

Explicación del efecto fotoeléctrico sin fotones

Gerardo García Moreno

1. Introducción

El objetivo de este documento será justificar que es posible explicar el efecto fotoeléctrico sin apelar al concepto de fotón; es decir, sin llevar a cabo una segunda cuantización (del campo electromagnético). Por tanto si fuera posible explicar este fenómeno a través de un modelo semiclásico en el que solo la materia está cuantizada, no el propio campo, el efecto fotoeléctrico sería solamente una evidencia experimental de la cuantización de la materia y no habría necesidad de apelar a la cuantización del campo electromagnético y, por tanto, al concepto de fotón para explicarla.

2. Cálculo semiclásico para un sistema con dos niveles

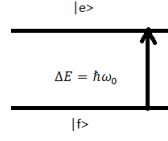
Construyamos un modelo cuántico para el proceso de interacción radiación-materia que vamos a estudiar: un átomo que consideraremos con dos niveles energéticos, despreciando los demás posibles niveles por estar su frecuencia de resonancia muy lejana a la frecuencia del campo electromagnético en cuestión. El hamiltoniano puramente cuántico del sistema vendría dado por la expresión:

$$H = H_S + H_R + H_I \quad (1)$$

Donde H_S es el hamiltoniano del propio sistema sin interacción, $H_R = \hbar\omega a^+a$ el hamiltoniano de la radiación libre (que nosotros no contemplaremos para este primer cálculo por ser una aproximación semiclásica al problema) y H_I representa el hamiltoniano de interacción radiación-materia.

En primer lugar, tenemos que tener presente que el hamiltoniano del sistema (que consideraremos un átomo y del cual solo tendremos en cuenta el último electrón libre) lo podemos descomponer en la suma de dos Hamiltonianos desacoplados: $H_S = H_{CM} + H_r$, donde el primer término representa la contribución del centro de masas y el segundo término la contribución de la distancia entre el núcleo y el electrón. Supondremos que el átomo tiene una masa infinita despreciando por tanto la contribución del centro de masas, de forma que el hamiltoniano se reduce a la parte de interacción electrón-núcleo.

Supongamos que nuestro sistema posee solo dos estados: el estado fundamental $|f\rangle$ y el estado excitado $|e\rangle$; separados ambos por una diferencia de energía $\Delta E = \hbar\omega_0$, como se indica en la figura:



Puesto que nuestro espacio de Hilbert ($\mathcal{H}$) es bidimensional e isomorfo al espacio $\mathbb{C}^2$, podemos introducir la identificación $|e\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ y $|f\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, verificándose $\langle e|f\rangle = 0$.

Así mismo, en un instante genérico t el sistema vendrá representado por: $|\Psi\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} c_e(t) \\ c_f(t) \end{pmatrix}$ verificándose en todo momento $|c_e|^2 + |c_f|^2 = 1$ de forma que el estado esté normalizado a la unidad.

Fijemos como origen de energías ($E=0$) el estado fundamental, de forma que podremos realizar la descomposición espectral del operador H_S de forma simple:

$$H_S = 0 |f\rangle \langle f| + \hbar\omega_0 |e\rangle \langle e| \quad (2)$$

El hamiltoniano de interacción, por otro lado, vendrá dado por la expresión $H_I = -q\hat{x}\hat{E}(\vec{X}, t)$ (más correctamente deberíamos usar $\hat{p}\hat{A}(\vec{X}, t)$, aunque para nuestro caso es indiferente) donde q representa la carga del electrón, $\hat{x}$ el operador posición y $\hat{E}(\vec{X}, t)$ representa el campo electromagnético dependiente del tiempo y evaluado sobre el centro de masas($\vec{X}$). En el vacío, el campo electromagnético adquiere la expresión:

$$\hat{E}(\vec{X}, t) = i \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_0 V}} \left(a_k(t) \vec{\xi}_k \exp(i\vec{k}\vec{X}) - a_k^\dagger(t) \vec{\xi}_k^* \exp(-i\vec{k}\vec{X}) \right) \quad (3)$$

Donde V representa el volumen de cuantización y $\vec{\xi}$ representa la polarización del campo. Supongamos que iluminamos con luz monocromática (la anterior suma sobre modos del campo se reduce a un solo término) y cuya frecuencia es ω que consideraremos cercana a la frecuencia natural del sistema; es decir, la radiación está en resonancia.

