

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Augusto Righi”
Corso di Laurea in Fisica

TEORIA QUANTISTICA
QUANTITATIVA DELL’EFFETTO
FOTOELETTRICO

Relatore:
Prof. Roberto Zucchini

Presentata da:
Matteo Dall’Agata

Anno Accademico 2025/2026

Sommario

L'obiettivo della presente tesi è una trattazione quantistica dell'effetto fotoelettrico, mediante l'utilizzo della regola aurea di Fermi nell'ambito della teoria perturbativa dipendente dal tempo per potenziali periodici. I risultati così ottenuti verranno confrontati con le osservazioni fenomenologiche compiute da Lenard nel 1902 e la spiegazione basata sulla quantizzazione della luce proposta da Einstein nel 1905. Inoltre, grazie alla meccanica quantistica viene mostrato che è possibile andare oltre la spiegazione di Einstein, ricavando quantitativamente la distribuzione angolare dei fotoelettroni attraverso il computo dalla sezione di fotoemissione differenziale.

*Alla mia famiglia,
a coloro che ogni giorno mi hanno di-
mostrato il loro affetto e il loro sostegno,
dedico questo risultato.*

Indice

Introduzione	1
1 Effetto fotoelettrico	3
1.1 Fenomenologia e quadro sperimentale	3
1.2 Prime trattazioni teoriche dell'effetto fotoelettrico	6
2 Regola aurea di Fermi	9
2.1 Introduzione al formalismo dell'operatore evoluzione temporale	9
2.2 Teoria perturbativa dipendente dal tempo e cenni alla rappresentazione di Dirac	14
2.3 Teoria perturbativa dipendente dal tempo per potenziali periodici	20
2.4 Sezione d'urto e regola aurea di Fermi	23
3 Teoria quantistica dell'effetto fotoelettrico	27
3.1 Trattazione quantistica per l'effetto fotoelettrico	28
A Dimostrazioni	35
A.1 Dimostrazione per rateo di transizione espresso al primo ordine perturbativo	35
A.2 Dimostrazione per la sezione di fotoemissione differenziale nel caso dell'effetto fotoelettrico	38

Introduzione

Tra i fenomeni di maggior rilievo per lo sviluppo della meccanica quantistica figura l'effetto fotoelettrico. La sua osservazione, avvenuta a fine del XIX secolo, mise in evidenza l'inadeguatezza della fisica classica nello spiegare determinate caratteristiche della radiazione elettromagnetica. Attraverso gli esperimenti si osservò la presenza di una frequenza di soglia necessaria all'attivazione della fotoemissione e una relazione tra l'energia cinetica massima dei fotoelettroni e la frequenza della radiazione incidente. Tali osservazioni contribuirono alla nascita dell'idea di una radiazione quantizzata che trovò una prima interpretazione formale nel lavoro di Einstein del 1905. In seguito con lo sviluppo della meccanica quantistica si giunse ad una descrizione più ampia del processo, nella quale la fotoemissione viene descritta come una transizione tra stati quantistici indotta dall'interazione con la radiazione incidente.

La presente tesi si prefigge l'obiettivo di studiare il processo microscopico alla base dell'effetto fotoelettrico da un punto di vista quantitativo, costruendo le basi teoriche necessarie per giungere ad una descrizione della fotoemissione. La trattazione data non solo mostrerà le principali caratteristiche di tale effetto, ma evidenzierà come queste emergano naturalmente da uno studio quantistico della dinamica di un sistema sottoposto a una perturbazione esterna dipendente dal tempo. Inoltre, tale formalismo permette di ottenere ulteriori informazioni riguardo la probabilità di emissione e la sua distribuzione angolare.

A questo scopo, la tesi è suddivisa in tre parti. Nel primo capitolo viene introdotto l'effetto fotoelettrico da un punto di vista fenomenologico. Dopo una breve parentesi storica sui primi studi condotti da parte dei fisici Hertz, Hallwachs e Lenard, vengono analizzati i principali risultati sperimentali. Di seguito vengono richiamate le prime interpretazioni teoriche, tra le quali spicca quella di Einstein del 1905 basata sulla quantizzazione della radiazione elettromagnetica, lavoro che negli anni a venire gli valse il premio Nobel per la fisica.

Il secondo capitolo è volto a costruire le basi teoriche necessarie per gli studi successivi. Nel primo paragrafo viene introdotto l'operatore di evoluzione temporale attraverso il quale viene formulata la descrizione della dinamica quantistica e introdotto il concetto di rappresentazione. Si prosegue poi presentando la rappresentazione di Dirac, fondamentale per lo sviluppo della teoria perturbativa dipendente dal tempo. Tale teoria viene

poi applicata al caso di potenziali periodici ottenendo così un'espressione per il rateo di transizione al primo ordine perturbativo. Applicando questo risultato ai processi di scattering tra particelle si ottiene un'espressione per la sezione d'urto e si ricava la regola aurea di Fermi.

Nel terzo e ultimo capitolo il formalismo sviluppato nei capitoli precedenti viene applicato al processo di fotoemissione. A tale scopo la materia è descritta mediante un modello atomico. Questo permette di isolare i meccanismi microscopici alla base dell'effetto fotoelettrico senza necessitare di una descrizione della struttura a bande del metallo. La radiazione invece viene descritta classicamente portando così ad una trattazione semiclassica dell'interazione radiazione-materia.

L'utilizzo della teoria perturbativa dipendete dal tempo e della regola aurea di Fermi permette di ricavare il rateo di transizione, tra lo stato legato e gli stati continui del fotoelettrone, e la sezione di fotemissione differenziale. Dall'espressione di quest'ultima si può verificare l'esistenza di una frequenza di soglia e la relazione tra l'energia del fotone e l'energia cinetica dei fotoelettroni, così come fu prevista da Einstein. Inoltre, la sezione di fotoemissione differenziale consente di ricavare la distribuzione angolare dei fotoelettroni, mostrando come essa dipenda dalla polarizzazione dell'onda incidente e, attraverso l'elemento di matrice, dalle caratteristiche degli stati iniziali e finali.

Capitolo 1

Effetto fotoelettrico

In questa sezione andremo a studiare in maggior dettaglio uno dei fenomeni di maggior rilievo nello sviluppo della meccanica quantistica: l'effetto fotoelettrico. La sua osservazione e il suo studio non solo dimostrarono la limitatezza della teoria dell'elettrodinamica classica nella spiegazione di determinati fenomeni ma diedero una conferma sperimentale agli allora recenti concetti di quantizzazione della radiazione e di natura corpuscolare della luce. Una prima spiegazione di questo fenomeno fu proposta da Einstein nel 1905, lavoro che gli valse il premio Nobel nel 1921. In seguito, grazie alla meccanica quantistica si riuscì a dare un'interpretazione teorica ancora più dettagliata di tale fenomeno.

1.1 Fenomenologia e quadro sperimentale

La prima osservazione dell'effetto fotoelettrico avvenne accidentalmente nel 1887 per mano del fisico tedesco Heinrich Hertz durante alcuni studi riguardanti la propagazione delle onde elettromagnetiche. Egli notò come la creazione di scariche elettriche in uno spinterometro fosse favorita dall'irraggiamento con luce ultravioletta [11]. Lavori successivi da parte dei fisici W. Hallwachs, A. Stoletov, P. Lenard e l'italiano A. Righi dimostrarono l'emissione di particelle cariche dalla superficie di una placca metallica quando irradiata con radiazione ad alta frequenza. Misurando il rapporto tra carica e massa di queste particelle si scoprì che si trattava di elettroni. Per la natura del fenomeno tale processo prese il nome di **fotoemissione**. Gli elettroni emessi vennero di conseguenza chiamati **fotoelettroni**. In un'ottica più moderna possiamo dire che l'effetto fotoelettrico si verifica quando particelle cariche in uno stato legato vengono irradiate da quanti di radiazione elettromagnetica con energia sufficientemente alta. In questo caso si avrà una probabilità finita e non nulla che il sistema si dissocia e di conseguenza che vengano espulse particelle.

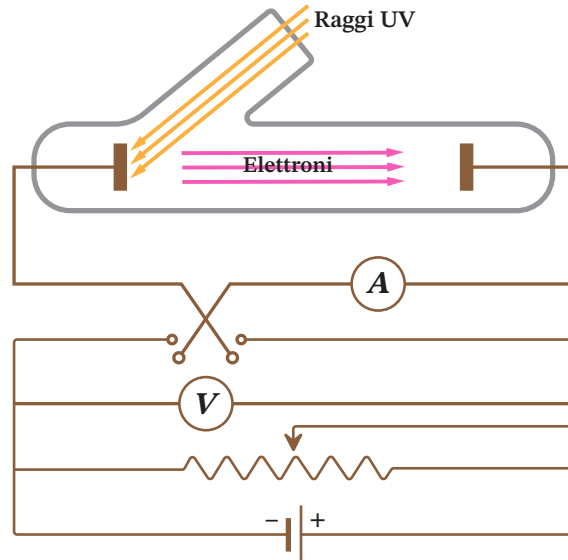


Figura 1.1: Schema dell'apparato sperimentale usato da Lenard nello studio dell'effetto fotoelettrico

Il primo esperimento volto allo studio dell'effetto fotoelettrico in sé fu condotto da Hallwachs nel 1888. L'apparato sperimentale si componeva di una placca di zinco carica collegata ad un elettroscopio a foglia. In un secondo momento veniva illuminata la piastra con onde elettromagnetiche ad alta frequenza. Hallwachs notò che quando si illuminava la piastra precedentemente caricata negativamente, le foglie dell'elettroscopio tendevano ad avvicinarsi rispetto alla configurazione iniziale. Questo stava ad indicare una diminuzione della carica sulla superficie della placca. Al contrario quando la piastra veniva illuminata dopo esser stata caricata positivamente non vi era alcuna variazione nella posizione delle foglie dell'elettroscopio e di conseguenza nessuna perdita di carica sulla superficie metallica della placca. Da queste osservazioni Hallwachs dedusse che solo le cariche negative venivano coinvolte nel processo [10].

I risultati di maggior rilievo furono però ottenuti da Lenard nel 1902 [12]. Il suo apparato sperimentale, rappresentato in Figura 1.1, era composto da un generatore con anodo e catodo contenuti all'interno di un tubo a vuoto e una lampada UV monocromatica direzionata su quest'ultimo. Ciò che si osservava era un passaggio di corrente, detta fotocorrente, quando il catodo veniva irradiato con luce UV. L'analisi dell'andamento della fotocorrente $I_{fc}(V)$ in funzione della differenza di potenziale V , riportato in Figura 1.2, mostra come questa inizi a essere diversa da zero già per un valore V_0 lievemente negativo. Al crescere di V , la corrente aumenta progressivamente fino ad arrivare a saturazione per potenziali oltre i 20 Volt. Nella configurazione con differenza di potenziale negativa i fotoelettroni sono frenati dal campo. L'annullarsi della fotocorrente-

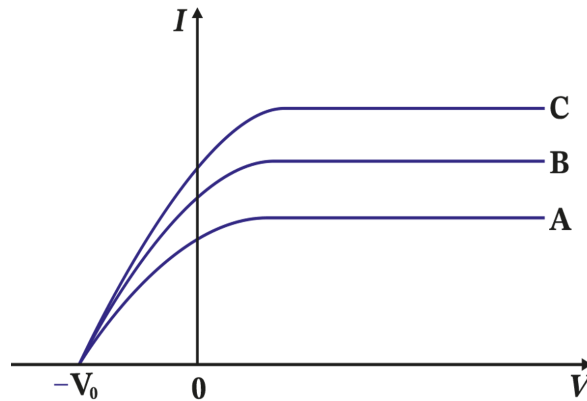


Figura 1.2: Andamento della fotocorrente I al variare del potenziale V per diverse intensità luminose, $A < B < C$

te per $V = V_0$ indica che l'energia cinetica dei fotoelettroni prodotti non è abbastanza elevata per superare la differenza di potenziale. Per questo motivo V_0 prende il nome di **potenziale di arresto**. Classicamente, l'energia cinetica massima dei fotoelettroni é:

$$K_{max} = \frac{1}{2}mv_{max}^2 \quad (1.1.1)$$

da cui si può ricavare la condizione di arresto:

$$eV_0 = \frac{1}{2}mv_{max}^2 \quad (1.1.2)$$

Per potenziali positivi, il rateo di produzione degli elettroni può essere calcolato direttamente attraverso il valore della fotocorrente:

$$N_e = \frac{I_{fc}}{e} \quad (1.1.3)$$

dove N_e è il numero di elettroni prodotti per unità di tempo ed e la carica elettrica del singolo elettrone. Ulteriori esperimenti furono condotti variando la frequenza ν e l'intensità I . I risultati trovati furono i seguenti:

- L'energia cinetica massima dei fotoelettroni dipende solo dalla frequenza ν della radiazione incidente e non dalla sua intensità
- Il rateo di produzione dei fotoelettroni è proporzionale all'intensità luminosa
- La fotoemissione avviene solo per valori di ν maggiori di un valore di soglia ν_0 indipendente dall'intensità della radiazione
- Non c'è un ritardo misurabile tra il momento in cui si illumina il catodo e l'emissione dei fotoelettroni

1.2 Prime trattazioni teoriche dell'effetto fotoelettrico

Dopo la pubblicazione dei risultati ottenuti da Lenard ci si rese subito conto di come la fisica classica fosse inadeguata nel fornire una spiegazione completa. Di per sé l'emissione di elettroni da parte di atomi era già prevista nel modello classico. Infatti, essendo la radiazione elettromagnetica un flusso di energia, si poteva supporre che, andando ad incidere su un atomo, essa fosse in grado di trasferire un quantitativo di energia sufficiente a strappare un elettrone.

Tuttavia, restava l'incompatibilità di alcuni dati sperimentali con tale interpretazione teorica. In particolare si osservò che l'energia cinetica massima fosse indipendente dall'intensità della radiazione incidente. Classicamente un flusso più intenso avrebbe portato più energia per unità di tempo e di superficie si sarebbe dovuto tradurre in una maggior energia trasmessa ai fotoelettroni. Un altro aspetto critico è l'assenza del ritardo nell'emissione dei fotoelettroni. Dal punto di vista classico si prevede la presenza di un certo intervallo temporale tra il momento in cui viene illuminata la piastra e quello in cui inizia effettivamente l'emissione. Questo dipende dal fatto che nella fisica classica la radiazione si distribuisce in modo uniforme sulla superficie illuminata e di conseguenza anche l'energia trasportata. Per via delle piccole dimensioni dell'atomo è necessario un certo intervallo di tempo affinché si accumuli nell'atomo un'energia sufficiente per ionizzarlo[9].

