#### O Método Multicanal de Schwinger Aplicado ao Espalhamento de Elétrons I: Aspectos Formais

Márcio T. do N. Varella

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083-970, Campinas, S ão Paulo, Brasil e-mail: mvarella@ifi.unicamp.br

#### Resumo

O estudo de colisões entre elétrons de baixa energia ( $E \sim 10^0 - 10^1$  eV) e moléculas poliatômicas encontra diversas aplicações científicas e tecnológicas. A modelagem matemática desse fenômeno, no entanto, envolve dificuldades formais, além de exigir grande esforço computacional na maioria dos casos de interesse. Dentre os métodos multicanais disponíveis para solução do problema de espalhamento, o Método Multicanal de Schwinger (SMC) é, ao lado do Método de Kohn Complexo (CKM), o de mais vasta aplicação. Neste trabalho, são discutidos aspectos formais do SMC, cuja principal característica é a possibilidade de solução do problema de espalhamento por meio de funções de onda quadraticamente integráveis.

### 1 Introdução

O estudo de descargas elétricas em meios gasosos é de notável interesse científico e tecnológico. O conhecimento dessas descargas é útil a pesquisas relacionadas à ionosfera da Terra e de outros planetas, dos meios interestelares, e também a *lasers* moleculares [1, 2]. No que concerne à atmosfera terrestre, deve-se observar que gases poluentes estão sujeitos a colisões com elétrons, fazendo com que o entendimento desses processos possa ter importância ambiental.

Do ponto de vista tecnológico, o principal interesse recai sobre os denominados plasmas de processamento ou plasmas frios. Esses nada mais são que meios gasosos nos quais correntes elétricas são mantidas por meio da aplicação de campos externos contínuos ou alternados [2]. Nesses plasmas, existem espécies pesadas (moléculas neutras e íons) e elétrons livres. Em virtude dos campos aplicados, esses sistemas estarão sempre longe do equilíbrio termodinâmico, pois as partículas leves (elétrons) estarão muito mais "quentes"que as pesadas. Tipicamente, encontram-se densidades eletrônicas da ordem de  $10^9-10^{12}$  cm<sup>-3</sup>, e energias eletrônicas médias em torno de 1–10 eV [2].

Os plasmas de processamento têm larga aplicação industrial, sendo particularmente importantes à microeletrônica [3]. É nos meios de descarga que serão geradas as espécies químicas responsáveis pelo recobrimento de substratos (*coating*) ou corrosão de superfícies (*etching*). Dessa forma, o conhecimento das seções de choque de espalhamento de elétrons <sup>1</sup> torna–se fundamental, pois essas são indispensáveis à compreensão da dinâmica dos plasmas.

A descrição de colisões entre elétrons e alvos multieletrônicos envolve dificuldades formais e, freqüentemente, grandioso esforço computacional. A fim de compreender a complexidade do problema, é interessante observar as diversas possibilidades de desdobramento do sistema  $e^{-}$ -alvo. Devem ser destacados o espalhamento elástico,

$$e^- + A \longrightarrow e^- + A$$
,

no qual o alvo (A) não tem qualquer de suas variáveis internas alteradas; os diferentes modos de excitação,

$$e^- + A \longrightarrow e^- + A^*$$

nos quais o alvo tem modificados seus estados eletrônico, vibracional ou rotacional; a ionização,

$$e^- + A \longrightarrow 2e^- + A^+$$

acarretando a remoção de um ou mais elétrons do alvo; além dos processos dissociativos,

$$e^- + (AB) \longrightarrow e^- + A + B$$

Vale ressaltar que em colisões de baixa energia a nuvem eletrônica do alvo será deformada pela interação com o campo do elétron incidente, fenômeno genericamente denominado *polarização*. É ainda usual a ocorrência de *ressonâncias*, caracterizadas pela formação de um íon temporário, e podendo ou não envolver excitações:

$$e^- + A \to (A^-) \to e^- + A^*$$

A modelagem matemática de fenômeno físico tão complexo requer, evidentemente, diversas aproximações. Embora a literatura disponha de muitos métodos voltados à solução do problema de espalhamento de elétrons por moléculas, há uma série de procedimentos comuns a todos eles:

Energias de colisão da ordem de  $10^1$  eV não exigem correções relativísticas ( $v_{ele} \sim 10^6$  m/s). Além disso, apenas interações coulômbicas ( $\propto 1/r_{12}$ ) são consideradas, sendo desprezadas interações de spin e termos de estrutura fina.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Nos sistemas de interesse, as densidades molecular e eletrônica são suficientemente baixas para considerarmos colisões simples entre um elétron e uma molécula.

Sempre que possível, o movimento nuclear é negligenciado, seguindo o espírito da aproximação de Born-Oppenheimer. A Tabela 1 traz tempos típicos de colisão, excitação eletrônica, rotação e vibração para duas moléculas, N2 e CF3I. Deve-se perceber que o movimento nuclear (rotação e vibração) é significativamente mais lento que o eletrônico (colisão e excitação eletrônica), legitimando a aproximação de núcleos fixos. Tratadas dessa forma, as amplitudes de espalhamento dependerão apenas parametricamente das posições nucleares. Não havendo movimento apreciável dos núcleos durante a colisão, poderemos desacoplar as coordenadas nucleares das eletrônicas. Assim, seções de choque de excitações rotacionais e vibracionais poderão ser obtidas através de aproximações adiabáticas, as quais implicam afirmar que a rotação (vibração) ocorre posteriormente à passagem do elétron pela região de interação. Estaremos, portanto, considerando o espalhamento (na aproximação de núcleos fixos) e o movimento nuclear separadamente, contornando o intricado problema do acoplamento eletrôniconuclear.

Excitações eletrônicas, por outro lado, não podem ser tratadas adiabaticamente, exigindo aproximações mais sofisticadas. Não há alternativa senão incluir essa possibilidade explicitamente na solução do problema, o que, em geral, implica significativo aumento de esforço computacional, além de incorporar dificuldades intrínsecas à descrição dos estados excitados do alvo.