Respecto al operador $\hat{r}$, podemos obtenerlo calculando sus elementos de matriz, siendo cada uno de ellos de la forma $\langle n|\hat{r}|m\rangle = \int_R d^3\vec{x} \psi_n^* \hat{x} \psi_m$, donde ψ_l denota la función de ondas en el l -ésimo estado. Asumiendo que en cada estado el sistema posee una paridad bien definida, tenemos que: $\langle n|\hat{r}|n\rangle = 0$, por lo que el operador adoptará la forma:

$$\hat{r} = \langle e|\hat{r}|f\rangle |e\rangle \langle f| + \langle f|\hat{r}|e\rangle |f\rangle \langle e| = \vec{r}_0 |e\rangle \langle f| + \vec{r}_0^* |f\rangle \langle e| = b + b^\dagger \quad (4)$$

Donde los operadores b y $b^\dagger$ son: $\vec{r}_0 |e\rangle \langle f| + \vec{r}_0^* |f\rangle \langle e|$ respectivamente. Si ahora realizamos el producto escalar para obtener el Hamiltoniano de interacción, obtenemos algo proporcional a:

$$H_I \propto ba^\dagger + b^\dagger a^\dagger + ba + b^\dagger a$$

Puesto que el término de interacción va a tomar un valor pequeño, los correspondientes operadores en la imagen de Heisenberg evolucionan cada uno de ellos con las siguientes fases: $a \propto \exp(-i\omega t)$, $a^\dagger \propto \exp(i\omega t)$, $b \propto \exp(-i\omega_0 t)$ y $b^\dagger \propto \exp(i\omega_0 t)$. Por tanto, los términos ba y $b^\dagger a^\dagger$ variarán de manera muy rápida por lo que, de cara a la integración de nuestras ecuaciones, promediarán a cero y podemos despreciarlos (aproximación de onda rotante) de forma que solo quedarán los términos resonantes. Otra forma de justificar

esta aproximación, es ver que el mantener los términos ba y b^+a^+ daría lugar a procesos extraños como la excitación del electrón emitiendo un fotón o la transición al nivel fundamental con la absorción de un fotón. Así mismo, al ser un modelo semiclásico, podemos identificar los operadores a y a^+ con las amplitudes complejas que evolucionarán con la frecuencia del campo libre ($a \rightarrow \alpha e^{(-i\omega t)}$) y ($a^+ \rightarrow \alpha e^{(i\omega t)}$). Si consideramos ahora nuestro hamiltoniano de interacción semiclásico obtenemos la siguiente expresión para el mismo:

$$H_I = \hbar \left(g\alpha e^{(-i\omega t)} |e\rangle \langle f| + g^* \alpha^* e^{(i\omega t)} |f\rangle \langle e| \right) \quad (5)$$

$$g = -qi \sqrt{\frac{w}{2\epsilon_0 V \hbar}} \vec{r}_0 \vec{\xi} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{X})$$

Por tanto el Hamiltoniano para nuestro sistema será según 1:

$$H = \hbar \left(\omega_0 |e\rangle \langle e| + g\alpha e^{(-i\omega t)} |e\rangle \langle f| + g^* \alpha^* e^{(i\omega t)} |f\rangle \langle e| \right) \quad (6)$$

Resulta conveniente ahora realizar el paso a imagen de interacción; que, formalmente es simplemente realizar la siguiente transformación unitaria al mismo con el fin de eliminar la dependencia temporal explícita del Hamiltoniano:

$$\begin{pmatrix} b_e \\ b_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\omega t} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_e \\ c_f \end{pmatrix}$$

De forma que nos queda la siguiente expresión para el mismo:

$$H = \hbar (\delta\omega |e\rangle \langle e| + g\alpha |e\rangle \langle f| + g^* \alpha^* |f\rangle \langle e|) \quad (7)$$

Donde $\delta\omega = \omega_0 - \omega$ corresponde a la llamada frecuencia de detuning que representa la diferencia de frecuencias entre el campo y el sistema. Del mismo modo, notemos que la probabilidad de que ocurra una transición será la misma en la imagen de interacción que en la imagen de Schrödinger dado que la transformación es unitaria.

