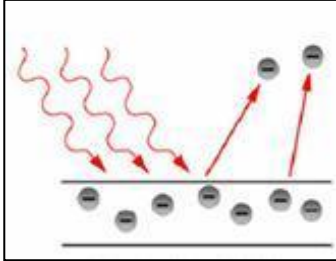


EFECTO FOTOELÉCTRICO

Problema 1. Normalmente, en el estudio del efecto fotoeléctrico, se calcula la energía cinética máxima de los electrones emitidos mediante la siguiente fórmula:

$$E_{c,max} = h\nu - W_{ext}$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente y W_{ext} es el trabajo de extracción o función de trabajo del



metal. Los electrones emitidos con energía cinética igual a la energía cinética máxima son aquellos en el nivel más externo del metal (es decir, provienen del nivel ocupado más externo de la banda de conducción, del nivel de Fermi) y, por tanto, tienen energía de enlace nula. Sin embargo, en el efecto fotoeléctrico también se pueden excitar electrones con energía de enlace no nula, procedentes de niveles atómicos que se encuentran más profundos que la banda de conducción.

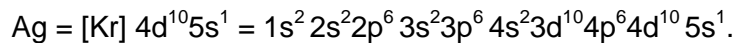
a) Escribid la configuración electrónica del Ag atómico en el estado fundamental y la configuración de sus iones al formar el enlace metálico. Representad simbólicamente un trozo de plata metálica.

b) Citad algunos niveles de energía atómicos de los que podrían provenir electrones si se ilumina plata metálica con luz de una frecuencia adecuada.

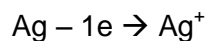
c) Generalizad la fórmula anterior del efecto fotoeléctrico, de tal modo que permita calcular la energía cinética exacta de cualesquiera electrones en el efecto fotoeléctrico, no únicamente los provenientes del borde de la banda de conducción.

Respuesta:

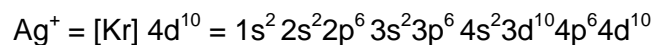
a) La configuración electrónica de los átomos de plata en el estado fundamental es:



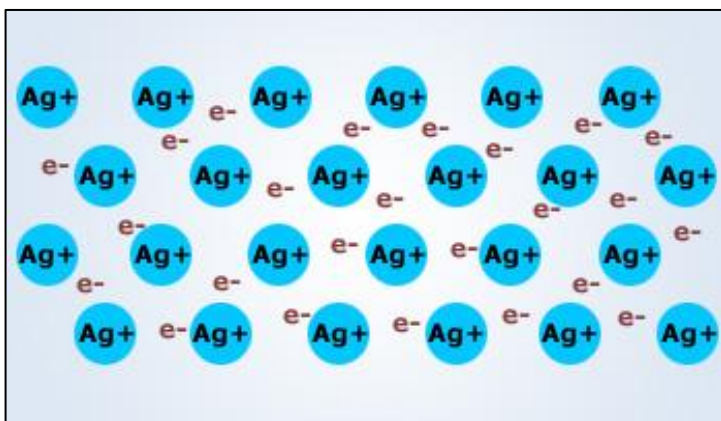
Al formar el enlace metálico, los átomos pierden su electrón de valencia 5s y se vuelven iones positivos:



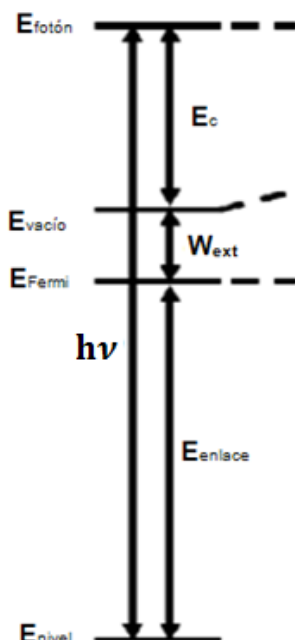
Quedando la siguiente configuración electrónica de dichos iones:



Así, la plata metálica se representa tal como enseña la figura adjunta, donde los electrones aportados



en el proceso de ionización de los átomos de plata (electrones de conducción), ya no están ligados a dichos átomos, sino que forman la capa más externa de la banda de conducción de la plata. Por otra parte, los electrones del nivel $4d^{10}$ tienen energías muy próximas a los de esta capa más externa de la banda de conducción y varios de ellos pueden saltar a la misma, contribuyendo a mejorar la conductividad de la plata metálica.