Deve-se ainda observar que os tempos de colisão apresentados na Tabela 1 se referem a espalhamento não ressonante. Sempre que o elétron for aprisionado na região de interação, formando um íon temporário, ocorrerá substancial aumento do tempo de colisão, muitas vezes inviabilizando a utilização de aproximações adiabáticas no tratamento do movimento nuclear.

Finalmente, cabe observar que elétrons livres com energias de 1, 10 e 30 eV têm comprimentos de onda de de Broglie da ordem de 20, 7 e 4  $a_0$ , respectivamente. Considerando o alcance do potencial de interação, tipicamente  $1-10 a_0$ , perceberemos a inadequção de aproximações semi-clássicas (que exigiriam comprimentos de onda muito menores que o comprimento de espalhamento). Assim, colisões de baixas energias entre elétrons e moléculas constituem um problema genuinamente quântico de estrutura eletrônica, com eventual necessidade de inclusão do movimento nuclear. Os métodos disponíveis para estudo do espalhamento em questão podem ser classificados, algo arbitrariamente, em dois grandes grupos: os que utilizam potenciais modelos (funções de onda de um único corpo) e os que permitem acoplamento multicanal (funções de onda de muitos corpos). Soluções por meio de potenciais modelos projetam a equação de Schrödinger de espalhamento sobre o estado fundamental do alvo. Desse modo, o problema original de (N + 1) elétrons<sup>2</sup>, fica reduzido ao problema de um elétron submetido ao potencial estabelecido pelo estado fundamental do alvo. Explicitamente, partiremos da equação de Schrödinger

$$[T_{N+1} + H_{alvo}(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) + V(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N+1})] |\Psi(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N+1})\rangle = E |\Psi(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N+1})\rangle, \qquad (1)$$

e a projetaremos sobre o estado fundamental do alvo,

$$H_{alvo} \left| \Phi_0(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) \right\rangle = E_0 \left| \Phi_0(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) \right\rangle, \quad (2)$$

de modo a obter

$$T_{N+1} \left| \psi_0(\vec{r}_{N+1}) \right\rangle + \left\langle \Phi_0 \right| V \left| \Psi \right\rangle = \epsilon \left| \psi_0(\vec{r}_{N+1}) \right\rangle, \quad (3)$$

onde  $|\psi_0(\vec{r}_{N+1})\rangle = \langle \Phi_0 | \Psi \rangle$  e  $\epsilon = (E - E_0)$ . Utilizando a relação de completeza dos auto–estados do alvo,  $\{\Phi_j\}$ , e as definições  $|\psi_j\rangle = \langle \Phi_j | \Psi \rangle$  e  $\nu_j = \langle \Phi_j | V | \Psi \rangle$ , será possível escrever

	$N_2$	CF <sub>3</sub> I	Típico
Colisão (1 eV)	$1 \times 10^{-16}$	$4 \times 10^{-16}$	$1 \times 10^{-16}$
Colisão (10 eV)	$5 \times 10^{-17}$	$1 \times 10^{-16}$	$3 \times 10^{-17}$
Colisão (30 eV)	$3 \times 10^{-17}$	$7 \times 10^{-17}$	$2 \times 10^{-17}$
Exc. Eletrônica	$4 \times 10^{-17}$	$1 \times 10^{-16}$	$5 \times 10^{-17}$
Rotação	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{-12}$
Vibração	$1 \times 10^{-15}$	$5 \times 10^{-15}$	$1 \times 10^{-14}$

Tabela 1: Tempos típicos (em segundos).

 $<sup>^{2}</sup>N$  elétrons do alvo mais o elétron incidente.

$$T_{N+1} |\psi_0(\vec{r}_{N+1})\rangle + \sum_j \nu_j(\vec{r}_{N+1})\psi_j(\vec{r}_{N+1}) = \epsilon |\psi_0(\vec{r}_{N+1})\rangle .$$
(4)

Uma vez que a projeção é realizada sobre o estado fundamental do alvo isolado, não há, em princípio, como contabilizar a distorção da nuvem eletrônica, nem a ocorrência de troca <sup>3</sup>. O procedimento usualmente adotado é a inclusão *ad*–*hoc* de termos capazes de descrever esses efeitos (polarização e troca) ao potencial  $\nu(\vec{r}_{N+1})$ . É interessante notar que a solução do problema proposto na Eq. 3 pode ser obtida por técnicas básicas, geralmente discutidas em livros– textos [4, 5], estando perfeitamente ao alcance de estudantes de pós–graduação.

Diversos fenômenos podem ser descritos por meio de potenciais modelos: espalhamento elástico, rotacional e vibracionalmente inelástico, ressonâncias de forma <sup>4</sup>, formação de estados virtuais <sup>5</sup>, e mínimos de Ransawer–Townsend <sup>6</sup>. (Os fenômenos aqui mencionados são discutidos em qualquer livro sobre espalhamento. O autor recomenda o texto de C. J. Joachain [6].)

A principal vantagem encontrada no uso de potenciais modelos é a possibilidade de incluir efeitos de polarização sem aumento significativo de esforço computacional, uma vez que esses são tratados por meio de um termo *ad*– *hoc* acrescentado ao potencial. Por outro lado, esses métodos são incapazes de descrever importantes fenômenos de muitos corpos (que envolvam pelo menos dois elétrons), destacando–se excitações eletrônicas e ressonâncias de Feshbach.

O tratamento de excitações eletrônicas exige a descrição de diferentes estados eletrônicos do alvo, não estando de forma alguma ao alcance dos potenciais modelos. Vale observar que diversos processos de interesse em plasmas de aplicação tecnológica envolvem excitações eletrônicas, havendo grande interesse em cálculos precisos das seções de choque correspondentes. Ressonâncias de Feshbach <sup>7</sup> estão ligadas a processos dissociativos [7], sendo também muito interessantes à física dos plasmas frios.

Todos os fenômenos mencionados acima, inclusive excitações eletrônicas e ressonâncias de Feshbach, podem ser descritos por métodos multicanais, sendo essa sua grande vantagem em relação aos potenciais modelos (apenas capazes de lidar com fenômenos de um único corpo). No procedimento multicanal, não há projeção sobre qualquer estado do alvo ou inclusão *ad*-*hoc* de termos ao potencial. A troca é incluída através da antissimetrização da função de onda de (N + 1) elétrons, enquanto efeitos de polarização são descritos por meio de excitações virtuais do composto  $e^{-}$ alvo. Sua desvantagem reside no maior esforço computacional exigido.

