

EINSTEIN Y LA HIPÓTESIS DEL INTERCAMBIO ENERGÉTICO MONOFOTÓNICO

EINSTEIN AND THE HYPOTHESIS OF SINGLE PHOTON ENERGY INTERACTION

L. MARTÍ-LÓPEZ,^a J. G. DARIAS-GONZÁLEZ,^{a†} J. A. RAMOS DE CAMPOS^b Y E. E. RAMÍREZ-MIQUET^a

a) Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear, La Habana, Cuba. darias@ceaden.edu.cu[†]

b) Instituto Tecnológico de Óptica, Color e Imagen, Valencia, España.

[†] autor para la correspondencia

(Recibido 28/6/2013 ; Aceptado 12/12/2013)

Se plantea la hipótesis de Einstein y se analiza su papel en el desarrollo de la Teoría del Efecto Fotoeléctrico, el Modelo de Bohr del átomo de Hidrógeno y las leyes fundamentales de la Fotoquímica. Un ejemplo de proceso de interacción que no cumple la hipótesis de Einstein, la absorción multifotónica, es analizado y una de sus aplicaciones descrita.

Einstein's hypothesis is posed and applied to the development of the Theory of Photoelectric Phenomena, the Bohr's Theory of the Hydrogen Atom and the main laws of Photochemistry. An example of interaction process not satisfying Einstein's hypothesis known as multiphoton absorption is analyzed and one of its applications is described.

PACS: Photodetachment atomic ions 32.80.Gc; Multiphoton absorption by surfaces, 79.20.Wsr

INTRODUCCIÓN

Hace poco más de un siglo, uno de los más grandes genios que ha dado la humanidad, Albert Einstein, realizó tres grandes contribuciones a la ciencia: la teoría de la relatividad especial, la teoría del efecto fotoeléctrico y la teoría del movimiento browniano. Todas esas contribuciones marcaron profundamente el desarrollo ulterior de la Física en sus respectivos campos y son referencia obligada en textos no solo de Física general. Aunque de esas contribuciones quizá la más conocida es la teoría de la relatividad especial, el Premio Nobel le fue conferido por su teoría del efecto fotoeléctrico. Cuando se leen esos trabajos de Einstein se halla que su influencia es mucho mayor de la que se deriva de sus conclusiones principales, por mucho que ellas sean gigantescas. Esos trabajos están llenos de ideas nuevas y audaces, que influyeron poderosamente en los científicos de su generación y de generaciones posteriores. A una de estas ideas, la llamada hipótesis de Einstein, se dedica el presente trabajo.

La hipótesis de Einstein a la que nos referimos en este trabajo, es la suposición de que la interacción de los fotones con los sistemas cuánticos es monofotónica, es decir, que en cada acto de interacción participa un solo fotón del flujo de radiación. Durante los 100 años transcurridos desde que esa hipótesis se aplicó por primera vez [1] se ha utilizado una y otra vez, en forma implícita, como algo evidente, y frecuentemente sin mencionar que, como en muchos otros escenarios de la Física actual, el genio de Einstein estaba detrás de esa suposición. En los primeros 60 años de aplicación de esa hipótesis no se dieron las condiciones que permitieran dudar del cumplimiento de la misma. Con la creación de fuentes de luz, capaces de emitir haces de muy alta potencia y alta direccionalidad, los láseres,

se hizo posible obtener altas densidades de fotones. Como consecuencia, comienza el estudio intensivo de fenómenos ópticos propios de las altas densidades de fotones y entre ellos, los procesos multifotónicos.

Un objetivo fundamental del presente trabajo es rendir un homenaje a Albert Einstein. Creemos que lo mejor para ello es ejemplificar como una de sus ideas audaces, la hipótesis que lleva su nombre, y que, aunque ha pasado casi sin atención en el contexto de sus grandes contribuciones de 1905, ha tenido una gran influencia en el desarrollo ulterior de la Física. Hemos analizado tres ejemplos clásicos de la aplicación de la hipótesis de Einstein: la teoría del efecto fotoeléctrico, el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno, y las leyes básicas de la fotoquímica. Para terminar analizamos un proceso al cual no se le aplica la hipótesis de Einstein, la absorción multifotónica y una de sus aplicaciones más interesantes, la microscopía confocal multifotónica.

