La doble cara del efecto fotoeléctrico

Ricardo Díez Muiño y Pedro Miguel Echenique

1. Breve introducción histórica

En 1905, Albert Einstein publicó en la entonces prestigiosa revista alemana *Annalen der Physik* cinco artículos que han llevado a considerar dicha fecha como su año admirable. 1905 es el año en el que empieza a destacar el genio de Einstein como científico y se puede considerar como uno de los momentos claves en la evolución de la física moderna. En uno de estos cinco artículos, en el titulado '*Sobre un punto de vista heurístico concerniente a la producción y transformación de la luz*', Einstein proporciona por primera vez una explicación del efecto fotoeléctrico en términos de la absorción de cuantos de luz. El propio Einstein consideró en su momento este artículo como 'revolucionario', un adjetivo que no utilizó para referirse a sus otros trabajos, ni siquiera a aquellos en los que desarrolló la teoría de la relatividad, el eco instantáneo que resuena al mencionar su nombre. En este artículo, Einstein cuestiona la validez ilimitada de la teoría de la luz de Maxwell, ésta última basada en una distribución continua de la energía del campo electromagnético, y propone la propagación de la luz a partir de la existencia de 'un número finito de cuantos de energía localizados en puntos del espacio que se mueven sin dividirse y sólo pueden ser absorbidos o generados como unidades completas' [1]. Unos años más tarde, en 1916, estos cuantos de luz se transformaron en auténticas partículas, cuando Einstein propuso que los cuantos de luz no sólo intercambiaban energía con la materia sino también cantidad de movimiento en una dirección determinada. En 1926, el químico Gilbert N. Lewis acuñó el término *fotón* para referirse a estas partículas [2].

El efecto fotoeléctrico fue citado específicamente como una de las grandes contribuciones de Albert Einstein a la ciencia por el Comité Nobel, en la concesión de dicho premio al genial físico en 1921. Sin embargo, al leer el artículo de Einstein en el que éste proporciona por primera vez una explicación completa y sencilla del efecto fotoeléctrico, se puede comprobar que dicha explicación no supone el centro del trabajo, ni siquiera su motivación principal. Es tan sólo una de las aplicaciones de su nueva teoría de la radiación electromagnética. El efecto de fotoemisión en sólidos, es decir, la emisión de carga negativa (el electrón todavía no había sido descubierto) como respuesta a la incidencia de luz, había sido descrito por primera vez por Hertz en 1887 en Karlsruhe (Alemania) [3]. Además de él, fueron Thomson [4] y, especialmente, Lenard [5], los que en los años siguientes refinaron los métodos de observación y plantearon las dificultades en la comprensión del efecto fotoeléctrico si se partía únicamente de los planteamientos semiclásicos de Maxwell. El trabajo de Einstein supuso la primera descripción teórica del efecto fotoeléctrico en términos de la absorción de cuantos de luz y es la base a partir de la cual han podido desarrollarse en los últimos cien años numerosas técnicas experimentales de caracterización y espectroscopía, tanto de sólidos y superficies como de átomos y moléculas en fase gaseosa.

Durante la primera mitad del siglo XX, la fotoemisión fue estudiada como un fenómeno físico de indudable interés. Es, sin embargo, a partir de finales de los años 50 cuando la fotoemisión da un enorme salto cualitativo y pasa a convertirse además en una versátil técnica de análisis, gracias a los trabajos, entre otros, de Siegbahn [6] en física atómica y Spicer [7] en materia condensada. Es en esta época además cuando la fotoemisión empieza a demostrar su potencial tecnológico: en Estados Unidos, el desarrollo de la fotoemisión en los años 50 y 60 está íntimamente ligado a la incipiente industria de la televisión, como demuestran los trabajos de Spicer en la Radio Corporation of America (RCA).

El proceso básico de fotoemisión consiste en la absorción de luz por el sistema que se desea estudiar y la subsiguiente emisión de electrones, que se convierten así en portadores de información sobre el sistema [8]. La energía cinética de cada uno de estos electrones, E_k, se puede estimar como la suma de la energía inicial de ligadura del electrón, E_b, más la energía del fotón absorbido $h\nu$ ($E_k = h\nu - |E_b|$). En sólidos y por convención, la energía de ligadura de los electrones está referida en muchas ocasiones al nivel de Fermi del sistema y no al nivel de vacío, con lo que a la ecuación anterior hay que añadirle un término más, la función de trabajo del sólido Φ: $E_k = h\nu - \Phi - |E_b|$. En la Figura número 1, mostramos