Nel 1905, Einstein propose una spiegazione dell'effetto fotoelettrico basandosi su un'estensione della quantizzazione della radiazione di corpo nero proposta da Planck [7]. Nel cercare di dare una spiegazione alla particolare curva di emissione del corpo nero, Planck aveva assunto che gli oscillatori che modellizzavano le sorgenti della radiazione elettromagnetica potavano vibrare solo con energie date da $E = nh\nu$ con n numero intero positivo, h costante di Planck e ν frequenza di oscillazione [14].

Einstein estese tali concetti all'intera radiazione elettromagnetica, introducendo un modello dove questa non era più vista come un'onda, bensì come un insieme di pacchetti discreti di energia detti **fotoni**. Ciascun fotone viaggia alla velocità della luce e trasporta un'energia pari a:

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2.1)$$

dove ν è la frequenza della radiazione monocromatica, λ la lunghezza d'onda ad essa associata e c la velocità della luce. L'equazione 1.2.1 è una delle due **relazioni di Planck-Einstein**. Un aspetto chiave di tale modello risiede nella natura discreta dei fotoni. Tale peculiarità garantisce un assorbimento localizzato del fotone, per cui la sua energia può essere trasferita interamente ad un singolo atomo. Nel caso in cui il quantitativo di energia $h\nu$ sia sufficiente, l'atomo può espellere un elettrone. Tuttavia nel nostro caso, l'elettrone si trova all'interno della placca metallica che compone il catodo

e pertanto risente dell'interazione con gli atomi vicini. Per poter uscire dal metallo dovrà spendere parte della sua energia col quale viene emesso per vincere queste forze attrattive. Indichiamo con W l'energia minima necessaria affinché l'elettrone riesca a lasciare il catodo. Tale grandezza prende il nome di **funzione di lavoro** e oltre ad avere una dipendenza dal materiale che compone l'elettrodo avrà una dipendenza anche dalla posizione che l'elettrone si troverà ad occupare in esso. In generale tenderà a crescere con la distanza dell'elettrone dalla superficie del metallo. Pertanto i fotoelettroni con maggior energia saranno quelli emessi dalla superficie del catodo, dove W assume il valore minimo. L'energia cinetica massima che può possedere un fotoelettrone sarà quindi:

$$\frac{1}{2}mv_{max}^2 = h\nu - W_{min} \quad (1.2.2)$$

dove W_{min} è il valore minimo della funzione di lavoro. Da tale equazione possiamo ricavare la **frequenza di soglia** ν_0 , ovvero la frequenza minima che garantisce l'energia necessaria affinché avvenga la fotoemissione.

$$h\nu_0 = W_{min} \quad (1.2.3)$$

Dalle considerazioni fatte si può facilmente intuire come un singolo fotone sia in grado di liberare un solo fotoelettrone, ne consegue che ci si aspetti una proporzionalità diretta tra il rateo di produzione e l'intensità luminosa. Inoltre, la natura discreta dei fotoni risolve anche il problema dell'assenza di ritardo nell'emissione. Infatti, dal momento che l'assorbimento di un fotone è un processo istantaneo è naturale pensare che lo sia anche l'emissione del fotoelettrone.

Tra il 1914 e il 1916 il fisico statunitense Robert Millikan condusse una serie di esperimenti che confermarono le ipotesi avanzate da Einstein [13]. Combinando la 1.2.2 con la 1.1.2 otteniamo:

$$eV_0 = h\nu - W \quad (1.2.4)$$

Questa relazione evidenzia una dipendenza lineare tra il potenziale di arresto e la frequenza della radiazione. Le misure sperimentali effettuate da Millikan confermarono le previsioni teoriche. Graficando V_0 in funzione di ν , come mostrato in Figura 1.3 si ottenne una retta il cui coefficiente angolare risulti essere proprio h/e . Da questo valore, conoscendo la carica elettrica dell'elettrone e Millikan riuscì a ricavare una stima della **costante di Planck** pari a $h = 6,56 \times 10^{-34}$ J.s. Si noti come Millikan fu in grado di utilizzare luce visibile al posto di radiazione ultravioletta dal momento che i catodi utilizzati erano composti da metalli alcalini che presentano una funzione di lavoro W considerevolmente più piccola rispetto ad altri metalli.

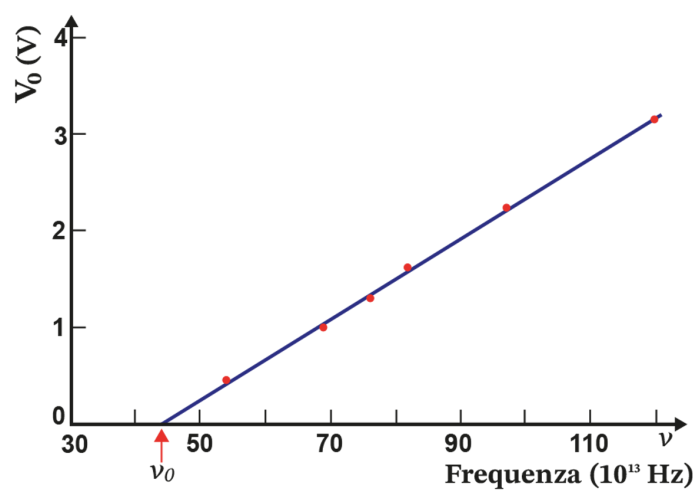


Figura 1.3: grafico dei risultati ottenuti da Millikan (punti) per il potenziale di arresto V_0 in funzione della frequenza della radiazione incidente ν

Capitolo 2

Regola aurea di Fermi

Nell'ambito della meccanica quantistica i sistemi per i quali è possibile ricavare una soluzione analitica sono molto rari. Questo si riesce a fare per sistemi come un oscillatore armonico o un rotatore rigido. Uno dei sistemi più complessi risolvibili analiticamente è l'atomo di idrogeno nel caso in cui si consideri solo l'interazione elettrostatica tra protone ed elettrone. Nel mondo reale esistono migliaia di interazioni che il sistema compie col mondo esterno che vanno a modificarne il suo comportamento facendolo allontanare da quello idealizzato. In questi casi si può ricorrere a soluzioni numeriche, mediante l'utilizzo di calcolatori elettronici. Esistono però alcune teorie che, sotto determinate condizioni, permettono di trovare soluzioni analitiche approssimate per i comuni problemi agli autovalori.

In questo capitolo affrontiamo un algoritmo computazionale che va sotto il nome di teoria perturbativa dipendente dal tempo, utile nella descrizione della dinamica di sistemi perturbati da campi esterni variabili. In particolare si applicherà tale teoria a potenziali periodici. I risultati così ottenuti verranno utilizzati nello studio dello scattering tra particelle permettendo di ricavare la famosa regola aurea di Fermi per la sezione d'urto differenziale.

2.1 Introduzione al formalismo dell'operatore evoluzione temporale

Nella presente sezione verranno introdotti i concetti di operatore di evoluzione e di rappresentazione formulati da Dirac nel 1926 [4].

Per molti sistemi fisici l'Hamiltoniana $\hat{H}(t)$ che li descrive dipende dal tempo. Supponiamo che il sistema per un dato tempo $t = t_0$ sia descritto da un ket di stato $|a\rangle$. In generale, a causa della dipendenza dal tempo dell'Hamiltoniana ci aspettiamo che tale stato evolva anch'esso nel tempo. Per cui ad un tempo t successivo a t_0 lo indicheremo come: $|a, t_0; t\rangle$, dove t_0 indica l'istante nel quale è specificato lo stato di riferimento $|a\rangle$

mentre t indica l'istante al quale il ket è valutato. Per cui varrà:

$$|a, t_0; t_0\rangle = |a\rangle . \quad (2.1.1)$$

L'evoluzione dell'autoket sarà governata dall'equazione di Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |a, t_0; t\rangle = \hat{H}(t) |a, t_0; t\rangle . \quad (2.1.2)$$

Per l'equazione (2.1.2) si ha una soluzione univoca una volta imposta la condizione iniziale (2.1.1).

Grazie alla linearità dell'equazione (2.1.2), prese due soluzioni $|a_1, t_0; t\rangle$, $|a_2, t_0; t\rangle$ con rispettive condizioni iniziali $|a_1, t_0; t_0\rangle = |a_1\rangle$, $|a_2, t_0; t_0\rangle = |a_2\rangle$, allora anche una loro combinazione lineare $|a, t_0; t\rangle = |a_1, t_0; t\rangle c_1 + |a_2, t_0; t\rangle c_2$ sarà soluzione con condizione iniziale $|a, t_0; t_0\rangle = |a_1\rangle c_1 + |a_2\rangle c_2$. Essendo quindi l'equazione di Schrödinger lineare e la sua soluzione univocamente determinata deve quindi esistere un operatore lineare $\hat{U}(t, t_0)$ tale per cui la soluzione dell'equazione di Schrödinger (2.1.2) con rispettiva condizione iniziale (2.1.1) possa essere espressa come:

$$|a, t_0; t\rangle = \hat{U}(t, t_0) |a, t_0; t_0\rangle . \quad (2.1.3)$$

Per generalizzare la trattazione, si consideri un generico istante iniziale s che non necessariamente deve coincidere con l'istante di riferimento t_0 . L'istante s individua semplicemente l'istante iniziale di una determinata evoluzione. Dalla (2.1.1) e dalla (2.1.3) otteniamo per un generico tempo iniziale s e finale t dell'evoluzione:

$$|a, t_0; t\rangle = \hat{U}(t, s) |a, t_0; s\rangle . \quad (2.1.4)$$

Da questa condizione l'operatore $\hat{U}(t, s)$ prende il nome di *operatore di evoluzione*. La dipendenza dalle variabili s e t è espressa dalle *equazioni dell'operatore di evoluzione*:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, s)}{\partial t} = \hat{H}(t) \hat{U}(t, s) , \quad (2.1.5)$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, s)}{\partial s} = -\hat{U}(t, s) \hat{H}(s) , \quad (2.1.6)$$

entrambe con la condizione iniziale

$$\hat{U}(s, s) = \hat{1} . \quad (2.1.7)$$

Tali equazioni si possono ottenere combinando l'equazione di Schrödinger (2.1.2) con la (2.1.4).

L'operatore di evoluzione temporale $\widehat{U}(t, s)$ è un operatore unitario e in particolare invertibile,

$$\widehat{U}(t, s)^\dagger = \widehat{U}(t, s)^{-1}. \quad (2.1.8)$$

Questa proprietà garantisce la conservazione della probabilità, per cui gli autoket evoluti dell'Hamiltoniana risultano ancora normalizzati

$$\langle a, t_0; t | a, t_0; t \rangle = 1. \quad (2.1.9)$$

Altre proprietà dell'operatore evoluzione temporale riflettono alcune caratteristiche della dinamica. La regola della catena:

$$\widehat{U}(t, u)\widehat{U}(u, s) = \widehat{U}(t, s), \quad (2.1.10)$$

rispecchia il carattere compositivo dell'evoluzione temporale, mentre l'identità dello scambio inverso:

$$\widehat{U}(s, t) = \widehat{U}(t, s)^{-1}, \quad (2.1.11)$$

rispecchia l'invertibilità dell'evoluzione temporale per il ket di stato, cioè la capacità di risalire allo stato originario conoscendone l'evoluzione.

Mediante il formalismo appena introdotto, la ricerca di soluzioni per l'equazione di Schrödinger (2.1.2) si traduce nel calcolo dell'operatore di evoluzione temporale $\widehat{U}(t, s)$ ad essa associato. Nel caso di una Hamiltoniana indipendente dal tempo

$$\widehat{H}(t) = \widehat{H}_0 \quad (2.1.12)$$

l'operatore evoluzione assume una forma abbastanza semplice

$$\widehat{U}(t, s) = \exp \left[-i\hbar^{-1}(t - s)\widehat{H}_0 \right] := \widehat{U}_0(t, s) \quad (2.1.13)$$

Si può facilmente verificare la validità dell'espressione (2.1.13) andandola a sostituire all'interno delle equazioni dell'operatore di evoluzione temporale (2.1.5) e (2.1.6). Inoltre si può notare che $\widehat{U}_0(s, s) = \widehat{1}$.

Definire l'operatore di evoluzione temporale non solo è utile per ricavare l'evoluzione dei vettori di stato ma permette anche di modificare come viene ripartita la dipendenza temporale tra ket di stato e operatore associati a osservabili attraverso costrutti teorici che vanno sotto il nome di *rappresentazioni*.

In meccanica quantistica il valore medio della misura di un osservabile $\widehat{A}$ è dato da

$$\langle A \rangle = \langle a, t_0; t | \widehat{A} | a, t_0; t \rangle \quad (2.1.14)$$

Questa quantità risulta invariante per le seguenti trasformazioni dei ket di stato

$$|a, t_0; t\rangle_T = \widehat{T}^{-1} |a, t_0; t\rangle \quad (2.1.15)$$

e degli operatori

$$\hat{A}_T = \hat{T}^\dagger \hat{A} \hat{T}, \quad (2.1.16)$$

dove l'operatore $\hat{T}$ è un operatore unitario arbitrario

$$\hat{T}^\dagger = \hat{T}^{-1}. \quad (2.1.17)$$

L'invarianza del valor medio è garantita dal fatto che utilizzando l'equazione (2.1.14) e le trasformazioni (2.1.15) e (2.1.16) è possibile riscriverlo come

$$\langle A \rangle = \langle a, t_0; t | \hat{A} | a, t_0; t \rangle = \langle a, t_0; t | \hat{T}^{-1\dagger} \left(\hat{T}^\dagger \hat{A} \hat{T} \right) \hat{T}^{-1} | a, t_0; t \rangle =_T \langle a, t_0; t | \hat{A}_T | a, t_0; t \rangle_T \quad (2.1.18)$$

Nel caso in cui si stanno trattando sistemi dipendenti dal tempo è possibile prendere l'operatore unitario $\hat{T}$ in modo che anch'esso dipenda dal tempo. In particolare assumiamo che un dato operatore $\hat{K}(t)$ sia un operatore autoaggiunto dipendente dal tempo e che l'operatore $\hat{T}$ dipenda dall'istante iniziale t_0 e finale t in modo che soddisfinò un'equazione analoga a (2.1.5)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{T}(t, t_0) = \hat{K}(t) \hat{T}(t, t_0), \quad (2.1.19)$$

con la condizione iniziale:

$$\hat{T}(t_0, t_0) = \hat{1}. \quad (2.1.20)$$

Si noti come non vi sia un'equazione analoga a (2.1.6) in quanto in questo caso t_0 è fissato. Dal confronto tra l'equazione (2.1.5) e la (2.1.19) è possibile identificare a livello formale l'operatore unitario arbitrario $\hat{T}(t, t_0)$ con l'operatore di evoluzione temporale associato all'Hamiltoniana $\hat{K}(t)$. Come l'operatore evoluzione temporale $\hat{U}(t, s)$ anche l'operatore $\hat{T}$ gode delle medesime proprietà espresse dalle relazioni (2.1.8), (2.1.10) e (2.1.11).

