

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000100006>

ESTUDO DA SÉRIE ISO-ELETRÔNICA DO ÁTOMO DE HÉLIO PELO MÉTODO HIPERESFÉRICO.

Marco Aurélio CEBIM*

Jean-Jacques De GROOTE*

RESUMO: Neste trabalho estudamos o espectro da série iso-eletrônica do átomo de hélio utilizando o método hiperesférico adiabático. Este método permite o estudo dos níveis de energia de sistemas atômicos por meio de um conjunto de curvas de potencial, de forma semelhante à aproximação de Born-Oppenheimer para sistemas moleculares. As curvas de potencial são definidas com relação a uma única variável radial, independentemente do número de elétrons do sistema. Desta forma a análise e classificação dos níveis de energia é realizada de forma simples e intuitiva, o que não se observa em métodos como o variacional e Hartree-Fock. O objetivo desta pesquisa é o de descrever o comportamento do estado fundamental de sistemas heliônicos com a variação da carga nuclear. Além do método hiperesférico simplificar muito a análise dos resultados, é um processo ab-initio, cujos erros são limitados apenas pelos truncamentos do número de equações acopladas. Já na sua aproximação mais simples, onde todos os acoplamentos radiais são desprezados, o erro obtido para a energia do estado fundamental é inferior a 1% e com a introdução do acoplamento diagonal o erro cai para cerca de 0.3%. Resultados de grande precisão são obtidos com os acoplamentos não diagonais, atingindo precisões da ordem de 10^{-3} %.

PALAVRAS-CHAVE: espectro atômico, curvas de potencial, método hiperesférico, dois elétrons.

Introdução.

A série iso-eletrônica do hélio é caracterizada por constituir um dos problemas quânticos mais simples, mas não trivial que envolve forte correlação eletrônica. O estado fundamental $1s1s$ ($L = 0$) é calculado com grande precisão pelo método variacional, utilizando as funções de Hylleras⁶ ou de Hartree-Fock^{5,11} no método CI,⁴ enquanto que os estados excitados $1sns(n \geq 1)$ são calculados com

precisão cada vez menor. Uma das razões principais desta perda de precisão é dada pela imposição de ortogonalização de todos estados entre si, dificultando a determinação dos parâmetros de ajuste. Outro é a região cada vez maior de espaço necessário para descrever as funções de onda conforme n aumenta. Outros métodos como a Quantum Defect Theory¹ podem ser utilizados, mas uma característica comum é a necessidade dos parâmetros de ajuste. Os métodos ab-initio, por outro lado, são em geral baseados em bases hidrogenóides e a precisão passa a ser limitada.^{5,11} No caso do método Hiperesférico (HS)^{2,3,7,8,13,14,15,18} não existe parâmetro de ajuste, e a precisão é controlada conduzindo ao valor exato das energias conforme as aproximações vão sendo sistematicamente removidas. O processo com que isso ocorre é semelhante ao método da separação adiabática da aproximação de Born-Oppenheimer utilizada em sistemas moleculares. Neste caso as equações eletrônicas são resolvidas considerando uma variável fixa, a distância nuclear R . Resolvendo este sistema para diversos valores de R obtém-se uma família de curvas de potencial para um sistema de equações puramente radiais acopladas por termos não-adiabáticos. Para moléculas diatômicas este procedimento leva a valores muito precisos de energia, mesmo desprezando os acoplamentos. No entanto sua aplicação a sistemas atômicos é falha, pois os termos não-adiabáticos não podem ser desprezados, e a razão é que o eixo entre os elétrons não é uma variável adiabática apropriada. No caso do método HS a variável adiabática está relacionada com o momento de inércia dos elétrons, resultando em termos de acoplamento não-adiabáticos que, mesmo quando são totalmente desprezados, não influenciam de modo significativo a energia do sistema. Nesta aproximação radial o erro para o estado fundamental do hélio atômico é inferior a 1%.¹⁶ Este erro cai para 0.3% apenas com a inclusão da primeira correção dos termos não-adiabáticos, que é um termo diagonal na equação radial. Os estados excitados também são obtidos nesta aproximação, sendo que o erro diminui para estados de Rydberg.^{9,10,17} Como estas energias são obtidas a partir de uma única equação radial, sem qualquer parâmetro de ajuste, os auto-estados são ortogonais, facilitando de modo significativo o trabalho numérico.

