

На правах рукописи

Бочкин

Бочкин Георгий Алексеевич

**Динамика и релаксация многоквантовых
когерентностей ЯМР в одномерных спиновых
цепочках**

1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка - 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор Фельдман Эдуард Беньяминович

Официальные оппоненты:

Ацаркин Вадим Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, лаборатория исследования магнитных и оптических микро- и наноструктур, главный научный сотрудник

Лундин Андрей Арнольдович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики имени академика Н.Н.Семенова Российской академии наук, отдел кинетики и катализа, лаборатория теоретической химической физики, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

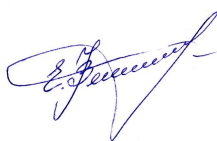
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «07» декабря 2023 года в 10 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.108.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) по адресу: 142432, Московская обл., г.Черноголовка, проспект академика Семенова, д.1

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФИЦ ПХФ и МХ РАН www.icp.ac.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Золотухина Екатерина Викторовна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Многоквантовая (МК) спектроскопия ЯМР [1] является эффективным методом для изучения пространственного распределения ядерных спинов в твёрдых телах [1, 2, 3]. МК ЯМР открывает новые пути для решения различных проблем квантовой информатики [4]. В частности, в эксперименте МК ЯМР можно наблюдать возникновение и рост коррелированных кластеров на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР [5, 6, 7, 8] и их декогеренцию на периоде свободной эволюции [9, 10, 11, 12, 13].

Одномерные системы ядерных спинов являются простейшими системами для изучения динамики и релаксации МК когерентностей ЯМР. Развитие аналитических и численных методов МК динамики и релаксации в МК экспериментах ЯМР является актуальным направлением в исследовании физико-химических свойств вещества, квантовых корреляций и квантовой коммуникации.

Степень разработанности темы исследования. В большинстве работ по МК ЯМР исследуются малоспиновые трёхмерные системы, что ограничивает их возможности для интерпретации экспериментальных данных. Работа [1] может рассматриваться как первая достаточно близкая к теме исследования. В этой экспериментальной работе одномерные системы не исследовались. Одномерные системы были исследованы позднее [14, 15]. В одномерной однородной цепочке получено аналитическое решение для МК динамики ЯМР на подготовительном периоде (в приближении взаимодействия ближайших соседей и при изначально термодинамически равновесном состоянии). В соответствии с ним в системе присутствуют только МК когерентности порядков 0 и ± 2 [16, 17, 18, 19, 20]. Позднее была разработана аналогичная теория и для случая альтернированной цепочки (т.е. с двумя константами связи между ближайшими соседями, чередующимися вдоль цепочки) [21, 22]. Остались неисследованными релаксация МК когерентностей и её ориентационная зависимость. Эти вопросы исследуются в настоящей работе. Большое внимание уделяется также сравнению с экспериментальными данными.

Цель и задачи работы. Целью работы является исследование динамики и релаксации многоквантовых когерентностей ЯМР в одномерных спиновых цепочках, их зависимости от ориентации образца во внешнем магнитном поле и длительностей подготовительного периода и периода свободной эволюции. В работе решались следующие задачи:

- Расчёт интенсивности многоквантовых (МК) когерентностей в эксперименте ЯМР в однородной одномерной цепочке в zz -модели на периоде свободной эволюции в зависимости от длительностей подготовительного периода и периода свободной эволюции.
- Вычисление вторых моментов форм линий МК когерентностей и расчёт стационарных значений интенсивностей (значений при большой длительности периода свободной эволюции t), которые являются основой для построения полуфеноменологической теории релаксации МК когерентностей в таких цепочках на периоде свободной эволюции МК эксперимента ЯМР.
- Исследование зависимости динамики МК когерентностей от ориентации цепочки.
- Исследование динамики МК когерентностей на подготовительном периоде в неоднородных цепочках.

Научная новизна. В работе разработан оригинальный метод исследования МК динамики и релаксации, основанный на фермионном подходе на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР [18, 19] и zz -приближения [17] на периоде свободной эволюции МК эксперимента ЯМР. Развита полуфеноменологическая теория релаксации МК когерентностей в одномерных системах, использующая впервые рассчитанные вторые моменты форм линий МК когерентностей в таких системах. Впервые проведено исследование зависимости динамики МК когерентностей от ориентации для случая одномерных систем. Применён оригинальный численный метод расчёта вторых моментов форм линий МК когерентностей, учитывающий

гетероядерные взаимодействия. Получено точное решение для МК динамики на подготовительном периоде в цепочках с произвольными константами ДДВ ближайших соседей.

Теоретическая и практическая значимость работы. Работа носит теоретический характер. В ней содержится завершённое исследование динамики и релаксации МК когерентностей ЯМР в однородных цепочках. Впервые разработана полуфеноменологическая теория релаксации МК когерентностей на периоде свободной эволюции МК эксперимента ЯМР. Также впервые исследована динамика МК когерентностей ЯМР в одномерных системах в зависимости от ориентации относительно внешнего магнитного поля, и МК динамика ЯМР на подготовительном периоде в неоднородных цепочках. Разработанные теоретические методы представляют интерес для интерпретации МК экспериментов ЯМР и развития новых подходов в задачах квантовой теории информации.

Методология и методы диссертационного исследования. В работах, на которые опирается настоящее исследование [18, 19], результаты по динамике МК когерентностей ЯМР на подготовительном периоде были получены путём применения преобразования Йордана-Вигнера. В главах 2 и 3 исследовалась динамика МК когерентностей на периоде свободной эволюции двумя методами: 1) используя zz -модель, в которой отбрасывается флип-флоп часть гамильтониана (возможность такого приближения доказана в диссертации при вычислении МК когерентности нулевого порядка), в результате чего оставшиеся члены коммутируют друг с другом, что позволило аналитически рассчитать интенсивности МК когерентностей на периоде свободной эволюции; и 2) полуфеноменологическая теория, использующая подтверждённый экспериментально гауссов спад МК когерентностей на периоде свободной эволюции. Параметры этого спада (выражаемые, в частности, через второй момент формы линии) вычислены аналитически с использованием фермионного представления. В главе 4 был использован численный метод для расчёта этих вторых моментов с учётом гетероядерного взаимодействия. В главе 5 исследована динамика МК когерентностей ЯМР в неоднородных цепочках методами, использующими результаты [18, 19, 23]. Теоретические исследования глав 2-4 разра-

батывались с учётом экспериментальных данных (в особенности полуфеноменологическая теория главы 3).