Os métodos multicanais capazes de atacar o problema de espalhamento de elétrons por alvos poliatômicos são o Método Multicanal de Schwinger (SMC) [?], o Método de Kohn Complexo (CKM) [12], O Método da Matriz R [13] e o Método da Matriz Z [14]. O objetivo deste artigo é discutir aspectos formais do SMC, que, ao lado do CKM, tem sido o mais vastamente aplicado desde os anos oitenta. Sua implementação numérica será discutida posteriormente.

A próxima Seção abordará de maneira breve o problema do espalhamento multicanal de elétrons por moléculas poliatômicas neutras, sem pretender um tratamento completo ou aprofundado<sup>8</sup>. A intenção será situar o leitor, apresentando as equações básicas e introduzindo a nomenclatura e a notação convencionadas. O SMC propriamente dito é discutido nas demais Seções. Unidades atômicas [16] serão adotadas.

# 2 Aspectos do Espalhamento Elétron-Molécula

#### 2.1 A Hamiltoniana de Espalhamento

Consideremos a situação em que um elétron incide, ao longo da direção  $\vec{k_i}$ , sobre uma molécula com M núcleos e Nelétrons. Se denominarmos V o potencial de interação entre a partícula e o alvo, a hamiltoniana de espalhamento terá a forma

$$H = T_{N+1} + H_N + V , (5)$$

onde  $T_{N+1}$  é o operador de energia cinética do elétron incidente, e  $H_N$ , a hamiltoniana eletrônica do alvo. O potencial é dado por

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Nada impede que o elétron incidente passe a ocupar um orbital ligado, liberando um dos elétrons do alvo. Tal processo, denominado *troca*, não pode ocorrer num problema de um só corpo (espalhamento por potencial).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Numa *ressonância de forma*, o elétron é aprisionado pelo potencial resultante da combinação do próprio potencial molecular com barreiras de momento angular.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Estados quase ligados formados no limite  $E \longrightarrow 0$ .

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>O potencial de interação pode tornar-se tão forte que a autofase da onda s (l = 0) atinge o valor  $\delta = \pi$ , fazendo com que a seção de choque parcial se anule.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Ressonâncias de Feshbach ocorrem quando existe um estado do íon (composto  $e^-$ -alvo) com energia muito próxima à de algum estado excitado da molécula isolada, denominado estado-pai. Assim, quando a energia de impacto for pouco mais baixa que a energia de excitação do estado-pai, o estado do íon poderá ser formado, através de uma excitação virtual. Uma vez formado, o estado do íon tende a decair para o estado-pai, pela ejeção de um elétron. No entanto, como isso não é permitido pela conservação de energia, o decaimento envolverá a ejeção de um elétron e a desexcitação da molécula, fazendo com que o tempo de colisão possa superar  $10^{-13}$  segundo.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Melhores abordagens podem ser encontradas nas Refs. [6, 15]. Para um estudo inicial, são recomendadas as Refs. [4, 5].

$$V = \sum_{A=1}^{M} \frac{-Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} + \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|}, \quad (6)$$

onde  $\{\vec{r}_j\}$  são coordenadas eletrônicas e  $\{\vec{R}_A\}$ , coordenadas nucleares.

Na colisão, variados fenômenos poderão ocorrer (espalhamento elástico, ionização, dissociação, excitações eletrônica, rotacional ou vibracional). Cada um dos possíveis modos de desdobramento do sistema é denominado *canal*, e qualquer desses processos deverá envolver *efeitos de polarização*; ou seja, deformação da nuvem eletrônica molecular induzida pelo campo do elétron incidente.

A conservação de energia, aplicada ao espalhamento, impõe

$$E = \frac{k_{\Gamma}^2}{2} + \varepsilon_{\Gamma} = \frac{k_{\Gamma'}^2}{2} + \varepsilon_{\Gamma'} .$$
 (7)

Na equação acima,  $\varepsilon_{\Gamma}(\varepsilon_{\Gamma'})$  é a energia do estado inicial (final) do alvo,

$$H_N |\Phi_{\Gamma}\rangle = \varepsilon_{\Gamma} |\Phi_{\Gamma}\rangle , \qquad (8)$$

enquanto  $k_{\Gamma}$  ( $k_{\Gamma'}$ ), o módulo do vetor de onda inicial (final) do elétron incidente. Os canais energeticamente acessíveis (permitidos pela Eq. 7) são ditos *abertos*, enquanto os que violam a conservação de energia, *fechados*.

A solução do problema consiste na obtenção das autofunções do operador *H*:

$$H\Psi_{\vec{k}_{\Gamma}}(\vec{r}_{1},\ldots,\vec{r}_{N+1}) = E\Psi_{\vec{k}_{\Gamma}}(\vec{r}_{1},\ldots,\vec{r}_{N+1}).$$
 (9)

As autofunções de espalhamento devem ainda satisfazer a condição assintótica <sup>9</sup>

$$\Psi_{\vec{k}_{\Gamma}}(\vec{r}_{1},\cdots,\vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1}\to\infty} S_{\Gamma} + \sum_{\Gamma'}^{abertos} f_{\Gamma,\Gamma'} \Phi_{\Gamma'} \otimes \frac{\exp(i \ k_{\Gamma'} r_{N+1})}{r_{N+1}} , \qquad (10)$$

onde  $S_{\Gamma}$  é uma solução do problema sem interação,

$$S_{\Gamma} \equiv \Phi_{\Gamma} \otimes \exp(i \ \vec{k}_{\Gamma} \cdot \vec{r}_{N+1}) \ . \tag{11}$$

A *amplitude de espalhamento*,  $f_{\Gamma,\Gamma'}$ , modula a onda esférica associada ao canal  $\Gamma'$ , estando diretamente relacionada à seção de choque do processo:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}^{\Gamma \to \Gamma'}(\vec{k}_{\Gamma}, \vec{k}_{\Gamma'}) = \frac{k_{\Gamma'}}{k_{\Gamma}} \left| f_{\Gamma, \Gamma'}(\vec{k}_{\Gamma}, \vec{k}_{\Gamma'}) \right|^2 .$$
(12)