Consideremos que el sistema se encuentra en el estado fundamental, es decir el estado de nuestro sistema es $|\Psi\rangle = |f\rangle$ y calculemos la amplitud de probabilidad de que ocurra la transición al estado $|e\rangle$ en función del tiempo. Dicha probabilidad vendrá dada por la expresión:

$$A(t) = \langle e | e^{-i\frac{Ht}{\hbar}} | f \rangle \quad (8)$$

En la representación introducida, el operador Hamiltoniano adopta la forma de la siguiente matriz:

$$H = \hbar \begin{pmatrix} \delta\omega & g\alpha \\ g^* \alpha^* & 0 \end{pmatrix}$$

Y el cálculo se reduce por tanto a la exponenciación de una matriz.

Realizando los cálculos, obtenemos que la solución de nuestro problema será:

$$A(t) = \frac{-2ig\alpha}{\Omega} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) e^{-\frac{1}{2}i\delta\omega t} \quad (9)$$

Siendo $\Omega = \sqrt{\delta\omega^2 + 4|g\alpha|^2}$; de forma que la probabilidad de que ocurra la transición en función del tiempo viene dada por la expresión:

$$P_A(t) = \frac{4|g\alpha|^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) \quad (10)$$

Donde si tomamos el límite para tiempos cortos obtenemos que:

$$P_A(t) = |g\alpha|t^2 \quad (11)$$

Para refinar el cálculo, es necesario recordar que en todo momento hemos asumido que el estado excitado es un única línea aunque, en la práctica, es bien sabido que todas las líneas espectrales poseen un cierto grosor que denotaremos por $\Delta\omega$ de forma que las transiciones pueden ocurrir a un continuo de estados excitados (la banda de conducción), siendo el mínimo de dichos estados excitados el correspondiente a la frecuencia ω_0 . Así mismo, no hay que perder de vista el hecho de que no existe la luz puramente monocromática, de forma que en realidad debemos considerar la interacción del átomo con una cierta banda de frecuencias que componen la luz que incide sobre el sistema. Dicha línea gruesa puede ser especificada por la densidad espectral de energía, que debe verificar:

$$\frac{1}{2}\epsilon_0 \vec{E}_0^2 = \int d\omega u(\omega) \quad (12)$$

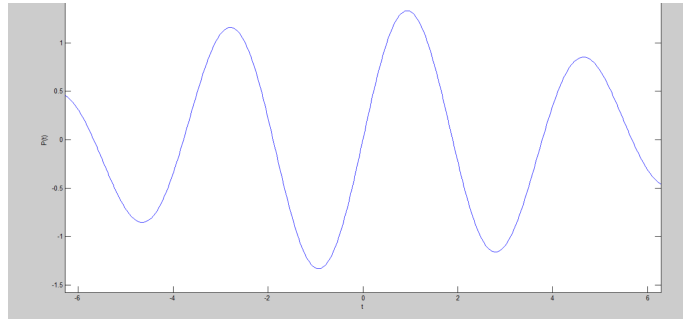
Donde $\vec{E}_0$ denota la amplitud del campo eléctrico que es posible recuperar de la ecuación 3. De esta forma, integrando la ecuación 10 sobre el ancho espectral de estados excitados:

$$P_A(t) = \frac{q^2 \vec{r}_0 \vec{r}_0^*}{\epsilon_0 V \hbar} \int_{\omega_0}^{\omega_0 + \Delta\omega} d\omega \omega u(\omega) \left(\frac{\sin(t/2 \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + 4|g\alpha|^2})}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + 4|g\alpha|^2}/2} \right)^2 \quad (13)$$