Fatte queste premesse è possibile definire la *rappresentazione K-esima* esplicitando come, ad ogni istante t , i ket di stato vengono trasformati dall'operatore unitario $\hat{T}(t, t_0)$. I ket possono essere espressi dalla relazione:

$$|a, t_0; t\rangle_K = \hat{T}(t, t_0)^{-1} |a, t_0; t\rangle. \quad (2.1.21)$$

L'evoluzione temporale di questi ket è governata dall'equazione di Schrödinger nella rappresentazione K-esima

$$i\hbar \frac{d}{dt} |a, t_0; t\rangle_K = \hat{H}^{(K)}(t) |a, t_0; t\rangle_K, \quad (2.1.22)$$

dove $\hat{H}^{(K)}(t)$ è l'Hamiltoniana nella rappresentazione K-esima data da:

$$\hat{H}^{(K)}(t) = \hat{T}(t, t_0)^\dagger \left(\hat{H}(t) - \hat{K}(t) \right) \hat{T}(t, t_0). \quad (2.1.23)$$

L'equazione (2.1.22) ha una soluzione determinata una volta fissata la condizione iniziale:

$$|a, t_0; t_0\rangle_K = |a\rangle_K . \quad (2.1.24)$$

Si noti come $|a\rangle_K$ coincida con $|a\rangle$:

$$|a\rangle_K = |a, t_0; t_0\rangle_K = \hat{T}(t_0, t_0)^{-1} |a, t_0; t_0\rangle = |a\rangle . \quad (2.1.25)$$

Anche nella rappresentazione K-esima, risulta possibili descrivere la dinamica attraverso l'operatore di evoluzione temporale, in analogia a quanto fatto precedentemente. L'operatore di evoluzione in questa rappresentazione sarà dato dalla soluzione di opportune equazioni analoghe a (2.1.5) e (2.1.6)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}^{(K)}(t, s) = \hat{H}^{(K)}(t) \hat{U}^{(K)}(t, s), \quad (2.1.26)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial s} \hat{U}^{(K)}(t, s) = -\hat{U}^{(K)}(t, s) \hat{H}^{(K)}(s), \quad (2.1.27)$$

con la condizione iniziale data da:

$$\hat{U}^{(K)}(s, s) = \hat{1}, \quad (2.1.28)$$

dove l'operatore di evoluzione nella rappresentazione K-esima è legato a quello introdotto nella (2.1.4) attraverso la relazione:

$$\hat{U}^{(K)}(t, s) = \hat{T}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, s) \hat{T}(s, t_0). \quad (2.1.29)$$

In generale un operatore associato al sistema che si sta studiando nella rappresentazione K-esima assume la forma:

$$\hat{A}_K(t) = \hat{T}^\dagger(t, t_0) \hat{A}(t) \hat{T}(t, t_0). \quad (2.1.30)$$

Il problema di Schrödinger e quello dell'operatore di evoluzione temporale nella rappresentazione K-esima sono formalmente identici a quelli standard. Il vantaggio nell'introduzione delle rappresentazione risiede nella possibilità di modificare come viene ripartita la dipendenza temporale tra i ket di stato e gli operatori del sistema. Come si è visto in precedenza modificare tale ripartizione non modifica la fisica e la dinamica del sistema stesso. In meccanica quantistica, tra tutte le possibili rappresentazioni definite da scelte differenti dell'Hamiltoniana $\hat{K}(t)$, ne esistono tre di particolare rilievo per la loro utilità nella descrizione della dinamica di sistemi.

La rappresentazione di Schrödinger è caratterizzata dalla scelta:

$$\hat{K}(t) = 0. \quad (2.1.31)$$

Ne consegue che l'operatore che effettua la trasformazione è dato da:

$$\hat{T}(t, t_0) = \hat{1} \quad (2.1.32)$$

e ad evolvere nel tempo sono solo i ket di stato attraverso l'operatore di evoluzione temporale che in questa rappresentazione assume la forma:

$$\hat{U}^{(S)}(t, s) = \hat{U}(t, s), \quad (2.1.33)$$

dove $\hat{U}(t, s)$ è l'operatore di evoluzione ordinario introdotto nella (2.1.4). Gli operatori associati agli osservabili in questa rappresentazione non presentano una dipendenza dal tempo dovuta all'evoluzione dinamica del sistema.

La seconda rappresentazione rilevante è quella di Heisenberg caratterizzata dalla scelta:

$$\hat{K}(t) = \hat{H}(t), \quad (2.1.34)$$

dove $\hat{H}(t)$ è proprio l'hamiltoniana del sistema. L'operatore che effettua la trasformazione è quindi dato da

$$\hat{T}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0) \quad (2.1.35)$$

con $\hat{U}(t, t_0)$ definito nella (2.1.4). In questa rappresentazione i ket di stato sono indipendenti dal tempo mentre gli operatori presentano sia una dipendenza dinamica che una dipendenza esplicita dal tempo.

La terza rappresentazione è quella di Dirac o di interazione, utilizzata quando l'hamiltoniana del sistema è composta da una parte indipendente dal tempo e una dipendente da esso $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t)$. Tale rappresentazione è caratterizzata dalla scelta:

$$\hat{K}(t) = \hat{H}_0. \quad (2.1.36)$$

In questo modo si ottiene:

$$\hat{T}(t, t_0) = \hat{U}_0(t, t_0) = \exp(-i\hbar^{-1}(t - t_0)\hat{H}_0) \quad (2.1.37)$$

Nella rappresentazione di Dirac sia i ket di stato che gli operatori dipendono dal tempo [15]. Nel seguente capitolo verrà spiegata in maggior dettaglio l'utilità di questo fatto.

2.2 Teoria perturbativa dipendente dal tempo e cenni alla rappresentazione di Dirac

La teoria perturbativa dipendente dal tempo fu sviluppata da Dirac nel contesto dell'assorbimento e dell'emissione della radiazione elettromagnetica [6]. Tuttavia la formulazione sviluppata di seguito segue una più moderna impostazione attraverso la rappresentazione di interazione, secondo [15].

Consideriamo un sistema perturbato da un campo esterno dipendente dal tempo. Supponiamo quindi che l'Hamiltoniana $\widehat{H}$ di un tale sistema possa essere suddivisa in due parti:

$$\widehat{H}(t) = \widehat{H}_0 + \widehat{W}(t), \quad (2.2.1)$$

dove $\widehat{H}_0$ è detta Hamiltoniana imperturbata e $\widehat{W}(t)$ è il termine perturbativo. Tutta la dipendenza temporale del nostro sistema è racchiusa nel termine $\widehat{W}(t)$ mentre il termine $\widehat{H}_0$ è indipendente dal tempo. Pertanto, nel caso in cui $\widehat{W}(t) = 0$, cioè in assenza di una perturbazione, il problema si riduce ad un problema stazionario per il quale assumiamo di conoscere la soluzione, cioè di conoscere gli autostati energetici $|n\rangle$ e i rispettivi autovalori E_n definiti da:

$$\widehat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (2.2.2)$$

Spesso può accadere che inizialmente il sistema occupi solo uno degli autostati energetici dell'Hamiltoniana $\widehat{H}_0$. Durante l'evoluzione temporale, tuttavia, stati diversi da quello iniziale possono essere popolati. Infatti, per una perturbazione $\widehat{W}(t)$ non nulla il problema non risulta più stazionario. In tali condizioni lo stesso operatore evoluzione temporale nella rappresentazione di Schrödinger non può più essere espresso dalla semplice forma esponenziale vista nell'equazione (2.1.13) valida nel caso in cui $\widehat{H}_0$ sia indipendente dal tempo. In generale la perturbazione $\widehat{W}(t)$ può causare transizioni tra autostati dell'energia imperturbata. Il problema si traduce per tanto nel calcolo della probabilità di transizione, espressa come funzione del tempo.

Data la natura del problema, risulta conveniente definire una nuova rappresentazione, detta *rappresentazione di Dirac* o *di interazione*. Supponiamo, senza perdere di generalità, che al tempo $t = 0$ il sistema si trovi in uno stato $|a\rangle$. Indichiamo con

$$|a; t\rangle_S \quad (2.2.3)$$

l'evoluzione di $|a\rangle$ ad un istante generico t nella rappresentazione di Schrödinger. Definiamo il ket nella rappresentazione di Dirac come:

$$|a; t\rangle_D = e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} |a; t\rangle_S. \quad (2.2.4)$$

Si noti come per $t = 0$ le due rappresentazioni coincidano. In modo analogo, gli operatori associati a osservabili variano in base alla rappresentazione scelta. Definiamo tali operatori nella rappresentazione di Dirac come:

$$A^{(D)}(t) = e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} A^{(S)}(t) e^{-i\widehat{H}_0 t/\hbar}. \quad (2.2.5)$$

In particolare, l'operatore associato alla perturbazione $\widehat{W}(t)$ introdotto nella (2.2.1) diviene:

$$\widehat{W}^{(D)}(t) = e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} (\widehat{W}^{(S)}(t)) e^{-i\widehat{H}_0 t/\hbar}. \quad (2.2.6)$$

Determiniamo ora l'evoluzione temporale dei ket in questa nuova rappresentazione. Derivando rispetto al tempo l'equazione (2.2.4) e ricordando che nel nostro caso l'hamiltoniana assume la forma vista nell'equazione (2.2.1) otteniamo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |a; t\rangle_D = \widehat{W}^{(D)}(t) |a; t\rangle_D . \quad (2.2.7)$$

Dimostrazione. Moltiplicando a destra e sinistra per $i\hbar$ e derivando rispetto al tempo l'equazione (2.2.4) otteniamo:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |a; t\rangle_D &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} |a; t\rangle_S \right) \\ &= i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} \right) |a; t\rangle_S + i\hbar e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} \frac{\partial}{\partial t} |a; t\rangle_S . \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

Il calcolo della derivata nel primo termine così ottenuto sarà semplicemente:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} \right) |a; t\rangle_S = \frac{i}{\hbar} \widehat{H}_0 e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} |a; t\rangle_S . \quad (2.2.9)$$

Per il secondo termine, come accennato all'inizio del capitolo, il ket di stato $|a; t\rangle_S$ non è altro che l'evoluzione temporale del ket $|a\rangle_S$ nella rappresentazione di Schrödinger per cui lo si può scrivere mediante l'operatore di evoluzione temporale $\widehat{U}(t, s)$:

$$|a; t\rangle_S = \widehat{U}(t, s) |a\rangle_S , \quad (2.2.10)$$

derivando rispetto al tempo otteniamo:

$$\frac{\partial}{\partial t} |a; t\rangle_S = \frac{\partial \widehat{U}}{\partial t}(t, s) |a\rangle_S . \quad (2.2.11)$$

Tale derivata la possiamo calcolare ricordando l'equazione per l'operatore di evoluzione temporale:

$$i\hbar \frac{\partial \widehat{U}}{\partial t}(t, s) = \widehat{H}(t) \widehat{U}(t, s) , \quad (2.2.12)$$

moltiplicando a destra e sinistra per il ket $|a\rangle_S$ otteniamo:

$$\frac{\partial \widehat{U}}{\partial t}(t, s) |a\rangle_S = -\frac{i}{\hbar} \widehat{H}(t) \widehat{U}(t, s) |a\rangle_S = -\frac{i}{\hbar} \widehat{H}(t) |a; t\rangle_S , \quad (2.2.13)$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo usato la (2.2.10). Andando a sostituire la (2.2.9) e la (2.2.13) nella (2.2.8) e ricordando le equazioni (2.2.6) e (2.2.4) otteniamo:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |a; t\rangle_D &= -\widehat{H}_0 e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} |a; t\rangle_S + e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} \widehat{H}(t) |a; t\rangle_S \\
&= -\widehat{H}_0 e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} |a; t\rangle_S + e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} \left(\widehat{H}_0 + \widehat{W}^{(S)}(t) \right) |a; t\rangle_S \\
&= e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} \widehat{W}^{(S)}(t) |a; t\rangle_S \\
&= e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} \widehat{W}^{(S)}(t) e^{-i\widehat{H}_0 t/\hbar} e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} |a; t\rangle_S \\
&= \widehat{W}^{(D)}(t) |a; t\rangle_D .
\end{aligned} \tag{2.2.14}$$

□

L'equazione (2.2.7) è equivalente all'equazione soddisfatta dall'operatore evoluzione temporale nella rappresentazione di Dirac:

$$i\hbar \frac{\partial \widehat{U}^{(D)}}{\partial t}(t, s) = \widehat{W}^{(D)}(t) \widehat{U}^{(D)}(t, s), \tag{2.2.15}$$

basti ricordare che $|a; t\rangle_D$ è l'evoluzione del ket $|a\rangle$ attraverso l'operatore evoluzione temporale nella rappresentazione di Dirac $\widehat{U}^{(D)}(t, s)$. Si noti come per il $|a\rangle$ non sia stata indicata alcuna rappresentazione, questo dipende dal fatto che al tempo $t = s$ i ket nelle due rappresentazioni coincidono.

