores	32
5. SOLUCIÓN DE ECUACIONES LINEALES	34
5.1. SOLUCIÓN PARA EL CASO SOBREDETERMINADO ( $M > N$ )	35
6. APROXIMACIÓN POLINOMICA DE FUNCIONES	36
6.1. POLINOMIO INTERPOLADOR	36
7. PARTE EXPERIMENTAL	38
7.1. ANÁLISIS DE EEROR PARA LA TEORIA DE JUDD-OFELT	38
7.2. MATRICES VÍTREAS	43
7.3. PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS MUESTRAS	44
7.3.1. Densidad y concentración	44
7.3.2. Índice de refracción y longitud de camino óptico	45
8. CALCULOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	47
8.1. ÁREAS	47
8.2. FUERZAS DE OSCILADOR	53
8.3. PARAMETROS DE INTENSIDAD	56
9. CONCLUSIONES	61

APENDICE A: GRAFICAS DE APROXIMACIÓN PARA C = 2.0 MOL%.	62
BIBLIOGRAFÍA	72

## LISTA DE FIGURAS

	<b>pág.</b>
Figura 1. Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía de los iones tierras raras debido a las diferentes interacciones	21
Figura 2. Esquema de los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes	22
Figura 3. Aproximación para la transición de ${}^6H_{5/2}$ a ${}^4G_{9/2}$ (1), utilizando un polinomio de grado 20, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%	51
Figura 4. Aproximación para la transición de ${}^6H_{5/2}$ a ${}^4P_{5/2}$ (9), utilizando un polinomio de grado 15, para el vidrio de concentración 2.5 Mol%	51
Figura 5. Aproximación para la transición de ${}^6H_{5/2}$ a ${}^4I_{11/2}$ (10), utilizando un polinomio de grado 22, para el vidrio de concentración 1.0 Mol%	52
Figura 6. Aproximación para la transición de ${}^6H_{5/2}$ a ${}^6F_{5/2}$ (17), utilizando un polinomio de grado 22, para el vidrio de concentración 3.0 Mol%	52

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Configuración electrónica de los elementos tierras raras	19
Tabla 2. Densidades y concentraciones de los vidrios fluoroindatos dopados con SmF <sub>3</sub>	45
Tabla 3. Índices de refracción y camino óptico de los vidrios fluoroindatos dopados con SmF <sub>3</sub>	46
Tabla 4. Áreas numéricas y analíticas para los vidrios con concentración 1.0 y 2.0 mol %	48
Tabla 5. Áreas numéricas y analíticas para los vidrios con concentración 2.5 y 3.0 mol %	49
Tabla 6. Áreas numéricas y analíticas para los vidrios con concentración 4.0 y 4.5 mol %	50
Tabla 7. Fuerzas de oscilador $f$ y sus respectivos errores experimentales $\partial f$ para los vidrios con concentración 1.0, 2.0 y 2.5 mol %	54
Tabla 8. Fuerzas de oscilador $f$ y sus respectivos errores experimentales $\partial f$ para los vidrios con concentración 3.0, 4.0 y 4.5 mol %	55

Tabla 9. Elementos de matriz  $[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N J \| U^\lambda \| f^N J' \rangle^2$  con  $\lambda = 2, 4, 6$ , 57  
para el ion  $\text{Sm}^{3+}$ .

Tabla 10. Parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  y sus respectivos errores  $\partial\Omega_\lambda$ , 58  
con  $\lambda = 2, 4, 6$ , para las diferentes concentraciones vítreas estudiadas

## RESUMEN

**TÍTULO:** DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE INTENSIDAD  $\Omega_\lambda$  ACOMPAÑADOS DE UNA INCERTIDUMBRE EXPERIMENTAL  $\delta\Omega_\lambda$  PARA EL ION  $\text{Sm}^{3+}$  EN VIDRIOS FLUOROINDATOS\*.

**AUTOR:** OMAR ENRIQUE FLOREZ PEÑALOZA\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Vidrios fluoroindatos; samario; teoría de Judd - Ofelt; parámetros de intensidad; aproximación polinómica;

### DESCRIPCIÓN:

Los vidrios tienen la capacidad de incorporar importantes cantidades de iones dopantes en su composición vítrea; esta característica, ha hecho que gocen de un gran interés investigativo. El grupo de investigación de materiales fotónicos de la Universidad Industrial de Santander, trabaja en la caracterización óptica de matrices vítreas dopadas con iones tierras raras. En esta tesis de grado, se trabajo con vidrios fluoroindatos dopados con el ion trivalente de samario ( $\text{Sm}^{3+}$ ) y se utilizo la teoría de Judd – Ofelt, con el fin de determinar las intensidades de los iones tierras raras por medio de los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$ . Teniendo en cuenta, que el presente trabajo se desarrollo a partir de resultados experimentales, se hizo un análisis de la propagación del error en todos los resultados obtenidos.

Con el fin de determinar una incertidumbre experimental en el área bajo la curva de cada transición, se calcularon las áreas de dos maneras distintas: utilizando integración numérica e integrando una función polinómica, determinada a partir de la aproximación polinómica hecha a cada transición.

Para hallar los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$ , las fuerzas de oscilador y determinar la aproximación polinómica, se realizaron tres interfaces graficas en MATLAB, cada una utilizada para los propósitos anteriormente nombrados. Finalmente, se presentan los parámetros de intensidad  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$  acompañados cada uno de su respectiva incertidumbre experimental.

---

\* Proyecto de grado.

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Dr. Ancízar Flórez.

## ABSTRACT

**TITLE:** DETERMINATION OF INTENSITY PARAMETERS  $\Omega_{\lambda}$  WITH AN EXPERIMENTAL UNCERTAINTY  $\delta\Omega_{\lambda}$  FOR THE  $\text{Sm}^{3+}$  ION IN FLUOROINDATE GLASSES\*.

**AUTHOR:** OMAR ENRIQUE FLOREZ PEÑALOZA\*\*

**KEY WORDS:** Fluoroindate glasses; samarium; Judd – Ofelt theory; intensity parameters; polynomial approximation.

### DESCRIPTION:

Glasses have the ability to incorporate significant amounts of doping ions in its glass composition, this feature has made that glasses enjoying to a great research interest. The group of photonic materials research at the Universidad Industrial de Santander, works in the optical characterization of glasses doped with rare earths ions. In this thesis, we worked with fluoroindate glasses doped with trivalent samarium ion ( $\text{Sm}^{3+}$ ) and we used the Judd – Ofelt theory in order to determine the intensities of rare earths ions through the intensity parameters  $\Omega_{\lambda}$ . Considering that this study was developed from experimental results, we made an analysis of the propagation error in all the results.

In order to determine an experimental uncertainty in the area under the curve of each transition, we calculated the areas of two ways: by using numerical integration and integrating a polynomial function, determined from the polynomial approximation made to each transition of the spectrum.

To find the intensity parameters  $\Omega_{\lambda}$ , the oscillator strength and to determine the polynomial approximation, we made three graphical interfaces in MATLAB, each one listed for the purposes listed above. Finally, we presented the intensity parameters  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , and  $\Omega_6$ , accompanied each one with their respective experimental uncertainty.

---

\* Work degree.

\*\* Faculty of sciences. School of physics. Director: Dr. Ancízar Flórez.

## INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos materiales que se adapten a las necesidades impuestas por el desarrollo tecnológico, ha hecho que los materiales fotónicos basados en medios no cristalinos, se conviertan en una solución potencial para la fabricación de diversos dispositivos optoelectrónicos. Al igual que los cristales, los vidrios tienen la capacidad de incorporar grandes cantidades de dopantes, como los iones tierras raras, esto ha generado un gran interés investigativo.

El grupo de investigación de materiales fotonicos de la Universidad Industrial de Santander, trabaja en la caracterización óptica de matrices vítreas dopadas con iones tierras raras (TR). Las ventajas de estas matrices sobre los cristales, como material huésped para el dopaje con los iones tierras raras, se debe entre otras: a las facilidades de fabricación y transparencia. En el grupo también se están realizando estudios acerca del crecimiento de nanocristales en las matrices vítreas, con el fin de disminuir aún más la energía fononica del vidrio, y de esta forma, disminuir su nivel de atenuación.

La familia de vidrios fluoruros, son potenciales candidatos para la elaboración de fibra óptica, y fibras láser de alto rendimiento. Los vidrios fluorindatos, aparte de poseer una buena estabilidad vítrea, poseen una amplia ventana de transmisión hasta el infrarrojo medio ( $10 \mu m$ ). Por otra parte, el samario, al igual que el praseodimio, presenta algunas inconsistencias cuando se explican sus intensidades con la teoría de Judd-Ofelt [6,7], siendo esta la única teoría que aún hoy permite explicar convenientemente las intensidades de los iones tierras raras.

Esta teoría utiliza los parámetros fenomenológicos de intensidad  $\Omega_\lambda$  para caracterizar ópticamente los iones TR en los diferentes medios orgánicos e inorgánicos donde son inmersos.

Considerando que los datos utilizados en este trabajo, provienen de un proceso experimental, es necesario hacer un estudio exhaustivo de las fuentes de error en los resultados y aún más, de la propagación de dichos errores en cálculos posteriores. Se ha dedicado un especial interés a éste tema, ya que nuestro principal objetivo, es determinar los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$ , acompañados de una incertidumbre experimental. Además de, evaluar la veracidad de la teoría de Judd-Ofelt aplicada al ion samario (Sm) en una matriz vítrea fluoroindata.

Adicionalmente, al trabajo de caracterización de ésta matriz vítrea, se han realizado tres interfaces graficas utilizando la aplicación GUIDE de MATLAB. La primera, aproxima el espectro experimental a una función polinómica fácilmente integrable, con el fin de obtener una aproximación en las áreas de los espectros de absorción. La segunda interfaz, determina las fuerzas de oscilador junto a su error experimental, haciendo uso de las áreas obtenidas con el primer programa. Finalmente, la tercera interfaz, permite seleccionar, y posteriormente determinar los parámetros de intensidad para cualquier ion tierra rara en una matriz vítrea, acompañados también de su respectivo error experimental.

## **1. EL ESTADO VITREO**

Un vidrio puede definirse como un líquido que ha perdido la habilidad de fluir, debido al aumento de su viscosidad. La formación vítrea se obtiene cuando, el fluido, desde su fase líquida es enfriado rápidamente, evitándose la fase de cristalización, caracterizada por la temperatura  $T_x$ . Si se evita la fase de cristalización, el líquido pasa a un estado metaestable, y continua enfriándose hasta alcanzar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) a partir de la cual se forma el vidrio.

El rango entre las temperaturas  $T_g$  y  $T_x$  debe ser amplio, para garantizar un buen desempeño del vidrio. Puesto que el material, al encontrarse en un estado metaestable, al absorber energía con el fin de reorganizarse, tiende a alcanzar su estado fundamental, es decir, la cristalización.

### **1.1. VIDRIOS FLUORUROS**

Los vidrios fluoruros, en comparación con los clásicos vidrios de sílice, usados en la fabricación de fibra óptica, presentan menores índices de refracción, baja atenuación de la señal, mayores ventanas de transmisión y menores energías fonónicas [1]. Estos vidrios pueden ser aplicados en las telecomunicaciones, la optoelectrónica, la medicina y la protección del medio ambiente entre otras. Los vidrios fluoruros son obtenidos mediante el método de reacción de estado sólido, y un posterior vertido en moldes precalentados. Durante el proceso de preparación

se debe tenerse especial cuidado, por su alta higroscopía. Para facilitar el proceso, es necesario utilizar cámaras secas con atmosfera de gas inerte.

## 1.2. VIDRIOS FLUOROINDATOS

En la década de los 80, Marcel Poulain y su equipo de trabajo, encontraron que el  $\text{InF}_3$  mezclado con algunos fluoruros divalentes, generaba una nueva familia de vidrios fluoruros que denominaron fluoroindatos [2]. Estos vidrios son transparentes hasta el infrarrojo ( $10 \mu\text{m}$ ), un rango mayor que en los vidrios fluorozirconados, sus precursores. También poseen una menor energía fonónica;  $510\text{cm}^{-1}$ , comparados con los  $580\text{cm}^{-1}$ , para los vidrios ZBLAN, basados en los fluoruros de Zr, Ba, La, Al y Na. Hay interesantes ventajas al usar vidrios que exhiban bajas energías fonónicas; en especial, para dispositivos laser y fibras ópticas.

En el presente trabajo, se utilizaron vidrios fluoroindatos con la siguiente composición:  $(40-x)\text{In}_2\text{O}_3 - 20\text{ZnF}_2 - 20\text{SrF}_2 - 16\text{BaF}_2 - 2\text{GdF}_3 - 2\text{NaF}_2 - x\text{Sm}_2\text{O}_3$  donde  $x = 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 4.5$ .

## 2. LAS TIERRAS RARAS

Los elementos tierras raras, están conformados por dos grupos de elementos de la tabla periódica, los llamados lantánidos y actínidos, cada grupo compuesto por catorce elementos. Ambos se caracterizan por el llenado progresivo de las capas 5f para los actínidos y 4f para los lantánidos, estos últimos, los de nuestro interés, incluyen los elementos con números atómicos del 58 al 71, y en las diferentes composiciones en que aparecen, predomina su estado trivalente.

### 2.1. CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DE LAS TIERRAS RARAS

Los elementos tierras raras, más específicamente los lantánidos, se caracterizan por la estructura electrónica interna del Xenón:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$  Con una capa parcialmente llena; es decir,  $\{Xe\}4f^N$ , con  $N=1$  para el Cerio, hasta  $N=14$  para el lutecio. También tienen dos o tres electrones más externos ( $6s^2$  ó  $6s^2 5d^1$ ).

Tabla 1. Configuración electrónica de los elementos tierras raras [3].

ELEMENTO	NUMERO ATOMICO	CONFIGURACION ELECTRONICA		ESTADOS DE OXIDACION
		Átomo neutro	Catión $Ln^{3+}$	
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1$	3, 4
Pr	59	$4f^2 5d^1 6s^2$	$4f^2$	3, 4
Nd	60	$4f^3 5d^1 6s^2$	$4f^3$	3

Pm	61	$4f^4 5d^1 6s^2$	$4f^4$	3
Sm	62	$4f^5 5d^1 6s^2$	$4f^5$	2, 3
Eu	63	$4f^6 5d^1 6s^2$	$4f^6$	2, 3
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	3
Tb	65	$4f^8 5d^1 6s^2$	$4f^8$	3, 4
Dy	66	$4f^9 5d^1 6s^2$	$4f^9$	3
Ho	67	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	$4f^{10}$	3
Er	68	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	$4f^{11}$	3
Tm	69	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	$4f^{12}$	2, 3
Yb	70	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	$4f^{13}$	2, 3
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	3

## 2.2. ESPECTROSCOPIA DE LAS TIERRAS RARAS

Las tierras raras poseen los espectros más complejos, comparados con los demás elementos de la tabla periódica. Las transiciones entre los niveles energéticos y configuración de las tierras raras, dan como resultado muchas líneas espectrales sin ninguna regularidad aparente.

Cuando los iones lantánidos, son incorporados en diferentes matrices, los espectros de absorción, presentan grupos de muchas líneas finas, que tienen una alta similitud con sus espectros atómicos correspondientes. Para el caso de los vidrios, las transiciones presentan un ensanchamiento característico. Aún así, el ancho de línea de la banda, es mucho menor que en el espectro de absorción de los iones de los metales de transición.

