VI.4) Teoria Formal do Espalhamento

A motivação principal para o desenvolvimento de uma teoria mais geral (formal) para o espalhamento é dupla:

i) Simplificação da abordagem matemática anterior que foi baseada na evolução temporal de pacotes de onda.

ii) Formulação mais geral capaz de abordar problemas mais complexos.

Vamos começar com um caso simples de uma Hamiltoniana

$$H = H_0 + V, \quad \text{(VI.4.1)}$$

que tratamos segundo a teoria de perturbações dependentes do tempo. Portanto, queremos resolver

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle, \quad \text{(VI.4.2)}$$

onde

$$H_0|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle.$$

Usando, então, que $|\psi(t)\rangle$ pode ser escrito como

$$|\psi(t)\rangle = \sum c_n(t)\, e^{-iE_n t/\hbar}|\psi_n\rangle, \quad \text{(VI.4.3)}$$

podemos substituí-la na (VI.4.2) e obter

$$i\hbar \frac{dc_n}{dt} = \sum_m V_{nm} e^{i\omega_{nm} t} c_m, \quad \text{(VI.4.4)}$$

onde $\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$ e $V_{nm} = \langle\psi_n|V|\psi_m\rangle$ com $\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{mn}$. No caso contínuo devemos ter $\langle\psi_\alpha|\psi_{\alpha'}\rangle = \delta(\alpha - \alpha')$.

As condições iniciais do nosso problema são $c_s(-\infty) = 1$ e $c_r(-\infty) = 0$ se $r \neq s$. Assim a (VI.4.4) pode ser escrita na forma integral como

$$c_n(t) = c_n(-\infty) - \frac{i}{\hbar} \sum_m \int_{-\infty}^{t} V_{nm} e^{i\omega_{nm} t} c_m(t')\, dt', \quad \text{(VI.4.5)}$$

que como $V_{nm} \neq V_{nm}(t)$ pode, em 1ª ordem em V, ser escrita como

$$c_n(t) \approx c_n(-\infty) - \frac{i}{\hbar} \sum_m V_{nm} \int_{-\infty}^{t} e^{i\omega_{nm} t'} dt' c_m(-\infty), \quad \text{(VI.4.6)}$$

ou ainda

$$\begin{aligned} c_n(t) &\approx \delta_{ns} - \frac{i}{\hbar} \sum_m \delta_{ms} V_{nm} \int_{-\infty}^{t} e^{i\omega_{nm} t'} dt' \\ &= \delta_{ns} - \frac{i}{\hbar} V_{ns} \int_{-\infty}^{t} e^{i\omega_{ns} t'} dt'. \quad \text{(VI.4.7)} \end{aligned}$$

A integral acima não converge com este limite inferior de integração. Para contornar esse problema devemos nos lembrar que se incidirmos sobre V um pacote de ondas muito largo, a partíclula só sente a interação quando o pacote atinge o alcance do potencial, o que é equivalente a manter um autoestado $|\psi_s\rangle$ inicial e ligar lentamente o potencial V.

Para $t_0 < t < 0$ onde $t_0 \to -\infty$ podemos escrever $V(t) = Ve^{-\alpha|t|}$ onde $t_0 \ll \frac{1}{\alpha} \ll t \;\Rightarrow\; t_0 \to -\infty$ e $\alpha \to 0$, nesta ordem, para que $\alpha t \to 0$, ou seja, se $\alpha|t| \ll 1 \Rightarrow |t| \ll \frac{1}{\alpha}$.

Então, podemos escrever a (VI.4.7) como

$$c_n(t) \approx \delta_{ns} - \frac{i}{\hbar} V_{ns} \int\limits_{t_0 \to -\infty}^{t} e^{i\omega_{ns}t'} e^{\alpha t'} dt'.$$

Podemos ainda transformar $\approx$ em $=$ através da expressão

$$c_n(t) = \delta_{ns} - \frac{i}{\hbar} T_{ns} \int\limits_{t_0 \to -\infty}^{t} e^{i\omega_{ns}t'} e^{\alpha t'} dt', \quad \text{(VI.4.8)}$$

que passa a ser a definição da chamada *matriz de transição* T_{ns}!