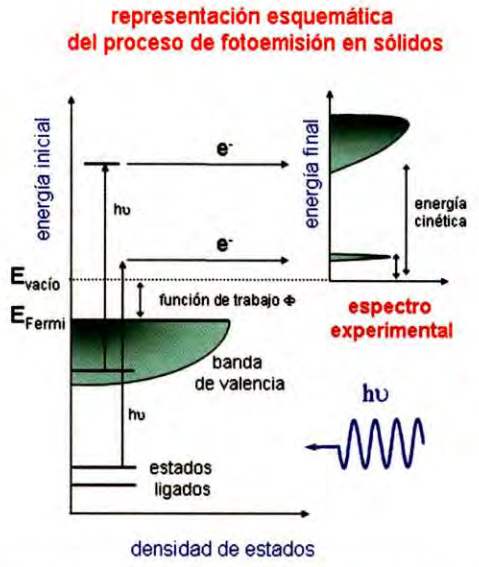

Figura 1. Representación esquemática del proceso de fotoemisión en sólidos. En la parte izquierda del gráfico se representan los niveles electrónicos del sólido, con energías discretas en el caso de estados ligados y un continuo de estados en el caso de la banda de valencia. La llegada de fotones con energía $h\nu$ excita a los electrones desde estos estados ocupados hasta estados desocupados, en los que, en el caso de tener una energía por encima del nivel de vacío, pueden ser recogidos por un detector. El espectro experimental así obtenido es un reflejo de los niveles ocupados del sólido.

esquemáticamente la relación entre los niveles de energía en un sólido y la distribución en energía de los electrones fotoemitidos.

En la actualidad, en un experimento típico de fotoemisión desarrollado en un laboratorio, las fuentes de luz utilizadas suelen ser o bien lámparas de descarga basadas en gases nobles, que emiten radiación en la región ultravioleta, o bien lámparas de rayos X, para las que los materiales más habituales son Mg y Al. La frecuencia de la radiación a utilizar está relacionada con las propiedades electrónicas a las que se pretende acceder: la luz ultravioleta (5-100 eV) es la idónea para estudiar enlaces químicos, conductividad y, en general, propiedades de los electrones de valencia, mientras que la luz en la frecuencia de los rayos X (entre 100 y 1000 eV en los rayos X denominados 'blandos' y más de 1000 eV en el resto de casos) es la adecuada para estudiar energías de ligadura, desplazamientos de niveles y cualquier otra propiedad relativa a electrones de capas más internas. En los últimos años, además, la construcción de grandes instalaciones de radiación sincrotrón ha aumentado espectacularmente la versatilidad y precisión de los experimentos de fotoemisión, debido a la enorme diferencia en intensidad y brillo de la luz incidente y al amplio rango de frecuencias de luz disponibles en un mismo experimento. Una fuente sincrotrón consiste en un enorme anillo circular, de varias decenas de metros de diámetro, en el interior del cual se aceleran electrones hasta velocidades cercanas a la de la luz, responsables de la emisión de radiación electromagnética.

Aunque, en un principio, la medición directa de los electrones fotoemitidos proporciona únicamente información sobre las propiedades electrónicas del sistema que queremos estudiar y, más concretamente, sobre las propiedades de los estados electrónicos ocupados, aquellos de los que provienen los electrones fotoemitidos, mediante técnicas más elaboradas basadas en este mismo proceso físico, es posible estudiar también otras propiedades electrónicas del sistema. En cualquier caso, y para sólidos, la información obtenida mediante técnicas de fotoemisión se refiere principalmente a la región de la superficie. La razón de esta sensibilidad superficial es que, para valores típicos de la energía cinética de los fotoelectrones, éstos tienen un recorrido libre medio de tan sólo unos Å (ver Figura 2). En otras palabras, electrones fotoemitidos a profundidades mayores son incapaces de llegar al exterior sin haber sufrido en su camino procesos que alteren o destruyan la información que puede extraerse de ellos.

Además de su utilidad en el estudio de las propiedades del sólido en su conjunto, la fotoemisión es, por tanto, una técnica especialmente adecuada para estudiar estados electrónicos localizados en la superficie, propiedades de los enlaces en la adsorción atómica y molecular, o estados imagen, de los que hablaremos posteriormente. La sensibilidad superficial de la fotoemisión es una de sus principales virtudes, pero puede también convertirse en un inconveniente, en ocasiones en las que es difícil separar la información específica de la superficie con aquella que proviene de los estados de volumen del material. Esta característica explica además por qué el uso y desarrollo de las técnicas de fotoemisión en sólidos y superficies ha aumentado espectacularmente en los últimos treinta años. Hasta entonces, la sensibilidad de las medidas de fotoemisión a las propiedades superficiales las hacía también especialmente vulnerables a la contaminación