Положения, выносимые на защиту.

1. Интенсивности МК когерентностей ЯМР (порядков 0 и ± 2) на периоде эволюции МК эксперимента ЯМР в конечных открытых спиновых цепочках в рамках zz -модели и приближении взаимодействия ближайших соседей.
2. Релаксация МК когерентностей ЯМР на периоде свободной эволюции. Теоретическое выражение для остаточной (стационарной) интенсивности МК когерентности нулевого порядка для бесконечных цепочек и конечных цепочек произвольной длины.
3. Вторые моменты форм линий МК когерентностей ЯМР нулевого и ± 2 второго порядков в одномерной системе. Полуфеноменологическая теория дипольной релаксации МК когерентностей нулевого и второго порядков в открытой линейной спиновой цепочке.
4. Ориентационная зависимость интенсивностей МК когерентностей ЯМР.
5. Теория МК динамики ЯМР в неоднородных спиновых цепочках с произвольными константами взаимодействия ближайших соседей.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы из 71 библиографического наименования. Первая глава содержит обзор литературы по экспериментальным и теоретическим методам МК ЯМР. Во второй главе рассматривается релаксация МК когерентностей на периоде свободной эволюции в zz -модели в одномерных цепочках. В третьей главе рассчитываются вторые моменты форм линий МК когерентностей с учётом флип-флоп части гамильтониана. В четвёртой главе рассматривается ориентационная зависимость динамики и релаксации МК когерентностей в одномерных цепочках. В пятой главе рассматривается динамика МК когерентностей на

подготовительном периоде в неоднородных цепочках. В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертации.

Диссертация содержит 83 страницы, 16 рисунков.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в 6 статьях в высокорейтинговых журналах, рекомендуемых ВАК РФ (работы [A1, A2, A3, A4, A5, A6]). Статьи [A1, A2, A3, A4, A5] содержат сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными, полученными в ФИЦ ПХФ и МХ РАН соавтором статей С.Г.Васильевым. Показано хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных. Материалы диссертации докладывались на Международной молодежной научной Школе “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применение” (Казань-2016, Казань-2018, Казань-2019) и Международной конференции “Математическое моделирование и вычислительная физика” (ММСР-2017, Дубна).

Личный вклад автора. Постановка задач и формулировка выводов выполнены автором совместно с научным руководителем. Автором лично выполнены: разработка метода исследования релаксации МК когерентностей ЯМР на периоде эволюции МК эксперимента ЯМР в одномерной цепочке; разработка аналитических методов вычисления вторых моментов форм линий МК когерентностей ЯМР; обобщение метода вычисления МК когерентностей ЯМР на случай различных констант ДДВ между соседними спинами в цепочке; разработка полуфеноменологической теории релаксации МК когерентностей ЯМР на периоде свободной эволюции; численное исследование ориентационной зависимости релаксации МК когерентностей ЯМР путём расчётов вторых моментов форм линий МК когерентностей ЯМР в однородной цепочке из 16 спинов; проведение сравнения теоретических результатов с экспериментальными данными. Написание статей и опубликование результатов в научных журналах выполнялось совместно с соавторами.

Работа выполнена в лаборатории спиновой динамики и спинового компьютеринга ФИЦ ПХФ и МХ РАН в рамках тематических планов научно-исследовательских работ по государственному заданию Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № АААА-А19-

119071190017-7, а также при поддержке гранта Минобрнауки России №075-15-2020-779 и грантов РФФИ №№16-03-00056, 19-32-80004 и 20-03-00147.

Содержание работы

В **главе 1** диссертации, носящей обзорный характер, рассматриваются теоретические и экспериментальные методы многоквантового ЯМР гомоядерных однородных одномерных систем, и вводятся обозначения, используемые в дальнейшем в диссертации. В разделе 1.1 кратко изложены принципы многоквантового ЯМР и его возможности, дан обзор литературы.

В разделе 1.2 описана схема рассматриваемого в диссертации варианта МК эксперимента ЯМР, соответствующая работе [1]. Также вводятся некоторые определения и буквенные обозначения, и кратко обоснован выбор экспериментальных моделей одномерных цепочек (цепочки ядер фтора в фторапатите и гидроксильных протонов в гамбергите).

В разделе 1.3 кратко изложены более ранние результаты, на которые опирается диссертация: метод диагонализации двухспинового/двухквантового гамильтониана, описывающего систему на подготовительном периоде, с помощью преобразования Йордана-Вигнера [24], и полученное аналитическое выражение для матрицы плотности системы в конце подготовительного периода как для конечных, так и для бесконечных цепочек. Показано, что возникают МК когерентности только порядков 0 и ± 2 . Дано сравнение расчётных интенсивностей МК когерентностей в однородных цепочках с экспериментальными.

В **главе 2** диссертации излагаются результаты, опубликованные в [A1, A2], а именно, точный расчёт интенсивностей МК когерентностей в т.н. zz -модели (как в приближении взаимодействий только ближайших соседей, так и без). В разделе 2.1 выведены интенсивности МК когерентностей порядков 0 и ± 2 на периоде свободной эволюции из общей формулы, выражающей их через матрицу плотности системы на подготовительном периоде, и гамильтониан H , описывающий систему на периоде свободной эволюции. Получены формулы:

$$F_0(\tau, t) = \frac{4}{N(N+1)^2} \cdot \sum_{\substack{l, l'=1, 3, \dots \\ \text{или } l, l'=2, 4, \dots}} \left(\prod_{\substack{m \\ m \neq l, m \neq l'}}^m \cos [(D_{ml} - D_{ml'})t] \right) \left(\sum_k \sin kl \sin kl' e^{-2iD\tau \cos k} \right)^2 \quad (1)$$

$$F_2(\tau, t) = -\frac{4}{N(N+1)^2} \cdot \sum_{\substack{l=1, 3, \dots \\ l'=2, 4, \dots}} \left(\prod_{\substack{m \\ m \neq l, m \neq l'}}^m \cos [(D_{ml} + D_{ml'})t] \right) \left(\sum_k \sin kl \sin kl' e^{-2iD\tau \cos k} \right)^2, \quad (2)$$

где $F_n(\tau, t)$ - интенсивность МК когерентности порядка n ($n = 0, 2$) при длительности подготовительного периода τ и длительности периода эволюции t .