A precisão do método HS pode ser aumentada acoplando as componentes radiais com a introdução dos termos não-adiabáticos na equação radial, atingindo erros de apenas poucas partes por milhão para 13 curvas acopladas.¹⁶ Com a inclusão de mais acoplamentos a energia vai sempre se aproximando do valor exato de modo sistemático, sendo a precisão apenas limitada pelos recursos computacionais. Além disso, como as curvas de potencial e acoplamentos não-adiabáticos são obtidos a partir de uma equação angular que não depende da energia, podem ser calculados apenas uma vez, independentemente do fenômeno em estudo, seja ele propriedade dos estados ligados, espalhamento de elétrons ou fotoionização.

O desacoplamento do sistema de equações radiais traz outra vantagem ao procedimento HS. Todos estados $nsms$ ($n \geq 2$ e $m \geq 2$) são autoionizantes, mas podem ter a posição de suas energias aproximadamente determinadas utilizando as curvas de potencial mais altas. Sem os termos não-adiabáticos os auto-estados não acoplam com o contínuo devido às curvas mais baixas. Na verdade é esta propriedade que levou J. Macek a introduzir o método HS adiabático em Física Atômica em 1968.¹⁵

Neste trabalho apresentamos um estudo das curvas de potencial e dos níveis de energia do estado fundamental para sistemas de dois elétrons tipo-hélio com Z entre 1 (H^+) e 6 (C^{4+}). Na próxima

seção apresentamos o método hiperesférico, e a seguir discute-se os resultados. A última seção é dedicada a conclusão.

O Método Hiperesférico.

Em unidades adimensionais ($e = m_e = \hbar = 1$) a equação de Schrödinger de um sistema atômico de dois elétrons ligados a um núcleo de posição fixa e de carga Z é dada por,

$$\left[-\nabla_1^2 - \nabla_2^2 + \frac{2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{2Z}{r_1} + \frac{2Z}{r_2} - 2E \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0. \quad (1)$$

As coordenadas hiperesféricas correlacionam as coordenadas radiais de um sistema de modo que todas as coordenadas sejam compactas, com exceção de uma única variável radial, R :

$$R \sin \alpha = r_1, \quad (2)$$

e,

$$R \cos \alpha = r_2, \quad (3)$$

o que é equivalente à transformação,

$$R^2 = r_1^2 + r_2^2, \quad (4)$$

e,

$$\tan \alpha = r_1 / r_2. \quad (5)$$

Nestas coordenadas a equação de Schrödinger será da forma,

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{5}{R} \frac{\partial}{\partial R} + 2E + \frac{1}{R^2} \hat{U}(R, \Omega) \right] \Psi(R, \Omega) = 0, \quad (6)$$

onde Ω representa o conjunto de todas as variáveis angulares, $\Omega = \{ \alpha, \varphi_1, \varphi_2 \}$. O operador angular $\hat{U}(R, \Omega)$ contém os termos de interação, e é definido como,

$$\hat{U}(R, \Omega) = \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + 2(\cot \alpha - \tan \alpha) \frac{\partial}{\partial \alpha} - \frac{L_1^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{L_2^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{2ZR}{\sin \alpha} + \frac{2ZR}{\cos \alpha} - \frac{2R}{\sqrt{1 - \sin 2\alpha \cos \theta_{12}}} \quad (7)$$

onde $\cos \theta_{12} = \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2$. A normalização da função de onda HS será,

$$\int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\Omega = \int |\Psi(R, \alpha)|^2 R^5 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha dR d\Omega = 1, \quad (8)$$

com,

$$d\Omega = \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 d\alpha. \quad (9)$$

O Hamiltoniano pode ser modificado com a transformação,

$$\psi(R, \Omega) = R^{5/2} \sin \alpha \cos \alpha \Psi(R, \Omega), \quad (10)$$

o que leva a normalização canônica,

$$\int |\psi(R, \Omega)|^2 dR d\Omega = 1. \quad (11)$$

A nova forma da equação de Schrödinger fica simplificada sem os termos de derivada primeira,

