

Wykład 5

5.1. Przekształcenia Fouriera a rozwiązania stochastycznego równania Liouville'a

Wróćmy znów do układu stochastycznych równań Liouville'a dla częściowo uśrednionego operatora macierzy gęstości $\langle \rho(x_N, t) \rangle$ (układ równań (3.45))

$$\frac{d}{dt} \langle \rho(x_N, t) \rangle = i[\langle \rho(x_N, t) \rangle, H(x_N)] + \sum_m W_{mN} \langle \rho(x_m, t) \rangle . \quad (5.1)$$

Równania (5.1) są układem zwyczajnych, liniowych równań różniczkowych o stałych współczynnikach. Pokażemy, jak można w elegancki sposób rozwiązać układ równań (5.1), wykorzystując transformację Fouriera (albo transformację Laplace'a).

Dla transformaty Fouriera $F(df(t)/dt)$ można wykazać, że

$$F\left[\frac{df(t)}{dt}\right] = i\omega \cdot F[f(t)] - f(0) . \quad (5.2)$$

Wzór (5.2) pozwala na natychmiastowe wyznaczenie transformaty Fouriera pochodnej $f(t)$ za pomocą transformaty Fouriera funkcji $f(t)$. Wyznaczając transformaty Fouriera równań (5.1) i uwzględniając (5.2) otrzymujemy bez trudu

$$i\omega \langle \rho(x_N, \omega) \rangle = i[\langle \rho(x_N, \omega) \rangle, H(x_N)] + \sum_m W_{mN} \langle \rho(x_m, \omega) \rangle + \langle \rho(x_N, t=0) \rangle . \quad (5.3)$$

Układ równań (5.3) jest układem równań algebraicznych i rozwiązanie tego układu równań łatwo znaleźć stosując wzory Cramera. Rozważmy zastosowanie układu równań (5.3) do obliczenia widma NMR.

Sygnał precesji swobodnej opisuje wzór (4.37). Ponieważ sygnał precesji swobodnej $G_0(t)$ a kształt linii absorpcji NMR $g(\omega)$ są związane między sobą za pomocą transformacji Fouriera ze wzoru (4.37) otrzymujemy następujący wzór na kształt linii absorpcji NMR

$$g(\omega) = \text{Re} \frac{\text{Tr}\{\langle \rho(\omega) \rangle I_x\}}{\text{Tr}(I_x^2)} . \quad (5.4)$$

Tu

$$\langle \rho(\omega) \rangle = F[\langle \rho(t) \rangle] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \rho(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (5.5)$$

- transformata Fouriera uśrednionej macierzy gęstości $\langle \rho(t) \rangle$.

Rozważmy teraz znów obliczenie widma NMR jądra deuteru 2H , 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: $W_{12} = W_{21} \equiv W$.

Zgodnie ze wzorem (4.40) Wykładu 4

$$g(\omega) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \operatorname{Re}[\langle \rho_{10}(\omega) \rangle + \langle \rho_{-10}(\omega) \rangle + \langle \rho_{01}(\omega) \rangle + \langle \rho_{0-1}(\omega) \rangle], \quad (5.6)$$

gdzie $\langle k | \langle \rho(\omega) \rangle | l \rangle = \langle \rho_{kl}(\omega) \rangle$, $k, l = 1, 0, -1$.

Zgodnie ze wzorem (3.37) Wykładu 3 możemy zapisać

$$\langle \rho_{lk}(\omega) \rangle = \langle \rho_{lk}(x_1, \omega) \rangle + \langle \rho_{lk}(x_2, \omega) \rangle, \quad (5.7)$$

gdzie $\langle \rho_{lk}(x_i, \omega) \rangle$, $i = 1, 2$ są rozwiązaniem układu równań

$$i\omega \langle \rho_{kl}(x_1, \omega) \rangle = (i\omega_{lk}(x_1) - W) \langle \rho_{kl}(x_1, \omega) \rangle + W \langle \rho_{kl}(x_2, \omega) \rangle + \langle \rho_{kl}(x_1, t=0) \rangle, \quad (5.8a)$$

$$i\omega \langle \rho_{kl}(x_2, \omega) \rangle = W \langle \rho_{kl}(x_1, \omega) \rangle + (i\omega_{lk}(x_2) - W) \langle \rho_{kl}(x_2, \omega) \rangle + \langle \rho_{kl}(x_2, t=0) \rangle. \quad (5.8b)$$