De (VI.4.8) temos trivialmente

$$\begin{aligned} c_n(t) &= \delta_{ns} - \frac{i}{\hbar} T_{ns} \left. \frac{e^{i(\omega_{ns} - i\alpha)t'}}{i(\omega_{ns} - i\alpha)} \right|_{-\infty}^{t} \\ &= \delta_{ns} - \frac{i}{\hbar} T_{ns} \frac{e^{i(\omega_{ns} - i\alpha)t}}{i(\omega_{ns} - i\alpha)}, \quad \text{(VI.4.9)} \end{aligned}$$

e se $n \neq s$

$$|c_n(t)|^2 = \frac{|T_{ns}|^2}{\hbar^2} \frac{e^{2\alpha t}}{\omega_{ns}^2 + \alpha^2}, \quad \text{(VI.4.10)}$$

ou ainda

$$\frac{d}{dt} |c_n(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \frac{2\alpha}{\omega_{ns}^2 + \alpha^2} e^{2\alpha t} |T_{ns}|^2,$$

que, quando $\alpha \to 0$, nos fornece

$$\frac{d|c_n(t)|^2}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_s) |T_{ns}|^2. \quad \text{(VI.4.11)}$$

Usando a (VI.4.9) podemos escrever

$$\begin{aligned} \sum_m V_{nm} e^{i\omega_{nm}t} c_m(t) &= \sum_m V_{nm} e^{i\omega_{nm}t} \left\{ \delta_{ms} + \frac{T_{ms} e^{i\omega_{ms}t} e^{\alpha t}}{\hbar(-\omega_{ms} + i\alpha)} \right\} \\ &= V_{ns} e^{i\omega_{ns}t} + \sum_m \frac{V_{nm} e^{i\omega_{ns}t} T_{ms} e^{\alpha t}}{\hbar(-\omega_{ms} + i\alpha)}, \end{aligned}$$

que levada em (VI.4.4) nos dá

$$T_{ns} = V_{ns} + \sum_m \frac{V_{nm} T_{ms}}{\hbar(-\omega_{ms} + i\alpha)}, \quad \text{(VI.4.12)}$$

relacionando assim T_{ns} com o elemento de matriz V_{ns}. Se fizermos

$$T|\psi_n\rangle \equiv V|\psi_n^{(+)}\rangle, \quad \text{(VI.4.13)}$$

ou seja, definirmos $|\psi^{(+)}\rangle$ através de (VI.4.13), teremos,

$$\langle\psi_m|T|\psi_n\rangle = \langle\psi_m|V|\psi_n^{(+)}\rangle, \quad \text{(VI.4.14)}$$

que se usada em (VI.4.12) nos leva a

$$\langle\psi_n|V|\psi_s^{(+)}\rangle = \langle\psi_n|V|\psi_s\rangle + \sum_m \frac{\langle\psi_n|V|\psi_m\rangle\langle\psi_m|V|\psi_s^{(+)}\rangle}{E_s - E_m + i\alpha\hbar},$$

implicando em

$$\begin{aligned} |\psi_s^{(+)}\rangle &= |\psi_s\rangle + \sum_m \frac{|\psi_m\rangle\langle\psi_m|V|\psi_s^{(+)}\rangle}{E_s - E_m + i\hbar\alpha} \\ &= |\psi_s\rangle + \sum_m \frac{1}{E_s - H_0 + i\hbar\alpha}|\psi_m\rangle\langle\psi_m|V|\psi_s^{(+)}\rangle \\ &= |\psi_s\rangle + \frac{1}{E_s - H_0 + i\hbar\alpha}V|\psi_s^{(+)}\rangle, \quad \text{(VI.4.15)} \end{aligned}$$

que é a chamada *equação de Lippmann-Schwinger.*

Uma outra forma de se obter (VI.4.15) é através de $H = H_0 + V$ e $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, sabendo-se que $H_0|\phi\rangle = E_0|\phi\rangle$. Portanto,

$$\begin{aligned} (E - H_0)|\psi\rangle &= V|\psi\rangle \\ \Rightarrow |\psi\rangle &= (E - H_0)^{-1} V|\psi\rangle. \quad \text{(VI.4.16)} \end{aligned}$$