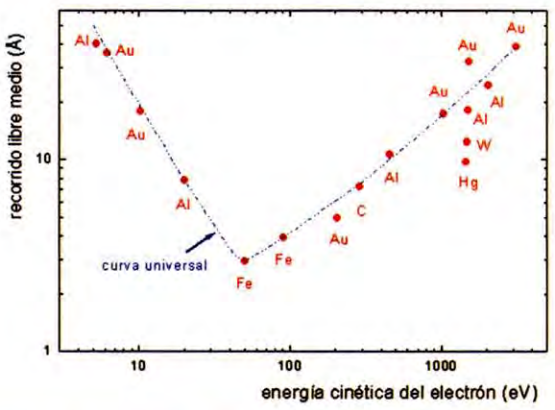

Figura 2. Recorrido libre medio de electrones en sólidos (en Å), en función de su energía cinética (en eV) [8]. Los puntos son datos experimentales. La línea discontinua es un ajuste a los datos y puede considerarse como una función universal aproximada del valor de este recorrido libre medio, independientemente del material.

superficial. La reducción de ésta gracias a la evolución de la tecnología de alto vacío, junto con el desarrollo progresivo de detectores de electrones de alta resolución, han permitido mejorar sustancialmente la precisión de las medidas experimentales. Como ejemplo, mostramos en la Figura 3 distintas medidas experimentales del estado superficial de Ag(111), obtenidas a lo largo de los últimos treinta años [9]. La evolución en la precisión de la medida es ciertamente llamativa.

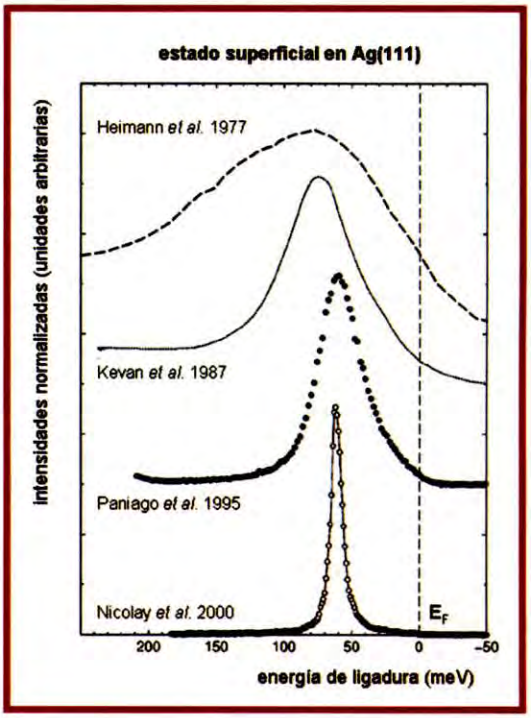

Figura 3. Evolución histórica de la resolución experimental de las medidas de fotoemisión [9]. El ejemplo mostrado es el espectro de fotoemisión del estado superficial de Ag(111), en función de la energía de ligadura (en meV) y obtenido por varios grupos de investigación en distintos años, desde el año 1977 hasta el año 2000.

En general, y como apuntábamos anteriormente, son muchos y muy variados los fenómenos físicos que pueden estudiarse a partir de la fotoemisión de electrones. En el caso

de sólidos y superficies, se puede utilizar, por ejemplo, para estudiar las propiedades de los estados electrónicos ocupados (fotoemisión directa), las propiedades de los estados electrónicos desocupados (fotoemisión inversa), o la dinámica de las excitaciones electrónicas (fotoemisión de dos fotones). Todas estas técnicas están basadas en la doble cara del efecto fotoeléctrico: por una parte, los electrones del medio pueden ser excitados mediante la absorción de un fotón, pero también los electrones pueden decaer emitiendo radiación electromagnética, fotones. En las secciones siguientes, describimos brevemente las técnicas enumeradas arriba y damos algunos ejemplos concretos de su utilización actual en la física de materia condensada.