Los iones tierras raras, adoptan la estructura externa de una capa completa de gas noble (Xenón con dos electrones 5s y seis electrones 5p). Ésta es una estructura ópticamente inactiva. El nivel anterior en la estructura del Xenón es la capa 4f que se llena sucesivamente, al pasar de un elemento a otro. A la mayoría de las transiciones que ocurren en la capa 4f, se le atribuyen las bandas estrechas observadas en los espectros de absorción y emisión de las tierras raras en el rango entre  $1.000$  y  $50.000 \text{ cm}^{-1}$ . La agudeza de estas líneas se debe al hecho, que el orbital 4f está fuertemente blindado por las capas más externas,  $5s^2 5p^6$ , lo que hace que estos electrones interactúen muy débilmente con el medio circundante.

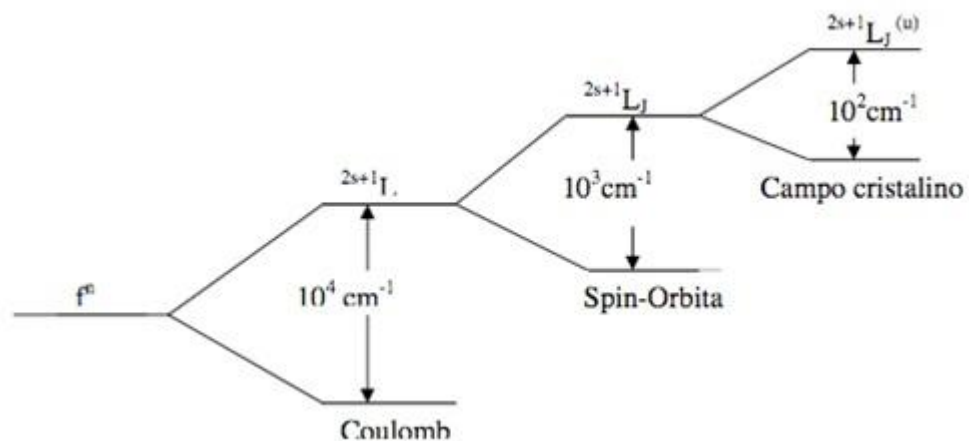
La intensidad del espectro f-f de los lantánidos comenzó a ser estudiada con mayor rigor a partir de la publicación hecha por VAN VLECK en 1937 [4]. En ese momento, no se habían establecido los niveles de energía correspondiente a las transiciones espectrales. Tampoco se tenía información acerca de las líneas agudas en la región visible e infrarroja en los espectros de los iones trivalentes; y no se sabía si éstas eran debidas a transiciones dentro de la configuración  $4f^N$  o a transiciones entre ésta y una configuración de mayor energía como la  $4f^{N-1} 5d$ . Para éste último caso, las transiciones podrían ocurrir por el mecanismo de dipolo eléctrico; y en el primer caso, por el mecanismo de dipolo eléctrico forzado, y por el mecanismo de dipolo magnético o cuádruplo eléctrico.

Años después, se demostró que las intensidades de las transiciones de dipolo magnético o cuádruplo eléctrico son muy débiles para ser importantes, y se optó por utilizar las transiciones de dipolo eléctrico forzado, para explicar las intensidades de los iones TR en los diferentes medios donde son inmersos.

La dificultad para estimar las intensidades de las transiciones de dipolo eléctrico forzado, restringió los trabajos teóricos sobre las intensidades de las líneas de absorción de los iones lantánidos; dado que éstas surgen de la mezcla entre la configuración  $4f^N$  y otra de paridad opuesta, por ejemplo, la  $4f^{N-1} 5d$ . Para calcular ésta mezcla de configuraciones, no es suficiente conocer las energías y las funciones propias de la configuración  $4f^{N-1} 5d$ ; también debe conocerse, la parte del potencial cristalino que es responsable de la mezcla (efecto de perturbaciones).

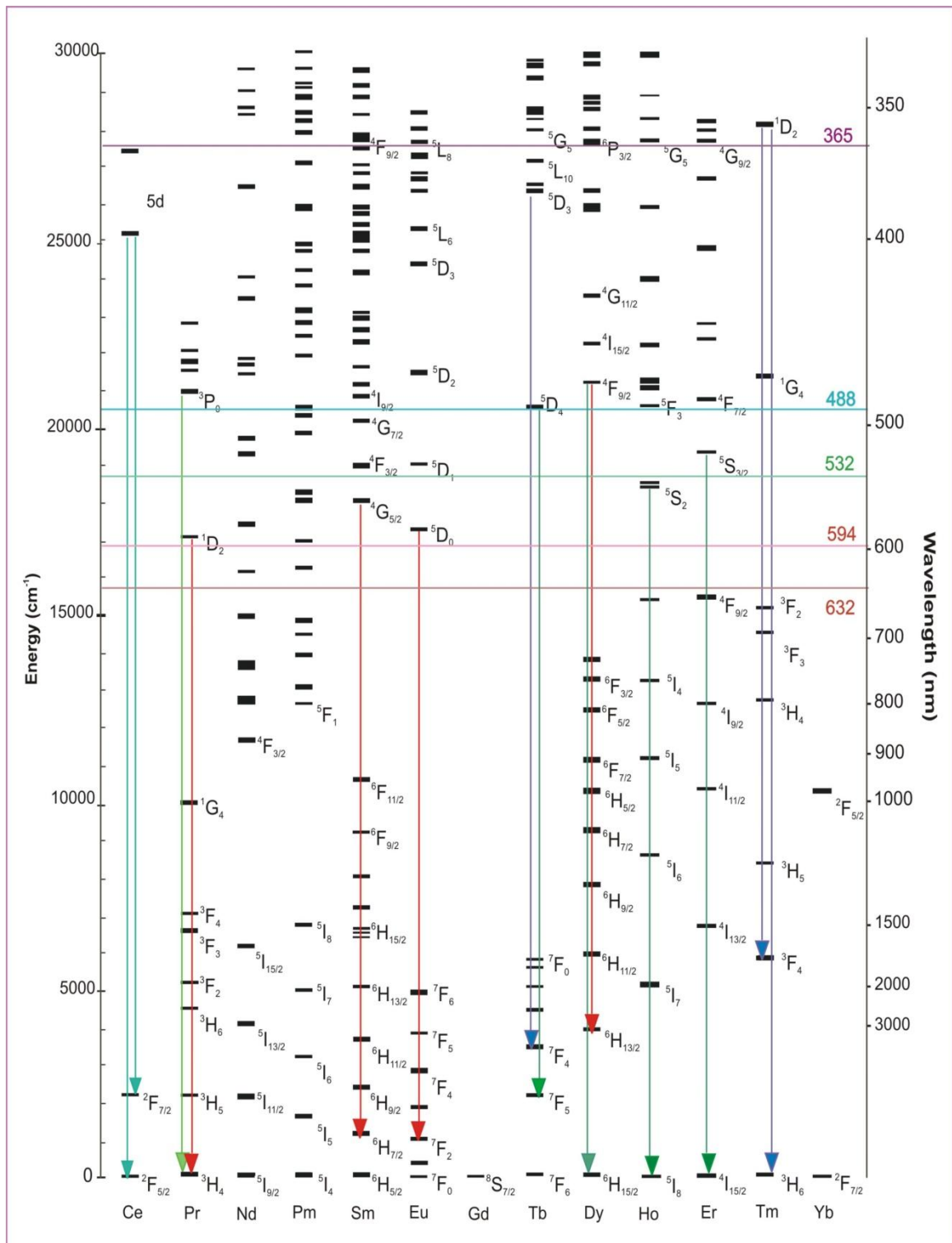
En 1962, Judd e independientemente Ofelt, publicaron una teoría hoy conocida como la teoría de Judd-Ofelt, la cual explica convenientemente las intensidades de las líneas espectrales para la mayoría de los iones lantánidos.

Figura 1. Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía de los iones tierras raras debido a las diferentes interacciones [6].



Dieke y Crosswhite [5], proporcionaron una completa asignación a los grupos de niveles de energía para todos los iones tierras raras lantánidos trivalentes en tricloruros anhídridos.

Figura 2. Esquema de los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes [5].



### 3. TEORÍA DE JUDD-OFELT

Los espectros de los iones tierras raras en vidrios, representan una importante fuente de información utilizada en diversas aplicaciones prácticas. A partir de estos espectros obtenemos la información necesaria para identificar importantes niveles de energía electrónicos, y frecuencias vibracionales asociados a los estados terminales de cada una de las excitaciones electrónicas. Esta información también es esencial para la caracterización óptica de nuevos materiales de interés tecnológico cuyas principales aplicaciones se asocian entre otras, a la fabricación de láseres, fibras ópticas con muy bajas pérdidas, y amplificadores ópticos.

Las intensidades espectrales de las transiciones electrónicas de los iones lantánidos, han sido abordadas utilizando la teoría de Judd-Ofelt [6-7]. El comportamiento estático del campo cristalino, significó un notable avance en la comprensión de los mecanismos de relajación radiativos, en el caso de cristales y vidrios dopados con iones lantánidos. Para estos sistemas, se supone que una excitación del tipo f-f adquiere intensidad espectral de transiciones del tipo f-d y/o f-g, siendo la perturbación estática, la proveniente de las componentes impares del potencial de campo cristalino.

El formalismo se desarrollo suponiendo que los iones metal (M) y iones ligantes (L) están separados por una distancia suficientemente grande con el fin de excluir el recubrimiento angular de las densidades de cargas. En consecuencia, el potencial de interacción es de largo alcance (Coulombiano) y los fenómenos de transferencia de cargas y otros relacionados, quedan fuera de los alcances del

modelo. La teoría de Judd- Ofelt, fue diseñada para explicar las intensidades espectrales en diferentes matrices vítreas y cristales dopados con iones lantánidos, incorporando exclusivamente la contribución de campo cristalino a las fuerzas dipolares eléctricas inducidas de las transiciones electrónicas [6-7].

### **3.1. MODELO DE INTENSIDADES f-f**

Las transiciones electrónicas entre los niveles  $f^N$ , no implican cambio en paridad, así que, las transiciones de dipolo eléctrico son prohibidas por la regla de Laporte. Estas transiciones se vuelven permitidas si los armónicos impares del campo cristalino estático, mezclan estados de paridad opuesta a la configuración  $4f^N$ . Esto puede ocurrir estáticamente, si el ion tierra rara reside en sitios de la red carente de simetría de inversión.

Esta teoría está basada en las siguientes hipótesis:

- Los términos impares del campo cristalino generan una mezcla entre las configuraciones electrónicas de paridades opuestas que dan lugar al mecanismo de dipolo eléctrico inducido.
- La diferencia de energía entre dos configuraciones son aproximadamente iguales a la diferencia de energía entre los baricentros de las respectivas configuraciones electrónicas involucradas.
- Todos los niveles del estado base son asumidos igualmente poblados.

### 3.2. FUERZA DE OSCILADOR EXPERIMENTAL

El tratamiento cuantitativo de las intensidades de las bandas de absorción de los lantánidos trivalentes, relacionan la fuerza de oscilador determinada experimentalmente,  $f_{\text{exp}}$ , y la del modelo teórico que está basada en los mecanismos a través de los cuales la radiación puede ser absorbida.

La fuerza de oscilador experimental puede ser obtenida a partir de la expresión:

$$f_{\text{exp}} = \frac{4.318 \times 10^{-9}}{cl\lambda^2} \int k(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

Donde  $k(\lambda)$  es la densidad óptica,  $c$  [mol/l] es la concentración,  $l$  [cm] es el camino óptico y  $\lambda$  [nm] es la longitud de onda correspondiente al baricentro de la transición.

### 3.3. FUERZA DE OSCILADOR TEÓRICA

La fuerza de oscilador de una línea espectral correspondiente a una transición de dipolo eléctrico, desde un estado base  $|A\rangle$  hasta un estado excitado  $|B\rangle$ , está dado por la ecuación:

$$f_{\text{teo}} = \left[ \frac{8\pi^2 mc\sigma}{h} \right] \chi \left| \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle \right|^2 \quad (2)$$

Donde  $m$  es la masa del electrón,  $c$  es la velocidad de la luz,  $h$  es la constante de Planck,  $\sigma$  es la energía de transición ( $\text{cm}^{-1}$ , inverso de la longitud de onda),  $\chi$  es la corrección del campo de Lorentz para la refractividad del medio, y  $D_q^{(i)}$  es el operador del dipolo eléctrico. Los elementos de matriz del operador de dipolo eléctrico se anulan entre estados provenientes de la misma configuración.

Para la aproximación del ion libre, los estados de la configuración  $4f^N$  se toman como combinaciones lineales de los estados acoplados de Russell-Saunders  $|f^N \alpha SLJ\rangle$ :

$$|f^N \alpha [SL]J\rangle = \sum_{S,L} A(S,L) f^N \alpha SLJ \quad (3)$$

Donde  $\alpha$  representa todos los números cuánticos diferentes de  $S$ ,  $L$  y  $J$  necesarios para especificar completamente el estado. La función de onda definida en la ecuación (3), será escrita como  $|f^N \psi J\rangle$ .

La matriz del operador del dipolo eléctrico, se anula entre estados de la misma configuración. Para forzar una transición de dipolo eléctrico, es necesario combinar dentro de la configuración  $4f^N$ , otra configuración que tenga paridad opuesta. Tal combinación se puede lograr por los términos de paridad impar de la expansión del campo cristalino.

$$V^{C.F} = \sum_{t,p} A_{t,p} D_p^{(t)} \quad \text{Con } t \text{ impar}$$

Donde  $A_{t,p}$  son los coeficientes del campo cristalino, y  $D_p^{(t)}$  es un tensor de rango  $t$  con componentes  $p$ . Considerando el campo cristalino como una perturbación de primer orden, y además, como una combinación en estados de una configuración

de paridad opuesta de mayor energía  $|nl\alpha''[S''L'']J''\rangle$ , el cual será escrito como  $|\psi''\rangle$  podemos escribir  $|A\rangle$  y  $|B\rangle$  de la siguiente forma:

$$|A\rangle = |f^N \psi JM\rangle + \sum_k \frac{\langle \psi'' | \langle f^N \psi JM | V^{C.F} | \psi'' \rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} |f^N \psi JM\rangle$$

$$|B\rangle = |f^N \psi' J' M'\rangle + \sum_k \frac{\langle \psi'' | \langle f^N \psi' J' M' | V^{C.F} | \psi'' \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')} |f^N \psi' J' M'\rangle$$

Donde  $k$  representa todos los números cuánticos de la configuración excitada.  $E(4f^N J)$ ,  $E(4f^N J')$  y  $E(\psi'')$  son las energías de los niveles  $4f^N J$ ,  $4f^N J'$  y  $\psi''$  respectivamente.