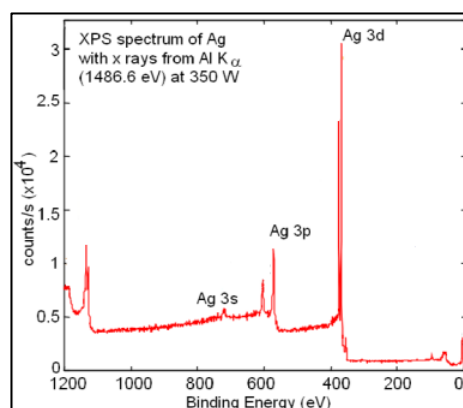
b) Si se ilumina plata metálica, además de extraer electrones de la capa más externa de la banda de conducción también se pueden extraer electrones del resto de la banda y de niveles de energía atómicos de los iones Ag^+ , es decir, de los niveles 4d, 4p, 4s, 3d, 3p, 3s...

c) La fórmula de energía cinética máxima para el efecto fotoeléctrico que normalmente se explica en Bachillerato solo es aplicable a los electrones que provienen del nivel de Fermi (es decir, de su nivel más externo). La fórmula general del efecto fotoeléctrico es la siguiente:

$$E_k = h\nu - W_{\text{ext}} - E_{\text{enlace}}$$

Donde E_{enlace} es la energía de enlace del electrón en el material, que se define como la diferencia entre su nivel energético y el nivel de Fermi. Los electrones pueden provenir de niveles de la banda de conducción del metal o de los niveles atómicos del mismo.

Problema 2. El efecto fotoeléctrico se aplica en la técnica de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). En ella, se ilumina el material con rayos X y se analiza su composición superficial a partir de la energía cinética de los electrones fotoemitidos por el mismo. En la figura adjunta se tiene un espectro XPS de una muestra de plata.



a) A partir del espectro adjunto, estimad la energía cinética de los electrones que provienen del nivel 3d del Ag. La energía de los rayos X incidentes es de 1490eV (Asumid que la función de trabajo es igual a 0). ¿Por qué se incide con luz de rayos X en lugar de con luz UV, como se hacía en los primeros experimentos del efecto fotoeléctrico?

b) ¿En qué zona del espectro deberían encontrarse los picos de los niveles de n=4?

Respuesta:

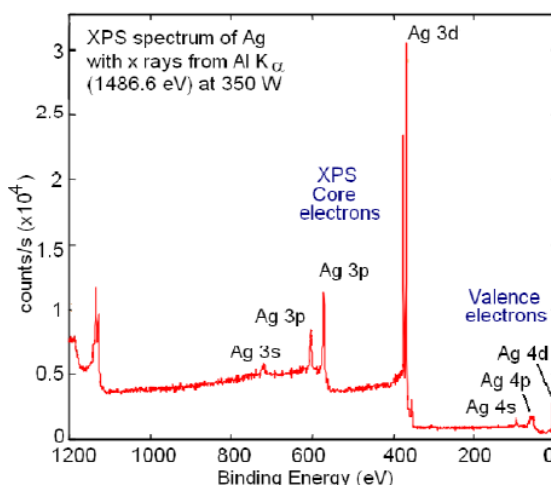
a) La energía de enlace de los electrones 3d en la plata se puede estimar del espectro y es de unos 370eV. Utilizando la fórmula del efecto fotoeléctrico (ver problema 1):

$$E_k = h\nu - W_{\text{ext}} - E_{\text{enlace}} \approx (1490 - 0 - 370) \text{ eV} = 1120 \text{ eV}$$

Por otra parte, la luz ultravioleta tiene energías entre 3 y 124 eV. Para extraer electrones de niveles atómicos profundos se necesita una energía mayor (se requiere $h\nu > W_{\text{ext}} + E_{\text{enlace}}$), y esta energía la puede aportar la luz de rayos X.

b) Los electrones del nivel n=4 están menos ligados que los del nivel n=3, por tanto, su energía de enlace debe de ser menor y deberían estar a la derecha de los picos de los electrones 3d en el espectro mostrado.