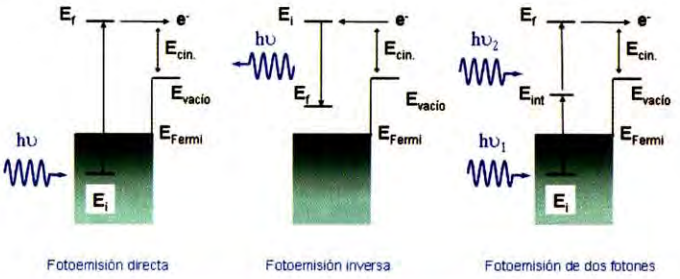

Figura 4. Representación esquemática de varias de las técnicas experimentales basadas en el proceso de fotoemisión. En la primera de ellas, la fotoemisión directa, los electrones que ocupan estados ocupados del sistema son excitados por los fotones incidentes y recogidos en el detector. Es por tanto una técnica especialmente adecuada para estudiar las propiedades electrónicas de estados ocupados. En la fotoemisión inversa, electrones externos al sistema son inyectados en él y decaen emitiendo radiación electromagnética en el proceso. Los fotones así generados son recogidos en un detector y contienen información sobre los estados electrónicos desocupados del sistema. En la fotoemisión de dos fotones resuelta en tiempo, un primer pulso de luz excita un electrón desde un nivel ocupado del sistema hasta un estado excitado. Un segundo pulso de luz, generado tras un tiempo t determinado vuelve a excitar este electrón y lo lleva al detector. La fotoemisión de dos fotones está especialmente indicada, por tanto, para el estudio de propiedades dinámicas de las excitaciones.

Fotoemisión directa

La fotoemisión directa es la técnica experimental más sencilla basada en el efecto fotoeléctrico: se absorbe un fotón de energía $h\nu$ y se emite un electrón con energía E_k y momento $\mathbf{k}$. En algunos casos y dependiendo del montaje experimental, se puede medir también el espín del electrón emitido y la polarización de la luz incidente. La interpretación de los espectros de fotoemisión se realiza, en muchos casos, utilizando la aproximación de partículas independientes, en la que se considera que tanto la función de onda del electrón en su estado inicial como la función de onda del electrón en el estado final son estados de una sola partícula. Por supuesto la validez de esta aproximación no es general y los efectos de correlación electrónica (o de muchos cuerpos) aparecen en todos los espectros de fotoemisión. A pesar de ello, la aproximación de electrones independientes supone un buen punto de partida en la mayoría de los casos. Siguiendo con esta imagen del electrón fotoemitido como una partícula independiente del resto del sólido, el proceso de fotoemisión del electrón se puede describir en tres pasos distintos: la fotoionización del electrón, el transporte a través del sólido y el paso a través de la superficie.

Cuando los electrones emitidos provienen de niveles muy profundos del sólido (es decir, cuando sus energías de ligadura son muy grandes en valor absoluto), los picos de fotoemisión a que dan lugar son, en general, estrechos. En principio, de no existir pérdida de energía, la distribución sería de tipo Lorenziano y la anchura vendría determinada por el tiempo de vida de la excitación creada. En la práctica, esta distribución se ve modificada por la creación de excitaciones adicionales en el sólido, que se traducen en una pérdida de energía añadida por parte del electrón fotoemitido. En cualquier caso, la posición de estos picos E_k es el ingrediente principal a partir del cual se puede calcula la energía de ligadura inicial del electrón en el sólido: $|E_b| = h\nu - \phi - E_k$.

El sencillo análisis del párrafo anterior se complica cuando el estado inicial desde el que es emitido el electrón es un estado de valencia, es decir, un estado menos localizado, para cuya descripción es necesario utilizar además de la energía de ligadura E_b un nuevo número cuántico, el momento del electrón en el cristal $\mathbf{k}$. Al medir tanto la energía como la dirección del electrón emitido, y haciendo ciertas aproximaciones, se puede obtener el momento inicial del electrón $\mathbf{k}$ (o, al menos, su componente paralela a la superficie) y, por tanto, realizar un mapa completo de los niveles electrónicos ocupados $E_b(\mathbf{k})$ de los electrones en el sólido y la superficie. La forma más detallada de obtener este mapa es realizando medidas de fotoemisión resueltas en ángulo, es decir, variando de forma continua el ángulo en el que se coloca el detector de electrones, en relación con las direcciones de simetría de la muestra.

En la Figura 5 presentamos, como ejemplo, el espectro experimental de la fotoemisión resuelta en ángulo de una superficie de diamante, obtenido por el grupo de Franz J. Himpsel en el Centro de Radiación Sincrotrón de Madison (Wisconsin) [10]. Manteniendo constante la energía final de los electrones emitidos, cada una de las pequeñas fotografías corresponde al espectro de fotoemisión de electrones con una determinada energía inicial y abarcando todo el ángulo

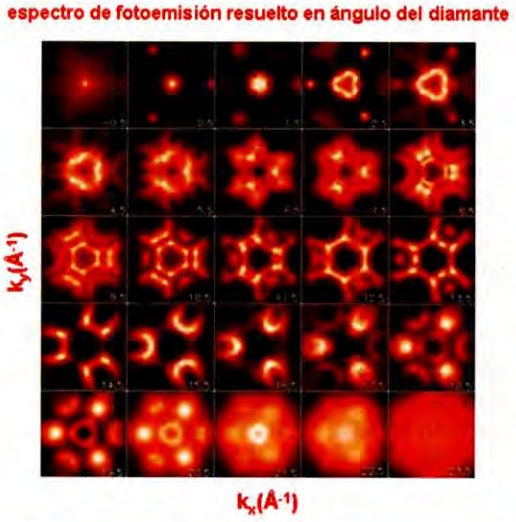

Figura 5. Espectro de fotoemisión resuelto en ángulo para distintas energías iniciales de electrones en la banda de valencia del diamante. La energía cinética final del electrón es siempre la misma (142 eV). Las energías iniciales aparecen en el extremo inferior derecho de cada uno de los espectros, en eV y relativas al nivel de Fermi del sistema (niveles más profundos cuanto más alta es esta energía). Cada espectro cubre una región del espacio recíproco de 7.6 Å^{-1} × 7.6 Å^{-1}.