Показано, что значение интенсивности МК когерентности нулевого порядка с увеличением длительности периода свободной эволюции t стремится не к 0, а к некоторому стационарному значению. Его можно найти, заметив, что полная проекция магнитного момента на ось z сохраняется на периоде свободной эволюции. Предполагая, что других интегралов движения, кроме I_z , нет, из этого закона сохранения получается стационарная интенсивность F_0^{stat} для бесконечных цепочек

$$F_0^{stat}(\tau) = J_0^2(2D\tau), \quad (3)$$

где J_0 - функция Бесселя первого рода порядка 0.

В разделе 2.2 дано сравнение развитой теории с экспериментом на квазиодномерных цепочках ядерных спинов ^{19}F в монокристалле природного фторапатита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Цепочки ориентированы вдоль постоянного магнитного поля. Экспериментальные данные МК ЯМР получены С.Г.Васильевым на спектрометре Bruker Avance III с интенсивностью постоянного магнитного поля 9.4 Т (соответствующая ларморовская частота для ядер ^{19}F равна 376.6 МГц). На рис. 1, 2 дано сравнение теоретической

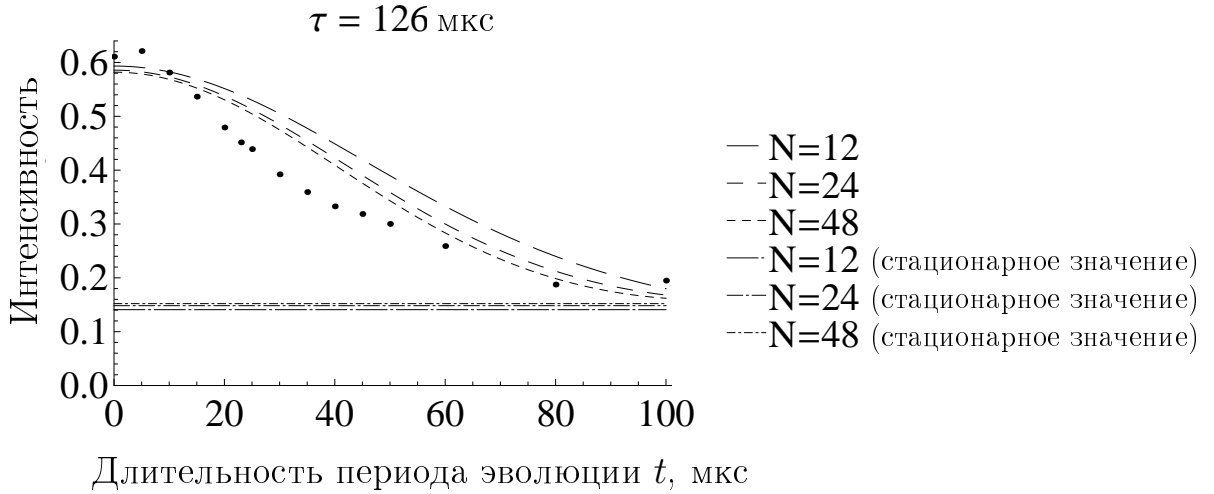


Рис. 1: Сравнение теоретической интенсивности МК когерентности порядка 0 (включая стационарное значение) при длинах цепочки $N = 12, 24, 48$, длительности подготовительного периода $\tau = 126$ мкс, с экспериментом. За единицу принята интенсивность при $\tau = t = 0$. Опубликовано в работе [A2].

интенсивности МК когерентности 0-го и ± 2 -го порядков с экспериментом на периоде эволюции для заданных длительностей подготовительного периода и трёх различных длин цепочек $N = 12, 24, 48$. Видно, что для когерентности 0-го порядка $N = 48$ даёт самое лучшее согласие с экспериментом, а для когерентности 2-го порядка с увеличением длины цепочки теория даёт всё лучшее согласие с экспериментом для больших t .

На рис. 1, 2 приведены данные для заданных длительностей подготовительного периода τ (см. подписи) и ограниченного интервала длительностей периода свободной эволюции t . Графики зависимости МК когерентности от обеих длительностей t и τ приведены ниже. Из рис. 3, 4, видно, что, во-первых, теоретическая интенсивность МК когерентностей спадает медленнее, чем экспериментальная, а во-вторых, теоретическая интенсивность как функция длительности периода эволюции t осциллирует, а экспериментальная – нет. Это мотивирует подход, используемый в главе 3 – приблизить интенсивность МК когерентностей на периоде эволюции гауссовой функцией плюс константа. Этот подход также позволяет не пренебрегать флип-флоп частью гамильтониана. Гетероядерные взаимодействия являются ещё одной причиной более быстрого спада экспериментальной интен-

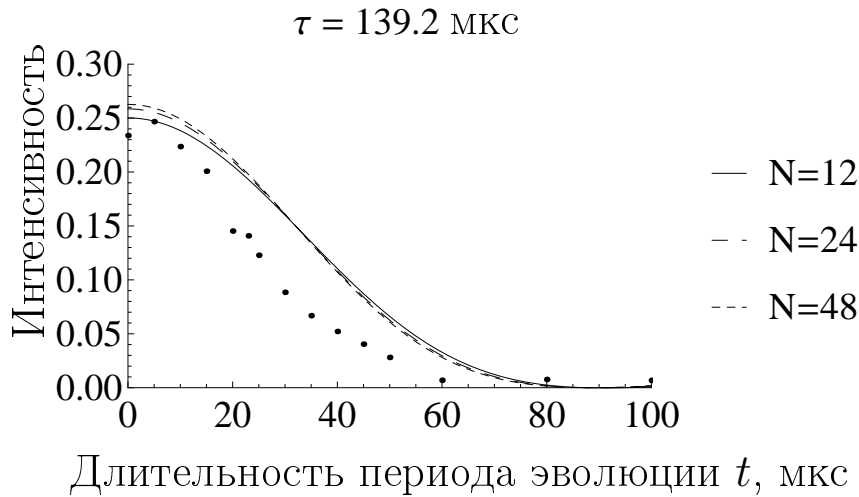


Рис. 2: Сравнение теоретической интенсивности МК когерентности порядка 2 при длинах цепочки $N = 12, 24, 48$, длительности подготовительного периода $\tau = 139.2$ мкс, с экспериментом. За единицу принята интенсивность МК когерентности порядка 0 при $\tau = t = 0$. Опубликовано в работе [A2].