Como $(E - H_0)|\phi\rangle = (E - E_0)|\phi\rangle + (E_0 - H_0)|\phi\rangle = \Delta E|\phi\rangle$, onde $\Delta E \equiv E - E_0$, temos, se H e H_0 admitem o mesmo espectro contínuo, $\Delta E \to 0$. Então podemos adicionar $|\phi\rangle$ à (VI.4.16) e escrever

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - H_0}V|\psi\rangle,$$

que é, novamente, a (VI.4.15). O chamado resolvente de H_0, $1/(E - H_0)$, é definido convencionalmente como $1/(E - H_0 \pm i\hbar\alpha)$ onde $|\psi^{(+)}\rangle$ é a solução para $G^{(+)} \equiv 1/(E - H_0 + i\hbar\alpha)$,

$\Rightarrow |\psi^{(+)}\rangle = |\phi\rangle + G^{(+)}V|\psi^{(+)}\rangle$, que é a mesma equação que (VI.4.15) para $G^{(+)}$ acima definido.

Para fazermos um paralelo com o que já vimos no começo deste capítulo, vamos estudar a representação de coordenadas desta equação. Lembrando que $\langle\mathbf{r}|\psi_s^{(+)}\rangle = \psi_s^{(+)}(\mathbf{r})$ temos, multiplicando a (VI.4.15) à esquerda por $\langle\mathbf{r}|$ e rotulando s por $\mathbf{k}$ (o vetor de onda da partícula a ser espalhada pelo potencial $V(\mathbf{r})$), a seguinte equação:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \langle\mathbf{r}|\frac{1}{E - H_0 + i\hbar\alpha}V|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle.$$

Usando agora que

$$\langle\mathbf{r}|AB|\psi^{(+)}\rangle = \iiint d\mathbf{p}d\mathbf{p}'d\mathbf{r}'\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|A|\mathbf{p}'\rangle\langle\mathbf{p}'|\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'|B|\psi^{(+)}\rangle,$$

teremos

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{(2\pi)^{3/2}} - \frac{1}{(2\pi)^3}\iint d^3k'd^3r'\frac{2m}{\hbar^2}V(\mathbf{r}')\,\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r}')\frac{\exp i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{k'^2 - (k^2 + i\epsilon)},$$

que integrada em d^3k' (após a substituição $k^2 + i\epsilon \to (k + i\epsilon)^2$) nos leva a (VI.1.16).

Usando os contornos de integração (a),(b) e (c) da seção (VI.1) podemos gerar diferentes funções de Green (representação de coordenadas do resolvente) do problema:

$$G^{(+)} = \frac{1}{E - H_0 + i\epsilon} \quad \text{e} \quad G^{(-)} = \frac{1}{E - H_0 - i\epsilon},$$

ou ainda

$$G_1 = \frac{1}{2}\left[G^{(+)} + G^{(-)}\right] = \mathcal{P}\left[\frac{1}{E - H_0}\right] \rightarrow \text{ondas estacionárias.}$$

Dentro da presente formulação podemos ainda deduzir a amplitude de espalhamento de uma forma alternativa. Como vimos antes, a (VI.4.11) nos dá a probabilidade de transição por unidade de tempo para um estado final que rotulamos por n. Caso n seja degenerado ou quase degenerado devemos somar sobre os valores possíveis de n. Em particular, no problema de espalhamento ($n \rightarrow \mathbf{k}'$), somamos sobre os vetores de onda em um dado ângulo sólido $d\Omega$. Então, pela (VI.4.11)

$$\sum_n \frac{d}{dt}\left|c_n(t)\right|^2 \rightarrow \sum_{\mathbf{k}'} \frac{2\pi}{\hbar}\delta\left(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}\right)\left|T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\right|^2. \quad \text{(VI.4.17)}$$

Mas,

$$\begin{aligned} \delta\left(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}\right) &= \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m}\left(k^2 - k'^2\right)\right) \\ &= \frac{m}{\hbar^2 k}\delta\left(k' - k\right), \quad \text{(VI.4.18)} \end{aligned}$$

e a soma em (VI.4.17) pode ser transformada em

$$\int dk' k'^2 d\Omega \frac{2\pi}{\hbar}\frac{L^3}{(2\pi)^3}\left|T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\right|^2 \frac{m}{\hbar^2 k}\delta\left(k' - k\right), \quad \text{(VI.4.19)}$$

onde usamos que $\sum_{\mathbf{k}'} \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3}\int d^3k'$, ou seja, assumimos que o sistema encontra-se em uma caixa de volume L^3 onde $L \rightarrow \infty$. Assim, integrando em k' obtém-se a seguinte forma para (VI.4.17):

$$\sum_{\mathbf{k}'} \frac{2\pi}{\hbar}\delta\left(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}\right)\left|T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\right|^2 = \frac{mkL^3}{(2\pi)^2\hbar^3}\left|T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\right|^2 d\Omega.$$