Tomemos como caso límite la aproximación de que el ancho espectral es mucho más estrecho que la banda de energías que genera la radiación incidente; de forma que $u(\omega)$ no varíe mucho y podamos tomarlo como el valor constante $u(\omega_0)$, de forma que salga fuera de la integral y el cálculo se reduce a:

$$P_A(t) = u(\omega_0) \frac{q^2 \vec{r}_0 \vec{r}_0^*}{\epsilon_0 V \hbar} \int_{\omega_0}^{\omega_0 + \Delta\omega} d\omega \omega \left(\frac{\sin(t/2 \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + 4|g\alpha|^2})}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + 4|g\alpha|^2}/2} \right)^2 \quad (14)$$

En la siguiente gráfica (la probabilidad no se encuentra normalizada) se muestra el comportamiento de la probabilidad de transición:



Si no pudiéramos llevar a cabo la anterior aproximación, un cálculo más preciso se obtendría al sumar también sobre las frecuencias ω_0 para lo cual introduciremos una función peso $\rho(\omega_0)$ que represente el hecho de que la transición no es equiprobable a cualquier nivel de energía del continuo. En el caso de que lo sea, recuperaríamos el resultado anterior al introducir una función peso que representará una distribución uniforme. De esta forma, el resultado que obtendríamos sería:

$$P_A(t) = u(\omega_0) \frac{q^2 \vec{r}_0 \vec{r}_0^*}{\epsilon_0 V \hbar} \int d\omega_0 \int d\omega \omega u(\omega) \left(\frac{\sin(t/2 \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + 4|g\alpha|^2})}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + 4|g\alpha|^2}/2} \right)^2 \quad (15)$$

Donde la integración en ω_0 tendría lugar sobre toda la banda de conducción y la integración en ω tendría lugar en el ancho espectral de frecuencias.

3. Cálculo cuántico para un sistema con dos niveles con el número de fotones

Si ahora consideramos el mismo modelo pero lo suponemos puramente cuántico y trabajamos en base al número de fotones, debemos tener en cuenta que nuestro espacio de Hilbert será ahora el siguiente $\mathcal{H} \otimes \mathcal{N}$ donde $\mathcal{N}$ representa el espacio del número de fotones de frecuencia ω . En este caso, este segundo espacio será de dimensión infinita puesto que $\mathcal{N} \cong l^2$ por lo que, en general, el cálculo sería complicado. Sin embargo, nuevamente solo nos interesa la amplitud de probabilidad de la transición del estado $|\psi\rangle = |f, n\rangle$ al estado $|\phi\rangle = |e, n-1\rangle$; es decir, la transición del estado fundamental al excitado del átomo con la absorción de un fotón de frecuencia ω . De esta forma, nuestro objetivo será calcular:

$$\langle \phi | e^{-\frac{itH}{\hbar}} | \psi \rangle \quad (16)$$

Y por ser el subespacio en el que trabajamos de dimensión 2 e invariante ante el operador H (que recuperamos de la ecuación 1) podemos restringirnos a trabajar en dicho subespacio y representar el operador H por una matriz. Si introducimos la representación: $|\phi\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ y $|\psi\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Teniendo presente que el operador H es (dentro de la aproximación de onda rotante):

$$H = \hbar (\omega_0(|e\rangle\langle e|) + \omega a^+ a + ag|e\rangle\langle f| + a^+ g^* |f\rangle\langle e|) \quad (17)$$

De esta forma, la acción de los operadores a^+ y a es:

$$\begin{aligned} a|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle \\ a^+|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle \end{aligned} \quad (18)$$