Zakładając, że $C \equiv \langle \rho_{kl}(x_1, t=0) \rangle = \langle \rho_{kl}(x_2, t=0) \rangle = \text{const}$, układ równań (5.8) w jawnej postaci możemy zapisać następująco

$$(i\omega - i\omega_{Q1} + W) \langle \rho_{10}(x_1, \omega) \rangle - W \langle \rho_{10}(x_2, \omega) \rangle = C, \quad (5.9a)$$

$$-W \langle \rho_{10}(x_1, \omega) \rangle + (i\omega - i\omega_{Q2} + W) \langle \rho_{10}(x_2, \omega) \rangle = C, \quad (5.9b)$$

$$(i\omega + i\omega_{Q1} + W) \langle \rho_{01}(x_1, \omega) \rangle - W \langle \rho_{01}(x_2, \omega) \rangle = C, \quad (5.10a)$$

$$-W \langle \rho_{01}(x_1, \omega) \rangle + (i\omega + i\omega_{Q2} + W) \langle \rho_{01}(x_2, \omega) \rangle = C. \quad (5.10b)$$

Tu, zgodnie ze wzorami (4.42): $\omega_{10}(x_i) = \omega_{-10}(x_i) = \omega_{Q1}$, $\omega_{01}(x_i) = \omega_{0-1}(x_i) = -\omega_{Q1}$.

Rozwiązanie układu równań (5.9) ma postać

$$\begin{aligned} \langle \rho_{10}(x_1, \omega) \rangle &= \frac{\begin{vmatrix} C & -W \\ C & i(\omega - \omega_{Q2}) + W \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} i(\omega - \omega_{Q1}) + W & -W \\ -W & i(\omega - \omega_{Q2}) + W \end{vmatrix}} = \\ &= C \frac{2W + i(\omega - \omega_{Q2})}{-(\omega - \omega_{Q1})(\omega - \omega_{Q2}) + iW(2\omega - \omega_{Q1} - \omega_{Q2})}, \end{aligned} \quad (5.11a)$$

$$\begin{aligned}
\langle \rho_{10}(x_2, \omega) \rangle &= \frac{\begin{vmatrix} i(\omega - \omega_{Q1}) + W & K \\ -W & K \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} i(\omega - \omega_{Q1}) + W & -W \\ -W & i(\omega - \omega_{Q2}) + W \end{vmatrix}} = \\
&= C \frac{2W + i(\omega - \omega_{Q1})}{-(\omega - \omega_{Q1})(\omega - \omega_{Q2}) + iW(2\omega - \omega_{Q1} - \omega_{Q2})} . \quad (5.11b)
\end{aligned}$$

Skąd otrzymujemy

$$\langle \rho_{10}(\omega) \rangle = \langle \rho_{10}(x_1, \omega) \rangle + \langle \rho_{10}(x_2, \omega) \rangle = C \frac{4W + i(2\omega - \omega_{Q1} - \omega_{Q2})}{-(\omega - \omega_{Q1})(\omega - \omega_{Q2}) + iW(2\omega - \omega_{Q1} - \omega_{Q2})} . \quad (5.12)$$

Oznaczając znów

$$\frac{\omega_{Q1} + \omega_{Q2}}{2} \equiv \bar{\omega} , \quad (5.13a)$$

$$\Delta \omega = \omega - \bar{\omega} , \quad (5.13b)$$

$$\frac{\omega_{Q1} - \omega_{Q2}}{2} \equiv \delta , \quad (5.13c)$$

zapiszmy wzór (5.12) jako

$$\langle \rho_{10}(\omega) \rangle = -2C \frac{2W + i\Delta \omega}{\Delta \omega^2 - \delta^2 - i2W\Delta \omega} . \quad (5.14)$$

Tu skorzystaliśmy ze wzorów $\omega_{Q1} = \bar{\omega} + \delta$, $\omega_{Q2} = \bar{\omega} - \delta$.