sólido. La intensidad del espectro de electrones emitidos se corresponde con la densidad de estados en el diamante para la energía inicial correspondiente y el ángulo (es decir, la componente paralela del momento **k**) adecuado. De esta forma, la combinación de todas estas fotografías resulta en un mapa completo de los estados electrónicos ocupados del diamante.

El estudio de las bandas energéticas de sólidos y superficies mediante el proceso de fotoemisión directa es tan sólo una de las múltiples utilidades de la técnica. Los espectros de fotoemisión proporcionan además información sobre la dinámica de electrones y huecos en el sistema y, más concretamente, sobre las características de las 'cuasipartículas' en que se transforman las excitaciones electrónicas. En este sentido, el análisis de las anchuras de los picos en los espectros de fotoemisión es una tarea compleja pero agradecida en el estudio de la dinámica de las excitaciones.

Fotoemisión inversa

Si bien las técnicas experimentales basadas en el efecto fotoeléctrico que primero se desarrollaron estaban dirigidas a estudiar las propiedades electrónicas de los estados ocupados de diferentes sistemas, su utilidad no se restringe a este aspecto ni mucho menos. Desde hace aproximadamente veinticinco años, se han desarrollado técnicas de fotoemisión inversa, destinadas al estudio de los estados electrónicos desocupados de sólidos y superficies. En un proceso de fotoemisión inversa, un electrón es añadido al sistema, con una energía superior al nivel de Fermi, ocupando, por tanto, un estado inicialmente vacío en el sistema. En general, la energía y el ángulo de incidencia del electrón inyectado en el sistema son conocidos. Este estado excitado tiene una cierta probabilidad de decaer radiactivamente, con la consiguiente emisión de un fotón. Estos fotones, recogidos adecuadamente en un detector, son los que proporcionan información sobre los estados electrónicos desocupados del sistema.

Los procesos de fotoemisión directa y fotoemisión inversa pueden considerarse como complementarios. La fotoemisión directa proporciona información sobre todos aquellos electrónicos contenidos por debajo del nivel de Fermi del sistema. La fotoemisión inversa, sin embargo, ofrece información adicional sobre aquellos estados que quedan por encima del nivel de Fermi y por debajo del nivel de vacío del material. Aunque, en ocasiones, se presenta el proceso de fotoemisión inversa (incide un electrón, se emite un fotón) como el reverso temporal de la fotoemisión directa (incide un fotón, se emite un electrón), el paralelismo no es totalmente fiel: mientras en el proceso directo el sistema parte del estado fundamental y acaba en un estado excitado, en la fotoemisión inversa, tanto el estado inicial como el estado final en el proceso son estados excitados del sistema. La principal desventaja práctica de la fotoemisión inversa respecto a la directa está en su inferior resolución en energías, típicamente un orden de magnitud inferior. Esta limitación es la que la hace también mucho más útil en el estudio de las densidades de estados de los estados excitados que en el estudio de los tiempos de vida de las excitaciones.

Un claro ejemplo de la utilidad de la fotoemisión inversa es el estudio de las propiedades electrónicas de sistemas de baja dimensionalidad y, en particular, de láminas delgadas de materiales magnéticos. Los últimos avances en las técnicas de preparación y caracterización en física de superficies permiten en la actualidad diseñar y producir materiales de tan sólo unos nanómetros de tamaño y con propiedades específicas, de manera similar a la síntesis de moléculas en bioquímica. La escala nanométrica es, además, comparable a la longitud de onda de los electrones en sólidos, con lo que encierra una enorme potencialidad a la hora de ajustar propiedades electrónicas. Como muestra, presentamos en la Figura 6 medidas de fotoemisión inversa realizadas por Ortega y colaboradores en el Centro de Investigación de IBM en Nueva York [11], en las que se reproduce la señal de fotoemisión inversa en función de la energía de los electrones excitados para monocapas de Cu sobre una superficie de Fe. Dependiendo del número existente de monocapas de Cu, la señal presenta distintas oscilaciones que se corresponden

