

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки **Федеральный исследовательский центр проблем  
химической физики и медицинской химии Российской  
академии наук**

На правах рукописи

**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**

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук,  
профессор **Фельдман Эдуард Беньяминович**

**Черноголовка - 2023**

# Оглавление

Введение	4
<b>1 Экспериментальные и теоретические методы многоквантового ЯМР (Обзор литературы)</b>	<b>10</b>
1.1 Принципы многоквантового ЯМР и его возможности . . . . .	10
1.2 Многоквантовый (МК) эксперимент ЯМР . . . . .	14
1.3 Теория МК ЯМР одномерных систем . . . . .	19
<b>2 Дипольная релаксация МК когерентностей в одномерных системах</b>	<b>26</b>
2.1 Исследование релаксации МК когерентностей ЯМР на периоде эволюции МК эксперимента ЯМР . . . . .	26
2.2 Сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными по затуханию интенсивностей МК когерентностей на периоде эволюции МК эксперимента ЯМР . . . . .	35
<b>3 Вторые моменты форм линий МК когерентностей ЯМР 0-го и 2-го порядков</b>	<b>43</b>
3.1 Общие замечания . . . . .	43
3.2 Вычисление второго момента формы линии МК когерентности ЯМР нулевого порядка . . . . .	45
3.3 Второй момент формы линии МК когерентностей ЯМР второго порядка . . . . .	46

3.4	Полуфеноменологическая теория релаксации МК когерентностей . . . . .	49
3.5	Сравнение результатов $zz$ -модели и полуфеноменологической теории с экспериментальными данными . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Ориентационная зависимость МК динамики и релаксации в одномерных системах</b>	<b>52</b>
4.1	Общие замечания . . . . .	52
4.2	Роль гетероядерных взаимодействий в динамике и релаксации МК когерентностей ЯМР . . . . .	53
4.3	Численный метод для описания релаксации МК когерентностей ЯМР для 16-спиновой системы . . . . .	55
4.4	Сравнение теоретических результатов с экспериментальными, полученными на фторапатите . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Цепочки с различными константами ДДВ ближайших соседей</b>	<b>60</b>
5.1	Фермионное представление матрицы плотности неоднородной одномерной системы в МК эксперименте ЯМР . . . . .	61
5.2	Свойства однофермионного спектра в МК динамике ЯМР . . . . .	63
5.3	Структура МК спектра ЯМР неоднородной одномерной цепочки . . . . .	64
5.4	Эволюция интенсивностей МК когерентностей ЯМР в неоднородных одномерных цепочках . . . . .	65
	<b>Заключение</b>	<b>71</b>
	<b>Список публикаций по теме диссертации</b>	<b>73</b>
	<b>Благодарности</b>	<b>74</b>
	<b>Литература</b>	<b>75</b>

# Введение

**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].

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 [12, 13]. В одномерной однородной цепочке получено аналитическое решение для МК динамики ЯМР на подготовительном периоде (в приближении взаимодействия ближайших соседей и при изначально термодинамически равновес-

ном состоянии). В соответствии с ним в системе присутствуют только МК когерентности порядков 0 и  $\pm 2$  [14, 15, 16, 17, 18]. Позднее была разработана аналогичная теория и для случая альтернированной цепочки (т.е. с двумя константами связи между ближайшими соседями, чередующимися вдоль цепочки) [19, 20]. 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 [16, 17] и  $zz$ -приближения [15] 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.

**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 которую опирается настоящее исследование [16, 17], 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 несколькими методами: применялась  $zz$ -модель, в которой отбрасы-

вается 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 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 [16, 17]. Теоретические исследования глав 2-4 разрабатывались с учётом экспериментальных данных (в особенности полуфеноменологическая теория главы 3).

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Интенсивности МК когерентностей ЯМР (порядков 0 и  $\pm 2$ ) 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  $\pm 1$ - 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 [21, 22, 23, 24, 25, 26]). Статьи [21, 22, 23, 24, 25] 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” (ММСР2017, Дубна).



**Личный вклад автора.** Постановка задач и формулировка выводов выполнены автором совместно с научным руководителем. Автором лично выполнены: разработка метода вычисления 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 журнала выполнялось совместно с соавторами.

# Глава 1

## Экспериментальные и теоретические методы многоквантового ЯМР (Обзор литературы)

В данной главе с теоретической точки зрения рассматривается один из типов эксперимента по многоквантовому ЯМР применительно к одномерным системам, кратко излагаются теоретические исследования, на которые опирается настоящая диссертация, и вводятся условные обозначения, используемые в дальнейшем в настоящей диссертации.

### 1.1 Принципы многоквантового ЯМР и его возможности

Название “многоквантовый ЯМР” подчёркивает, что в нём происходит поглощение нескольких квантов электромагнитного поля [27]. Это считалось важным тогда, когда ЯМР-спектрометры с непрерывным облучением (англ. continuous-wave) всё ещё широко использовались. Это, однако, не означает, что для описания методов, упоминаемых в настоящей диссертации, требуется квантовать внешнее радиочастотное (РЧ) поле, и в настоящей диссертации РЧ поле считается классическим. (С нашей точки зрения, МК и одноквантовый ЯМР отличаются друг от друга тем, что в случае МК

ЯМР возможны переходы между уровнями спиновой системы ( $s = \frac{1}{2}$ ) с изменением проекции углового спинового момента на направление внешнего магнитного поля больше, чем на единицу.) Упомянутые здесь методы МК ЯМР восходят к классической работе [1].