Ze wzoru (5.14) znajdujemy

$$\begin{aligned}
\langle \rho_{10}(\omega) \rangle &= -2C \frac{2W + i\Delta \omega}{\Delta \omega^2 - \delta^2 - i2W\Delta \omega} = -2C \frac{(2W + i\Delta \omega)(\Delta \omega^2 - \delta^2 + i2W\Delta \omega)}{(\Delta \omega^2 - \delta^2)^2 + 4W^2\Delta \omega^2} = \\
&= 2C \frac{2W\delta^2}{(\Delta \omega^2 - \delta^2)^2 + 4W^2\Delta \omega^2} - i2C \frac{\Delta \omega (\Delta \omega^2 - \delta^2) + 4W^2\Delta \omega}{(\Delta \omega^2 - \delta^2)^2 + 4W^2\Delta \omega^2} , \quad (5.15)
\end{aligned}$$

oraz

$$\text{Re}[\langle \rho_{10}(\omega) \rangle + \langle \rho_{-10}(\omega) \rangle] = 4C \frac{2W\delta^2}{((\omega - \bar{\omega})^2 - \delta^2)^2 + 4W^2(\omega - \bar{\omega})^2} . \quad (5.16)$$

W podobny sposób dla układu równań (5.10) znajdujemy

$$\begin{aligned}
\text{Re}[\langle \rho_{0,-1}(\omega) \rangle + \langle \rho_{0,1}(\omega) \rangle] &= \text{Re}[\langle \rho_{10}(-\omega) \rangle + \langle \rho_{-10}(-\omega) \rangle] = \\
&= 4C \frac{2W\delta^2}{((\omega + \bar{\omega})^2 - \delta^2)^2 + 4W^2(\omega + \bar{\omega})^2} . \quad (5.17)
\end{aligned}$$

Zadanie: Udowodnić wzór (5.17).

Biorąc pod uwagę wzory (5.16) i (5.17), ze wzoru (5.6) otrzymujemy

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \operatorname{Re}[\langle \rho_{10}(\omega) \rangle + \langle \rho_{-10}(\omega) \rangle + \langle \rho_{01}(\omega) \rangle + \langle \rho_{0-1}(\omega) \rangle] = \\ &= \sqrt{2}C \frac{2W\delta^2}{((\omega - \bar{\omega})^2 - \delta^2)^2 + 4W^2(\omega - \bar{\omega})^2}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

We wzorze (5.18) $-\infty \leq \omega \leq \infty$.

Z porównania (5.18) ze wzorem (4.59) widzimy, że zastosowanie do rozwiązania układu równań (5.1) przekształcenia Fouriera daje ten sam wynik.

5.2. Stochastyczne równania Liouville'a a funkcje autokorelacji

W NMR często mamy do czynienia z obliczeniami funkcji autokorelacji postaci $\overline{A(t'')A(t')}$, gdzie $A(t)$ - losowa funkcja czasu. Jako przykład rozważmy obliczenie funkcji autokorelacji (będziemy ją nazywać prosto funkcją korelacji), która, jak zobaczymy dalej, odgrywa ważną rolę w rozważaniu NMR układów spinowych z oddziaływaniami dipol-dipolowymi

$$h(t'', t') = K \sum_{i,j} \overline{a_{ij}(\Omega(t''))a_{ij}(\Omega(t'))} \equiv K \sum_{i,j} h_{ij}(t'', t'), \quad (5.19)$$

gdzie $K = \frac{3}{4}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\frac{1}{N}$ i $a_{ij}(t) = R_{ij}^{-3}(t)(1 - 3\cos^2\theta_{ij}(t))$.

We wzorze (5.19) $(\overline{\dots})$ oznacza uśredniony po losowym zmiennym $R_{ij}(t)$ i $\theta_{ij}(t)$ iloczyn $a_{ij}(t'')a_{ij}(t')$ dipolowego oddziaływania pary spinów $i-j$. Oznaczmy $a_{ij}(\Omega(t)) \equiv a_{ij}(t) = R_{ij}^{-3}(t)(1 - 3\cos^2\theta_{ij}(t))$. Wtedy dla funkcji korelacji $h_{ij}(t'', t')$ możemy zapisać

$$h_{ij}(t'', t') \equiv \overline{a_{ij}(\Omega(t''))a_{ij}(\Omega(t'))} = \sum_{l,m} P(\Omega_l, t''; \Omega_m, t') a_{ij}(\Omega_l) a_{ij}(\Omega_m). \quad (5.20)$$