#### 2.2 A Equação de Lippmann-Schwinger

A hamiltoniana definida na Eq. 5 pode ser reescrita na forma

$$H = H_0 + V , \qquad (13)$$

$$H_0 = T_{N+1} + H_N , (14)$$

com

$$H_0 |S_{\Gamma}\rangle = \left(\varepsilon_{\Gamma} + \frac{k_{\Gamma}^2}{2}\right) |S_{\Gamma}\rangle \quad . \tag{15}$$

A solução geral da equação de Schrödinger de espalhamento (Eq. 9) consistirá da solução da equação homogênea associada ( $S_m$ ), somada a uma solução particular. Esta pode ser obtida pelo método da função de Green,

$$\left|\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\right\rangle_{P} = G_{0}^{(\pm)} V \left|\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\right\rangle_{P} , \qquad (16)$$

onde o superíndice  $^{(\pm)}$  diz respeito à condição de contorno adotada:  $^{(+)}$  relaciona-se a uma onda esférica divergente no limite assintótico, estando em acordo com a realidade física. Já  $^{(-)}$ , na qual a onda esférica é convergente, denota uma solução que, embora não física, tem valor formal [6].

O operador de Green associado a  $H_0$  pode ser formalmente expresso como

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i \epsilon} \,. \tag{17}$$

O espaço no qual a hamiltoniana livre,  $H_0$ , está definida é dado pelo produto dos espaços expandidos pelos auto-estados do alvo,  $\Phi_{\Gamma}^{10}$ , e do elétron incidente,  $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_{N+1})$ :

$$\mathbf{1}_{H_0} = \mathbf{1}_N \otimes \mathbf{1}_{\vec{k}} =$$
$$= \sum_{\Gamma} \int d^3k \left| \Phi_{\Gamma} \vec{k} \right\rangle \left\langle \vec{k} \Phi_{\Gamma} \right| \,, \tag{18}$$

onde o símbolo  $\sum$  denota soma sobre os canais discretos do alvo e integração sobre seu espectro contínuo. A função de Green será dada, portanto, pelas Eqs. 7, 17 e 18:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \to 0} \sum_{\Gamma} \int d^3k \frac{\left| \Phi_{\Gamma} \vec{k} \right\rangle \left\langle \vec{k} \Phi_{\Gamma} \right|}{\frac{k_{\Gamma}^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i \epsilon} \,. \tag{19}$$

<sup>9</sup>O comportamento assintótico expresso na Eq. 10 exclui a possibilidade de ionização. Quando um dos elétrons do alvo é arrancado na colisão, o longo alcance do potencial coulômbico ( $\propto 1/r$ ) se faz sentir no limite  $\eta_{N+1} \rightarrow \infty$ , exigindo condição de contorno distinta [6]. O tratamento de ionização na solução do problema de espalhamento é extremamente difícil, sendo em geral negligenciado. Considerando as energias de colisão de interesse (até  $\sim 30$  eV), perceberemos que os canais de ionização estarão muitas vezes fracamente acoplados aos demais canais abertos, podendo ser desprezados sem maior dano. No entanto, quando houver diversos canais de excitação eletrônica e de ionização abertos, existirá forte competição entre eles, não estando garantida a validade da aproximação empregada (Eq. 10).

<sup>10</sup>Não só os auto-estados ligados, mas também os do contínuo (ionizados).

A função de onda de espalhamento poderá ser obtida pela equação integral

$$\left|\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\right\rangle = \left|S_{\Gamma}\right\rangle + G_{0}^{(\pm)}V\left|\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\right\rangle , \qquad (20)$$

denominada *equação de Lippmann-Schwinger*, que é equivalente à equação de Schrödinger (9) com uma das condições de contorno incluída.

## 3 O Método Multicanal de Schwinger (SMC)

O método baseia-se no Princípio Variacional de Schwinger (PVS) [17], cuja dedução será mostrada a seguir. Se a equação de Lippmann–Schwinger (20) for multiplicada pelo potencial, poderemos reescrevê-la na forma

$$A^{(\pm)}\Psi_m^{(\pm)} = VS_m , \qquad (21)$$

$$A^{(\pm)} \equiv V - V G_0^{(\pm)} V .$$
 (22)

Lembrando que há duas definições formais para a amplitude de espalhamento, baseadas nas duas possíveis condições de contorno [6],

$$f_{m,n} = -\frac{1}{2\pi} \left\langle S_m \right| V \left| \Psi_n^{(+)} \right\rangle , \qquad (23)$$

$$f_{m,n} = -\frac{1}{2\pi} \left\langle \Psi_m^{(-)} \right| V \left| S_n \right\rangle , \qquad (24)$$

poderemos obter uma terceira expressão através das Eqs. 21 e 24:

$$f_{m,n} = -\frac{1}{2\pi} \left\langle \Psi_m^{(-)} \middle| A^{(+)} \middle| \Psi_n^{(+)} \right\rangle .$$
 (25)

Somando as duas primeiras definições para a amplitude de espalhamento, e subtraindo a terceira, estaremos, mais uma vez, escrevendo-a numa forma exata:

$$[f_{m,n}] = -\frac{1}{2\pi} \left[ \langle S_m | V | \Psi_n^{(+)} \rangle + \langle \Psi_m^{(-)} | V | S_n \rangle - \langle \Psi_m^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_n^{(+)} \rangle \right] .$$
(26)

O funcional acima, usualmente referido como forma bilinear do PVS, apresenta duas características formais essenciais:

**P1:** A imposição da condição estacionária,  $\delta[f_{m,n}] = 0$ , só levará às corretas equações de espalhamento se verificarmos