Классические методы ЯМР, прежде всего, спад свободной индукции (ССИ), описываются небольшой частью элементов матрицы плотности системы из-за ограниченного числа ненулевых матричных элементов проекционных операторов [28]. В результате информация, заключённая в спиновой системе, из экспериментальных данных ЯМР извлекается не полностью. В то же время состояние спиновой системы в МК эксперименте ЯМР может определяться всеми (или почти всеми) элементами матрицы плотности в зависимости от используемых многоимпульсных последовательностей, которыми облучается система. Таким образом, МК эксперименты ЯМР позволяют получить больше информации, чем стандартные методы ЯМР.

Важнейшим понятием многоквантовой спектроскопии ЯМР [29, 30] является понятие многоквантовой когерентности. По определению, в системе присутствует многоквантовая когерентность  $n$ -ого порядка, если в её матрице плотности есть ненулевые элементы  $\rho_{ij}$  для  $i, j$  таких, что разность проекций углового спинового момента в состояниях  $|i\rangle, |j\rangle$  равна  $n$ . [29, 30].

Первоначально методы МК спектроскопии ЯМР были развиты лишь для изучения динамики систем, которые состояли из нескольких ядерных спинов в молекулах, растворённых в нематических жидких кристаллах [30]. В таких молекулах при сохранении трансляционных степеней свободы в значительной степени ограничивались внутримолекулярные реориентационные движения. В результате основными (не усреднёнными молекулярными движениями) взаимодействиями в спиновой системе становились внутримолекулярные диполь-дипольные взаимодействия (ДДВ). Применение МК спектроскопии к описываемой ситуации позволяло значительно упростить обычные (одноквантовые) спектры ЯМР. Так, например, обычный

спектр ЯМР молекул бензола, растворённых в нематике, состоит из большого числа перекрывающихся линий и сложен для анализа [29]. В то же время шестиквантовый спектр бензола содержит лишь одну линию. Измерение четырёхквантового спектра ЯМР представляет компромисс между упрощением спектра и сохранением полезной информации. Информация, полученная из МК ЯМР спектров высокого порядка, облегчает интерпретацию МК спектров более низкого порядка и обычных спектров ЯМР [31].

Среди других применений МК ЯМР к малочастичным спиновым системам отметим работу [32], где подробно изучена топология связей между спинами, а также методы получения спектров ЯМР высокого разрешения при значительной неоднородности внешнего магнитного поля [33, 34].

Применение МК спектроскопии ЯМР к многоспиновым системам позволило, используя ряд приёмов из экспериментов по обращению времени [35, 36], исследовать динамику многоспиновых корреляций в твёрдом теле. Одно из таких исследований проведено на системе ядерных спинов протонов в алмамантане [1]. МК спектроскопия ЯМР в твёрдых телах оказалась полезной и при исследовании структуры примесных кластеров в твёрдых телах [1, 3]. Так, в [3] удалось исследовать распределение протонов в аморфном протонированном кремнии ( $\alpha$ -Si:H). Показано, что в исследованном соединении преобладают кластеры из четырёх-семи протонов [3].

Проведённые исследования показали, что МК спектроскопия ЯМР является эффективным методом подсчёта ядерных спинов в различных примесях, кластерах и т.д. [37]. В самом деле, на небольших временах подготовительного периода МК эксперимента ЯМР образуются лишь МК когерентности порядков 0 и  $\pm 2$  [1]. МК когерентности более высоких порядков образуются позднее. Если, например, при изучении структуры примеси возникают когерентности шестого порядка, но не выше, то можно утверждать, что в молекулах изучаемой примеси имеется шесть ядерных спинов ( $s = 1/2$ ). Этот метод широко используется при решении различных задач физики и химии твёрдого тела [37].

МК спектроскопия ЯМР позволяет также изучить рост коррелированных спиновых кластеров [5, 6], зависимость скорости декогеренции сильно коррелированных спиновых состояний и зависимость скорости декогеренции от числа коррелированных спинов [5, 11].

В первой работе по МК ЯМР [1] предсказывался гауссов профиль МК когерентностей ЯМР, т.е. интенсивность МК когерентности  $k$ -того порядка  $J_k$  имеет вид  $a \exp(-bk^2)$  для некоторых  $a, b$ . В результате из сравнения экспериментального профиля МК когерентностей с соответствующей гауссовой функцией можно найти число коррелированных спинов [38, 39]. Хотя вывод о гауссовом профиле МК когерентностей в некоторых случаях экспериментально подтверждён [8], во многих твердотельных системах этот профиль скорее экспоненциальный [7]. Проблема формы профиля МК когерентностей ЯМР остаётся нерешённой до сих пор. Прогресс в решении этой проблемы достигнут в [40] при исследовании МК динамики ЯМР в несферической нанопоре, заполненной газом спин-несущих молекул (например, ксеноном). Показано, что в этом случае профиль МК когерентностей ЯМР является экспоненциальным [40].