Założmy, że losowy proces $\Omega(t)$ jest stacjonarnym procesem Markowa. Dla stacjonarnego procesu Markowa

$$P(\Omega_l, t''; \Omega_m, t') = P(\Omega_l)P(\Omega_l, 0 | \Omega_m, t), \quad (5.21)$$

gdzie $t = t' - t''$, a zatem

$$h_{ij}(t) = \sum_{l,m} P(\Omega_l)P(\Omega_l, 0 | \Omega_m, t) a_{ij}(\Omega_l) a_{ij}(\Omega_m). \quad (5.22)$$

Jako przykład obliczenia funkcji korelacji (5.22) rozważmy najprostszy model przeskoków drobiny (patrz § 3.2), czyli model przeskoków grupy molekularnej pomiędzy kilkoma (n) równoważnymi minimami energii potencjalnej Ω_l ($l = 1, 2, \dots, n$). Ze wzorów (3.21) i (3.22) mamy

$$P(\Omega_l) = \frac{1}{n}, \quad P(\Omega_l, 0 | \Omega_m, t) = \frac{1}{n} [1 - \exp(-\frac{t}{\tau_c})] + \exp(-\frac{t}{\tau_c}) \cdot \delta_{lm}. \quad (5.23)$$

Przypomnijmy, że we wzorze (5.23) $t > 0$.

Po podstawieniu (5.23) do wzoru (5.22) znajdujemy

$$\begin{aligned} h_{ij}(t) &= e^{-t/\tau_c} \frac{1}{n} \sum_l a_{ij}^2(\Omega_l) + (1 - e^{-t/\tau_c}) \frac{1}{n^2} \sum_{l,m} a_{ij}(\Omega_l) a_{ij}(\Omega_m) = \\ &= (\overline{a_{ij}})^2 + \left\{ \overline{a_{ij}^2} - (\overline{a_{ij}})^2 \right\} \cdot e^{-t/\tau_c} \end{aligned} \quad (5.24)$$

gdzie

$$\overline{a_{ij}^2} = \frac{1}{n} \sum_l a_{ij}^2(\Omega_l), \quad (5.25)$$

$$\overline{a_{ij}} = \frac{1}{n} \sum_l a_{ij}(\Omega_l). \quad (5.26)$$

Z uwzględnieniem (5.24) dla funkcji korelacji znajdujemy

$$\begin{aligned} h(t) &\equiv K \sum_{i,j} h_{ij}(t) = K \sum_{i,j} (\overline{a_{ij}})^2 + \left[K \sum_{i,j} \overline{a_{ij}^2} - K \sum_{i,j} (\overline{a_{ij}})^2 \right] e^{-t/\tau_c} = \\ &= \overline{M_2} + (M_2 - \overline{M_2}) \cdot e^{-t/\tau_c} \end{aligned} \quad (5.27)$$

Tu

$$M_2 = K \sum_{i,j} \overline{a_{ij}^2} \quad \text{i} \quad \overline{M_2} = K \sum_{i,j} (\overline{a_{ij}})^2. \quad (5.28)$$

5.3. Funkcja korelacji w przypadku istnienia dwóch niezależnych ruchów jąder

Często w ciałach stałych jądra magnetyczne w grupach molekularnych mogą wykonać kilka statystycznie niezależnych ruchów cieplnych. Na przykład protony w grupach CH_3 mogą, przy rotacji grupy CH_3 dookoła osi symetrii trójrotnej grupy, zmieniać swoje położenie w przestrzeni. Oprócz tego grupa CH_3 może jako całość wykonać jakiś dodatkowe ruchy (na przykład przestrzennie poruszając – dyfundując, albo rotując dookoła innej osi

symetrii w kryształach) wskutek czego protony w grupach CH_3 będą zajmować w sieci krystalicznej dodatkowe położenia.

Drugi przykład - w natrolicie molekule wody wykonują 180° rotację dookoła dwusiecznej trójkąta równoramiennego $H - O - H$. To jest pierwszy losowy ruch protonów molekule wody w natrolicie. Oprócz tego molekule wody wykonują ruchy dyfuzyjne (skaczą z jednego miejsca równowagowego do drugiego w kanałach natrolitu) i to jest drugi rodzaj ruchów ciepłych protonów w strukturze natrolitu).