LA HIPÓTESIS DE EINSTEIN Y EL EFECTO FOTOELÉCTRICO

Con el trabajo de Planck [2] el carácter corpuscular de la luz fue establecido en forma bastante abstracta y se expresaba como una cierta forma de emisión discreta de energía. En este sentido con el trabajo de Einstein sobre el efecto fotoeléctrico externo [1], la situación cambia. En la explicación del efecto fotoeléctrico externo el carácter corpuscular de la luz se expresa en forma mucho más evidente, a través de razonamientos y ecuaciones que no son propios de la teoría electromagnética de la luz y que parecen sacados de la mecánica de Newton.

El efecto fotoeléctrico externo fue descubierto experimentalmente

por H. R. Hertz [3]. Este fenómeno ocurre cuando la luz incide sobre un metal (por ejemplo, cesio, sodio, o potasio) y le arranca electrones. Los electrones salen despedidos del metal con una energía cinética mensurable. Si la frecuencia de la luz no es suficientemente grande (o, equivalentemente, la longitud de onda de la luz no es suficientemente pequeña) el efecto fotoeléctrico no se observa. Cuando se observa, su inicio tiene un retraso muy pequeño, del orden de 3 ns [4], respecto al inicio de la irradiación.

Tratemos de modelar el proceso anterior con la teoría electromagnética. Supongamos que sobre la superficie del metal incide una irradiancia I , constante en el tiempo, que actúa sobre ella durante un intervalo de tiempo Δt . En la aproximación ondulatoria la magnitud de la irradiancia es proporcional al cuadrado del módulo de la amplitud de la onda

$$I = \alpha |A|^2, \quad (1)$$

donde α es una constante de proporcionalidad y A es la amplitud de la onda. Consecuentemente, la densidad superficial de energía recibida por la superficie U_{total} durante un intervalo de tiempo Δt será

$$U_{\text{total}} = \int_0^{\Delta t} I_e dt = P_e \Delta t = \alpha |A|^2 \Delta t, \quad (2)$$

donde P_e es el flujo radiante.

Esa onda penetraría un poco dentro del metal (la profundidad de penetración de la onda electromagnética, el *skin depth*) y pondría a oscilar en forma forzada a los electrones del metal (se considera que ellos forman un gas electrónico) y una vez que hubiesen acumulado bastante energía comenzarían a salir del metal, independientemente de la frecuencia de la luz. Como el campo eléctrico está distribuido sobre una gran área, la intensidad con la que actuaría sobre los electrones es relativamente pequeña y habría que esperar un tiempo relativamente largo (del orden de los minutos o más, dependiendo de las condiciones del experimento que se escoja modelar) para que los electrones acumulen energía suficiente para escapar del seno del metal. Comprendido de esa manera el proceso es prácticamente igual a como un horno de microondas doméstico calienta a un objeto metálico colocado en su interior. Evidentemente, esta descripción no coincide con lo que se observa en el efecto fotoeléctrico.

En la aproximación corpuscular, tendríamos que

$$I = Nhf, \quad (3)$$

donde N es el número de fotones que por unidad de tiempo y unidad de área llegan a la superficie, $h = 6.626 \times 10^{-24}$ Js es la constante de Planck y f es la frecuencia de los fotones. La energía total recibida U_{total} será

$$U_{\text{total}} = hf \int_0^{\Delta t} N dt = hfN \Delta t, \quad (4)$$

donde se ha supuesto que N es constante.

La diferencia entre las expresiones (2) y (4) no está tanto

en sus formas, sino en sus significados. Como ya se dijo, en la descripción electromagnética la energía de la onda está distribuida sobre la superficie del metal y penetra una cierta profundidad en él, mientras que en la descripción corpuscular la energía está concentrada espacialmente en cada fotón y en el espacio entre los fotones no hay energía. La interacción de los fotones con los electrones sería una colisión.

La interacción fotón-electrón debe cumplir con el principio de conservación de la energía, por lo que podemos escribir una ecuación de balance energético. Cuando ocurre la colisión, la energía hf aportada por el fotón se emplea en vencer la energía potencial que mantiene a los electrones en el seno del metal y la energía sobrante se convierte en energía cinética del electrón. Para el electrón más rápido, con mayor energía cinética, que se logra extraer del seno del metal podemos escribir que:

$$hf = W + \frac{1}{2} m_e v_{\text{max}}^2, \quad (5)$$

donde W es el trabajo de extracción, m_e es la masa en reposo del electrón y v_{max} es el módulo del máximo de la velocidad del electrón. Note que como la velocidad del electrón es pequeña no es necesario aplicarle mecánica relativista.