МК ЯМР дал возможность связать квантовомеханическую запутанность с МК когерентностями. Сначала эта связь была установлена для спиновых пар [41, 42, 43]. На основе информации Фишера [44, 45] была исследована многоспиновая запутанность [46, 47] методами МК ЯМР. Это исследование использует факт, что нижняя граница информации Фишера равна удвоенному второму моменту профиля МК когерентностей ЯМР [46]. Показано также [48], что с помощью информации Вигнера-Янасе [49] можно исследовать многоспиновую запутанность: если температура системы равна  $T$ , то информация Вигнера-Янасе равна второму моменту спектра при температуре  $2T$ .

## 1.2 Многоквантовый (МК) эксперимент ЯМР

В МК эксперименте ЯМР [1] возможно измерить так называемые интенсивности МК когерентности, которые частично характеризуют состояние системы. В работе [1] описан МК эксперимент по ЯМР в твёрдых телах. Эта работа послужила основой для многих других применений МК ЯМР.

### Схема МК эксперимента ЯМР

МК эксперимент ЯМР состоит из 4 периодов: подготовительного, свободной эволюции, смешивания и детектирования [1]. На подготовительном периоде (обозначим его длительность через  $\tau$ ) система подвергается облучению последовательностью резонансных радиочастотных импульсов. Эволюция системы описывается оператором эволюции  $U(\tau)$ , определяемым последовательностью РЧ импульсов. На периоде свободной эволюции (обозначим его длительность через  $t$ ) система не облучается и эволюционирует под действием гамильтониана  $H_1$  (в настоящей диссертации в нём учитываются только секулярная часть диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ) между спинами). На периоде смешивания система снова подвергается облучению последовательностью радиочастотных импульсов. Пусть её эволюция на этом периоде описывается оператором эволюции  $V(\tau')$ . На периоде детектирования подаётся импульс, поворачивающий намагниченность системы на  $\pi/2$  ( $\pi/2$ -импульс), что позволяет измерить намагниченность системы, которая до подачи этого импульса была направлена вдоль внешнего магнитного поля. Значение этой намагниченности будет пропорционально величине

$$\begin{aligned} M_z &= \text{Tr } I_z \rho(\tau, t, \tau') = \\ &= \text{Tr } I_z V(\tau') \exp(-iH_1 t) U(\tau) \rho(0) U^+(\tau) \exp(iH_1 t) V^+(\tau'), \quad (1.1) \end{aligned}$$

где через  $\rho(\tau, t, \tau')$  обозначена матрица плотности после трёх периодов МК эксперимента,  $I_z = \sum_i I_i^z$ ,  $I_i^z$  - оператор проекции углового спинового момента ядра  $i$  на ось  $z$ . Интерес представляет случай, когда  $V(\tau') = \exp(-i\varphi I_z)U^+(\tau) \exp(i\varphi I_z)$ . Тогда (пользуясь тем, что для любых операторов  $A, B$  верны соотношения  $\text{Tr} AB = \text{Tr} BA$  и тем, что  $A$  коммутирует с  $\exp A$ ), получаем

$$\begin{aligned}
M_z &= \text{Tr} I_z \exp(-i\varphi I_z)U^+(\tau) \exp(i\varphi I_z) \exp(-iH_1 t)U(\tau)\rho(0) \cdot \\
&\quad \cdot U^+(\tau) \exp(iH_1 t) \exp(-i\varphi I_z)U(\tau) \exp(i\varphi I_z) = \\
&= \text{Tr} I_z U^+(\tau) \exp(i\varphi I_z) \exp(-iH_1 t)U(\tau)\rho(0) \cdot \\
&\quad \cdot U^+(\tau) \exp(iH_1 t) \exp(-i\varphi I_z)U(\tau) = \\
&= \text{Tr} U(\tau)I_z U^+(\tau) \exp(i\varphi I_z)\rho(\tau, t) \exp(-i\varphi I_z) \quad (1.2)
\end{aligned}$$

Введём обозначения для “частей”  $\rho_n$  матрицы плотности  $\rho$ , “отвечающих” за МК когерентность порядка  $n$ . Мы представляем матрицу плотности в виде суммы матриц  $\rho_n$  так, что в используемом нами базисе (см. ниже) каждый матричный элемент “принадлежит” ровно одной из  $\rho_n$  (в остальных  $\rho_n$  на его месте всегда стоит нуль, независимо от значений элементов  $\rho$ ). Формально они определяются следующим образом. Обозначим через  $|k\rangle = |k_1 k_2 \dots k_N\rangle$  элемент базиса пространства чистых состояний, у которого  $k_i = 1$ , если  $i$ -тый спин ориентирован против внешнего магнитного поля (возбуждённое состояние),  $k_i = 0$ , если он ориентирован вдоль поля (невозбуждённое состояние). Других базисных состояний нет. Тогда по определению матричный элемент  $\langle j|\rho_n|k\rangle$  равен

$$\langle j|\rho_n|k\rangle = \begin{cases} \langle j|\rho|k\rangle, & \sum_i j_i - \sum_i k_i = n, \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases} \quad (1.3)$$

т.е. если  $|j\rangle$  содержит на  $n$  больше возбуждённых спинов, чем  $|k\rangle$ , то соответствующий матричный элемент такой же, как и в полной матрице; иначе он равен нулю. Заметим, что  $\rho_{-n} = \rho_n^+$  ввиду эрмитовости матриц плотности.