Per ricavare la forma esplicita dell'operatore evoluzione temporale nella rappresentazione di Dirac è sufficiente risolvere l'equazione differenziale (2.2.15) con la condizione iniziale:

$$\widehat{U}^{(D)}(t, s) \Big|_{t=s} = \widehat{\mathbf{1}}. \tag{2.2.16}$$

L'equazione differenziale (2.2.15) con relativa condizione iniziale (2.2.16) sono equivalenti all'equazione integrale:

$$\widehat{U}^{(D)}(t, s) = \widehat{\mathbf{1}} - \frac{i}{\hbar} \int_s^t du \widehat{W}^{(D)}(u) \widehat{U}^{(D)}(u, s). \tag{2.2.17}$$

Dimostrazione. Se l'operatore $\widehat{U}^{(D)}(t, s)$ rispetta l'equazione differenziale (2.2.15) con condizione iniziale (2.2.16), allora:

$$\begin{aligned}
\widehat{U}^{(D)}(t, s) - \widehat{\mathbf{1}} &= \widehat{U}^{(D)}(t, s) - \widehat{U}^{(D)}(s, s) \\
&= \int_s^t du \frac{\partial \widehat{U}^{(D)}}{\partial u}(u, s) \\
&= -\frac{i}{\hbar} \int_s^t du \widehat{W}^{(D)}(u) \widehat{U}^{(D)}(u, s).
\end{aligned} \tag{2.2.18}$$

Da cui otteniamo direttamente la (2.2.17).

Viceversa se $\widehat{U}^{(D)}(t, s)$ rispetta la (2.2.17), allora:

$$i\hbar \frac{\partial \widehat{U}^{(D)}}{\partial t}(t, s) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[\widehat{\mathbf{1}} - \frac{i}{\hbar} \int_s^t du \widehat{W}^{(D)}(u) \widehat{U}^{(D)}(u, s) \right] = \widehat{W}^{(D)}(t) \widehat{U}^{(D)}(t, s), \quad (2.2.19)$$

da cui la (2.2.15). La condizione iniziale (2.2.16) vale sempre in quanto l'integrale è nullo se $t = s$. $\square$

L'equazione integrale per l'operatore evoluzione temporale (2.2.17) può essere risolta per iterazioni. Il risultato così ottenuto prende il nome di *Serie di Dyson* [15]:

$$\begin{aligned} \widehat{U}^{(D)}(t, s) &= \sum_{k=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^k \int_s^t du_1 \int_s^{u_1} du_2 \dots \int_s^{u_{k-1}} du_k \widehat{W}^{(D)}(u_1) \widehat{W}^{(D)}(u_2) \dots \widehat{W}^{(D)}(u_k) \\ &= \widehat{\mathbf{1}} - \frac{i}{\hbar} \int_s^t du_1 \widehat{W}^{(D)}(u_1) \\ &\quad + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_s^t du_1 \int_s^{u_1} \widehat{W}^{(D)}(u_1) \widehat{W}^{(D)}(u_2) \\ &\quad + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_s^t du_1 \int_s^{u_1} du_2 \int_s^{u_2} du_3 \widehat{W}^{(D)}(u_1) \widehat{W}^{(D)}(u_2) \widehat{W}^{(D)}(u_3) + \dots \end{aligned} \quad (2.2.20)$$

Dimostrazione. Inseriamo la (2.2.17) al posto dell'operatore evoluzione temporale che compare nella stessa. Alla prima iterazione otteniamo:

$$\begin{aligned} \widehat{U}^{(D)}(t, s) &= \widehat{\mathbf{1}} - \frac{i}{\hbar} \int_s^t du_1 \widehat{W}^{(D)}(u_1) \widehat{U}^{(D)}(u_1, s) \\ &= \widehat{\mathbf{1}} - \frac{i}{\hbar} \int_s^t du_1 \widehat{W}^{(D)}(u_1) \left[\widehat{\mathbf{1}} - \frac{i}{\hbar} \int_s^{u_1} du_2 \widehat{W}^{(D)}(u_2) \widehat{U}^{(D)}(u_2, s) \right] \\ &= \widehat{\mathbf{1}} - \frac{i}{\hbar} \int_s^t du_1 \widehat{W}^{(D)}(u_1) \\ &\quad + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_s^t du_1 \int_s^{u_1} du_2 \widehat{W}^{(D)}(u_1) \widehat{W}^{(D)}(u_2) \widehat{U}^{(D)}(u_2, s). \end{aligned} \quad (2.2.21)$$

Iterando il procedimento all'infinito otteniamo proprio la serie di Dyson. $\square$

Nella teoria perturbativa dipendente dal tempo, l'operatore evoluzione temporale nella rappresentazione di Dirac $\widehat{U}^{(D)}(t, s)$ viene approssimato mantenendo solo i primi termini della serie di Dyson (2.2.20). Tale approssimazione risulta valida fin quando:

$$\left| \hbar^{-1} \int_s^t du w(u) \right| \ll 1 \quad (2.2.22)$$

dove $w(t)$ è una funzione dell'energia che restituisce la scala energetica caratteristica della perturbazione $\widehat{W}^{(D)}(t)$ al tempo t , per esempio per una stima si può prendere l'ordine di grandezza degli elementi di matrice tra stati particolarmente rilevanti.

Lo scopo della teoria perturbativa dipendente dal tempo è il calcolo della *probabilità di transizione*, ovvero la probabilità che un sistema preparato nello stato stazionario $|a\rangle$ in un dato istante iniziale venga misurato nello stato stazionario $|a'\rangle$ dopo un certo intervallo di tempo.

Sia $\widehat{a}_k$ un set completo di operatori autoaggiunti commutanti che commutano anche con l'hamiltoniana imperturbata $\widehat{H}_0$. La completezza di tale set garantisce che l'hamiltoniana $\widehat{H}_0$ sia esprimibile come funzione degli operatori $\widehat{a}_k$ stessi e garantisce anche l'esistenza di una base ortonormale di autoket $|n\rangle$ comuni degli operatori $\widehat{a}_k$. Per cui possiamo scrivere:

$$\widehat{H}_0 |n\rangle = |n\rangle h_0(a(n)) \quad (2.2.23)$$

e:

$$\widehat{a}_k |n\rangle = |n\rangle a_k(n), \quad (2.2.24)$$

dove $a_k(n)$ sono gli autovalori corrispondenti al $|n\rangle$. Si noti come n denoti in realtà un insieme di numeri quantici n_i che in modo del tutto generale possono essere in parte discreti e in parte continui.

Supponiamo che il sistema all'istante s si trovi nello stato $|n(s)\rangle$ dove gli osservabili $\widehat{a}_k$ assumono i valori $a_k(n)$. Vogliamo determinare la probabilità di ottenere una misura $a_k(n')$ di tali osservabili che sia associata allo stato $|n'(t)\rangle$ al tempo t . Questo equivale a chiedersi quale sia la probabilità che il sistema transisca dallo stato $|n(s)\rangle$ allo stato $|n'(t)\rangle$ nell'intervallo di tempo che intercorre tra s e t . Definiamo la probabilità di tale transizione nella rappresentazione di Dirac come:

$$P(n' \leftarrow n; t, s) = {}_D \langle n'(t) | \widehat{U}^{(D)}(t, s) | n(s) \rangle_D|^2. \quad (2.2.25)$$

Più comunemente tale probabilità viene scritta nella forma:

$$P(n' \leftarrow n; t, s) = |\langle n'(t) | \widehat{U}^{(D)}(t, s) | n(s) \rangle|^2. \quad (2.2.26)$$

Dimostrazione. Per dimostrare l'equivalenza tra (2.2.25) e (2.2.26) basta utilizzare la (2.2.4) ricordando di utilizzare il complesso coniugato nel caso la relazione sia tra bra:

$$\begin{aligned} {}_D \langle n'(t) | \widehat{U}^{(D)}(t, s) | n(s) \rangle_D &= \langle n'(t) | e^{-i\widehat{H}_0 t/\hbar} \widehat{U}^{(D)}(t, s) e^{i\widehat{H}_0 s/\hbar} | n(s) \rangle \\ &= e^{-ih_0(a(n'))t/\hbar} \langle n'(t) | \widehat{U}^{(D)}(t, s) | n(s) \rangle e^{ih_0(a(n))s/\hbar} \\ &= e^{-i[th_0(a(n')) - sh_0(a(n))]/\hbar} \langle n'(t) | \widehat{U}^{(D)}(t, s) | n(s) \rangle. \end{aligned} \quad (2.2.27)$$

Da cui, sostituendo questo risultato nella (2.2.25) si ottiene la (2.2.26), poiché il fattore di fase esponenziale scompare all'interno del modulo quadro. $\square$

Il risultato ottenuto può risultare, da un punto di vista concettuale, abbastanza ovvio. La fisica che determina l'evoluzione di un sistema non dipende dalla rappresentazione scelta. Due rappresentazioni diverse sono semplicemente descrizioni matematiche differenti dello stesso sistema fisico.

Un'espansione mediante teoria perturbativa dell'ampiezza di transizione la si può ottenere sostituendo la serie di Dyson (2.2.20) nell'elemento di matrice che compare nella (2.2.26):

$$\begin{aligned}
& \langle n'(t) | \widehat{U}^{(D)}(t, s) | n(s) \rangle \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^k \sum_{n_{d1}} \int dn_{c1} \sum_{n_{d2}} \int dn_{c2} \dots \sum_{n_{dk-1}} \int dn_{ck-1} \\
&\quad \times \int_s^t du_1 \int_s^{u_1} du_2 \dots \int_s^{u_{k-1}} du_k \exp(i\omega(n', n_1)u_1 + i\omega(n_1, n_2)u_2 + \dots \\
&\quad + i\omega(n_{k-1}, n)u_k) \langle n' | \widehat{W}(u_1) | n_1 \rangle \langle n_1 | \widehat{W}(u_2) | n_2 \rangle \dots \langle n_{k-1} | \widehat{W}(u_k) | n \rangle \quad (2.2.28) \\
&= \delta_{n_{d'}, n_d} \delta(n_{c'} - n_c) - \frac{i}{\hbar} \int_s^t du_1 \exp(i\omega(n', n)u_1) \langle n' | \widehat{W}(u_1) | n \rangle \\
&\quad + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_{n_{d1}} \int dn_{c1} \int_s^t du_1 \int_s^{u_1} du_2 \\
&\quad \times \exp(i\omega(n', n_1)u_1 + i\omega(n_1, n)u_2) \langle n' | \widehat{W}(u_1) | n_1 \rangle \langle n_1 | \widehat{W}(u_2) | n \rangle + \dots
\end{aligned}$$

dove $\omega(n', n)$ è detta *frequenza di Bohr* per la transizione $n' \leftarrow n$:

$$\omega(n', n) = \frac{1}{\hbar} [h_0(a(n')) - h_0(a(n))] \quad (2.2.29)$$

Nella (2.2.28) gli indici n_{di} sono riferiti alla parte discreta dei numeri quantici n , mentre n_{ci} sono riferiti alla parte continua. Prendendo il modulo quadro della (2.2.28) si ottiene l'espansione in serie della probabilità di transizione.

2.3 Teoria perturbativa dipendente dal tempo per potenziali periodici

In questa sezione applichiamo la teoria perturbativa dipendente dal tempo a potenziali periodici. Consideriamo quindi una Hamiltoniana $\widehat{H}(t) = \widehat{H}_0 + \widehat{W}(t)$. Come già espresso nel paragrafo 2.2, la dipendenza dal tempo sarà racchiusa esclusivamente all'interno della perturbazione $\widehat{W}(t)$ che in questo caso sarà periodica.

Per poter applicare la teoria perturbativa è necessario conoscere gli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata $\widehat{H}_0$. Essi formano una base ortonormale di autoket comuni di

$\widehat{H}_0$ e di un insieme completo di osservabili commutanti tra loro $\widehat{a}_n$ compatibili con $\widehat{H}_0$. La scelta di una base ortonormale garantisce l'ortogonalità tra gli autostati

$$\langle a|a'\rangle = \delta_{a,a'} \quad (2.3.1)$$

e la loro completezza per la quale un qualsiasi stato del sistema è scrivibile come combinazione lineare di autostati della base

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle . \quad (2.3.2)$$

Di conseguenza lo studio del sistema può essere ridotto allo studio degli elementi della base scelta. In generale una base ortonormale di autoket simultanei per un insieme completo $\widehat{a}_n$ di operatori autoaggiunti commutanti tra loro viene definito *rappresentazione*. Nel caso questi operatori commutino anche con l'Hamiltoniana del sistema allora si parla di *rappresentazione di Heisenberg*. Si noti come qui il termine rappresentazione viene utilizzato con un significato differente da quello introdotto nel paragrafo 2.1. In questo paragrafo il concetto di rappresentazione implica la scelta di alcuni operatori con opportune relazioni di commutazione che garantiscono di trovare una base ortonormale per lo spazio di Hilbert degli stati del sistema. Nel paragrafo 2.1 invece la rappresentazione è intesa la possibilità di applicare operatori unitari agli operatori associati ad osservabili senza modificarne i loro valori medi, permettendo quindi di ripartire in modo differente le dipendenze temporali di stati e operatori.

L'obiettivo di questa trattazione resta quello di trovare un'espressione per la probabilità di transizione. La difficoltà in questo caso risiede nel fatto che la perturbazione $\widehat{W}(t)$ è periodica, ne consegue che anche la probabilità $P(a' \leftarrow a; t, s)$, definita nell'espressione (2.2.26), sarà periodica in s e in t . Tale grandezza rappresenta la probabilità che il sistema possa essere osservato nello stato $|a'\rangle$ al tempo t dopo essere stato preparato nello stato $|a\rangle$ al tempo s . La probabilità che il sistema effettui la transizione o nel caso si stia lavorando con più sistemi identici la frazione di essi che transiscono in un qualsiasi istante sarà data dal limite:

$$P(a' \leftarrow a; \infty, -\infty) = \lim_{t \rightarrow +\infty, s \rightarrow -\infty} P(a' \leftarrow a; t, s) . \quad (2.3.3)$$

Per la periodicità nelle due variabili temporali della probabilità $P(a' \leftarrow a; t, s)$ il limite (2.3.3) risulta matematicamente mal definito. Per ovviare al problema introduciamo un fattore di smorzamento adiabatico e consideriamo la perturbazione come il limite:

$$\widehat{W}(t) = \lim_{\gamma \rightarrow 0^+} \widehat{W}_\gamma(t) , \quad (2.3.4)$$

dove

$$\widehat{W}_\gamma(t) = e^{\gamma t} \widehat{W}(t) , \quad (2.3.5)$$

nella quale $e^{\gamma t}$ è proprio il fattore di smorzamento. Tale fattore agisce nel passato, andando a modulare l'ampiezza della perturbazione secondo l'esponenziale. Si noti che per $t \gg 1/\gamma$ la perturbazione $\widehat{W}_\gamma(t)$ non sarà più trattabile come perturbazione a causa della sua intensità. Per risolvere il problema limitiamo questa trattazione a tempi $t \ll 1/\gamma$.