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{4R^2} + 2E + \frac{1}{R^2} \hat{U}(R, \Omega) \right] \psi(R, \Omega) = 0, \quad (12)$$

com,

$$\hat{U}(R, \Omega) = \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{L_1^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{L_2^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{2ZR}{\sin \alpha} + \frac{2ZR}{\cos \alpha} - \frac{2R}{\sqrt{1 - \sin 2\alpha \cos \theta_{12}}}. \quad (13)$$

O operador angular é hermitiano e para cada valor de R possui um conjunto completo de autovalores $U_\mu(R)$, cujos auto-estados $F_\mu(R; \Omega)$ são chamados de funções de canal angular. A equação que define esta relação é,

$$\hat{U}(R, \Omega) \Phi_\mu(R, \Omega) = U_\mu(R) \Phi_\mu(R, \Omega). \quad (14)$$

Conforme R é mudado, os autovalores $U_\mu(R)$ formam uma função contínua de R que são conhecidas como curvas de potencial. O chamado Procedimento Adiabático Hipersférico consiste na expansão da função de onda total angular na base formada pelos canais angulares, ou seja,

$$\psi(R, \Omega) = \sum_\mu F_\mu(R) \Phi_\mu(R, \Omega). \quad (15)$$

Assim a função de onda se divide em uma parte que depende de todas as variáveis angulares, o que inclui os termos de interação, e em uma parte puramente radial, $F_\mu(R)$. A substituição desta função de onda na equação (12) resulta em um conjunto de equações radiais acopladas,

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + 2E + \frac{U_\mu(R) + 1/4}{R^2} \right) F_\mu(R) + \sum_\nu \left(2P_{\mu\nu}(R) \frac{\partial}{\partial R} + Q_{\mu\nu}(R) \right) F_\nu(R) = 0, \quad (16)$$

onde os acoplamentos,

$$P_{\mu\nu}(R) = \left\langle \Phi_{\mu}(R, \alpha) \left| \frac{\partial}{\partial R} \Phi_{\nu}(R, \alpha) \right. \right\rangle, \quad (17)$$

e,

$$Q_{\mu\nu}(R) = \left\langle \Phi_{\mu}(R, \alpha) \left| \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_{\nu}(R, \alpha) \right. \right\rangle, \quad (18)$$

são chamados de acoplamentos não-adiabáticos. Todo o procedimento até aqui é ab-initio mas, considerando o tratamento numérico, a expansão da função de onda deve ser truncada, de modo a limitar o número de equações radiais acopladas. A eficiência do procedimento adiabático depende da influência destes acoplamentos, pois está relacionada diretamente com o número de componentes radiais que deverão ser acoplados para que se obtenha a precisão desejada. Uma característica importante na utilização das coordenadas HS é a relação da definição de R com o momento de inércia total das partículas, se transformando lentamente se comparado com a variável angular HS, α . Isso garante a convergência do procedimento adiabático, especialmente para sistemas atômicos.

Na aproximação mais simples os termos não-adiabáticos são desprezados, desacoplando as equações radiais. Esta é a chamada aproximação EUAA (Extreme Uncoupled Adiabatic Approach), cuja energia fornece um limiar inferior para a energia exata. A introdução do termo de acoplamento diagonal fornece uma energia que é limiar superior, e é chamada de UAA (Uncoupled Adiabatic Approach). Com a introdução dos acoplamentos não-diagonais (CAA ® Coupled Adiabatic Approach) a energia vai se aproximando sistematicamente do valor exato, e a relação descrita pode ser resumida na forma,

$$E_{EUAA} < E_{exata} \leq E_{CAA} < E_{UAA}$$

Para o Hélio obtemos um erro da ordem de 1% para a E_{EUAA} , e inferior a 0.3% para a E_{UAA} . Com a inclusão de acoplamentos o erro diminui para poucas partes por milhão.¹⁶ A ordem da precisão é mantida para os íons H^- e Li^+ .¹⁰

Resultados e Discussão.