Rozważmy najpierw ogólny model obliczenia funkcji korelacji $h_{ij}(t'', t') = \overline{a_{ij}(t'')a_{ij}(t')}$ w przypadku istnienia kilku rodzajów ruchów grupy molekularnej w kryształach. Przypuśćmy, że grupa molekularna w kryształach może wskutek ruchów termicznych grupy zajmować k położzeń $\Omega_{s_1 s_2 \dots s_k}$. W każdym z takich położzeń, oznaczonych indeksami s_m ($m = 1, 2, \dots, k$), grupa molekularna wykonuje skoki pomiędzy n_m położeniami $s_m, s_m', s_m'' \dots$.

Możemy zapisać funkcję korelacji $h_{ij}(t'', t')$ dla pary jąder i i j jako

$$h_{ij}(t'', t') = \sum_{s_1, \dots, s_k; s_1', \dots, s_k'} P[\Omega_{s_1 s_2 \dots s_k}(t'') \Omega_{s_1' s_2' \dots s_k'}(t')] \cdot a_{ij}(\Omega_{s_1 s_2 \dots s_k}) \cdot a_{ij}(\Omega_{s_1' s_2' \dots s_k'}) . \quad (5.29)$$

Tu $P[\Omega_{s_1 s_2 \dots s_k}(t'') \Omega_{s_1' s_2' \dots s_k'}(t')]$ - prawdopodobieństwo tego, że w chwili $t = t''$, losowa funkcja $a_{ij}(t)$ równa się $a_{ij}(\Omega_{s_1 s_2 \dots s_k})$, a w chwili $t = t'$, losowa funkcja $a_{ij}(t)$ równa się $a_{ij}(\Omega_{s_1' s_2' \dots s_k'})$.

We wzorze (5.29) wskaźniki s_m i s_m' ($m = 1, 2, \dots, k$) oznaczają różne miejsca w sieci krystalicznej dla m -go termicznie aktywowanego procesu.

Będziemy zakładać, że k termicznie aktywowanych ruchów są statystycznie niezależne. Wtedy prawdopodobieństwo $P[\Omega_{s_1 s_2 \dots s_k}(t'') \Omega_{s_1' s_2' \dots s_k'}(t')]$ może być zapisane jako iloczyn

$$P[\Omega_{s_1 s_2 \dots s_k}(t'') \Omega_{s_1' s_2' \dots s_k'}(t')] = \prod_{m=1}^k P[\Omega_{s_m}(t'') \Omega_{s_m'}(t')], \quad (5.30)$$

a zatem

$$h_{ij}(t'', t') = \sum_{s_1, \dots, s_k; s_1', \dots, s_k'} \prod_{m=1}^k P[\Omega_{s_m}(t'') \Omega_{s_m'}(t')] \cdot a_{ij}(\Omega_{s_m}) \cdot a_{ij}(\Omega_{s_m'}) . \quad (5.31)$$

Tu $P[\Omega_{s_m}(t'')\Omega_{s'_m}(t')]$ jest prawdopodobieństwem tego, że w chwili $t = t''$, losowa funkcja $a_{ij}(t)$ równa się $a_{ij}(\Omega_{s_m})$, a w chwili $t = t'$, losowa funkcja $a_{ij}(t)$ równa się $a_{ij}(\Omega_{s'_m})$.

Prawdopodobieństwo $P[\Omega_{s_m}(t'')\Omega_{s'_m}(t')]$ opisuje m -ty ($m = 1, 2, \dots, k$) termicznie aktywowany proces spośród k niezależnych ruchów.

Jeżeli założymy, że niezależne molekularne ruchy można uważać za stacjonarne stochastyczne procesy Markowa, to prawdopodobieństwo $P[\Omega_{s_m}(t'')\Omega_{s'_m}(t')]$, z uwzględnieniem (5.23), możemy zapisać jako

$$P[\Omega_{s_m}(t'')\Omega_{s'_m}(t')] = \frac{1}{n_m} \left\{ \frac{1}{n_m} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{cm}}\right) \right] + \exp\left(-\frac{t}{\tau_{cm}}\right) \cdot \delta_{s_m s'_m} \right\}. \quad (5.32)$$

Tu n_m jest liczbą miejsc w sieci krystalicznej dla m -go termicznie aktywowanego procesu;

τ_{cm} - czas korelacji dla tego procesu. We wzorze (5.32) $t = |t'' - t'| > 0$.