Por lo tanto, la fuerza de oscilador  $f$  de una línea espectral de una transición del estado  $|A\rangle$  hasta  $|B\rangle$  es de la siguiente forma:

$$f = \left[ \frac{8\pi mc\sigma}{h} \right] \chi \left| \sum_{k,t,p} A_{k,t,p} \left\{ \frac{\langle f^N \psi JM | D_q^{(1)} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | D_p^{(t)} | f^N \psi' J' M' \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')} + \frac{\langle f^N \psi JM | D_q^{(1)} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | D_p^{(t)} | f^N \psi' J' M' \rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} \right\} \right| \quad (4)$$

De acuerdo con la teoría de Judd-Ofelt, la ecuación (4) puede ser escrita de la forma:

$$f = \frac{8\pi^2 mc\sigma}{3h(2J+1)} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi' J' \rangle^2 \quad (5)$$

Donde  $U^{(\lambda)}$  es un operador unitario de rango  $\lambda$ ;  $\Omega_\lambda$  son los llamados parámetros de intensidad, que pueden ser evaluados de los datos experimentales e involucran

las partes radiales de las funciones de onda  $4f^N$ ,  $4f^{N-1}$  y la interacción entre el ion central y sus más próximos vecinos.

Los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 1, 2, \dots, 6$ ), pueden ser calculados por medio de las fuerzas de oscilador experimental, utilizando el método de ajuste de mínimos cuadrados, el cual será descrito más adelante. La ventaja de los parámetros  $\Omega_\lambda$  es que sólo se necesita un conjunto de estos parámetros para describir el proceso de absorción y el de emisión, dado que la expresión de  $\chi$  es diferente para cada proceso.

Los factores de corrección para un espectro de absorción, tanto de dipolo eléctrico (DE) como de dipolo magnético (DM), son:

$$\chi_{DE} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}, \quad \chi_{DM} = n \quad (\text{Absorción}).$$

Donde  $n$  es el índice de refracción del medio. Los factores de corrección para un espectro de emisión, están dados por:

$$\chi_{DE} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}, \quad \chi_{DM} = n^3 \quad (\text{Emisión}).$$

## **4. TEORÍA DE ERRORES [8]**

La sensibilidad de un instrumento, es la variación más pequeña que éste puede medir, y suele corresponder a la división más pequeña de la escala de medida o a una fracción de ésta. La precisión sin embargo, está relacionada con la reproducibilidad del resultado de la medida de una magnitud. Puede disminuir en aparatos en malas condiciones, por uso inadecuado de los mismos, o por la presencia de factores que afectan la medida. Generalmente la sensibilidad de los instrumentos, es igual a su precisión en condiciones de uso normales. El error de sensibilidad, es el error mínimo en la medida de una magnitud, y es el que se suele adoptar cuando se realiza una única medida.

### **4.1. ERRORES ALEATORIOS O ACCIDENTALES**

A menudo, el error de medida supera al error de sensibilidad, debido a factores casuales e incontrolables, que en conjunto hacen que existan diferencias entre la medida de una magnitud y su valor "verdadero". Es imposible su eliminación aunque se puede efectuar una estimación de su valor.

### **4.2. ERRORES SISTEMÁTICOS**

La diferencia entre el valor medido y el "verdadero" de una magnitud, supera el intervalo de variación de los errores casuales, también indican una inconsistencia

del método experimental, o defectos instrumentales. Se pueden poner en evidencia mediante la utilización de distintos métodos de medida, y su eliminación es posible.

### 4.3. PROPAGACIÓN DE ERRORES

Este conjunto de reglas, permite asignar un error a una función  $f(x,y,\dots)$  conocidas las incertidumbres de  $x$ ,  $y$ , etc.

#### 4.3.1. Propagación de errores en sumas y diferencias

El error absoluto de la suma y de la diferencia de dos o más magnitudes es la suma de los errores absolutos de dichas magnitudes:

$$\begin{aligned} x &= x \pm \delta x & y &= y \pm \delta y \\ q = x + y & & \delta q &\approx \delta x + \delta y \end{aligned} \quad (6)$$

#### 4.3.2. Propagación de errores en productos

El error relativo del producto es igual a la suma de los errores relativos:

$$\begin{aligned} x &= x \pm \delta x = x \left( 1 \pm \frac{\delta x}{|x|} \right) & y &= y \pm \delta y = y \left( 1 \pm \frac{\delta y}{|y|} \right) \\ q = xy & & \frac{\delta q}{|q|} &\approx \frac{\delta x}{|x|} + \frac{\delta y}{|y|} \end{aligned} \quad (7)$$

### 4.3.3. Propagación de errores en cocientes

El error relativo del cociente es la suma de los errores relativos:

$$x = x \pm \delta x = x \left( 1 \pm \frac{\delta x}{|x|} \right) \quad y = y \pm \delta y = y \left( 1 \pm \frac{\delta y}{|y|} \right)$$
$$q = \frac{x}{y} \quad \frac{\delta q}{|q|} \approx \frac{\delta x}{|x|} + \frac{\delta y}{|y|} \quad (8)$$

### 4.3.4. Error del producto por una constante

El error absoluto del producto de una constante por una magnitud es igual al producto de la constante por el error absoluto de la magnitud:

$$x = x \pm \delta x \quad A = cte$$
$$q = Ax \quad \delta q = |A| \delta x \quad (9)$$

### 4.3.5. Error de una potencia

El error relativo de una potencia es el producto de la potencia por el error relativo de la magnitud:

$$x = x \pm \delta x$$
$$q = x^n \quad \frac{\delta q}{|q|} \approx |n| \frac{\delta x}{|x|} \quad (10)$$

#### 4.3.6. Fórmula general para la propagación de errores

Las reglas para el cálculo de errores que hemos visto se pueden deducir de una fórmula más general que nos permite resolver casos más complicados.

Sean las medidas  $x, y$  con errores  $\delta x, \delta y$  usadas para calcular  $q = f(x, y)$ . Mediante un desarrollo en serie para el caso de varias variables se tiene:

$$f(x + \delta x, y + \delta y) = f(x, y) + \frac{\partial f}{\partial x} \delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \delta y + \dots$$

Con lo que:

$$\delta q = f(x + \delta x, y + \delta y) - f(x, y) \approx \left| \frac{\partial f}{\partial x} \right| \delta x + \left| \frac{\partial f}{\partial y} \right| \delta y$$

Las reglas anteriores suponen una sobreestimación del error, puesto que siempre nos situamos en el caso más desfavorable. Por ejemplo en el caso de la suma, el máximo valor posible de  $q$ ,  $q \pm \delta q$  se alcanza cuando nos equivocamos simultáneamente  $\delta x$  en  $x$  y  $\delta y$  en  $y$ , lo que es altamente improbable si las medidas son aleatorias e independientes. Una sobreestimación, o subestimación de  $x$ , no viene necesariamente acompañada de una sobreestimación, o subestimación de  $y$ .

Si las medidas son independientes:

- La hipótesis pesimista es exagerada.
- Los errores se cancela parcialmente.
- Los errores se propagan cuadráticamente.

Si se tienen las medidas de  $x, y, \dots, w$  con errores  $\delta x, \delta y, \dots, \delta w$  usadas para calcular  $q = f(x, y, \dots, w)$  y si los errores son independientes y aleatorios, entonces el error de  $q$  es la suma en cuadratura:

$$\delta q = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \delta y\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \delta w\right)^2} \quad (11)$$

Esta es la estimación que más se utiliza, incluso en casos en los que los errores de las variables son máximos, o son errores de sensibilidad.

## 5. SOLUCIÓN DE ECUACIONES LINEALES [9]

Cuando se tiene un sistema de ecuaciones lineales, en algunos casos, es necesario hacer uso de métodos numéricos para encontrar una solución. En forma compacta, usando notación de vector-matriz, un sistema de ecuaciones lineales puede escribirse así:

$$A_{M \times N} x = b \quad (12)$$

Donde

$$A_{M \times N} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{21} & \cdot & \cdot & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdot & \cdot & a_{2N} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{M1} & a_{M2} & \cdot & \cdot & a_{MN} \end{bmatrix}, \quad x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ x_N \end{bmatrix}, \quad b = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ b_M \end{bmatrix}$$

En nuestro caso,  $A_{M \times N}$  son los elementos de matriz,  $x$  son los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  y  $b$ , las fuerzas de oscilador. En este sistema de ecuaciones se tendrán tres casos:

1. El caso donde el numero de ecuaciones (M) y el numero de incógnitas (N), son iguales (M=N), tal que la matriz de coeficientes  $A_{M \times N}$  es cuadrada.
2. El caso donde el número de ecuaciones (M) es menor que el numero de incógnitas (N). Para este caso (M<N).
3. El caso donde el número de ecuaciones (M) es mayor que el número de incógnitas (N). para este caso (M>N). En este caso, no existe una solución

exacta y se tiene que encontrar una solución basada en la minimización del error global, como el error de mínimos cuadrados (LSE).

En este trabajo, se estudia un sistema con mas ecuaciones que incógnitas ( $M > N$ ), a continuación, se presenta la solución para este tipo de sistemas.

### 5.1. SOLUCIÓN PARA EL CASO SOBRE DETERMINADO ( $M > N$ )

Si el numero ( $M$ ) de ecuaciones, es mayor que el numero ( $N$ ) de incógnitas, no existe una solución que satisface todas las ecuaciones exactamente. Entonces, lo que se hace es encontrar la solución, minimizando la norma del ineludible vector de error:

$$e = Ax - b \quad (13)$$

Entonces, el problema consiste en minimizar la función

$$J = \frac{1}{2} \|e\|^2 = \frac{1}{2} \|Ax - b\|^2 = \frac{1}{2} [Ax - b]^T [Ax - b] \quad (14)$$

La solución puede ser obtenida, estableciendo la derivada de la ecuación (14) con respecto a  $x$  e igualando a cero:

$$\frac{\partial}{\partial x} J = A^T [Ax - b] = 0$$

Por lo tanto, la solución estará dada por:

$$x^0 = [A^T A]^{-1} A^T b \quad (15)$$

## 6. APROXIMACIÓN POLINOMICA DE FUNCIONES [10]

Cuando se estudia un fenómeno físico, y el resultado de dicho estudio, es una serie de datos experimentales, lo que se quiere es extraer toda la información que estos datos nos representan. Para esto, puede hacerse un estudio estadístico aunque se continuará observando el fenómeno de un modo discreto; es decir, sobre ese conjunto finito de mediciones. O bien, se puede intentar recrear o reconstruir el fenómeno en su totalidad, hallando una función que represente lo mejor posible dichos datos.

Debe tenerse en cuenta que no se está hablando de un ajuste perfecto de los datos obtenidos, ya que es posible, que los aparatos de medición y los usuarios de estos, hayan introducido errores de medición, redondeo o truncamiento, que en muchos casos, no se pueden controlar. En éste trabajo, se utilizó la técnica de aproximación polinómica para encontrar una función que se ajuste a los datos obtenidos del espectrofotómetro.

### 6.1. POLINOMIO INTERPOLADOR

En la interpolación polinomial, se parte de  $n+1$  puntos dados

$$(x_0, y_0), (x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$$

El objetivo, consiste en encontrar un polinomio de grado menor o igual que  $n$ .

$$P(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n \quad (16)$$

que pase por los puntos, es decir, que cumpla las  $n+1$  condiciones:

$$P(x_j) = y_j, \quad j = 0, 1, \dots, n.$$

Si los valores  $x_j$  son distintos, entonces se puede garantizar que existe un único polinomio de grado  $\leq n$  que cumple todas las condiciones nombradas anteriormente. Del polinomio resulta un sistema de  $n+1$  ecuaciones lineales con  $n+1$  incógnitas  $(a_0, a_1, \dots, a_n)$  el cual se puede ver así:

$$\begin{cases} a_0 + a_1x_0 + a_2x_0^2 + \dots + a_nx_0^n = y_0 \\ a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2 + \dots + a_nx_1^n = y_1 \\ \vdots \\ a_0 + a_1x_n + a_2x_n^2 + \dots + a_nx_n^n = y_n \end{cases}$$

El sistema puede escribirse matricialmente de la forma:

$$\begin{pmatrix} 1 & x_0 & x_0^2 & \cdots & x_0^n \\ 1 & x_1 & x_1^2 & \cdots & x_1^n \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_n & x_n^2 & \cdots & x_n^n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_0 \\ y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \quad (17)$$

La matriz de coeficientes del sistema se denomina *matriz de vandermonde* asociada a los puntos  $x_0, x_1, \dots, x_n$ .

Solucionando el sistema que se presenta en la ecuación (17), podemos encontrar el polinomio (16), que finalmente, permite aproximar la función de los datos estudiados.

## 7. PARTE EXPERIMENTAL

### 7.1. ANÁLISIS DE ERROR PARA LA TEORÍA DE JUDD-OFELT

La expresión utilizada para determinar la fuerza de oscilador de manera experimental, de acuerdo con la teoría de Judd-Ofelt, está dada por:

$$f = \frac{4,318 \times 10^{-9}}{cl\lambda^2} A \quad (18)$$

Donde  $c$  (mol/l) es la concentración del ion dopante en el vidrio,  $l$  (cm) es el camino óptico.  $\lambda$  (nm) es la longitud de onda correspondiente al baricentro de cada transición, y finalmente,  $A$  determina el área bajo la curva correspondiente a la banda de la transición para la cual se quiere determinar la fuerza de oscilador. De ésta expresión, las cantidades a las que se le pueden determinar una incertidumbre son:

- **Camino óptico ( $l$ ):** la incertidumbre está determinada por la sensibilidad del instrumento de medida, usado para determinar las dimensiones de la matriz vítrea.
- **Área bajo la curva:** en este caso, la incertidumbre está determinada por la comparación de las áreas obtenidas a partir de una función polinómica (área analítica) y las áreas obtenidas utilizando un método de integración numérica (área numérica).

Por lo tanto, la expresión quedaría de la forma:

$$f = \frac{4,318 \times 10^{-9}}{c\lambda^2} \frac{(A \pm \partial A)}{(l \pm \partial l)}$$

Donde  $A$  indica el área bajo la curva y  $\partial A$  indica la incertidumbre de dicha área. De acuerdo a la teoría de propagación de errores, el error relativo de un producto, al igual que el error relativo de un cociente, es la suma de los errores relativos. Por tanto, el error resultante en la expresión de la fuerza de oscilador es:

$$\partial f = \left( \frac{\partial l}{l} + \frac{\partial A}{A} \right) \frac{4,318 \times 10^{-9}}{cl\lambda^2} A \quad (19)$$

Ahora se puede expresar la fuerza de oscilador acompañada de una incertidumbre experimental:

$$f = f \pm \partial f$$

Hecho esto, podemos proseguir utilizando la fórmula para calcular la fuerza de oscilador de manera teórica, la cual está determinada por la expresión:

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)} \chi \sigma \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi J' \rangle \quad (20)$$

Donde  $m$  es la masa del electrón,  $c$  es la velocidad de la luz,  $h$  es la constante de Planck,  $\chi$  es la corrección del campo de Lorentz para la refractividad del medio.  $J$  Es el momento angular del estado fundamental del ion dopante.  $\sigma$  es la energía de transición, en  $\text{cm}^{-1}$  (inverso de la longitud de onda).  $\Omega_{\lambda}$  Son los parámetros de intensidad. La cantidad entre los corchetes son los elementos de matriz del operador unitario irreducible entre los estados involucrados en la transición.