Desta expansão podemos escrever

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{mkL^3}{(2\pi)^2\hbar^3}\frac{\left|T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\right|}{\left(v/L^3\right)} \\ &= \left(\frac{mL^3}{2\pi\hbar^2}\right)^2\left|T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\right|^2, \quad \text{(VI.4.18)} \end{aligned}$$

onde $v = \hbar k/m$ é a velocidade das partículas incidentes no alvo e então,

$$T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -\frac{2\pi\hbar^2}{mL^3}f_{\mathbf{k}}\left(\mathbf{k}'\right), \quad \text{(VI.4.19)}$$

que relaciona a matriz de transição com a amplitude de espalhamento.

Vamos agora demonstrar algumas propriedades dos estados de espalhamento. Como vimos em (VI.4.15),

$$|\psi_s^{(+)}\rangle = |\psi_s\rangle + \frac{1}{E_s - H_0 + i\hbar\alpha}V|\psi_s^{(+)}\rangle,$$

que se operada à esquerda por $(E_s - H_0 + i\hbar\alpha)$ nos dá

$$\left(E_s - H_0 + i\hbar\alpha\right)|\psi_s^{(+)}\rangle = \left(E_s - H_0 + i\hbar\alpha\right)|\psi_s\rangle + V|\psi_s^{(+)}\rangle + \left(V|\psi_s\rangle - V|\psi_s\rangle\right),$$

ou ainda

$$\left(E_s - H + i\hbar\alpha\right)|\psi_s^{(+)}\rangle = \left(E_s - H + i\hbar\alpha\right)|\psi_s\rangle + V|\psi_s\rangle,$$

que nos fornece

$$|\psi_s^{(+)}\rangle = |\psi_s\rangle + \frac{1}{(E_s - H + i\hbar\alpha)} V|\psi_s\rangle, \quad \text{(VI.4.20)}$$

ou ainda,

$$\begin{aligned} \langle\psi_r|V|\psi_s^{(+)}\rangle &= \langle\psi_r|T|\psi_s\rangle \\ &= V_{rs} + \langle\psi_r|V\frac{1}{(E_s - H + i\hbar\alpha)}V|\psi_s\rangle, \quad \text{(VI.4.21)} \end{aligned}$$

que seria outra forma de se computar T_{rs} em função de V_{rs}. Mas, a exemplo do que já acontecia na teoria de perturbações de Wigner-Brillouin, a (VI.4.21) depende da aplicação de H em $|\psi_s\rangle$, o que envolve as aproximações apropriadas. Apesar de ser apenas uma expressão formal, a (VI.4.20) pode ser útil para demostrar a ortogonalidade dos estados de espalhamento como vemos a seguir:

$$\begin{aligned} \langle\psi_r^{(+)}|\psi_s^{(+)}\rangle &= \langle\psi_r + \frac{1}{(E_r - H + i\hbar\alpha)}V\psi_r|\psi_s^{(+)}\rangle \\ &= \langle\mathbb{O}\psi_r|\psi_s^{(+)}\rangle \\ &= \langle\psi_s^{(+)}|\mathbb{O}\psi_r\rangle^* \\ &= \langle\psi_r|\mathbb{O}^\dagger|\psi_s^{(+)}\rangle \\ &= \langle\psi_r|\psi_s^{(+)} + V\frac{1}{(E_r - H - i\hbar\alpha)}\psi_s^{(+)}\rangle \\ &= \langle\psi_r|\psi_s^{(+)} + V\frac{1}{E_r - E_s - i\hbar\alpha}\psi_s^{(+)}\rangle \\ &= \langle\psi_r|\psi_s^{(+)} - V\frac{1}{E_s - E_r + i\hbar\alpha}\psi_s^{(+)}\rangle \\ &= \langle\psi_r|\psi_s^{(+)} - \frac{1}{(E_s - H_0 + i\hbar\alpha)}V\psi_s^{(+)}\rangle \\ &= \langle\psi_r|\psi_s\rangle \\ &= \delta_{rs}. \end{aligned}$$