Польза от введения  $\rho_n$  видна из следующего тождества:

$$\exp(-i\varphi I_z)\rho_n \exp(i\varphi I_z) = \exp(-in\varphi)\rho_n, \quad (1.4)$$

Начальное состояние,  $\rho(0)$ , предполагается термодинамически равновесным, т.е.

$$\rho(0) = \frac{\exp(bI_z)}{\text{Tr } bI_z}, \quad (1.5)$$

где  $b$  – безразмерная обратная температура, именно,

$$b = \frac{\hbar\omega_0}{kT}, \quad (1.6)$$

где  $T$  – температура,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\hbar$  – приведённая постоянная Планка,  $\omega_0$  – (круговая) ларморовская частота.

В настоящей диссертации используется т.н. *высокотемпературное приближение*. При  $b \ll 1$  можно разложить экспоненту в (1.5) в ряд Тейлора до члена первого порядка включительно:

$$\exp(bI_z) \approx 1 + bI_z. \quad (1.7)$$

Подставим (1.5) и затем (1.7) в (1.1) и раскроем скобки. Легко видеть, что скалярный член (1.7) даёт нулевой след в (1.1). Так как полученное выражение лишь пропорционально намагниченности, то сомножитель  $b$  тоже можно выбросить и пользоваться выражением для начальной матрицы плотности

$$\rho(0) = I_z. \quad (1.8)$$

Также заметим, что имеет место простая формула для интенсивностей МК когерентностей  $G_n(\tau)$  на подготовительном периоде:

$$G_n(\tau) = \text{Tr } \rho_n(\tau)\rho_{-n}(\tau). \quad (1.9)$$

Это означает, что на подготовительном периоде интенсивность равна сумме квадратов абсолютных величин элементов матриц  $\rho_n(\tau)$ . Эта формула объясняет название *интенсивности многоквантовых когерентностей*:



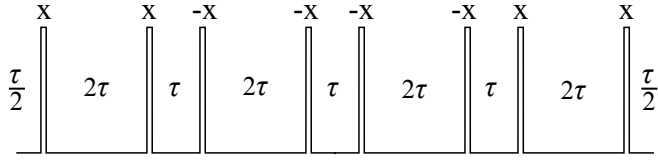


Рис. 1.1: Схематическое представление 8-импульсной последовательности, использованной в [1] и в экспериментах, поставленных для проверки результатов, изложенных в настоящей диссертации.  $\frac{\pi}{2}$ -импульсы прикладываются вдоль оси  $x$  вращающейся системы координат.  $\tau$ ,  $2\tau$  – интервалы времени между соседними импульсами

это сумма квадратов модулей матричных элементов, отвечающих за  $n$ -квантовые переходы.

Заметим, что  $\text{Tr } \rho_i \rho_j = 0$  при  $i + j \neq 0$ , откуда получаем, что сумма всех интенсивностей МК когерентностей на подготовительном периоде равна

$$\sum_n G_n(\tau) = \sum_n \text{Tr } \rho_n(\tau) \rho_{-n}(\tau) = \sum_{i,j} \text{Tr } \rho_i(\tau) \rho_j(\tau) = \text{Tr}(\rho(\tau)^2) \quad (1.10)$$

Это выражение также равно сумме квадратов абсолютных величин матрицы плотности  $\rho(\tau)$ , которая, ввиду унитарности оператора эволюции, постоянна:

$$\text{Tr}(\rho(\tau)^2) = \text{Tr}(U(\tau)\rho(0)^2U(\tau)^+) = \text{Tr}(\rho(0)^2) \quad (1.11)$$

В дальнейшем мы нормируем эту сумму так, что она равна 1 на подготовительном периоде, не оговаривая это специально.

В работе [1] использовалась периодическая импульсная последовательность, период которой состоит из 8 импульсов (схематически изображён на рис. 1.1), дающая средний гамильтониан

$$H_{MQ} = \sum_{k < l} D_{kl} (I_k^+ I_l^+ + I_k^- I_l^-), \quad (1.12)$$

где  $I_k^\pm$  – повышающий и понижающий операторы для спина  $k$ ,  $I^\pm = I^x \pm iI^y$ ,  $I_m^\alpha$  – операторы проекции углового момента для спина с номером  $m$  на ось  $\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ).