Si se quiere calcular los parámetros de intensidad  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , la ecuación (20) puede escribirse, usando notación de vector-matriz como:

$$\begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{12} & M_{14} & M_{16} \\ M_{22} & M_{24} & M_{26} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{n2} & M_{n4} & M_{n6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tau_2 \\ \tau_4 \\ \tau_6 \end{bmatrix} \quad (21)$$

Donde  $n$  indica el número de transiciones utilizados en los cálculos, y

$$M_{i\lambda} = \frac{\sigma_i}{2J+1} U_{i\lambda}, \quad \text{para } i = 1 \dots n \text{ y } \lambda = 2, 4, 6. \quad (22)$$

$$\tau_\lambda = \frac{8\pi^2 mc}{3h} \chi \Omega_\lambda, \quad \text{para } \lambda = 2, 4, 6. \quad (23)$$

$U_{i\lambda}$  son los elementos de matriz del operador unitario irreducible, descritos anteriormente entre corchetes.

En la expresión (21), la única cantidad que tiene error experimental, es el vector de fuerzas de oscilador; obtenido a partir de la ecuación (19). Por lo tanto, este sistema puede escribirse nuevamente así:

$$\begin{bmatrix} f_1 \pm \partial f_1 \\ f_2 \pm \partial f_2 \\ \vdots \\ f_n \pm \partial f_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{12} & M_{14} & M_{16} \\ M_{22} & M_{24} & M_{26} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{n2} & M_{n4} & M_{n6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tau_2 \\ \tau_4 \\ \tau_6 \end{bmatrix} \quad (24)$$

El cual, se resuelve usando el método descrito en la sección 5.1. En este caso, la solución estaría dada por:

$$\tau = [M^T M]^{-1} M^T (f \pm \partial f) \quad (25)$$

De aquí se obtienen los vectores:

$$\tau = [M^T M]^{-1} M^T f \quad (26)$$

$$\partial \tau = [M^T M]^{-1} M^T \partial f \quad (27)$$

Por lo tanto, se obtiene el vector  $\tau$ , acompañado de un error experimental

$\tau_\lambda = \tau_\lambda \pm \partial \tau_\lambda$ . Reemplazando este valor en la ecuación (23) se tiene:

$$(\tau_\lambda \pm \partial \tau_\lambda) = \frac{8\pi^2 mc}{3h} (\chi \pm \partial \chi) \Omega_\lambda \quad (28)$$

Nótese que en la ecuación (28), también se ha introducido un error experimental para la corrección de Lorentz de un espectro de absorción, la cual puede escribirse como:

$$\chi = \frac{[(n \pm \partial n)^2 + 2]^2}{9(n \pm \partial n)} \quad (29)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción de cada matriz vítrea estudiada y  $\partial n$  está determinada por la sensibilidad del instrumento usado para medir el índice de refracción. Aplicando las técnicas de propagación de error descritas en el capítulo 4. Se puede determinar el error de la corrección de Lorentz, haciendo algunos cambios de variables:

$$A = n^2, \quad \partial A = 2 \frac{\partial n}{n} n^2 = 2n \partial n.$$

$$B = n^2 + 2, \quad \partial B = 2n \partial n + 0 = 2n \partial n.$$

$$C = (n^2 + 2)^2, \quad \partial C = 2 \times \frac{2n\partial n}{n^2 + 2} (n^2 + 2)^2 = 4n\partial n(n^2 + 2).$$

Ahora podríamos escribir a  $\chi$  como:

$$\chi = \frac{C \pm \partial C}{9(n \pm \partial n)}$$

Esto finalmente da como resultado que:

$$\partial \chi = \left( \frac{\partial C}{C} + \frac{9\partial n}{9n} \right) \frac{C}{9n}$$

Reemplazando se tiene que:

$$\partial \chi = \left( \frac{4n\partial n}{(n^2 + 2)} + \frac{\partial n}{n} \right) \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \quad (30)$$

Ahora bien, retornando a la ecuación (28), y despejando de esta a  $\Omega_\lambda$ , se tiene:

$$\Omega_\lambda = \frac{3h}{8\pi^2 mc} \frac{\tau_\lambda \pm \partial \tau_\lambda}{\chi \pm \partial \chi} \quad (31)$$

Finalmente, podemos obtener los parámetros de intensidad, acompañados de su respectiva incertidumbre experimental:

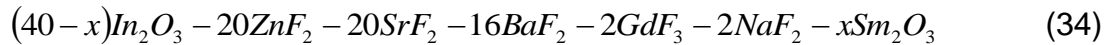
$$\Omega_\lambda = \frac{3h}{8\pi^2 mc} \frac{\tau_\lambda}{\chi} \quad (32)$$

$$\partial \Omega_\lambda = \left( \frac{\partial \tau_\lambda}{\tau_\lambda} + \frac{\partial \chi}{\chi} \right) \frac{3h}{8\pi^2 mc} \frac{\tau_\lambda}{\chi} \quad (33)$$

Donde  $\partial \tau_\lambda$  y  $\partial \chi$  están determinados por las ecuaciones (27) y (30) respectivamente.

## 7.2. MATRICES VÍTREAS

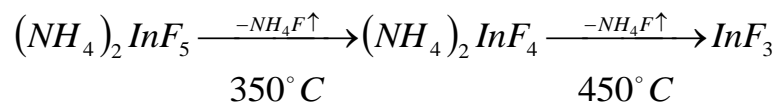
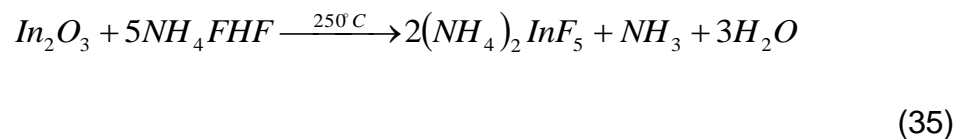
En este trabajo se utilizaron seis muestras vítreas con la siguiente composición:



Para  $x = 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 4.5$ .

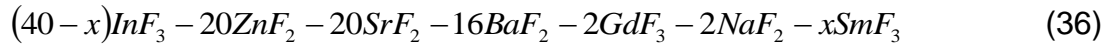
En razón a que dos de los reactivos se encuentran como óxidos: el óxido de indio ( $In_2O_3$ ) y el óxido de samario ( $Sm_2O_3$ ); es necesario someter estos óxidos a un proceso de fluoración, mediante el cual son sintetizados en fluoruros. Esto se logra, adicionando un porcentaje excesivo de Bifluoruro de Amonio ( $NH_4F - HF$ ).

La reacción obtenida es:



La salida continua de  $NH_4F$  produce una atmosfera con alto contenido de flúor, la cual garantiza una alta tasa de conversión. El resultado es un producto libre de óxidos contaminantes.

Después del proceso de fluoración, la nueva composición de los vidrios es:



### 7.3. PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS MUESTRAS

#### 7.3.1. Densidad y concentración

Para determinar la densidad de las muestras vítreas, se utilizó la siguiente expresión:

$$\rho_T = \sum_i \frac{\%_i}{100\%} \rho_i \quad (37)$$

Donde  $\%_i$  es el porcentaje de cada componente en el vidrio,  $\rho_i$  es la densidad de cada componente de la ecuación (34) y  $\rho_T$  es la densidad total del vidrio. De esta forma, obtenemos la densidad nominal de las muestras.

Para el cálculo de las concentraciones, se determinó el volumen de un mol de la expresión (34), utilizando la expresión  $V = M / \rho_T$  donde  $M$  es la masa en gramos y  $\rho_T$  está determinada por la expresión (35).

La expresión para determinar la concentración está dada por:

$$\text{concentracion} = \frac{\text{masa en mol del dopante}}{\text{volumen en litros de la muestra}} \quad (38)$$

La masa en mol del dopante, para cada muestra, está determinada por:

$$\text{masa en mol del dopante} = \frac{\% \text{SmF}_3}{100\%}$$

Las densidades y concentraciones de cada muestra se presentan a continuación.

Tabla 2. Densidades y concentraciones de los vidrios fluoroindatos dopados con SmF<sub>3</sub>.

% SmF <sub>3</sub>	Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	Concentración (mol/litro)
1.0	4.60	0.31
2.0	4.62	0.62
2.5	4.63	0.78
3.0	4.64	0.94
4.0	4.66	1.25
4.5	4.67	1.41

Fuente: Autor del proyecto.

### 7.3.2. Índice de refracción y camino óptico

La perturbación que sufre una onda electromagnética al incidir en un medio, se debe a la influencia de éste, causando una variación en su velocidad e intensidad. El índice de refracción  $\eta$ , mide la razón entre la velocidad de la radiación en el vacío  $c$ , y la velocidad de la radiación en el medio  $c_m$ . Por lo tanto  $\eta = c/c_m$ . Por otra parte, el camino óptico está determinado por el grosor de las muestras vítreas.

El índice de refracción fue medido utilizando un refractómetro Abbe 3L y el camino óptico, se midió con un calibrador digital Mitutuyo. Los resultados se presentan a continuación.

Tabla 3. Índices de refracción y longitud de camino óptico de los vidrios fluoroindatos dopados con  $\text{SmF}_3$ .

% $\text{SmF}_3$	Índice de refracción	Camino óptico (cm)
1.0	1.484	0.202
2.0	1.488	0.173
2.5	1.489	0.222
3.0	1.487	0.182
4.0	1.484	0.228
4.5	1.492	0.240

Fuente: Autor del proyecto.

Las incertidumbres del índice de refracción y del camino óptico, están asociadas con la sensibilidad de los aparatos de medida. Por tal razón, se determinó un margen experimental de 0.002 para ambas medidas. Esto es:  $\partial\eta = 0.002$  y  $\partial l = 0.002$ .

## 8. CÁLCULOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 8.1. ÁREAS

Para determinar las fuerzas de oscilador, es necesario encontrar el área bajo la curva de cada transición. Para esto se utilizó el software Spectra Manager, con el fin de determinar las áreas, utilizando métodos de integración numérica. También se utilizó una interfaz gráfica realizada en MATLAB, para determinar las áreas por medio de la integral de un polinomio que aproxime la curva de cada transición.

Esta primera interfaz gráfica de MATLAB, permite incluir el espectro como una colección de puntos (x, y) desde un archivo de texto. Posteriormente, permite seleccionar los puntos inicial y final para los cuales se quiere aproximar la función. Y finalmente, se puede elegir el grado del polinomio que aproxima la función y ver superpuestas, la gráfica de la función aproximada con la gráfica de los puntos obtenidos del espectrofotómetro; esto para poder elegir el polinomio que más se aproxima al espectro obtenido.

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 4, 5 y 6. Donde se presentan las áreas numéricas (A. N.), obtenidas con Spectra Manager, las áreas analíticas (A. A.) y el grado de los polinomios aproximados (G. P.), obtenidos con MATLAB; además de los baricentros (B) de cada transición desde el estado base ( ${}^6\text{H}_{5/2}$ ) para las diferentes concentraciones estudiadas.

Tabla 4. Áreas numéricas y analíticas para los vidrios con concentración 1.0 y 2.0 mol %.

No	De ${}^6\text{H}_{5/2}$ a:	B (nm)	1.0			2.0		
			A. N.	A. A.	G. P.	A. N.	A. A.	G. P.
1	${}^4\text{P}_{5/2}$	304.8	0.022	0.025	23	0.030	0.033	12
2	${}^4\text{P}_{3/2}$	316	0.057	0.049	21	0.087	0.094	31
3	${}^4\text{G}_{9/2}$	331.4	0.011	0.010	23	0.020	0.019	20
4	${}^4\text{H}_{9/2}, {}^4\text{D}_{7/2}$	343.2	0.080	0.081	20	0.133	0.130	16
5	${}^4\text{D}_{3/2}, ({}^4\text{D}, {}^4\text{D})_{9/2}$	360.4	0.166	0.188	40	0.271	0.281	35
6	${}^6\text{P}_{7/2}$	373	0.114	0.116	30	0.188	0.182	31
7	${}^6\text{P}_{3/2}$	399.8	0.784	0.861	39	1.268	1.313	41
8	${}^4\text{M}_{19/2}$	416	0.063	0.063	21	0.101	0.099	23
9	${}^4\text{G}_{9/2}$	438.6	0.064	0.064	16	0.110	0.110	15
10	${}^4\text{I}_{11/2}$	473.8	0.470	0.475	22	0.772	0.776	21
11	${}^4\text{G}_{7/2}$	499.4	0.004	0.004	20	0.007	0.007	27
12	${}^4\text{F}_{3/2}$	526.2	0.004	0.004	17	0.006	0.006	21
13	${}^4\text{G}_{5/2}$	559.4	0.010	0.010	29	0.023	0.022	28
14	${}^6\text{F}_{11/2}$	945.8	0.778	0.748	35	0.779	0.791	35
15	${}^6\text{F}_{9/2}$	1081.4	4.192	4.234	31	6.575	6.648	24
16	${}^6\text{F}_{7/2}$	1237.2	8.714	8.689	21	14.000	14.180	21
17	${}^6\text{F}_{5/2}$	1383.6	5.694	5.664	21	8.948	8.930	22
18	${}^6\text{F}_{3/2}$	1502.6	4.368	4.459	23	6.933	6.961	22
19	${}^6\text{H}_{13/2}$	2018	0.031	0.030	13	0.056	0.057	13

Fuente: Autor del proyecto.

Tabla 5. Áreas numéricas y analíticas para los vidrios con concentración 2.5 y 3.0 mol %.

No	De ${}^6\text{H}_{5/2}$ a:	B (nm)	2.5			3.0		
			A. N.	A. A.	G. P.	A. N.	A. A.	G. P.
1	${}^4\text{P}_{5/2}$	304.8	0.023	0.022	20	0.038	0.037	22
2	${}^4\text{P}_{3/2}$	316	0.092	0.093	23	0.130	0.130	24
3	${}^4\text{G}_{9/2}$	331.4	0.025	0.025	20	0.031	0.029	17
4	${}^4\text{H}_{9/2}, {}^4\text{D}_{7/2}$	343.2	0.154	0.156	15	0.191	0.196	16
5	${}^4\text{D}_{3/2}, ({}^4\text{D}, {}^4\text{D})_{9/2}$	360.4	0.303	0.270	40	0.377	0.383	40
6	${}^6\text{P}_{7/2}$	373	0.209	0.201	31	0.259	0.256	31
7	${}^6\text{P}_{3/2}$	399.8	1.408	1.613	39	1.746	1.781	38
8	${}^4\text{M}_{19/2}$	416	0.113	0.109	22	0.140	0.141	21
9	${}^4\text{G}_{9/2}$	438.6	0.121	0.121	18	0.149	0.147	17
10	${}^4\text{I}_{11/2}$	473.8	0.845	0.850	20	1.051	1.054	22
11	${}^4\text{G}_{7/2}$	499.4	0.008	0.008	24	0.010	0.012	25
12	${}^4\text{F}_{3/2}$	526.2	0.007	0.006	29	0.009	0.009	26
13	${}^4\text{G}_{5/2}$	559.4	0.023	0.024	29	0.030	0.030	23
14	${}^6\text{F}_{11/2}$	945.8	1.079	1.074	34	1.198	1.190	34
15	${}^6\text{F}_{9/2}$	1081.4	8.626	8.727	20	10.680	10.850	28
16	${}^6\text{F}_{7/2}$	1237.2	17.950	18.630	22	22.330	22.220	21
17	${}^6\text{F}_{5/2}$	1383.6	11.540	11.810	21	14.190	13.950	22
18	${}^6\text{F}_{3/2}$	1502.6	8.544	8.566	24	10.760	10.830	23
19	${}^6\text{H}_{13/2}$	2018	0.068	0.067	12	0.086	0.087	13

Fuente: Autor del proyecto.