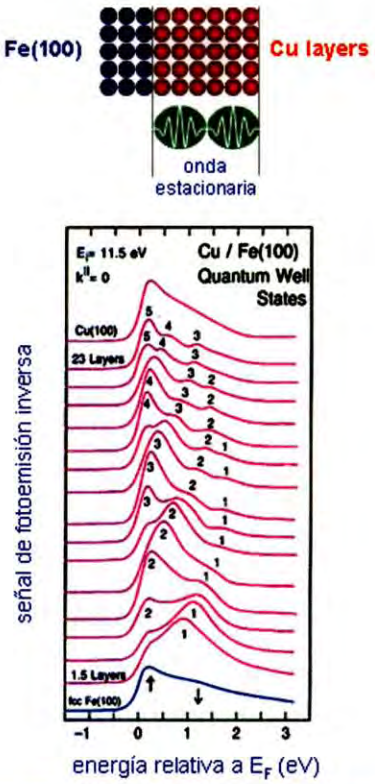

Figura 6. Espectro de fotoemisión inversa en monocapas de Cu sobre una superficie de Fe(100). La figura muestra la señal en función de la energía relativa al nivel de Fermi (en eV) y para distintos valores del número de monocapas de Cu. El espectro muestra picos aproximadamente periódicos, que coinciden con la aparición de estados electrónicos propios de un pozo cuántico, dependiendo del espesor de la lámina de Cu. Una forma esquemática de entender estos estados se presenta en la parte superior de la figura, en la que mostramos la función de onda electrónica, que alcanza valores máximos cuando su longitud de onda entra en resonancia con la anchura del pozo.

con la aparición de estados propios de un pozo cuántico. En otras palabras, la anchura de la las láminas de Cu ofrece condiciones especiales de resonancia para las energías de algunos de los electrones en estados excitados, inyectados en el proceso de fotoemisión inversa, tales que estos desarrollan condiciones de onda estacionaria en su movimiento en el interior de la lámina. Se puede considerar que este tipo de estructuras son interferómetros a escala atómica. Los materiales desarrollados a partir de multicapas de materiales mag-

néticos son la base del desarrollo de dispositivos lectores de información almacenada magnéticamente.

Fotoemisión de dos fotones

Los estados electrónicos excitados de cualquier sistema juegan un papel esencial en muchas de sus características físico-químicas. Los electrones excitados son, por ejemplo, los responsables de la conversión de luz en energía química (el ejemplo más claro de ello es la fotosíntesis vegetal), o en energía eléctrica (como en cualquier célula fotovoltaica). Una de las características más importantes de estas excitaciones es su tiempo de vida, es decir, el tiempo que transcurre desde que el electrón es excitado a ese nuevo estado y su posterior decaimiento energético por la interacción con otros elementos del sistema.

La fotoemisión inversa no es la única manera de estudiar las excitaciones electrónicas o los estados desocupados en sólidos y superficies. Existen además toda otra serie de técnicas especialmente dirigidas a analizar la dinámica de los electrones en estados excitados [12]. Entre ellas, destacaremos la fotoemisión de dos fotones (o 2PPE, por su nombre en inglés, *two-photon photoemission*), que se basa en la excitación de electrones mediante la absorción de dos fotones y que puede realizarse resuelta en energías o resuelta en tiempo. En este último caso, un primer fotón, procedente de un láser, excita un electrón desde un estado por debajo del nivel de Fermi hasta un estado intermedio desocupado, por debajo del nivel de vacío y, a continuación, después de dejar pasar un cierto intervalo de tiempo t, un segundo fotón ioniza este estado intermedio. El espectro de electrones así emitidos puede ser utilizado para estudiar la dinámica electrónica en el estado intermedio y, por extensión, el tiempo de vida del electrón en ese estado. Una de las grandes potencialidades de esta técnica es su explícita resolución temporal que sólo ha sido posible con el desarrollo en los últimos años de láseres de femtosegundo, que emiten pulsos comparables en duración a los tiempos de vida típicos de las excitaciones electrónicas.

La fotoemisión de dos fotones es una técnica especialmente utilizada para el análisis de propiedades electrónicas superficiales. Uno de sus mayores logros ha sido la determinación de los tiempos de vida de electrones en los llamados estados imagen [13]. Un estado imagen electrónico surge como resultado de la polarización que induce el propio electrón en una superficie y que se puede describir, de forma aproximada, como la creación de una carga imagen, opuesta en signo, en el interior del medio y simétrica en su posición perpendicular con respecto al plano de la superficie (ver Figura 7). Únicamente en aquellos materiales que poseen un *gap* electrónico a la misma energía a la que aparecen los estados imagen, estos últimos pueden mantenerse, gracias a que el *gap* impide el transporte del electrón al interior del sólido.