La perturbazione $\widehat{W}_\gamma(t)$, grazie al fattore esponenziale, non risulta più periodica, ma rimane comunque oscillante nel tempo. Studiando il limite di $\widehat{W}_\gamma(t)$ per $t \rightarrow -\infty$ il fattore esponenziale smorza la perturbazione portandola a zero. Pertanto si dice che la perturbazione viene adiabaticamente spenta nel passato remoto. Il termine adiabatico, in questo contesto, indica che la perturbazione viene introdotta in modo sufficientemente lento da garantire che non vi siano transizioni spurie verso altri stati permettendo la corretta preparazione dello stato iniziale $|a\rangle$. Indicando con $P_\gamma(a' \leftarrow a; t, s)$ la probabilità nel caso in cui si stia considerando come perturbazione $\widehat{W}_\gamma(t)$ varrà quindi il limite:

$$P_\gamma(a' \leftarrow a; t, -\infty) = \lim_{s \rightarrow -\infty} P_\gamma(a' \leftarrow a; t, s). \quad (2.3.6)$$

La perturbazione $\widehat{W}_\gamma(t)$, come già accennato, non risulta più periodica ma resta comunque una funzione oscillante. Per trattare correttamente tale oscillazione consideriamo la media temporale della probabilità $P_\gamma(a' \leftarrow a; t, -\infty)$ su un periodo T sufficientemente lungo:

$$\overline{P}_\gamma(a' \leftarrow a; t, -\infty) = \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} d\nu P_\gamma(a' \leftarrow a; \nu, -\infty). \quad (2.3.7)$$

Per γ sufficientemente piccoli tali per cui $t \ll 1/\gamma$ la probabilità media $\overline{P}_\gamma(a' \leftarrow a; t, -\infty)$ presenta un andamento approssimativamente lineare.

Supponiamo di studiare un insieme di sistemi identici perturbati dalla medesima perturbazione $\widehat{W}(t)$. Per conoscere la frazione media di sistemi che compiono una transizione tra lo stato $|a\rangle$ e lo stato $|a'\rangle$ nell'unità di tempo è conveniente introdurre il *rateo della probabilità di transizione*. Tale grandezza indica la probabilità media per unità di tempo ed è definita come:

$$W_\gamma(a' \leftarrow a; t) = \frac{d\overline{P}_\gamma(a' \leftarrow a; t, -\infty)}{dt}. \quad (2.3.8)$$

Il suo limite adiabatico sarà:

$$W(a' \leftarrow a) = \lim_{\gamma \rightarrow 0^+} W_\gamma(a' \leftarrow a; t). \quad (2.3.9)$$

Data la periodicità della perturbazione $\widehat{W}(t)$ e supposto che valgano le condizioni di Dirichlet, allora la perturbazione può essere espressa attraverso la serie di Fourier

$$\widehat{W}(t) = \sum_n e^{-i\omega_n t} \widehat{W}_n \quad (2.3.10)$$

dove ω_n sono le frequenze associate ai vari termini $\widehat{W}_n$.

Essendo l'Hamiltoniana $\widehat{H}(t)$ un operatore associato all'osservabile energia, essa è autoaggiunta. Dal momento che anche l'Hamiltoniana imperturbata $\widehat{H}_0$ è autoaggiunta e la differenza tra operatori autoaggiunti è ancora autoaggiunta risulta che:

$$\widehat{W}(t)^\dagger = \widehat{W}(t), \quad (2.3.11)$$

poiché:

$$\widehat{W}(t) = \widehat{H}(t) - \widehat{H}_0. \quad (2.3.12)$$

Dal momento che la (2.3.11) è valida ad ogni istante di tempo t , l'espansione (2.3.10) assume la forma

$$\widehat{W}(t) = \sum_n e^{-i\omega_n t} \widehat{W}_n + \widehat{W}_0 + \sum_n e^{i\omega_n t} \widehat{W}_n^+, \quad (2.3.13)$$

dove ω_n sono le diverse frequenze e $\widehat{W}_0^+ = \widehat{W}_0$.

Utilizzando quindi la serie di Fourier data da (2.3.13) e la probabilità di transizione calcolata mediante la teoria perturbativa dipendente dal tempo riportata nella (2.2.26), è possibile calcolare il rateo di transizione per stati distinti $a' \neq a$ espresso al primo ordine perturbativo

$$W(a' \leftarrow a) \simeq \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_n |\langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle|^2 \delta(\omega(a', a) - \omega_n) \quad (2.3.14)$$

dove $\omega(a', a)$ è la frequenza di Bohr per la transizione $a' \leftarrow a$ definita nella (2.2.29) [15]. Si noti come la presenza della funzione delta garantisca la conservazione dell'energia. Infatti solo termini che presentano una frequenza confrontabile con quella di Bohr apportano un contributo non nullo. In altre parole la perturbazione deve garantire un apporto energetico confrontabile con la separazione in energia tra i livelli di partenza e di arrivo della transizione considerata. La dimostrazione per il rateo di transizione espresso al primo ordine perturbativo (2.3.14) è riportata in appendice A.1.

2.4 Sezione d'urto e regola aurea di Fermi

Studiamo ora il caso di esperimenti di scattering in cui siano coinvolte due tipologie di particelle [2]. In particolare, prendiamo il caso in cui un fascio di particelle incidenti tutte identiche tra loro interagisca con un campione di particelle bersaglio formato anch'esso da una sola specie di particelle. Dal punto di vista microscopico, lo scattering tra particelle può essere descritto come una transizione tra stati per un sistema composito formato dalla singola particella incidente e dalla singola particella bersaglio. Il numero di sistemi che transiscono dallo stato iniziale a a quello finale a' con la condizione che $a \neq a'$ nell'intervallo temporale Δt sarà proporzionale al numero di particelle incidenti nello

stato a e quindi alla densità di corrente di particelle J_a , al numero N_a di particelle bersaglio nello stato a e a Δt . Otteniamo quindi:

$$\Delta N(a' \leftarrow a) = J_a N_a \Delta t \sigma(a' \leftarrow a), \quad (2.4.1)$$

dove la grandezza $\sigma(a' \leftarrow a)$ è detta *sezione d'urto* per la transizione $a' \leftarrow a$ e ha le dimensioni di un'area.

Invertendo la (2.4.1) otteniamo:

$$\sigma(a' \leftarrow a) = \frac{1}{J_a} W(a' \leftarrow a), \quad (2.4.2)$$

dove

$$W(a' \leftarrow a) = \frac{1}{N_a} \frac{\Delta N(a' \leftarrow a)}{\Delta t}. \quad (2.4.3)$$

Consideriamo un intervallo di tempo Δt sufficientemente piccolo affinché una singola particella bersaglio collida con una sola particella del fascio incidente e una particella incidente interagisca con una sola particella bersaglio. In questo caso $W(a' \leftarrow a)$ rappresenta il numero di transizioni $a' \leftarrow a$ per particella bersaglio nell'unità di tempo. Se si considera un numero statisticamente significativo di sistemi di particelle incidenti-bersaglio $W(a' \leftarrow a)$ sarà proprio il rateo della probabilità per la transizione in esame.

In meccanica quantistica i processi di scattering tra particelle possono essere descritti considerando sistemi composti da una particella incidente e una particella bersaglio in uno stato $|a\rangle$ sottoposti ad una perturbazione periodica nel tempo. Ne deriva che l'Hamiltoniana di tali sistemi può essere scritta come somma di due parti distinte. Una parte imperturbata indipendente dal tempo $\hat{H}_0$ e una perturbazione $\hat{W}(t)$ esattamente come riportato nell'equazione (2.2.1). Inoltre i ket che descrivono gli stati di tale sistema risultano essere una base ortonormale di autoket simultanei degli operatori $\hat{a}_r$ di una rappresentazione di Heisenberg per $\hat{H}_0$. Come già visto nel paragrafo 2.3, anche in questo caso il termine rappresentazione si riferisce al fatto che gli operatori $\hat{a}_r$ sono tra loro commutanti. In aggiunta, essendo commutanti anche con l'Hamiltoniana $\hat{H}_0$ si parlerà di rappresentazione di Heisenberg.

Inserendo l'equazione (2.3.14) nella (2.4.2) otteniamo un'espressione al primo ordine perturbativo per la sezione d'urto totale associata alla transizione $a' \leftarrow a$ con $a' \neq a$:

$$\sigma(a' \leftarrow a) \simeq \frac{2\pi}{\hbar^2 J_a} \sum_n |\langle a' | \hat{W}_n | a \rangle|^2 \delta(\omega(a', a) - \omega_n). \quad (2.4.4)$$

Sebbene tale relazione fu sviluppata da Dirac nel contesto della teoria perturbativa dipendente dal tempo applicata all'assorbimento ed emissione della radiazione da parte della materia [6], fu Enrico Fermi che ne comprese il carattere del tutto generale applicandola a qualsiasi processo di transizione [8]. Per questo motivo la relazione (2.4.4) va sotto il nome di *regola aurea di Fermi*.

Nel caso di uno scattering elastico, l'Hamiltoniana imperturbata si comporrà di un termine cinetico e di un termine di interazione:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V_{int}(\hat{\alpha}), \quad (2.4.5)$$

dove $\hat{\mathbf{p}}$ è l'impulso della particella incidente mentre gli operatori $\hat{\alpha}$ descrivono la struttura interna delle due particelle coinvolte nello scattering. Pertanto una buona rappresentazione di Heisenberg per il sistema particella incidente-bersaglio, intesa come un insieme di operatori commutanti tra loro e con l'Hamiltoniana imperturbata $\hat{H}_0$, è fornita dall'operatore quantità di moto $\hat{\mathbf{p}}$ e dall'insieme di osservabili $\hat{\alpha}_i$ introdotti nell'equazione (2.4.5). Risulta quindi possibile indicizzare i ket di stato mediante gli autovalori degli operatori appena introdotti. Ne consegue che la base ortonormale associata a tale rappresentazione sarà composta da ket di stato del tipo $|\mathbf{p}, \alpha\rangle$ che rispettano le seguenti relazioni agli autovalori:

$$\hat{\mathbf{p}} |\mathbf{p}, \alpha\rangle = |\mathbf{p}, \alpha\rangle \mathbf{p}, \quad (2.4.6)$$

$$\hat{\alpha}_i |\mathbf{p}, \alpha\rangle = |\mathbf{p}, \alpha\rangle \alpha_i \quad (2.4.7)$$

e le seguenti relazioni di ortonormalità e completezza:

$$\langle \mathbf{p}', \alpha' | \mathbf{p}, \alpha \rangle = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \delta_{\alpha', \alpha}, \quad (2.4.8)$$

$$\hat{1} = \sum_{\alpha} \int |\mathbf{p}, \alpha\rangle d^3p \langle \mathbf{p}, \alpha|. \quad (2.4.9)$$

Dal momento si sta considerando una rappresentazione di Heisenberg $|\mathbf{p}, \alpha\rangle$ sono anche autoket dell'Hamiltoniana imperturbata $\hat{H}_0$ di conseguenza obbediscono alla relazione agli autovalori per tale operatore:

$$\hat{H}_0 |\mathbf{p}, \alpha\rangle = |\mathbf{p}, \alpha\rangle h_0(\mathbf{p}, \alpha), \quad (2.4.10)$$

dove $h_0(\mathbf{p}, \alpha)$ è l'autovalore energetico imperturbato che assume la forma:

$$h_0(\mathbf{p}, \alpha) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_{int}(\alpha). \quad (2.4.11)$$

Per ricavare l'espressione della densità di corrente del numero di particelle è necessario utilizzare la definizione:

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\psi^* \nabla \psi). \quad (2.4.12)$$

Attraverso la (2.4.12) ricaviamo:

$$\mathbf{J}_{\mathbf{p}, \alpha}(\mathbf{q}) = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\langle \mathbf{q}, \alpha | \mathbf{p}, \alpha \rangle^* \nabla_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}, \alpha | \mathbf{p}, \alpha \rangle), \quad (2.4.13)$$

dove $|\mathbf{q}, \alpha\rangle$ è una base ortonormale di autoket comuni dell'operatore posizione $\widehat{\mathbf{q}}$ delle particelle e gli operatori interni $\widehat{\alpha}_i$ e soddisfano relazioni analoghe a (2.4.6)-(2.4.9). Per poter valutare l'equazione (2.4.13) si parte dal considerare che i ket $|\mathbf{p}, \alpha\rangle$ rappresenta onde piane. Risulta quindi che $\langle \mathbf{q}, \alpha | \mathbf{p}, \alpha \rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp(i\hbar^{-1} \mathbf{q} \cdot \mathbf{p})$. Applicando a questo l'operatore nabla si ottiene la seguente espressione:

$$J_{\mathbf{p}, \alpha} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p}{m}. \quad (2.4.14)$$

Dalla definizione (2.2.29) e dalla (2.4.11) è possibile calcolare la frequenza di Bohr per la transizione $\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha$ come:

$$\omega(\mathbf{p}', \alpha'; \mathbf{p}, \alpha) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\mathbf{p}'^2}{2m} + V_{int}(\alpha') - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - V_{int}(\alpha) \right). \quad (2.4.15)$$

Nel caso di scattering l'energia della perturbazione risulta costante per cui:

$$\widehat{W}(t) = \widehat{W}_0. \quad (2.4.16)$$

Sostituendo la (2.4.14), la (2.4.15) e la (2.4.16) nella (2.4.4) si ottiene

$$\begin{aligned} \sigma(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) &= \frac{(2\pi)^4 \hbar^2 m}{p} |\langle \mathbf{p}', \alpha' | \widehat{W}_0 | \mathbf{p}, \alpha \rangle|^2 \\ &\times \delta \left(\frac{\mathbf{p}'^2}{2m} + V_{int}(\alpha') - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - V_{int}(\alpha) \right). \end{aligned} \quad (2.4.17)$$

L'equazione (2.4.17) è la versione concreta della regola aurea di Fermi utilizzate nello studio della maggior parte dei fenomeni di scattering.