De la fórmula (5) se deduce que si

$$hf > W, \quad (6)$$

se puede extraer el electrón, mientras que si

$$hf < W, \quad (7)$$

ello no es posible.

Este resultado está en concordancia con los experimentos y no puede ser obtenido de la teoría ondulatoria electromagnética de la luz. La cantidad de electrones que por unidad de área se logran extraer depende de la probabilidad de que ocurra la interacción y de otros factores.

En la ecuación (5) es donde por primera vez se aplica la hipótesis de Einstein: en ella se supone implícitamente que la absorción es monofotónica. Y decimos implícitamente porque no encontramos en el trabajo de Einstein un análisis formal de la validez de esa suposición.

LA HIPÓTESIS DE EINSTEIN EN EL MODELO DE BOHR DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

El modelo de Bohr [5] del átomo de hidrógeno se basa en dos postulados:

Primer postulado El electrón del átomo describe un movimiento de traslación en una órbita circular entorno al núcleo de manera que su momento angular L está cuantizado, esto es, solo puede tomar valores discretos, dados por la expresión

$$L_n = n \frac{h}{2\pi}, \quad n = 1; 2; 3; \dots \quad (8)$$

A partir de esta suposición y utilizando las expresiones del potencial de Coulomb y las leyes de la mecánica clásica Bohr dedujo una expresión para la energía de los electrones, que, como consecuencia de la cuantización del momento angular, (6) también estaba cuantizada y podía tomar valores de un conjunto discreto de valores

$$\{E_n, n = 1; 2; 3; \dots\}. \quad (9)$$

Para vincular las variaciones de energía del electrón con la energía de los fotones absorbidos o emitidos por el átomo Bohr introdujo un segundo postulado.

Segundo postulado El electrón, al variar su energía la libera o absorbe en forma de un fotón y que en ese proceso se cumple el principio de conservación de la energía. Si utilizamos la expresión de la energía de un fotón podemos escribir la ecuación de balance energético para este proceso

$$hf = |E_q - E_p|, \quad (10)$$

donde $\{E_q, q = 1; 2; 3; \dots\}$ es la energía inicial del electrón y $\{E_p, p = 1; 2; 3; \dots\}$ es la energía final del electrón ($q \neq p$). Si $E_q - E_p > 0$ se emite un fotón, mientras que si $E_q - E_p < 0$ el fotón se absorbe.

A partir de las fórmulas (8), (10), de la fórmula que enlaza la longitud de onda con la frecuencia $\lambda_v f = c$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío y después de algunas transformaciones se obtiene la fórmula para las líneas espectrales del átomo de hidrógeno que se había obtenido gracias a los trabajos de investigación realizados por Balmer y Rydberg

$$\frac{1}{\lambda_v} = R_H \left| \frac{1}{p} - \frac{1}{q} \right|, \quad (11)$$

donde R_H es la constante de Rydberg, que toma el valor $R_H = 10967758.1$ para el hidrógeno ${}_1\text{H}^1$.

En el segundo postulado nos encontramos de nuevo la hipótesis de Einstein: el proceso se considera monofotónico y, como en el propio trabajo de Einstein sobre el efecto fotoeléctrico, esa suposición se acepta como algo evidente, que no necesita ser justificado.

LA HIPÓTESIS DE EINSTEIN, LA EMISIÓN INDUCIDA Y LA ESTADÍSTICA DE BOSE - EINSTEIN

En su trabajo de 1917 sobre radiación del cuerpo negro e interacción de los fotones con sistemas cuánticos [6], Einstein utiliza un modelo de la interacción que no se describe estructuradamente en ese artículo, por lo que sus bases hay que extraerlas del texto. Para los fines del presente trabajo las sintetizamos de la siguiente forma:

- Se postula la existencia de la emisión espontánea, la absorción y la emisión estimulada de fotones por sistemas cuánticos. Dichos procesos tienen naturaleza

probabilística.