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)} \tag{27}$$

Esse fato pode ser facilmente verificado. Ao tomarmos variações arbitrárias do *bra*, concluiremos que o funcional

da Eq. 26 será variacionalmente estável se o *ket* satisfizer a equação de Lippmann-Schwinger:

$$\left\langle \Psi_m^{(-)} \right| \to \left\langle \Psi_m^{(-)} \right| + \left\langle \delta \Psi_m^{(-)} \right| \Rightarrow \delta[f_{m,n}] = 0 ,$$

$$se \quad A^{(+)} \left| \Psi_m^{(+)} \right\rangle = V \left| S_m \right\rangle .$$

$$(28)$$

Por outro lado, a estabilidade em relação a variações arbitrárias do *ket* levará à seguinte condição para o *bra*:

$$\begin{split} \Psi_n^{(+)} \rangle \to \left| \Psi_n^{(+)} \right\rangle + \left| \delta \Psi_n^{(+)} \right\rangle \Rightarrow \delta[f_{m,n}] = 0 \,, \\ se \quad \left\langle \Psi_m^{(-)} \right| A^{(+)} = \left\langle S_m \right| V \,, \quad (29) \end{split}$$

cujo conjugado hermiteano é:

$$A^{(+)\dagger} \left| \Psi_m^{(-)} \right\rangle = V \left| S_m \right\rangle . \tag{30}$$

A expressão acima corresponderá à equação de Lippmann-Schwinger com condição de contorno  $^{(-)}$  se a Eq. 27 for verificada.

**P2:** É indispensável que a função de Green inclua os auto-estados do contínuo do alvo, a fim de garantir a antissimetrização da função de onda de espalhamento [18]:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \to 0} \sum_N \int d^3k \frac{\left| \Phi_N \vec{k} \right\rangle \left\langle \Phi_N \vec{k} \right|}{\frac{k_N^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon} .$$
(31)

Sendo o PVS um funcional variacionalmente estável para a amplitude de espalhamento, poderemos expandir a função de onda numa base { $|\chi_{\mu}\rangle$ } de funções tentativas,

$$\left|\Psi_{m}^{(\pm)}\right\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(\pm)} \left|\chi_{\mu}\right\rangle . \tag{32}$$

A determinação variacional dos coeficientes  $a_{\mu}^{(\pm)}$  permitenos escrever

$$[f_{m,n}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu,\nu} \langle S_m | V | \chi_\mu \rangle \left( d^{-1} \right)_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_n \rangle , \qquad (33)$$

com

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | A^{(+)} | \chi_{\nu} \rangle . \qquad (34)$$

A expressão acima, embora formalmente correta, é numericamente inviável. A condição **P2**, que exige a contabilização dos auto-estados do contínuo do alvo na função de Green, não permite sua implementação. A fim de contornar essa dificuldade, será conveniente introduzir o operador de projeção sobre os canais abertos do alvo,

$$P \equiv \sum_{l}^{abertos} \left| \Phi_{l}(\vec{r_{1}}, \dots, \vec{r_{N}}) \right\rangle \left\langle \Phi_{l}(\vec{r_{1}}, \dots, \vec{r_{N}}) \right| , \quad (35)$$

fazendo com que a função de Green acople apenas os canais *energeticamente acessíveis*.

Projetando a equação de Lippmann-Schwinger (Eq. 20) sobre o espaço P, e multiplicando em seguida pelo potencial, vamos chegar à expressão:

$$A^{(+)} \left| \Psi_m^{(+)} \right\rangle = V \left| S_m \right\rangle \ , \tag{36}$$

sendo o operador  $A^{(+)}$  dado por

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V.$$
(37)

A função de Green projetada,  $G_P^{(+)}$ , inclui apenas os autoestados do alvo pertencentes ao espaço de canais abertos:

$$G_P^{(+)} = \lim_{\varepsilon \to 0} \sum_{l}^{abertos} \int d^3k \frac{\left| \Phi_l \vec{k} \right\rangle \left\langle \Phi_l \vec{k} \right|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\varepsilon} .$$
 (38)

À primeira vista, parece oportuno reescrever o PVS (Eq. 26), utilizando a Eq. 36 no lugar da Eq. 21: continuamos a dispor das definições formais para a amplitude de espalhamento (Eqs. 23 e 24), e de uma expressão (Eq. 36) formalmente idêntica à Eq. 21, com o operador da Eq. 37 substituindo vantajosamente o da Eq. 22, por nos libertar dos incovenientes auto-estados do alvo ionizado. Uma apreciação mais cautelosa, entretanto, revela que a condição **P1** (Eq. 27) não se verifica para o operador da Eq. 37, pois

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)} \iff VP = PV$$

e, em geral,

$$[V, P] \neq 0$$
.

Não há escolha, portanto, senão recuperar a informação física de que nos privamos ao empregar o projetor P. Para tanto, vamos recorrer à equação de Schrödinger de espalhamento, escrevendo-a na forma

$$(E - H) [aP + (1 - aP)] |\Psi_m^{(+)}\rangle = 0,$$
 (39)

onde a é um parâmetro arbitrário a ser determinado. A Eq. 39 contém toda a informação física pertinente ao problema, pois

$$aP + (1 - aP) = 1, \quad \forall \quad a \in \mathbf{C}.$$
 (40)

Após entediante manipulação algébrica da Eq. 39, detalhada na Seção 7.1, chegaremos a

$$A^{(+)} \left| \Psi_m^{(+)} \right\rangle = V \left| S_m \right\rangle \ , \tag{41}$$

com

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a}\left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right].$$
 (42)

Na equação acima,  $\hat{H} = (E - H)$ . Ao repetirmos todo o procedimento iniciado na Eq. 39, utilizando a condição de contorno  $^{(-)}$ , obteremos, de forma semelhante

$$A^{(-)} \left| \Psi_m^{(-)} \right\rangle = V \left| S_m \right\rangle , \qquad (43)$$

com

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a}\left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right].$$
 (44)

