

REINALDO CAMARGO RIGITANO

Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP  
Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

ESTUDO DA FORMA DE LINHA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA USANDO MODELOS ESTOCÁSTICOS; ESTUDO COMPARATIVO DE VÁRIOS MÉTODOS DE CÁLCULO NUM MODELO DE MOLÉCULA ANISOTRÓPICA QUE EXECUTA ROTAÇÕES.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
BIBLIOTECA

Orientador:

Prof. Dr. Mario E. Foglio

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Física.

CAMPINAS

Estado de São Paulo - Brasil

- 1977 -

# I N D I C E

Página

I.	Introdução e Aspecto Geral do Trabalho.....	1
II	Sequência Histórica e Conteúdo dos Trabalhos.....	4
III	O Método de Anderson.....	6
IV	O Método de Blume e suas relações com o método de Anderson.....	10
V	Os métodos de Anderson e Blume nos limites de grande e pequeno estreitamento; comparação com a região de validade do método de perturbações.....	18
VI	Posição da linha estreitada: Demonstração Analítica a partir do método de Blume e concordância com o resultado do cálculo de perturbações.....	20
VII	Hamiltoniano do Sistema.....	25
VIII	Modelo de Cálculo.....	26
IX	Aspectos do Cálculo Numérico.....	32
X	Resultados e Discussões.....	38
XI	Conclusões.....	44
	Summary.....	47
	Referências.....	48
	Programa.....	50

## I. INTRODUÇÃO E ASPECTO GERAL DO TRABALHO

Uma das sementes que deu origem à mecânica quântica foi sem dúvida a abundância de dados espectroscópicos, que se acumulou ao final do século passado e início deste, e a necessidade de explicá-los. Os princípios desenvolvidos então para a nova teoria, e que conhecemos hoje, vieram trazer uma esplêndida compreensão desses fenômenos. Tal sucesso da mecânica quântica se estendeu do mesmo modo à espectroscopia de ressonância magnética (E.P.R. e N.M.R.), ramo este que estuda a absorção e dispersão da radiação eletromagnética pelos momentos atômicos e nucleares que precessionam em um campo magnético externo. Por certo este sucesso é tal que não se colocam hoje dúvidas de princípio em relação à mecânica quântica, ao menos do ponto de partida de evidências experimentais.

Tudo isto levaria então a crer que os estudos espectroscópicos se reduziram à simples classificação das linhas, ou dos momentos, sem margem para outras perguntas que se pudesse fazer, dentro do assunto. Ocorre contudo que quando os vários átomos se unem para formar uma porção de matéria, surgem interações que afetam suas linhas espectroscópicas, causando uma modulação da frequência e modificando suas larguras, suas formas ou mesmo suas posições no espectro. É pois através do estudo da forma das linhas espectroscópicas que se conseguirá conhecer as interações envolvidas em cada particular estrutura de matéria.

O problema que estudaremos aqui é algo distinto do ponto de vista físico, embora matematicamente idêntico: não estudaremos uma modulação da frequência produzida por interações com átomos vizinhos, mas trataremos de uma molécula anisotrópica (anisotropia do fator giromagnético  $g$  ou do fator  $A$  de estrutura hiperfina) que executa rotações quando suspensa em um líquido.

Nem todas as interações causam modulação da frequência de uma linha. No caso de ressonância magnética, por exemplo, apenas as interações de caráter magnético irão causar tal modulação. As outras interações (tais como troca, interações dipolares elétricas ou, no caso de nossa molécula anisotrópica, as interações dos choques das moléculas do líquido que causam as rotações) não afetam diretamente a linha. Afetam contudo, as interações magnéticas, afetando

do pois a linha desta maneira indireta. O estudo completo do sistema exige o hamiltoniano total, mas este se torna muito complicado dado o imenso número de graus de liberdade em questão. Faz-se pois uso de um hamiltoniano parcial do sistema - no caso de ressonância magnética usamos o hamiltoniano de spin<sup>§</sup> - que contudo não é independente do tempo. Os métodos mais poderosos para o cálculo da largura ou forma da linha são então aqueles métodos que admitem uma variação estocástica deste hamiltoniano ao longo do tempo, já que esta - sua variação é bastante complicada. E assim, o estudo das funções aleatórias se torna importante. Os métodos de Anderson<sup>(1)</sup> e Blume<sup>(2)</sup> (assim como o cálculo de perturbações de Kubo e Tomita<sup>(3)</sup>) são métodos de cálculo baseados nesta hipótese aleatória.

Estivemos estudando o conhecido trabalho de Anderson<sup>(1)</sup> (1954) sobre o cálculo da forma de linha de ressonância magnética. Em 1968 surgiu uma importante generalização - o método de Blume<sup>(2)</sup>, que inclui efeitos não adiabáticos - e fizemos um estudo comparativo das duas abordagens, obtendo vários resultados de interesse físico.

O capítulo II é uma revisão bibliográfica com explicações. No capítulo III discutimos o método de Anderson e no capítulo IV o de Blume, dando ênfase às comparações entre eles.

O capítulo V apresenta estudos comparativos das regiões de validade dos vários métodos estocásticos (Anderson, Blume e cálculo de perturbações). O cálculo de Anderson não é aplicável em situações onde a contribuição dos elementos não diagonais do hamiltoniano é importante, enquanto que o método de Blume tem validade geral. Justificamos pois, neste capítulo V, as razões porque em seguida iremos estudar um sistema onde

---

§ Para uma explicação sucinta do hamiltoniano de spin, vide introdução da referência (24).

o cálculo de Anderson não é confiável - analisaremos nos últimos capítulos suas discrepâncias com relação ao cálculo da mesma situação conforme Blume.

O capítulo VI é quase uma interrupção nesta sequência de apresentação. Desenvolvemos uma demonstração analítica que prova que o cálculo de Blume, no limite de estreitamento máximo, leva ao mesmo resultado para a posição da linha estreitada que o cálculo de perturbações, aplicável nesta situação. Esta demonstração nós a apresentamos como original e tem caráter bastante geral, não se limitando ao problema específico que nos dedicamos a estudar aqui. Esta generalidade fez com que a incluíssemos antes de apresentarmos o hamiltoniano do nosso sistema em questão. E é o capítulo VII que então irá apresentar o hamiltoniano de spin de uma molécula anisotrópica.

O capítulo VIII parte do hamiltoniano apresentado no capítulo anterior para daí criar um modelo de cálculo. Isto é equivalente a realizar simplificações neste hamiltoniano. Cada simplificação feita é acompanhada das devidas justificações. Chega-se a um hamiltoniano final, do modelo, com o qual se irá trabalhar numericamente.

O capítulo IX apresenta todos os aspectos do cálculo numérico que julgamos que necessitassem de alguma explicação, em lugar de se limitar a simples análise do nosso programa. Cito aqui - apenas o artifício mais interessante que realizamos: substituímos a técnica de Blume de inverter uma matriz para calcular cada ponto do espectro, por uma única diagonalização. Isto permitiu obter muitos pontos com pouco tempo extra de computação, - além de apresentar os auto-valores da matriz (que são muito interessantes do ponto de vista físico).

O capítulo X apresenta os resultados e suas discussões. O capítulo XI, Conclusões, é um resumo do capítulo anterior e do resultado do capítulo VI. Reporte-se a ele para uma tomada rápida de conhecimento destes resultados.

## II. SEQUÊNCIA HISTÓRICA E CONTEÚDO DOS TRABALHOS

Os trabalhos pioneiros no estudo da largura de linhas de ressonância magnética foram os de Gorter e van Vleck<sup>(4)</sup> (1947), van Vleck<sup>(5)</sup> (1948) e Bloembergen, Purcell e Pound<sup>(6)</sup> (1948). Aí foi pela primeira vez estudado o fenômeno de "Estreitamento da Linha". Trata-se de um fenômeno com o mecanismo seguinte:

O hamiltoniano do sistema pode ser dividido em três parcelas

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_0 + \hat{H}_p + \hat{H}_m$$

onde  $\hat{H}_0$  é o hamiltoniano principal do problema, que basicamente fornece a posição da linha no espectro;  $\hat{H}_p$  é a parcela de interação magnética (por exemplo: acoplamento spin-órbita, - interações dipolares magnéticas, interações hiperfinas) e causa a largura da linha;  $\hat{H}_m$  reúne todas as interações não magnéticas do sistema (tais como: troca, interações elétricas, etc.) e esta parcela não irá influenciar diretamente a linha. Mas - e - este é o aspecto importante -  $\hat{H}_m$  influencia  $\hat{H}_p$ , causando o "estreitamento".

Estes trabalhos apontados - (4), (5) e (6) - calculam a largura da linha sob estreitamento, mas não calculam sua forma. É intenção do trabalho de Anderson<sup>(1)</sup> (1954) justamente calcular toda a forma da linha, tanto na situação de grande como de pequeno estreitamento. O método recebeu o nome de "modelo de modulação - aleatória da frequência". O nome tem sua razão de ser pois trata-se de representar a influência de  $\hat{H}_m$  sobre  $\hat{H}_p$  com uma - variação aleatória dos elementos de matriz de  $\hat{H}_p$ . Anderson - faz algumas hipóteses iniciais<sup>§</sup>, entre as quais a mais interessante para nós é a de assumir que o hamiltoniano não contém elementos de matriz não diagonais importantes - conforme será detalhado mais adiante. Isto restringe a aplicabilidade do método a sistemas onde esta "aproximação adiabática" (conforme se refere o próprio Anderson) não se torne demasiado tôasca.

---

§ Vide página 319 da referência (1).

Deve-se notar que este não foi o único método que apareceu para se calcular a forma da linha. Paralelamente, uma sequência de trabalhos<sup>(3,7,8)</sup> se dedicou a encontrar esta forma por intermédio de um cálculo de perturbações. Há também uma variação deste método<sup>(8,9,10,11)</sup> que desenvolve o que chamam de matriz de relaxação. Não nos dedicaremos a estudar este caminho; contudo, para comparações posteriores a serem feitas com os métodos de Anderson e Blume, um aspecto importante do cálculo de perturbações será aqui apontado: ele é válido quando  $[\langle |\hat{B}_p|^2 \rangle \cdot \tau_c^2]^{1/2}$  é um número muito pequeno<sup>§</sup>.  
inversa estocástica

Ainda em 1963 Freed e Fraenkel<sup>(12)</sup> se referem - após comparação das regiões de validade do cálculo de perturbações e do método de Anderson<sup>§§</sup> - à falta de um algoritmo mais geral para o cálculo da forma. Tal algoritmo foi apresentado por Blume<sup>(2)</sup> (1968) e inclui efeitos não adiabáticos de transições induzidas pelo hamiltoniano aleatório.

O fenômeno de estreitamento da linha pode ocorrer em duas formas: 1) estreitamento por troca, causado pelas interações de troca dos momentos magnéticos eletrônicos e 2) o estreitamento por movimento, causado pelo movimento dos próprios átomos. Nos interessamos aqui por situações de estreitamento por movimento e dentro deste caso podemos distinguir dois tipos: 2i) a largura de linha é devida a interações dipolo-dipolo da molécula com as moléculas vizinhas, estas se movimentam causando o estreitamento<sup>§§§</sup> e 2ii) a largura de linha é devida a anisotropia da própria molécula que faz com que sua rotação module os níveis de energia em presença de um campo magnético constante. No primeiro caso (2i) a separação do hamiltoniano em parcelas  $\hat{B}_s$  e  $\hat{B}_p$  se faz de modo natural, enquanto que no caso da molécula assimétrica (2ii), se o hamiltoniano é escrito em coordenadas relativas a molécula, tal separação não é evidente. Con

---

§ Obs.: O parâmetro  $\tau_c$  é o tempo de correlação próprio da variação aleatória do hamiltoniano  $\hat{B}_p$ . Ele é o inverso da frequência de transições estocásticas.

§§ Vide páginas 14 deste trabalho, para maiores explicações.

§§§ Esta é a situação estudada por Bloembergen, Purcell e Pound<sup>(5)</sup>

tudo, uma separação em duas parcelas surgirá se transformarmos o hamiltoniano para um referencial fixo ao laboratório.

McConnell<sup>(13)</sup> apresenta o hamiltoniano<sup>§</sup> de uma molécula com simetria axial, escreve este hamiltoniano nas coordenadas de um referencial fixo ao laboratório e o estuda seguindo o formalismo de Bloembergen, Purcell e Pound<sup>(6)</sup>. O estudo deste sistema é desenvolvido por Kivelson<sup>(7)</sup> que se utiliza do método de perturbações de Kubo e Tomita<sup>(3)</sup>. Nosso modelo estará baseado neste hamiltoniano apresentado por McConnell. Sobre ele aplicaremos as idéias de Anderson e Blume.

### III. O MÉTODO DE ANDERSON<sup>§§</sup>

O hamiltoniano do problema contém então 3 parcelas, descritas após a expressão 1.  $\hat{H}_0$  é independente do tempo mas  $\hat{H}_p$  e  $\hat{H}_m$  dependem do tempo.  $\hat{H}_m$  encerra todas as características não magnéticas do sistema e tem importantes propriedades:

- (i) Comuta com  $\hat{H}_0$ .
- (ii) Comuta com o momento de dipolo magnético  $\hat{\mu}$ ;  $\hat{\mu}$  é necessário para o cálculo da intensidade de radiação, através da expressão<sup>§§§</sup>:

$$2. \quad I(\omega) = \text{Tr} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mu}(t) \cdot e^{-i\omega t} dt \right|^2$$

Onde  $\hat{\mu}(t)$  é o momento de dipolo magnético na representação de Heisenberg.

- (iii)  $\hat{H}_m$  não comuta com  $\hat{H}_p$ ; as duas primeiras propriedades fazem com que  $\hat{H}_m$  não influencie diretamente a linha magnética. Contudo, por não comutar com  $\hat{H}_p$ ,  $\hat{H}_m$  é responsável pelo fenômeno de estreitamento. Isto fica mais nítido quando escrevemos a equação de movimento para  $\hat{H}_p$ :

§ Trata-se do hamiltoniano 48 ou 49-53 deste trabalho (pag. 25)

§§ Para maiores detalhes, reporte-se à referência (1).

§§§ Vide o apêndice I da referência (1).

3. 
$$-i\hbar \frac{d\hat{H}_p}{dt} = [\hat{H}_0, \hat{H}_p] = [\hat{H}_0, \hat{H}_p] + [\hat{H}_m, \hat{H}_p]$$

(iv) Anderson faz uma importante suposição adicional:  $\hat{H}_p$  ... não tem elementos de matriz importantes conectando diferentes autoestados de  $\hat{H}_0$ . Isto é equivalente a considerar, para qualquer instante:

4. 
$$[\hat{H}_0, \hat{H}_p] = 0$$

e a expressão 3 se simplificará para:

5. 
$$-i\hbar \frac{d\hat{H}_p}{dt} = [\hat{H}_m, \hat{H}_p]$$

evidenciando  $\hat{H}_m$  como o único responsável pelo movimento de  $\hat{H}_p$ .

Ocorre então que a expressão 5 não é usada por Anderson em seus cálculos e o seu modelo consiste exatamente em substituir esta lei de variação para  $\hat{H}_p$  por uma variação aleatória. A seu favor Anderson argumenta que o efeito de  $\hat{H}_p$  de volta sobre  $\hat{H}_m$  pode ser negligenciado, parecendo por isso que os movimentos devidos a  $\hat{H}_m$  são não correlacionados. Esta idéia da modulação estocástica do hamiltoniano (ao lado da suposição (iv)) é a base de seu modelo de cálculo.

A hipótese (iv) torna o problema sempre diagonal na representação de autoestados de  $\hat{H}_0$ , passando a ser tratado exclusivamente em termos dos autovalores da energia a cada instante. Neste sentido trata-se de uma teoria puramente estocástica já que todo o problema quântico é resolvido previamente.

O estudo das funções aleatórias tem grande importância e para tanto se pode consultar Wang e Uhlenbeck<sup>(14)</sup>.

A hipótese (iv) permitirá escrever uma expressão simples para os elementos de matriz de  $\hat{\mu}(t)$  :

6. 
$$\mu_{ij}(t) = \mu_{ij}(0) \cdot \exp\left\{i\omega_{ij}^{(0)}t + i\int_0^t \Delta\omega_{ij}(t') dt'\right\}$$

que substituída em 2 fornecerá a fórmula final para  $I(\omega)$ <sup>§</sup> - os

---

§ I é intensidade,  $\omega$  frequência angular.

passos intermediárias são exatamente as expressões 11 até 17 do artigo de Anderson<sup>(1)</sup>:

$$7. \quad I_{ij}(\omega) \sim \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -i(\omega - \omega_{ij}^{(0)})t + i \int_0^t \Delta \omega_{ij}(t') dt' \right\} dt \right|^2$$

onde os índices  $i$  e  $j$  se referem aos níveis  $i$  e  $j$  do hamiltoniano  $\hat{H}_0$  (daqui para diante nós os omitiremos);  $\omega_{ij}^{(0)}$  é a sua diferença de energias  $E_i - E_j$ ; e  $\Delta \omega_{ij}$  é uma função aleatória do tempo - representa a diferença  $\omega_i - \omega_j$  de duas funções aleatórias.

É conveniente transformar a expressão 7 em termos de sua transformada de Fourier: a função de correlação. Os detalhes desta transformação novamente se encontram em Anderson<sup>(1)</sup> - expressão 23, e Foley<sup>(15)</sup> - expressões 12 e 13. Resulta:

$$8. \quad I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ i(\omega - \omega^{(0)})\tau \right\} \cdot \varphi(\tau) d\tau$$

onde a função de correlação  $\varphi(\tau)$  é:

$$9. \quad \varphi(\tau) = \left( \exp \left\{ -i \int_t^{t+\tau} \Delta \omega(t') dt' \right\} \right)_{\text{média sobre } t}$$

ou então:

$$10. \quad \varphi(\tau) = \left( \exp \left\{ +i \int_0^t \Delta \omega(t') dt' \right\} \cdot \exp \left\{ -i \int_0^{t+\tau} \Delta \omega(t') dt' \right\} \right)_{\text{média sobre } t}$$

ou mesmo, com uso da expressão 6:

$$11. \quad \varphi(\tau) = \left( \mu_{ij}(t) \cdot \mu_{ij}^+(t+\tau) \right)_{\text{média sobre } t}$$

onde  $\hat{\mu}^+$  é o complexo conjugado de  $\hat{\mu}$ .

Aqui na expressão 11 voltamos a escrever os índices  $i$  e  $j$ , evidenciando que Anderson trabalha apenas com um elemento de matriz. Como veremos adiante, Blume trabalha com toda a matriz. Voltaremos a discutir esta expressão 11 com mais atenção (vide pág. 11 e seguintes deste trabalho).

Para o estreitamento por movimento, assume-se que  $\Delta \omega$  seja uma modulação do tipo markofiano. Uma função markofiana pode ser definida (vide Wang e Uhlenbeck<sup>(14)</sup>) como uma função aleatória

cuja probabilidade  $W(f_2 | f_1, \Delta t)$  de que ela assumia valor  $f_2$  no instante  $t + \Delta t$  se seu valor foi  $f_1$  no instante  $t$ , é independente do valor desta função em qualquer instante anterior a  $t$ . Ou seja, a probabilidade depende apenas do valor da função num instante anterior, não depende de sua derivada, sua história passada, etc. Sendo a influência  $\mathcal{H}_m$  sobre  $\mathcal{Q}_0$ , bastante complicada de modo a que a função aleatória sofra variações repentinas e não correlacionadas, a hipótese markofiana se torna razoável.

Trata-se pois de calcular a expressão 9 quando  $\Delta \omega$  é markofiano. Tal cálculo aparece precisamente na sequência de expressões 46 até 49 da referência (1). Não irei repeti-lo e o resultado é:

$$\underline{12.} \quad \varphi(\tau) = \underline{W}_1 \cdot \exp \left\{ \tau (i \underline{\Delta \omega} + \underline{\Pi}) \right\} \cdot \underline{1}$$

onde denotamos vetores com um grifo e matrizes quadradas com um grifo duplo.  $\underline{W}_1$  é um vetor que contém como elemento a distribuição estática  $W_1(f)$  - onde  $f$  é a função aleatória - que é a distribuição de probabilidade da função assumir aquele valor  $f$  se o processo é abandonado a si próprio por um período indefinido. No caso de nosso interesse (molécula anisotrópica em um líquido) esta distribuição estática é fornecida pela igual probabilidade do eixo de simetria se orientar em qualquer das direções do espaço; corresponde à distribuição  $P(\theta) = \frac{1}{2\pi} \delta(\theta)$  (vide página 57 deste trabalho).  $\underline{\Delta \omega}$  é uma matriz diagonal cujos elementos diagonais são os vários valores assumidos por  $\Delta \omega$ . ...

$\underline{\Pi}(f_1, f_2)$  é a matriz estocástica do problema e seus elementos são as probabilidades por unidade de tempo de que ocorra uma transição de  $f_1$  para  $f_2$ .  $\underline{1}$  é o vetor onde todos os elementos são a unidade.

O problema está em princípio resolvido, mas resta a tarefa de calcular  $\varphi(\tau)$  efetivamente. Anderson propõe uma diagonalização da matriz  $(i \underline{\Delta \omega} + \underline{\Pi})$  com concomitante transformação dos vetores  $\underline{W}_1$  e  $\underline{1}$ . Assim demonstra que  $\varphi(\tau)$  é uma soma de exponenciais (onde os expoentes são os autovalores da matriz, autovalores complexos) e conseqüentemente  $\underline{I}(\omega)$ , sua transformada de

Fourier, é uma soma de lorentzianas. Este caminho apresenta a grande vantagem de nos fornecer os autovalores da matriz ...  $(i\Delta\omega + \underline{\Pi})$ , e estes autovalores, por aparecerem como expoentes, encerram significado físico importante: sua parte real dá a largura de sua contribuição para a intensidade e sua parte imaginária dá a posição central desta mesma contribuição<sup>§</sup> (vide página 326 da referência (1)).

Anderson diagonaliza a matriz e em seguida integra a função de correlação (expressão 8). Sack<sup>(16)</sup> contudo expõe que tal diagonalização não é necessária, pois a integral 8 é realizável imediatamente e tem sua expressão em termos da matriz inversa:

$$13. \quad I(\omega) \sim 2 \operatorname{Re} \left[ \underline{W}_1 \cdot \left( p \cdot \underline{1} - i \Delta\omega - \underline{\Pi} \right)^{-1} \cdot \underline{1} \right]$$

onde  $p = i\omega$ , e  $\underline{1}$  é a matriz unidade.

Tal caminho direto, que é o seguido por Blume, não apresenta os autovalores do problema e ademais, exige uma inversão para o cálculo de cada ponto do espectro. Em nossos cálculos seguimos um interessante modo de inverter a matriz, que o faz através de uma diagonalização (vide página 36 deste trabalho). Apresenta portanto os autovalores e uma única diagonalização bastará para calcular toda a curva. Oportunamente discutiremos os detalhes (capítulo IX).

#### IV. O MÉTODO DE BLUME<sup>(2)</sup> E SUAS RELAÇÕES COM O MÉTODO DE ANDERSON<sup>(1)</sup>

A hipótese (iv) do capítulo anterior é restritiva. Ela supõe que se  $\hat{b}$  é diagonalizado num instante ele continuará diagonal para todos os instantes seguintes, ou dizendo de outro modo:

$$14. \quad [\hat{b}(t), \hat{b}(t')] = 0 \quad \text{para qualquer } t \text{ e } t'.$$

---

§ Os significados das partes real (largura) e imaginária (posição) aparecem aqui trocados em relação ao usual (real  $\rightarrow$  posição; imaginário  $\rightarrow$  largura) devido a um fator  $i = \sqrt{-1}$  contido em  $p: p = i\omega$ .

Todo o efeito da variação de  $\hat{\mathcal{H}}$  se resume na variação de seus autovalores, daí o nome de "modelo de modulação estocástica da frequência". Os problemas quântico e estocástico são separados previamente e resolvidos independentemente.

Há circunstâncias, conforme Blume<sup>(2)</sup>, em que este modelo é inadequado devido à importância dos efeitos não adiabáticos. São situações onde a variação no tempo do hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  causa transições entre os estados de uma determinada base. A resolução deste problema mais geral (com um número finito de estados quânticos e de posições estocásticas) toma a forma de uma revisão do método de Anderson, agora misturando os aspectos quântico e aleatório. Não pode entretanto, obviamente, ser deduzido deste.

A intensidade de linhas ainda é a transformada de Fourier (ou pode-se também expressar como uma transformada de Laplace) de uma função de correlação  $\psi(\tau)$ . Tal função contudo não será exatamente a expressão 11, conforme a usou Anderson. Mais genericamente escreveremos (partindo de Blume e Tjon<sup>(17)</sup>):

$$\underline{15.} \quad \psi(\tau) = \left\langle \hat{\mathcal{H}}^-(0) \cdot \hat{\mathcal{H}}^+(\tau) \right\rangle$$

onde :

$$\underline{16.} \quad \hat{\mathcal{H}}^+(\tau) = \exp\left\{i \int_0^\tau \hat{\mathcal{H}}(t) dt\right\} \cdot \hat{\mathcal{H}}^+(0) \cdot \exp\left\{-i \int_0^\tau \hat{\mathcal{H}}(t') dt'\right\};$$

$\hat{\mathcal{H}}^+$  é a interação do sistema com o campo oscilatório de ressonância (não confundir com o campo constante externo  $\vec{H}$ );  $\hat{\mathcal{H}}^-$  é o conjugado hermitiano de  $\hat{\mathcal{H}}^+$ ; os parênteses angulares denotam uma média sobre os estados quânticos possíveis; os parênteses redondos denotam uma média sobre as propriedades aleatórias do hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}(t)$ , que governa a dependência temporal de  $\hat{\mathcal{H}}^+(t)$ . Os operadores exponenciais são devidamente ordenados no tempo.

Estudemos pois os vários aspectos em que a expressão 15, ponto de partida para Blume, se distingue de sua correspondente expressão 11, ponto de partida para Anderson:

(i) Em primeiro lugar o hamiltoniano de interação  $\hat{\mathcal{H}}^+$  (do sistema com o campo externo, para emissão do fóton) que existe nas expressões de Blume é essencialmente idêntico ao momento de dipolo magnético  $\hat{\mu}$ , de que faz uso Anderson. Podemos escrever:

$$\underline{17.} \quad \hat{\mu} = -\bar{g} \cdot \hat{p} \cdot \hat{S}_x$$

onde supomos que o campo de radiofrequência é  $H_1 \cos \omega t$ , na direção  $x$ , perpendicular ao campo estático  $H$ , na direção  $z$ .

(ii) Em seguida o que se tem em 15 é uma média sobre os estados quânticos. Para entendermos começemos com o caso simples de um hamiltoniano  $\hat{H}$  independente do tempo. Esta explicação está baseada em Blume e Tjon<sup>(17)</sup>:

Podemos escrever a intensidade total de ressonância como uma soma ponderada de intensidades parciais próprias de transições entre dois estados específicos do hamiltoniano  $\hat{H}$  (já que este não depende do tempo):

$$\underline{18.} \quad I(\omega) = \sum_{ij} p_i \cdot I_{ij}(\omega)$$

onde  $p_i$  é a probabilidade de encontrar o sistema no estado inicial  $|i\rangle$ . Do mesmo modo, a transformada de Fourier da intensidade total também poderá ser escrita como a soma das transformadas de Fourier das intensidades parciais:

$$\underline{19.} \quad \mathcal{F}(I) = \sum_{ij} p_i \mathcal{F}(I_{ij})$$

Mas a quantidade  $\mathcal{F}(I_{ij})$  para a transição  $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$  é calculada como (vide Blume e Tjon<sup>(17)</sup>)§:

$$\underline{20.} \quad \mathcal{F}(I_{ij}) = \langle i | \hat{H}^-(0) | j \rangle \langle j | \hat{H}^+(\tau) | i \rangle$$

Substituindo-se 20 em 19, e lembrando que  $\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| = 1$ , temos:

$$\underline{21.} \quad \mathcal{F}(I) = \langle \hat{H}^-(0) \cdot \hat{H}^+(\tau) \rangle$$

onde a média  $\langle \dots \rangle$  é definida como:

$$\underline{22.} \quad \langle \hat{x} \rangle = \sum_i p_i \langle i | \hat{x} | i \rangle$$

Naturalmente  $\mathcal{F}(I)$  na expressão 21 é a função de correlação  $\chi$  mas ela só terá uma expressão assim simples quando  $\hat{H}$  é inde-

---

§ Esta expressão 20 é deduzida a partir da expressão para a probabilidade de emissão de um foton quando a molécula faz uma transição do estado  $i$  para o estado  $j$  (vide expressão 80.15, - Davidov<sup>(18)</sup>).

pendente do tempo. Que fazer quando  $\hat{\mathcal{H}}$  depende do tempo? Este é o problema que Anderson e Blume resolvem, um com uma hipótese simplificativa e o outro genericamente.

(iii) Que fez Anderson em sua expressão 11? Basicamente colocou toda a dependência temporal de  $\hat{\mathcal{H}}$  na variação de seus autovalores, podendo assim eleger dois autoestados  $i$  e  $j$  na expressão 20, que passou a estudar isoladamente. Não há pois, a soma quântica 19. Restou apenas calcular a média estatística sobre os números obtidos na expressão 20 (ou 11). Ao mesmo tempo esta hipótese simplificativa permitiu escrever 11 na forma 9 que é própria para o tratamento em termos de funções aleatórias e Anderson passa todo o restante de seu trabalho a desenvolver este aspecto estatístico.

(iv) Vejamos agora, à luz da discussão feita até aqui, como se coloca o problema de um hamiltoniano que não comuta consigo mesmo para todo o instante, e como, em linhas gerais, Blume o resolve.

Não há autoestados definidos do sistema, não se pode isolar uma transição  $i \rightarrow j$  independente e é impossível se furtar da soma quântica 19. E há que se fazer a média estatística, o que é o ponto delicado da questão. Vejamos:

A média estatística é feita sobre o operador  $\hat{\mathcal{H}}$  que faz evoluir o operador  $\hat{\mathcal{H}}^+(\tau)$  (vide expressão 16). Não sendo possível isolar transições  $i \rightarrow j$  independentes, passar-se-á a trabalhar com médias estatísticas, não de números (ou diferenças de números), mas de operadores. Pelo fato de os estados serem continuamente misturados, as diferenças entre os dois elementos de matriz do hamiltoniano (como faz Anderson) não terão significado definido.

O problema necessita ser atacado globalmente e para tanto Blume faz uso do operador de Liouville para o hamiltoniano. O operador de Liouville pode ser definido da seguinte forma: para qualquer operador  $\hat{A}$  pode-se associar um operador de Liouville  $\hat{A}^x$  que agindo sobre qualquer operador  $\hat{B}$  fornece o comutador de  $\hat{A}$  com  $\hat{B}$ . Ou seja:

$$\underline{23.} \quad \hat{A}^x \hat{B} = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}]$$

Trata-se de um operador que transforma operadores em outros operadores. Tem portanto índices duplos, tem autovalores e autooperadores (ao invés de autoestados). O significado físico do operador de Liouville para o hamiltoniano pode ser entendido quando observamos seus autovalores: tais autovalores são todas as possíveis diferenças  $E_i - E_j$  de todos os níveis de energia do hamiltoniano. A principal propriedade do operador de Liouville utilizada aqui será:

$$\underline{24.} \quad \exp\{\hat{A}\} \cdot \hat{B} \cdot \exp\{-\hat{A}\} = \exp\{\hat{A}^x\} \cdot \hat{B}$$

de modo que a substituição de 24 em 16 fornece<sup>§</sup>:

$$\underline{25.} \quad \hat{\mathcal{L}}^+(\tau) = \exp\left\{i \int_0^\tau \hat{\mathcal{L}}^x(t') dt'\right\} \cdot \hat{\mathcal{L}}^+(0)$$

e 15 se torna:

$$\underline{26.} \quad \varphi(\tau) = \left\langle \hat{\mathcal{L}}^-(0) \cdot \exp\left\{i \int_0^\tau \hat{\mathcal{L}}^x(t') dt'\right\} \cdot \hat{\mathcal{L}}^+(0) \right\rangle$$

A expressão 25 nos mostra que a evolução temporal de  $\hat{\mathcal{L}}^+$  é calculada com o uso de um único operador de Liouville. E como  $\hat{\mathcal{L}}^+(0)$  e  $\hat{\mathcal{L}}^-(0)$  não dependem do tempo se poderá escrever 26 como:

$$\underline{27.} \quad \varphi(\tau) = \left\langle \hat{\mathcal{L}}^-(0) \cdot \left( \exp\left\{i \int_0^\tau \hat{\mathcal{L}}^x(t) dt\right\} \right) \cdot \hat{\mathcal{L}}^+(0) \right\rangle$$

e a questão agora é calcular esta média estocástica do operador de Liouville.

A matriz de Liouville tem índices duplos e assim sua dimensão será de valor igual ao quadrado da dimensão do hamiltoniano do problema. Anderson calculou a média estocástica de um número -  $\exp\{-i\Delta\omega dt\}$  -

§ Note-se que a expressão 24 pode ser estendida ao caso de interesse que é o seguinte:

$$\underline{24'} \quad \hat{B}(t) = \exp\left\{i \int_0^t \hat{\mathcal{L}}(t') dt'\right\} \cdot \hat{B} \cdot \exp\left\{-i \int_0^t \hat{\mathcal{L}}(t') dt'\right\} = \exp\left\{i \int_0^t \hat{\mathcal{L}}^x(t') dt'\right\} \cdot \hat{B}$$

onde os sinais - e + sob a exponencial indicam ordenação temporal negativa e positiva, respectivamente. Vide Blume<sup>(2)</sup>, pag. 358.

e para tanto, trabalhou com uma matriz  $(i \Delta\omega + \Pi)$  com dimensão igual ao número de posições estocásticas. Blume calcula a média estocástica de um operador (Liouville para o hamiltoniano:  $\exp\left\{i \int_0^t \hat{H}^x(t) dt\right\}$ ) e para tanto trabalhará com uma matriz de dimensão igual ao produto das dimensões estocástica e quântica (a parte quântica, com índices duplos).

O hamiltoniano aleatório tem a seguinte expressão:

$$\underline{28.} \quad \hat{H}(t) = \sum_j \hat{V}_j \cdot f_j(t)$$

onde  $f_j(t)$  é qualquer combinação da função aleatória  $f(t)$  básica<sup>§</sup>. Calcular aqui uma média estocástica é portanto calcular a média sobre os possíveis valores de  $f(t)$ .

Numa pequena interrupção na sequência normal do assunto, definirei agora o conceito de média parcial, sem de início apresentar sua razão de ser. Podemos escrever:

$$\underline{29.} \quad (U(t)) = \sum_{\alpha} p_{\alpha} (\alpha | \underline{U}(t) | \alpha)$$

analogamente à expressão 22. Aqui  $U(t)$  é qualquer função (como no caso de Anderson) ou operador, que depende de  $f(t)$ ;  $\underline{U}(t)$  por sua vez é a matriz cujos elementos<sup>§§</sup> são as médias parciais de  $U(t)$ , que são médias condicionadas ao valor inicial  $f(t)=\alpha$  e  $f(t)=\beta$ .

§ No trabalho de Anderson<sup>(1)</sup> a própria frequência de emissão  $\Delta\omega$  é tratada diretamente como uma função aleatória  $f(t)$ . Wang e Uhlenbeck<sup>(14)</sup> estudam especificamente este tipo de funções. Blume<sup>(2)</sup>, ao incluir os efeitos devidos a elementos não diagonais do hamiltoniano, já não pode estudar apenas uma simples função aleatória  $f(t)$ . Supõe então que o operador hamiltoniano varia aleatoriamente no tempo, escrevendo-o na forma 28, onde  $f_j(t)$  é uma combinação adequada da função  $f(t)$ . De modo geral escolhemos  $f_j(t)$  de tal modo que  $f_j(t)=1$  se  $f(t)=i_j$  (onde  $i_1, i_2, \dots, i_n$  são os valores possíveis para a função aleatória descontínua  $f(t)$ ) e  $f_j(t)=0$  no caso de  $f(t) \neq i_j$ . Vide Blume<sup>(2)</sup> página 352.

§§ Se  $U(t)$  é uma função, os elementos desta matriz são números. No caso de Blume  $U(t)$  é um operador e tais elementos serão matrizes.

na]  $f(t) = t$ ;  $P_a$  é a probabilidade estacionária § para se ter  
 $f(t) = a$ .

No caso de Blume o que se tem é:

$$30. \quad U(t) = \hat{U}(t) = \exp \left\{ i \int_0^t \hat{\mathcal{L}}^x(t') dt' \right\}$$

Não é possível calcular diretamente a média estocástica de um operador exponencial, nem mesmo sua média parcial ( $a | \hat{U}(t) | t$ ). Pode-se certamente calcular  $(\hat{\mathcal{L}}(t))$  ou  $(\hat{\mathcal{L}}^x(t))$  dada a definição 28, mas  $\hat{U}(t)$  tem aqui  $\hat{\mathcal{L}}^x$  no expoente e não se pode por exemplo esquecer que:

$$31. \quad \left( \exp \left\{ i \int_0^t \hat{\mathcal{L}}^x(t') dt' \right\} \right) \neq \exp \left\{ i \left( \int_0^t \hat{\mathcal{L}}^x(t') dt' \right) \right\}$$

A expressão 29 se tornará importante porque Blume usa de um artifício esperto - se baseia numa equação integral para  $\hat{U}(t)$  e no caráter markofiano da função aleatória. Sendo  $\hat{U}(t)$  um operador exponencial ele obedecerá à seguinte equação integral §§:

$$32. \quad \hat{U}(t) = 1 + i \int_0^t \hat{U}(t') \cdot \left[ \sum_j \hat{V}_j^x \cdot f_j(t') \right] dt'$$

Se se calcular diretamente a média desta equação ela terá pouca

§ Define-se como processo estocástico estacionário aquele cujas probabilidades de que a função assuma cada valor possível são independentes do tempo e as probabilidades condicionadas dependem apenas das diferenças dos tempos.

§§ Blume, a respeito desta equação integral, lembra que a derivada de  $\hat{U}$  é:

$$32' \quad \frac{d\hat{U}}{dt} = i \cdot \hat{U}(t) \cdot \hat{\mathcal{L}}^x(t)$$

que aparentemente tem os operadores na ordem inversa no segundo membro. Não se pode contudo esquecer na expressão 30 que o exponencial corresponde ao ordenamento cronológico negativo (tempos maiores à direita), daí a aparente inversão (vide expressão A3, página 358 do artigo de Blume<sup>(2)</sup>).

utilidade porque o segundo membro torna-se ainda mais complicado que o primeiro. Mas calculando a média parcial  $(a|\dots|b)$  de ambos os lados da equação, pode-se fazer uso da propriedade markofiana da função  $\{t\}$  no cálculo da média da integral. Teremos:

$$33. \quad (a|\hat{U}(t)|b) = (a|\hat{P}(t)|b) + i \left( a \left| \int_0^t \hat{U}(t') \cdot \sum_j \hat{V}_j^x \cdot \underline{F}_j(t') dt' \right| b \right)$$

onde  $(a|\hat{P}(t)|b)$ , média condicionada da unidade, é a probabilidade de  $\{t\}$  ser  $b$  no instante  $t$  dado que  $\{t\}$  foi  $a$  no instante zero;  $\underline{F}_j$  é uma matriz diagonal cujos elementos são os valores assumidos por  $\{j(t')\}$ .

33 deve ser desenvolvido; não se pode contudo passar simplesmente as médias para dentro do sinal de integração:

$$34. \quad (a|\int_0^t \dots dt'|b) \neq \int_0^t (a|\dots|b) dt'$$

porque o integrando é função de  $t'$  e no segundo membro de 34 se tem  $\{t\}=b$  no instante  $t'$  ao invés de  $\{t\}=b$  no instante  $t$ . É quando entra a hipótese markofiana:

$$35. \quad (a|\int_0^t \dots dt'|b) = \sum_c \int_0^t (a|\dots|c) (c|\hat{P}(t-t')|b) dt'$$

Ou seja: pediu-se que  $\{t\}$  seja  $c$  no instante  $t'$  e sendo assim multiplicou-se pela probabilidade  $(c|\hat{P}(t-t')|b)$  de que  $\{t\}$  viesse a ser  $b$  no instante posterior  $t$ . Somou-se em seguida sobre todas as alternativas  $c$ . Por certo 35 também é correta quando  $\{t\}$  não é markofiana mas assim ela será de pouca valia, pois não se tem uma expressão definida para  $(c|\hat{P}(t-t')|b)$ . Se  $\{t\}$  é markofiana contudo,  $(c|\hat{P}(t-t')|b)$  será a própria quantidade  $W(c|b, t-t')$  definida na página 9, e caracteriza completamente o processo.

Se terá então:

$$36. \quad (a|\hat{U}(t)|b) = (a|\hat{P}(t)|b) + i \left( a \left| \int_0^t \hat{U}(t') \cdot \sum_j \hat{V}_j^x \cdot \underline{F}_j(t') \right| c \right) \cdot (c|\hat{P}(t-t')|b) dt'$$

A expressão 36 é a mesma expressão que está ao final da página 354 da referência (2). É uma equação integral para a matriz  $\hat{U}(t)$  - em lugar de 32 que é uma equação integral para o operador  $\hat{U}(t)$ . O desenvolvimento a partir de 36 para encontrar sua so-

lução é puramente algébrico. Blume preferiu encontrar  $\tilde{U}(p)$  - transformada de Laplace de  $\hat{U}(t)$  - que fornece diretamente a intensidade de linha. Não repetirei as passagens; trata-se das equações 16' até 22 da referência (2). O resultado é (compare-se com a expressão 13 para Anderson-Sack):

$$37. \quad I(\omega) = \sum_{m_i, m_f, m'_i, m'_f} \langle m_i | \hat{\mathcal{H}}_p^-(\omega) | m'_i \rangle \cdot \sum_{a,b} p_a \langle m_f | m'_f \rangle a \left[ \left[ p \frac{1}{\omega} - \left( \underline{U} + i \sum_j \hat{V}_j^x \cdot \underline{F}_j \right) \right]^{-1} \right] \langle m'_f | m'_i \rangle$$

$$\cdot \langle m'_f | \hat{\mathcal{H}}_p^+(\omega) | m'_i \rangle$$

onde:

$m_i$  e  $m'_i$  denotam estados iniciais,  $m_f$  e  $m'_f$  denotam estados finais,  $\underline{U}$  é a matriz estocástica. Em 37 se assumiu que todos os estados quânticos são equiprováveis.

Agora há que se trabalhar matematicamente com as matrizes do mesmo modo que se fez em Anderson e Sack, mas a dimensão da matriz aumentou. Exceto pelas dificuldades ligadas ao tamanho da matriz, o método de Blume permite considerar o efeito dos elementos quânticos não diagonais.

V. OS MÉTODOS DE ANDERSON E BLUME NOS LIMITES DE GRANDE E PEQUENO ESTREITAMENTO; COMPARAÇÃO COM A REGIÃO DE VALIDADE DO MÉTODO DE PERTURBAÇÕES.

Freed e Fraenkel<sup>(12)</sup> (1963) apresentam uma boa discussão das regiões de validade dos vários métodos, muito embora ainda não conhecessem o trabalho de Blume.

Quanto ao cálculo de perturbações<sup>(3,7,8)</sup> (e sua variação em termos da matriz de relaxação<sup>(8,9,10,11)</sup>), ele é válido para (vide Abragam<sup>(3)</sup> - página 283):

$$38. \quad \left[ \overline{|\hat{\mathcal{H}}_p|^2} \cdot \tau_c^2 \right]^{1/2} \ll 1$$

onde  $\hat{\mathcal{H}}_p$  é o hamiltoniano de perturbação e  $\tau_c$  é o tempo de correlação próprio de seus movimentos aleatórios<sup>§</sup>.

---

§ A frequência de transições estocásticas, igual a  $\frac{1}{\tau_c}$  foi designada em nosso programa pelo parâmetro PI.

Assim, de modo geral  $|\hat{\mathcal{H}}_p|$  deve ser pequeno, muito embora no limite para  $\tau_c$  muito pequeno (estreitamento máximo), o método será válido mesmo com um  $|\hat{\mathcal{H}}_p|$  arbitrariamente grande. O cálculo de perturbações nos diz então que nas situações de estreitamento máximo o espectro é fundamentalmente determinado pelos autovalores de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , independente de quão grande seja  $|\hat{\mathcal{H}}_p|$ , agindo a perturbação apenas no sentido de alargar a linha e mudar sua forma<sup>§</sup>. Ademais, esta teoria dá conta perfeitamente de situações onde  $\hat{\mathcal{H}}$  não comuta consigo mesmo para todos os tempos (presença de elementos não diagonais).

O método de Anderson por sua vez pode ser aplicado a toda a região de variação de  $\tau_c$  (ou PI) mas tem a séria limitação de não dar conta dos elementos não diagonais do problema quântico (as chamadas interações pseudoseculares e não seculares, tais como elementos em  $\hat{I}_+$  e  $\hat{I}_-$ ). Em problemas não adiabáticos onde a contribuição destes elementos seja importante, o método de Anderson dará maus resultados.

O método de Blume é o único que tem validade em toda a região de variação do parâmetro estocástico PI.

Vamos dar agora atenção a um aspecto do método de Anderson<sup>(1)</sup>: ele faz, conforme suas palavras (- página 319), "a hipótese de que  $|\hat{\mathcal{H}}_p|$  é pequeno o suficiente para que ele não contenha elementos de matriz importantes conectando estados diferentes  $E_i^{(0)}$  e  $E_j^{(0)}$  de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ ". Anderson sugere que se possa "não desprezar os elementos não diagonais mas tratá-los como se viessem os efeitos apenas dos elementos diagonais". Sugere "computar seus efeitos não rigorosamente sempre que eles sejam importantes".

Isto nos deixa diante das seguintes duas opções para o cálculo (além de outras possíveis mais complicadas, que não consideramos):

(i) Considerar apenas os elementos diagonais da matriz, des-

---

§ Assume-se uma perturbação  $\hat{\mathcal{H}}_p(t)$  com média nula, caso contrário existirá um corrimento da linha com relação à posição determinada pelos autovalores de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ .

prezando os outros - aproximação diagonal.

(ii) Realizar uma diagonalização para cada instante - aproximação adiabática.

Quando  $|\hat{\mathcal{H}}_p|$  for pequeno o resultado de Anderson, em qualquer de suas duas opções (i) ou (ii), deverá se aproximar bastante do de Blume. O mesmo não é verdade para  $|\hat{\mathcal{H}}_p|$  grande e por isso preferiremos realizar cálculos nestas situações, para comparar os métodos de Blume e Anderson. Colocando de lado as limitações inerentes ao próprio modelo (que apresentamos no capítulo VIII), - pretendemos que o resultado de Blume seja o correto, em toda a região de variação do parâmetro estocástico PI ou do módulo de  $\hat{\mathcal{H}}_p$ .

#### VI. POSIÇÃO DA LINHA ESTREITADA: DEMONSTRAÇÃO ANALÍTICA A PARTIR DO MÉTODO DE BLUME E CONCORDÂNCIA COM O RESULTADO DO CÁLCULO DE PERTURBAÇÕES

O método de Blume, sendo bastante geral e aplicável em princípio com qualquer valor de  $\tau_c$  ou  $|\hat{\mathcal{H}}_p|$ , se coloca numa posição especial. Assim pois, desenvolvemos uma demonstração analítica, a partir de Blume, de que a posição da linha estreitada é dada - pelos autovalores de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , independentemente da magnitude de  $|\hat{\mathcal{H}}_p|$  e em concordância com o cálculo de perturbações (vide - páginas 12 e 19 deste texto).

Anderson<sup>(1)</sup> nos mostra (pag. 326) que um dos autovalores de seu problema tende a zero quando a velocidade de transição estocástica (PI) é muito grande<sup>§</sup>. E os autovetores correspondentes a este autovalor serão o vetor direito  $\underline{1}$  e o vetor esquerdo  $\underline{P}$  - conjunto de probabilidades  $P_i$  estacionárias (chamado  $\underline{w}_1$  na referência (1)). Ademais, ele nos mostra que este é o único autovalor importante, os outros contribuem pouco para a intensi-

---

§ Com PI grande a matriz estocástica  $\underline{U}$  será grande e Anderson despreza a parte quântica; mais tarde a trata como perturbação.

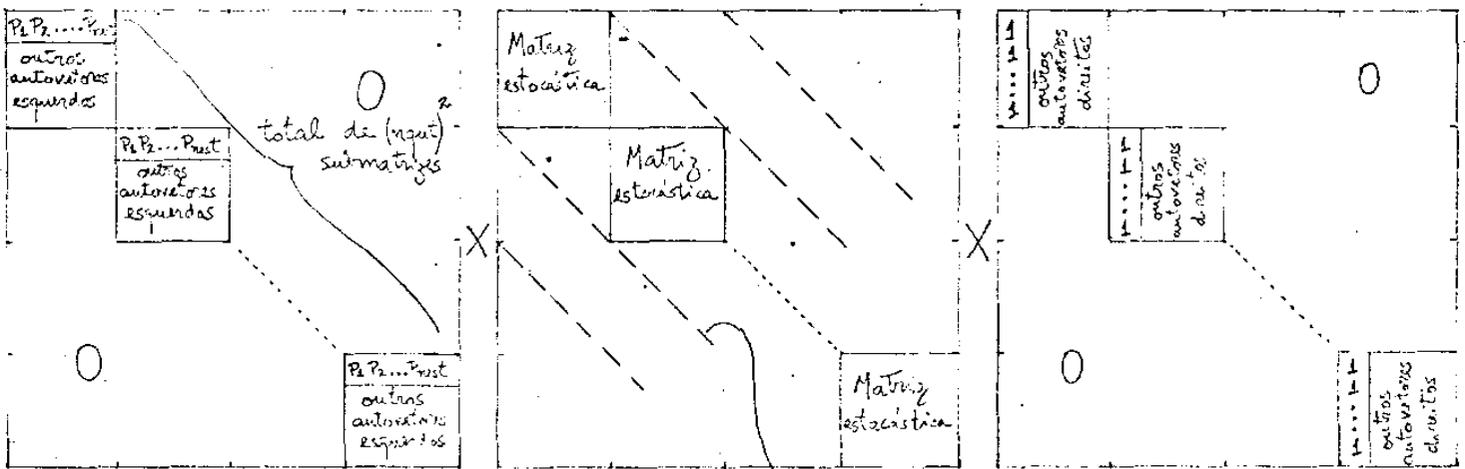
dade §. Estas informações nos orientam para estudar a matriz de Blume no estreitamento grande:

Apliquemos sobre a matriz

39. 
$$\underline{\Pi} + i \sum_j \hat{V}_j^* \underline{F}_j \quad (\text{onde } |\underline{\Pi}| \text{ é grande})$$

que é proveniente da expressão 37, a seguinte transformação §§:

40.



onde:  $\left\{ \begin{array}{l} ngut = \text{dimensão do espaço de Hilbert do problema.} \\ nest = \text{número de posições, ou hamiltonianos, independentes.} \end{array} \right.$

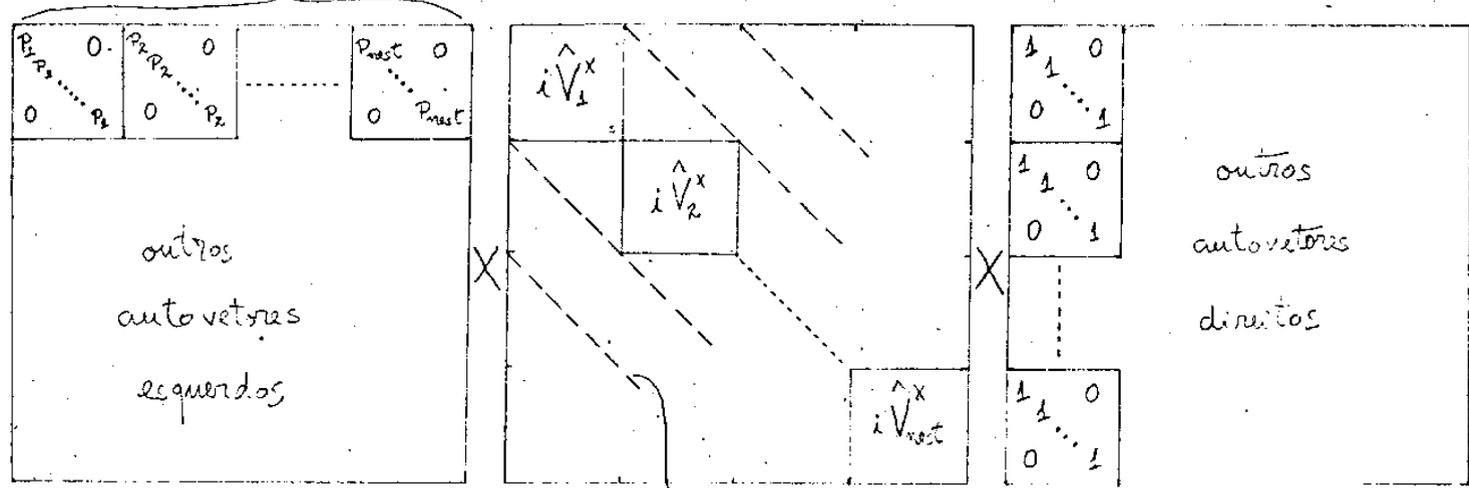
As linhas oblíquas interrompidas indicam as posições dos elementos quadráticos. Estes são diagonais nos índices estocásticos.

§ A própria expressão 12 já nos mostra a importância do autovalor zero (quando  $\underline{\Pi}$  é grande). Sendo  $\underline{W}_1$  e  $\underline{1}$  os autovetores esquerdo e direito de  $\underline{\Pi}$  (com autovalor zero) e estando a multiplicar a exponencial em 12 para o cálculo de  $\varphi(\tau)$ , esta será a única contribuição importante quando se diagonalizar a matriz  $i \underline{\Delta\omega} + \underline{\Pi}$ , desde que se possa desprezar  $\underline{\Delta\omega}$  com relação a  $\underline{\Pi}$ . Todas as contribuições correspondentes aos outros autovalores diferentes de zero terão como coeficientes um número muito pequeno. Ademais, mesmo que não viessem a ter estes coeficientes pequenos, as partes reais destes autovalores serão muito grandes, indicando uma contribuição de largura grande, distribuída por uma região larga do espectro, pouco contribuindo ainda assim para a linha estreitada.

§§ A parcela  $p_1^1$ , proporcional a unidade, não se alterará durante a transformação.

Tal transformação não diagonaliza completamente a matriz (exceto se a parte quântica for nula ou proporcional à unidade). Nos interessamos pelo seu efeito sobre a parte quântica e para estudá-lo mais facilmente reescreveremos a expressão 40 com transposição de linhas e colunas, de modo que agora serão os elementos quânticos (ao invés dos estocásticos) que estarão agrupados em submatrizes ao longo da diagonal:

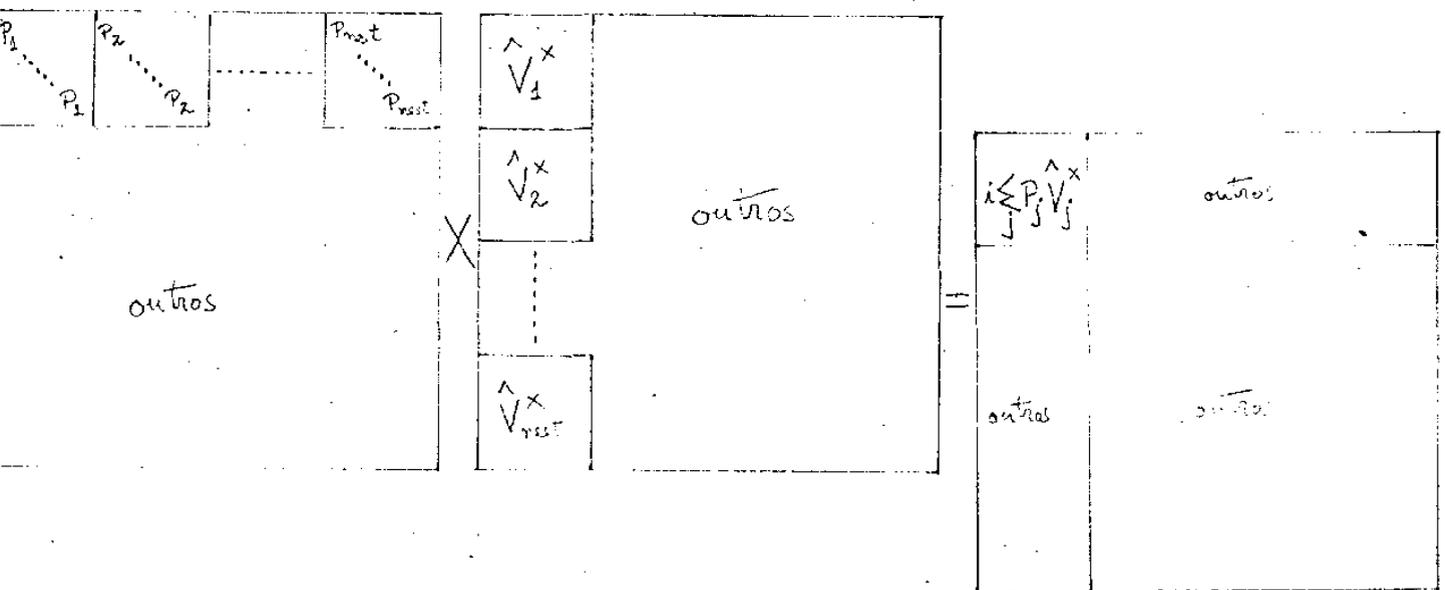
41. total de nest submatrizes



As linhas oblíquas interrompidas indicam as posições dos elementos estocásticos.

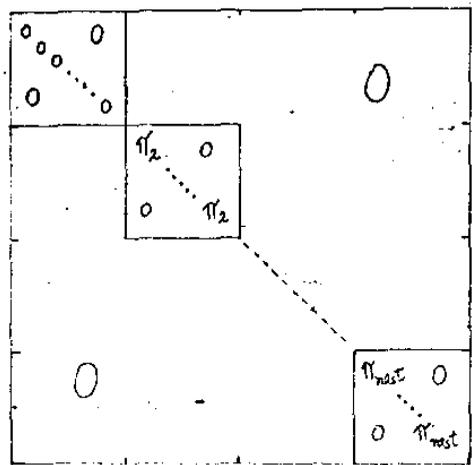
A multiplicação da parte quântica se torna:

42.



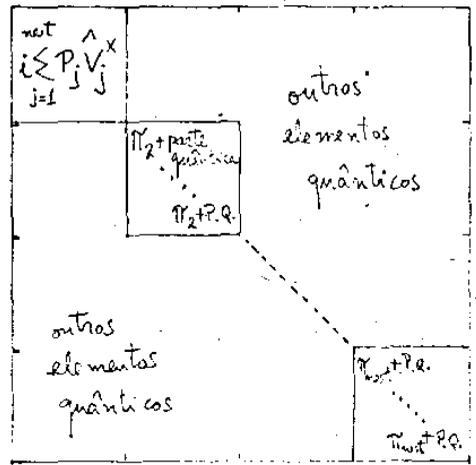
enquanto que a parte estocástica é diagonalizada para:

43.



Somando 43 ao resultado de 42 teremos a matriz final:

44.



Sendo  $PI^{\S}$  grande, também  $\pi_2, \pi_3, \dots, \pi_{nest}$  serão grandes. Eles são as partes reais de elementos diagonais e delimitam uma sequência de submatrizes ao longo da diagonal. Cada uma destas submatrizes contém também elementos quânticos. Contudo todos eles não contribuirão para a intensidade já que para  $PI$  grande apenas o autovalor próximo a zero é importante<sup>§§</sup>. E quanto aos elementos quânticos

§ Todos os elementos (não nulos) da matriz estocástica  $\Pi$  dependem diretamente da velocidade de transição estocástica  $PI$ .

§§ A respeito disto pode-se argumentar que as contribuições (Lorentzianas) correspondentes a elementos diagonais com grande parte real são muito achatadas de modo que não contribuem para a linha estreitada. Mas melhor ainda, se deve lembrar que os coeficientes destas contribuições são já muito pequenos. A própria fórmula de Blume (37) já nos mostra também a importância do autovalor zero. Pois a somatória  $\sum_{\alpha, \beta} p_{\alpha}$  da fórmula 37 é completamente equivalente à multiplicação dos vetores  $\underline{W}_1$  e  $\underline{1}$  pela esquerda

que estão fora das submatrizes diagonais, eles se tornam irrelevantes, pois conectam elementos diagonais com grande diferença entre si.

Os autovalores da submatriz  $i \sum_{j=1}^{nst} P_j \hat{V}_j^x$  passam a determinar a posição da linha (agora deltoforme).  $\sum_{j=1}^{nst} P_j \hat{V}_j^x$  é a matriz de Liouville associada à  $\sum_{j=1}^{nst} P_j \hat{V}_j$ . E quem é  $\sum_{j=1}^{nst} P_j \hat{V}_j$  ?

O hamiltoniano 28 pode ser escrito na forma:

45. 
$$\hat{\mathcal{H}}_0(t) = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_p(t)$$

onde:

46. 
$$\left( \hat{\mathcal{H}}_p(t) \right) = \text{zero}$$

e:

47. 
$$\left( \hat{\mathcal{H}}_0(t) \right) = \sum_{j=1}^{nst} P_j \hat{V}_j = \hat{\mathcal{H}}_0$$

Demonstramos pois, através do método de Blume, que quando se divide o hamiltoniano numa parte isotrópica mais outra cuja média temporal é nula - e há só um modo de fazer isto - a linha estreitada tenderá para o autovalor da parte isotrópica<sup>§</sup>. Note-

é direita na fórmula 13 de Sack ou 12 de Anderson.

Nesse sentido aliás, é interessante observar que a transformação que realizamos na expressão 41 guarda estreita relação com a própria expressão 37 de Blume que poderá ser também escrita como

$$I(\omega) = \overline{\quad} \cdot \square \cdot \parallel$$

O que fazemos agora, nesta demonstração, é mostrar que a parte quântica associada à parte real nula é  $i \sum_{j=1}^{nst} P_j \hat{V}_j^x$  (no limite de grande estreitamento).

§ Ou melhor: diferença de autovalores ou autovalor do operador associado de Liouville.

-se que não foi feita nenhuma restrição à ordem de grandeza da parte não isotrópica  $|\hat{\mathcal{H}}_p|$ .

Nossa pesquisa computacional permitirá estudarmos este fato através de um cálculo direto. Aqui, mais uma vez, a pesquisa terá mais interesse quando  $|\hat{\mathcal{H}}_p|$  é grande pois qualquer desvio da linha que porventura viesse a surgir se tornaria mais acentuado.

## VII. HAMILTONIANO DO SISTEMA

O hamiltoniano do problema que estudamos - ressonância magnética de uma molécula assimétrica (simetria axial) suspensa em um líquido e executando movimentos aleatórios de rotação - quando escrito em um referencial fixo à molécula, é<sup>(13)</sup>:

$$48. \quad \hat{\mathcal{H}}_0 = \beta [g_{\parallel} H_r \hat{S}_r + g_{\perp} (H_p \hat{S}_p + H_q \hat{S}_q)] + A_{\parallel} \hat{I}_r \cdot \hat{S}_r + A_{\perp} (\hat{I}_p \cdot \hat{S}_p + \hat{I}_q \cdot \hat{S}_q)$$

onde  $p, q, r$  formam um conjunto de vetores unitários ortogonais fixos à molécula,  $r$  é o vetor paralelo ao eixo de simetria - trata-se de simetria axial - ;  $H$  é a intensidade de campo magnético aplicado externamente;  $\hat{S}$  e  $\hat{I}$  são operadores de spin eletrônico e nuclear, em unidades  $k$  ;  $A_{\parallel}$  e  $A_{\perp}$  são constantes de acoplamento de estrutura hiperfina (paralela e perpendicular ao eixo  $r$ );  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$  são fatores  $g$  eletrônicos.

Transformado para um referencial fixo ao laboratório<sup>(13)</sup> o mesmo hamiltoniano se tornará<sup>§</sup>:

$$49. \quad \hat{\mathcal{H}}_0(t) = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_0'(t)$$

Na expressão 49 temos:

$$50. \quad \hat{\mathcal{H}}_0 = \bar{g} \cdot \beta \cdot H \cdot \hat{S}_z + \bar{A} \cdot \hat{S} \cdot \hat{I}$$

onde:

$$51. \quad \bar{g} = \frac{1}{3} (g_{\parallel} + 2g_{\perp}) ; \quad \bar{A} = \frac{1}{3} (A_{\parallel} + 2A_{\perp})$$

e:

§ temos chamado  $\hat{\mathcal{H}}_0'$  de  $\hat{\mathcal{H}}_p$ .

$$\begin{aligned}
 \underline{52.} \quad \hat{\mathcal{H}}'_0(t) &= [\Delta g \cdot \beta \cdot H + \Delta A \cdot \hat{I}_z] \left[ \cos^2 \theta(t) - \frac{1}{3} \right] \hat{S}_z + \\
 &+ \frac{1}{2} [\Delta g \cdot \beta \cdot H + \Delta A \cdot \hat{I}_z] \left[ \sin \theta(t) \cdot \cos \theta(t) \right] \left[ \hat{S}_+ e^{-i\varphi(t)} + \hat{S}_- e^{i\varphi(t)} \right] - \frac{1}{4} \Delta A \left[ \cos^2 \theta(t) - \frac{1}{3} \right] \left[ \hat{S}_+ \hat{I}_+ + \hat{S}_- \hat{I}_- \right] + \\
 &+ \frac{1}{4} \Delta A \left[ \sin^2 \theta(t) \right] \left[ \hat{I}_+ \hat{S}_+ e^{-2i\varphi(t)} + \hat{I}_- \hat{S}_- e^{2i\varphi(t)} \right] + \frac{1}{2} \Delta A \left[ \sin \theta(t) \cdot \cos \theta(t) \right] \left[ \hat{I}_+ e^{-i\varphi(t)} + \hat{I}_- e^{i\varphi(t)} \right] \hat{S}_z
 \end{aligned}$$

onde:

$$\underline{53.} \quad \Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp} \quad ; \quad \Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp}$$

$z$  é o eixo que está na direção do campo  $\vec{H}$ ;  $\theta$  e  $\varphi$  são os ângulos polar e azimutal do eixo  $r$  em relação ao sistema  $x, y, z$  do laboratório.  $\hat{\mathcal{H}}'_0(t)$  tem média temporal nula.

### VIII. MODELO DE CÁLCULO

Os métodos de Anderson e Blume foram testados neste problema em algumas condições, tanto com interesse em estudar os próprios métodos de cálculo como de adquirir conhecimento a respeito do sistema físico, expresso no hamiltoniano 49 - 53.

Foi assim elegido um modelo do sistema, resultado de várias aproximações e opções feitas durante o nosso trabalho, e que serão a seguir explicadas. Nosso modelo estará pois expresso no seguinte hamiltoniano<sup>§</sup>, que é uma simplificação das expressões 49 - 53:

§ Nota: O hamiltoniano - modelo 54 - 56 a seguir apresentado se presta ao cálculo da forma de linhas de estrutura hiperfina (colocou-se  $\Delta g = 0$ ). Poder-se-ia estudar também um hamiltoniano formalmente semelhante embora tenha conteúdo físico diferente:

$$\underline{54'.} \quad \hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_p(t)$$

$$\underline{55'.} \quad \hat{\mathcal{H}}_0 = \bar{g} \cdot \beta \cdot H \cdot \hat{S}_z$$

$$\underline{56'.} \quad \hat{\mathcal{H}}_p(t) = \Delta g \cdot \beta \cdot H \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \hat{S}_z + \frac{1}{2} \Delta g \cdot \beta \cdot H \left[ \sin \theta \cdot \cos \theta \right] \left[ \hat{S}_+ + \hat{S}_- \right]$$

Este descreverá a forma de linha devida à assimetria do

$$54. \quad \hat{H}_0 = \hat{H}_{0_0} + \hat{H}_{0_p}(t)$$

onde:

$$55. \quad \hat{H}_{0_0} = \bar{g} \cdot \beta \cdot H \cdot \hat{S}_z + \bar{A} \cdot \hat{S}_z \cdot \hat{I}_z$$

e:

$$56. \quad \hat{H}_{0_p}(t) = \Delta A \cdot \hat{S}_z \left[ \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right] \hat{I}_z + \frac{1}{2} \Delta A \cdot \hat{S}_z \left[ \sin \theta \cdot \cos \theta \right] \left[ \hat{I}_+ + \hat{I}_- \right]$$

Passaremos agora a descrever as simplificações envolvidas:

- a)  $\Delta g = 0$  ; assim se poderá estudar os efeitos de  $\Delta A$  sobre a largura e forma da linha, sem interferência das parcelas em  $\Delta g$ . Nota: grande anisotropia do fator  $g$  é rara; haveria apenas alguns exemplos em sólidos devido à influência de campo cristalino.
- b)  $|\bar{A}| \ll |\bar{g}|$  ; o que não chega a ser uma simplificação. Além disso trataremos situações onde  $|\Delta A| \sim |\bar{A}|$ ; grande anisotropia do fator  $A$  é encontrada em vários exemplos concretos. Temos por exemplo, o caso do átomo de cloro na molécula de  $\text{ClO}_2$ , onde se tem aproximadamente (19, 20, 21, 22);

$$57. \quad A_{\parallel} = 74 \quad ; \quad A_{\perp} = -11 \quad (\text{em gauss})$$

fator giromagnético  $g$  ; foram aqui desprezadas as parcelas em  $\bar{A}$  e  $\Delta A$  (já que  $\Delta A \sim \bar{A} \ll \bar{g}$ ).

A dimensão da matriz de Blune no problema da estrutura hiperfina é quatro ( $2^2$ ) vezes maior (caso de spin eletrônico =  $\frac{1}{2}$ ) que a do problema em  $\Delta g$ . Pode contudo ser feita a aproximação de apenas se estudar a submatriz de absorção (ou a de emissão), uma aproximação que será explicada adiante (vide páginas 29 e 31). Esta submatriz tem dimensão igual àquela em  $\Delta g$ .

Mesmo assim contudo, estas duas matrizes não serão totalmente idênticas. Os elementos têm expressões algébricas análogas mas alguns elementos não diagonais aparecem com sinal trocado numa e noutra matriz. Os resultados com  $\Delta A = 0$  não podem pois ser usados diretamente para estudar o caso  $\Delta g = 0$ .

Nota: sobre a questão de sinais dos parâmetros do hamiltoniano de spin, ocorreram algumas dúvidas, já sanadas, que em suma se tratou do seguinte: o professor Foglio<sup>(23,24)</sup> propôs uma alteração para a expressão 51, no que foi contestado por ... Rockenbauer e Simon<sup>(25)</sup>, que defenderam a própria expressão 51 como correta.

- c) Os métodos de Blume e Anderson (para uma modulação markoffiana) exigem um número finito de posições estocásticas. Serão consideradas oito posições estocásticas expressas pelos seguintes ângulos  $\theta$  :

$$\underline{58.} \dots \theta = (1 + D\epsilon\epsilon A)\pi/16 ; (3 + D\epsilon\epsilon A)\pi/16 ; (5 + D\epsilon\epsilon A)\pi/16 ; (7 + D\epsilon\epsilon A)\pi/16 ; \\ (9 - D\epsilon\epsilon A)\pi/16 ; (11 + D\epsilon\epsilon A)\pi/16 ; (13 + D\epsilon\epsilon A)\pi/16 ; (15 + D\epsilon\epsilon A)\pi/16$$

O parâmetro  $D\epsilon\epsilon A$  tem a finalidade de ajustar a média e será detalhado no próximo capítulo (vide página 36). Note - que ele é somado no primeiro quadrante e subtraído no segundo. A quantidade de oito posições foi determinada pela capacidade do computador em diagonalizar a matriz total. Em princípio pode-se tratar um problema maior. A maior parte do tempo de execução (CPU) o computador gasta diagonalizando a matriz. Nosso tempo de CPU foi da ordem de 10 minutos. Esse tempo cresce muito com o aumento da dimensão da matriz, naturalmente.

d)  $\varphi = \frac{2\pi}{3}$  ; (constante).

- e) A probabilidade estacionária em cada posição - variável PR em nosso programa - é considerada proporcional à calota ou anel da esfera que contém aquela direção do ângulo  $\theta$ . Assim por exemplo, para  $\theta = 3\pi/16$ , sua probabilidade PR( $\theta$ ) foi calculada proporcional à área do anel cujos limites são  $\theta = \pi/8$  e  $\theta = 3\pi/8$ . Tal área é  $\cos \frac{3\pi}{8} - \cos \frac{\pi}{8}$ .

Observação: rigorosamente a probabilidade sobre esta área - dividida por 2 (fator de normalização  $2 = \cos \frac{3\pi}{8} - \cos \frac{\pi}{8}$ ); contudo no programa se omitiu esta normalização, ela apenas in-

troduzirá este fator na intensidade final. Os próprios métodos de Anderson ou Blume já calculam apenas números proporcionais à intensidade.

- f) Considerou-se, a partir de cada posição  $\theta$ , transições possíveis apenas para as posições  $\theta$  contíguas (com probabilidades proporcionais às áreas), o que define então um modelo para as transições estocásticas. Realizamos também experiências com outro modelo onde é possível, a partir de cada  $\theta$ , transições para todas as posições; os resultados contudo não foram relevantes.
- g) Serão considerados um spin nuclear  $1/2$  (há dois estados nucleares portanto) e um spin eletrônico  $1/2$  (dois estados eletrônicos). No caso do cloro há quatro estados nucleares ( $I = \frac{3}{2}$ ) mas a matriz se tornaria grande e por isso fizemos esta simplificação. Esperamos que o estreitamento das duas linhas hiperfinas de nosso modelo represente bem o estreitamento das quatro linhas do cloro. Isto é razoável pois como se verá, não ocorre coalescência das linhas hiperfinas, mas cada linha se estreita permanecendo em sua posição, sem corrimento apreciável.

Isto significa que a matriz total a ser diagonalizada tem dimensão  $128 \times 128$  (que é então a dimensão para este modelo com as simplificações feitas até aqui). Ou seja (vide construção da matriz no algoritmo de Blume<sup>(2)</sup>): 8 valores do índice estocástico  $\times$  2 valores do índice quântico de spin eletrônico inicial  $\times$  2 valores do índice quântico de spin eletrônico final  $\times$  2 valores do índice quântico de spin nuclear inicial  $\times$  2 valores do índice quântico de spin nuclear final = 128.

- h) Com as simplificações realizadas até agora, o hamiltoniano 49 - 53 será reescrito como:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_0 = & \bar{a}_1 \hat{S}_z + \bar{A} (\hat{S}_z \hat{I}_z + \hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) + \frac{1}{2} \Delta A \hat{S}_z \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \hat{I}_z + \\
 & + \frac{1}{2} \Delta A (\sin \theta \cos \theta) [\hat{S}_+ + \hat{S}_-] \hat{I}_z - \frac{1}{4} \Delta A (\cos^2 \theta - \frac{1}{3}) [\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+] +
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{4} \Delta A (\sin^2 \theta) \left[ \hat{S}_+ \hat{I}_+ + \hat{S}_- \hat{I}_- \right] + \frac{1}{2} \Delta A (\sin \theta \cos \theta) \left( \hat{I}_+ + \hat{I}_- \right) \hat{S}_z$$

onde  $\theta$  assume os valores indicados no item c).

A matriz  $128 \times 128$  que expressa este problema<sup>§</sup> inclui todas as transições possíveis do sistema, tanto emissões e absorções nucleares (NMR) como emissões e absorções eletrônicas (EPR). Assim, ao longo da diagonal haverá quatro submatrizes  $32 \times 32$ , cada uma delas expressando uma emissão ou absorção, nuclear ou paramagnética. Os elementos diagonais, ou melhor - suas partes imaginárias - grosseiramente (porque a matriz ainda não foi diagonalizada) expressam as frequências NMR e EPR.

Mas porque consideramos  $\bar{q} \gg \bar{A}$ , as duas porções NMR terão elementos diagonais cujas partes imaginárias são próximas de zero (negativo para emissão, positivo para absorção; as diferenças de energia dos estados envolvidos é pequena), enquanto que as porções que expressam as transições eletrônicas contém elementos diagonais cujas partes imaginárias - têm grande valor absoluto (grande diferença de energia entre os estados envolvidos). Restam ainda doze outras submatrizes  $32 \times 32$ , todas fora da diagonal. Estes outros pedaços contém elementos de matriz provenientes das parcelas em  $S_+$  e  $S_-$  do hamiltoniano 59. Ocorre então que estes elementos, que contém  $\Delta A$  ou  $\bar{A}$  como fator, terão valor absoluto<sup>§§</sup> muito menor que a diferença dos elementos de matriz diagonais correspondentes, que por sua vez depende de  $\bar{q}$ .

Observação: pode-se pensar que a presença das partes reais dos elementos diagonais, devidos a matriz estocástica, viesse invalidar esta última afirmação. Contudo a matriz de Blume tem uma construção tal que só há elementos não dia-

---

§ Trata-se da matriz  $\mathbb{I} + i \sum_j \hat{V}_j^x \hat{E}_j$  contida na expressão 37 ou ainda na expressão 64.

§§ Estes elementos são imaginários puros, apenas quânticos.

gonais não nulos (quânticos) conectando elementos diagonais com partes reais (estocásticas) iguais.

Consideraremos então a seguinte simplificação: adotaremos como expressão do problema não adiabático o pedaço de matriz 32x32 correspondente à absorção paramagnética, já que a influência dos elementos restantes é tratável por cálculo de perturbações.

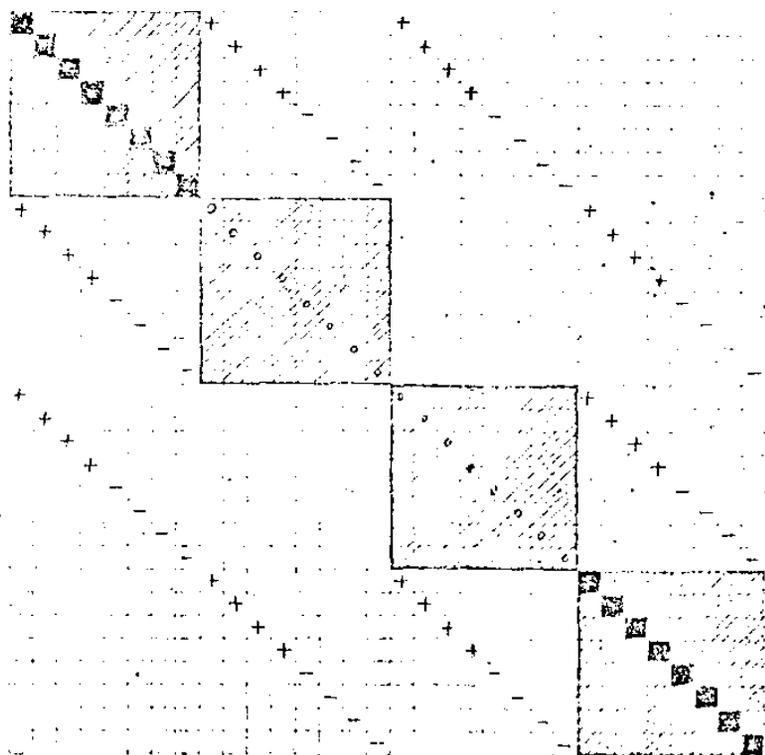
Para testar a validade desta aproximação realizamos uma experiência com apenas duas posições estocásticas e comparamos os resultados de um problema resolvendo-o com a matriz total 32x32 e com sua aproximação 8x8. As respostas foram praticamente idênticas (qualquer que fosse o parâmetro estocástico PI), a diferença sendo da ordem de  $10^{-6}$  do valor da intensidade das linhas estudadas.

E assim chegamos ao hamiltoniano 54 - 56, que será resolvido com matriz 32x32. Apresentamos a seguir o aspecto geral desta matriz, onde foram retratados apenas os sinais dos elementos não diagonais quânticos. Entenda-se o seguinte:

- ▨ matriz estocástica
- elemento quântico diagonal não nulo
- elemento quântico diagonal nulo

Figura 1

Aspecto geral da matriz correspondente ao nosso modelo:



## IX. ASPECTOS DO CÁLCULO NUMÉRICO

O cálculo da forma de linha para o modelo apresentado encontra-se no programa anexo. Sem descrevê-lo, pois para isto basta a sua simples consulta, passarei a expor os vários aspectos e as razões para as opções assumidas:

- a) Nosso programa é construído para calcular o problema conforme o método generalizado de Blume. Se desejássemos apenas calcular conforme Anderson ele seria naturalmente mais simples. Entretanto, tendo em mãos o cálculo de Blume e sendo este uma generalização de Anderson, é muito simples usá-lo conforme este último.

Quem está a determinar o modelo de cálculo (Blume ou Anderson) é a variável inteira MODCAL. Como já dissemos, há dois caminhos possíveis para o cálculo de Anderson: a aproximação diagonal e a aproximação adiabática. Na aproximação diagonal tratamos de anular todos os elementos quânticos não diagonais da matriz total. Na aproximação adiabática diagonalizamos previamente a parte quântica da matriz, o que é equivalente a diagonalizar o hamiltoniano para cada instante<sup>§</sup>. Em ambos os casos apresentamos a matriz de Blume (parte quântica + estocástica) para diagonalização e inversão definitivas, já com elementos quânticos apenas diagonais.

Nota: No caso da aproximação adiabática a primeira diagonalização (da parte quântica) altera a ordem dos autovalores ao longo da diagonal; isto é uma característica da subrotina COMEIG, utilizada. Por isso está incluída uma reordenação destes autovalores no programa, para serem apresentados à segunda diagonalização.

- b) O campo externo  $H$  foi anulado para efeito do cálculo. Isto é possível porque as contribuições que contém o campo externo como fator (parcelas Zeeman) são todas iguais e são

---

§ A matriz quântica não contém elementos não diagonais que misturem dois hamiltonianos  $V_j$  quaisquer. Quem faz isto são as matrizes estocásticas.

somadas aos elementos diagonais (lembremo-nos que estamos a trabalhar apenas com a submatriz de absorção - ou apenas - com a de emissão). Deste modo consiste numa matriz proporcional à matriz unidade  $\underline{\underline{1}}$ , somada à matriz restante. Como tal não se modificará quando submetida à transformação de semelhança da diagonalização. Ou seja:

$$60. \quad \underline{\underline{T}} \cdot \underline{\underline{M}} \cdot \underline{\underline{T}} = \underline{\underline{T}} \cdot \underline{\underline{(1+m)}} \cdot \underline{\underline{T}} = \underline{\underline{T}} \cdot \underline{\underline{1}} \cdot \underline{\underline{T}} + \underline{\underline{T}} \cdot \underline{\underline{m}} \cdot \underline{\underline{T}} = \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{T}} \cdot \underline{\underline{m}} \cdot \underline{\underline{T}}$$

Sendo assim introduz apenas um deslocamento da linha toda para a posição correta no espectro, sem alterar as propriedades de sua forma.

E isto foi feito assim pela razão seguinte: nosso programa faz uso da subrotina de diagonalização COMEIG, exposta por Eberlein<sup>(26)</sup>, que a aconselha para ser usada como norma da matriz próxima da unidade. As linhas de ressonância paramagnética se encontram na região de  $10^4$  Mhz<sup>§</sup> (vide Byberg, Jensen e Muus<sup>(19)</sup>). Nós realizamos cálculos comparativos com H nulo e com q.p. H (variável HZ em nosso programa) da ordem de  $10^3$ . Os resultados foram algo diferentes, em face da observação de Eberlein<sup>(26)</sup> optamos por H nulo.

Quando pois se realizar a leitura de nosso gráfico há que se lembrar que a origem representa a frequência do centro das duas linhas hiperfinas - da ordem de  $10^4$  Mhz.

- c) Um valor típico para  $\bar{A}$  (variável AMED em nosso programa) é 50, para obter resultados em Mhz (vide Byberg, Jensen e Muus<sup>(19)</sup> ou McLung e Kivelson<sup>(22)</sup>).  $\bar{A}$  determina a separa-

§ Os gráficos de EPR são frequentemente apresentados com abscissa em gauss - campo externo - em lugar de hz - frequência de ressonância - quando então os valores típicos são da ordem de  $10^3$ . Byberg, Jensen e Muus por exemplo apresentam o valor 3.250 gauss; apresentam também como fazer a transformação de campo externo para frequência.

ção entre os centros das duas linhas hiperfinas. Deveremos pois obter uma delas com centro a + 25Mhz e outra a -25Mhz.

- d) Um valor típico para  $\Delta A$  (DELA em nosso programa), quando  $\Delta A$  seja grande, é 100. Quando as transições estocásticas são lentas (PI pequeno), a largura de cada linha hiperfina é dada por  $\Delta A/2$ . Na página 38 e seqs deste trabalho há análises sobre a forma de linha que se deve esperar (e que obtivemos com o cálculo).

Nota: Como explicaremos adiante (vide página 42) não houve interesse em realizar cálculos com vários valores distintos de  $\Delta A$ .

- e) A maioria de nossos cálculos foram contudo realizados com  $\bar{A}=1$  e  $\Delta A=2$ . A própria expressão 37 (expressão 22 no trabalho de Blume) já permite que entendamos como muda a linha diante de uma mudança de escala. Ao multiplicar a matriz  $\sum_{j=1}^N \hat{E}_j$  (e a temperatura) por uma mesma constante  $\alpha$ , mantendo a intensidade da perturbação de radiofrequência  $\hat{\mathcal{E}}_0^+$  (e  $\hat{\mathcal{E}}_0^-$ ) constante, a intensidade calculada em cada ponto  $\omega$  será  $\frac{1}{\alpha}$  da intensidade inicial calculada no ponto  $\omega$ . A intensidade integrada resulta então invariante diante desta mudança de escala. As quantidades  $\frac{qH}{PI}$ ,  $\frac{\bar{A}}{PI}$ ,  $\frac{\Delta A}{PI}$ ,  $I \cdot PI$ ,  $\frac{\omega}{PI}$  são invariantes diante desta mudança de escalas.

Realizamos alguns cálculos com  $\bar{A}=50$  e  $\Delta A=100$ , multiplicando também PI e I por 50. As curvas obtidas foram praticamente idênticas às correspondentes com  $\bar{A}=1$  e  $\Delta A=2$ . Não nos importamos aqui em multiplicar também  $q$  por 50, pois sendo este isotrópico, implicará apenas num corrimento da linha dentro do espectro; ademais já estamos trabalhando com a origem no centro das duas linhas hiperfinas, no que já desconsideramos qualquer influência do fator  $q$ .

- f) O cálculo da matriz estocástica ( $WP(\theta_1, \theta_2)$  em nosso programa -  $\theta$  aqui é inteiro, de 1 até 8) foi feito com base nas leis de probabilidade que seus elementos devem obedecer (vide por exemplo Anderson<sup>(1)</sup>, página 324):

61. 
$$\sum_{\theta_2} WP(\theta_1, \theta_2) = \delta_{\theta_1,0}$$

ou seja: soma dos elementos de uma fila é nula; e a equação de Smoluchovski (vide Anderson<sup>(1)</sup> ou Wang e Uhlembeck<sup>(2)</sup>):

$$\underline{62.} \quad \sum_{\theta_1} WP(\theta_1, \theta_2) \cdot PR(\theta_1) = \text{zero}$$

ou seja: a soma <sup>ponderada</sup> dos elementos de uma coluna é nula; em 62 PR é a probabilidade estacionária para cada posição (vide item (e) do capítulo VIII).

Nota: os elementos diagonais da matriz estocástica são negativos. Os elementos não diagonais da matriz são as probabilidades por unidade de tempo de que ocorra uma transição de  $\theta_1$  para  $\theta_2$ . Os elementos diagonais são as probabilidades (com sinal negativo) totais de que ocorra uma transição para fora daquela posição  $\theta$ . Para esclarecimento vide Anderson<sup>(1)</sup> - pág. 324.

Além disso, como só permitimos transições às posições contiguas (vide item(f) do capítulo VIII), todos os elementos da matriz são nulos, exceto os diagonais e os imediatamente próximos aos diagonais. Assim se fez o elemento WPD(1,1) igual ao parâmetro estocástico PI (velocidade das transições estocásticas). Em seguida com uso de 61 e 62 se pode calcular toda a matriz.

O cálculo foi feito com precisão dupla pois se observaram discrepâncias quando feito em precisão simples. A qualidade da linha deltiforme para PI grande foi assim melhorada.

g) A expressão 37 de Blume é escrita com matrizes multidimensionais. Transformamo-la numa onde a matriz principal é bidimensional, para trabalharmos na diagonalização. As matrizes direita e esquerda foram transformadas em vetores coluna e fila, respectivamente.

h) A subrotina HAMED8 calcula o hamiltoniano (Liouville) médio. Ela multiplica a matriz de Liouville do hamiltoniano de cada posição estocástica por sua probabilidade estacionária, e soma; resulta a matriz média ponderada. Cada matriz tem dimensão 4x4, com dois elementos diagonais nulos (correspondentes à transição nuclear concomitante à transição eletrônica)

e dois elementos diagonais iguais mas de sinais contrários (correspondentes às duas linhas hiperfinas).

Nosso modelo tem a particular característica de ter os elementos quânticos não diagonais proporcionais a  $\cos \theta$ ; consideramos ângulos  $\theta$  sempre simétricos dois a dois em relação ao equador da molécula ( $\theta = \pi/2$ ) - vide item (c) do capítulo VIII - de modo que a média dos elementos não diagonais resulta automaticamente zero. Assim, o valor absoluto (AMEDIA em nosso programa) do elemento diagonal não nulo - da matriz quântica média exprime a média ponderada da frequência de uma das linhas hiperfinas<sup>§</sup>.

- i) Vejamos também as razões do parâmetro D<sup>TETA</sup>. O modelo de - apenas 4 linhas (degeneradas 2 a 2) para a distribuição - contínua de frequências emitidas pela molécula em suas várias possíveis posições tem por certo uma média ponderada algo diferente da média da distribuição verdadeira. Surgiria então em nossos resultados esta pequena discrepância, desagradável porque nada tem a ver com os efeitos que estamos interessados. Assim o ângulo D<sup>TETA</sup> \*  $\pi/16$ , somado ao - quadrante superior e subtraído no quadrante inferior, foi igualado a  $.03368995 * \pi/16$ , a fim de que a média do hamiltoniano (Liouville) inicial fosse  $.50000000$  (em unidades de 50Mhz).

Nota: o valor de D<sup>TETA</sup> é independente de  $\Delta A$ .

- j) Discutamos agora um dos aspectos mais interessantes. A fórmula 37 de Blume pede a inversão da matriz. Ora, a que se inverter a matriz  $[\omega \underline{1} - (\underline{1} + i \frac{\gamma}{\omega} \hat{V}_j \times \underline{E}_j)]$ , que é função de  $\omega$ . Isso significa que para calcular cada ponto do gráfico (intensidade x frequência) se terá que inverter uma nova matriz com novo valor de  $\omega$ , o que se torna bastante demorado.

Apresentamos aqui então uma idéia que tornará o cálculo muito mais rápido, com a vantagem ainda de apresentar os autovalores da matriz (a simples inversão não os apresen

§ Considerando a linha quando PI é pequeno (ausência de estreitamento).

ta). Queremos calcular:

$$\underline{63.} \quad \underline{U}(p) = [\underline{pI} + \underline{A}]^{-1}$$

onde  $p = i\omega$  e:

$$\underline{64.} \quad \underline{A} = -\left[\underline{\eta} + i \sum_j \hat{V}_j^x \underline{E}_j\right]$$

Note-se que  $\underline{A}$  é independente de  $\omega$ . Diagonalizemos  $\underline{A}$ :

$$\underline{65.} \quad \underline{S} \cdot \underline{A} \cdot \underline{S}^{-1} = \underline{D}$$

Do mesmo modo podemos escrever:

$$\underline{66.} \quad \underline{S} \cdot (\underline{pI} + \underline{A}) \cdot \underline{S}^{-1} = \underline{pI} + \underline{D} = \underline{B}$$

onde  $\underline{B}$  é diagonal. Invertamos  $\underline{B}$ , o que é trivial - basta inverter os elementos diagonais:

$$\underline{67.} \quad \underline{B}_{ij}^{-1} = \frac{1}{p + D_{ii}} \cdot \delta_{ij}$$

Para se obter  $\underline{U}(p)$  basta agora realizar sobre a matriz  $\underline{B}^{-1}$  a transformação inversa da diagonalização feita:

$$\underline{68.} \quad \underline{U}(p) = \underline{S}^{-1} \cdot \underline{B}^{-1} \cdot \underline{S}$$

Provemos esta expressão 68:

$$\underline{69.} \quad \underline{S}^{-1} \cdot \underline{B}^{-1} \cdot \underline{S} \cdot (\underline{pI} + \underline{A}) = \underline{S}^{-1} \cdot \underline{B}^{-1} \cdot \underline{S} \cdot \underline{S}^{-1} \cdot \underline{B} \cdot \underline{S} = \underline{I}$$

onde se utilizou a definição 66 da matriz  $\underline{B}$ . De 69,  $\underline{S}^{-1} \cdot \underline{B}^{-1} \cdot \underline{S}$  é a inversa de  $[\underline{pI} + \underline{A}]$ .

Este é um método algo tedioso para se inverter uma matriz. Mas como neste caso as matrizes  $\underline{S}$  e  $\underline{S}^{-1}$  não dependem de  $p$  e vamos realizar muitas inversões, o método torna-se conveniente. Realizamos uma única diagonalização e introduzimos cada parâmetro  $p$  ( $pI$  em nosso programa) por intermédio da expressão 67, que é simples.

k) Há um outro detalhe que torna o cálculo mais rápido. A expressão 37, que poderá ser aqui reescrita como (com uso de 63 em face do item IX(g)):

$$70. \quad I(\omega) = \underline{\text{vetor esquerdo}} \cdot \underline{U(\omega)} \cdot \underline{\text{vetor direito}}$$

onde o vetor esquerdo engloba os elementos de  $\hat{L}_G^-(\omega)$  e as probabilidades estacionárias  $p_a$  enquanto o vetor direito contém os elementos de  $\hat{L}_G^+(\omega)$ . Em face de 68 se reescreverá:

$$71. \quad I(\omega) = \underline{\text{vetor esquerdo}} \cdot \underline{S}^{-1} \cdot \underline{B(\omega)} \cdot \underline{S} \cdot \underline{\text{vetor direito}}$$

De imediato temos a tendência de calcular cada  $\underline{U(\omega)} = \underline{S}^{-1} \cdot \underline{B(\omega)} \cdot \underline{S}$  e então realizar as multiplicações. Entretanto, com apenas  $\underline{B}^{-1}$  depende de  $\omega$  é muito mais conveniente realizar as multiplicações esquerda e direita (ou seja: vetor esquerdo x  $\underline{S}^{-1}$  e  $\underline{S}$  x vetor direito) antes de introduzir o parâmetro  $\omega$ .

Isto fez reduzir de muito o tempo de execução.

## X. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Antes de apresentarmos os resultados propriamente ditos vamos estudar o que o cálculo correto de Blume deve apresentar para este problema.

Para PI pequeno a forma de linha é dada pela distribuição angular própria da anisotropia da molécula. A expressão analítica desta distribuição pode ser concluída da distribuição dos ângulos  $\theta$ . Temos:

$$72. \quad P(\theta) = \sin \theta$$

Como (vide William Low<sup>(27)</sup>, pág. 55, que apresenta uma expressão equivalente para g):

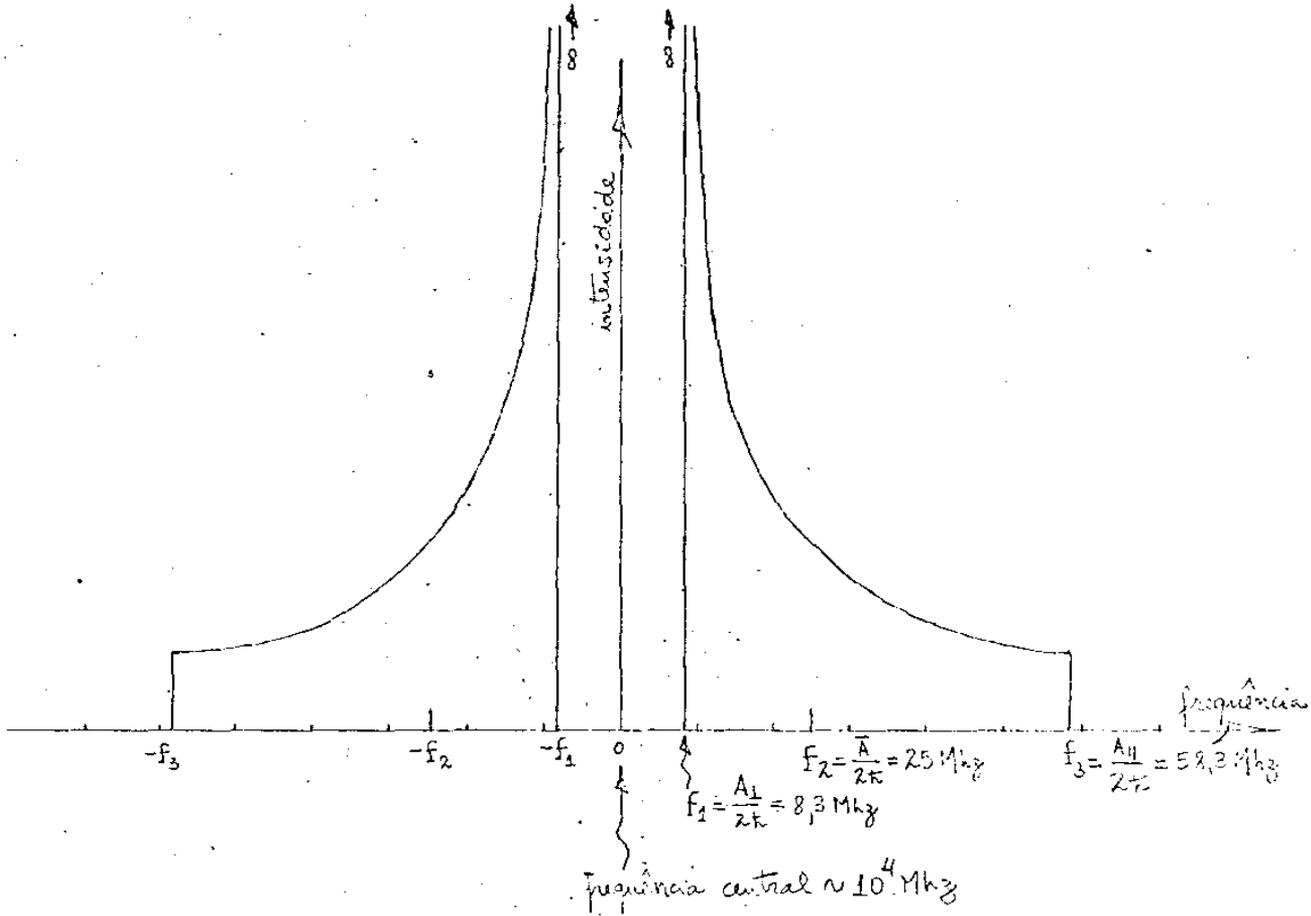
$$73. \quad w(\theta) = \frac{1}{2k} \sqrt{A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \sin^2 \theta}$$

se pode concluir que:

$$74. \quad P(\omega) = \frac{4k^2}{\sqrt{A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2}} \cdot \frac{\omega}{\sqrt{(2k\omega)^2 - A_{\perp}^2}}$$

Teremos assim o seguinte desenho para as duas linhas hiperfinas:

**Figura 2** Distribuição contínua da intensidade:



Os valores de  $f_1$ ,  $f_2$  e  $f_3$  foram calculados com o uso das expressões 51, 53 e 48 ( $k = 1$ ).

Em nosso modelo a distribuição contínua que expressa a forma de cada uma das duas linhas hiperfinas (sem estreitamento) apresentada na figura 2, foi representada com 4 linhas, cada uma duplamente degenerada, provenientes das 8 posições do nosso modelo.

Desenhemos:

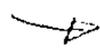
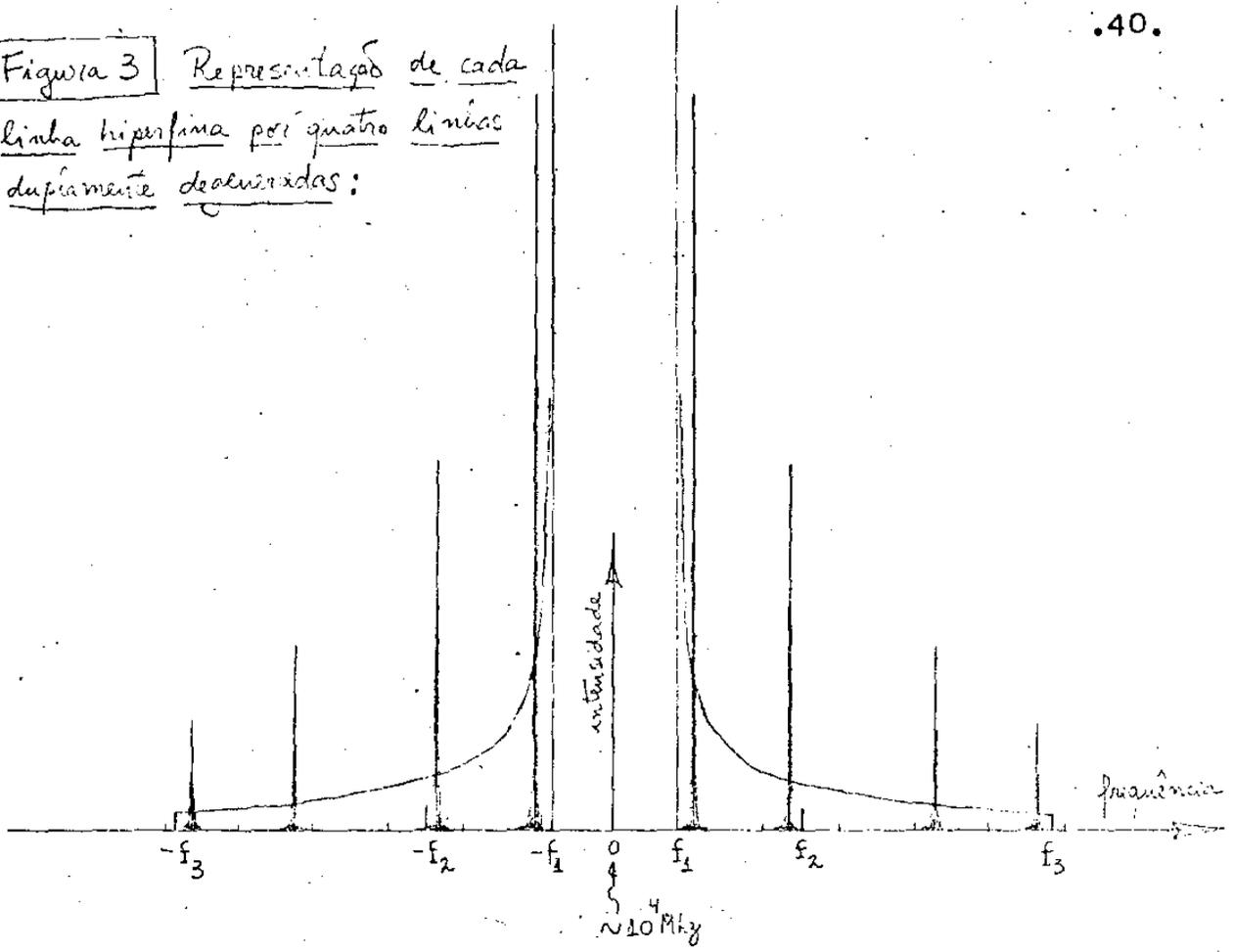


Figura 3 Representação de cada linha hiperfina por quatro linhas duplamente decaídas:

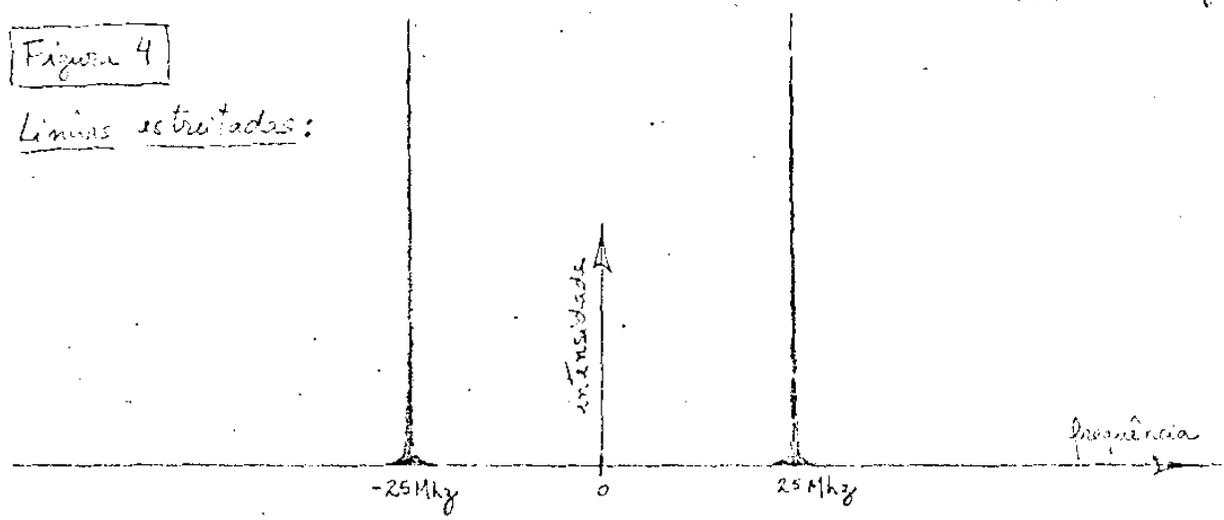


onde ainda representamos sobreposta a distribuição contínua. Note-se que as escalas das ordenadas não foram respeitadas com rigor - podemos entender que a área contida em cada linha ponteguda é a área de uma dada secção da distribuição contínua, de tal forma que a potência total absorvida ( $\int I(\omega) d\omega$ ) é a mesma nos dois casos.

Conforme aumentarmos PI as quatro linhas deverão se alargar e se aproximar, e no limite de PI muito grande, as linhas deverão convergir para um delta pontegudo na posição  $\bar{\omega}/2\pi = 25 \text{ MHz}$

Figura 4

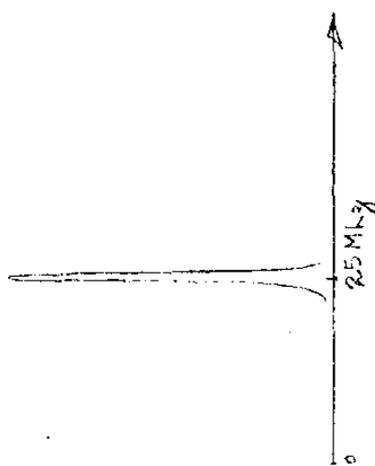
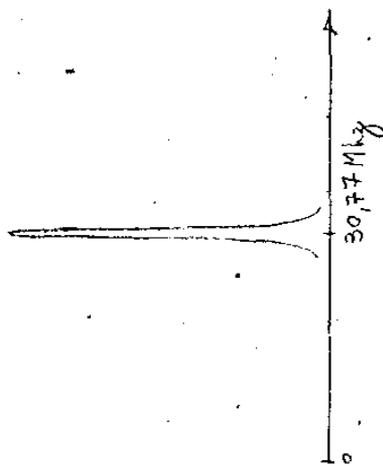
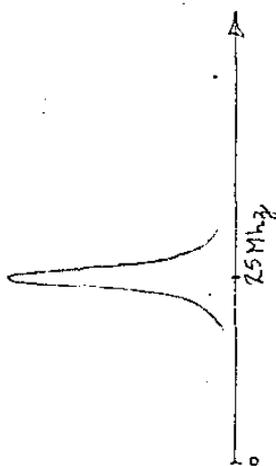
Linhas estreitadas:



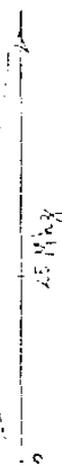
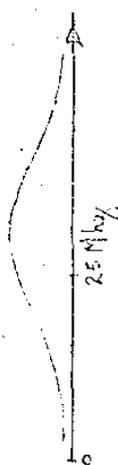
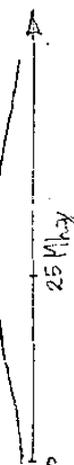
Vejamos agora nossos gráficos:

Figura 5. Gráficos obtidos com 3 valores do parâmetro estocástico, com cálculos de Blume e Anderson:

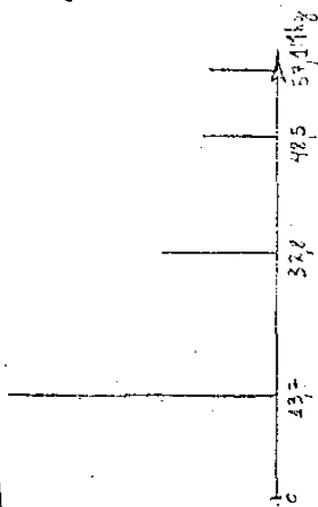
Grande estreitamento ( $PI = 10^2$ )



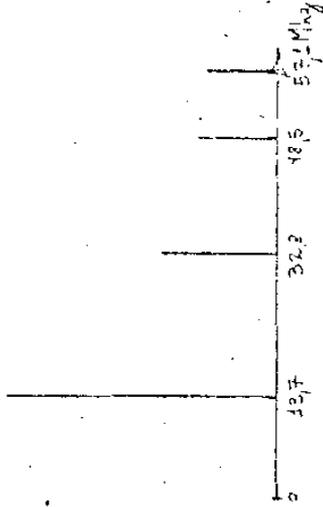
Médio estreitamento ( $PI = 1$ )



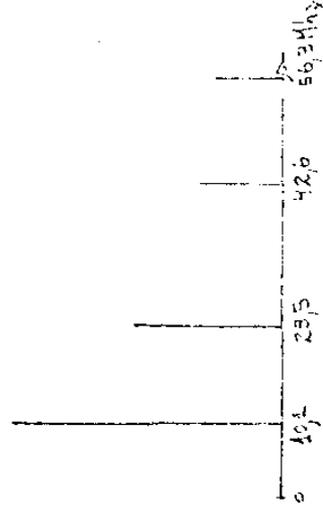
Pouco estreitamento ( $PI = 10^{-1}$ )



Anderson (aprox. adiabática):



Anderson (aprox. dissonância):



Blume:

Obtivemos gráficos com valores de  $PI$  numa região de variação da ordem de  $10^5$ . Uma sequência de gráficos com vários valores de  $\Delta A$  se mostrou desinteressante, sendo cada um praticamente uma reprodução estendida dos outros, sem aspectos de interesse físico. De fato isto pode ser estudado no próprio hamiltoniano 54 - 56 onde - excetuando a parcela em  $\bar{A}$ , que determina a posição do centro de cada linha - as parcelas são diretamente - proporcionais a  $\Delta A$ .

Na fig. 5 observa-se que para  $PI$  pequeno, com o cálculo tanto de Blume como de Anderson, as posições das linhas do modelo - estão em concordância com as explicações feitas no início deste capítulo X. Estas posições são expressas também pelas partes imaginárias dos autovalores da matriz, que foram escritas em nossas listagens.

Para  $PI$  pequeno observamos que as posições das quatro linhas são as mesmas no cálculo de Blume e na aproximação adiabática no cálculo de Anderson. Isto evidencia a aproximação adiabática como uma boa aproximação nesta região de  $PI$  pequeno<sup>§</sup>. Por outro lado, a aproximação diagonal com  $PI$  pequeno vem aproximar as duas linhas hiperfinas, justamente porque foram desprezados os elementos quânticos não diagonais em  $\hat{I}_+$  e  $\hat{I}_-$ , que conectam as duas linhas.

À medida que se vai aumento  $PI$ , observa-se que as linhas do modelo se alargam (antes de se deslocarem - em concordância aliás com uma observação já feita por Anderson<sup>(1)</sup>, pág. 330). Em seguida coalescem; na fig. 5, para  $PI$  igual a 1, elas já estão coalescidas.

---

§ Podemos analisar a validade da aproximação adiabática mais diretamente. A mudança de amplitude de um estado  $i$  após um longo tempo é da ordem de (28):

$$\left| \frac{\partial \tilde{a}_i / \partial t}{(E_i - E_j)^2} \right|$$

quando se considera transições  $i \rightarrow j$ . Se  $PI$  é pequeno, nos so será pequeno.

Para PI grande é importante estudar a posição a que tende a linha deltiforme. No cálculo de Blume ela tende para a média do hamiltoniano (Liouville) inicial (25Mhz). Na aproximação adiabática o resultado é maior, mostrando a inadequação de tal aproximação. A aproximação diagonal vem por sua vez concordar com o cálculo não adiabático, mostrando que a grande velocidade de transições estocásticas tem o efeito de anular as interações entre as duas linhas hiperfinas<sup>§</sup>.

Esta última observação tem o sentido importante de mostrar que efeitos não adiabáticos não podem ser responsáveis pela coalescência de linhas de estruturas hiperfinas. Isto é o que está nos dizendo a fig. 5, para PI grande: se incluo nos cálculos os efeitos não adiabáticos as duas linhas se apresentam mais próximas, mas apenas tendem a se colocar na posição dada pelo hamiltoniano (Liouville) inicial.

A concordância que tem o cálculo não adiabático, por um lado com a aproximação adiabática para PI pequeno, e por outro lado com a aproximação diagonal para PI grande, evidencia a potência e o caráter generalizado deste método de Blume.

Pudemos evidenciar ainda um interessante aspecto: a não inclusão dos efeitos não adiabáticos (tanto a aproximação diagonal como a adiabática) conduz a um resultado menor para a largura da linha estreitada (linha mais estreita) que o cálculo não adiabático completo. Mesmo para um estreitamento intermediário este efeito da aproximação já começa a ser sentido, como se pode observar na fig. 5. Tal fato já é conhecido. No livro de Abragam<sup>(8)</sup>, por exemplo, (pág. 544<sup>(44)</sup>) há o estudo de um sistema de dois spins com interações de troca onde o autor evidencia esse detalhe. É também conhecido como efeito 10/3 .

---

§ Mais rigorosamente: a grande velocidade de transições estocásticas, tem o efeito de anular as influências (de uma linha sobre a outra) no que diz respeito à posição das linhas. Resta ainda um efeito de alargamento da linha, que perdura. A este respeito, vide comentário a seguir (efeito 10/3).

Farei notar, para finalizar, um aspecto curioso que aparece na seqüência de nossas tabelas dos autovalores da matriz. Para PI pequeno as partes imaginárias dos autovalores determinam perfeitamente as posições das quatro linhas; e suas partes reais são pequenas (já que dependem diretamente de PI) indicando que as quatro linhas são estreitas. Ao aumentar PI, de início ocorre que as partes imaginárias se modificam muito pouco (aumentam algo, em valor absoluto) enquanto suas partes reais aumentam, em proporção direta a PI: significa que as linhas não se movem (não se aproximam) mas se alargam. Segue assim até que um dos autovalores começa a ter sua parte real diminuída (contribuição estreita) enquanto sua parte imaginária tende para o valor da posição central da distribuição (trata-se do cálculo de Blume); os outros autovalores têm partes imaginárias de diferentes valores mas suas partes reais aumentam muito - estes contribuirão cada vez menos para a forma da linha estreitada.

Aliás, a este respeito se pode ter uma idéia intuitiva inicial, que é errônea, de que seja possível associar cada contribuição para linha estreitada (correspondente a cada autovalor) com alguma linha inicial do modelo; antes cada contribuição contém elementos de todas as linhas iniciais. Ou seja, no caso de nosso modelo: temos quatro linhas iniciais (duplamente degeneradas) na situação de pequeno estreitamento e temos quatro contribuições (duplamente degeneradas também) para a forma de linha na situação de grande estreitamento. Não ocorre contudo que cada linha inicial dá origem a cada contribuição final; antes as quatro linhas iniciais se misturam - completamente e darão origem a contribuições que não guardam relação imediata com cada uma das primeiras linhas.

## XI. CONCLUSÕES

Num resumo do capítulo anterior e citando também as conclusões obtidas no capítulo VI, passo então a expor rapidamente os principais resultados obtidos.

Logramos construir um programa para o cálculo da forma de linha, que se mostrou eficiente em inúmeras situações. Ele

realiza o cálculo não adiabático completo de duas linhas hiperfinas em um modelo de oito posições para a molécula anisotrópica e ao mesmo tempo se faz cálculos comparativos com as aproximações adiabática (diagonalização da matriz quântica a cada instante) e diagonal (desprezando os elementos quânticos não diagonais). Tal programa produz bons resultados numa região de variação da ordem de  $10^5$  do parâmetro estocástico (velocidade das transições estocásticas).

A aproximação adiabática produz o mesmo resultado que o cálculo não adiabático na região de pequeno estreitamento, mostrando ser aí então uma aproximação conveniente. A aproximação diagonal, por outro lado, concorda com o cálculo não adiabático na região de grande estreitamento, mostrando que a grande velocidade de transições estocástica anula o efeito sobre a posição das linhas produzido pelos elementos quânticos não diagonais.

Esta última observação evidencia que efeitos não adiabáticos não podem ser responsáveis pela coalescência de linhas - haveríamos que admitir uma probabilidade de transição entre as dadas linhas.

Evidenciamos também um efeito de diminuição da largura da linha estreitada quando se desprezam os elementos não diagonais (responsáveis pelos efeitos não adiabáticos, fato já conhecido e apontado, por exemplo, por Abragam<sup>(8)</sup>).

A capacidade do cálculo não adiabático de dar conta das duas situações extremas (pequeno e grande estreitamento) põe em evidência o poder deste método.

No caso de estreitamento intermediário nossas listagens permitem uma análise das várias contribuições (lorentzianas) à forma de linha, graças ao estudo conjunto dos autovalores da matriz.

Quanto a resultados analíticos, apresentamos uma contribuição original (capítulo VI) que, a partir do método não adiabático de Blume, demonstrou que a posição da linha estreitada é dada pelos autovalores da parte  $\hat{\mathcal{H}}_0$  (independente do tempo), inde-

pendentemente de quão grande seja o módulo de  $\hat{\mathcal{H}}_t$  (parte dependente do tempo), em concordância com o mesmo resultado que existe a partir do cálculo de perturbações. Esta demonstração é válida para qualquer hamiltoniano que varie estocasticamente, desde que se escreva  $\hat{\mathcal{H}}$  como  $\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_t$ , de tal modo que  $\hat{\mathcal{H}}_0$  seja definido como a média temporal de  $\hat{\mathcal{H}}$  (ou então, que se imponha como nula à média temporal de  $\hat{\mathcal{H}}_t$  ).

Os resultados para a posição da linha estreitada em nosso cálculo numérico concordaram perfeitamente com esta previsão.

.O.O.O.

## SUMMARY

We succeeded in making a program for the calculation of the line form which proved to be efficient in several situations. It makes a complete 2 hiperfine line non-adiabatic calculation in a 8 position model for the anisotropic molecule and at the same time, comparative calculations are made with the adiabatical and diagonal approximations. Such a program produces good results in a variation range of the sthocastic parameter of the order of  $10^5$  (velocity of sthocastic transitions).

The adiabatic approximation yields the same results as that of the non-adiabatic calculation in the small narrowing region, being there a convenient approximation. On the other hand, the diagonal approximation agrees with the non-adiabatic calculation in the large narrowing region, showing that the high velocity of sthocastic transition cancels the effect upon the line positions produced by non-diagonal quantum elements.

This latter observation points out that the non-adiabatic effects cannot be responsible for the line coalescence - we should admit for that a transition probability among the given lines.

We also point out the decrease of the width of the narrowed lines when we neglect the non-diagonal elements (responsible for the non-adiabatic effects).

The capacity of the non-adiabatic calculation in taking into account the two extreme situations (small and large narrowing) points the power of this method out.

As regard to analitical results we present an original contribution (Chapter VI) which, from Blume's non-adiabatic method shows that the narrowed line position is given by the eigenvalues of the  $\hat{\mathcal{H}}_0$  part (time independent), apart from how big the  $\hat{\mathcal{H}}'(t)$  module is, in such a way that  $\hat{\mathcal{H}}_0$  is defined as the temporal average of the hamiltonian  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'(t)$ .

REFERENCIAS

- (1) 1954 - P.W. Anderson; Journal Phys.Soc. Japan, 9, 316
- (2) 1968 - M. Blume; Phys. Rev., 174, 351.
- (3) 1954 - R. Kubo e K. Tomita; J.Phys.Soc. Japan, 9, 888
- (4) 1947 - G.J. Gorter e J.H. Van Vleck; Phys.Rev.,72, 1128
- (5) 1948 - J.H.Van Vleck; Phys.Rev., 74, 1168
- (6) 1948 - Bloembergen, Purcell e Pound; Phys.Rev.,73, 679
- (7) 1960 - D. Kivelson; J. Chem. Phys., 33, 1094
- (8) 1961 - A. Abragam; "The Principles of Nuclear Magnetism"  
(Oxford University Press, Londres)
- (9) 1956 - F. Bloch; Phys. Rev., 102, 104
- (10) 1955 - Y. Ayant; J. Phys. Radium, 16, 411
- (11) 1957 - A. G. Redfield; I.B.M. J. Res. Develop., 1, 19
- (12) 1963 - J. H. Freed e G.K. Fraenkel; J. Chem. Phys.,39, 326
- (13) 1956 - H. M. McConnell; J. Chem. Phys., 25, 709
- (14) 1945 - M. C. Wang e G.E. Uhlenbeck; Rev.Mod. Phys.,17, 323
- (15) 1946 - H. M. Foley; Phys. Rev., 69, 616
- (16) 1958 - R. A. Sack; Mol. Phys., 1, 163
- (17) 1968 - M. Blume e J.A. Tjon; Phys. Rev., 165, 446
- (18) 1968 - A.S. Davidov; "Quantum Mechanics", Oxford; Pergamon
- (19) 1967 - J.R. Byberg, S.J.K. Jensen e L.T. Muus;  
J. Chem. Phys., 46, 131
- (20) 1962 - R.F. Curl; J.Chem. Phys., 37, 779
- (21) 1968 - R.S. Eachus et al.; J.Chem.Soc., A, 1704
- (22) 1968 - R.E.D. McLung e D. Kivelson; J.Chem.Phys.,49, 3380
- (23) 1967 - M.E. Foglio; Nuovo Cimento, 50, 158
- (24) 1968 - M.E. Foglio; "Determinación de signos de los  
parametros del hamiltoniano de spin"; C.N.E.A;  
Argentina.

- (25) 1976 - A. Rockenbauer e P.Simon; J.Mag.Res., 22, 243
- (26) 1971 - P.J. Eberlein; Contribuição II/17 ao livro "Linear Algebra", por J.H. Wilkinson e C.Reinsch, volume II do "Handbook for Automatic Computation", pag. 404 (Springer : Verlag)
- (27) 1960 - W. Low; "Paramagnetic Resonance in Solids"- (Academic Press)
- (28) 1968 - L.I. Schiff; "Quantum Mechanics", McGraw Hill

50

```

DOUBLE PRECISION G,G1,H,T,U,V,W,EN,HL,DPR
DIMENSION G(32,32),G1(32,32),H(32,32),T(32,32),U(32,32),
1V(32,32),W(32,32),EN(32)
DIMENSION WW(2,2,8,2,2,8),GH(32,32),TU(32,32),VW(32,32),
1ESQ(1,32),DIR(32,1),PR(1,32),PR1(32,1),DPR(8)
COMPLEX CPXI,P,WW,GH,TU,VW,ESQ,DIR,PR,PR1,FCMP
EXTERNAL DADOS,CONEIG,DADO1,HAQUA,PRI10,CMPRD,GRAFIC,HAMED8
COMMON/TITI/IOUT,IPR,ITT
IOUT=3
IPR=0
NQUT=2
NEST=8
NTOT=32
INTEGER A,B,C,D,E,F,ABC,DEF,AR,BR,DR,ER

```

MATRIZ QUANTICA

\*\*\*\*\*

PODE-SE CALCULAR COM TRES METODOS:

MODCAL=1: APROXIMACAO DIAGONAL (DESPREZOU-SE OS ELEMENTOS NAO DIAGONAIS I  
MODCAL=2: APROXIMACAO ADIABATICA (DIAGONALIZACAO PREVIA DA PARTE QUANTICA)  
MODCAL=3: CALCULO NAO ADIABATICO

\*\*\*\*\*

```

DO 390 MOOP=9,9
DO 390 JOOP=10,10
DO 390 MODCAL=1,3
LOOP=MOOP**4

```

OBTENCAO DE DADOS E ESCRITA:

```

CALL DADOS(LOOP,JOOP,PI,HZ,AMED,DELA,ITT,DTETA)
WRITE (IOUT,234) PI
TYPE 234, PI
234 FORMAT (////49X,' * PI = ',F10.5,' * ',/)
GO TO (40,41,42) MODCAL
40 WRITE (IOUT,405)
405 FORMAT (51X,' APROXIMACAO DIAGONAL'////)
GO TO 45
41 WRITE (IOUT,43)
43 FORMAT (50X,' APROXIMACAO ADIABATICA'////)
GO TO 45
42 WRITE (IOUT,44)
44 FORMAT (50X,' CALCULO NAO ADIABATICO'////)
45 CALL DADO1(LOOP,JOOP,WW,NQUT,NEST,PR,DADOS,HAQUA)

```

REESCREVER A MATRIZ MULTIDIMENSIONAL EM FORMA BIDIMENSIONAL:

```

DO 220 ABC=1,NTOT
DO 220 DEF=1,NTOT
D=DEF/(NQUT*NEST)+1
IQUA=NQUT*NEST
DR=MOD(DEF,IQUA)
IF(DR,EQ,0) GO TO 190
E=DR/NEST+1
ER=MOD(DR,NEST)
IF(ER,EQ,0) GO TO 170

```

```

F=ER
GO TO 210
190 D=D-1
E=NQUT
F=NEST
GO TO 210
170 E=E-1
F=NEST
210 A=ABC/(NQUT*NEST)+1
AR=MOD(ABC,IQUA)
IF(AR.EQ.0) GO TO 160
B=AR/NEST+1
BR=MOD(AR,NEST)
IF(BR.EQ.0) GO TO 150
C=BR
GO TO 225
160 A=A-1
B=NQUT
C=NEST
GO TO 225
150 B=B-1
C=NEST
225 G(ABC,DEF)=REAL(WW(A,B,C,D,E,F))
H(ABC,DEF)=AINAG(WW(A,B,C,D,E,F))
220 CONTINUE

```

C  
C  
C ESCREVER:

```

WRITE (IOUT,705)
705 FORMAT (//2X,' ELEMENTOS DIAGONAIS DA MATRIZ INICIAL: ',//)
WRITE (IOUT,704) (G(I,I),H(I,I), I=1,NTOT)
704 FORMAT (32(10X,4(2F12.5,4X)//))

```

C  
C  
C CALCULAR O HAMILTONIANO (LIOUVILLE) MEDIO, SEU AUTOVALOR; E ESCREVE-LO:

```

CALL HAMED8(NTOT,H,PR,AMEDIA,COMEIG)
WRITE (IOUT,703) AMEDIA
TYPE 703, AMEDIA
703 FORMAT(2X, //2X,' MEDIA DO HAMILTONIANO (LIOUVILLE) INICIAL =',
1F15.8//)

```

C  
C  
C DECIDIR O MODELO DE CALCULO:

```

IF (MODCAL.EQ.3) GO TO 548
IF (MODCAL.EQ.1) GO TO 546
DO 547 I=1,NTOT
DO 547 J=1,NTOT
547 G1(I,J)=.0

```

C  
C  
C DIAGONALISAR (APENAS A PARTE QUANTICA):

```

CALL COMEIG(NTOT,G1,H,T,U,V,W,EN,IER)

```

C  
C  
C A PROXIMA OPERACAO RESTITUI A ORDEM DOS AUTOVALORES:

```

DO 348 I=1,NTOT
DO 348 J=I,NTOT
IF (H(I,I).GT.H(J,J)) GO TO 348
HL=H(J,J)
H(J,J)=H(I,I)
H(I,I)=HL
CONTINUE

```

348

```

DO 349 I=1,NTOT
DO 349 J=I,NTOT
IF (H(I,I).GT.-0.001D00.OR.H(J,J).GT.-.001D00) GO TO 349
IF (H(I,I).LT.H(J,J)) GO TO 349
HL=H(J,J)
H(J,J)=H(I,I)
H(I,I)=HL
CONTINUE

```

349

```

HL=H(4,4)
H(4,4)=H(7,7)
H(7,7)=HL
HL=H(2,2)
H(2,2)=H(3,3)
H(3,3)=H(5,5)
H(5,5)=H(8,8)
H(8,8)=HL
HL=H(28,28)
H(28,28)=H(31,31)
H(31,31)=HL
HL=H(26,26)
H(26,26)=H(27,27)
H(27,27)=H(29,29)
H(29,29)=H(32,32)
H(32,32)=HL
GO TO 549

```

ANULAR OS ELEMENTOS QUANTICOS NAO DIAGONAIS NO CASO DO MODELO DE CALCULO

546

```

DO 70 I=1,NTOT
DO 70 J=I+1,NTOT
H(I,J)=.0
H(J,I)=.0

```

70

ESCREVER:

549

```

WRITE (IOUT,706)
FORMAT (/2X,' AUTOVALORES DA PARTE QUANTICA: '//)
WRITE (IOUT,704) (G1(I,I),H(I,I), I=1,NTOT)

```

706

CALCULO E ESCRITA DO AUTOVALOR QUANTICO MEDIO:

350

```

DO 350 I=1,8
DPR(I)=DBLE(REAL(PR(I,I)))
BMEDIA=H(1,1)*DPR(1)+H(2,2)*DPR(2)+H(3,3)*DPR(3)+
1H(4,4)*DPR(4)+H(5,5)*DPR(5)+H(6,6)*DPR(6)+
2H(7,7)*DPR(7)+H(8,8)*DPR(8)
BMEDIA=BMEDIA/2
WRITE (IOUT,708) BMEDIA
TYPE 708, BMEDIA
FORMAT(2X, //2X, ' MEDIA DOS AUTOVALORES QUANTICOS =',F15.8//)

```

708

```
CALL PRI10(G1,H,NTOT)
```

```
DIAGONALISAR:
```

```
CALL COMEIG(NTOT,G,H,T,U,V,W,EN,IER)
```

```
ESCREVER:
```

```
WRITE (IOUT,707)
FORMAT (/2X,' AUTOVALORES FINAIS: '//)
WRITE (IOUT,704) (G(I,I),H(I,I), I=1,NTOT)
TYPE 180, IER
WRITE (IOUT,180) IER
FORMAT (' IER =',I3////)
```

```
CALL PRI10(G,H,NTOT)
CALL PRI10(T,U,NTOT)
CALL PRI10(V,W,NTOT)
```

```
DEFINIR OS VALORES DO VETOR DIREITO:
```

```
DO 367 I=1,NTOT
PRI(I,1)=1
DU 368 I=9,24
PRI(I,1)=.0
CONTINUE
```

```
FAZER AS MULTIPLICACOES ESQUERDA E DIREITA:
```

```
DO 359 I=1,NTOT
DO 359 J=1,NTOT
TU(I,J)=FCMP(T(I,J),U(I,J))
VW(I,J)=FCMP(V(I,J),W(I,J))
CONTINUE
```

```
CALL CMPRD(PR,TU,ESQ,1,32,32)
CALL CMPRD(VW,PR1,DIP,32,32,1)
```

```
*****
```

```
CALCULAR A INTENSIDADE PARA CADA FREQUENCIA:
```

```
*****
```

```
WRITE (IOUT,379)
FORMAT(2X///// ,2X,' FREQUENCIA: (EM UNIDADES DE 50 MHZ)
1',80X,' INTENSIDADE: ',//)
DU 380 M=150,1200,5
AM=FLOAT(M)
P1=AM/1000
P=CMPLX(.0,P1)
DU 360 I=1,NTOT
DU 360 J=1,NTOT
GH(I,J)=FCMP(G(I,J),H(I,J))
```

360 CONTINUE.

C  
C  
C INVERTER A MATRIZ DIAGONALIZADA:

DO 365 I=1,NTOT  
GH(I,I)=1/(P-GH(I,I))  
365 CONTINUE

C  
C  
C MULTIPLICACOES DA ESQUERDA E DIREITA:

CPXI=(.0,.0)  
DO 19 I=1,NTOT  
19 CPXI=CPXI+ESO(I,I)\*GH(I,I)\*DIR(I,I)  
RI=REAL(CPXI)

C  
C  
C DESENHAR O GRAFICO E ESCREVER O RESULTADO:

CALL GRAFIC(P1,RI)  
380 CONTINUE  
390 CONTINUE  
CALL EXIT  
END

C  
C  
C-----  
C  
C  
C SUBROUTINE DADO1(LOOP,JOOP,WW,NQUT,NEST,PR,DADOS,HAQUA)  
C DIMENSION WW(2,2,8,2,2,8),WP(8,8),WPD(8,8),PR(1,32),PRD(8)  
C DOUBLE PRECISION WPD,PRD,PY  
C COMPLEX WW,Q,PR  
C INTEGER A,B,C,D,E,F

C  
C  
C DEFINIR OS ELEMENTOS DO VETOR ESQUERDO E ESCREVER:

PY=3.1415926535897932384  
PRD(1)=DCOS(.0000)-DCOS(PY/8)  
PRD(2)=DCOS(PY/8)-DCOS(PY/4)  
PRD(3)=DCOS(PY/4)-DCOS(3\*PY/8)  
PRD(4)=DCOS(3\*PY/8)-DCOS(PY/2)  
PRD(5)=DCOS(PY/2)-DCOS(5\*PY/8)  
PRD(6)=DCOS(5\*PY/8)-DCOS(3\*PY/4)  
PRD(7)=DCOS(3\*PY/4)-DCOS(7\*PY/8)  
PRD(8)=DCOS(7\*PY/8)-DCOS(PY)  
DO 42 I=1,NEST  
42 PR(1,I)=CMPLX(SHGL(PRD(I)),.0)  
DO 43 I=9,24  
43 PR(1,I)=.0  
DO 44 I=1,8  
44 PR(1,24+I)=PR(1,I)  
WRITE (3,177)  
177 FORMAT (/2X,' VETOR DE PROBABILIDADES ESTACIONARIAS: ',//)  
WRITE (3,178) (PR(1,I), I=1,8)  
178 FORMAT (8(2X,4(6X,2(F10.5))//))



RETURN  
END

56

SUBROUTINE HAQUA(LOOP, JOOP, A, B, D, E, C, Q, DADOS)  
COMPLEX Q, P1, P2  
REAL MA, MB, MD, ME, MC, MAS, MBS, MDS, MES  
INTEGER A, B, D, E, C  
PY=3.14159

BUSCAR DADOS:

CALL DADOS(LOOP, JOOP, PI, HZ, AMED, DELA, ITT, DTETA)

CONSTANTES RELACIONADAS A A, B, D, E, C:

GO TO (101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108) C  
101 TETA=(1.+DTETA)\*PY/16  
GO TO 4  
102 TETA=(3.+DTETA)\*PY/16  
GO TO 4  
103 TETA=(5.+DTETA)\*PY/16  
GO TO 4  
104 TETA=(7.+DTETA)\*PY/16  
GO TO 4  
105 TETA=(9.-DTETA)\*PY/16  
GO TO 4  
106 TETA=(11.-DTETA)\*PY/16  
GO TO 4  
107 TETA=(13.-DTETA)\*PY/16  
GO TO 4  
108 TETA=(15.-DTETA)\*PY/16  
GO TO (5, 6) A  
MA=.5  
GO TO 9  
MA=-.5  
GO TO (10, 11) B  
MB=.5  
GO TO 14  
MB=-.5  
GO TO (15, 16) D  
MD=.5  
GO TO 19  
MD=-.5  
GO TO (20, 21) E  
ME=.5  
GO TO 24  
ME=-.5  
MAS=.5  
MBS=-.5  
MDS=.5  
MES=-.5

CALCULO DOS ELEMENTOS DE MATRIZ:



```

IK=-M
DO 10 K=1,L
IK=IK+M
DO 10 J=1,N
IR=IR+1
JI=J-N
IB=IK
R(IR)=0
DO 10 I=1,M
JI=JI+N
IB=IB+1
R(IR)=R(IR)+A(JI)*B(IB)
RETURN
END

```

```

COMPLEX FUNCTION FCMP(X1,X2)
DOUBLE PRECISION X1,X2,AA,BB,C,D,TC,TD
COMPLEX CMPLX
COMMON/TITI/IOUT,IPP,ITT
A=SNGL(X1)
B=SNGL(X2)
AA=DBLE(A)
BB=DBLE(B)
C=DABS(X1-AA)
D=DABS(X2-BB)
TC=1.D-5*DABS(X1)
TD=1.D-5*DABS(X2)
IF (C.LE.TC) GO TO 120
IF (TD.LE.1.D-25) GO TO 120
TYPE 1020, X1,A
X1=X1*1000
A=SNGL(X1)
A=A/1000
X1=X1/1000
IF (D.LE.TD) GO TO 140
IF (TD.LE.1.D-25) GO TO 140
TYPE 1020, X2,B
FORMAT (// ' C*****'//
1' ERRO AO TRANSFORMAR A PRECISAO SIMPLES',
2/2X, G15.8,' = ',G15.8//)
X2=X2*1000
B=SNGL(X2)
B=B/1000
X2=X2/1000
GO TO 140
CONTINUE
FCMP=CMPLX(A,B)
TYPE 1000, X1,X2,FCMP
FORMAT ( ' X1 = ',G15.8,3X,' X2 = ',F15.8/' FCMP = ',
1 G15.8,3X,G15.8/)
RETURN
END

```

*Observação: Multiplicamos e dividimos aqui por 1000, e ainda testamos o resultado porque nosso computador comete um erro ao transformar para simples precisão variáveis do tipo R<sup>T</sup>.*

*Observação*

*Observação*

*Observação*

*Observação*

*Observação*

*Observação*

SUBROUTINE DADOS(LOOP, JOOP, PI, HZ, AMED, DELA, ITT, DTETA)

```

ITF=35
FLOOP=FLOAT(LOOP)
PI=FLOOP/10000
HZ=0.
AMED=1.
DELA=JOOP*.2

```

C  
C  
C

OBS: O PARAMETRO DTETA E INTRODUIZIDO A FIM DE ZERAR A MEDIA DO HAMILTONIA

INICIAL

```

DTETA=.03368995
RETURN
END

```

SUBROUTINE GRAFIC(X, F)

```

INTEGER V(104)
MF1='-'
MF2=' '
MX='!'
MC='*'
  LARG=104
  FATOR=1.
  EIXO=0.
  KX=EIXO*LARG+0.5
  IF(KX.EQ.0) KX=1
  FF=FATOR*F
  KF=FF+SIGN(0.5, FF)
  KC=KF+KX
  DO 20 I=1, LARG
20  V(I)=MF1
  V(KX)=MX
  IF(KC-LARG) 40, 30, 150
30  V(KC)=MC
  GO TO 150
40  IF(KC-1) 50, 70, 90
50  DO 60 I=1, LARG
60  V(I)=MF2
  V(KX)=MX
  GO TO 150
70  DO 80 I=2, LARG
80  V(I)=MF2
  V(KX)=MX
  V(1)=MC
  GO TO 150
90  DO 100 I=KC+1, LARG
100 V(I)=MF2
  V(KX)=MX
  V(KC)=MC
150 WRITE (3, 160) X, (V(I), I=1, LARG), F
160 FORMAT(1H*, 1X, F9.3, 1X, 104A1, 1X, F14.8)
  RETURN
END

```

SUBROUTINE COMEIG(N,A,Z,T,U,V,W,EN,IER)

```

C IER = 0 INDICA CONVERGENCIA
C IER = 1 INDICA QUE NO HAY TRANSFORMACION EN UNA BA-RINA
C IER = 2 INDICA MAS DE 35 BARRIDAS SIN CONVERGENCIA
C VECTORES DERECHOS EN COLUMNAS Y VECTORES IZQUIERDOS EN FILAS
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
DOUBLE PRECISION MAX,ISW,ND,NC
LOGICAL MARK
DIMENSION A(N,N),Z(N,N),T(N,N),U(N,N),V(N,N),W(N,N),EN(N)
COMMON/TITI/IOUT,IPR,ITT
EPS = 1.0D-14
MARK = .FALSE.
C PUT IDENTITY IN T AND ZERO IN U
DO 200 I=1,N
T(I,I) = 1.0D0
U(I,I) = 0.0D0
V(I,I) = 1.0D0
W(I,I) = 0.0D0
IF (I.EQ.N) GO TO 200
DO 200 J=I+1,N
T(I,J) = 0.0D0
T(J,I) = 0.0D0
U(I,J) = 0.0D0
U(J,I) = 0.0D0
V(I,J) = 0.0D0
V(J,I) = 0.0D0
W(I,J) = 0.0D0
W(J,I) = 0.0D0
200 CONTINUE
C SAFETY LOOP
DO 800 IT=1,ITT
IER = 1
IF(MARK) GO TO 900
C CONVERGENCE CRITERIA
TAU = 0.0D0
DO 250 K=1,N
TEM = 0.0D0
DO 230 I=1,N
IF(I.NE.K) TEM = DABS(A(I,K)) + DABS(Z(I,K)) + TEM
230 CONTINUE
TAU = TAU + TEM
EN(K) = TEM + DABS(A(K,K)) + DABS(Z(K,K))
250 CONTINUE
IF(IPR.GE.1) WRITE(IOUT,1010) IT,TAU
C TYPE 1010, IT,TAU
1010 FORMAT(' ITER = ',I3,5X,'TAU = ',G20.15)
C INTERCHANGE ROWS AND COLUMNS
DO 350 K=1,N-1
MAX = EN(K)
I = K
DO 300 J=K+1,N
IF(EN(J).GT.MAX) GO TO 270
GO TO 300
270 MAX = EN(J)
I = J
300 CONTINUE
IF(I.NE.K) GO TO 330
GO TO 340
330 EN(I) = EN(K)
DO 310 J=1,N

```

```

TEP = A(K,J)
A(K,J) = A(I,J)
A(I,J) = TEP
TEP = Z(K,J)
Z(K,J) = Z(I,J)
Z(I,J) = TEP
TEP = V(K,J)
V(K,J) = V(I,J)
V(I,J) = TEP
TEP = W(K,J)
W(K,J) = W(I,J)
W(I,J) = TEP
310 CONTINUE
DO 320 J=1,N
TEP = A(J,K)
A(J,K) = A(J,I)
A(J,I) = TEP
TEP = Z(J,K)
Z(J,K) = Z(J,I)
Z(J,I) = TEP
TEP = T(J,K)
T(J,K) = T(J,I)
T(J,I) = TEP
TEP = U(J,K)
U(J,K) = U(J,I)
U(J,I) = TEP
320 CONTINUE
340 CONTINUE
350 CONTINUE
IER = 0
IF(TAU.LT.100.000*EPS) GO TO 900
BEGIN SWEEP
400 MARK = .TRUE.
DO 750 K=1,N-1
DO 750 M=K+1,N
HJ = 0.000
HR = 0.000
HI = 0.000
G = 0.000
DO 450 I=1,N
IF(I.NE.K.AND.I.NE.M) GO TO 410
GO TO 450
410 HR = HR + A(K,I)*A(M,I) + Z(K,I)*Z(M,I) - A(I,K)*A(I,M)
1 - Z(I,K)*Z(I,M)
HI = HI + Z(K,I)*A(M,I) - A(K,I)*Z(M,I) - A(I,K)*Z(I,M)
1 + Z(I,K)*A(I,M)
TE = A(I,K)*A(I,M) + Z(I,K)*Z(I,M) + A(M,I)*A(M,I)
1 + Z(M,I)*Z(M,I)
TEE = A(I,M)*A(I,M) + Z(I,M)*Z(I,M) + A(K,I)*A(K,I)
1 + Z(K,I)*Z(K,I)
G = G + TE + TEE
HJ = HJ - TE + TEE
450 CONTINUE
430 BR = A(K,M) + A(M,K)
BI = Z(K,M) + Z(M,K)
ER = A(K,M) - A(M,K)
EI = Z(K,M) - Z(M,K)
DR = A(K,K) - A(M,M)
DI = Z(K,K) - Z(M,M)
TE = DR*BR + EI*EI + DR*DR

```

```

TEE = BI*BI + ER*ER + DI*DI
IF(TE.GE.TEE) GO TO 510
GO TO 520
510 ISW = 1.000
C = BR
S = EI
D = DR
DE = DI
ROOT2 = DSQRT(TE)
GO TO 550
520 ISW = -1.000
C = BI
S = -ER
D = DI
DE = DR
ROOT2 = DSQRT(TEE)
550 ROOT1 = DSQRT(S*S + C*C)
SIG = -1.000
IF(D.GE.0.000) SIG = 1.000
SA = 0.000
CA = -1.000
IF(C.GE.0.000) CA = 1.000
IF(ROOT1.LT.EPS) GO TO 560
GO TO 570
560 SX = 0.000
SA = 0.000
CX = 1.000
CA = 1.000
E = EI
IF(ISW.GT.0.000) E = ER
B = -BR
IF( ISW.GT.0.000) B = BI
ND = D*D + DE*DE
GO TO 600
570 IF(DABS(S).GT.EPS) GO TO 580
GO TO 590
580 CA = C/ROOT1
SA = S/ROOT1
590 COT2X = D/ROOT1
COTX = COT2X + ( SIG*DSQRT(1.000 + COT2X*COT2X))
SX = SIG/DSQRT(1.000 + COTX*COTX)
CX = SX * COTX
FIND ROTATED ELEMENTS
ETA = (ER*BR + BI*EI)/ROOT1
TSE = (BR*BI - ER*EI)/ROOT1
TE = SIG*(-ROOT1*DE + TSE*D)/ROOT2
TEE = (D*DE + ROOT1*TSE)/ROOT2
ND = ROOT2*ROOT2 + TEE*TEE
TEE = HJ*CX*SX
COS2A = CA*CA - SA*SA
SIN2A = 2.000*CA*SA
TEH = HR*COS2A + HI*SIN2A
TEP = HI*COS2A - HR*SIN2A
HR = CX*CA*HR - SX*SA*TEH - CA*TEE
HI = CX*CX*HI + SX*SX*TEP - SA*TEE
B = ISW*TE*CA + ETA*SA
E = CA*ETA - ISW*TE*SA
600 S = HR - SIG*ROOT2*E
C = HI - SIG*ROOT2*B
ROOT = DSQRT(C*C + S*S)

```

IF(ROOT.LT.EPS) GO TO 620

GO TO 630

620 CB = 1.0D0

CH = 1.0D0

SB = 0.0D0

SH = 0.0D0

GO TO 650

630 CB = -C/ROOT

SB = S/ROOT

TEE = CB\*B - E\*SB

NC = TEE\*TEE

TANH = ROOT/(G + 2.0D0\*(NC + ND))

CH = 1.0D0/DSQRT(1.0D0 - TANH\*TANH)

SH = CH\*TANH

PREPARE FOR TRANSFORMATION

650 TEM = SX\*SH\*(SA\*CB - SB\*CA)

C1R = CX\*CH - TEM

C2R = CX\*CH + TEM

C1I = -SX\*SH\*(CA\*CB + SA\*SB)

C2I = C1I

TEP = SX\*CH\*CA

TEM = CX\*SH\*SB

S1R = TEP - TEM

S2R = -TEP - TEM

TEP = SX\*CH\*SA

TEM = CX\*SH\*CB

S1I = TEP + TEM

S2I = TEP - TEM

DECIDE WHETHER TO MAKE TRANSFORMATION

TEM = DSQRT(S1R\*S1R + S1I\*S1I)

TEP = DSQRT(S2R\*S2R + S2I\*S2I)

IF(TEM.GT.EPS .OR. TEP.GT.EPS) GO TO 660

GO TO 700

660 MARK = .FALSE.

TRANSFORMATION ON LEFT

DO 670 I=1,N

AKI = A(K,I)

AMI = A(M,I)

ZKI = Z(K,I)

ZMI = Z(M,I)

A(K,I) = C1R\*AKI - C1I\*ZKI + S1R\*AMI - S1I\*ZMI

Z(K,I) = C1R\*ZKI + C1I\*AKI + S1R\*ZMI + S1I\*AMI

A(M,I) = S2R\*AKI - S2I\*ZKI + C2R\*AMI - C2I\*ZMI

Z(M,I) = S2R\*ZKI + S2I\*AKI + C2R\*ZMI + C2I\*AMI

VKI = V(K,I)

VMI = V(M,I)

WKI = W(K,I)

WMI = W(M,I)

V(K,I) = C1R\*VKI - C1I\*WKI + S1R\*VMI - S1I\*WMI

W(K,I) = C1R\*WKI + C1I\*VKI + S1R\*WMI + S1I\*VMI

V(M,I) = S2R\*VKI - S2I\*WKI + C2R\*VMI - C2I\*WMI

W(M,I) = S2R\*WKI + S2I\*VKI + C2R\*WMI + C2I\*VMI

670 CONTINUE

TRANSFORMATION ON RIGHT

DO 680 I=1,N

AIK = A(I,K)

AIM = A(I,M)

ZIK = Z(I,K)

ZIM = Z(I,M)

A(I,K) = C2R\*AIK - C2I\*ZIK - S2R\*AIM + S2I\*ZIM

```

Z(I,K) = C2R*ZIK + C2I*AIK - S2R*ZIM - S2I*AIM
A(I,M) = -S1R*AIK + S1I*ZIK + C1R*AIM - C1I*ZIM
Z(I,M) = -S1R*ZIK - S1I*AIK + C1R*ZIM + C1I*AIM
TIK = T(I,K)
TIM = T(I,M)
UIK = U(I,K)
UIM = U(I,M)
T(I,K) = C2R*TIK - C2I*UIK - S2R*TIM + S2I*UIM
U(I,K) = C2R*UIK + C2I*TIK - S2R*UIM - S2I*TIM
T(I,M) = -S1R*TIK + S1I*UIK + C1R*TIM - C1I*UIM
U(I,M) = -S1R*UIK - S1I*TIK + C1R*UIM + C1I*TIM

```

```

680 CONTINUE
700 CONTINUE
750 CONTINUE
800 CONTINUE
IER = 2
900 RETURN
END

```

```

SUBROUTINE HAMED8(NTOT,H,PR,AMEDIA,COMEIG)
DOUBLE PRECISION DPR,G,H,T,U,V,W,H1,H2,H3,H4,H5,H6,H7,H8,H9,EN
DIMENSION PR(32),H(32,32),H1(4,4),H2(1,4),H3(4,4),H4(4,4),
1H5(4,4),H6(4,4),H7(4,4),H8(4,4),H9(1,4),G(4,4),T(4,4),
2U(4,4),V(4,4),W(4,4),EN(4),DPR(8)
COMPLEX PR
DO 5 I=1,8
DPR(I)=DBLE(REAL(PR(I)))
DO 10 I=1,4
DO 10 J=1,4
H1(I,J)=DPR(1)*H(8*(I-1)+1,8*(J-1)+1)
H2(I,J)=DPR(2)*H(8*(I-1)+2,8*(J-1)+2)
H3(I,J)=DPR(3)*H(8*(I-1)+3,8*(J-1)+3)
H4(I,J)=DPR(4)*H(8*(I-1)+4,8*(J-1)+4)
H5(I,J)=DPR(5)*H(8*(I-1)+5,8*(J-1)+5)
H6(I,J)=DPR(6)*H(8*(I-1)+6,8*(J-1)+6)
H7(I,J)=DPR(7)*H(8*(I-1)+7,8*(J-1)+7)
H8(I,J)=DPR(8)*H(8*(I-1)+8,8*(J-1)+8)
H9(I,J)=H1(I,J)+H2(I,J)+H3(I,J)+H4(I,J)+H5(I,J)+H6(I,J)+
1H7(I,J)+H8(I,J)
H9(I,J)=H9(I,J)/2
CALL COMEIG(4,G,H9,T,U,V,W,EN,IER)
TYPE 20, (H9(J,J), J=1,4)
FORMAT (2X,F16.8)
AMEDIA=DABS(H9(1,1))
RETURN
END

```

(FIM)