Então, assim como $|\psi_r\rangle$ e $|\psi_s\rangle$, $|\psi_r^{(+)}\rangle$ e $|\psi_s^{(+)}\rangle$ também são ortogonais e, da mesma forma, pode-se mostrar que $\langle\psi_r^{(-)}|\psi_s^{(-)}\rangle = \delta_{rs}$.

Assim, $\left\{|\psi_r^{(+)}\rangle\right\}$ e $\left\{|\psi_s^{(+)}\rangle\right\}$ estão relacionados por uma transformação unitária,

$$|\psi_r^{(+)}\rangle = \sum_q S_{qr}|\psi_q^{(-)}\rangle, \quad \text{(VI.4.22)}$$

onde $S_{qr} = \langle\psi_q^{(-)}|\psi_r^{(+)}\rangle$ é a chamada *matriz de espalhamento*.

Vamos relacionar a matriz S com a matriz de transição T.

Escrevendo

$$|\psi_r^{(+)}\rangle = |\psi_r\rangle + \frac{1}{(E_r - H_0 + i\epsilon)}V|\psi_r^{(+)}\rangle$$

e

$$\begin{aligned} \langle\psi_q^{(-)}| &= \langle\psi_q| + \langle\psi_q^{(-)}|V\frac{1}{E_q - H_0 + i\epsilon} \\ &= \langle\psi_q| + \langle\psi_q|V\frac{1}{E_q - H + i\epsilon}, \end{aligned}$$

onde usamos a (VI.4.20), temos:

$$\begin{aligned}
\langle\psi_q^{(-)}|\psi_r^{(+)}\rangle &= \langle\psi_q|\psi_r^{(+)}\rangle + \langle\psi_q|V\frac{1}{E_q - H + i\epsilon}|\psi_r^{(+)}\rangle \\
&= \langle\psi_q|\psi_r^{(+)}\rangle + \langle\psi_q|V\frac{1}{E_q - E_r + i\epsilon}|\psi_r^{(+)}\rangle \\
&= \delta_{qr} + \frac{1}{E_r - E_q + i\epsilon}\langle\psi_q|V|\psi_r^{(+)}\rangle + \frac{1}{E_q - E_r + i\epsilon}\langle\psi_q|V|\psi_r^{(+)}\rangle.
\end{aligned}$$

Usando, então, que $1\,(E \pm i\epsilon) = \mathcal{P}\left(\frac{1}{E}\right) \mp i\pi\delta\,(E)$ podemos escrever

$$\begin{aligned}
\langle\psi_q^{(-)}|\psi_r^{(+)}\rangle &= \delta_{qr} - 2\pi i\delta\,(E_q - E_r)\,T_{qr} \\
&= S_{qr}. \quad \text{(VI.4.23)}
\end{aligned}$$

Comparando com a teoria de perturbações temos

$$c_r\,(\infty) = \delta_{rq} - \frac{2\pi i}{\hbar}T_{rq}\delta\,(\omega_{qr})$$

$$\Rightarrow S_{rq} = c_r\,(\infty) \Rightarrow S_{rq} = \langle\psi_r|U\,(\infty, -\infty)\,|\psi_q\rangle. \quad \text{(VI.4.24)}$$

Unitariedade da matriz S.

Para demonstrar a unitariedade de S precisamos mostrar que

$$S^\dagger S = SS^\dagger = \mathbb{1} \quad \text{ou ainda} \quad \sum_k S_{ki}^* S_{kj} = \sum_k S_{ik} S_{jk}^* = \delta_{ij}.$$

A relação $S^\dagger S = \mathbb{1}$ segue diretamente de (V.4.22) e das relações de ortogonalidade $\langle\psi_i^{(+)}|\psi_j^{(+)}\rangle = \langle\psi_i^{(-)}|\psi_j^{(-)}\rangle = \delta_{ij}$ pois

$$\langle\psi_i^{(+)}|\psi_j^{(+)}\rangle = \sum_{kl} S_{li}^*\,S_{kj}\langle\psi_l^{(-)}|\psi_k^{(-)}\rangle = \sum_k S_{ki}^*\,S_{kj} = \delta_{ij}.$$