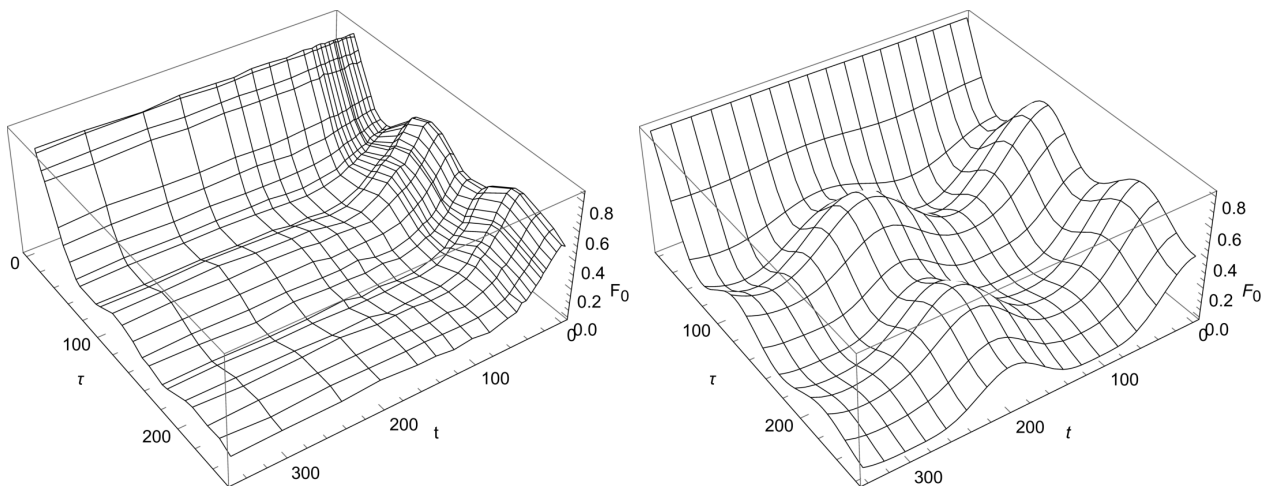


Рис. 3: Интенсивность МК когерентности порядка 0: эксперимент (слева) и теория (справа). За единицу принята интенсивность при $\tau = t = 0$. τ – длительность подготовительного периода, t – периода эволюции в микросекундах. Экспериментальные данные из работы [A2].

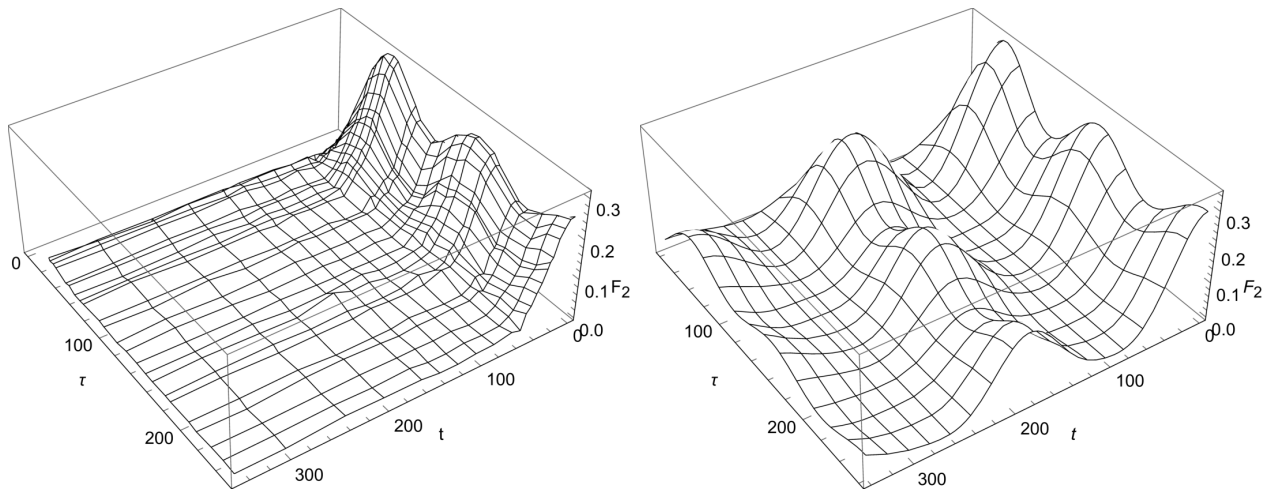


Рис. 4: Интенсивность МК когерентности порядка 2: эксперимент (слева) и теория (справа). За единицу принята интенсивность МК когерентности порядка 0 при $\tau = t = 0$. τ – длительность подготовительного периода, t – периода эволюции в микросекундах. Экспериментальные данные из работы [A2].

сивности МК когерентности по сравнению с теоретической. Их влияние рассматривается в главе 4. На рис. 5 дано сравнение теоретической зависимости стационарной МК когерентности, описываемой уравнением (3) с экспериментальной, полученной на монокристалле фторapatита. Из графика видно, что стационарная МК когерентность 0-го порядка в эксперименте выше, чем теоретическая. Возможная причина расхождений – систематическая ошибка измерения намагниченности в эксперименте. Интенсивности МК когерентностей получаются путём применения дискретного преобразования Фурье к экспериментально измеренным значениям намагниченности; их одинаковое смещение, в свою очередь, увеличит МК когерентность порядка 0, но не других порядков.

В главе 3 диссертации излагаются результаты, полученные в статье [A3]. В разделе 3.1 мотивировано использование полуфеноменологической теории, в частности, тем, что она позволяет учесть и флип-флоп часть гамильтониана, и выписана общая формула, по которой ведётся расчёт.

