

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук Бочкина Георгия Алексеевича
на тему: «Динамика и релаксация многоквантовых когерентностей ЯМР
в одномерных спиновых цепочках.»
по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества.

Рецензируемая работа посвящена теоретическому исследованию динамики квазиодномерных многоспиновых систем, протекающей в условиях проведения экспериментов по наблюдению и исследованию многоквантового (МК) ЯМР в твёрдом теле.

Одной из основополагающих задач в области практически любой спектроскопической деятельности является исследование и описание формы наблюдаемых спектров. Причины, побуждающие к этому, обычно имеют весьма существенную как прикладную, так и теоретическую значимость (см. ниже). Разумеется, не является в этом отношении исключением и спектроскопия магнитного резонанса (радиоспектроскопия) при всех известных её реализациях.

Активное развитие многоквантовой (МК) спектроскопии ЯМР, появившейся как следствие интенсивного развития многоимпульсного ЯМР, началось в конце 70-х – начале 80-х годов в качестве мощного, а часто и фактически незаменимого средства для практического исследования структуры макромолекул (например, белков), кластеров и локальных структур, размещенных на поверхностях, жидких кристаллов, полостей наноразмеров и т. п.. В основе МК - спектроскопии лежит наблюдение за поведением многоспиновых-многоквантовых когерентных состояний. Эти состояния возникают под действием внутренних взаимодействий в условиях

облучения ядерной спиновой подсистемы вещества, находящегося в конденсированном состоянии, определённой последовательностью радиочастотных импульсов. Под МК - спектром обычно понимается распределение интенсивностей спектральных компонент в зависимости от порядка когерентности (зависимость профиля интенсивностей многоквантовых когерентностей от их порядков).

Появившаяся возможность экспериментального изучения с помощью МК-спектроскопии ЯМР развития с течением времени многоспиновых корреляций оказалась востребована как в статистической физике необратимых процессов, так и при изучении физических процессов, необходимых для развития квантовой информатики (создания квантовых регистров). Дело в том, что система ядерных магнитных моментов (спинов) твердого тела, наблюдаемая методами ЯМР, служит хорошим примером замкнутой системы, а, как известно, в замкнутой системе квантовая информация сохраняется со временем. При этом, изначально локализованная в одночастичных (односпиновых) состояниях эта информация перераспределяется по множеству степеней свободы, что отображается появлением временных корреляционных функций (ВКФ) весьма сложной структуры.

Вышеуказанное обстоятельство радикально осложняет проблему описания спектров МК ЯМР даже и в сравнении с обычными спектрами поглощения ЯМР. В связи с изложенным, важнейшей задачей является развитие адекватной теории МК ЯМР с целью извлечения из наблюдаемых экспериментально ВКФ информации о различных характеристиках поведения многоспиновых систем. К сожалению, построение последовательной теории формы МК спектра ЯМР твердых тел и сколько-нибудь строгий расчёт соответствующих ВКФ представляет собой чрезвычайно сложную многочастичную и до сих пор очень мало исследованную задачу. В

частности, именно по этой причине одномерные цепочки ядерных спинов представляющие одну из наиболее простых систем для изучения динамики и релаксации МК когерентностей ЯМР целесообразно изучать. Это тем более справедливо, что для одномерных систем развиты методы получения аналитических решений, основанные на фермионном представлении спиновых операторов. Кроме того нелишним будет отметить, что исследование одномерных и квазиодномерных систем является достаточно важным разделом современной физики включающим в себя теорию поля, статистическую механику и физику твёрдого тела.

Как, следует из сказанного, избранное автором направление лежит в русле важнейших фундаментальных исследований: динамика многоспиновых процессов в твёрдом теле, их связь с экспериментальными результатами, полученными к квазиодномерных системах, влияние на динамические процессы кристаллической структуры и т.п..

Структура диссертации достаточно традиционна. Она состоит из «Введения», пяти глав и основных выводов, приводимых в конце раздела «Заключение».

Во Введении, обосновывается актуальность работы, сформулированы задачи и цели работы и указаны объекты исследования.

Первая глава представляет собой обзор литературы, содержащий сведения (в том числе и небольшой и, к сожалению, далеко не полный исторический обзор) по интересующей автора тематике. Изложены основы МК-спектроскопии, описано преобразование Йордана-Вигнера (переход к фермионному представлению для одномерных спиновых цепочек) и т.п..