Por outro lado, para demonstrar que $SS^\dagger = \mathbb{1}$ devemos aplicar a definição de S a cada termo do produto, o que resulta em

$$\sum_n S_{in}\,S_{jn}^* = \sum_n \langle\psi_i^{(-)}|\psi_n^{(+)}\rangle\,\langle\psi_j^{(-)}|\psi_n^{(+)}\rangle^* = \sum_n \langle\psi_i^{(-)}|\psi_n^{(+)}\rangle\,\langle\psi_n^{(+)}|\psi_j^{(-)}\rangle. \quad \text{(VI.4.25)}$$

Esta expressão nos sugere usar o projetor $\sum_n |\psi_n^{(+)}\rangle\,\langle\psi_n^{(+)}|$ como decomposição da unidade, o que não pode ser feito haja vista que na definição de S apenas estados de espalhamento de H são considerados. Ou seja, este procedimento só seria válido caso não existissem estados ligados do potencial V. Entretanto, mesmo que haja N estados ligados $|\psi_k^{(b)}\rangle$ no espectro de H podemos, impunemente, adicionar $\sum_{k=1}^{N} |\psi_k^{(b)}\rangle\,\langle\psi_k^{(b)}|$ ao projetor acima definido porque os estados ligados são ortogonais a todos os estados de espalhamento, o que nos permite reescrever a (VI.4.25) como

$$\sum_n \langle\psi_i^{(-)}|\psi_n^{(+)}\rangle\,\langle\psi_n^{(+)}|\psi_j^{(-)}\rangle + \sum_{k=1}^{N}\langle\psi_i^{(-)}|\psi_k^{(b)}\rangle\,\langle\psi_k^{(b)}|\psi_j^{(-)}\rangle = \langle\psi_i^{(-)}|\psi_j^{(-)}\rangle = \delta_{ij},$$

completando assim a nossa demonstração.

O teorema ótico

Usando a expressão (VI.4.23) e a unitariedade de S podemos escrever

$$\delta_{ij} = \sum_k \left[\delta_{ik} - 2\pi i\delta(E_i - E_k)\,T_{ik}\right]\left[\delta_{jk} + 2\pi i\delta(E_j - E_k)\,T_{jk}^*\right],$$

o que implica em

$$i\delta(E_i - E_j)T_{ij} \; - \; i\delta(E_i - E_j)T_{ji}^* = 2\pi \sum_k \, \delta(E_i - E_k)\, \delta(E_j - E_k)\, T_{ik} T_{jk}^*,$$

ou ainda

$$i(T_{ij} \; - \; T_{ji}^*) = 2\pi \sum_k \delta(E_j - E_k)\, T_{ik} T_{jk}^*,$$

que é outra forma de se escrever o teorema ótico que demonstramos na seção de ondas parciais. Isso pode ser facilmente constatado se usarmos a (VI.4.19) para expressar a matriz de transição em função da amplitude de espalhamento que resulta em

$$2\pi \, \frac{2\pi\hbar^2}{mL^3} \, \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int f_{\mathbf{k}'}(\hat{\mathbf{k}}'')\, f_{\mathbf{k}}^*(\hat{\mathbf{k}}'')\, \frac{m}{\hbar^2 k''}\, \delta(k'' - k)\, k''^2 \, dk'' \, d\Omega'' = -i\big[f_{\mathbf{k}'}(\hat{\mathbf{k}}) - f_{\mathbf{k}}^*(\hat{\mathbf{k}}')\big]$$

ou ainda

$$\int f_{\mathbf{k}'}(\hat{\mathbf{k}}'')\, f_{\mathbf{k}}^*(\hat{\mathbf{k}}'')\, d\Omega'' = \frac{4\pi}{k} \, \frac{\big[f_{\mathbf{k}'}(\hat{\mathbf{k}}) - f_{\mathbf{k}}^*(\hat{\mathbf{k}}')\big]}{2i}.$$

Finalmente, fazendo $\mathbf{k} \, = \, \mathbf{k}'$, que significa que estamos estudando o espalhamento para $\theta = 0$, temos

$$\sigma = \int |f_{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{k}}'')|^2 \, d\Omega'' = \frac{4\pi}{k} \, \mathrm{Im} f_{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{k}}).$$

Invariância rotacional e a matriz S

Vamos agora analisar as propriedades de S resultantes da invariância rotacional do espalhamento por $V(r)$.