Podstawiając (5.32) do (5.31) ostatecznie otrzymujemy

$$h_{ij}(t) = \sum_{s_1, \dots, s_k; s'_1, \dots, s'_k} \prod_{m=1}^k \frac{1}{n_m} \left\{ \frac{1}{n_m} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{cm}}\right) \right] + \exp\left(-\frac{t}{\tau_{cm}}\right) \cdot \delta_{s_m s'_m} \right\} \cdot a_{ij}(\Omega_{s_m}) a_{ij}(\Omega_{s'_m}). \quad (5.33)$$

Jako przykład zastosowania wzoru (5.33) rozważmy następujący model. Założymy, że kryształ zawiera dwie grupy molekularne, które wykonują różne niezależne od siebie ruchy reorientacyjne. To mogą być, na przykład dwie chemicznie identyczne ale nie równoważne dynamicznie grupy molekularne. Oznaczmy jądra magnetyczne (niech to będą protony) jednej grupy (I) molekularnej wskaźnikami i i j , a jądra magnetyczne (protony) drugiej grupy (II) wskaźnikami α i β . Wtedy funkcję korelacji $h(t)$ możemy zapisać w postaci

$$h(t) = h_1(t) + h_2(t) + h_{12}(t), \quad (5.34)$$

gdzie

$$h_1(t) = K \sum_{i,j} \overline{a_{ij}(0) a_{ij}(t)}, \quad (5.35)$$

funkcja korelacji jąder i i j ,

$$h_2(t) = K \sum_{\alpha, \beta} \overline{a_{\alpha\beta}(0) a_{\alpha\beta}(t)}, \quad (5.36)$$

funkcja korelacji jąder α i β ,

$$h_{12}(t) = K \sum_{i,\alpha} \overline{a_{i\alpha}(0)a_{i\alpha}(t)}, \quad (5.37)$$

funkcja korelacji jąder i i α różnych grup mobilnie nie równoważnych.

Założmy, że grupa zawierająca jądra i i j wykonuje ruch z czasem korelacji τ_{c1} , a grupa, zawierająca jądra α i β wykonuje ruch z czasem korelacji τ_{c2} . Oznaczają jądra różnych grup I jako i i i' , a jądra różnych grup II jako α i α' zapiszmy funkcji autokorelacji $h_1(t)$ i $h_2(t)$ w postaci

$$h_1(t) = h_1^{intra}(t) + h_1^{inter}(t), \quad (5.38)$$

$$h_2(t) = h_2^{intra}(t) + h_2^{inter}(t), \quad (5.39)$$

gdzie

$$h_1^{intra}(t) = K \sum_{i,j} \overline{a_{ij}(0)a_{ij}(t)}, \quad (5.40)$$

$$h_1^{inter}(t) = K \sum_{i,i'} \overline{a_{ii'}(0)a_{ii'}(t)}, \quad (5.41)$$

$$h_2^{intra}(t) = K \sum_{\alpha,\beta} \overline{a_{\alpha\beta}(0)a_{\alpha\beta}(t)}, \quad (5.42)$$

$$h_2^{inter}(t) = K \sum_{\alpha,\alpha'} \overline{a_{\alpha\alpha'}(0)a_{\alpha\alpha'}(t)}. \quad (5.43)$$

Jądra jednej grupy molekularnej uczestniczą tylko w jednym ruchu molekularnym, a zatem, zgodnie z (5.27)

$$h_1^{intra}(t) = \langle M_{2I}^{intra} \rangle + (M_{2I}^{intra} - \langle M_{2I}^{intra} \rangle) \exp\left[-\frac{t}{\tau_{c1}}\right], \quad (5.44)$$

$$h_2^{intra}(t) = \langle M_{2II}^{intra} \rangle + (M_{2II}^{intra} - \langle M_{2II}^{intra} \rangle) \exp\left[-\frac{t}{\tau_{c2}}\right]. \quad (5.45)$$