В разделе 3.2 рассчитан второй момент МК когерентностей ЯМР по-

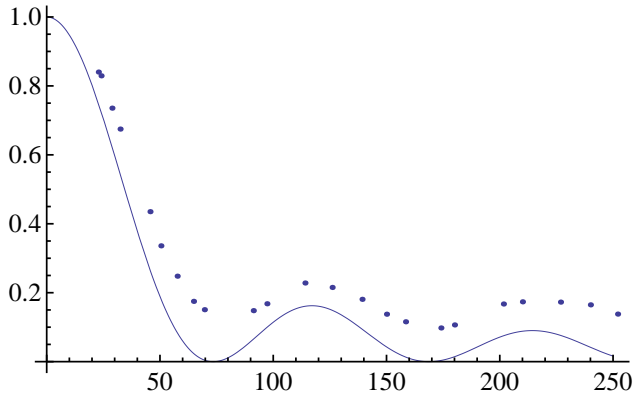


Рис. 5: Стационарная интенсивность многоквантовой когерентности порядка 0. По горизонтальной оси – длительность подготовительного периода τ в микросекундах, по вертикальной – интенсивность МК когерентности порядка 0; за единицу принята интенсивность при $\tau = t = 0$. Кривая – теория (уравнение (3)), точки – экспериментальные данные из работы [A2].

рядка 0. Получена формула

$$M_2^{(0)}(\tau) = 4D^2 \left[1 - \frac{2J_0^2(2D\tau) + 2J_2^2(2D\tau)}{1 + J_0(4D\tau)} \right], \quad (4)$$

где J_k ($k = 0, 2$) – функция Бесселя первого рода порядка k .

В разделе 3.3 рассчитан второй момент МК когерентности порядка 2. Для вычисления вклада во второй момент от флип-флоп части гамильтониана используется фермионное представление. Окончательная формула для второго момента МК когерентности порядка 2 имеет вид

$$M_2^{(2)} = \frac{4D^2}{1 - J_0(4D\tau)} \left(\frac{3}{2}(1 - J_0(4D\tau)) - 2J_1^2(2D\tau) - \frac{1}{2}J_2(4D\tau) \right). \quad (5)$$

В разделе 3.4 указано, что экспериментальные данные (полученные на кристалле фторапатита) показывают, что релаксация МК когерентностей на периоде эволюции МК эксперимента хорошо описывается гауссовым законом с прибавлением постоянного члена. Параметры модели в диссертации предлагается находить из ранее рассчитанных интенсивностей МК когерентностей на подготовительном периоде $G_n(\tau)$, вторых моментов МК когерентностей $M_2^{(n)}$ и стационарной интенсивности МК когерентности при больших t , которую мы обозначим через A_{st}^n (где n – порядок МК когерент-

ности.) После подстановки получается формула

$$\tilde{F}_n(\tau, t) = \left[G_n(\tau) - A_{st}^{(n)}(\tau) \right] e^{-\frac{G_n(\tau)M_2^{(n)}}{[G_n(\tau) - A_{st}^{(n)}]^2} \frac{t^2}{2}} + A_{st}^{(n)}(\tau). \quad (6)$$

Для случая МК когерентности второго порядка, ввиду обращения в ноль A_{st}^n при $n \neq 0$, эта формула принимает более простую форму:

$$\tilde{F}_2(\tau, t) = G_2(\tau) e^{-\frac{M_2^{(2)}t^2}{2}}(\tau). \quad (7)$$

. В разделе 3.5 дано сравнение результатов zz -модели и полуфеноменологической теории с экспериментальными данными. На рис. 6 (опубликованы в работе [А3]) показаны зависимости интенсивности МК когерентности нулевого и второго порядков соответственно от длительности периода эволюции МК эксперимента при длительностях подготовительного периода $\tau = 126$ мкс и $\tau = 139,2$ мкс соответственно, а также результаты теоретических расчётов в zz -модели (формулы (1), (2) с $N = 100$) и по полуфеноменологической формуле (6) (предполагающей гауссов характер спада). Для когерентности порядка 0 расхождения решения в zz -модели и полуфеноменологической формулой (6) незначительны, потому что флип-флоп часть гамильтониана не вносит вклад в релаксацию МК когерентности порядка 0.

В **главе 4** излагаются результаты, опубликованные в статье [А4] об ориентационной зависимости и влиянии гетероядерного взаимодействия во фторапатите на интенсивности МК когерентностей ЯМР. В разделе 4.1 отмечено, что при изменении ориентации линейной цепочки относительно внешнего магнитного поля все константы ДДВ умножаются на постоянную величину, зависящую от старого и нового углов между цепочкой и внешним магнитным полем. Обозначим через θ угол между направлениями внешнего магнитного поля и цепочки, и через $D(\theta)$ константу ДДВ между спинами. Известно, что

$$D(\theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} D(0). \quad (8)$$

Отсюда следует, что зависимости интенсивностей МК когерентностей от времени при разных ориентациях цепочки к внешнему магнитному полю

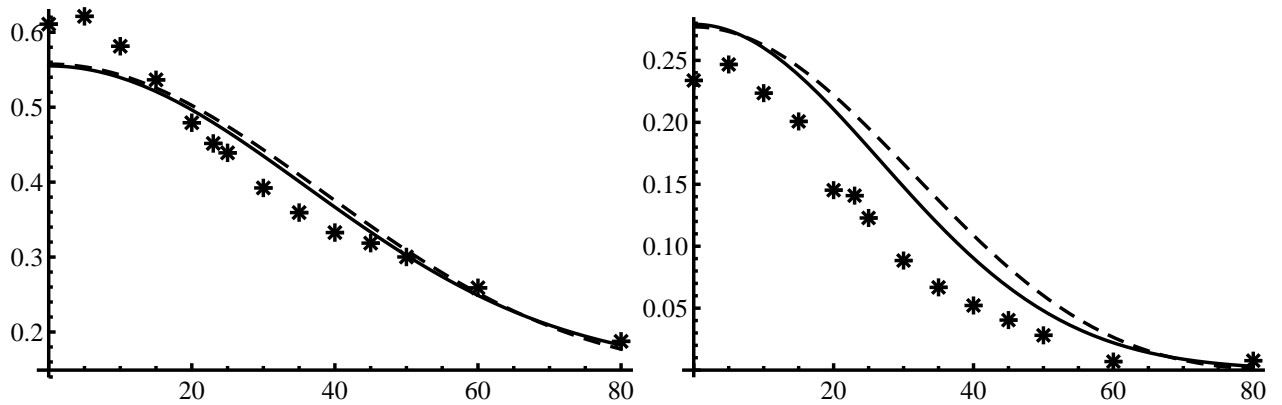


Рис. 6: Интенсивность МК когерентностей порядка 0 (слева) и 2 (справа). Сплошная кривая – полуфеноменологическая формула (6), пунктирная – расчёт в zz -модели (с взаимодействием далёких спинов на периоде эволюции) по формуле (1) с числом спинов $N = 100$; точки - экспериментальные данные. Для МК когерентности порядка 0 ось абсцисс расположена на уровне теоретической стационарной интенсивности (3).