Quando assumimos que

$$\langle \mathbf{k}' | S | \mathbf{k} \rangle = \langle U_R \mathbf{k}' | S | U_R \mathbf{k} \rangle,$$

o que é o caso para potenciais centrais $V\,(r)$, podemos escrever

$$\langle \mathbf{k}' | S | \mathbf{k} \rangle = \delta\,(k - k') \sum_l F_l\,(k)\, P_l(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}'), \quad \text{(VI.4.26)}$$

pois o elemento $S_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ só pode depender da orientação relativa entre $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$. Assim, usando a expressão acima e o teorema da adição de harmônicos esféricos podemos escrever a unitariedade de S como

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}''} \langle \mathbf{k} | S | \mathbf{k}'' \rangle \langle \mathbf{k}'' | S^\dagger | \mathbf{k}' \rangle \quad &= \quad \delta\,(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \\ &= \quad k^2 \delta\,(k - k') \sum_l \frac{4\pi}{2l+1} \left| F_l\,(k) \right|^2 P_l(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}'). \quad \text{(VI.4.27)} \end{aligned}$$

Por outro lado sabemos que

$$\delta\,(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \frac{\delta\,(k - k')}{k^2} \sum_l \frac{(2l+1)}{4\pi} P_l(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}'), \quad \text{(VI.4.28)}$$

que levada em (VI.4.27) nos permite escrever

$$F_l\,(k) = \frac{2l+1}{4\pi k^2} e^{2i\delta_l(k)}, \quad \text{(VI.4.29)}$$

ou ainda

$$\langle \mathbf{k}' | S | \mathbf{k} \rangle = \delta\,(k - k') \sum_l \frac{2l+1}{4\pi k^2} e^{2i\delta_l} P_l(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}'). \quad \text{(VI.4.30)}$$

Assumindo a normalização $\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta\,(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ devemos substituir $L \to 2\pi$ em (VI.4.19) para, então, reescrever $S_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ em (VI.4.23) como

$$S_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \delta\,(k - k') \left\{ \sum_l \frac{2l+1}{4\pi k^2} P_l(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') + \frac{i}{2\pi k} f_{\mathbf{k}}\,(\mathbf{k}') \right\}, \quad \text{(VI.4.31)}$$

que nos leva imediatamente a identificar

$$f_{\mathbf{k}}\left(\mathbf{k}'\right)=\frac{1}{k}\sum_{l}\left(2l+1\right)e^{i\delta_l}\sin\delta_l\,P_l(\hat{\mathbf{k}}\cdot\hat{\mathbf{k}}'),\quad \text{(VI.4.32)}$$

como já havíamos deduzido em (VI.2.9).

Usando a (VI.4.29) em (VI.4.26) temos

$$\langle\mathbf{k}'|S|\mathbf{k}\rangle=\delta\left(k-k'\right)\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(2l+1)}{4\pi k^2}e^{2i\delta_l}P_l(\hat{\mathbf{k}}\cdot\hat{\mathbf{k}}'),\quad \text{(VI.4.33)}$$

que, com o auxílio da representação de momentos de $|l,m\rangle$,

$$\langle\mathbf{k}|lm\rangle=i^lY_l^m(\hat{k})$$

se reduz a

$$\begin{aligned}\sum_{ll'}\sum_{mm'}\langle\mathbf{k}'|l'm'\rangle\langle l'm'|S|lm\rangle\langle lm|\mathbf{k}\rangle&=\\ =\sum_{ll'}\sum_{mm'}Y_{l'}^{m'}\left(\theta',\varphi'\right)Y_l^{*m}\left(\theta,\varphi\right)\langle l'm'|S|lm\rangle\frac{\delta\left(k-k'\right)}{k^2}&\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\\ =\delta\left(k-k'\right)\sum_{l=0}^{\infty}\frac{2l+1}{4\pi k^2}e^{2i\delta_l}\sum_{n}\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}Y_l^{*m}\left(\theta,\varphi\right)Y_l^{n}&\left(\theta',\varphi'\right),\end{aligned}$$

ou ainda,

$$\langle\alpha'l'm'|S|\alpha lm\rangle=\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}e^{2i\delta_l}.\quad \text{(VI.4.34)}$$