## Экспериментальные модели квазиодномерных цепочек

Одними из немногих минералов, в котором имеются цепочки атомов с ядерным спином  $1/2$ , которые можно считать достаточно изолированными друг от друга, являются гидроксипатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  и фторпатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . В качестве экспериментальной модели квазиодномерных цепочек был выбран фторпатит. Фторпатит имеет гексагональную структуру [50]. Ядра фтора образуют линейные цепочки, направленные вдоль оси  $c$  кристалла, с расстоянием между ближайшими соседями в 342 пм и расстоянием между ближайшими цепочками в 937 пм [50]. При ориентации цепочек вдоль внешнего магнитного поля это означает, что константы ДДВ между ближайшими соседями более чем в 40 раз (константа ДДВ зависит от угла  $\varphi$  между вектором, соединяющим взаимодействующие спины, и внешним магнитным полем, а именно, там присутствует множитель  $\frac{1-3\cos^2\varphi}{2}$ ; он равен -1 для соседних спинов и  $1/2$  для ближайших спинов из соседних цепочек) больше констант ДДВ между любыми спинами из разных цепочек, что даёт основания считать цепочки почти изолированными и рассматривать их как квазиодномерную систему.

В гамбергите  $\text{Be}_2\text{VO}_3\text{OH}$  также имеются цепочки протонов [51], которые можно рассматривать как одномерные. Однако это приближение заметно хуже, чем для апатитов: расстояние между цепочками всего в 2 раза больше расстояния между спинами внутри цепочки [51] (в 2.7 раза для фторпатита). Так как константа ДДВ обратно пропорциональна кубу расстояния между диполями, формально приближение изолированных цепочек оказывается более чем вдвое хуже. С другой стороны, зигзагообразность цепочек позволяет получать цепочку с двумя чередующимися константами ДДВ ближайших соседей и влиять на их отношение изменением ориентации кристалла относительно внешнего сильного магнитного поля, что было предметом исследований в [52, 53, 26].

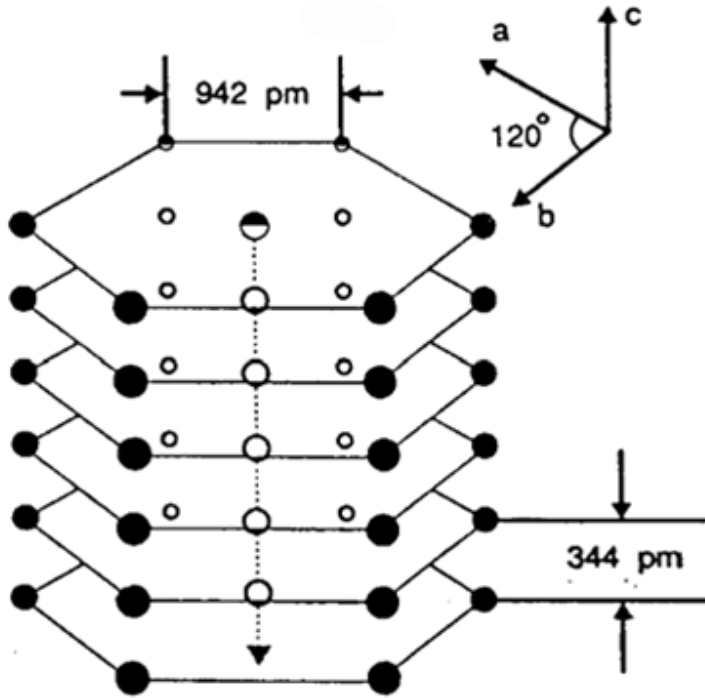


Рис. 1.2: Расположение атомов фтора в кристалле фторапатита

### 1.3 Теория МК ЯМР одномерных систем

#### Динамика системы на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР

В идеальном случае система ядерных спинов, связанных ДДВ, описывается средним гамильтонианом вида (1.12)[1].

В приближении взаимодействия ближайших соседей сумма в (1.12) ограничена слагаемыми с  $l = k + 1$ , и её можно свести к так называемому флип-флоп-гамильтониану путём смены спиновых координат, описываемой оператором:

$$U_{flip} = \prod_{i=2,4,\dots} 2I_i^x \quad (1.13)$$

Этот оператор с точностью до знака (что несущественно при замене координат в матрицах плотности) совпадает с поворотом на  $\pi$  систем координат спинов с чётным номером вокруг оси  $x$ .

Заметим, что это преобразование обратно самому себе, поэтому его применение к (1.12) для случая ближайших соседей можно записать как

$$H_{ff} = U_{flip} H_{MQ} U_{flip} = \sum_k D_{k,k+1} (I_k^+ I_{k+1}^- + I_k^- I_{k+1}^+) \quad (1.14)$$

Используя преобразование Йордана-Вигнера [54], перейдём от системы взаимодействующих спинов к системе невзаимодействующих фермионов [28].