Y por tanto podemos calcular los elementos de matriz de H ($H_{ij} = \langle i|H|j\rangle$) y en la anterior representación obtenemos que el operador adopta la forma de la matriz:

$$H = \hbar \begin{pmatrix} \omega_0 + \omega(n-1) & \sqrt{n}g \\ \sqrt{n}g^* & \omega n \end{pmatrix}$$

Para la exponenciación del mismo, podemos descomponer la matriz en dos matrices que conmutan de forma que podamos calcular la exponencial de forma más sencilla. Tendremos que $H = H_1 + H_2$ con

$$H_1 = \hbar \begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & \sqrt{n}g \\ \sqrt{n}g^* & 0 \end{pmatrix}, H_2 = \hbar \begin{pmatrix} \omega n & 0 \\ 0 & \omega n \end{pmatrix}$$

De esta forma, el cálculo pasa a ser:

$$A_c(t) = \langle \phi | e^{-\frac{itH_2}{\hbar}} e^{-\frac{itH_1}{\hbar}} | \psi \rangle \quad (19)$$

Con H_1 la matriz del apartado anterior donde $\sqrt{n}g$ pasará a jugar el papel de $g\alpha$ en el cálculo anterior y donde la exponenciación de H_2 es trivial por ser diagonal y obtenemos el resultado:

$$A_c(t) = \frac{-2i\sqrt{n}g}{\Omega'} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega't\right) e^{-\frac{1}{2}i(\delta\omega+n\omega)t} \quad (20)$$

con $\Omega' = \sqrt{\delta\omega^2 + 4n|g|^2}$. De esta forma, la probabilidad de que ocurra la transición viene dada por:

$$P_c(t) = \frac{4n|g|}{(\Omega')^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega't\right) \quad (21)$$

Que es justamente el resultado que obtuvimos al realizar el cálculo mediante un modelo semiclásico como se puede observar comparando con 10.

4. Cálculo cuántico para un sistema con dos niveles con un estado coherente

Realicemos ahora el cálculo suponiendo también que partimos del estado fundamental para el átomo y un estado coherente de la luz (de forma que dichos estados son autoestados del operador a y representan el modelo cuántico más próximo a la luz clásica coherente) definido de la siguiente forma:

$$|\beta\rangle = e^{-\frac{|\beta|^2}{2}} e^{a^\dagger \beta} |0\rangle = e^{-\frac{|\beta|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (22)$$

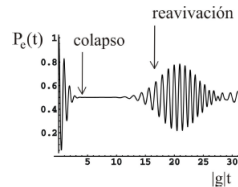
En este caso, queremos calcular la probabilidad de que ocurra la transición al estado excitado permaneciendo la luz en dicho estado coherente. En general, parece que el cálculo sería extremadamente complicado puesto que implicaría la exponenciación de un operador en un espacio de dimensión infinita. Sin embargo, no es difícil darse cuenta de que los subespacios de la forma $\text{lin}\{|e, n-1\rangle, |f, n\rangle\}$ son invariantes ante la aplicación del operador descrito por 17 de forma que el problema se reduce a la exponenciación de infinitas matrices cuadradas de dimensión 2 y de la misma forma que las del apartado anterior. De esta forma, la probabilidad de que ocurra la transición del estado $|n+1, f\rangle$ al estado $|n, e\rangle$ la podemos recuperar de la sección anterior aunque ahora debemos tener presente que el estado inicial y el final no irán multiplicados por un uno, si no que ambos tendrán una constante de normalización:

$$P_{e,n}(t) = e^{-|\beta|^2} \frac{|\beta|^{2n}}{n!} \frac{4n|g|}{(\Omega'_n)^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega'_n t\right) \quad (23)$$

Sumando para todos los n posibles, obtenemos que la probabilidad de que ocurra la transición resulta ser:

$$P_e(t) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-|\beta|^2} \frac{|\beta|^{2n}}{n!} \frac{4n|g|}{(\Omega'_n)^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega'_n t\right) \quad (24)$$

Que resulta quedar expresada en forma de serie. Representándolo gráficamente y considerando el caso $\delta\omega = 0$ por simplicidad tenemos que:



Apreciamos una estructura de colapsos y reavivaciones. En primer lugar, la amplitud de las oscilaciones es decreciente hasta llegar un instante del tiempo en el que cesan las oscilaciones y la probabilidad de encontrar el electrón en el estado excitado se mantiene

en 0.5. Transcurrido un cierto tiempo, tiene lugar la reavivación: la probabilidad vuelve a oscilar, primero con amplitud creciente y luego con amplitud decreciente para acabar formando otro colapso. Ésto, es inexplicable a través del modelo semiclásico puesto que es imposible justificar las reavivaciones: es un fenómeno puramente cuántico (el colapso sí es explicable semiclásicamente).

5. Conclusiones

El objetivo de este documento era demostrar que es posible explicar el efecto fotoeléctrico en términos de un modelo semiclásico donde la materia está cuantizada pero no la radiación. Las tres características del efecto fotoeléctrico imposibles de explicar a través de la teoría clásica que el modelo semiclásico sí explica (al igual que el cuántico) son:

1. En primer lugar, la inexistencia de un tiempo de retardo. Podemos apreciar directamente de la ecuación 10 que la probabilidad de que ocurra la transición es no nula desde que la radiación comienza a incidir, lo que justifica esta primera característica.
2. En segundo lugar, el hecho de que exista una frecuencia umbral. Este fenómeno podemos justificarlo también en base a la ecuación 15, donde se aprecia que para luz de frecuencia inferior a la frecuencia ω_0 la probabilidad de que ocurra la transición es nula dado que la función $u(\omega)$ sería constante (igual a cero) sobre el intervalo de integración.
3. En último lugar, el hecho de que el número de electrones que saltan por unidad de tiempo sea proporcional a la intensidad de la luz es fácil de inferir de la ecuación 10 donde observamos que el resultado es proporcional a $|g\alpha|^2$ que es el módulo de la amplitud del campo eléctrico y, como es bien sabido en óptica clásica, para luz monocromática el promedio temporal del vector de Poynting (intensidad de la luz) es directamente proporcional al módulo de la amplitud del campo eléctrico.

Del mismo modo, otra forma de ver que el resultado es satisfactorio, es observar que la forma funcional obtenida a través del cálculo cuántico es idéntica a la obtenida a través del cálculo semiclásico. De esta forma; al contrario de lo que se suele creer (y explicar), el efecto fotoeléctrico no sería una prueba de la cuantización del campo electromagnético, si no una prueba de la cuantización de la materia. El interés en hacer esta distinción, surge de la importancia de distinguir entre los fenómenos y experimentos que no sean explicables mediante un modelo semiclásico de los que sí lo son; puesto que son precisamente éstos los que justifican la necesidad de cuantizar el campo electromagnético y dar sentido a la electrodinámica cuántica como puede ser la emisión espontánea, inexplicable desde un enfoque semiclásico. En otras palabras, para considerar que un fenómeno es una prueba de la cuantización de la radiación, es necesario que resista cualquier intento de explicación en términos de una formulación semiclásica; siendo este tipo de hechos la razón de ser de la electrodinámica cuántica.

Referencias

- [1] MARK FOX *Quantum Optics. An Introduction* (Oxford University Press)
- [2] CLAUDE COHEN -TANNOUDJI, JACQUES DUPONT-ROC, GILBERT GRYNBERG *Photons and Atoms: Basic Processes and Applications* (Wiley Professional Paperback Series)

- [3] CLAUDE COHEN -TANNOUDJI, JACQUES DUPONT-ROC, GILBERT GRYNBERG *Photons and Atoms: Introduction to Quantum Electrodynamics* (Wiley Professional Paperback Series)
- [4] WILLIS E. LAMB, JR. , MARLAN O. SCULLY *The photoelectric effect without photons*
- [5] ASHOK MUTHUKRISHNAN, MARLAN O. SCULLY, AND M. SUHAIL ZUBAIRY *The concept of the photon—revisited* (Optics & Photonics News, October 2003)