Mais uma vez, chegamos a um ponto em que parece possível construir o PVS, empregando, desta feita, a Eq. 42 ao invés da Eq. 22: As Eqs. 21 e 41 são formalmente idênticas, e ainda dispomos das definições da amplitude de espalhamento (Eqs. 23 e 24). Melhor ainda, o operador da Eq. 42 não carece de informações pertinentes ao espaço de canais fechados, e contém a função de Green projetada. Resta apenas que satisfaça a condição P1. Relembrando o comportamento assintótico da função de onda (Eq. 10), perceberemos que o operador de energia cinética,  $T_{N+1}$ , contido na hamiltoniana H, deverá trazer problemas. Uma vez que a função de onda não é quadraticamente integrável (não nula no limite  $r_{N+1} \rightarrow \infty$ ) o operador  $T_{N+1}$  originará termos de superfície nos elementos de matriz do operador  $A^{(+)}$ , comprometendo a observação da condição **P1**. Para dar prosseguimento à discussão, se faz oportuno observar que a solução do problema de espalhamento é obtida na aproximação de partículas independentes <sup>11</sup>, ou seja, a função de onda de (N + 1) elétrons é escrita como combinação linear de determinantes de Slater, produtos antissimetrizados de (N+1) funções de um elétron. Explicitamente:

$$\left|\Psi_{m}^{(\pm)}\right\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(\pm)} \left|\chi_{\mu}\right\rangle , \qquad (45)$$

$$\begin{aligned} &|\chi_{\mu}(\vec{r}_{1},\cdots,\vec{r}_{N+1})\rangle = \\ &= \frac{\mathcal{A}_{N+1}}{(N+1)!} |\phi_{\alpha}(\vec{r}_{1}),\cdots,\phi_{\eta}(\vec{r}_{N})\varphi_{j}(\vec{r}_{N+1})\rangle . \end{aligned}$$
(46)

Na expressão acima,  $\phi_i$  são orbitais quadraticamente integráveis, destinados à descrição do auto-estado molecular;  $\varphi_j$ , um orbital de espalhamento, cujo comportamento assintótico é dado pela condição 10; e  $\mathcal{A}_{N+1}$ , o operador de antissimetrização de (N + 1) partículas. A Eq. 46 pode ser compactamente escrita na forma

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Detalhes a respeito da representação das funções de onda de N e (N + 1) partículas serão tratados futuramente, no artigo que abordará a implementação do método.

$$\left|\chi_{\mu}(\vec{r}_{1},\cdots,\vec{r}_{N+1})\right\rangle = \mathcal{A}\left|\Phi_{i}(\vec{r}_{1},\cdots,\vec{r}_{N})\varphi_{j}(\vec{r}_{N+1})\right\rangle,\tag{47}$$

sendo  $\Phi_i$  um auto-estado molecular; e A, o operador que antissimetriza o (N + 1)-ésimo elétron aos demais.

Será possível assegurar  $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ , último obstáculo à construção do PVS com base nas Eqs. 41 e 42, escolhendo o parâmetro *a* de modo a impor

$$\left\langle \Psi_{m}^{(-)} \right| \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \left| \Psi_{n}^{(+)} \right\rangle = 0 \qquad (48)$$

em elementos de matriz nos quais o (N + 1)-ésimo elétron ocupe orbitais de espalhamento em  $\Psi_m^{(-)}$  e  $\Psi_n^{(+)}$ . (Ou seja, em integrais nas quais o operador  $T_{N+1}$  acople dois orbitais de espalhamento.)

Antes de fazê-lo, são necessárias algumas considerações a respeito da normalização da função de onda de espalhamento. Como demonstrado na Seção 7.2, a função tentativa, no limite  $r_{N+1} \rightarrow \infty$ , tem a forma

$$\left| \Psi_{m}^{(+)}(\vec{r_{1}},\ldots,\vec{r_{N+1}}) \right\rangle \xrightarrow{r_{N+1}\to\infty} \left| \Psi_{m}^{(+)}(\vec{r_{1}},\ldots,\vec{r_{N}}) | \vec{k_{m}} \right\rangle + \sum_{l} f_{m,l} \left| \Phi_{l}(\vec{r_{1}},\ldots,\vec{r_{N}}) | \frac{\exp(i k_{l} r_{N+1})}{r_{N+1}} \right\rangle \right].$$
(49)

Quando  $V \rightarrow 0$ , encontraremos

$$\left| \Psi_{m}^{(+)}(\vec{r_{1}},\ldots,\vec{r_{N+1}}) \right\rangle \stackrel{r_{N+1}\to\infty}{\longrightarrow} \\ \stackrel{r_{N+1}\to\infty}{\longrightarrow} \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} \left| \Phi_{m}(\vec{r_{1}},\ldots,\vec{r_{N}}) \ \vec{k_{m}} \right\rangle \equiv \\ \equiv \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} \left| S_{m} \right\rangle .$$
(50)

No limite de partícula livre, a função de onda de espalhamento deveria reduzir-se à solução do problema sem interação (equação homogênea),  $|S_m\rangle$ . No entanto, a Eq. 50 difere do valor esperado por um fator  $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$ . Essa diferença deriva da distinguibilidade do (N + 1)-ésimo elétron *no limite*  $r_{N+1} \rightarrow \infty^{12}$ . A solução  $S_m$  consiste no produto tensorial de um determinante de Slater de N partículas (auto-estado do alvo) por uma onda livre. Sua normalização, portanto, é obtida através do fator  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ .  $\Psi_m^{(\pm)}$  é uma função de (N+1) elétrons, à qual é aplicado um fator de normalização  $\frac{1}{\sqrt{(N+1)!}}$ . Quando tomamos o limite assintótico, a distinguibilidade acima referida a reduz a um produto tensorial semelhante ao da solução do problema sem interação, mas sobrevive o fator  $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$ , em virtude da convenção de normalização adotada. Para superar essa incoveniência, poderemos renormalizar a função de onda de espalhamento <sup>13</sup> [19]:

$$\left\langle \Psi_{m}^{(\pm)} \middle| \Psi_{n}^{(\pm)} \right\rangle = \delta(\vec{k_{m}} - \vec{k_{n}})(N+1) .$$
 (51)