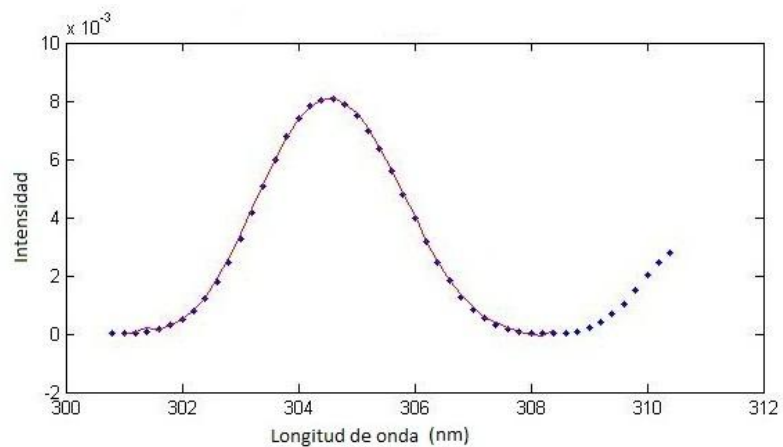
Tabla 6. Áreas numéricas y analíticas para los vidrios con concentración 4.0 y 4.5 mol %.

No	De ${}^6\text{H}_{5/2}$ a:	B (nm)	4.0			4.5		
			A. N.	A. A.	G. P.	A. N.	A. A.	G. P.
1	${}^4\text{P}_{5/2}$	304.8	0.060	0.066	25	0.070	0.065	23
2	${}^4\text{P}_{3/2}$	316	0.210	0.220	24	0.256	0.262	23
3	${}^4\text{G}_{9/2}$	331.4	0.053	0.053	11	0.066	0.065	13
4	${}^4\text{H}_{9/2}, {}^4\text{D}_{7/2}$	343.2	0.331	0.324	16	0.411	0.424	18
5	${}^4\text{D}_{3/2}, ({}^4\text{D}, {}^4\text{D})_{9/2}$	360.4	0.612	0.594	40	0.772	0.844	40
6	${}^6\text{P}_{7/2}$	373	0.421	0.402	31	0.535	0.531	31
7	${}^6\text{P}_{3/2}$	399.8	2.830	2.750	44	3.586	3.875	38
8	${}^4\text{M}_{19/2}$	416	0.226	0.234	21	0.284	0.313	22
9	${}^4\text{G}_{9/2}$	438.6	0.245	0.246	17	0.304	0.303	17
10	${}^4\text{I}_{11/2}$	473.8	1.725	1.736	22	2.179	2.176	22
11	${}^4\text{G}_{7/2}$	499.4	0.016	0.011	27	0.020	0.018	28
12	${}^4\text{F}_{3/2}$	526.2	0.014	0.015	16	0.017	0.018	22
13	${}^4\text{G}_{5/2}$	559.4	0.054	0.052	31	0.078	0.079	33
14	${}^6\text{F}_{11/2}$	945.8	1.534	1.547	32	2.375	2.371	32
15	${}^6\text{F}_{9/2}$	1081.4	13.460	13.730	29	16.970	17.070	28
16	${}^6\text{F}_{7/2}$	1237.2	28.280	28.440	29	34.910	34.880	21
17	${}^6\text{F}_{5/2}$	1383.6	18.780	18.970	21	22.520	22.810	22
18	${}^6\text{F}_{3/2}$	1502.6	14.750	14.940	24	18.150	18.290	25
19	${}^6\text{H}_{13/2}$	2018	0.121	0.121	12	0.155	0.160	12

Fuente: Autor del proyecto.

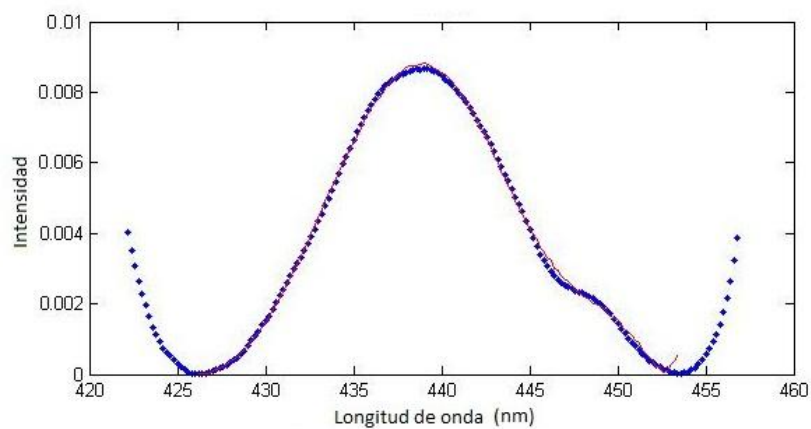
A continuación se presentan algunas de las gráficas obtenidas al hacer la aproximación polinómica de algunas transiciones. Los puntos azules son los datos experimentales y la línea roja es la función aproximada. Puede verse que para algunas de estas, la aproximación funcionó muy bien, y en otras, no fue completamente congruente.

Figura 3. Aproximación para la transición de  ${}^6H_{5/2}$  a  ${}^4G_{9/2}$  (1), utilizando un polinomio de grado 20, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



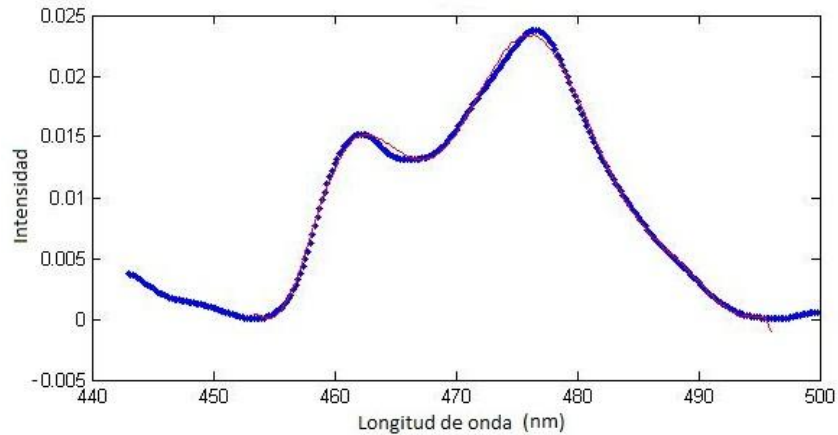
Fuente: Autor del proyecto.

Figura 4. Aproximación para la transición de  ${}^6H_{5/2}$  a  ${}^4P_{5/2}$  (9), utilizando un polinomio de grado 15, para el vidrio de concentración 2.5 Mol%.



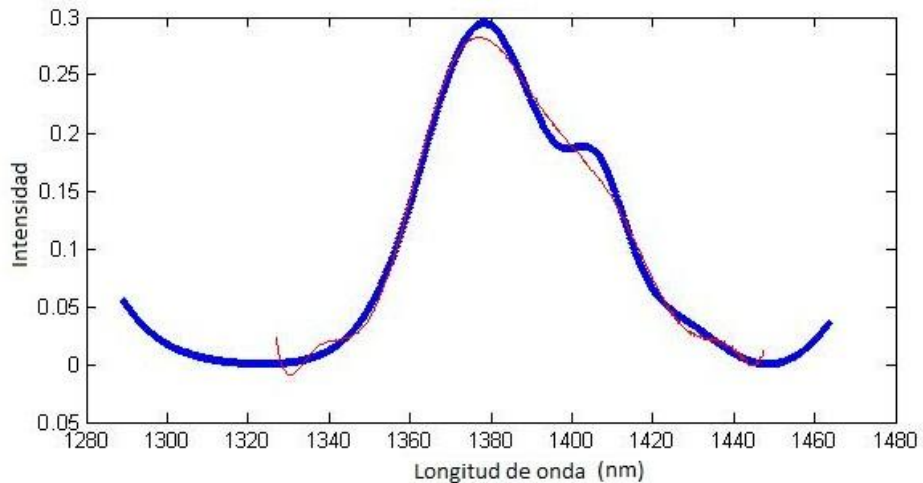
Fuente: Autor del proyecto.

Figura 5. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^4\text{I}_{11/2}$  (10), utilizando un polinomio de grado 22, para el vidrio de concentración 1.0 Mol%.



Fuente: Autor del proyecto.

Figura 6. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^6\text{F}_{5/2}$  (17), utilizando un polinomio de grado 22, para el vidrio de concentración 3.0 Mol%.



Fuente: Autor del proyecto.

De las anteriores gráficas se puede observar que la aproximación polinómica funciona muy bien para algunas transiciones (figuras 3, 4 y 5) y en otras, no se logra obtener un polinomio que aproxime completamente la transición (figura 6).

Esto, por una parte, se debe al solapamiento de las bandas, si las transiciones tienen formas muy complejas, es muy difícil que un polinomio pueda reproducir fielmente la forma de ésta; y por otra parte, se debe a la poca altura (intensidad) de las bandas, debido a esto, los coeficientes que acompañan cada término del polinomio, son muy pequeños y esto hace que sean más afectados por los errores de truncamiento y redondeo implícitos en las operaciones matemáticas y el software utilizado.

## 8.2. FUERZAS DE OSCILADOR

Para calcular las fuerzas de oscilador y su error experimental, se utilizaron las ecuaciones (18) y (19) respectivamente; además de esto, utilizando las concentraciones y caminos ópticos presentados en las tablas 2 y 3. Los resultados fueron obtenidos utilizando una interfaz gráfica realizada en MATLAB.

Esta segunda interfaz, permite incluir las áreas (numéricas y analíticas) y los baricentros como vectores en un archivo de texto. También permite introducir la concentración y el camino óptico de cada matriz vítrea acompañados de sus respectivos errores. Al final, el programa arroja un nuevo archivo de texto con la fuerza de oscilador y el error de cada una, organizados en un arreglo de dos vectores.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 6 y 7. Donde se presentan las fuerzas de oscilador ( $f$ ) y su respectivo error ( $\partial f$ ); además de los baricentros (B) de cada transición desde el estado base ( ${}^6\text{H}_{5/2}$ ) para las diferentes concentraciones estudiadas.

Tabla 7. Fuerzas de oscilador  $f$  y sus respectivos errores experimentales  $\partial f$  para los vidrios con concentración 1.0, 2.0 y 2.5 mol %.

No	De ${}^6\text{H}_{5/2}$ a:	B ( $\text{cm}^{-1}$ )	1.0		2.0		2.5	
			$f$ ( $10^{-6}$ )	$\partial f$ ( $10^{-8}$ )	$f$ ( $10^{-6}$ )	$\partial f$ ( $10^{-8}$ )	$f$ ( $10^{-6}$ )	$\partial f$ ( $10^{-8}$ )
1	${}^4\text{P}_{5/2}$	32808.4	0.164	2.641	0.131	1.408	0.063	0.322
2	${}^4\text{P}_{3/2}$	31645.6	0.394	6.052	0.352	3.011	0.230	0.470
3	${}^4\text{G}_{9/2}$	30175	0.067	0.519	0.072	0.413	0.057	0.067
4	${}^4\text{H}_{9/2}, {}^4\text{D}_{7/2}$	29137.5	0.468	1.277	0.453	1.447	0.326	0.760
5	${}^4\text{D}_{3/2}, ({}^4\text{D}, {}^4\text{D})_{9/2}$	27746.9	0.879	12.55	0.841	4.071	0.582	7.014
6	${}^6\text{P}_{7/2}$	26809.6	0.566	1.552	0.543	2.334	0.374	1.699
7	${}^6\text{P}_{3/2}$	25012.5	3.384	36.53	3.194	15.03	2.197	33.96
8	${}^4\text{M}_{19/2}$	24038.5	0.249	0.438	0.235	0.685	0.163	0.665
9	${}^4\text{G}_{9/2}$	22810.2	0.231	0.229	0.229	0.370	0.156	0.244
10	${}^4\text{I}_{11/2}$	21106	1.442	3.118	1.385	2.319	0.939	1.313
11	${}^4\text{G}_{7/2}$	20024	0.011	0.045	0.011	0.032	0.008	0.013
12	${}^4\text{F}_{3/2}$	18989.7	0.011	0.027	0.009	0.015	0.006	0.053
13	${}^4\text{G}_{5/2}$	17889.1	0.022	0.031	0.030	0.101	0.019	0.059
14	${}^6\text{F}_{11/2}$	10575.3	0.600	2.930	0.351	0.945	0.301	0.410
15	${}^6\text{F}_{9/2}$	9247.3	2.472	4.924	2.263	5.130	1.839	3.811
16	${}^6\text{F}_{7/2}$	8082.8	3.926	5.013	3.682	8.991	2.924	13.71
17	${}^6\text{F}_{5/2}$	7227.5	2.051	3.111	1.882	2.554	1.503	4.871
18	${}^6\text{F}_{3/2}$	6655.1	1.334	4.100	1.236	1.928	0.944	1.093
19	${}^6\text{H}_{13/2}$	4959.8	0.005	0.025	0.006	0.013	0.004	0.008

Fuente: Autor del proyecto.

Tabla 8. Fuerzas de oscilador y sus respectivos errores experimentales para los vidrios con concentración 3.0, 4.0 y 4.5 mol %.

No	De ${}^6\text{H}_{5/2}$ a:	B ( $\text{cm}^{-1}$ )	3.0		4.0		4.5	
			$f$ ( $10^{-6}$ )	$\partial f$ ( $10^{-8}$ )	$f$ ( $10^{-6}$ )	$\partial f$ ( $10^{-8}$ )	$f$ ( $10^{-6}$ )	$\partial f$ ( $10^{-8}$ )
1	${}^4\text{P}_{5/2}$	32808.4	0.103	0.281	0.099	1.062	0.097	0.747
2	${}^4\text{P}_{3/2}$	31645.6	0.329	0.386	0.319	1.751	0.327	0.976
3	${}^4\text{G}_{9/2}$	30175	0.071	0.416	0.073	0.064	0.077	0.173
4	${}^4\text{H}_{9/2}, {}^4\text{D}_{7/2}$	29137.5	0.410	1.436	0.425	1.248	0.445	1.801
5	${}^4\text{D}_{3/2}, ({}^4\text{D}, {}^6\text{P})_{5/2}$	27746.9	0.733	1.874	0.714	2.784	0.759	7.647
6	${}^6\text{P}_{7/2}$	26809.6	0.469	1.024	0.459	2.461	0.491	0.785
7	${}^6\text{P}_{3/2}$	25012.5	2.757	8.556	2.682	9.936	2.863	25.46
8	${}^4\text{M}_{19/2}$	24038.5	0.204	0.355	0.198	0.935	0.210	2.247
9	${}^4\text{G}_{9/2}$	22810.2	0.196	0.451	0.193	0.216	0.202	0.215
10	${}^4\text{I}_{11/2}$	21106	1.182	1.636	1.164	1.764	1.239	1.203
11	${}^4\text{G}_{7/2}$	20024	0.010	0.219	0.010	0.282	0.010	0.124
12	${}^4\text{F}_{3/2}$	18989.7	0.008	0.070	0.008	0.050	0.008	0.058
13	${}^4\text{G}_{5/2}$	17889.1	0.024	0.040	0.026	0.123	0.032	0.061
14	${}^6\text{F}_{11/2}$	10575.3	0.338	0.597	0.260	0.448	0.339	0.339
15	${}^6\text{F}_{9/2}$	9247.3	2.305	6.202	1.744	5.028	1.852	2.634
16	${}^6\text{F}_{7/2}$	8082.8	3.682	5.860	2.799	4.039	2.910	2.675
17	${}^6\text{F}_{5/2}$	7227.5	1.871	5.220	1.486	2.808	1.501	3.184
18	${}^6\text{F}_{3/2}$	6655.1	1.203	2.104	0.990	2.143	1.026	1.646
19	${}^6\text{H}_{13/2}$	4959.8	0.005	0.015	0.004	0.005	0.005	0.019

Fuente: Autor del proyecto.