должны отличаться только масштабом времени. В разделе 4.2 рассматривается роль гетероядерных взаимодействий в динамике и релаксации МК когерентностей ЯМР. В структуре фторапатита около каждого атома фтора имеется по 3 атома фосфора [25]. Гетероядерными взаимодействиями, кроме таковых между ними, можно пренебречь.

На подготовительном периоде под действием импульсной последовательности гетероядерное взаимодействие усредняется до нуля. Однако на периоде эволюции этого не происходит.

Показано, что вклад гетероядерного взаимодействия во второй момент МК когерентности 2-го порядка может составлять до 7% при ориентации цепочки по полю (в зависимости от длительности подготовительного периода), или даже больше при других ориентациях (данные для 16-спиновой цепочки, см.ниже).

Когда угол между цепочками и полем близок т.н. “магическому”, $\arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 54.74^\circ$, взаимодействие внутри цепочки слабо по сравнению с взаимодействием со спинами из других цепочек, и развитая в диссертации теория неприменима.

В разделе 4.3 излагается принцип численного расчёта вторых моментов

форм линий МК когерентностей с учётом взаимодействий далёких соседей и гетероядерных взаимодействий во фторапатите, в котором длина спиновой цепочки $N = 16$, используя точное решение на подготовительном периоде. В разделе 4.4 дано сравнение теоретических результатов с экспериментальными, полученными на фторапатите. Эксперимент показывает, что интенсивности когерентностей на подготовительном периоде хорошо описывается теорией (см.рис. 7), кроме углов $\theta = 56^\circ$ и $\theta = 62^\circ$ (близких магическому 54.74°).

Для сравнения теории с экспериментальными данными на периоде свободной эволюции расчётные вторые моменты ($M_2^{(2)}$) пересчитаны во времена релаксации t_{relax} по формуле

$$t_{\text{relax}} = \sqrt{\frac{2}{M_2^{(2)}}} \quad (9)$$

т.е. время, за которое интенсивность МК когерентности 2-го порядка в нашей полуфеноменологической модели (7) спадает в e раз. Экспериментальные вторые моменты получены из спада МК когерентностей на периоде свободной эволюции методом наименьших квадратов, исходя из той же модели (7).

На периоде эволюции при $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ теория также хорошо описывает экспериментальные данные (см.рис. 8), однако для других углов согласие с экспериментом заметно хуже.

В **главе 5** излагаются результаты, опубликованные в статьях [A5, A6] о динамике МК когерентностей ЯМР в цепочках с различными константами ДДВ ближайших соседей. Они продолжают исследование, начатое в [23]. В ней рассматривается МК динамика ЯМР неоднородной одномерной цепочки на подготовительном периоде в приближении взаимодействий ближайших соседей [17], в которой константы ДДВ всех пар соседних спинов могут быть различными. Как и в однородном случае, применяется преобразование Йордана-Вигнера [24] для сведения системы к системе невзаимодействующих фермионов. В частности, показано, что МК спектр ЯМР в рассматриваемом случае состоит только из МК когерентностей ЯМР порядков 0 и ± 2 , как и в однородном случае. Однако рассчитанные интенсив-

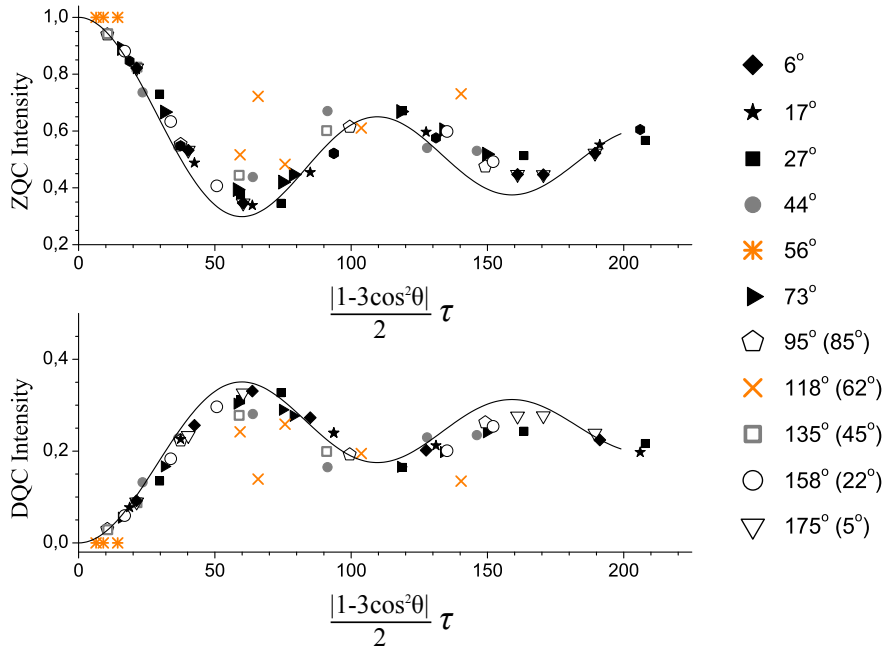


Рис. 7: Динамика МК когерентностей на подготовительном периоде. Кривые – расчёт, точки - экспериментальные данные. Из работы [A4] .