Capitolo 3

Teoria quantistica dell'effetto fotoelettrico

Come già introdotto nel capitolo 1 l'effetto fotoelettrico è un fenomeno che riguarda l'interazione tra radiazione e materia. Tale interazione può essere studiata combinando la teoria classica dell'elettromagnetismo, atta a descrivere la radiazione elettromagnetica, con la meccanica quantistica non relativistica, volta alla descrizione della materia. L'obiettivo del presente capitolo è quello di fornire una descrizione quantistica del processo di fotoemissione applicando la teoria perturbativa dipendente dal tempo e la regola aurea di Fermi descritte nel capitolo 2.

Il modello adottato è di tipo atomico nel quale l'atomo alcalino viene considerato come un sistema composto da un nucleo e un elettrone di valenza, mentre gli effetti dovuti agli elettroni più interni vengono incorporati in un potenziale efficace. Tale modello permette di descrivere il processo di fotoemissione dell'elettrone ottico come una transizione lo stato legato e lo spettro continuo dell'Hamiltoniana atomica. Il modello non è pensato per descrivere la struttura del solido e la funzione di lavoro della superficie metallica, ma permette di isolare il meccanismo microscopico alla base della fotoemissione e di studiarne la dinamica.

A tale modello atomico verrà aggiunta la descrizione della radiazione elettromagnetica mediante i potenziali scalare e vettore. Grazie a questa descrizione sarà possibile ricavare il termine perturbativo associato all'interazione tra la radiazione e l'elettrone. Da ultimo, attraverso la regola aurea di Fermi si ricaverà il rateo di transizione verso gli stati dell'elettrone libero e da questo la sezione di fotoemissione differenziale per la fotoemissione.

I risultati così ottenuti avranno un duplice valore. Da un lato mostreranno come la meccanica quantistica sia in grado di riprodurre naturalmente le principali caratteristiche sperimentalmente osservate dell'effetto fotoelettrico, quali l'esistenza di una frequenza di soglia e la dipendenza dell'energia cinetica dei fotoelettroni dalla frequenza della radiazione incidente. Dall'altro permetteranno di ricavare informazioni più dettagliate sulla

distribuzione angolare dei fotoelettroni emessi in funzione della polarizzazione dell'onda incidente e degli stati iniziale e finale per l'elettrone ottico.

3.1 Trattazione quantistica per l'effetto fotoelettrico

Prendiamo in analisi una placca di un dato metallo alcalino illuminata con radiazione nel visibile. L'effetto fotoelettrico consiste nell'osservazione e nella misurazione di un'emissione di elettroni da parte della placca metallica. Per lo studio di tale fenomeno, nel presente capitolo si adotterà un modello dell'interazione fotoelettrica, nel quale il processo di emissione viene ricondotto alla fotoionizzazione dell'elettrone ottico di un atomo alcalino isolato. Tale modello non tiene conto della struttura a bande del solido né della funzione di lavoro della superficie metallica, ma permette di isolare e studiare in modo più agevole il meccanismo di assorbimento della radiazione e di emissione dell'elettrone. Risulta quindi necessario comprendere dapprima la struttura dell'atomo e poi come esso interagisce con la radiazione esterna.

I metalli alcalini sono elementi del primo gruppo della tavola periodica. Essi sono caratterizzati dall'avere un solo elettrone nella shell più esterna detto elettrone ottico. La struttura di tali atomi risulta quindi simile a quella degli atomi idrogenoidi, ma con una differenza sostanziale. Gli atomi idrogenoidi sono sistemi composti esclusivamente da un nucleo e un solo elettrone, al contrario gli atomi alcalini sono atomi multielettronici che presentano le shell più interne completamente piene. Questo fa sì che il potenziale sentito dall'elettrone più esterno abbia una forma molto diversa nei due casi. Nel caso di atomi idrogenoidi il potenziale sarà esclusivamente generato dal nucleo e pertanto sarà di tipo Coulombiano, mentre nel caso di atomi alcalini il potenziale percepito dall'elettrone più esterno sarà composto da due termini differenti. Un primo termine di tipo Coulombiano generato dal nucleo e un secondo termine detto di schermaggio dovuto all'interazione dell'elettrone ottico con gli elettroni delle shell più interne, detti elettroni di core. Il risultato ottenuto sarà quello di una riduzione della carica effettivamente percepita dall'elettrone ottico che risulterà quindi essere dell'ordine della carica di un singolo protone. Questo è il motivo per cui negli atomi alcalini la scala energetica per transizione dell'elettrone di valenza è confrontabile con quella dell'elettrone nell'atomo di idrogeno [1]. Tale fatto ha una ripercussione diretta sull'effetto fotoelettrico. Infatti, in questo processo sono coinvolti solo gli elettroni ottici cioè quelli più esterni e meno legati all'atomo, per i quali le energie portate dai fotoni con frequenza nel visibile o nell'ultravioletto sono in generale confrontabili con quelle di legame. Al contrario gli elettroni di core percepiscono una carica nucleare efficace maggiore per cui le loro energie di legame sono generalmente superiori a quelle degli elettroni ottici. Per poter essere emessi, gli elettroni di core necessitano di fotoni altamente energetici con frequenze tipiche della regione dei raggi X.

Da questa analisi è possibile descrivere l'atomo alcalino come un sistema isolato

descritto da un'Hamiltoniana:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\hat{\mathbf{x}}), \quad (3.1.1)$$

dove $\hat{\mathbf{p}}$ è l'operatore della quantità di moto e U il potenziale centrale non Coulombiano descritto in precedenza. Sia $|b\rangle$ lo stato legato dell'elettrone. Esso è autostato dell'Hamiltoniana $\hat{H}_0$ tale per cui:

$$\hat{H}_0 |b\rangle = |b\rangle w_b. \quad (3.1.2)$$

La natura indipendente dal tempo di $\hat{H}_0$ permette di definire un insieme di autostati stazionari dell'atomo isolato, che costituisce la base di riferimento rispetto alla quale verrà trattata perturbativamente l'interazione con la radiazione elettromagnetica.

Un altro punto chiave per la trattazione quantistica dell'effetto fotoelettrico è quello di comprendere come introdurre l'effetto della radiazione elettromagnetica incidente sull'atomo appena descritto. Il fotone essendo una particella priva di massa non può essere descritto mediante l'equazione di Schrödinger non relativistica. Una descrizione completa del fotone e dell'interazione radiazione-materia è fornita dalla teoria quantistica dei campi, in particolare dalla QED (Quantum Electrodynamics). Tali teorie richiedono un formalismo matematico piuttosto avanzato e complesso se confrontato con il problema in esame. Per ovviare a ciò, nel presente caso risulta possibile trattare la radiazione elettromagnetica attraverso i campi elettromagnetici classici, adottando quindi una trattazione semiclassica dell'interazione radiazione-materia. In tale ottica risulta conveniente esprimere il campo elettrico e magnetico dell'onda attraverso il *potenziale vettore* $\mathbf{A}$ e il *potenziale scalare* V . Dall'elettromagnetismo è noto come questa cosa sia possibile per un generico campo elettrico $\mathbf{E}$ e un generico campo magnetico $\mathbf{B}$ attraverso le relazioni:

$$\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad (3.1.3.a)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (3.1.3.b)$$

Tuttavia tali potenziali non sono univocamente determinati. Infatti, è possibile introdurre un campo scalare ϕ e ridefinire le grandezze V e A come:

$$V' = V - \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad (3.1.4.a)$$

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \phi. \quad (3.1.4.b)$$

lasciando invariati i campi $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$. Le trasformazioni introdotte in (3.1.4) sono dette *trasformazioni di gauge*. Pertanto la proprietà d'invarianza del campo elettrico e magnetico prende il nome di *invarianza di gauge*.

Matematicamente l'interazione dell'atomo con l'onda elettromagnetica può essere trattata, nel limite di campo debole, come una perturbazione periodica dipendente

dal tempo agente sull'Hamiltoniana dell'atomo isolato. Applicando la teoria vista nel paragrafo 2.3 è possibile scrivere l'Hamiltoniana totale per l'atomo irradiato dall'onda luminosa come:

$$\widehat{H}(t) = \widehat{H}_0 + \widehat{W}(t) , \quad (3.1.5)$$

dove $\widehat{W}(t)$ è il termine perturbativo che descrive l'interazione tra radiazione e materia mentre il termine $\widehat{H}_0$ sarà dato dall'equazione (3.1.1). Come si è visto nel paragrafo 2.3 l'obiettivo di tale teoria è quello di poter calcolare, seppur in maniera approssimata, il rateo di transizione per due autostati dell'Hamiltoniana imperturbata. Tale grandezza risulta fondamentale nella trattazione quantistica dell'effetto fotoelettrico in quanto tra gli autostati di $\widehat{H}_0$ oltre allo stato legato $|b\rangle$, trattato in precedenza, e infiniti autostati associati a stati eccitati dell'elettrone ottico, figurano anche autostati associati all'elettrone libero. Tali autostati rappresentano proprio i fotoelettroni emessi dagli atomi alcalini con una determinata quantità di moto. Attraverso queste informazioni è possibile ricostruire la distribuzione energetica dei fotoelettroni.

Una trattazione quantistica, permette di ottenere un ulteriore risultato. Sebbene la radiazione sia trattata semiclassicamente, il processo può essere interpretato in termini di una sezione d'urto per la fotoemissione, riuscendo ad applicare un formalismo analogo a quanto visto nella sezione 2.4. La sostanziale differenza tra quanto visto nella sezione 2.4 e quanto applicato nella presente sezione, risiede nel fatto che tutta la meccanica quantistica descrive processi in cui il numero di particelle risulta conservato. Nel caso dell'effetto fotoelettrico, le particelle incidenti sono i fotoni che sono particelle prive di massa e pertanto non presentano una legge di conservazione del loro numero. Per ovviare a questo problema gli stati a e a' rispettivamente prima e dopo l'urto non saranno più riferiti al sistema particella incidente-bersaglio, come avveniva nella sezione 2.4, ma esclusivamente alla particella bersaglio che nel nostro caso è proprio l'atomo alcalino.

Per la seguente trattazione riguardante l'effetto fotoelettrico verrà utilizzato il *gauge di Coulomb* caratterizzato da una scelta di ϕ tale per cui vale la condizione

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 . \quad (3.1.6)$$

Attraverso questo gauge un'onda piana monocromatica linearmente polarizzata che si propaga nel vuoto può essere descritta del solo potenziale vettore, mentre il potenziale scalare risulterà nullo $V(t, \mathbf{x}) = 0$. Per cui l'onda sarà descritta da:

$$\mathbf{A}(t, \mathbf{x}) = \text{Re} (\mathbf{a}_0 \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)) , \quad (3.1.7)$$

dove $\mathbf{k}$ il vettore d'onda, ω la frequenza e $\mathbf{a}_0$ è il vettore di polarizzazione. La scelta del gauge di Coulomb implica l'ortogonalità tra il vettore d'onda e il vettore di polarizzazione

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_0 = 0 . \quad (3.1.8)$$

Utilizzando le equazioni (3.1.3) è possibile ottenere le seguenti espressioni per il campo elettrico e magnetico dell'onda piana incidente:

$$\mathbf{E}(t, \mathbf{x}) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \text{Re} (ik \mathbf{a}_0 \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t))) , \quad (3.1.9)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) = \text{Re} (i\mathbf{k} \times \mathbf{a}_0 \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t))) , \quad (3.1.10)$$

dove si è utilizzata la relazione di dispersione $\omega = kc$ con $k = |\mathbf{k}|$ [2].

Per poter utilizzare la regola aurea di Fermi è necessario conoscere il flusso medio di fotoni che può essere ricavato conoscendo il flusso di energia e l'energia del singolo fotone. In elettrodinamica, il flusso istantaneo di energia è descritto mediante il vettore di Poynting definito come [3]:

$$\mathcal{S}(t, \mathbf{x}) = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E}(t, \mathbf{x}) \times \mathbf{B}(t, \mathbf{x}) . \quad (3.1.11)$$

Andando a sostituire le espressioni (3.1.9) e (3.1.10) si ottiene:

$$\mathcal{S}(t, \mathbf{x}) = \frac{ck^2}{8\pi} \text{Re} (|\mathbf{a}_0|^2 - \mathbf{a}_0^2 \exp(2i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t))) \mathbf{e}_k , \quad (3.1.12)$$

dove $\mathbf{e}_k$ è il versore relativo al vettore d'onda $\mathbf{k}$, cioè lungo la direzione di propagazione dell'onda.

Il vettore di Poynting definito nell'equazione (3.1.11) rappresenta il flusso istantaneo di energia elettromagnetica. Per un'onda piana monocromatica, la grandezza rilevante per il suo flusso energetico medio è la media temporale del vettore di Poynting $\overline{\mathcal{S}}$, data da:

$$\overline{\mathcal{S}}(\mathbf{x}) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \mathcal{S}(t, \mathbf{x}) = \frac{ck^2}{8\pi} |\mathbf{a}_0|^2 \mathbf{e}_k . \quad (3.1.13)$$

Si noti come tale grandezza risulti indipendente dalla posizione $\mathbf{x}$, per cui risulta costante in ogni punto.

La radiazione monocromatica incidente può essere considerata come un flusso di fotoni identici tutti con medesima energia $\hbar\omega$. Il flusso medio di fotoni $\bar{n}$, cioè il numero medio di fotoni incidenti per unità di tempo e di superficie, può essere ricavato dal rapporto tra il flusso medio di energia e l'energia del singolo fotone:

$$\bar{n} = \frac{|\overline{\mathcal{S}}|}{\hbar\omega} = \frac{k}{8\pi\hbar} |\mathbf{a}_0|^2 , \quad (3.1.14)$$

dove nella seconda uguaglianza si è utilizzata la relazione di dispersione $\omega = ck$.