### 8.3. PARÁMETROS DE INTENSIDAD

Los parámetros de intensidad ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ) y sus respectivos errores ( $\partial\Omega_2, \partial\Omega_4, \partial\Omega_6$ ), se calcularon utilizando las ecuaciones (32) y (33) respectivamente; también se hizo uso de los índices de refracción presentados en la tabla 3. Una vez más, los resultados se obtuvieron haciendo uso de una interfaz gráfica realizada en MATLAB.

Esta tercera interfaz gráfica, permite introducir las fuerzas de oscilador y sus respectivos errores (obtenidas del segundo programa) y los baricentros de cada transición (B en  $\text{cm}^{-1}$ ), presentados en las tablas 6 y 7, como un arreglo de vectores en un archivo de texto. Además de esto, también permite introducir el índice de refracción propio de cada matriz vítrea, el momento angular J y los elementos de matriz  $[U^{(\lambda)}]^2$ , propios de cada ion dopante. Este último programa arroja los parámetros de intensidad, acompañados de su respectivo error experimental.

En la tabla 9. Se incluyen los elementos de matriz de las diferentes transiciones observadas para el ion  $\text{Sm}^{3+}$ , reportados por Carnall [11].

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10. Donde se presentan los parámetros de intensidad ( $\Omega_\lambda$ ) y sus respectivos errores experimentales ( $\partial\Omega_\lambda$ ), con  $\lambda = 2,4,6$ , para las diferentes concentraciones.

Tabla 9. Elementos de matriz  $[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N J \| U^\lambda \| f^N J' \rangle^2$  con  $\lambda = 2, 4, 6$ , para el ion  $\text{Sm}^{3+}$  [11].

No	De ${}^6\text{H}_{5/2}$ a:	B ( $\text{cm}^{-1}$ )	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$
1	${}^4\text{P}_{5/2}$	32808.4	0	0.21	0
2	${}^4\text{P}_{3/2}$	31645.6	0	0.0136	0
3	${}^4\text{G}_{9/2}$	30175	0.0001	0.0009	0.0013
4	${}^4\text{H}_{9/2}, {}^4\text{D}_{7/2}$	29137.5	0	0.0005	0.0375
5	${}^4\text{D}_{3/2}, ({}^4\text{D}, {}^6\text{P})_{5/2}$	27746.9	0.0001	0.0251	0
6	${}^6\text{P}_{7/2}$	26809.6	0.155	0.0042	0.0005
7	${}^6\text{P}_{3/2}$	25012.5	0.0096	0	0
8	${}^4\text{M}_{19/2}$	24038.5	0.2386	0.0005	0
9	${}^4\text{G}_{9/2}$	22810.2	0.3143	0.0224	0.1291
10	${}^4\text{I}_{11/2}$	21106	0.1181	0.0495	0.3297
11	${}^4\text{G}_{7/2}$	20024	0.3327	0.1197	0.0001
12	${}^4\text{F}_{3/2}$	18989.7	0.0023	0	0
13	${}^4\text{G}_{5/2}$	17889.1	0.3424	0.2483	0
14	${}^6\text{F}_{11/2}$	10575.3	0.1382	0.0483	0.0026
15	${}^6\text{F}_{9/2}$	9247.3	0.0368	0.0084	0.0482
16	${}^6\text{F}_{7/2}$	8082.8	0.0034	0.0217	0.029
17	${}^6\text{F}_{5/2}$	7227.5	0.0332	0.284	0
18	${}^6\text{F}_{3/2}$	6655.1	0.0029	0	0
19	${}^6\text{H}_{13/2}$	4959.8	0.7978	0.0745	0.1034

Tabla 10. Parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  y sus respectivos errores  $\partial\Omega_\lambda$ , con  $\lambda = 2,4,6$ , para las diferentes concentraciones vítreas estudiadas.

Concentración (Mol %)	$\Omega_2$ ( $10^{-20}$ )	$\partial\Omega_2$ ( $10^{-22}$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20}$ )	$\partial\Omega_4$ ( $10^{-22}$ )	$\Omega_6$ ( $10^{-20}$ )	$\partial\Omega_6$ ( $10^{-22}$ )
1.0	-0.027	0.203	0.395	2.328	0.903	2.116
2.0	-0.026	0.038	0.354	1.259	0.865	1.807
2.5	-0.020	0.140	0.261	1.076	0.603	1.107
3.0	-0.030	0.022	0.338	0.995	0.761	1.504
4.0	-0.018	0.186	0.279	0.958	0.723	1.284
4.5	-0.014	0.284	0.282	0.923	0.760	0.898

Fuente: Autor del proyecto.

De las tablas 4, 5 y 6, se puede ver que a medida que aumenta la concentración del ion  $\text{Sm}^{3+}$  en las muestras, también aumentan las áreas de las transiciones. Esto se debe al hecho de que, a mayor concentración, hay más iones absorbiendo y por lo tanto, las bandas de absorción deben ser más intensas. Los resultados obtenidos están en concordancia con éste razonamiento.

De estas mismas tablas, y de los gráficos que se presentan en el apéndice A, se puede observar, que a medida que aumenta el solapamiento de las bandas, y por consiguiente, la complejidad en la geometría de la misma, también aumenta el grado del polinomio de aproximación, necesario para reproducir la transición. Si el grado del polinomio aumenta, también crecen las oscilaciones en la forma del mismo. En muchos, estas oscilaciones crean más distorsiones para la aproximación de la transición, además de los errores de ajuste y truncamiento, que se introducen para obtener un mayor número de coeficientes polinómicos. Por lo tanto, cuanto menor sea el grado del polinomio, menores serán los errores por distorsión, ajuste y truncamiento en la aproximación final.

De la tabla 8, se puede ver que los valores de la fuerza de oscilador para las muestras con concentración 2.0 mol %, son mayores que en la concentración 2.5 mol %. Esto se debe a que el camino óptico de la primera muestra es menor, aparte de esto, la diferencia de las áreas entre las dos concentraciones, no es significativa para garantizar que se obtengan mayores resultados en la fuerza de oscilador para la concentración de 2.5 mol %.

De la tabla 9, se puede ver que algunos de los elementos de matriz son cero. Las transiciones que poseen elementos de matriz nulos, tienen una menor contribución a la hora de calcular los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$ . También puede verse que muchos de estos elementos, tienen valores muy pequeños, lo que indica su pequeña incidencia en el cálculo de los parámetros  $\Omega_\lambda$ .

De la tabla 10, se puede ver que todos los parámetros  $\Omega_2$  toman valores negativos, lo cual está en contradicción con la propia definición de los  $\Omega_\lambda$ . Este hecho se debe a que el desdoblamiento de los niveles 4f son muy cercanos y por lo tanto, la diferencia de energía entre estas configuraciones son razonablemente grandes, esto ocasiona, que la teoría de Judd-Ofelt no funciona bajo estas condiciones.

Para todas las concentraciones, los parámetros  $\Omega_6$  tuvieron los mayores valores, seguidos por los parámetros  $\Omega_4$  y finalmente, los parámetros  $\Omega_2$  fueron los de menor magnitud. No se observaron grandes variaciones en un mismo parámetro  $\Omega_\lambda$  al pasar de una concentración a otra.

Conociendo los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$ , se pueden calcular los parámetros espectroscópicos, como la probabilidad de transición radiativa  $A_{JJ'}$ , los canales de relajación  $\beta_{JJ'}$ , el tiempo de vida radiativo  $\tau_R$ , y la sección transversal de emisión estimulada  $\rho_R$ . Además de esto, conociendo el error de los parámetros de intensidad  $\partial\Omega_\lambda$ , también se pueden conocer los errores de los parámetros espectroscópicos nombrados anteriormente, lo que constituye un aporte importante para el tratamiento de la información de los iones tierras raras cuando se trata de evaluar sus propiedades teóricas y experimentales.

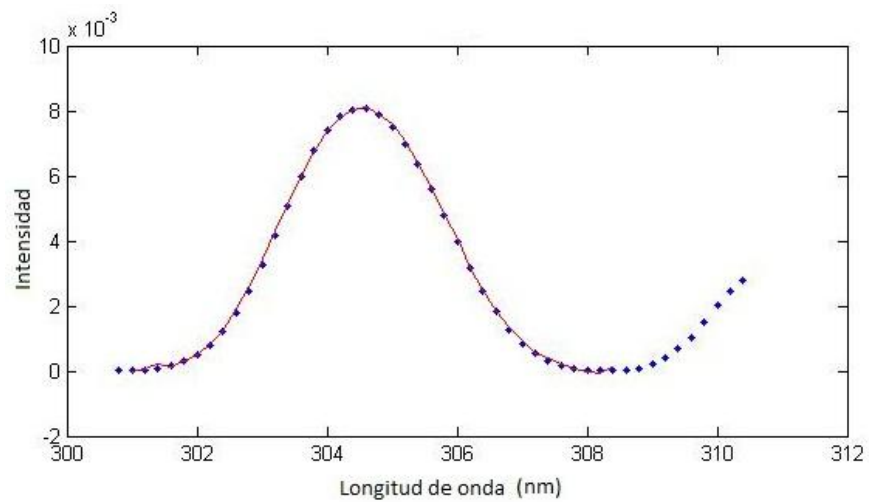
## 9. CONCLUSIONES

- La aproximación polinómica, funcionó bien para la mayoría de las transiciones estudiadas, obteniéndose alta congruencia entre los datos del espectrofotómetro y la función aproximada.
- El grado de los polinomios utilizados para aproximar una misma transición en las diferentes concentraciones vítreas, fue aproximadamente el mismo. Esto se tiene, dada la poca variación de la intensidad de las transiciones al pasar de una concentración a otra.
- Los valores negativos de los parámetros  $\Omega_\lambda$ , muestran que la teoría de Judd-Ofelt, presenta algunas inconsistencias, cuando es aplicada al ion  $\text{Sm}^{3+}$  en vidrios fluoruros.
- No se observaron grandes variaciones de los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  al variar la concentración del  $\text{Sm}^{3+}$ .
- Los errores obtenidos para las fuerzas de oscilador y los parámetros de intensidad, siempre fueron de uno o dos órdenes de magnitud menores que los obtenidos para los parámetros estudiados. Esto demuestra, que los resultados obtenidos no son afectados considerablemente por los errores en las medidas.
- El uso de las interfaces gráficas de MATLAB, facilitó el cálculo de los resultados, permitiendo una mayor optimización del tiempo de trabajo, además de evitar errores en la inclusión repetitiva de datos para la obtención de los resultados.

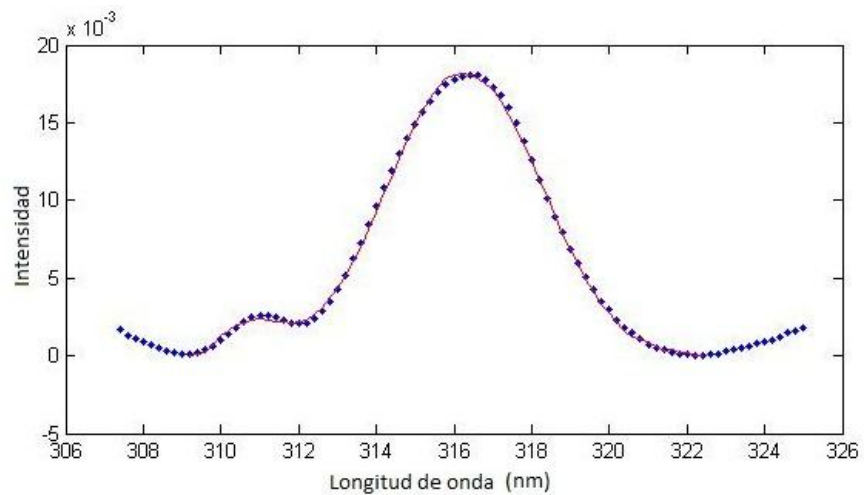
## APENDICE A

### GRAFICAS DE APROXIMACIÓN PARA C = 2.0 MOL %.

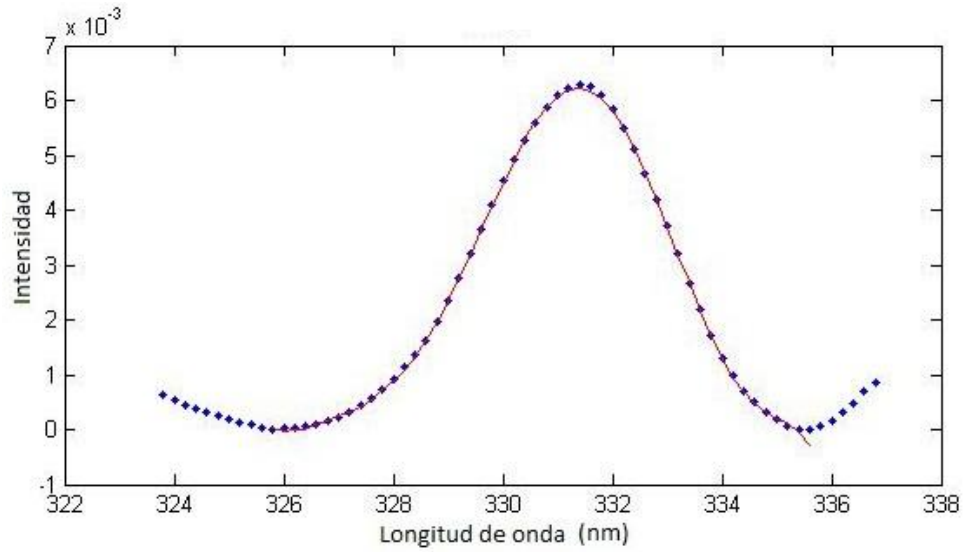
1. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^4\text{P}_{5/2}$  (1), utilizando un polinomio de grado 12, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



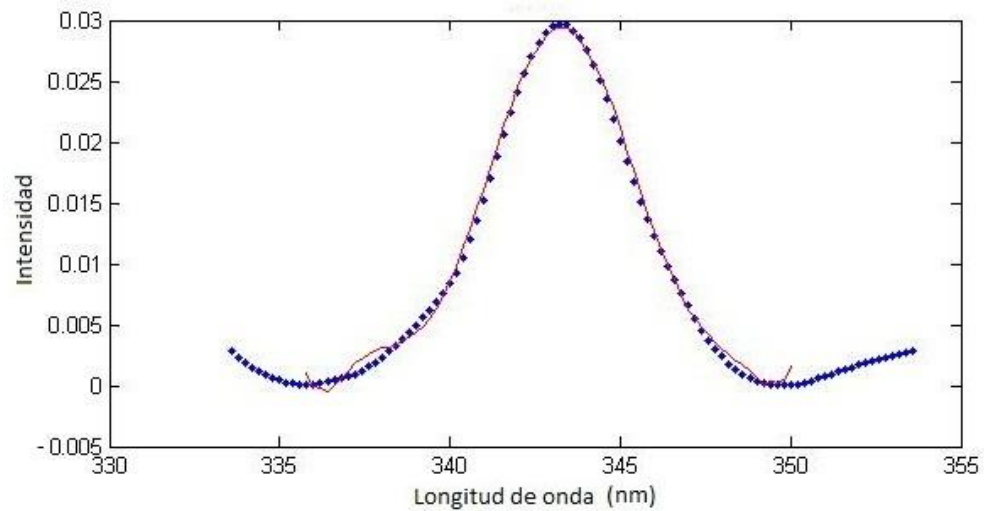
2. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^4\text{P}_{3/2}$  (2), utilizando un polinomio de grado 31, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