Mediante la fotoemisión de dos fotones, Höfer y colaboradores midieron en 1997 la evolución dinámica de un electrón excitado y que ocupaba una superposición de varios de estos estados imagen, con una energía muy próxima (15 meV) a la del nivel de vacío [14]. El paquete de ondas electrónico creado a partir del primer pulso láser en el exterior de una superficie de Cu se aleja hasta distancias de unos 200 Å

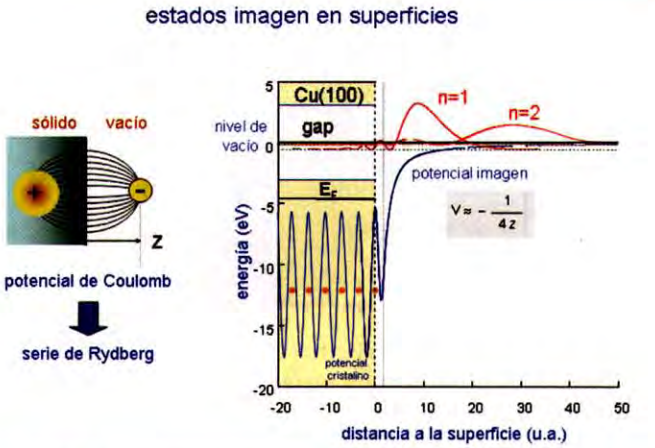

Figura 7. Representación esquemática de los estados imagen en una superficie metálica, formados a partir de la polarización del medio que actúa como una carga imagen que atrae al electrón (izquierda). El potencial imagen, de tipo Coulombiano, se extiende en una región espacial relativamente grande fuera de la superficie y es capaz de ligar electrones, que no pueden penetrar en el sólido si existe un gap superficial (derecha).

de la superficie, para 'rebotar' y volver hacia la superficie, en un movimiento oscilatorio cuasi-clásico cuyo periodo se puede estimar en unos 800 femtosegundos. Cuando el segundo pulso láser es emitido, con un retraso en tiempo t respecto al primero, la probabilidad de excitar al electrón viajero es mayor cuanto más cerca se encuentre éste de la superficie de Cu (Figura 8), puesto que ésta es la responsable de proporcionar la cantidad necesaria de momento lineal como para que se pueda cumplir de forma simultánea la conservación de energía y momento en la excitación. La señal electrónica recogida en el detector presenta oscilaciones en función del tiempo t, oscilaciones que correlacionan el periodo en el movimiento del electrón con el retraso entre los dos pulsos láser t.

El estudio de la dinámica de los estados imagen es tan sólo un ejemplo de la potencialidad de las técnicas de fotoemisión basadas en láseres ultrarrápidos en el análisis de procesos que tienen lugar en la escala del femtosegundo, especialmente, aunque no sólo, en el amplísimo campo de la fotoquímica de superficies. De la misma manera que, en una fotografía convencional de un objeto en movimiento, reducir el tiempo de exposición redunda en una mejora en la nitidez de la imagen obtenida, pulsos láser más cortos permiten realizar con mayor precisión las 'fotografías' de la dinámica molecular y las reacciones químicas en estas escalas de tiempo. El desarrollo en los últimos años de técnicas experimentales basadas en láseres ultrarrápidos y capaces de medir procesos en tiempos todavía más cortos va a suponer no sólo un refinamiento en este tipo de medidas sino el acceso a un mundo distinto, el de la física del atosegundo [15], donde será posible seguir incluso el movimiento de los electrones en el interior de átomos y moléculas.

Conclusión

Cien años después de que Einstein proporcionara la primera explicación teórica del efecto fotoeléctrico, la fotoemisión se ha convertido en una técnica experimental extremadamente útil para estudiar las propiedades electrónicas de sólidos y superficies y es en gran parte responsable del alto