## Бесконечные системы

Для бесконечной цепочки преобразование Йордана-Вигнера имеют вид

$$\begin{aligned} \Psi_m &= 2^{m-1} I_1^z I_2^z \dots I_{m-1}^z I_m^+ \\ \Psi_m^+ &= 2^{m-1} I_1^z I_2^z \dots I_{m-1}^z I_m^- \end{aligned} \quad (1.15)$$

Для фермионных операторов  $\Psi_m$  верны антикоммутиационные соотношения [28]

$$[\Psi_m^+, \Psi_{m'}]_+ = \delta_{mm'}, [\Psi_m, \Psi_{m'}]_+ = [\Psi_m^+, \Psi_{m'}^+]_+ = 0. \quad (1.16)$$

И наоборот, операторы  $I_j^z$  можно выразить через операторы  $\Psi_m$  следующим образом [17]:

$$I_j^z = \frac{1}{2} - I_j^- I_j^+ = \frac{1}{2} - \Psi_j^+ \Psi_j. \quad (1.17)$$

С помощью (1.17) легко получить выражения для  $I_j^+$  и  $I_j^-$ :

$$\begin{aligned} I_j^- &= \left[ \prod_{m=1}^{j-1} (1 - 2\Psi_m^+ \Psi_m) \right] \Psi_j^+ \\ I_j^+ &= \left[ \prod_{m=1}^{j-1} (1 - 2\Psi_m^+ \Psi_m) \right] \Psi_j \end{aligned} \quad (1.18)$$

Для упрощения выкладок, часто встречающиеся произведения  $2^{j-i} I_i^z I_2^z \dots I_{j-1}^z$ , где  $i \leq j$ , будут обозначаться  $\Pi_{i,j}$ .  $\Pi_{j,j}$  будет тождественным оператором. Заметим, что  $\Pi_{i,j} \Pi_{j,k} = \Pi_{i,k}$ . В важных результатах они будут выписаны полностью.

Выразим гамильтониан на подготовительном периоде через  $\Psi_j$ .

$$I_j^+ I_{j+1}^+ = 2\Psi_j I_{j+1}^z \Psi_{j+1} = \Psi_j (2\Psi_j \Psi_j^+ - 1) \Psi_{j+1} = -\Psi_j \Psi_{j+1} \quad (1.19)$$

Применяя комплексное сопряжение к левой и правой частям этого равенства, получаем

$$I_j^- I_{j+1}^- = -\Psi_{j+1}^+ \Psi_j^+ \quad (1.20)$$

Таким образом, многоквантовый гамильтониан выражается через фермионные операторы  $\Psi_j^+$  следующим образом:

$$H_{MQ} = -\frac{D}{2} \sum_j (\Psi_j \Psi_{j+1} + \Psi_{j+1}^+ \Psi_j^+) \quad (1.21)$$

Введём ещё один набор фермионных операторов, получаемый из предыдущего преобразованием Фурье:

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-ikj} \Psi_j; \quad a_k^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ikj} \Psi_j^+, \quad (1.22)$$

Для них также верны антикоммутиационные соотношения:

$$[a_k^+, a_{k'}^+]_+ = \delta_{kk'}, \quad [a_k, a_{k'}]_+ = [a_k^+, a_{k'}^+]_+ = 0. \quad (1.23)$$

Эти соотношения могут быть получены из (1.16) и ортогональности преобразования Фурье.

Многоквантовый гамильтониан выражается через операторы  $a_k$  следующим образом:

$$H_{MQ} = -\frac{D}{2} \sum_k (a_k a_{-k} + a_k^+ a_{-k}^+) e^{-ik} \quad (1.24)$$

Перепишем сумму так, чтобы суммирование было по  $k \geq 0$  и воспользуемся антикоммутиационными соотношениями (1.23):

$$\begin{aligned} H_{MQ} &= -\frac{D}{2} \sum_{k \geq 0} [(a_k a_{-k} e^{-ik} + a_{-k} a_k e^{ik}) + (a_k^+ a_{-k}^+ e^{-ik} + a_{-k}^+ a_k^+ e^{ik})] = \\ &= Di \sum_{k \geq 0} \sin k (a_k a_{-k} - a_{-k}^+ a_k^+) \quad (1.25) \end{aligned}$$

Теперь проведём преобразования Боголюбова [55, 56, 57]:

$$\begin{aligned} a_\lambda &= u_\lambda \mathcal{D}_\lambda + v_\lambda^* \mathcal{D}_{-\lambda}^+ \\ a_{-\lambda} &= -u_\lambda \mathcal{D}_{-\lambda} + v_\lambda^* \mathcal{D}_{-\lambda}^+ \end{aligned} \quad (1.26)$$

где

$$\mathcal{D}_\lambda(t) = \mathcal{D}_\lambda \exp -i\varepsilon_\lambda t \quad (1.27)$$

где  $\varepsilon_\lambda$  - собственные значения гамильтониана, а коэффициенты  $u_\lambda, v_\lambda$

$$\begin{aligned} u_\lambda &= \frac{\text{sign } \lambda}{\sqrt{2}} \\ v_\lambda &= \frac{-i}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (1.28)$$

Отметим, что  $|u_\lambda|^2 + |v_\lambda|^2 = 1$ .