En efecto, en el espectro real ampliado (figura adjunta), vemos cómo se asignan los picos de energía de enlace baja a los electrones de los niveles de n=4 (4s, 4d y 4p):



Por otro lado, es aceptable asumir que la función de trabajo es 0 en el ejemplo, pues ésta suele ser de unos pocos eV comparados con las estimaciones de decenas y centenares de eV de las energías cinéticas y de enlace de los electrones de los niveles profundos.

El espectro y parte de este ejercicio provienen de <http://wiki.utep.edu/download/attachments/39191737/Ch-4-Students.pdf>.

Ampliación:

La técnica XPS es una técnica muy utilizada para la investigación y desarrollo de nuevos materiales y en controles de calidad de fabricación. La técnica permite estimar la composición superficial de los materiales, pudiendo detectar todos los elementos salvo el H y el He, y obtener información química del material como el estado de oxidación de los elementos

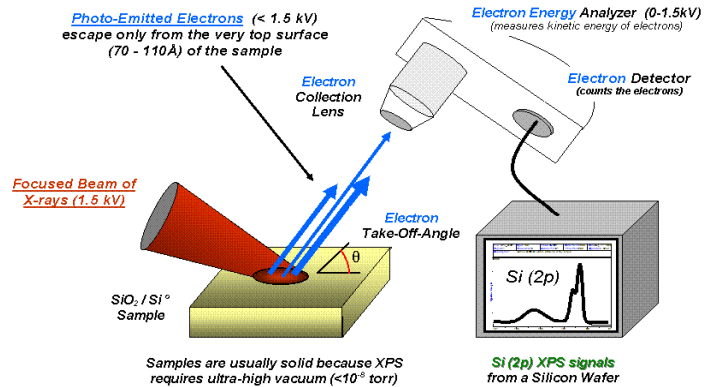
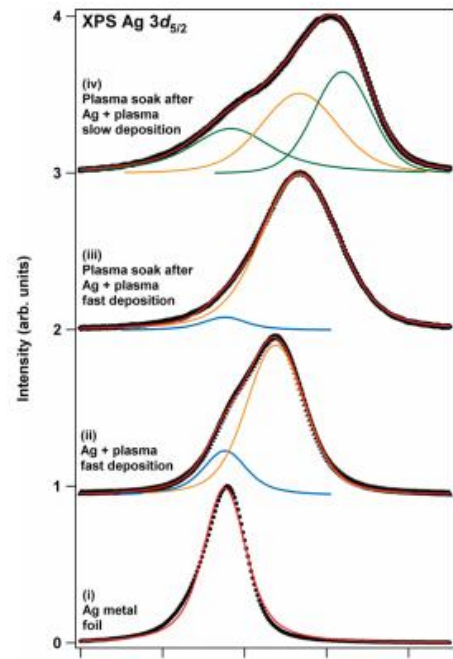


Imagen de https://en.wikipedia.org/wiki/Xray_photoelectron_spectroscopy

presentes, entre otros datos.

Un ejemplo de investigación actual donde se utiliza esta técnica [1] estudia el estado de oxidación y el spin de los iones de plata en los óxidos de plata a partir de los ligeros cambios en la intensidad y en la energía de enlace (ver figura) del pico 3d en un XPS (justamente el pico que se calculó en el problema 2). Estos óxidos tienen aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de datos o como cátodos en procesos catalíticos, entre otras. El espectro de abajo corresponde a una lámina de plata y los tres espectros de arriba corresponden al material oxidado mediante distintas condiciones iniciales.

Para poder deducir la energía de enlace de los fotoelectrones emitidos, la luz incidente debe tener una energía bien definida, es decir, debe ser monocromática. Esto limita las fuentes experimentales de rayos X a ánodos con líneas de emisión bien definidas (como línea K_α del Al, que aparece en el problema 2) o a sincrotrones (aceleradores de partículas que sirven como fuentes de rayos X monocromáticos de alta intensidad). Si se desea estudiar únicamente las energías de los electrones más externos (electrones de valencia), se puede utilizar una fuente de luz UV como una lámpara de descarga de He. En ese caso, la técnica pasa a llamarse UPS, o espectroscopía de fotoelectrones emitidos por luz ultravioleta.



Espectros del artículo de Kaspar et al

[1] T.C. Kaspar, T. Droubay, S.A. Chambers, P.S. Bagus; "Spectroscopic Evidence for Ag (III) in Highly Oxidized Silver Films by X-ray Photoelectron Spectroscopy" *J. Phys. Chem. C*, 114 (49), pp 21562–21571 (2010)