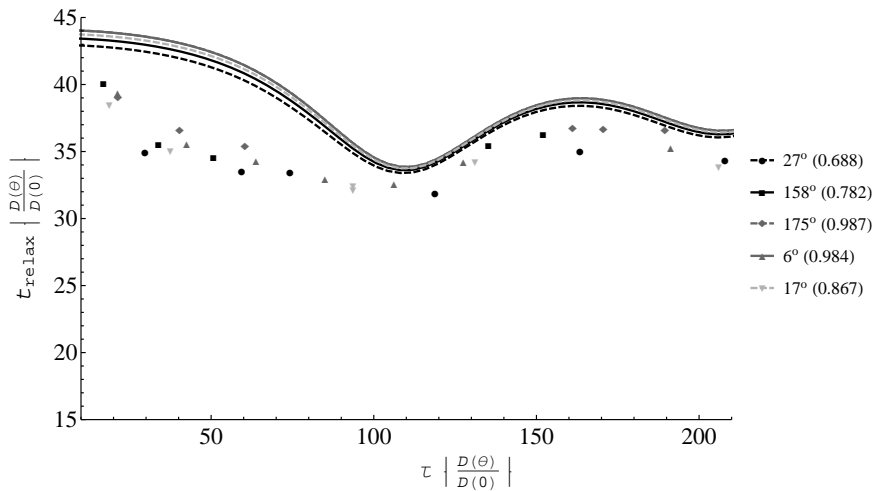


Рис. 8: Время релаксации (раздел 4.4) МК когерентности порядка 2 для ориентаций кристалла, при которых цепочки образуют с внешним магнитным полем угол не более 30° . Кривые – численный расчёт с учётом флип-флоп части с взаимодействием всех спинов в 16-спиновой цепочке, учитывая гетероядерные взаимодействия (см. раздел 4.3). Точки - экспериментальные данные из работы [A4].

ности МК когерентностей выражаются через т.н. однофермионный спектр, который получить в явном виде не удаётся. В разделе 5.1 дано фермионное представление матрицы плотности системы в зависимости от времени и гамильтониана .

В разделе 5.2 формулируются свойства однофермионного спектра, используемые для проведения вычислений. В разделе 5.3 диссертации показано, что МК спектр ЯМР в произвольной неоднородной цепочке в приближении взаимодействий ближайших соседей состоит из трёх линий, соответствующих МК когерентностям порядков 0 и ± 2 , как и в случае однородной цепочки. В разделе 5.4 диссертации получено следующее выражение для интенсивностей МК когерентности порядка ± 2 , $J_{\pm 2}(t)$, и порядка 0, $J_0(t)$:

$$J_{\pm 2}(t) = \frac{1}{2N} \sum_k \sin^2(2\mu_k t). \quad (10)$$

$$J_0(t) = \frac{1}{N} \sum_k \cos^2(2\mu_k t). \quad (11)$$

В однородном случае однофермионный спектр может быть точно вычислен [20]:

$$\mu_k = D \cos k \quad (D_{i,i+1} = D, i = 1, \dots, N - 1) \quad (12)$$

Подставляя (12) в формулы (10), (11), можно убедиться, что они согласуются с результатами предыдущих работ.

В качестве примера рассчитана МК динамика в зигзагообразной цепочке протонов в гамбергите [26, 27], при угле между внешним магнитным полем и звеном цепочки $\theta = 15^\circ$ константы ДДВ ближайших соседей равны $D_{1,2} = 42,6 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ и $D_{2,3} = 72,7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Результаты расчёта интенсивностей МК когерентностей ЯМР по формулам (10), (11) представлены на рис. 9.

В заключении сформулированы основные выводы:

Получено аналитическое решение для динамики системы на периоде свободной эволюции МК эксперимента ЯМР для цепочек произвольной длины в zz -модели. Показано, что МК когерентность 0-го порядка не спадает до нуля на периоде свободной эволюции, и найдено её стационарное значение.

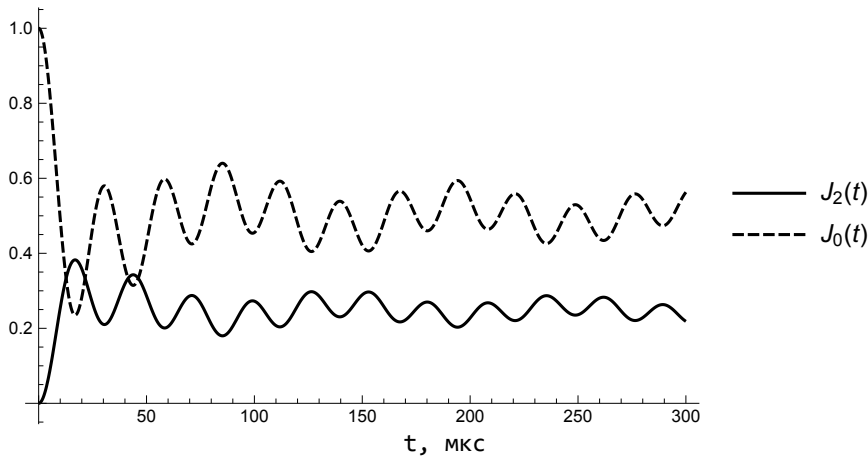


Рис. 9: Эволюция интенсивностей МК когерентностей порядка 0 и ± 2 в монокристалле гамбергита, вычисленная по формулам (10), (11). Угол между внешним магнитным полем и звеном цепочки $\theta = 15^\circ$; константы ДДВ $D_{1,2} = 42,6 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ и $D_{2,3} = 72,7 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$.

Развита полуфеноменологическая теория релаксации МК когерентностей нулевого и второго порядков, на основе аналитически рассчитанных вторых моментов форм линий этих МК когерентностей ЯМР, и стационарного значения МК когерентности 0-го порядка.

Численно и аналитически исследованы ориентационные зависимости динамики и релаксации МК когерентностей ЯМР, причём при численных исследованиях учтены гетероядерные взаимодействия.

Проведено сравнение развитых аналитических и численных подходов с экспериментальными данными по динамике и релаксации МК когерентностей ЯМР для монокристалла фторapatита и получено хорошее согласие теоретических результатов с экспериментальными данными.

Проведено теоретическое исследование динамики на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР в неоднородных спиновых цепочках с произвольными константами взаимодействия ближайших соседей. Показано, что, как и в однородных цепочках, здесь в приближении взаимодействия ближайших соседей возникают МК когерентности только порядков 0 и ± 2 . Получено аналитическое выражение интенсивности МК когерентностей системы на подготовительном периоде через её однофермионный спектр.