Esse procedimento é oportuno, pois a expressão de trabalho do PVS (Eq. 33) é fracionária e, por isso, independente da normalização convencionada. A condição expressa na Eq. 51 é facilmente alcançada pela renormalização do operador de antissimetrização de (N + 1) partículas,  $A_{N+1}$ :

$$\left|\Psi_{m}^{(+)}\right\rangle = \frac{\mathcal{A}_{N+1}}{\sqrt{N!}} \left|\zeta_{m} \;\varphi_{m}\right\rangle \equiv \mathbf{A} \left|\zeta_{m} \;\varphi_{m}\right\rangle \;, \tag{52}$$

onde  $\zeta_m$  é um auto-estado não antissimetrizado do alvo,

$$\zeta_m(\vec{r_1},\ldots,\vec{r_N}) = \phi_1(\vec{r_1})\ldots\phi_N(\vec{r_N}) \Longrightarrow$$
$$\implies \Phi_m(\vec{r_1},\ldots,\vec{r_N}) = \frac{\mathcal{A}_N}{\sqrt{N!}}\zeta_m(\vec{r_1},\ldots,\vec{r_N})$$

e  $\varphi_m$ , um orbital de espalhamento. Com base nas equações acima, poderemos concluir que

$$\left\langle \Psi_{m}^{(-)} \middle| \hat{H} \middle| \Psi_{n}^{(+)} \right\rangle = (N+1) \left\langle \zeta_{m} \varphi_{m} \middle| \mathcal{A}_{N} \hat{H} \middle| \zeta_{n} \varphi_{n} \right\rangle ,$$
(53)  
e

$$\left\langle \Psi_{m}^{(-)} \middle| P\hat{H} + \hat{H}P \middle| \Psi_{n}^{(+)} \right\rangle = 2 \left\langle \zeta_{m}\varphi_{m} \middle| \mathcal{A}_{N}\hat{H} \middle| \zeta_{n}\varphi_{n} \right\rangle .$$
(54)

As Eqs. 53 e 54 permitem que o parâmetro *a* seja facilmente determinado:

$$\left\langle \Psi_{m}^{(-)} \right| \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \left| \Psi_{n}^{(+)} \right\rangle = 0 \Longrightarrow$$
$$\Longrightarrow \frac{1}{a} (N+1) - \frac{1}{2} 2 = 0 \Longrightarrow$$
$$\Longrightarrow a = (N+1) . \tag{55}$$

Substituindo o valor de a nas Eqs. 42 e 44, obteremos

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{(N+1)} \left[\hat{H} - \frac{(N+1)}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right], \quad (56)$$

 $\operatorname{com} A^{(+)\dagger} = A^{(-)}.$ 

 $<sup>^{12}</sup>$ Os elétrons ligados encontram-se confinados numa "caixa" cujas dimensões são determinadas pelo orbital ocupado mais externo. Assim, o elétron detectado fora da "caixa" será, certamente, o (N + 1)-ésimo.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Diferentes soluções são sugeridas nas referências [9, 19].

#### 4 Discussão

A versão do PVS baseada nas Eqs. 33 e 56 é denominada Método Multicanal de Schwinger (SMC), cuja dedução formal encerra-se aqui. Há ainda uma série de aspectos computacionais de crucial importância à aplicação do método, que serão abordados em outro artigo. Dentre esses, podemos destacar os ligados à descrição do alvo isolado e de efeitos de polarização, à inclusão de canais eletronicamente inelásticos, ao cálculo da função de Green e ao uso de pseudopotenciais. Por hora, vale destacar algumas propriedades interessantes do SMC.

Primeiramente, a condição assintótica de espalhamento é incorporada através da função de Green. Dessa forma, as funções tentativas utilizadas na expansão da função de onda de espalhamento (Eq. 45) não devem, obrigatoriamente, satisfazer a condição 10. Observe–se ainda que o valor escolhido para o parâmetro *a*, embora anule os elementos de matriz nos quais o operador  $T_{N+1}$  acopla dois orbitais de espalhamento, não acarreta perda de informação física. Basta perceber que, em virtude da Eq. 40, a Eq. 39 é exata para qualquer valor do parâmetro. Além disso, as integrais envolvendo dois orbitais não quadraticamente integráveis constituiriam a principal contribuição de funções tentativas com comportamento assintótico correto, reforçando o argumento do descompromisso das funções tentativas com a condição de contorno 10.

A principal característica do SMC deriva da discussão acima. Livres da obrigação de respeitar a condição de contorno de espalhamento, poderemos utilizar funções de base quadraticamente integráveis na expansão da função de onda de espalhamento. Além dos argumentos anteriormente apresentados, deve-se perceber que a função de onda sempre aparece multiplicada pelo potencial  $e^-$ -alvo no numerador do funcional da amplitude de espalhamento (Eq. 33). Assim, uma vez que  $V(r_{N+1} \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ , restará apenas o compromisso de descrever corretamente a função de onda na região do potencial, legitimando o emprego de bases quadraticamente integráveis.

#### 5 Conclusão

Em suma, o SMC permite que a solução do problema de espalhamento, não quadraticamente integrável por definição, seja bem aproximada por uma combinação linear de funções tentativas  $\mathcal{L}^2$ . Essa característica será de fundamental importância na implementação computacional do método.

### 6 Agradecimento

Gostaria de agradecer ao Prof. Marco Aurélio P. Lima pelas sugestões oferecidas e pela leitura crítica deste texto.

## 7 Apêndice

#### **7.1** Expressão para o Operador $A^{(+)}$

Tendo em vista a Eq. 39, vamos utilizar as definições  $\hat{H} \equiv (E - H) = (E - H_0 - V) \equiv \hat{H}_0 - V$ , e observar que  $[P, \hat{H}_0] = 0$ , para obter

$$\hat{H}P\left|\Psi_{m}^{(+)}\right\rangle = \left[\frac{1}{2}\left(\hat{H}_{0}P + P\hat{H}_{0}\right) - VP\right]\left|\Psi_{m}^{(+)}\right\rangle .$$
(57)

Poderemos ainda expressar  $P |\Psi_m^{(+)}\rangle$  numa forma alternativa, através da projeção da equação de Lippmann–Schwinger sobre o espaço P (Eq. 20):

$$P\left|\Psi_{m}^{(+)}\right\rangle = \left|S_{m}\right\rangle + G_{P}^{(+)}V\left|\Psi_{m}^{(+)}\right\rangle .$$
(58)

Substituindo 57 e 58 em 39, e utilizando  $\hat{H}_0 G_P^{(+)} = 1,$  chegaremos a

$$PV \left| \Psi_m^{(+)} \right\rangle + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} \left( \hat{H}_0 P + P \hat{H}_0 \right) \right] \left| \Psi_m^{(+)} \right\rangle = 0.$$
(59)