L'Hamiltoniana dell'elettrone ottico quando l'atomo è immerso in campo elettromagnetico esterno non sarà più descritta dell'equazione (3.1.1). Risulterà necessario considerare anche il contributo dei campi esterni per cui varrà:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) \right)^2 - eV(t, \mathbf{x}) + U(\mathbf{x}) . \quad (3.1.15)$$

Sviluppando il quadrato e applicandola all'onda piana monocromatica descritta dall'equazione (3.1.7) per la quale nel gauge di Coulomb vale $V(t, \mathbf{x}) = 0$, si ottiene:

$$\widehat{H}(t) = \widehat{H}_0 + \frac{e}{2mc} (\widehat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) + \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) \cdot \widehat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}(t, \mathbf{x})^2, \quad (3.1.16)$$

dove $\widehat{H}_0$ è definita dalla (3.1.1). Considerando un campo elettromagnetico esterno sufficientemente debole, dal confronto tra la precedente equazione e la (2.2.1) è possibile identificare i termini oltre a $\widehat{H}_0$ con il termine perturbativo $\widehat{W}(t)$. Inoltre, nel regime di campo debole si considera la teoria perturbativa al primo ordine. Il termine quadratico in $\mathbf{A}$ viene pertanto trascurato rispetto al termine lineare. Per cui si ottiene un'espressione per la perturbazione data da:

$$\begin{aligned} \widehat{W}(t) &= \frac{e}{2mc} (\widehat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) + \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) \cdot \widehat{\mathbf{p}}) \\ &= \frac{e}{2mc} (\mathbf{a}_0 \cdot \widehat{\mathbf{p}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \widehat{\mathbf{x}}) \exp(-i\omega t) + \mathbf{a}_0^* \cdot \widehat{\mathbf{p}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \widehat{\mathbf{x}}) \exp(i\omega t)) . \end{aligned} \quad (3.1.17)$$

Tale perturbazione descrive l'accoppiamento dell'elettrone ottico con il campo elettromagnetico esterno dovuto alla radiazione incidente. I due termini dell'equazione (3.1.17) non sono altro che i termini per le frequenze ω e $-\omega$ della più generica serie di Fourier (2.3.10) ricavata nel contesto di perturbazioni periodiche nel tempo. Nel limite temporale lungo, attraverso l'equazione del rateo di transizione (2.3.14) si può verificare come vi sia una probabilità differente da zero solo per transizione tra stati che presentano una differenza in energia pari a $\hbar\omega$.

Per poter applicare la regola aurea di Fermi e ricavare la sezione di fotoemissione differenziale, oltre a conoscere la densità media di corrente per i fotoni risulta necessario comprendere come descrivere in maniera appropriata gli stati iniziale e finale per l'elettrone ottico. Come accennato in precedenza l'elettrone inizialmente si trova in uno stato legato descritto dall'autostato $|b\rangle$ dell'Hamiltoniana $\widehat{H}_0$ per il quale vale (3.1.2). Gli stati finali di interesse per questa trattazione sono quelli in cui l'elettrone ottico risulta libero. Questi stati sono descrivibili attraverso i ket di stato $|\mathbf{p}, m_s\rangle$, dove $\mathbf{p}$ è il vettore della quantità di moto e m_s è il numero quantico di spin. Gli stati così definiti risultano essere autoket simultanei degli operatori $\widehat{\mathbf{p}}$, $\widehat{s}^2$ e $\widehat{s}_0$, rispettivamente l'operatore momento e gli operatori modulo quadro e terza componente dello spin. Per gli autostati $|\mathbf{p}, m_s\rangle$ varranno le seguenti relazioni agli autovalori:

$$\widehat{\mathbf{p}} |\mathbf{p}, m_s\rangle = |\mathbf{p}, m_s\rangle \mathbf{p}, \quad (3.1.18.a)$$

$$\widehat{s}^2 |\mathbf{p}, m_s\rangle = |\mathbf{p}, m_s\rangle \frac{3}{4} \hbar^2, \quad (3.1.18.b)$$

$$\widehat{s}_0 |\mathbf{p}, m_s\rangle = |\mathbf{p}, m_s\rangle m_s \hbar. \quad (3.1.18.c)$$

Inoltre nel caso libero, cioè quando $U(\widehat{\mathbf{x}}) \simeq 0$, gli stati $|\mathbf{p}, m_s\rangle$ possono essere approssimati con buonissima approssimazione ad autostati dell'Hamiltoniana $\widehat{H}_0$. Pertanto, vale la

seguinte relazione agli autovalori:

$$\hat{H}_0 |\mathbf{p}, m_s\rangle = |\mathbf{p}, m_s\rangle \frac{p^2}{2m}. \quad (3.1.19)$$

Una volta definiti gli autostati è possibile ricavare la sezione di fotoemissione differenziale. Dall'equazione (2.4.3) per il rateo di transizione è possibile ricavare la sezione di fotoemissione differenziale:

$$d\sigma(\mathbf{e}_p) = \frac{1}{n} d^2\mathbf{e}_p \varpi(\mathbf{e}_p), \quad (3.1.20)$$

dove $d^2\mathbf{e}_p \varpi(\mathbf{e}_p)$ è il rateo di probabilità per l'emissione di fotoelettroni nell'angolo solido $d^2\mathbf{e}_p$ attorno alla direzione $\mathbf{e}_p$. Utilizzando l'equazione (2.3.14) è possibile effettuare un computo esplicito per la sezione di fotoemissione differenziale giungendo alla forma:

$$d\sigma(\mathbf{e}_p) = d^2\mathbf{e}_p \frac{4\pi^2 e^2}{mc} \theta(\hbar\omega + w_b) \frac{p_b^3(\omega)}{\omega} \frac{|\mathbf{a}_0 \cdot \mathbf{e}_p|^2}{|\mathbf{a}_0|^2} \sum_{m_s=\pm 1/2} |\langle p_b(\omega)\mathbf{e}_p - \hbar\mathbf{k}, m_s | b \rangle|^2, \quad (3.1.21)$$

dove $|b\rangle$ è lo stato legato nel quale l'elettrone ottico si trova inizialmente, $w_b < 0$ l'energia ad esso associata, $|\mathbf{p}, m_s\rangle$ è lo stato associato all'elettrone libero e $p_b(\omega)$ è la quantità di moto finale dell'elettrone ottico. Lo stato $|\mathbf{p}, m_s\rangle$ rappresenta l'elettrone nel suo stato finale, cioè una volta espulso dall'atomo, mentre viaggia con quantità di moto $\mathbf{p}$ lungo la direzione $\mathbf{e}_p$, versore associato a $\mathbf{p}$.

La quantità di moto finale dell'elettrone è data da:

$$p_b(\omega) = [2m(w_b + \hbar\omega)]^{1/2}. \quad (3.1.22)$$

L'equazione (3.1.21), dimostrata in appendice A.2, spiega in modo naturale le osservazioni fatte da Lenard nel 1902. La funzione $\theta(\hbar\omega + w_b)$ è detta *funzione di Heaviside* o *funzione a gradino* ed è definita come:

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } x < 0 \\ 1 & \text{se } x \geq 0 \end{cases} \quad (3.1.23)$$

La sua presenza all'interno dell'equazione (3.1.21) descrive l'effetto soglia per il processo. Ricordando che $w_b < 0$ si ha una sezione di fotoemissione differenziale non nulla solo per frequenze maggiori di una determinata frequenza di soglia ω_0 data da $\omega_0 = |w_b|/\hbar$, in accordo con l'esistenza di una frequenza di soglia osservata sperimentalmente da Lenard [12]. Un altro punto importante riguarda l'energia cinetica dei fotoelettroni emessi che è direttamente collegata alla quantità di moto nello stato finale attraverso la relazione $E_{cin} = p_b^2(\omega)/2m$. Essendo p_b definito dalla (3.1.22) si ottiene che l'energia cinetica sarà pari alla differenza tra l'energia del fotone incidente $\hbar\omega$ e l'energia dello stato legato $|w_b|$,

riproducendo la relazione energetica ricavata da Einstein nel 1905 attraverso la quantizzazione della radiazione elettromagnetica [7]. Inoltre, l'energia cinetica massima del fotoelettrone risulta direttamente proporzionale alla frequenza della radiazione emessa e completamente indipendente dalla sua intensità come osservato da Lenard [12].

L'equazione (3.1.21) permette di spingersi oltre i risultati ottenuti attraverso le precedenti teorie. La sezione di fotoemissione differenziale restituisce la probabilità che ha un fotoelettrone di essere emesso lungo una determinata direzione spaziale definita da un certo angolo solido. Questo permette di ricostruire la distribuzione angolare di emissione dei fotoelettroni. Dall'equazione (3.1.21) si può vedere come tale distribuzione dipenda sia dalla polarizzazione dell'onda incidente, attraverso il prodotto scalare $|\mathbf{a}_0 \cdot \mathbf{e}_p|$, sia dalla struttura dello stato iniziale e della dinamica dello stato finale, contenute entrambe nell'elemento di matrice.

Appendice A

Dimostrazioni

A.1 Dimostrazione per rateo di transizione espresso al primo ordine perturbativo

In questa sezione verrà riportata la dimostrazione per il rateo di transizione espresso al primo ordine perturbativo nel caso di una perturbazione periodica. Siano a e a' rispettivamente lo stato iniziale e quello finale così come definito nella sezione 2.3. Inserendo l'espansione in serie di Fourier per il termine perturbativo dato dall'equazione (2.3.10) all'interno della (2.3.5) si ottiene:

$$\widehat{W}_\gamma(t) = \sum_n e^{(-i\omega_n + \gamma)t} \widehat{W}_n. \quad (\text{A.1.1})$$

Utilizzando l'espansione perturbativa per l'ampiezza di transizione (2.2.28), ricavata nel paragrafo 2.2 mediante la serie di Dyson, e inserendovi l'espansione in serie di Fourier si ottiene:

$$\begin{aligned} \langle a' | \widehat{U}_\gamma^{(D)}(t, s) | a \rangle &\simeq -\frac{i}{\hbar} \int_s^t du e^{i\omega(a', a)u} \langle a' | \widehat{W}_\gamma(u) | a \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_s^t du e^{i\omega(a', a)u} \left\langle a' \left| \sum_n e^{(-i\omega_n + \gamma)u} \widehat{W}_n \right| a \right\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle \int_s^t du e^{[i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma]u} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle \left[\frac{e^{[i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma]u}}{i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma} \right]_s^t \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle \left[\frac{e^{[i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma]t}}{i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma} - \frac{e^{[i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma]s}}{i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.1.2})$$

Essendo $\gamma > 0$, la presenza del fattore adiabatico di smorzamento $e^{\gamma s}$ garantisce l'esistenza del limite $s \rightarrow -\infty$ per $\langle a' | \widehat{U}_\gamma^{(D)}(t, s) | a \rangle$ che risulta essere:

$$\begin{aligned} \langle a' | \widehat{U}_\gamma^{(D)}(t, -\infty) | a \rangle &= \lim_{s \rightarrow -\infty} \langle a' | \widehat{U}_\gamma^{(D)}(t, s) | a \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle \frac{e^{[i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma]t}}{i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma}. \end{aligned} \quad (\text{A.1.3})$$

Come si è mostrato nel capitolo 2.2 la probabilità di transizione è definita come il modulo quadro dell'ampiezza di transizione (2.2.26). Per cui:

$$\begin{aligned} P_\gamma(a' \leftarrow a; t, -\infty) &= \lim_{s \rightarrow -\infty} P_\gamma(a' \leftarrow a; t, s) \\ &= \lim_{s \rightarrow -\infty} \left| \langle a' | \widehat{U}_\gamma^{(D)}(t, s) | a \rangle \right|^2 \\ &= \left| \langle a' | \widehat{U}_\gamma^{(D)}(t, -\infty) | a \rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (\text{A.1.4})$$

Prendendo l'equazione (A.1.3) e inserendola nella (A.1.4) si ottiene:

$$\begin{aligned} P_\gamma(a' \leftarrow a; t, -\infty) &\simeq \frac{1}{\hbar^2} \left| \sum_n \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle \frac{e^{[i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma]t}}{i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma} \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m, n} \langle a' | \widehat{W}_m | a \rangle^* \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle \\ &\quad \times \frac{e^{[-i\omega(a', a) + i\omega_m + \gamma]t} e^{[i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma]t}}{[-i\omega(a', a) + i\omega_m + \gamma][i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma]} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m, n} \langle a' | \widehat{W}_m | a \rangle^* \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle \\ &\quad \times \frac{e^{[(i\omega_m - i\omega_n + 2\gamma)]t}}{[-i\omega(a', a) + i\omega_m + \gamma][i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma]}, \end{aligned} \quad (\text{A.1.5})$$

nella quale si è sviluppato il quadrato secondo $|A|^2 = A^* A$ facendo così comparire una doppia somma. Nella sommatoria presente all'interno della (A.1.5) si può notare come compaiano due tipi di termini: i termini diagonali per i quali $m = n$ e i termini di interferenza per i quali invece vale $m \neq n$. Questi ultimi contengono dei fattori oscillanti del tipo $e^{i(\omega_m - \omega_n)t}$. Per poter annullare i loro contributo risulta necessario effettuare la media temporale di $P_\gamma(a' \leftarrow a; t, -\infty)$ su un intervallo temporale T sufficientemente

lungo come mostrato nella (2.3.7). Inserendo la (A.1.5) nella (2.3.7) si ottiene:

$$\begin{aligned}
\overline{P}_\gamma(a' \leftarrow a; t, -\infty) &\simeq \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \frac{\langle a' | \widehat{W}_m | a \rangle^* \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle}{[-i\omega(a', a) + i\omega_m + \gamma][i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma]} \\
&\times \frac{1}{T} \left[\frac{e^{[(i\omega_m - i\omega_n + 2\gamma)]t'}}{(i\omega_m - i\omega_n + 2\gamma)} \right]_{t-T/2}^{t+T/2} \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \frac{\langle a' | \widehat{W}_m | a \rangle^* \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle}{[-i\omega(a', a) + i\omega_m + \gamma][i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma]} \\
&\times \frac{e^{[(i\omega_m - i\omega_n + 2\gamma)](t+T/2)} - e^{[(i\omega_m - i\omega_n + 2\gamma)](t-T/2)}}{[(i\omega_m - i\omega_n + 2\gamma)]T} \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \frac{\langle a' | \widehat{W}_m | a \rangle^* \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle}{[-i\omega(a', a) + i\omega_m + \gamma][i\omega(a', a) - i\omega_n + \gamma]} \\
&\times e^{[(i\omega_m - i\omega_n + 2\gamma)]t} \frac{\sinh([(i\omega_m - i\omega_n + 2\gamma)]T/2)}{[(i\omega_m - i\omega_n + 2\gamma)]T/2}.
\end{aligned} \tag{A.1.6}$$