- Esos procesos son monofotónicos. Aquí hemos hecho explícita la hipótesis de Einstein.
- Esas transiciones que dan lugar a esos procesos se describen por funciones que adoptan formas matemáticas excepcionalmente simples.
- Tanto la radiación como el sistema cuántico están en equilibrio térmico.

Es un poco sorprendente que una de las bases del modelo, la hipótesis de Einstein sobre el carácter monofotónico de los procesos de absorción y emisión no haya despertado cierta suspicacia, tanto en ese momento como posteriormente. ¿Cómo es posible que las propiedades estadísticas de los fotones dependan de cómo es su interacción con un sistema de partículas con niveles discretos de energía? Y cuando la radiación está en equilibrio térmico pero sin interactuar con ese sistema de partículas ¿tendrá propiedades estadísticas diferentes? Y si cambian las propiedades del sistema de partículas, ¿cambia la estadística de los fotones? Estas y muchas más preguntas similares se pueden formular aquí.

Lo interesante del caso es que después de los trabajos de Bose [7], se puso en claro que la estadística de los fotones no dependía de cómo era su interacción con los sistemas de partículas y, por tanto, que la hipótesis de Einstein era innecesaria. No obstante, en algunos textos de Física General y de Electrónica Cuántica la estadística de los fotones se introduce a partir del trabajo de Einstein, sin un análisis crítico de la suposición del carácter monofotónico de los procesos.

LA HIPÓTESIS DE EINSTEIN, LA LEY DE EQUIVALENCIA FOTOQUÍMICA Y LA LEY DE RECIPROCIDAD

Las reacciones fotoquímicas son un ejemplo claro del carácter corpuscular de la luz y de la aplicación de la hipótesis de Einstein. La ley de equivalencia fotoquímica es una de las principales leyes de la fotoquímica; ella enlaza la energía luminosa con el producto de una reacción fotoquímica. Para deducir la ley de equivalencia fotoquímica haremos las siguientes suposiciones:

- Los fotones tienen energía suficiente para que ocurra la reacción. Esta es una condición similar a la condición para que ocurra el efecto fotoeléctrico (6).
- La sustancia fotosensible absorbe una energía luminosa U_{abs} compuesta de fotones de energía hf .
- Las especies que intervienen no se agotan durante la reacción fotoquímica.
- En cada reacción se producen q partículas del producto.
- Se cumple la hipótesis de Einstein, es decir, el proceso es monofotónico.

Entonces, el número total de partículas del producto η , es

$$\eta = q \frac{U_{\text{abs}}}{hf}. \quad (12)$$

Obviamente, la masa M del producto de reacción es

$$M = \eta m = \frac{U_{\text{abs}}}{hf} qm, \quad (13)$$

donde m es la masa de la partícula producto.

Las expresiones (12) y (13) son dos formas de la ley de equivalencia fotoquímica. El inconveniente de ellas es que dependen de la energía absorbida, una magnitud muy difícil de medir. Para expresarla de una manera más práctica escribiremos dicha ley en forma diferencial e introduciremos suposiciones y transformaciones complementarias.

Consideraremos que el diferencial de energía absorbida es proporcional al diferencial de energía incidente, esto es, $dU_{\text{abs}} = \chi dU$, donde dU es el diferencial de energía incidente y χ es una función que depende de la geometría del problema y de la probabilidad de que ocurra el proceso de absorción. Teniendo en cuenta además que $dU = P dt$, donde P es el flujo radiante incidente y dt el infinitesimal de tiempo, podemos escribir que

$$M = mq \int_0^{\Delta t} \frac{\chi P}{hf} dt, \quad (14)$$

donde Δt es el tiempo de exposición. Aplicando el teorema del valor medio obtenemos

$$M = mq \frac{\overline{\chi P \Delta t}}{hf}, \quad (15)$$

donde $\overline{\chi P}$ es el producto χP evaluado en un punto intermedio entre 0 y Δt .

Si χ y P no dependen del tiempo obtenemos que

$$M = mq \frac{\chi}{hf} P \Delta t. \quad (16)$$

Si el parámetro χ no varía apreciablemente con la situación práctica de la irradiación, el factor $mq\chi/(hf)$ es constante y se puede hacer una calibración del proceso. Entonces se puede saber la masa M que reacciona si se controla el flujo radiante y el tiempo de exposición.