Tu

$$\langle M_{2I}^{intra} \rangle = K \sum_{i,j} \left[\frac{1}{n_1} \sum_{s1=1}^{n_1} a_{ij}(\Omega_{s1}) \right]^2, \quad (5.46a)$$

$$\langle M_{2II}^{intra} \rangle = K \sum_{\alpha,\beta} \left[\frac{1}{m_1} \sum_{p1=1}^{m_1} a_{\alpha\beta}(\Omega_{p1}) \right]^2, \quad (5.47b)$$

$$M_{2I}^{intra} = K \sum_{i,j} a_{ij}^2, \quad (5.47c)$$

$$M_{2II}^{intra} = K \sum_{\alpha,\beta} a_{\alpha\beta}^2. \quad (5.47d)$$

Para jąder $i - i'$ (jak również para jąder $\alpha - \alpha'$) uczestniczy w dwóch typach ruchów (jądra i i i' to są jądra różnych grup molekularnych wykonujących ruchy reorientacyjne). Wtedy, korzystając ze wzorów (5.19) i (5.33) łatwo natychmiast zapisać wzory na funkcje autokorelacji $h_1^{inter}(t)$ i $h_2^{inter}(t)$

$$h_1^{inter}(t) = \langle M_{2I}^{inter} \rangle_{12} + \left(\langle M_{2I}^{inter} \rangle_1 + \langle M_{2I}^{inter} \rangle_2 - 2\langle M_{2I}^{inter} \rangle_{12} \right) \exp\left[-\frac{t}{\tau_{c1}} \right] + \left(M_{2I}^{inter} + \langle M_{2I}^{inter} \rangle_{12} - \langle M_{2I}^{inter} \rangle_1 - \langle M_{2I}^{inter} \rangle_2 \right) \exp\left[-\frac{2t}{\tau_{c1}} \right], \quad (5.48)$$

$$h_2^{inter}(t) = \langle M_{2II}^{inter} \rangle_{12} + \left(\langle M_{2II}^{inter} \rangle_1 + \langle M_{2II}^{inter} \rangle_2 - 2\langle M_{2II}^{inter} \rangle_{12} \right) \exp\left[-\frac{t}{\tau_{c2}} \right] + \left(M_{2II}^{inter} + \langle M_{2II}^{inter} \rangle_{12} - \langle M_{2II}^{inter} \rangle_1 - \langle M_{2II}^{inter} \rangle_2 \right) \exp\left[-\frac{2t}{\tau_{c2}} \right]. \quad (5.49)$$

Tu

$$\langle M_{2I}^{inter} \rangle_{12} = W \sum_{i,i'} \left[\frac{1}{n_2} \sum_{s_2=1}^{n_2} \frac{1}{n_1} \sum_{s_1=1}^{n_1} a_{ii'}(\Omega_{s_1 s_2}) \right]^2, \quad (5.50a)$$

$$\langle M_{2I}^{inter} \rangle_1 = W \sum_{i,i'} \left[\frac{1}{n_1} \sum_{s_1=1}^{n_1} a_{ii'}(\Omega_{s_1}) \right]^2, \quad (5.50b)$$

$$\langle M_{2I}^{inter} \rangle_2 = W \sum_{i,i'} \left[\frac{1}{n_2} \sum_{s_2=1}^{n_2} a_{ii'}(\Omega_{s_2}) \right]^2, \quad (5.50c)$$

$$M_{2I}^{inter} = W \sum_{i,i'} a_{ii'}^2, \quad (5.50d)$$

W podobny sposób są określone wielkości $\langle M_{2II}^{inter} \rangle_{12}$, $\langle M_{2II}^{inter} \rangle_1$, $\langle M_{2II}^{inter} \rangle_2$ i M_{2II}^{inter} .

$$\langle M_{2II}^{inter} \rangle_{12} = W \sum_{\alpha,\alpha'} \left[\frac{1}{m_2} \sum_{p_2=1}^{m_2} \frac{1}{m_1} \sum_{p_1=1}^{m_1} a_{\alpha\alpha'}(\Omega_{p_1 p_2}) \right]^2, \quad (5.51a)$$

$$\langle M_{2II}^{inter} \rangle_1 = W \sum_{\alpha,\alpha'} \left[\frac{1}{m_1} \sum_{p_1=1}^{m_1} a_{\alpha\alpha'}(\Omega_{p_1}) \right]^2, \quad (5.51b)$$

$$\langle M_{2II}^{inter} \rangle_2 = W \sum_{\alpha,\alpha'} \left[\frac{1}{m_2} \sum_{p_2=1}^{m_2} a_{\alpha\alpha'}(\Omega_{p_2}) \right]^2, \quad (5.51c)$$