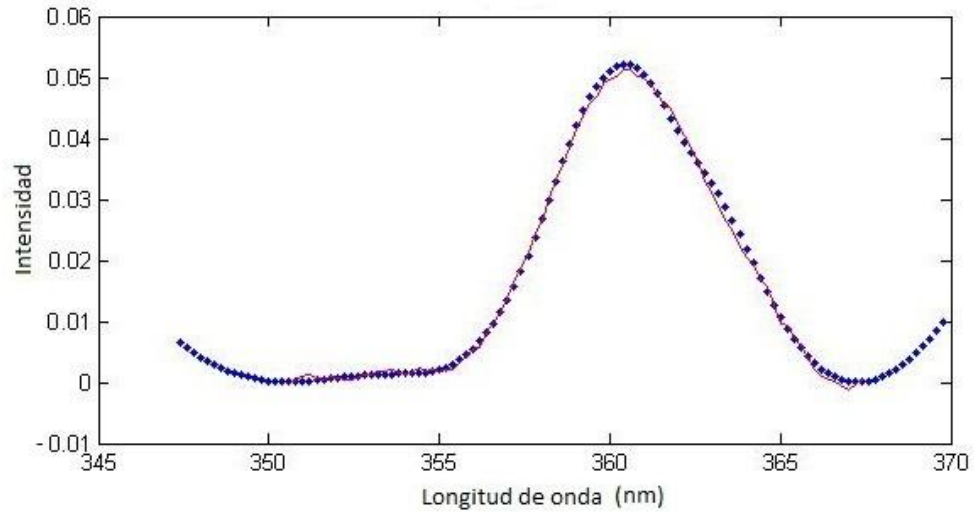
3. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^4\text{G}_{9/2}$  (3), utilizando un polinomio de grado 20, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



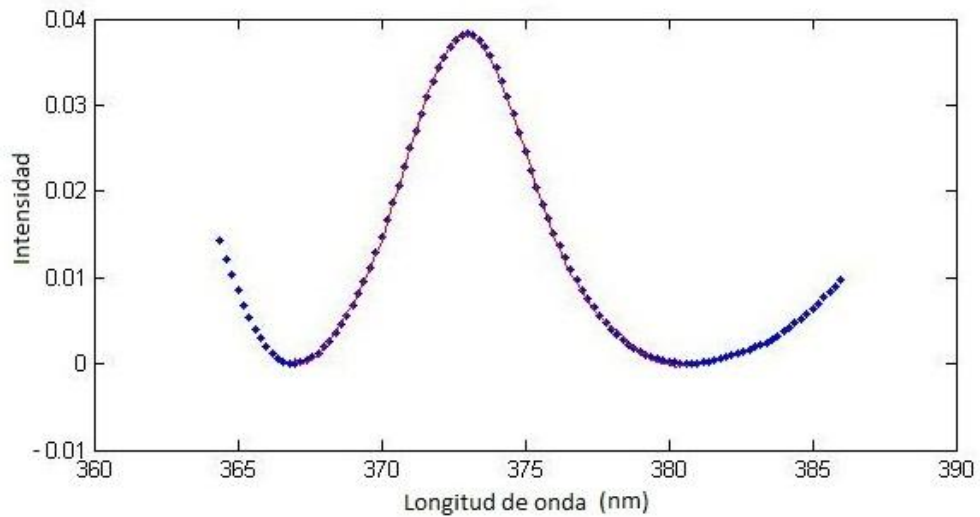
4. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^4\text{H}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{D}_{7/2}$  (4), utilizando un polinomio de grado 16, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



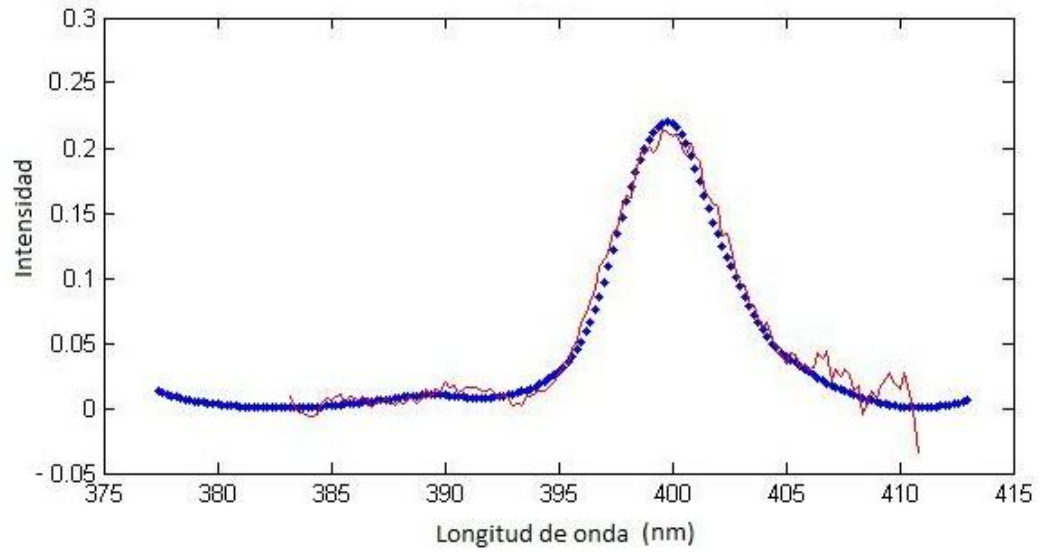
5. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^4\text{D}_{3/2}$ , ( ${}^4\text{D}, {}^6\text{P}$ ) $_{5/2}$  (5), utilizando un polinomio de grado 35, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



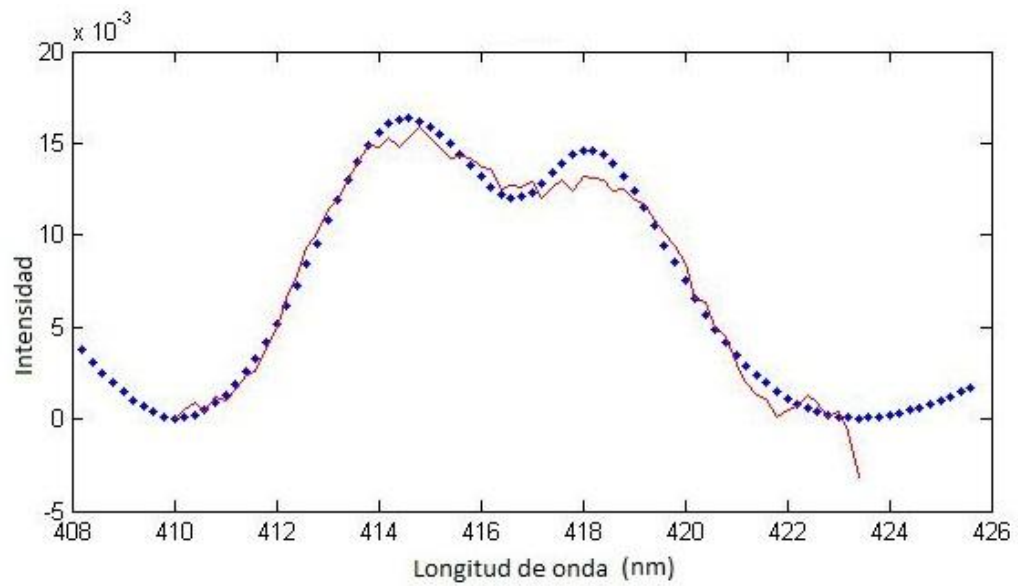
6. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^6\text{P}_{7/2}$  (6), utilizando un polinomio de grado 31, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



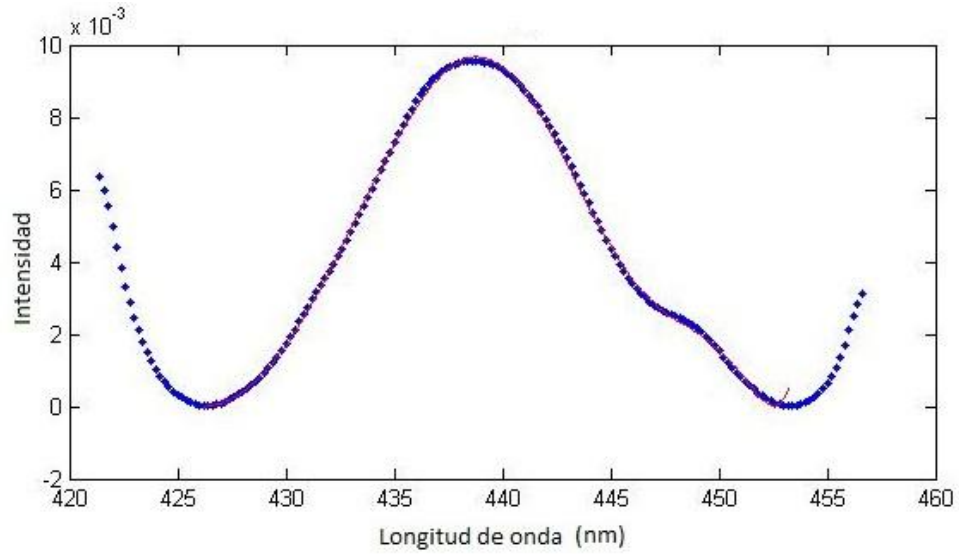
7. Aproximación para la transición de  ${}^6H_{5/2}$  a  ${}^6P_{3/2}$  (7), utilizando un polinomio de grado 41, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



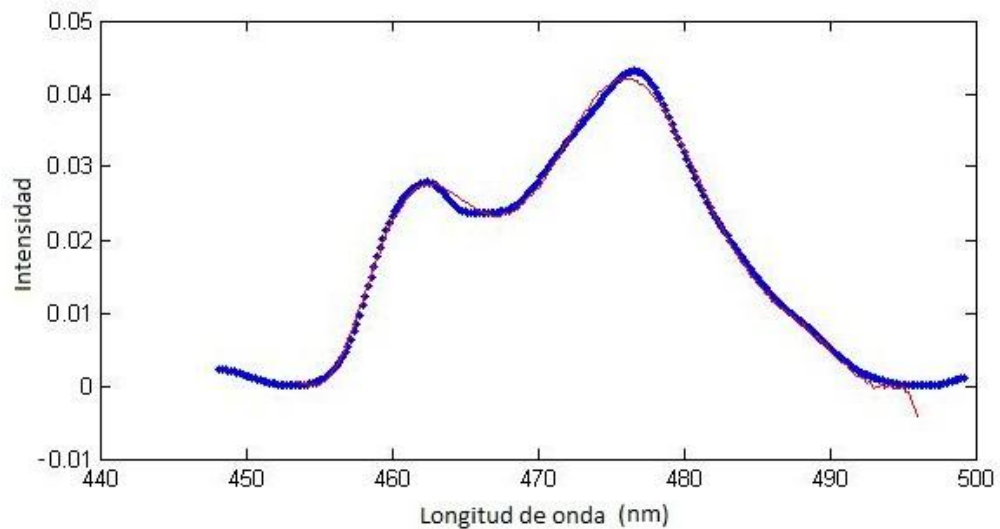
8. Aproximación para la transición de  ${}^6H_{5/2}$  a  ${}^4M_{19/2}$  (8), utilizando un polinomio de grado 23, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



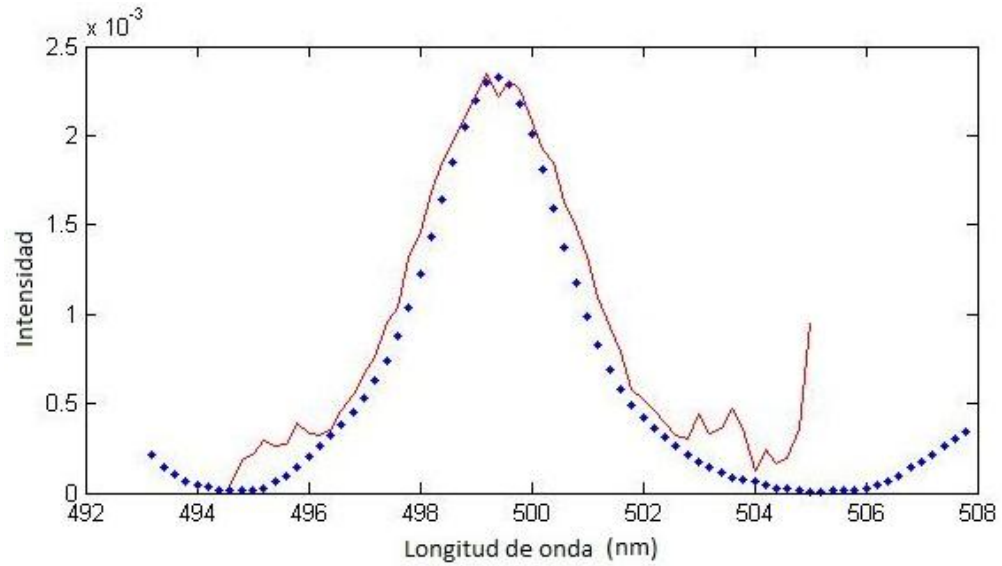
9. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^4\text{G}_{9/2}$  (9), utilizando un polinomio de grado 15, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



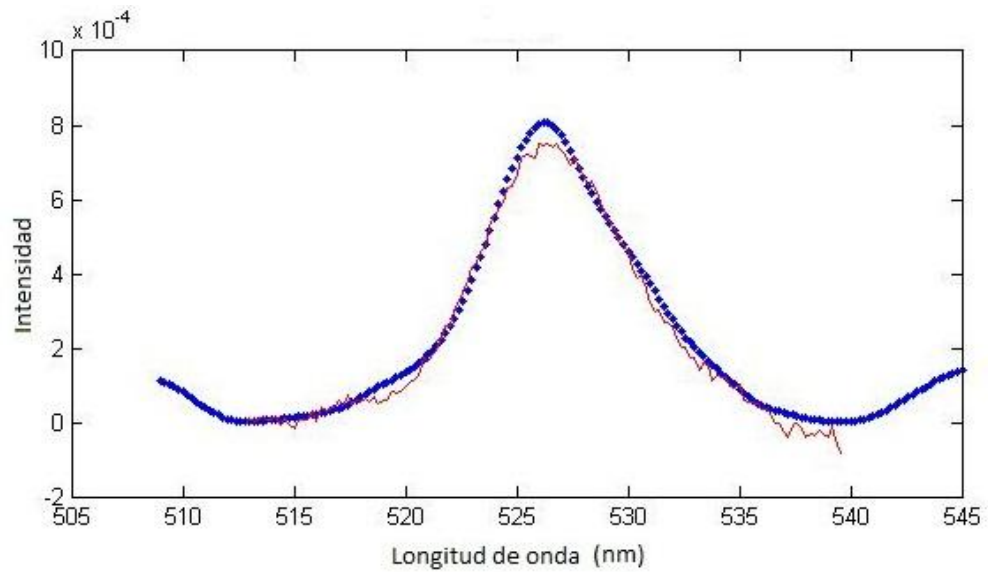
10. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^4\text{I}_{11/2}$  (10), utilizando un polinomio de grado 21, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