La expresión (16) se conoce como ley de reciprocidad o ley de Bunsen–Roscoe. Esta ley fue obtenida en experimentos en el siglo XIX; algunas de las expresiones matemáticas que se derivan de ella se usan en campos tan diferentes como la fotografía y la terapia láser, por poner dos ejemplos sencillos. Nótese que en la base de todas las derivaciones anteriores está la hipótesis de Einstein. No obstante, si suponemos que la reacción es multifotónica, las expresiones anteriores siguen siendo válidas, y solo necesitamos corregir la constante de proporcionalidad. Sin embargo, las excepciones que en la práctica se encuentran a la ley de equivalencia fotoquímica y a la ley de Bunsen–Roscoe no están dadas por el incumplimiento de la hipótesis de Einstein. El agotamiento de las sustancias reaccionantes y la variación de las condiciones en que transcurre la reacción son, entre otras causas, las que más influyen en ello.

ABSORCIÓN MULTIFOTÓNICA

Uno de los ejemplos más evidentes de procesos que no cumplen con la hipótesis de Einstein es la absorción bifotónica. Los procesos de absorción bifotónica requieren de una gran concentración de fotones, debido a las pequeñas secciones de interacción de esos procesos, de 10^{-48} a 10^{-50} cm⁴s [8]. Eso significa que la irradiancia debe ser de al menos 20 MW/cm². Pudiera parecer que esa irradiancia es muy elevada y solo se puede alcanzar con láseres de muy alta potencia, pero ello no es así. Consideremos, por ejemplo, una pinza óptica (*optical tweezer*) lograda al hacer converger la radiación de un diodo láser de $\lambda_v = 808$ nm con un flujo radiante de salida de 100 mW a un círculo de unos 600 nm de diámetro y un área de unos $0.3 \mu\text{m}^2$. En esas condiciones la irradiancia media en ese círculo es 33 MW/cm² aproximadamente, suficiente para que los procesos de absorción bifotónica se manifiesten. Irradiancias suficientes para lograr la absorción bifotónica se obtienen en algunos experimentos de holografía e interferometría, pero, como no son experimentos para investigar la absorción bifotónica, ella no es detectada.

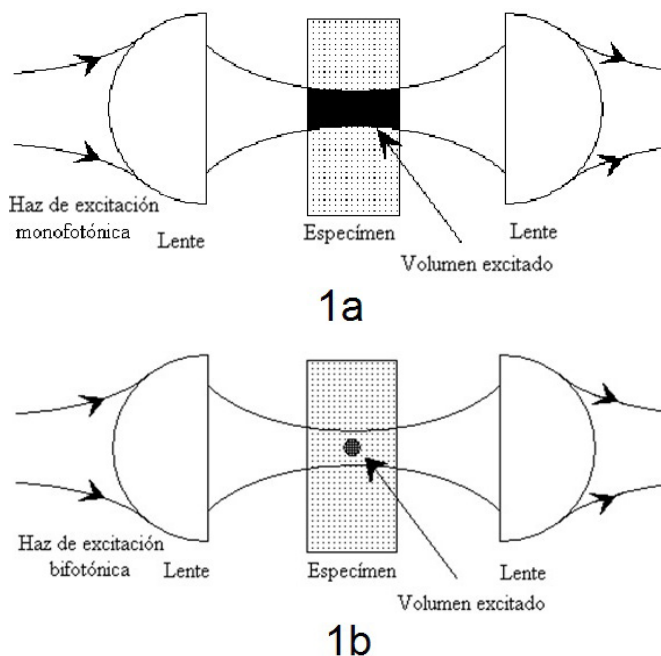


Figura 1: Ilustración de los volúmenes excitados: 1a) mediante absorción monofotónica, 1b) mediante absorción bifotónica.