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos aplicando o método hiperesférico à série iso-eletrônica do hélio para $1 \leq Z \leq 6$. O momento angular total que fornece o estado fundamental é dado por $L = 0$, o que impõe que os momentos angulares individuais dos elétrons sejam iguais, ou seja, $l_1 = l_2$. O primeiro passo do processo de solução da equação de Schrödinger é a obtenção das curvas de potencial e acoplamentos não-adiabáticos. As curvas de potencial mais baixas contêm os estados ligados do sistema, e são apresentadas na [figura 1](#).

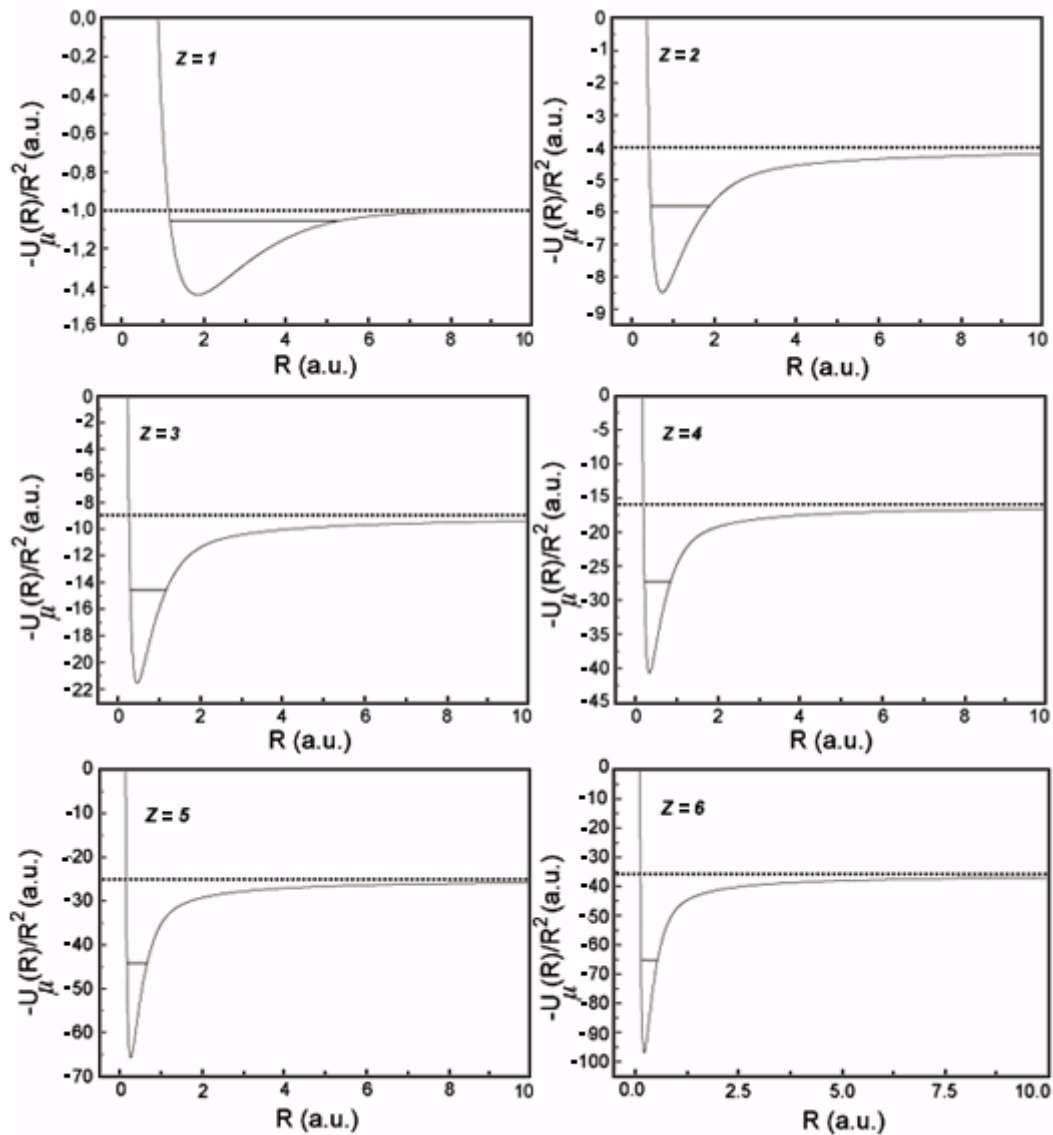


Figura 1: curvas de potencial hiperesféricas para $Z=1, \dots, 6$.