Вторая глава посвящена теоретическому описанию МК экспериментов в одномерных системах, в период эволюции, при котором созданные на подготовительном периоде корреляции эволюционируют под влиянием межъядерных диполь-дипольных взаимодействий, При расчётах автор,

вследствие сложности (многочастичность задачи), вынужденно прибегает к использованию только «изинговской» (zz-части) дипольного гамильтониана, пренебрегая флип-флоп его частью. В частности, показано, что когерентность нулевого порядка не обращается в нуль, но выходит на стационарный режим. Рассчитана стационарная интенсивность МК когерентности нулевого порядка при больших длительностях периода эволюции (при этом учитывалась и флип-флоп часть). Проведено сравнение с экспериментом и получено удовлетворительное согласие.

В третьей главе предложена полуфеноменологическая модель, опирающаяся на предположении о гауссовской форме спада возникших на подготовительном периоде когерентностей в период эволюции. Рассчитаны вторые моменты форм линий МК когерентности ЯМР, использующиеся в модели. Проведено сравнение с экспериментом и показано, что эта полуфеноменологическая модель обеспечивает несколько лучшее согласие, чем аналитический расчёт в zz-модели, особенно для МК когерентностей второго порядка.

В четвертой главе рассматривается зависимость интенсивности МК когерентностей от ориентации цепочек вдоль внешнего магнитного поля. Показано, что в одномерных цепочках зависимости МК когерентностей от времени для различных ориентаций отличаются лишь масштабом времени. Для выяснения причин расхождений теории с экспериментом на монокристалле фторапатита численно рассчитаны вторые моменты формы линий МК когерентностей в короткой 16-спиновой цепочке с полным учётом диполь-дипольного взаимодействия и гетероядерных взаимодействий во фторапатите в период эволюции. Показано, что учёт далёких и гетероядерных взаимодействий улучшает согласие с экспериментом.

В пятой главе рассматривается обобщение ранее развитой теории на случай неоднородных цепочек с произвольными константами диполь-дипольного взаимодействия с ближайшими соседями. Показано, что МК

спектр ЯМР, как и в ранее известном случае (для однородных цепочек), состоит из 3 линий, соответствующих МК когерентностям порядков 0, 2 и -2. Найдены интенсивности МК когерентностей на подготовительном периоде с использованием фермионного представления. Они выражаются через т.н. однофермионный спектр, аналитическое выражение которого через константы диполь-дипольного взаимодействия к сожалению неизвестно.

В заключении приведены основные результаты работы.

К сожалению, рецензируемая диссертация не лишена некоторых недостатков. Прежде всего, это относится к небрежности написания/оформления. Так факт, что в работе и, соответственно, в расчётах речь идёт только о спинах с $S=1/2$ вообще нигде не упоминается. Зачастую автор рекомендует за пояснением к тексту (формулам), скажем, «на стр. 20» обратиться к «стр. 40». Обозначения поясняются далеко не сразу. Например, сначала появляется величина I_z , потом \vec{I} , и разница поясняется далеко не сразу. Формулы (2.20) и (2.22) (стр.34) совпадают, что, разумеется, непреднамеренная опечатка, как, например, и на стр. 49 в обозначении для интенсивностей указан символ n вместо F_n . Не указывается, что в zz -модели, широко используемой автором должен быть «подправлен» после выкидывания флип-флопа коэффициент в гамильтониане. Наконец Отметим загадочную фразу/(довольно обширный комментарий) на стр. 27, касающуюся zz -модели:

«...Это приближение широко используется в спиновой физике. Оно обладает высокой точностью в случаях, когда флип-флоп переходы сильно меняют энергию системы. ...». И далее, рассуждая об указанной модели и её применимости к описанию обычного спектра поглощения ЯМР автор забывает упомянуть, что речь в цитируемых им работах идёт о магниторазбавленных системах при малой концентрации магнитоактивных частиц.

Сделанные замечания тем не менее не снижают общей высокой оценки работы. Они не являются принципиальными и не влияют на общую высокую оценку работы, которая является, несомненно, актуальной, а полученные результаты обоснованы, достоверны и обладают научной новизной.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (по физико-математическим наукам). Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует всем критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013г. (ред. от 18.03.2023 г.), Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Соискатель Бочкин Георгий Алексеевич несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Официальный оппонент:

Доктор физ.-мат. наук,
Ведущий научный сотрудник лаборатории теоретической химической физики, Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,

ЛУНДИН Андрей Арнольдович
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4
тел. +7 (903) 774-20-17,
e-mail: ya-andylun2012@yandex.ru

дата: 27.10.2023

Подпись Лундина А.А. удостоверяю
Ученый секретарь ФЦИХ РАН Ларицев М.Н.