Список публикаций автора по теме диссертации

- [A1] Bochkin, G. A. Relaxation of Multiple Quantum NMR Coherences in Quasi-One-Dimensional Spin Systems / G. A. Bochkin, E. B. Fel'dman, S. G. Vasil'ev // *Z. Phys. Chem.* — 2017. — Vol. 231, no. 3. — P. 513–525.
- [A2] Dipolar relaxation of multiple quantum NMR coherences in one-dimensional systems / G.A. Bochkin, E.B. Fel'dman, S.G. Vasil'ev, V.I. Volkov // *Chem. Phys. Lett.* — 2017. — Vol. 680. — P. 56 – 60.
- [A3] Вторые моменты формы линий многоквантовых когерентностей ЯМР в одномерных системах / Г.А. Бочкин, С.Г. Васильев, И.Д. Лазарев, Э.Б. Фельдман // *ЖЭТФ.* — 2018. — Т. 154, № 3. — С. 621–628.
- [A4] Orientational dependencies of dynamics and relaxation of multiple quantum NMR coherences in one-dimensional systems / G.A. Bochkin, E.B. Fel'dman, I.D. Lazarev, A.A. Samoilenko, S.G. Vasil'ev // *Journal of Magnetic Resonance.* — 2019. — Vol. 301. — P. 10 – 18.
- [A5] Bochkin, G. A. Theoretical Analysis of Multiple Quantum NMR Dynamics in One-Dimensional Inhomogeneous Spin Systems ($s = 1/2$) / G. A. Bochkin, E. B. Fel'dman, S. G. Vasil'ev // *Applied Magnetic Resonance.* — 2022. — May. — Vol. 53. — P. 1439–1448.
- [A6] ^1H multiple quantum NMR in alternating quasi-one-dimensional spin chains of hambergite / G.A. Bochkin, E.B. Fel'dman, D.P. Kiryukhin, P.P. Kushch, S.G. Vasil'ev // *Journal of Magnetic Resonance.* — 2023. — Vol. 350. — P. 107415.

Литература

1. Baum, J., Munowitz, M., Garroway, A. N., Pines, A. // *J. Chem. Phys.* — 1985. — Vol. 83, no. 5. — P. 2015–2025.

2. Baum, J., Pines, A. // J. Am. Chem. Soc. — 1986. — Vol. 108, no. 24. — P. 7447–7454.
3. Baum, J., Gleason, K. K., Pines, A. [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1986. — Vol. 56. — P. 1377–1380.
4. Nielsen, M. A. Quantum Computation and Quantum Information / Nielsen, M. A., Chuang, I. L. — [S. l.] : Cambridge University Press, 2000.
5. Krojanski, H. G., Suter, D. // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 93. — P. 090501.
6. Cho, H., Cappellaro, P., Cory, D. G., Ramanathan, Ch. // Phys. Rev. B. — 2006. — Dec. — Vol. 74. — P. 224434.
7. Lacelle, S., Hwang, S.-J., Gerstein, B. C. // The Journal of Chemical Physics. — 1993. — Vol. 99, no. 11. — P. 8407–8413.
8. Tomaselli, M., Hediger, S., Suter, D., Ernst, R. R. // The Journal of Chemical Physics. — 1996. — Vol. 105, no. 24. — P. 10672–10681.
9. Doronin, S. I., Fel'dman, E. B., Maksimov, I. I. // J. Magn. Reson. — 2004. — Vol. 171. — P. 37–42.
10. Зобов, В.Е., Лундин, А. А. // ЖЭТФ. — 2011. — Т. 139, № 3. — С. 519–528.
11. Зобов, В.Е., Лундин, А. А. // ЖЭТФ. — 2011. — Т. 140, № 6. — С. 1150–1159.
12. Kaur, G., Ajoy, A., Cappellaro, P. // New J. Phys. — 2013. — Vol. 15, no. 9. — P. 093035.
13. Bochkin, G. A., Fel'dman, E. B., Vasil'ev, S. G., Volkov, V. I. // Appl. Magn. Reson. — 2018. — Jan. — Vol. 49, no. 1. — P. 25–34.
14. Cho, G., Yesinowski, J. P. // Chem. Phys. Lett. — 1993. — Vol. 205, no. 1. — P. 1 – 5.

15. Cho, G., Yesinowski, J. P. // J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100, no. 39. — P. 15716–15725.
16. Goldman, M. Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids / Goldman, M. — Oxford : Clarendon, 1970.
17. Abragam, A. The Principles of Nuclear Magnetism / Abragam, A. — Oxford : Clarendon, 1961.
18. Fel'dman, E. B., Lacelle, S. // Chem. Phys. Lett. — 1996. — Vol. 253, no. 27. — P. 27.
19. Fel'dman, E. B., Lacelle, S. // J. Chem. Phys. — 1997. — Vol. 107, no. 18. — P. 7067–7084.
20. Doronin, S. I., Maksimov, I. I., Fel'dman, E. B. // J. Exp. Theor. Phys. — 2000. — Vol. 91, no. 3. — P. 597–609.
21. Fel'dman, E. B., Rudavets, M. G. // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. — 2005. — Jan. — Vol. 81, no. 2. — P. 47–52.
22. Kuznetsova, E. I., Fel'dman, É B. // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 2006. — Jun. — Vol. 102, no. 6. — P. 882–893.
23. Feldman, K. E. // Journal of Physics A: Mathematical and General. — 2006. — Jan. — Vol. 39, no. 5. — P. 1039.
24. Jordan, P., Wigner, E. // Z. Phys. — 1928. — Vol. 47, no. 9. — P. 631–651.
25. Elliott, J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates / Elliott, J. C. Studies in Inorganic Chemistry 18. — Amsterdam : Elsevier Science, 1994.
26. Bochkin, G.A., Fel'dman, E.B., Kuznetsova, E.I. [et al.] // Journal of Magnetic Resonance. — 2020. — Vol. 319. — P. 106816.
27. Vasil'ev, S. G., Fedorova, A. V., Fel'dman, E. B. // Applied Magnetic Resonance. — 2021. — Jul. — Vol. 52, no. 7. — P. 831–842.