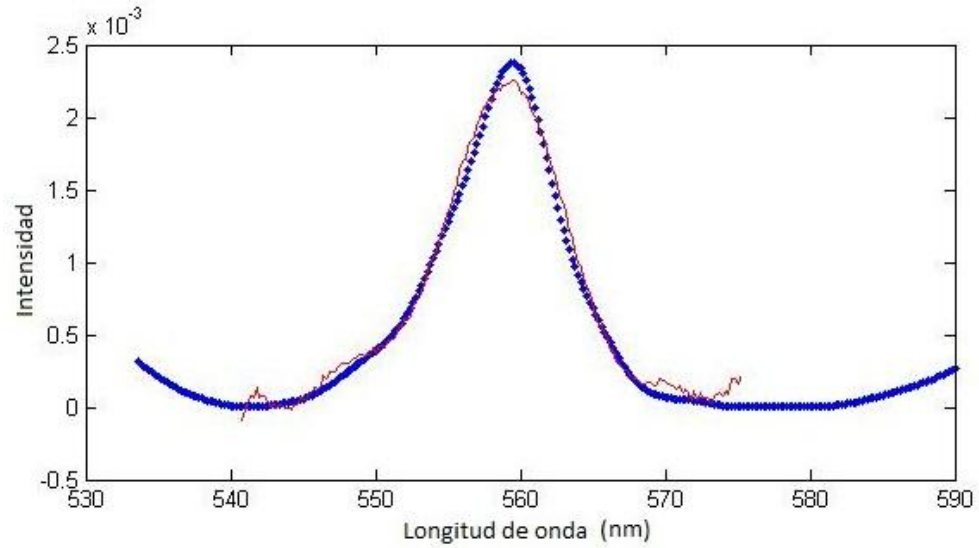
11. Aproximación para la transición de  ${}^6H_{5/2}$  a  ${}^4G_{7/2}$  (11), utilizando un polinomio de grado 27, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



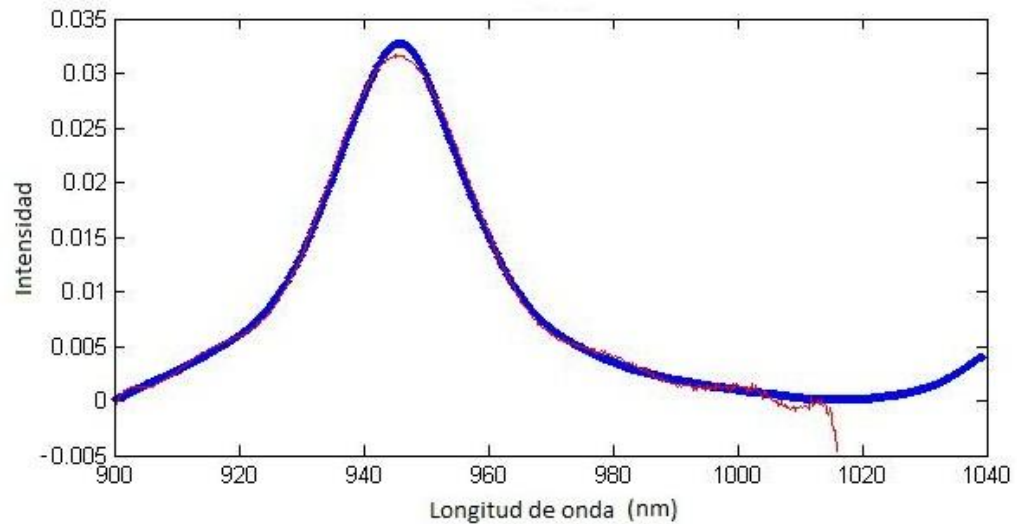
12. Aproximación para la transición de  ${}^6H_{5/2}$  a  ${}^4F_{3/2}$  (12), utilizando un polinomio de grado 21, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



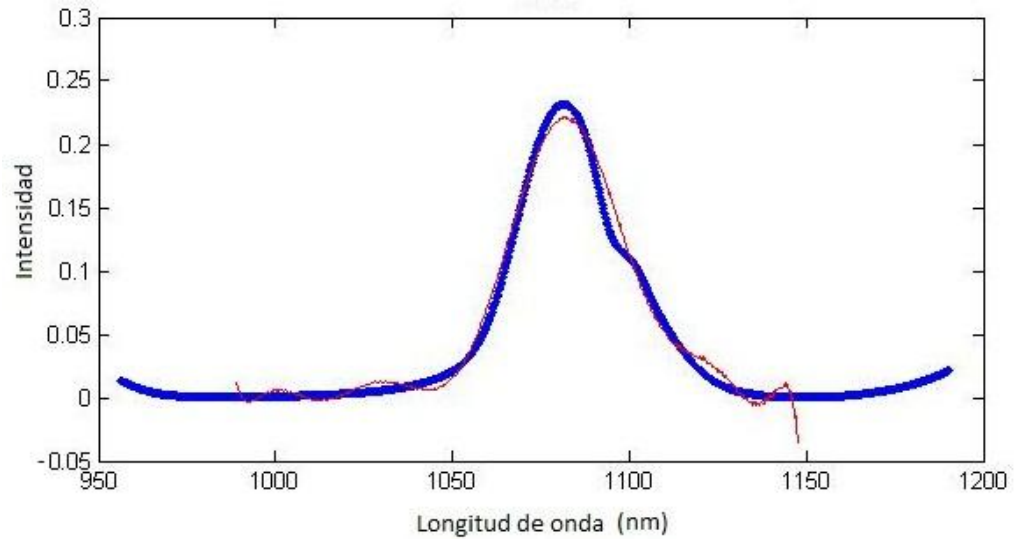
13. Aproximación para la transición de  ${}^6H_{5/2}$  a  ${}^4G_{5/2}$  (13), utilizando un polinomio de grado 28, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



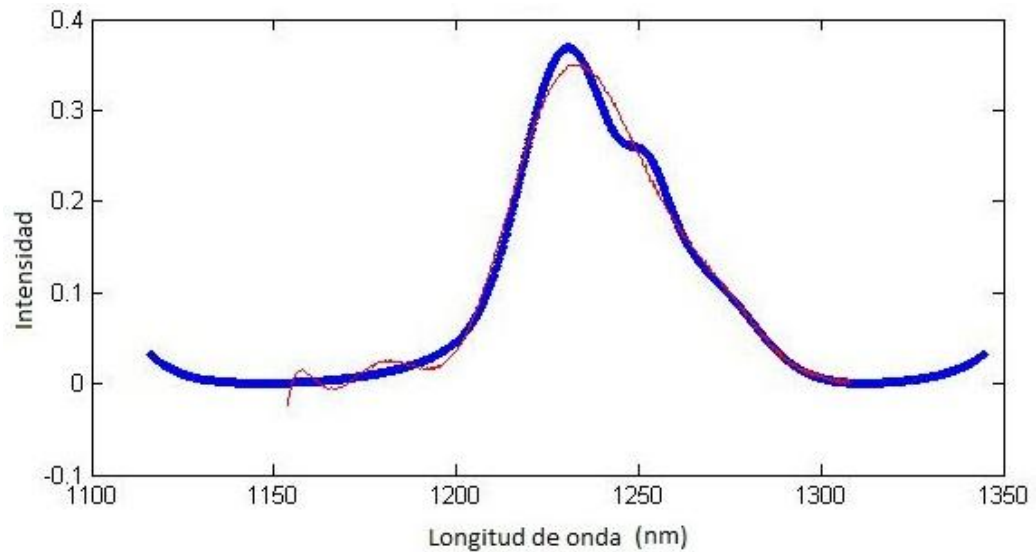
14. Aproximación para la transición de  ${}^6H_{5/2}$  a  ${}^6F_{11/2}$  (14), utilizando un polinomio de grado 35, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



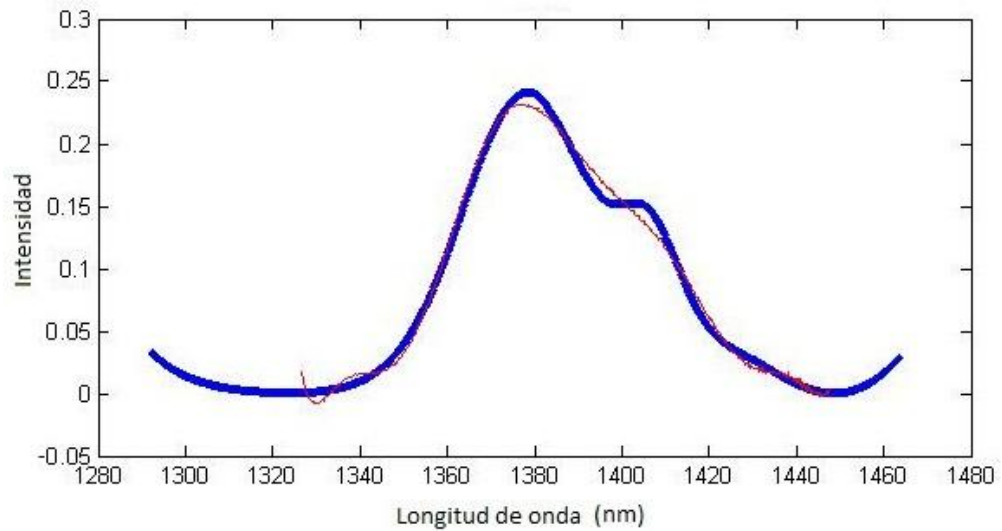
15. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^6\text{F}_{9/2}$  (15), utilizando un polinomio de grado 24, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



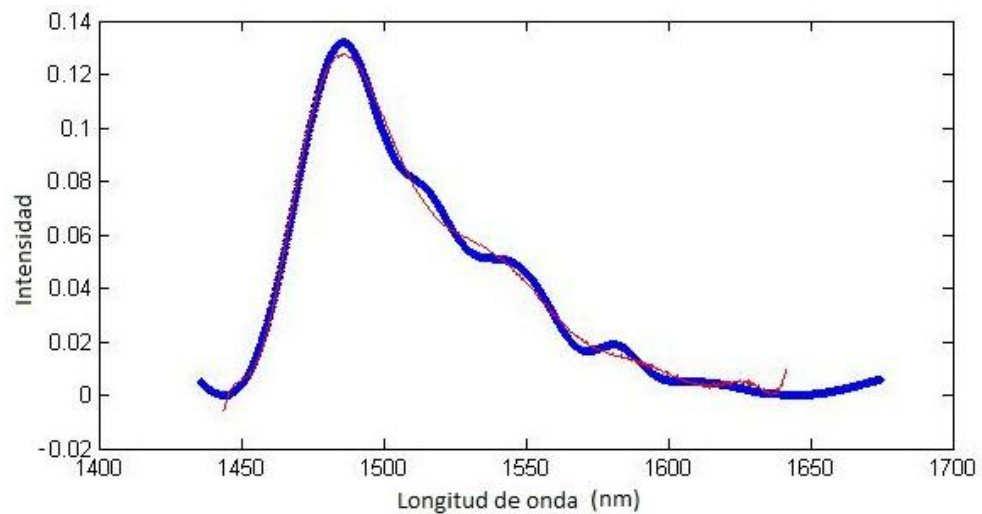
16. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^6\text{F}_{7/2}$  (16), utilizando un polinomio de grado 21, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



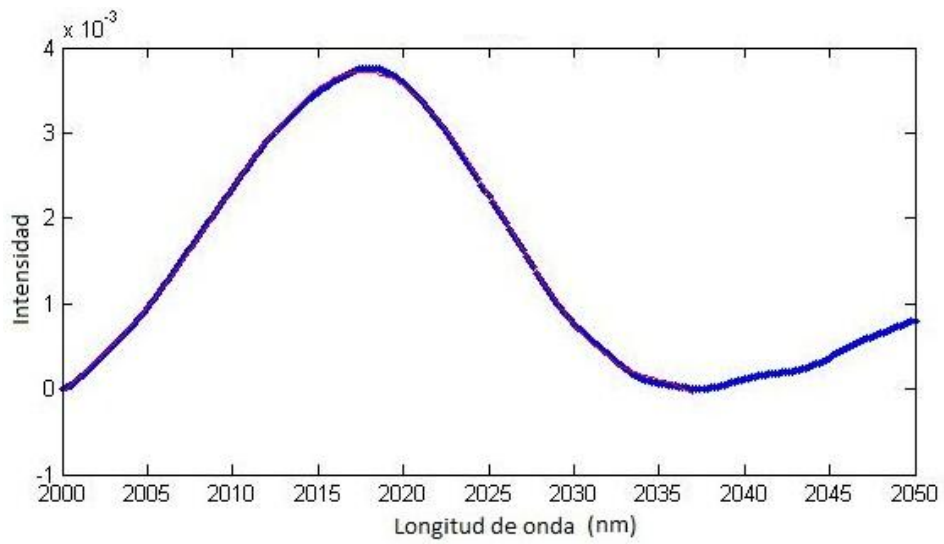
17. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^6\text{F}_{5/2}$  (17), utilizando un polinomio de grado 22, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



18. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^6\text{F}_{3/2}$  (18), utilizando un polinomio de grado 22, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



19. Aproximación para la transición de  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a  ${}^6\text{H}_{13/2}$  (19), utilizando un polinomio de grado 13, para el vidrio de concentración 2.0 Mol%.



## BIBLIOGRAFÍA

1. M. Kwasny, Z. Mierczyk, R. Stepien, K. Jedrzejewski. *Nd<sup>3+</sup>-, Er<sup>3+</sup>- and Pr<sup>3+</sup>- Doped Fluoride Glasses for Laser Applications*. Journal of Alloys and Compounds 300 - 301 (2000) 341 – 347.
2. A. Boutarfaia, M. Poulain. *New Stable Fluoroindate Glasses*. Solid State Ionics 144 (2001) 117-121.
3. Y. Messaddeq, A. Soufine, M Poulain. *New Fluoroindate Glass composition*. J. Non – Crystalline solids. 161, 210-212 (1992).
4. J. H. Van Vleck. Chemical Physics. 67, 41 (1937).
5. G. H. Dieke, H. M. Crosswhite. *The spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. Appl. Opt. 2, 675-686 (1963).
6. B. R. Judd. *Optical Absorption Intensities of Rare Earths Ions*. Physical Review. 127, 3, 750-761 (1962).
7. G. S. Ofelt. *Intensities of Crystal Spectra of Rare Earths Ions*. Chemical Physics. 37, 3, 511- 520 (1962).
8. N. C. Barford. *Experimental Measurements: Precision, Error and Truth*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1967.
9. W. Y. Yang, W. Cao, T. Chung, J. Morris. *Applied Numerical Methods Using MATLAB*. Wiley-Interscience. 2005.
10. A Quarteroni, F. Saleri. *Scientific computing with MATLAB and Octave*. Springer. 2006.
11. W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite. *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF<sub>3</sub>*. Argonne National Laboratory Report 1977.