Sia $\Delta\omega$ il modulo della più piccola differenza non nulla tra due frequenze presenti nella perturbazione,

$$\Delta\omega = \min_{m \neq n} |\omega_m - \omega_n|. \tag{A.1.7}$$

Nel caso in cui si scelga T sufficientemente grande affinché valga $\Delta\omega T \gg 1$ e contemporaneamente sufficientemente piccolo perché valga $\gamma T \ll 1$ risulta possibile approssimare il termine col seno iperbolico nella seguente maniera:

$$\frac{\sinh([(i\omega_m - i\omega_n + 2\gamma)]T/2)}{[(i\omega_m - i\omega_n + 2\gamma)]T/2} = \frac{\sin((\omega_m - \omega_n) - 2i\gamma)T/2}{(\omega_m - \omega_n) - 2i\gamma)T/2} \simeq \delta_{m,n}, \tag{A.1.8}$$

dove la $\delta_{m,n}$ è funzione delta di Kronecker, poiché gli indici della armoniche sono indici discreti. La condizione $\Delta\omega T \gg 1$ garantisce che, all'interno dell'intervallo di media, le diverse componenti armoniche accumulino molte oscillazioni e che i relativi contributi si cancellino reciprocamente. Al contrario la condizione $\gamma T \ll 1$ garantisce che il fattore di accensione adiabatica vari poco durante l'intervallo di media, facendo così sopravvivere i relativi fattori. Infatti per $\gamma T \ll 1$ si ha $\sinh(\gamma T)/\gamma T \simeq 1$. Il risultato dell'approssimazione condotta nella (A.1.8) è che i termini di interferenza collegati ad armoniche con frequenze differenti risultano fortemente soppressi rispetto ai termini diagonali per i quali $m = n$.

A seguito delle considerazioni appena effettuate, risulta immediato vedere come l'equazione (A.1.6) possa essere riscritta nella seguente forma semplificata:

$$\overline{P}_\gamma(a' \leftarrow a; t, -\infty) \simeq \frac{1}{\hbar^2} \sum_n \left| \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle \right|^2 \frac{e^{2\gamma t}}{[\omega(a', a) - \omega_n]^2 + \gamma^2}. \tag{A.1.9}$$

Utilizzando l'equazione (A.1.9) all'interno della definizione del rateo della probabilità di transizione (2.3.8) si ottiene la seguente espressione:

$$W_\gamma(a' \leftarrow a; t) \simeq \frac{1}{\hbar^2} \sum_n \left| \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle \right|^2 \frac{2\gamma e^{2\gamma t}}{[\omega(a', a) - \omega_n]^2 + \gamma^2}. \quad (\text{A.1.10})$$

Per procedere ulteriormente risulta necessario riprendere l'espressione della delta di Dirac mediante una Lorentziana:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\omega^2 + \gamma^2} = \delta(\omega). \quad (\text{A.1.11})$$

Per comprendere tale relazione si può osservare come la funzione:

$$\delta_\gamma(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (\text{A.1.12})$$

sia normalizzata secondo la relazione:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta_\gamma(\omega) d\omega = 1 \quad (\text{A.1.13})$$

e presenti un'altezza che diverge come $1/\gamma$ e una larghezza che tende a zero come γ . Dall'equazione (2.3.9), utilizzando la (A.1.11) si giunge all'equazione:

$$\begin{aligned} W(a' \leftarrow a) &= \lim_{\gamma \rightarrow 0^+} W_\gamma(a' \leftarrow a; t) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_n \left| \langle a' | \widehat{W}_n | a \rangle \right|^2 \delta(\omega(a', a) - \omega_n). \end{aligned} \quad (\text{A.1.14})$$

Concludendo così la dimostrazione.

A.2 Dimostrazione per la sezione di fotoemissione differenziale nel caso dell'effetto fotoelettrico

Nella presente appendice verrà dimostrata la formula per la sezione d'urto differenziale vista nel caso dell'effetto fotoelettrico (3.1.21).

Partendo dal rateo della probabilità di transizione al primo ordine perturbativo espresso dall'equazione (2.3.14), qui indicato come $d^2\mathbf{e}_p \varpi(\mathbf{e}_p)$, è possibile esprimerlo come:

$$\begin{aligned} d^2\mathbf{e}_p \varpi(\mathbf{e}_p) &= d^2\mathbf{e}_p \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{m_s=\pm 1/2} \int_0^\infty dp p^2 \left\{ \left| \left\langle p\mathbf{e}_p, m_s \left| \frac{e}{2mc} \mathbf{a}_0 \cdot \widehat{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{k} \cdot \widehat{\mathbf{x}}} \right| b \right\rangle \right|^2 \right. \\ &\quad \times \delta \left(\frac{p^2}{2m\hbar} - \frac{w_b}{\hbar} - \omega \right) \\ &\quad \left. + \left| \left\langle p\mathbf{e}_p, m_s \left| \frac{e}{2mc} \mathbf{a}_0^* \cdot \widehat{\mathbf{p}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \widehat{\mathbf{x}}} \right| b \right\rangle \right|^2 \delta \left(\frac{p^2}{2m\hbar} - \frac{w_b}{\hbar} + \omega \right) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.2.1})$$

Dal momento che si sta considerando solo la distribuzione angolare dei fotoelettroni emessi, cioè si tiene conto solo della direzione di emissione, è necessario integrare su tutti i possibili valori del modulo della quantità di moto. Il primo termine della (A.2.1) presenta una delta di Dirac nella forma $\delta[f(p)]$. Per tali funzioni, in generale vale la proprietà:

$$\delta[f(p)] = \sum_i \frac{\delta(p - p_i)}{|f'(p_i)|}, \quad (\text{A.2.2})$$

dove i p_i sono gli zeri della funzione, $f(p_i) = 0$ con la condizione $f'(p_i) \neq 0$. Nel presente caso la prima delta di Dirac può essere espressa come:

$$\delta\left(\frac{p^2}{2m\hbar} - \frac{w_b}{\hbar} - \omega\right) = \frac{m\hbar}{p} \delta(p - p_b(\omega)) \theta(\hbar\omega + w_b), \quad (\text{A.2.3})$$

dove $p_b(\omega)$ è dato dall'equazione (3.1.22) e la funzione $\theta(\hbar\omega + w_b)$ è la funzione di Heaviside introdotta nel paragrafo 3. Si noti come il termine $m\hbar/p$ derivi dallo Jacobiano associato al cambiamento di variabile. Per quanto riguarda la delta di Dirac del secondo termine, dal momento che $w_b < 0$ e $\omega > 0$, avrà argomento sempre positivo per cui la funzione si annullerà per ogni p .

Utilizzando la perturbazione espressa dalla formula (3.1.17) e considerando solo il termine con ω positivo è possibile ricavare la seguente espressione per l'elemento di matrice tra lo stato iniziale $|b\rangle$ e quello finale $|\mathbf{p}, m_s\rangle$, introdotti nel paragrafo 3:

$$\begin{aligned} \langle p\mathbf{e}_p, m_s | \frac{e}{2mc} \mathbf{a}_0 \cdot \hat{\mathbf{p}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{x}}) | b \rangle &= \frac{e}{2mc} \mathbf{a}_0 \cdot \langle p\mathbf{e}_p, m_s | \hat{\mathbf{p}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{x}}) | b \rangle \\ &= \frac{e}{2mc} \mathbf{a}_0 \cdot p\mathbf{e}_p \langle p\mathbf{e}_p, m_s | \exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{x}}) | b \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.2.4})$$

Nella quale per il secondo passaggio si è utilizzata la seguente relazione agli autovalori:

$$\langle \mathbf{p}, m_s | \hat{\mathbf{p}} = \mathbf{p} \langle \mathbf{p}, m_s |. \quad (\text{A.2.5})$$

L'elemento di matrice presente in (A.2.4) può essere calcolato mediante il teorema spettrale che applicato ad una generica funzione $f(\hat{\mathbf{x}})$ assume la forma:

$$f(\hat{\mathbf{x}}) = \int |\mathbf{x}\rangle d^3x f(\mathbf{x}) \langle \mathbf{x}|. \quad (\text{A.2.6})$$

Nel presente caso tale teorema va applicato all'operatore $\exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{x}})$. Con tali considerazioni si ottiene:

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{p}, m_s | \exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{x}}) | b \rangle &= \left\langle \mathbf{p}, m_s \left| \left(\sum_{m'_s=\pm 1/2} \int d^3x |\mathbf{x}, m'_s\rangle d^3x \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \langle \mathbf{x}, m'_s| \right) \right| b \right\rangle \\
&= \sum_{m'_s=\pm 1/2} \int d^3x \langle \mathbf{p}, m_s | \mathbf{x}, m'_s \rangle \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \langle \mathbf{x}, m'_s | b \rangle \\
&= \sum_{m'_s=\pm 1/2} \int d^3x \frac{\delta_{m_s, m'_s} \exp(-i\hbar^{-1} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x})}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \langle \mathbf{x}, m'_s | b \rangle \\
&= \sum_{m'_s=\pm 1/2} \int d^3x \frac{\delta_{m_s, m'_s} \exp[-i\hbar^{-1}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}]}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \langle \mathbf{x}, m'_s | b \rangle \\
&= \sum_{m'_s=\pm 1/2} \int d^3x \langle \mathbf{p} - \hbar\mathbf{k}, m_s | \mathbf{x}, m'_s \rangle d^3x \langle \mathbf{x}, m'_s | b \rangle \\
&= \langle \mathbf{p} - \hbar\mathbf{k}, m_s | b \rangle.
\end{aligned} \tag{A.2.7}$$

Inserendo la (A.2.7) all'interno della (A.2.4) si ottiene:

$$\left\langle p\mathbf{e}_p, m_s \left| \frac{e}{2mc} \mathbf{a}_0 \cdot \hat{\mathbf{p}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{x}}) \right| b \right\rangle = \frac{e}{2mc} \mathbf{a}_0 \cdot p\mathbf{e}_p \langle p\mathbf{e}_p - \hbar\mathbf{k}, m_s | b \rangle. \tag{A.2.8}$$

Analizzando l'equazione precedente si può notare come l'operatore $\exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{x}})$ trasli il momento di un fattore $\hbar\mathbf{k}$.

Dalle equazioni (A.2.3), (A.2.7) e per l'annullarsi della delta di Dirac del secondo termine della (A.2.1), si ottiene la seguente espressione per il rateo di probabilità:

$$\begin{aligned}
d^2p_1 \varpi(p_1) &= d^2p_1 \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{m_s=\pm 1/2} \int_0^\infty dp p^2 \\
&\quad \times \left| \frac{e}{2mc} \mathbf{a}_0 \cdot p\mathbf{e}_p \langle p\mathbf{e}_p - \hbar\mathbf{k}, m_s | b \rangle \right|^2 \frac{m\hbar}{p} \delta(p - p_b(\omega)) \theta(\hbar\omega + w_b) \\
&= d^2p_1 \frac{\pi e^2}{2mc^2\hbar} \theta(\hbar\omega + w_b) |\mathbf{a}_0 \cdot p_1|^2 \\
&\quad \times \sum_{m_s=\pm 1/2} \int_0^\infty dp p^3 \delta(p - p_b(\omega)) |\langle p\mathbf{e}_p - \hbar\mathbf{k}, m_s | b \rangle|^2 \\
&= d^2p_1 \frac{\pi e^2}{2mc^2\hbar} \theta(\hbar\omega + w_b) p_b(\omega)^3 |\mathbf{a}_0 \cdot \mathbf{e}_p|^2 \\
&\quad \times \sum_{m_s=\pm 1/2} |\langle p_b(\omega)\mathbf{e}_p - \hbar\mathbf{k}, m_s | b \rangle|^2.
\end{aligned} \tag{A.2.9}$$

Dividendo per il flusso medio di fotoni $\bar{n}$ espresso dall'equazione (3.1.14) si ottiene esattamente l'equazione (3.1.21).

Bibliografia

- [1] B. H. Bransden e C. J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. 1^a ed. Harlow: Longman, 1990.
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë. *Quantum Mechanics*. Vol. 2. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [3] W. Demtröder. *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics*. 2^a ed. Berlino, Heidelberg: Springer, 2010.
- [4] P. A. M. Dirac. «On the Theory of Quantum Mechanics». In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 112.762 (1926), pp. 661–677.
- [5] P. A. M. Dirac. *The Principles of Quantum Mechanics*. 4^a ed. Oxford: Oxford University Press, 1958.
- [6] P. A. M. Dirac. «The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation». In: *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* 114.767 (1927), pp. 243–265.
- [7] A. Einstein. «Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt». In: *Annalen der Physik* 322.6 (1905), pp. 132–148.
- [8] E. Fermi. *Introduzione alla fisica atomica*. 1^a ed. Bologna: Nicola Zanichelli, 1928.
- [9] D. J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. 1^a ed. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1995.
- [10] W. Hallwachs. «Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper». In: *Annalen der Physik und Chemie* 33.269 (1888), pp. 301–312.
- [11] H. Hertz. «Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung». In: *Annalen der Physik* 267.8 (1887), pp. 983–1000.
- [12] P. Lenard. «Ueber die lichtelektrische Wirkung». In: *Annalen der Physik* 313.8 (1902), pp. 149–198.
- [13] R. A. Millikan. «A Direct Photoelectric Determination of Planck's "h"». In: *Physical Review* 7.3 (1916), pp. 355–388.

- [14] M. Planck. «Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum». In: *Annalen der Physik* 309.3 (1901), pp. 553–563.
- [15] J. J. Sakurai e J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. 3^a ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2020.
- [16] L. I. Schiff. *Quantum Mechanics*. 3^a ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.