Assim, voltando à expressão de $f_k\left(\theta\right)$ (VI.2.9) temos

$$f_k\left(\theta\right)=\frac{1}{k}\sum_{l}\left(2l+1\right)\,e^{i\delta_l}\sin\delta_l\,P_l\left(\cos\theta\right),$$

ou

$$f_k\left(\theta\right)=\frac{1}{k}\sum_{l}\left(2l+1\right)\,\frac{e^{2i\delta_l}-1}{2i}\,P_l\left(\cos\theta\right),$$

que implica em

$$\frac{e^{2i\delta_l}-1}{2ik}=\frac{S_l-1}{2ik}\equiv f_l.\quad \text{(VI.4.35)}$$

Inversão temporal e a matriz S

Vamos, finalmente, investigar a simetria por inversão temporal em um problema de espalhamento. A operação de inversão temporal é tal que

$$\Theta|\psi_{\mathbf{k}}\rangle=|\psi_{-\mathbf{k}}\rangle.$$

Portanto,

$$\Theta|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle=|\psi_{-\mathbf{k}}\rangle+\Theta\frac{1}{E_{\mathbf{k}}-H_0+i\epsilon}\Theta^{-1}\Theta V\Theta^{-1}\Theta|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle.$$

Por outro lado, sabe-se que $\Theta\mathbb{O}\Theta^{-1}=\mathbb{O}^{\dagger}$, o que nos leva a

$$\Theta\frac{1}{E_{\mathbf{k}}-H_0+i\epsilon}\Theta^{-1}=\frac{1}{E_{\mathbf{k}}-H_0-i\epsilon},$$

e se V é invariante por inversão temporal, ou seja, $\Theta V \Theta^{-1} = V$, temos

$$\Theta|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle = |\psi_{-\mathbf{k}}\rangle + \frac{1}{E_{\mathbf{k}} - H_0 - i\epsilon} V \Theta|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle, \quad \text{(VI.4.36)}$$

que quando comparada a $|\psi^{(-)}\rangle$ implica em

$$\Theta|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle = |\psi_{-\mathbf{k}}^{(-)}\rangle. \quad \text{(VI.4.37)}$$

Usando a definição da matriz S em (VI.4.22) temos

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{k}'|S|\mathbf{k}\rangle &= \langle \psi_{\mathbf{k}'}^{(-)}|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle \\
&= \langle \Theta\psi_{\mathbf{k}'}^{(-)}|\Theta\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle^* \\
&= \langle \psi_{-\mathbf{k}'}^{(+)}|\psi_{-\mathbf{k}}^{(-)}\rangle^* \\
&= \langle \psi_{-\mathbf{k}}^{(-)}|\psi_{-\mathbf{k}'}^{(+)}\rangle \\
&= \langle -\mathbf{k}|S| - \mathbf{k}'\rangle,
\end{aligned}$$

ou seja

$$\begin{aligned}
S_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} &= S_{-\mathbf{k}',-\mathbf{k}} \\
\Rightarrow f_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}') &= f_{-\mathbf{k}'}(-\mathbf{k}). \quad \text{(VI.4.38)}
\end{aligned}$$

A relação entre as amplitudes de espalhamento expressa a igualdade dos dois processos de espalhamento obtidos ao se reverter o momento linear da partícula e é conhecida como *relação de reciprocidade*.

Vimos nesta última seção que toda a física envolvida no processo de espalhamento pode ser reobtida através do desenvolvimento de uma teoria mais formal partindo da teoria de perturbações dependentes do tempo. A teoria via função de Green e o método de ondas parciais surgiu naturalmente através do desenvolvimento desta teoria assim como do uso de simetrias nas grandezas dela decorrentes. Como já mencionamos no início desta seção esta abordagem tem uma aplicabilidade bem maior que a formulação anterior (que é aplicada exclusivamente a partículas defletidas por um centro espalhador) por termos conseguido conectá-la a outros objetos conhecidos como, por exemplo, o operador unitário $U(\infty, -\infty)$.