Utilizando a relação entre  $\hat{H}$  e  $\hat{H}_0$  e a identidade (VP - VP) = 0 será imediato reescrever a expressão acima na forma

$$\begin{cases} \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} \left( \hat{H}_0 P + P \hat{H}_0 \right) \right] + \\ + \frac{1}{2} (PV + VP) - PV \end{cases} \left| \Psi_m^{(+)} \right\rangle = 0 , \qquad (60)$$

a qual, mediante nova substituição da Eq. 58, permitirá obter

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right].$$
(61)

#### 7.2 A Função Tentativa de Espalhamento no Limite Assintótico

Partindo de um orbital  $\varphi$ , com comportamento assintótico adequado,

$$\left|\varphi\right\rangle \xrightarrow{r_{N+1}\to\infty} \left|\vec{k}\right\rangle + f\left|\frac{\exp(i\ k\ r_{N+1})}{r_{N+1}}\right\rangle ,$$
 (62)

construiremos a função tentativa de espalhamento combinando-o, num determinante de Slater de (N + 1) partículas, com N orbitais do alvo  $(\phi_i)^{14}$ :

$$\left| \Psi_{m}^{(+)} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \times \left| \begin{array}{c} |\phi_{1}(\vec{r_{1}})\rangle & |\phi_{2}(\vec{r_{1}})\rangle & \dots & |\varphi(\vec{r_{1}})\rangle \\ |\phi_{1}(\vec{r_{2}})\rangle & |\phi_{2}(\vec{r_{2}})\rangle & \dots & |\varphi(\vec{r_{2}})\rangle \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ |\phi_{1}(\vec{r_{N+1}})\rangle & |\phi_{2}(\vec{r_{N+1}})\rangle & \dots & |\varphi(\vec{r_{N+1}})\rangle \end{array} \right|$$
(63)

Utilizando a (N + 1)-ésima coluna, poderemos expandir o determinante numa combinação linear de *menores*:

$$\left|\Psi_{m}^{(+)}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} \times \left\{\sum_{J=1}^{N} (-1)^{J+N+1} \left|\varphi(\vec{r_{J}})\right\rangle \otimes \left|\Phi_{J}(\vec{r_{1}},\ldots,\vec{r_{J-1}},\vec{r_{J+1}},\ldots,\vec{r_{N+1}})\right\rangle\right\} + \left|\varphi(\vec{r_{N+1}})\right\rangle \otimes \left|\Phi_{N+1}(\vec{r_{1}},\ldots,\vec{r_{N}})\right\rangle , \qquad (64)$$

onde o fator  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  normaliza implicitamente os determinantes de Slater de N partículas,  $\Phi_J$ . Nos N termos do somatório da Eq. 64, o (N + 1)-ésimo elétron ocupa um orbital ligado, caracterizado por:

$$\lim_{r \to \infty} \phi(\vec{r}) = 0$$

Portanto, ao tomarmos o limite assintótico  $r_{N+1} \rightarrow \infty$ , teremos

$$\left|\Psi_{m}^{(+)}\right\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} \left|\varphi(\vec{r}_{N+1})\right\rangle \otimes \left|\Phi_{N+1}(\vec{r_{1}},\ldots,\vec{r_{N}})\right\rangle .$$
(65)

## Referências

- K. Takayanagi and Y. Itikawa, Ad. Atom. Mol. Phys. VI, 105 (1970).
- [2] J. L. Cecchi, Handbook of Plasma Processing Technology, cap. 2.
- [3] A. Garscadden, Z. Phys. D, 24, 97 (1992).
- [4] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu & F. Laloë, *Quantum Me-chanics*, vol. 2, Hermann, Paris, 1977.

- [5] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Oxford, 1994.
- [6] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North-Holland, Amsterdam, 1975.
- [7] T. J. Gil, T. N. Rescigno, C. W. McCurdy and B. H. Lengsfield III, Phys. Rev. A 49, 2642 (1994); G. Schulz, Rev. Mod. Phys. 45, 378 (1973); *ibid*, 45, 423 (1973).
- [8] K. Takatsuka & V. McKoy, Phys. Rev. A, 24, 2473 (1981).
- [9] K. Takatsuka & V. McKoy, Phys. Rev. A, 30, 1734 (1984).
- [10] M. A. P. Lima & V. McKoy, Phys. Rev. A, 38, 501 (1988).
- [11] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, K. Winstead & V. McKoy, Phys. Rev. A, 41, 327 (1990).
- [12] T. N. Rescigno & B. I. Schneider, Phys. Rev. A, 37, 1044 (1988); B. I. Schneider & T. N. Rescigno, Phys. Rev. A, 37, 3749 (1988); C. W. McCurdy & T. N. Rescigno, Phys. Rev. A, 39, 4487 (1989); T. N. Rescigno, B. H. Lengsfield, C. W. McCurdy & S. D. Parker, Phys. Rev. A, 45 7800 (1992).
- [13] P. G. Burke, I. MacKey & I. Shimamura, J. Phys. B 10, 2497 (1977); B. M. Nestmann & S. D. Peyerimhoff, J. Phys. B 23, L773 (1990); L. A. Morgan, J. Phys. B 31, 5003 (1998).
- [14] W. M. Huo and D. Brown, Phys. Rev. A 60, 295 (1999).
- [15] R. K. Nesbet, Variational Methods in Electron-Atom Scattering Theory, Plenum, New York, 1980.
- [16] L. D. Landau & E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, 3<sup>o</sup> ed., Pergamon Press, Oxford, 1977. (p. 118)
- [17] B. A. Lippmann & J. Schwinger, Phys. Rev. 93, 888 (1954).
- [18] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, Academic Press, New York, 1969, p. 99.
- [19] A. P. P. Natalense, Espalhamento Elástico de Elétrons de Baixa Energia por CF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiBr<sub>4</sub> e SiI<sub>4</sub>. Campinas: UNICAMP, IFGW, 1994. (Tese de Mestrado)

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>O espalhamento multicanal requer uma combinação linear de determinantes de Slater, com cada termo correspondendo a um dos canais abertos do alvo (e seus respectivos orbitais de espalhamento). Por questão de simplicidade, apenas um canal será tratado aqui. A generalização para um maior número de canais é imediata.