El que los procesos de absorción bifotónica requieran altas densidades de fotones es una ventaja en algunas aplicaciones de microscopía confocal de fluorescencia. Para explicar esta aplicación consideremos un espécimen tratado con un colorante adecuado para producir fluorescencia al ser excitado con fotones de longitud de onda λ_v . Si en un microscopio confocal de fluorescencia realizamos la excitación del espécimen con esa longitud de onda, un volumen relativamente grande va a ser excitado y es necesario introducir un filtro espacial (*pinhole*) para eliminar la radiación proveniente de las zonas de la muestra que no se están barriendo y que solo empeoran la señal óptica. Por los efectos de la difracción, ello impone un

límite inferior a la imagen de estructura que se puede capturar (Fig. 1a). Si se emplea excitación bifotónica con longitud de onda $\lambda_{v2} = 2\lambda_{v1}$ la zona donde se cumple la condición para la excitación bifotónica es mucho más pequeña (es del orden de décimas de femtolitro) y el filtro espacial se hace innecesario [9-10] (Fig. 1b). Pero las ventajas de la fluorescencia bifotónica no se reducen a esto. Unos de los problemas de la excitación monofotónica de la fluorescencia es el fenómeno del blanqueado óptico (*Photobleaching*) que consiste en la pérdida de las propiedades de fluorescencia del colorante bajo los efectos de la excitación.

Pues bien, con la excitación bifotónica el fenómeno de blanqueado óptico se reduce considerablemente. La explicación más extendida a esta propiedad es que ello se debe a que el volumen donde se obtiene la excitación bifotónica es mucho menor que el volumen donde ocurre la absorción monofotónica (Figs. 1a y 1b).

En las aplicaciones el uso de haces continuos (*cw*) no es conveniente, pues en ese caso las altas potencias se asocian a efectos fototérmicos y de trampa. Por ello se usan láseres pulsados de alta frecuencia de repetición con potencias de pico entre 1 W y 1 kW y bajas potencias medias entre 1 μ W y 1 mW.

CONCLUSIONES

La hipótesis de Einstein tiene dos virtudes: llegó justamente cuando hacía falta y es muy simple. La genialidad de Einstein se revela precisamente en esos dos conceptos, siempre marchó a la vanguardia de la ciencia de su tiempo y su pensamiento siempre buscó la explicación más transparente, más sencilla y, por tanto, más sólida. Hubo de transcurrir más de medio siglo antes que la Física encontrara procesos en los que la hipótesis de Einstein no fuese aplicable, aunque desde mucho antes se veía que los procesos multifotónicos debían existir pues no se conocía una ley física, al estilo de las reglas de selección, que

en general los prohibieran. Los procesos multifotónicos no escaparon a la percepción de Einstein; simplemente, la Física de su tiempo le imponía otros retos.

Por otra parte, los procesos multifotónicos tienen una probabilidad de ocurrencia mucho menor que los procesos monofotónicos. Eso, que pudiera considerarse un inconveniente, es una de las propiedades que permiten confinar la interacción a volúmenes extremadamente pequeños durante intervalos de tiempo muy cortos. El uso de la absorción multifotónica y su particularidad de que ocurre en volúmenes extremadamente reducidos la hacen un instrumento muy prometedor no solo para aplicaciones de microscopía confocal; la nanociencia, la nanotecnología y nanomedicina tienen mucho que esperar de ella.

Los autores queremos dedicar este trabajo a la memoria del Dr. Luis Martí López, un físico cubano que encontró en Albert Einstein una motivación extraordinaria para su desarrollo científico. Quisiéramos expresar nuestro agradecimiento al Laboratorio LAAS-OSE con sede en la ENSEEIHT del Instituto Nacional Politécnico de Toulouse por su cooperación al proporcionar parte del material bibliográfico.

-
- [1] A. Einstein, *Ann. der Physik* **17**, 132 (1905).
 - [2] M. Planck, *Ann. der Physik* **4**, 553 (1901).
 - [3] H. Hertz, *Electric Waves*, (Macmillan, London, 1893).
 - [4] E. O. Lawrence, y J. W. Beams, *Phys. Rev.* **32**, 478 (1928).
 - [5] N. Bohr, *Phyl. Mag.* **26**, 476 (1913).
 - [6] A. Einstein, *Z. Phys.* **18**, 121 (1917).
 - [7] S. N. Bose, *Z. Phys.* **26**, 178 (1924).
 - [8] K. König, *Histochem. Cell Biol.* **114**, 79 (2000).
 - [9] P. E. Hänninen, E. Soini, y S. W. Hell, *J. Microsc.* **176**, 222 (1994).
 - [10] M. J. Booth, y S. W. Hell, *J. Microsc.* **190**, 298 (1998).