Observa-se nestas figuras que para grandes valores de R as curvas atingem o limiar assintótico dado por,

$$\frac{U_{\mu}(R)}{R^2} = -\frac{Z^2}{n_{\mu}^2}. \quad (19)$$

Para este limite um dos elétrons está muito afastado, de forma que a energia é definida pelo elétron que permanece ligado ao núcleo. Neste caso os níveis de energia corresponderão a de um átomo hidrogenóide com carga nuclear Z conforme descrito na equação acima.

Os níveis de energia localizados na curva de potencial serão os estados ligados do sistema, definidos com $1 \leq n \leq (n^3 - 1)$. Os níveis de energia acima do limiar assintótico corresponderão a estados no contínuo.

Com as curvas de potencial definidas é possível então a resolução da equação radial. Como citado

na seção anterior, a equação radial é formada por um conjunto de equações acopladas. A aproximação mais simples na solução destas equações consiste em ignorar todos os acoplamentos (aproximação EUAA). Com isso a energia do sistema é obtida com apenas uma simples equação diferencial ordinária de segunda ordem. Os resultados obtidos nesta aproximação são dados na [tabela 1](#), onde observa-se que o erro obtido é inferior a 1% quando comparada com precisos cálculos variacionais.¹² Este bom resultado é devido ao fato que a coordenada hiper-radial é uma variável adiabática apropriada. Os resultados melhoram significativamente com a inclusão do termo de acoplamento não-adiabático $Q_{11}(R)$ (aproximação UAA), mostrado na [figura 2](#). Com este termo a equação radial continua desacoplada, de modo que sua solução numérica é extremamente rápida. O ganho na precisão, no entanto, é significativo. O erro para o estado fundamental fica da ordem de 0.3%, conforme descrito na [tabela 1](#). Comparando os resultados obtidos com as aproximações UAA e EUAA observa-se que a energia exata está localizada entre estes valores conforme esperado, já que fornecem limiares superiores e inferiores para a energia, respectivamente. O erro pode ser ainda reduzido com a introdução dos acoplamentos não diagonais.

Tabela 1: Energias do estado fundamental nas aproximações EUAA e UAA para $Z=1,\dots,6$. Na aproximação UAA o termo de acoplamento radial diagonal Q_{11} é levado em conta, melhorando a precisão do resultado obtido para a energia de ligação.

Z	$-E_{EUAA}$ (a.u.)	$-E_{UAA}$ (a.u.)	$-E_{Var}$ (a.u.) ¹²	$-(E_{UAA}-E_{Var})/E_{Var}$ (%)
1	0,5369	0,5260	0,5278	0,18
2	2,9300	2,8955	2,903724	0,28
3	7,3323	7,2626	7,2799	0,24
4	13,7433	13,6260	13,6556	0,22
5	22,1631	21,9860	22,0310	0,20
6	32,5920	32,3427	32,4062	0,19

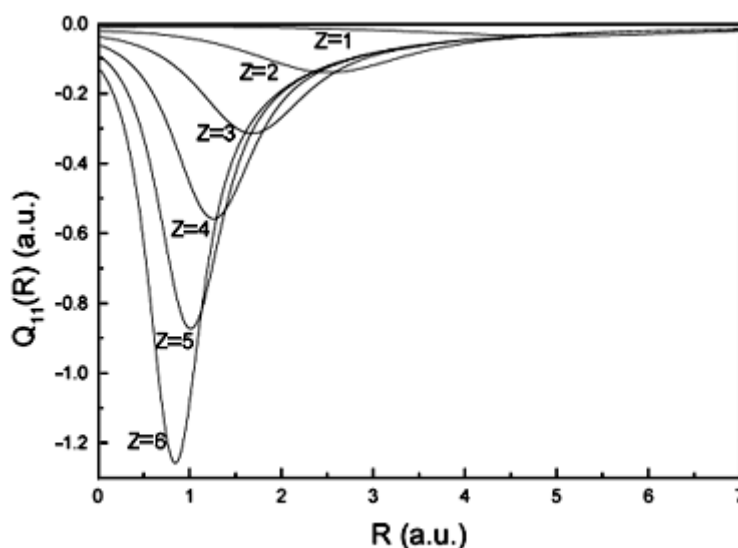


Figura 2: Termos de acoplamento não-adiabático, $Q_{11}(R)$, para $Z=1..6$.

A [Figura 2](#) apresenta os termos de acoplamento não-adiabático com $Z=1,\dots,6$. Estes termos, embora de pequena contribuição em comparação com as curvas de potencial, corrigem a energia com um efeito repulsivo, fazendo com que o erro caia de aproximadamente -1% para 0.3%. O efeito destes termos na energia pode ser visto na [tabela 1](#).

Nas tabelas seguintes analisa-se o efeito da inclusão dos termos de acoplamento radial não adiabáticos, fazendo com que a energia obtida pelo método HS aproxime-se gradualmente do valor exato.

Pode-se observar nas [tabelas 2-7](#), a convergência da energia do estado fundamental em função do número de canais acoplados à equação radial. A diferença diminui sistematicamente à medida que se acoplam mais canais, chegando a erros inferiores a 3×10^{-3} % quando comparados com os resultados variacionais obtidos por HIJIKATA et al.¹² O erro é ainda menor quando se considera o aumento do número atômico. No caso do C^{4+} ($Z=6$) a diferença atinge $0,28 \times 10^{-3}$ % quando acoplados sete canais à equação radial, ou seja, 2,84 ppm.

Tabela 2: Convergência da energia do estado fundamental em função do número de canais acoplados, NC, na equação radial para o ânion H^- .

NC.	$-E_{CAA}(\text{a.u.})$	$-(E_{CAA} - E_{Var}) / E_{Var} (\%)$
1	0,526032	0,3257
2	0,527153	0,1133
3	0,527703	$9,0952 \times 10^{-3}$
4	0,527710	$7,7688 \times 10^{-3}$
5	0,527720	$5,8740 \times 10^{-3}$
6	0,527733	$3,4107 \times 10^{-3}$
7	0,527740	$2,0843 \times 10^{-3}$
E_{Var}^{18}	0,527751	-

Tabela 3: Convergência da energia do estado fundamental em função do número de canais acoplados, NC, na equação radial para o átomo de hélio.

NC.	$-E_{CAA}(\text{a.u.})$	$-(E_{CAA}-E_{Var})/E_{Var}(\%)$
1	2,895527	0,2823
2	2,898620	0,1758
3	2,903585	$4,7870 \times 10^{-3}$
4	2,903606	$4,0637 \times 10^{-3}$
5	2,903610	$3,9260 \times 10^{-3}$
6	2,903632	$3,1683 \times 10^{-3}$
7	2,903691	$1,1365 \times 10^{-3}$
E_{Var}^{12}	2,903724	-

Tabela 4: Convergência da energia do estado fundamental em função do número de canais acoplados, NC, na equação radial para o cátion Li^+ .

NC.	$-E_{CAA}(\text{a.u.})$	$-(E_{CAA}-E_{Var})/E_{Var}(\%)$
1	7,262606	0,2377
2	7,266984	0,1716
3	7,279672	$3,2967 \times 10^{-3}$
4	7,279698	$2,9340 \times 10^{-3}$
5	7,279701	$2,8984 \times 10^{-3}$
6	7,279723	$2,5962 \times 10^{-3}$
7	7,279864	$0,6594 \times 10^{-3}$
E_{Var}^{12}	7,279912	-

Tabela 5: Convergência da energia do estado fundamental em função do número de canais acoplados, NC, na equação radial para o cátion Be^{2+} .

NC.	$-E_{CAA}(\text{a.u.})$	$-(E_{CAA}-E_{Var})/E_{Var}(\%)$
1	13,626013	0,2164
2	13,631650	0,1751
3	13,655196	$2,7022 \times 10^{-3}$
4	13,655225	$2,4898 \times 10^{-3}$
5	13,655228	$2,4679 \times 10^{-3}$
6	13,655251	$2,2994 \times 10^{-3}$
7	13,655503	$0,4540 \times 10^{-3}$
E_{Var}^{12}	13,655565	-

Tabela 6: Convergência da energia do estado fundamental em função do número de canais acoplados, NC, na equação radial para o cátion B³⁺.

NC.	- E _{CAA} (a.u.)	-(E _{CAA} - E _{Var})/E _{Var} (%)
1	21,985995	0,2041
2	21,992938	0,1726
3	22,030443	2,3921x10 ⁻³
4	22,030474	2,2514x10 ⁻³
5	22,030476	2,2423x10 ⁻³
6	22,030502	2,1243x10 ⁻³
7	22,030894	0,3450x10 ⁻³
E _{Var} ¹²	22,030970	-

Tabela 7: Convergência da energia do estado fundamental em função do número de canais acoplados, NC, na equação radial para o cátion C⁴⁺.

NC.	- E _{CAA} (a.u.)	-(E _{CAA} - E _{Var})/ E _{Var} (%)
1	32,342658	0,1962
2	32,350971	0,1706
3	32,405529	2,2095x10 ⁻³
4	32,405562	2,1076x10 ⁻³
5	32,405564	2,1014x10 ⁻³
6	32,405593	2,0120x10 ⁻³
7	32,406153	0,2839x10 ⁻³
E _{Var} ¹²	32,406245	-

Conclusão.

O método hiperesférico se apresenta como uma opção no estudo do espectro de sistemas atômicos não apenas pelo uso intuitivo de curvas de potencial, mas também pela grande precisão obtida. Sendo um método ab-initio permite a solução da equação de Schrödinger sem a necessidade de parâmetros de ajuste, e quando todas as aproximações são levadas em conta o resultado obtido será o resultado exato. Em suas aproximações mais simples fornece energias de ligação com precisão da ordem de 0.3%, além de garantir um limiar inferior e superior. Esta é uma vantagem interessante no estudo de sistemas de difícil solução como, por exemplo, excitons ligados a impurezas em semicondutores.⁹ Com o acoplamento de até sete canais radiais obtivemos energias do estado ligado com erro de apenas poucas partes por milhão.

Agradecimentos

Os autores são financiados pela FAPESP, processos n° 00/03538-1 e 97/06271-1.

CEBIM, M. A., DE GROOTE, J. J. Helium atom iso-electronic series study by hyperspherical method. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.27, p. , 2002.

ABSTRACT: *In this work we analyze the spectrum of the iso-electronic series of the helium atom by using the hyperspherical adiabatic method. This method allows the study of the energy levels of atomic systems by means of a set of potential curves, similarly to the Born-Oppenheimer approach for molecular systems. The potential curves are defined with respect to a unique radial variable, regardless the number of the system electrons. As a result the analysis and classification of the energy levels proceeds in a simple and intuitive way, which is not observed within the variational and Hartree-Fock methods. The objective of this research is to describe the behavior of the helium-like systems ground state with respect to the nuclear charge value. Besides the hyperspherical method simplification of the results analysis, it is an ab-initio process, whose accuracy is only limited by the truncation of the coupled equation number. Within its simplest approximation, in which all couplings are disregarded, the error obtained for the ground state energy is inferior to 1% and with the introduction of the diagonal coupling the error drops to only 0.3%. Further improvement is obtained with the non-adiabatic couplings, reaching precisions of the order of 10^{-3} %.*

KEYWORDS: *Atomic spectra, potential curves, hyperspherical method, two electrons.*

Referências Bibliográficas.

- 1 AYMAR, M. Rydberg series of alkaline-earth atoms. *Phys. Rep.*, v.110, p.163-200, 1984. [[Links](#)]
- 2 COELHO, H. T.; GROOTE, J. J.; HORNOS, J. E. General theoretical approach to coulombic 3-body systems by the hyperspherical formalism. *Phys. Rev. A*, v.46, p.5443-5452,1992. [[Links](#)]
- 3 FANO, U. Dynamics of electron-excitation. *Physics Today*, v.29, p.32, 1976. [[Links](#)]
- 4 FÉRET, L.; PASCALE, J. Configuration-interaction Hartree-Fock calculations for atoms using a pseudopotential. *Phys. Rev. A*, v.58, p.3585-3596, 1998. [[Links](#)]
- 5 FISHER, F. C. *The Hartree-Fock method for atoms*. New York: John Wiley. 1977. [[Links](#)]
- 6 FRANKOWSKI, K.; PEKERIS, C. L. Logarithmic terms in wave function of ground state of 2-electron atoms. *Phys. Rev.*, v.146, p.46-49, 1966. [[Links](#)]
- 7 DE GROOTE, J. J.; HORNOS, J. E; COELHO, H. T.; CALDWELL, C. D. Hyperspherical formulation of impurity-bound excitons in semiconductors. *Phys Rev. B*, v.46, p.2101-2108,

1992. [[Links](#)]

8 DE GROOTE, J. J.; SANTOS, A. S.; MASILI, M.; HORNOS, J. E. Hyperspherical adiabatic approach for excitons bound to ionized donors in semiconductors. *Phys. Rev.B*, v.58, p.10383-10388, 1998. [[Links](#)]

9 DE GROOTE, J. J.; MASILI, M.; HORNOS, J. E. Highly excited states for the helium atom in the hyperspherical adiabatic approach. *Phys Rev. B*, v.31, p.4755-4764, 1998. [[Links](#)]

10 DE GROOTE, J. J.; MASILI, M.; HORNOS, J. E. Analytical functions for the calculation of hyperspherical potential curves of atomic systems. *Phys. Rev. A*, v.62, p.2508-2516, 2000. [[Links](#)]

11 HARTREE, D. R. *The calculation of atomic structure*. New York: John Wiley. 1957. [[Links](#)]

12 HIJIKATA, K.; MATSUBARA, I.; ISHIGURO, S. The calculation of energy transition probabilities of two-electron ions by means of correlated wavefunctions. *Rep. Univ. Electro-Conn.*, v.32, p.227, 1982. [[Links](#)]

13 HORNOS, J. E.; MACDOWELL, S. W.; CALDWELL, C. D. 2-Electron wavefunctions in hyperspherical coordinates. *Phys. Rev. A*, v.33, p.2212-2224, 1986. [[Links](#)]

14 LIN, C. D. Correlations of excited electrons – study of channels in hyperspherical coordinates. *Phys. Rev. A*, v.10, p.1986-2001, 1974. [[Links](#)]

15 MACEK, J. Properties of autoionizing states of He. *J. Phys. B*, v.1, p.831, 1968. [[Links](#)]

16 MASILI, M.; DE GROOTE, J. J.; HORNOS, J. E. Hyperspherical adiabatic approach for the helium atom. *Phys. Rev. A*, v.52, p.3362-3365, 1995. [[Links](#)]

17 MASILI, M.; DE GROOTE, J. J.; HORNOS, J. E. Nonadiabatic calculations of the oscillator strengths for the helium atom in the hyperspherical adiabatic approach. *J. Phys. B*, v.33, p.2641-2652, 2000. [[Links](#)]

18 MASILI, M.; STARACE, A. F. Two-photon detachment crosssections and dynamic polarizability of H⁻ using a variationally stable, coupled-channel hyperspherical approach. *Phys. Rev. A*, v.62, p.3403-3412, 2000. [[Links](#)]

19 PEKERIS C. L. 1 1S, 2 1S and 2 3S States of H⁻ and He. *Phys. Rev.*, v.126, p.1470-1476, 1962. [[Links](#)]

Recebido em 11.09.2001.

Aceito em 20.11.2001.

*Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – UNESP – 14801-970–Araraquara – SP – Brasil.