$$M_{2II}^{inter} = W \sum_{\alpha,\alpha'} a_{\alpha\alpha'}^2, \quad (5.51d)$$

Para jąder $i - \alpha$ uczestniczy w dwóch typach ruchów cieplnych, a zatem otrzymujemy następujący wzór na funkcję autokorelacji $h_{12}(t)$

$$\begin{aligned}
h_{12}^{inter}(t) = & \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_{12} + \left(\left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_2 - \left\langle M_{2II}^{inter} \right\rangle_{12} \right) \exp \left[- \frac{t}{\tau_{c1}} \right] + \\
& + \left(\left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_1 - \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_{12} \right) \exp \left[- \frac{t}{\tau_{c2}} \right] + \\
& + \left(M_{2I-II}^{inter} + \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_{12} - \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_1 - \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_2 \right) \exp \left[- \left(\frac{1}{\tau_{c1}} + \frac{1}{\tau_{c2}} \right) t \right]. \quad (5.52)
\end{aligned}$$

Tu

$$\left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_{12} = W \sum_{i,\alpha} \left[\frac{1}{m} \sum_{p=1}^m \frac{1}{n} \sum_{s=1}^n a_{i\alpha}(\Omega_{sp}) \right]^2, \quad (5.53a)$$

$$\left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_1 = W \sum_{i,\alpha} \left[\frac{1}{n} \sum_{s=1}^n a_{i\alpha}(\Omega_{s,p}) \right]^2, \quad (5.53b)$$

$$\left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_2 = W \sum_{i,\alpha} \left[\frac{1}{m} \sum_{p=1}^m a_{i\alpha}(\Omega_{s,p}) \right]^2, \quad (5.53c)$$

$$M_{2I-S}^{inter} = W \sum_{i,\alpha} a_{i\alpha}^2, \quad (5.53d)$$

Po podstawieniu przedstawionych wyżej wzorów do wzoru (5.34) otrzymujemy

$$\begin{aligned}
h(t) = & K_0 + K_1 \exp \left[- \frac{t}{\tau_{c1}} \right] + K_2 \exp \left[- \frac{t}{\tau_{c2}} \right] + \\
& + K_3 \exp \left[- \frac{2t}{\tau_{c1}} \right] + K_4 \exp \left[- \frac{2t}{\tau_{c2}} \right] + K_5 \exp \left[- \left(\frac{1}{\tau_{c1}} + \frac{1}{\tau_{c2}} \right) t \right], \quad (5.54)
\end{aligned}$$

gdzie

$$K_0 = \left\langle M_{2I}^{intra} \right\rangle + \left\langle M_{2II}^{intra} \right\rangle + \left\langle M_{2I}^{inter} \right\rangle_{12} + \left\langle M_{2II}^{inter} \right\rangle_{12} + \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_{12}, \quad (5.55a)$$

$$K_1 = M_{2I}^{intra} - \left\langle M_{2I}^{intra} \right\rangle + \left\langle M_{2I}^{inter} \right\rangle_1 + \left\langle M_{2I}^{inter} \right\rangle_2 - 2 \left\langle M_{2I}^{inter} \right\rangle_{12} + \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_2 - \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_{12}, \quad (5.55b)$$

$$K_2 = M_{2II}^{intra} - \left\langle M_{2II}^{intra} \right\rangle + \left\langle M_{2II}^{inter} \right\rangle_1 + \left\langle M_{2II}^{inter} \right\rangle_2 - 2 \left\langle M_{2II}^{inter} \right\rangle_{12} + \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_1 - \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_{12}, \quad (5.55c)$$

$$K_3 = \left(M_{2I}^{intra} + \left\langle M_{2I}^{inter} \right\rangle_{12} - \left\langle M_{2I}^{inter} \right\rangle_1 - \left\langle M_{2I}^{inter} \right\rangle_2 \right), \quad (5.55d)$$

$$K_4 = \left(M_{2II}^{intra} + \left\langle M_{2II}^{inter} \right\rangle_{12} - \left\langle M_{2II}^{inter} \right\rangle_1 - \left\langle M_{2II}^{inter} \right\rangle_2 \right), \quad (5.55e)$$

$$K_5 = M_{2I-II}^{inter} + \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_{12} - \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_1 - \left\langle M_{2I-II}^{inter} \right\rangle_2. \quad (5.55f)$$