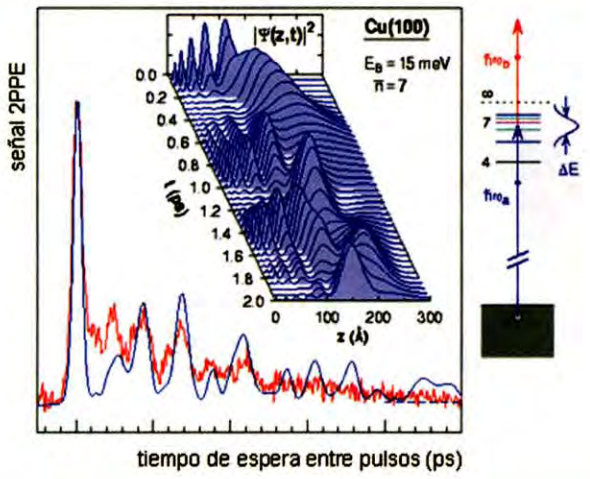

Figura 8. Espectro de excitación de un paquete de ondas compuesto por una superposición de estados imagen y centrado en torno a n = 7. La energía de ligadura es 15 meV. El espectro está obtenido mediante fotoemisión de dos fotones. La señal está representada en función del tiempo de espera entre pulsos *t* (en picosegundos). La línea roja es la señal experimental y la línea azul es el cálculo teórico. Los máximos en las oscilaciones corresponden a situaciones en las que el paquete de ondas electrónico se encuentra cerca de la superficie. La figura insertada en la parte superior derecha es un cálculo teórico de la densidad electrónica en función de la distancia a la superficie (en Å) y para los dos primeros picosegundos de tiempo.

nivel de conocimiento y comprensión de la estructura electrónica de la materia condensada del que disfrutamos hoy en día. Para terminar con esta breve reseña sobre la fotoemisión en sólidos y superficies, queremos simplemente mencionar algunos de los retos más atractivos a los que se enfrenta la física de materia condensada hoy en día y a los que las técnicas de fotoemisión contribuirán de forma muy apreciable en los próximos años. Ya hemos mencionado en la sección anterior la revolución que puede suponer para el estudio de la dinámica electrónica la aparición de técnicas experimentales capaces de medir procesos que transcurran en la escala del atosegundo. Pero además, en nuestra descripción simplificada del proceso de fotoemisión como la emisión de una partícula, el electrón, hemos obviado la interacción de éste con los otros electrones de su entorno. La increíble resolución con que se pueden medir hoy en día las propiedades electrónicas de los materiales (inferiores incluso a la milésima del eV [16]), abre la puerta al estudio de propiedades de correlación electrónica y, en general, de efectos de muchos cuerpos, que hasta el momento habían resultado inaccesibles desde el punto de vista experimental. El estudio de sistemas tan interesantes, tanto desde el punto de vista fundamental como tecnológico, como los materiales con propiedades de magnetorresistencia colosal, los puntos cuánticos, o los superconductores de alta temperatura, puede verse enormemente beneficiado por la evolución de estas técnicas en un futuro muy próximo. El efecto fotoeléctrico puede llevar con mucho orgullo su edad ya centenaria, porque, en algunos aspectos de su evolución, se encuentra todavía dando sus primeros pasos.

Referencias

[1] A. Einstein, *Annalen der Physik* **17**, 132 (1905), en la traducción que aparece en 'Einstein 1905, un año milagroso', editado por John Stachel (Editorial Crítica, Barcelona, 2004).
[2] G. N. Lewis, *Nature* **118**, 874 (1926).
[3] H. Hertz, *Ann. Phys.* **31**, 983 (1887).
[4] J.J. Thomson, *Phil. Mag.* **44**, 293 (1897).
[5] P. Lenard, *Ann. Phys.* **8**, 147 (1902).
[6] C. Nordling, E. Sokolowski, and K. Siegbahn, *Phys. Rev.* **105**, 1676 (1957).
[7] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, A1044 (1964).
[8] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1996).
[9] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, S. Hüfner, *Phys. Rev.* B **63**, 115415 (2001).
[10] I. Jiménez, L. J. Terminello, D. G. J. Sutherland, J. A. Carlisle, E. L. Shirley, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev.* B **56**, 7215 (1997).
[11] J. E. Ortega, F. J. Himpsel, G. J. Mankey, and R. F. Willis, *Phys. Rev.* B **47**, 1540 (1993).
[12] P. M. Echenique, R. Berndt, E. V. Chulkov, Th. Fauster, A. Goldmann, and U. Höfer, *Surf. Sci. Rep.* **52**, 219 (2004).
[13] P.M. Echenique and J.B. Pendry, *J. Phys.* C **11**, 2065 (1978).
[14] U. Höfer, I. L. Shumay, Ch. Reuss, U. Thomann, W. Wallauer, and Th. Fauster, *Science* **277**, 1480 (1997).
[15] M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz, *Nature* **414**, 509 (2001); R. Kienberger, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, A. Baltuska, V. Yakovlev, F. Bammer, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz, *Nature* **427**, 817 (2004).
[16] T. Kiss, F. Kanetaka, T. Yokoya, T. Shimojima, K. Kanai, S. Shin, Y. Onuki, T. Togashi, C. Zhang, C. T. Chen, and S. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057001 (2005).

Ricardo Díez Muiño
está en la Unidad de Física de Materiales, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU y en el Donostia International Physics Center
Pedro Miguel Echenique
está en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Químicas, Universidad del País Vasco, en el Donostia International Physics Center y en la Unidad de Física de Materiales, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU.