Wykład 4

4.1. Rozwiązanie stochastycznego równania Liouville'a dla dychotomicznego procesu

Rozważmy przypadek dla którego liczba możliwych wartości zmiennej losowej $X(t)$ jest równa 2, tj. $X(t)$ może przyjmować tylko dwie wartości x_1 i x_2. Stochastyczne równanie Liouville'a dla uśrednionego częściowo operatora macierzy gęstości $\langle \rho\,(x_N,t)\rangle$ ma postać

$$\frac{d}{dt}\langle \rho\,(x_1,t)\rangle = i\left[\langle \rho\,(x_1,t)\rangle, H(x_1)\right] + W_{11}\langle \rho\,(x_1,t)\rangle + W_{21}\langle \rho\,(x_2,t)\rangle \;, \tag{4.1}$$

$$\frac{d}{dt}\langle \rho\,(x_2,t)\rangle = i\left[\langle \rho\,(x_2,t)\rangle, H(x_2)\right] + W_{12}\langle \rho\,(x_1,t)\rangle + W_{22}\langle \rho\,(x_2,t)\rangle \;. \tag{4.2}$$

Przypuśćmy, że wiemy własne funkcje i wartości własne Hamiltonianu $H(x_i)$, tj. wiemy rozwiązania równania ($\hbar = 1$)

$$H(x_i)|\psi_k\rangle = \omega_k(x_i)|\psi_k\rangle \;. \tag{4.3}$$

Wprowadzając oznaczenia

$$\begin{gathered}\langle \psi_k|\langle \rho\,(x_i,t)\rangle|\psi_l\rangle = \langle \rho_{kl}(x_i,t)\rangle \\ \langle \psi_l|H(x_i)|\psi_l\rangle - \langle \psi_k|H(x_i)|\psi_k\rangle = \omega_l(x_i) - \omega_k(x_i) \equiv \omega_{lk}(x_i)\end{gathered}\;, \tag{4.4}$$

zapiszmy układ równań (4.1) w następującej postaci

$$\frac{d}{dt}\langle \rho_{kl}(x_1,t)\rangle = (i\omega_{lk}(x_1) + W_{11})\langle \rho_{kl}(x_1,t)\rangle + W_{21}\langle \rho_{kl}(x_2,t)\rangle \;, \tag{4.5a}$$

$$\frac{d}{dt}\langle \rho_{kl}(x_2,t)\rangle = W_{12}\langle \rho_{kl}(x_1,t\rangle + (i\omega_{lk}(x_2) + W_{22})\langle \rho_{kl}(x_2,t)\rangle \;. \tag{4.5b}$$

Równanie charakterystyczne układu równań (4.5) ma postać

$$\begin{vmatrix} i\omega_{lk}(x_1) + W_{11} - \lambda & W_{21} \\ W_{12} & i\omega_{lk}(x_2) + W_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \;. \tag{4.6}$$

Skąd

$$\begin{gathered}\lambda^2 - \lambda\left[i\omega_{lk}(x_1) + i\omega_{lk}(x_2) + W_{11} + W_{22}\right] + \\ + \left[-\omega_{lk}(x_1)\omega_{lk}(x_2) + W_{11}W_{22} - W_{12}W_{21} + i\omega_{lk}(x_1)W_{22} + i\omega_{lk}(x_2)W_{11}\right] = 0\end{gathered}\;. \tag{4.7}$$

Rozwiązanie równania (4.7) ma postać

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}\left[i\omega_{lk}(x_1) + i\omega_{lk}(x_2) + W_{11} + W_{22}\right] \pm \sqrt{K} \ , \tag{4.8}$$

gdzie

$$K = W_{12}W_{21} + \frac{\left[i\omega_{lk}(x_1) - i\omega_{lk}(x_2) + W_{11} - W_{22}\right]^2}{4} \ . \tag{4.9}$$

Przypuśćmy, że prawdopodobieństwo przejścia od stanu x_1 do stanu x_2 jest równe prawdopodobieństwu przejścia od stanu x_2 do stanu x_1, czyli

$$W_{12} = W_{21} \equiv W \ . \tag{4.10}$$

Dla procesów Markowa

$$\sum_m W_{lm} = 0 \ , \tag{4.11}$$

a zatem znajdujemy, że

$$\begin{aligned} W_{11} + W_{12} = 0 \rightarrow \quad W_{11} = -W_{12} = -W, \\ W_{22} + W_{21} = 0 \rightarrow \quad W_{22} = -W_{21} = -W. \end{aligned} \tag{4.12}$$

Oznaczając

$$\Omega_{lk} = \frac{\omega_{lk}(x_1) + \omega_{lk}(x_2)}{2} \ , \tag{4.13}$$

$$\Delta_{lk} = \frac{\omega_{lk}(x_1) - \omega_{lk}(x_2)}{2} \ , \tag{4.14}$$

i biorąc pod uwagę (4.10) i (4.12), wzór (4.8) możemy zapisać w postaci

$$\lambda_{1,2} = i\Omega_{lk} - W \pm \sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2} \ . \tag{4.15}$$

A więc dla ogólnego rozwiązania równania (4.5) znajdujemy

$$\begin{aligned} \langle \rho_{lk}(x_1, t) \rangle = a_1^{(1)} e^{\lambda_1 t} + a_2^{(1)} e^{\lambda_2 t}, \\ \langle \rho_{lk}(x_2, t) \rangle = a_1^{(2)} e^{\lambda_1 t} + a_2^{(2)} e^{\lambda_2 t}. \end{aligned} \ . \tag{4.16}$$

Współczynniki $a_i^{(j)}$ $(i, j = 1{,}2)$ otrzymujemy rozwiązując układ równań

$$(i\omega_{lk}(x_1) + W_{11} - \lambda_i)a_i^{(1)} + W_{21}a_i^{(2)} = 0 \ , \tag{4.17}$$

$$W_{12}a_i^{(1)} + (i\omega_{lk}(x_2) + W_{22} - \lambda_i)a_i^{(2)} = 0 \ . \tag{4.18}$$

Z tego układu równań możemy znaleźć tylko stosunek $a_i^{(2)} / a_i^{(1)}$

$$\frac{a_i^{(2)}}{a_i^{(1)}} = \frac{\lambda_i - i\omega_{lk}(x_1) - W_{11}}{W_{21}} . \tag{4.19}$$

Uwzględniając (4.10) i (4.12), ze wzoru (4.19) otrzymujemy

$$c_1 \equiv \frac{a_1^{(2)}}{a_1^{(1)}} = \frac{-i\Delta_{lk} + \sqrt{W^2 - \Delta_{ik}^2}}{W} , \tag{4.20}$$

$$c_2 \equiv \frac{a_2^{(2)}}{a_2^{(1)}} = \frac{-i\Delta_{lk} - \sqrt{W^2 - \Delta_{ik}^2}}{W} . \tag{4.21}$$

Ze wzorów

$$\begin{aligned} \langle \rho_{lk}(x_1,t) \rangle &= a_1^{(1)} e^{\lambda_1 t} + a_2^{(1)} e^{\lambda_2 t} \\ \langle \rho_{lk}(x_2,t) \rangle &= a_1^{(2)} e^{\lambda_1 t} + a_2^{(2)} e^{\lambda_2 t} \end{aligned} , \tag{4.22}$$

znajdujemy, że przy $t = 0$ mamy

$$\begin{aligned} c_3 &\equiv \langle \rho_{lk}(x_1,0) \rangle = a_1^{(1)} + a_2^{(1)} \\ c_4 &\equiv \langle \rho_{lk}(x_2,0) \rangle = a_1^{(2)} + a_2^{(2)} \end{aligned} . \tag{4.23}$$

Cztery równania (4.20), (4.21) i (4.23) pozwalają znaleźć współczynniki $a_i^{(j)}$ $(i, j = 1,2)$.

Oznaczając $y_1 = a_1^{(1)}$; $y_1 = a_1^{(1)}$; $y_1 = a_1^{(1)}$; $y_1 = a_1^{(1)}$ możemy zapisać

$$\begin{aligned} -c_1 y_1 + y_3 &= 0, \\ -c_2 y_2 + y_4 &= 0, \end{aligned} \tag{4.24a}$$

$$\begin{aligned} c_3 &= y_1 + y_2, \\ c_4 &= y_3 + y_4. \end{aligned} . \tag{4.24b}$$

Ten układ równań ma dokładnie jedno rozwiązanie określone wzorami Cramera

$$x_k = \frac{D_k}{D} , \tag{4.25}$$

gdzie

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ -c_1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -c_2 & 0 & 1 \end{vmatrix} = c_2 - c_1 \tag{4.26}$$

jest głównym wyznacznikiem układu równań (4.24), a D_k jest wyznacznikiem otrzymanym z D przez zastąpienie odpowiednich elementów stojących w k - tej kolumnie wyznacznika D elementami $c_3, c_4, 0, 0$. Łatwo wyliczyć, że

$$D_1 = \begin{vmatrix} c_3 & 1 & 0 & 0 \\ c_4 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -c_2 & 0 & 1 \end{vmatrix} = c_3 \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -c_2 & 0 & 1 \end{vmatrix} - c_4 \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -c_2 & 0 & 1 \end{vmatrix} = c_2 c_3 - c_4 = \quad , \tag{4.27a}$$

$$= c_2 \langle \rho_{kl}(x_1,0) \rangle - \langle \rho_{kl}(x_2,0) \rangle$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} 1 & c_3 & 0 & 0 \\ 0 & c_4 & 1 & 1 \\ -c_1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} c_4 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} - c_3 \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ -c_1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = c_4 - c_1 c_3 = \quad , \tag{4.27b}$$

$$= \langle \rho_{kl}(x_2,0) \rangle - c_1 \langle \rho_{kl}(x_1,0) \rangle$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} 1 & 1 & c_3 & 0 \\ 0 & 0 & c_4 & 1 \\ -c_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -c_2 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & c_4 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -c_2 & 0 & 1 \end{vmatrix} - c_1 \begin{vmatrix} 1 & c_3 & 0 \\ 0 & c_4 & 1 \\ -c_2 & 0 & 1 \end{vmatrix} = -c_1 c_4 + c_1 c_2 c_3 = \quad , \tag{4.27c}$$

$$= -c_1 \langle \rho_{kl}(x_2,0) \rangle - \langle \rho_{kl}(x_1,0) \rangle$$

$$D_4 = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & c_3 \\ 0 & 0 & 1 & c_4 \\ -c_1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -c_2 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & c_4 \\ 0 & 1 & 0 \\ -c_2 & 0 & 0 \end{vmatrix} - c_1 \begin{vmatrix} 1 & 0 & c_3 \\ 0 & 1 & c_4 \\ -c_2 & 0 & 1 \end{vmatrix} = c_2 c_4 - c_1 c_2 c_3 = \quad . \tag{4.27d}$$

$$= c_2 \langle \rho_{kl}(x_2,0) \rangle + \langle \rho_{kl}(x_1,0) \rangle$$

Tu uwzględniliśmy, że

$$c_1 c_2 = -1 \; . \tag{4.28}$$

Biorąc pod uwagę wzory (4.26) i (4.27) dla współczynników $a_i^{(1)}$ i $a_i^{(2)}$ otrzymujemy następujący wzory

$$a_1^{(1)} = \frac{D_1}{D} = \frac{1}{c_2 - c_1} \left\{ c_2 \langle \rho_{kl}(x_1,0) \rangle - \langle \rho_{kl}(x_2,0) \rangle \right\}, \tag{4.29a}$$

$$a_2^{(1)} = \frac{D_2}{D} = \frac{1}{c_2 - c_1} \left\{ -c_1 \langle \rho_{kl}(x_1,0) \rangle + \langle \rho_{kl}(x_2,0) \rangle \right\}, \tag{4.29b}$$

$$a_1^{(2)} = \frac{D_3}{D} = \frac{1}{c_2 - c_1}\left\{-\left\langle\rho_{kl}(x_1,0)\right\rangle - c_1\left\langle\rho_{kl}(x_2,0)\right\rangle\right\}, \tag{4.29c}$$

$$a_2^{(2)} = \frac{D_4}{D} = \frac{1}{c_2 - c_1}\left\{\left\langle\rho_{kl}(x_1,0)\right\rangle + c_2\left\langle\rho_{kl}(x_2,0)\right\rangle\right\}. \tag{4.29d}$$

Po podstawieniu (4.29) do (4.22) i uwzględniając wzory (4.20) i (4.21) otrzymujemy

$$\begin{aligned}\left\langle\rho_{kl}(x_1,t)\right\rangle = {}& \exp\left[\left(i\Omega_{lk} - W\right)t\right]\cdot\Bigg[F_1(t)\left\langle\rho_{kl}(x_1,0)\right\rangle + \\ & + F_2(t)\frac{i\Delta_{lk}\left\langle\rho_{kl}(x_1,0)\right\rangle + W\left\langle\rho_{kl}(x_2,0)\right\rangle}{\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}}\Bigg]\end{aligned}, \tag{4.30a}$$

$$\begin{aligned}\left\langle\rho_{kl}(x_2,t)\right\rangle = {}& \exp\left[\left(i\Omega_{lk} - W\right)t\right]\cdot\Bigg[F_1(t)\left\langle\rho_{kl}(x_2,0)\right\rangle + \\ & + F_2(t)\frac{-i\Delta_{lk}\left\langle\rho_{kl}(x_2,0)\right\rangle + W\left\langle\rho_{kl}(x_1,0)\right\rangle}{\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}}\Bigg]\end{aligned}, \tag{4.30b}$$

gdzie

$$\begin{aligned}2F_1(t) &= \exp\left(t\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}\right) + \exp\left(-t\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}\right),\\ 2F_2(t) &= \exp\left(t\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}\right) - \exp\left(-t\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}\right).\end{aligned} \tag{4.31}$$

Całkowicie uśredniony operator macierzy gęstości $\left\langle\rho_{kl}(t)\right\rangle$ otrzymujemy ze wzoru: $\left\langle\rho_{kl}(t)\right\rangle =$ $= \left\langle\rho_{kl}(x_1,t)\right\rangle + \left\langle\rho_{kl}(x_2,t)\right\rangle$. A zatem

$$\begin{aligned}\left\langle\rho_{kl}(t)\right\rangle = {}& \exp\left[\left(i\Omega_{lk} - W\right)\cdot t\right]\cdot\Bigg[F_1(t)\left\langle\rho_{kl}(0)\right\rangle + \\ & + F_2(t)\frac{W\left\langle\rho_{kl}(0)\right\rangle + i\Delta_{lk}\left[\left\langle\rho_{kl}(x_1,0)\right\rangle - \left\langle\rho_{kl}(x_2,0)\right\rangle\right]}{\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}}\Bigg]\end{aligned}. \tag{4.32}$$

4.2. Widmo NMR ruchomego jądra deuteru ^{2}H

Jako przykład zastosowania wzoru (4.32) rozważmy obliczenia widma NMR jądra deuteru, które wykonuje skoki pomiędzy dwoma położeniami i przypuśćmy, że prawdopodobieństwo przejścia od jednego stanu (x_1) do drugiego stanu (x_2) jest równe prawdopodobieństwu przejścia od stanu x_2 do stanu x_1, czyli

$$W_{12} = W_{21} \equiv W. \tag{4.33}$$

Hamiltonian $H(x_i)$ ($i = 1,2$) jądra deuteru ($I = 1$) możemy zapisać jako

$$H(x_i) = \omega_{Qi} I_z^2(x_i)\,, \tag{4.34}$$

gdzie ω_{Qi} - częstość kwadrupolowego oddziaływania jądra w położeniu $i = 1{,}2$.

Zadanie: Hamiltonian dipol-dipolowego oddziaływania dwóch jąder o spinie $I_1 = I_2 = 1/2$ w przybliżeniu silnego zewnętrznego stałego pola B_0 ma postać ($\hbar = 1$)

$$H_d = 2a\left(2I_{1z}I_{2z} - I_{1x}I_{2x} - I_{1y}I_{2y}\right)\,,$$

gdzie

$$a = \frac{3}{8\pi}\gamma^2 hR^{-3}\left(1 - 3\cos^2\theta\right).$$

Udowodnić, że ten Hamiltonian możemy zapisać w postaci

$$H_d = a\left[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right],$$

gdzie $I_z = I_{1z} + I_{2z}$.

Założmy teraz, że w początkowej chwili $t = 0$ układ jąder znajduje się w stanie równowagi termicznej i operator macierzy gęstości układu w stanie x_i, w przybliżeniu silnego zewnętrznego pola magnetycznego o indukcji B_0, tj. w przybliżeniu gdy częstość Larmora $\omega_0 = \gamma B_0 >> \omega_{Qi}$, ma postać (w jednostkach częstości kątowej, czyli przyjmując, że $\hbar = 1$)

$$\rho(x_i,0) \sim \exp\left(-\frac{\omega_0 I_z(x_i,0)}{kT}\right) \sim I_z(x_i,0)\,. \tag{4.35}$$

Tu $I_z(x_1,0) = I_z(x_2,0) = I_z/2$, a zatem

$$\rho(0) \sim I_z = I_z(x_1,0) + I_z(x_2,0)\,. \tag{4.36}$$

Sygnał precesji swobodnej opisuje wzór

$$G_0(t) = \frac{Tr\left\{\langle\rho(t)\rangle I_x\right\}}{Tr\left(I_x^2\right)}\,. \tag{4.37}$$

Ponieważ operator I_x w przedstawieniu własnych funkcji Hamiltonianu (4.34) ($I_z|m\rangle = m|m\rangle,\ m = -1,0,1$) ma niezerowymi tylko następujące elementy macierzowe

$$\langle 1|I_x|0\rangle = \langle -1|I_x|0\rangle = \langle 0|I_x|1\rangle = \langle 0|I_x|-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\,, \tag{4.38}$$

dla śladu w mianowniku we wzorze (4.37) znajdujemy

$$Tr\left(I_x^2\right) = \sum_m \langle m|I_x|m \pm 1\rangle\langle m \pm 1|I_x|m\rangle = 4\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 2\,. \tag{4.39}$$

Biorąc pod uwagę (4.38) i (4.39), zapiszmy wzór (4.37) w postaci

$$G_0(t) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left[\langle \rho_{10}(t)\rangle + \langle \rho_{-10}(t)\rangle + \langle \rho_{01}(t)\rangle + \langle \rho_{0-1}(t)\rangle\right], \tag{4.40}$$

Obliczymy teraz macierzowe elementy $\langle \rho_{lk}(t)\rangle$. Zgodnie z (4.3) i (4.34)

$$\omega_1(x_i) = \omega_{-1}(x_i) = \omega_{Qi}\,, \qquad \omega_0(x_i) = 0\,, \tag{4.41}$$

a zatem

$$\omega_{10}(x_i) = \omega_{-10}(x_i) = \omega_{Qi}\ , \tag{4.42a}$$

$$\omega_{01}(x_i) = \omega_{0-1}(x_i) = -\omega_{Qi}\ , \tag{4.42b}$$

oraz

$$\Omega_{10} = \Omega_{-10} = \frac{\omega_{Q1} + \omega_{Q1}}{2} \equiv \overline{\omega}\ , \tag{4.43a}$$

$$\Omega_{01} = \Omega_{0-1} = -\frac{\omega_{Q1} + \omega_{Q1}}{2} \equiv -\overline{\omega}\ , \tag{4.43b}$$

$$\Delta_{10} = \Delta_{-10} = \frac{\omega_{Q1} - \omega_{Q2}}{2} \equiv \delta\ , \tag{4.43c}$$

$$\Delta_{01} = \Delta_{0-1} = -\frac{\omega_{Q1} - \omega_{Q2}}{2} \equiv -\delta\ . \tag{4.43d}$$

Zakładając, że $\langle \rho_{kl}(x_1,0)\rangle = \langle \rho_{kl}(x_2,0)\rangle$ ze wzoru (4.32) znajdujemy

$$\langle \rho_{kl}(t)\rangle = \exp\left[(i\Omega_{lk} - W)\cdot t\right]\cdot\left[F_1(t) + F_2(t)\frac{W}{\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}}\right]\cdot\langle \rho_{kl}(0)\rangle\ . \tag{4.44}$$

Rozważmy teraz trzy przypadki: 1) $W^2 < \Delta_{lk}^2$; 2) $W^2 = \Delta_{lk}^2$; 3) $W^2 > \Delta_{lk}^2$.

1) W pierwszym przypadku $W^2 < \Delta_{lk}^2$, ze wzoru (4.31) mamy

$$\begin{aligned}
F_1(t) &= \frac{1}{2}\exp\left(t\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}\right) + \frac{1}{2}\exp\left(-t\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}\right) = \cos(t\sqrt{\Delta_{lk}^2 - W^2}) \equiv \cos(\alpha_{lk}t),\\
F_2(t) &= \frac{1}{2}\exp\left(t\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}\right) - \frac{1}{2}\exp\left(-t\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}\right) = i\sin(t\sqrt{\Delta_{ik}^2 - W^2}) \equiv i\sin(\alpha_{lk}t),
\end{aligned} \tag{4.45}$$

gdzie

$$\alpha_{lk} = \sqrt{\Delta_{lk}^2 - W^2} = \sqrt{\delta^2 - W^2} \equiv \alpha \ , \tag{4.46}$$

a zatem

$$\langle \rho_{10}(t) \rangle = \langle \rho_{-10}(t) \rangle = \exp[(i\overline{\omega} - W)\cdot t]\cdot \left[\cos(\alpha t) + \frac{W}{\alpha}\sin(\alpha t) \right] \cdot \langle \rho_{10}(0) \rangle \ , \tag{4.47a}$$

$$\langle \rho_{01}(t) \rangle = \langle \rho_{0-1}(t) \rangle = \exp[(-i\overline{\omega} - W)\cdot t]\cdot \left[\cos(\alpha t) + \frac{W}{\alpha}\sin(\alpha t) \right] \cdot \langle \rho_{01}(0) \rangle \ . \tag{4.47b}$$

Po podstawieniu wzorów (4.47) do (4.40) i uwzględnieniu, że $\langle \rho_{10}(0) \rangle = \langle \rho_{01}(0) \rangle = 1/\sqrt{2}$, znajdujemy

$$G_0(t) = \cos(\overline{\omega}\, t)\exp(-Wt)\cdot \left[\cos(\alpha t) + \frac{W}{\alpha}\sin(\alpha t) \right] \ . \tag{4.48}$$

2) W drugim przypadku $W^2 = \Delta_{lk}^2$, ze wzoru (4.31) mamy

$$F_1(t) = 1, \qquad F_2(t)/t\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2} = 1 \tag{4.49}$$

a zatem

$$\langle \rho_{10}(t) \rangle = \langle \rho_{-10}(t) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\exp[(i\overline{\omega} - W)\cdot t]\cdot (1 + Wt) \ , \tag{4.50a}$$

$$\langle \rho_{01}(t) \rangle = \langle \rho_{0-1}(t) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\exp[(-i\overline{\omega} - W)\cdot t]\cdot (1 + Wt) \ . \tag{4.50b}$$

Po podstawieniu wzorów (4.50) do (4.40), znajdujemy

$$G_0(t) = \cos(\overline{\omega}\, t)\exp(-Wt)\cdot (1 + Wt) \ . \tag{4.51}$$

3) W trzecim przypadku $W^2 > \Delta_{lk}^2$, ze wzoru (4.31) mamy

$$\begin{aligned} F_1(t) &= \cosh(t\sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2}) \equiv \cosh(\beta t), \\ F_2(t) &= \sinh(t\sqrt{W^2 - \Delta_{ik}^2}) \equiv \sinh(\beta t), \end{aligned} \tag{4.52}$$

gdzie

$$\alpha_{lk} = \sqrt{W^2 - \Delta_{lk}^2} = \sqrt{W^2 - \delta^2} \equiv \beta \ . \tag{4.53}$$

A zatem

$$\langle \rho_{10}(t) \rangle = \langle \rho_{-10}(t) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\exp[(i\overline{\omega} - W)\cdot t]\cdot \left[\cosh(\beta t) + \frac{W}{\beta}\sinh(\beta t) \right] \ , \tag{4.54a}$$

$$\langle \rho_{01}(t) \rangle = \langle \rho_{0-1}(t) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp[(-i\overline{\omega} - W)\cdot t] \cdot \left[\cosh(\beta t) + \frac{W}{\beta} \sinh(\beta t) \right] . \qquad (4.54b)$$

Po podstawieniu wzorów (4.54) do (4.40), znajdujemy

$$G_0(t) = \cos(\overline{\omega} t) \exp(-Wt) \cdot \left[\cosh(\beta t) + \frac{W}{\beta} \sinh(\beta t) \right] . \qquad (4.55)$$

Wykorzystując wzory (4.48), (4.51) i (4.55) znajdziemy wzory na kształt linii NMR, który, jak wiemy jest związany z sygnałem $G_0(t)$ przekształceniem Fouriera

$$F(\omega) = F[f(t)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt . \qquad (4.56)$$

Żeby znaleźć kształt linii NMR skorzystamy ze wzorów

$$F\left[e^{-Wt} \cos \lambda t\right] = \frac{W\left(W^2 + \omega^2 + \lambda^2\right)}{\left(W^2 + \omega^2 + \lambda^2\right)^2 - 4\omega^2 \lambda^2} , \qquad (4.57a)$$

$$F\left[e^{-Wt} \sin \lambda t\right] = \frac{\lambda \left(W^2 - \omega^2 + \lambda^2\right)}{\left(W^2 + \omega^2 + \lambda^2\right)^2 - 4\omega^2 \lambda^2} , \qquad (4.57b)$$

$$F\left[e^{-Wt} ch \rho t\right] = \frac{W\left(W^2 + \omega^2 - \rho^2\right)}{\left(W^2 + \omega^2 - \rho^2\right)^2 + 4\omega^2 \rho^2} , \qquad (4.57c)$$

$$F\left[e^{-Wt} sh \rho t\right] = \frac{\rho \left(W^2 - \omega^2 - \rho^2\right)}{\left(W^2 + \omega^2 - \rho^2\right)^2 + 4\omega^2 \rho^2} . \qquad (4.57d)$$

Stosując wzory (4.57a,b) ze wzoru (4.48) otrzymujemy

$$g(\Delta\omega) \equiv F\left[G_0(t)\right] = \frac{W\left(W^2 + \Delta\omega^2 + \alpha^2\right) + W\left(W^2 - \Delta\omega^2 + \alpha^2\right)}{\left(W^2 + \Delta\omega^2 + \alpha^2\right)^2 - 4\Delta\omega^2 \alpha^2} =$$

$$= \frac{2W\delta^2}{\left(\Delta\omega^2 + \delta^2\right)^2 - 4\Delta\omega^2\left(\delta^2 - W^2\right)} = = \frac{2W\delta^2}{\left(\Delta\omega^4 - 2\Delta\omega^2\delta^2 + 4\Delta\omega^2 W^2 + \delta^4\right)} . \qquad (4.58)$$

Tu $\Delta\omega = \omega - \overline{\omega}$.

W podobny sposób, stosując wzory (4.57c,d) ze wzoru (4.55) otrzymujemy

$$g(\Delta\omega) \equiv F\left[G_0(t)\right] = \frac{W\left(W^2 + \Delta\omega^2 - \beta^2\right) + W\left(W^2 - \Delta\omega^2 - \beta^2\right)}{\left(W^2 + \Delta\omega^2 - \beta^2\right)^2 + 4\Delta\omega^2 \beta^2} =$$

$$= \frac{2W\delta^2}{\left(\Delta\omega^2 + \delta^2\right)^2 + 4\Delta\omega^2\left(W^2 - \delta^2\right)} = \frac{2W\delta^2}{\left(\Delta\omega^4 - 2\Delta\omega^2\delta^2 + 4\Delta\omega^2 W^2 + \delta^4\right)} \ . \qquad (4.59)$$