После применения (1.13) для обратного перехода к многоквантовому гамильтониану матрица плотности на подготовительном периоде состоит из 3 членов [18]

$$\rho(\tau) = \rho_0(\tau) + \rho_2(\tau) + \rho_{-2}(\tau) \quad (1.29)$$

где  $\rho_i(\tau)$  ( $i = 0, 2, -2$ ), как обычно, описывает МК когерентность порядка  $i$ . Если число спинов  $N \gg 1$ , то  $\rho_0(\tau)$ ,  $\rho_2(\tau)$ ,  $\rho_{-2}(\tau)$  имеют вид [58, 59]

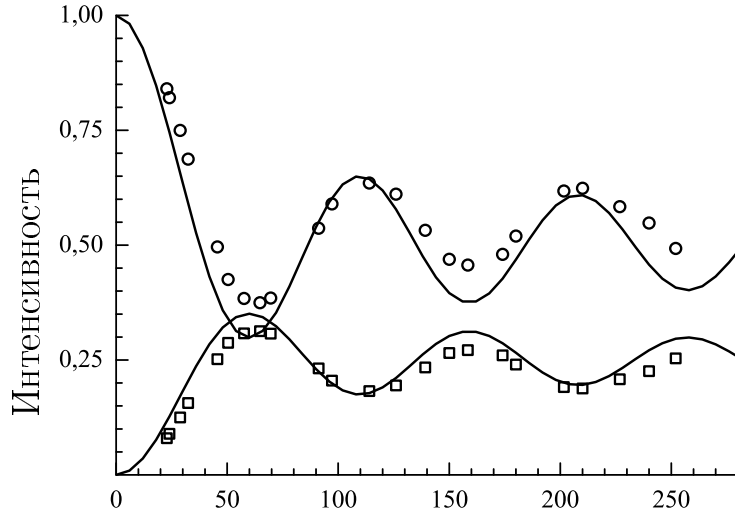
$$\rho_0(\tau) = \frac{1}{2} \sum_k \cos[2D\tau \sin(k)] (1 - 2a_k^+ a_k) \quad (1.30)$$

$$\rho_2(\tau) = -\frac{1}{2} \sum_k \sin[2D\tau \sin(k)] a_k a_{-k} \quad (1.31)$$

$$\rho_{-2}(\tau) = \frac{1}{2} \sum_k \sin[2D\tau \sin(k)] a_k^+ a_{-k}^+, \quad (1.32)$$

где  $k = \frac{2\pi n}{N}$  ( $n = -\frac{N}{2}, -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} - 1$ ),  $D$  - константа диполь-дипольного взаимодействия между ближайшими соседями,  $a_k^+$  and  $a_k$  - фермионные операторы, определенные выше.

Формулы (1.30-1.32) позволяют получить простые выражения для интенсивностей МК когерентностей порядка 0 и  $\pm 2$  на подготовительном пе-



Длительность подготовительного периода  $\tau$ , мкс

Рис. 1.3: Зависимость интенсивности многоквантовых когерентностей во фторапатите от длительности подготовительного периода. Верхняя кривая – теоретическая интенсивность МК когерентности порядка 0 в соответствии с (1.33), кружки – экспериментальная интенсивность МК когерентности порядка 0, нижняя кривая – теоретическая интенсивность МК когерентности порядков  $\pm 2$  в соответствии с (1.34), квадратики – экспериментальная интенсивность МК когерентности порядка 2. Данные получены в работе [60].

риоде:

$$G_0(\tau) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}J_0(4D\tau) \quad (1.33)$$

$$G_{\pm 2}(\tau) = \frac{1}{4} - \frac{1}{4}J_0(4D\tau), \quad (1.34)$$

где  $J_0$  – функция Бесселя первого рода нулевого порядка. Эти выражения хорошо описывают экспериментальные результаты, полученные на цепочках ядер фтора во фторапатите ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) [60] (рис. 1.3)

### Динамика системы в конечных цепочках

В отличие от бесконечных систем, для конечных систем преобразование Йордана-Вигнера имеет вид

$$\Psi_j = (-2)^{j-1} I_1^z I_2^z \dots I_{j-1}^z I_j^- \quad (1.35)$$

и вместо набора (1.22) используется следующий набор фермионных операторов, получаемый из  $\Psi_j$  с помощью дискретного синусоидального преобразования (а не преобразования Фурье, как в случае бесконечной цепочки):

$$\beta_k = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{l=1}^N \sin(kl) \Psi_l \quad (1.36)$$

где  $k = \frac{\pi n}{N+1}$ , ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) (в отличие от случая бесконечной цепочки).

МК когерентности для случая конечной цепочки выражаются через операторы  $I_j^+$ ,  $I_j^-$  следующим образом [18, 61]:

$$\begin{aligned} \rho_0(\tau) = & -\frac{2}{N+1} \sum_k e^{-2iD\tau \cos k} \left\{ \sum_{\substack{l=1,3,\dots,N-1 \\ l'=1,3,\dots,N-1}} (-1)^{\frac{l+l'}{2}} 2^{l+l'-2} \sin(kl) \sin(kl') \cdot \right. \\ & \cdot I_1^z I_2^z \dots I_{l-1}^z I_l^+ I_1^z I_2^z \dots I_{l'-1}^z I_{l'}^- + \sum_{\substack{l=2,4,\dots,N \\ l'=2,4,\dots,N}} (-1)^{\frac{l+l'}{2}} 2^{l+l'-2} \sin(kl) \sin(kl') \cdot \\ & \left. \cdot I_1^z I_2^z \dots I_{l-1}^- I_l^- I_1^z I_2^z \dots I_{l'-1}^z I_{l'}^+ \right\}, \quad (1.37) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_2(\tau) = & -\frac{2}{N+1} \sum_k e^{-2iD\tau \cos k} \left\{ \sum_{\substack{l=1,3,\dots,N-1 \\ l'=2,4,\dots,N}} (-1)^{\frac{l+l'+1}{2}} 2^{l+l'-2} \sin(kl) \sin(kl') \cdot \right. \\ & \left. \cdot I_1^z I_2^z \dots I_{l-1}^z I_l^+ I_1^z I_2^z \dots I_{l'-1}^z I_{l'}^+ \right\}, \quad (1.38) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_{-2}(\tau) = & -\frac{2}{N+1} \sum_k e^{2iD\tau \cos k} \left\{ \sum_{\substack{l=2,4,\dots,N \\ l'=1,3,\dots,N-1}} (-1)^{\frac{l+l'+1}{2}} 2^{l+l'-2} \sin(kl) \sin(kl') \cdot \right. \\ & \left. \cdot I_1^z I_2^z \dots I_{l-1}^- I_l^- I_1^z I_2^z \dots I_{l'-1}^z I_{l'}^- \right\}, \quad (1.39) \end{aligned}$$

## Динамика системы на периоде свободной эволюции МК эксперимента ЯМР

На этом периоде система не подвергается облучению. В высокотемпературном приближении (т.е. когда матрица плотности в начальный момент



времени принимается равной  $I_z$ ), если известна матрица плотности к моменту окончания подготовительного периода, то МК когерентность порядка  $n$  при длительности подготовительного периода  $\tau$  и периода свободной эволюции  $t$  может быть выражена общей формулой

$$F_n(\tau, t) = \frac{\text{Tr} [e^{-iHt} \rho_0(\tau) e^{iHt} \rho_0(\tau)]}{\text{Tr}(I_z)^2}, \quad (1.40)$$

На периоде свободной эволюции система описывается гамильтонианом

$$H_{dz} = H_{zz} + H_{ff}, \quad (1.41)$$

где т.н.  $zz$ -часть имеет вид

$$H_{zz} = \sum_{i < j} 2D_{i,j} I_i^z I_j^z, \quad (1.42)$$

а т.н. флип-флоп-часть (англ. flip-flop) имеет вид

$$H_{ff} = - \sum_{i < j} \frac{1}{2} D_{i,j} (I_k^+ I_{k+1}^- + I_k^- I_{k+1}^+) \quad (1.43)$$

В приближении взаимодействия только ближайших соседей, которое иногда используется в настоящей диссертации, в формулах (1.42), (1.43) следует положить  $j = i + 1$ .  $H_{ff}$  для случая ближайших соседей уже был выписан (1.14).

## Глава 2

# Дипольная релаксация МК когерентностей в одномерных системах

В этой главе излагаются результаты, опубликованные в [21, 22].

### 2.1 Исследование релаксации МК когерентностей ЯМР на периоде эволюции МК эксперимента ЯМР

Теоретическое исследование релаксации МК когерентностей на периоде свободной эволюции использует точное решение [16, 17] динамики одномерной спиновой системы на подготовительном периоде (в приближении взаимодействия ближайших соседей). Интенсивности МК когерентности  $n$ -ого порядка  $F_n(\tau, t)$  на периоде эволюции в момент времени  $t$  от его начала (при длительности подготовительного периода  $\tau$ ) во всех случаях, рассматриваемых в настоящей диссертации, теоретически даются общей формулой

$$F_n(\tau, t) = \frac{\text{Tr} [e^{-iHt} \rho_n(\tau) e^{iHt} \rho_{-n}(\tau)]}{\text{Tr}(I_z)^2} = \frac{\text{Tr} [e^{-iHt} \rho_n(\tau) e^{iHt} \rho_n(\tau)]}{N2^{N-2}}, \quad (2.1)$$

где  $H$  – гамильтониан, описывающий систему на периоде свободной эволюции. Нормировка, как и раньше, выбрана так, чтобы в начальном состоянии

( $\tau = t = 0$ ) интенсивность МК когерентности порядка 0 ( $G_0$ ) была равна 1 (остальные в этот момент отсутствуют). Будут подробно рассмотрены случаи  $H = H_{zz}$  (как с учётом взаимодействий только ближайших соседей, так и любых спинов в цепочке).

## **$zz$ -модель для исследования дипольной релаксации МК когерентностей ЯМР**

В  $zz$ -модели флип-флоп-частью гамильтониана ( $H_{ff}$ , (1.41)) пренебрегается, оставляется лишь  $H_{zz}$  (1.42). Это приближение широко используется в спиновой физике [15]. Оно обладает высокой точностью в случаях, когда флип-флоп переходы сильно меняют энергию системы.

При расчётах формы линий в спектрах ЯМР находит применение статистическая теория, основанная на  $zz$ -модели [15]. например,  $zz$ -модель была применена в работе [62] при анализе формы линии ЯМР в системе спинов, связанных ДДВ, произвольной размерности (в частности, для спинов на поверхности образца, т.е. в двумерной системе). Теория, развитая в [62], была экспериментально подтверждена в [63, 64] и других работах.

Ещё одной причиной, обосновывающей использование  $zz$ -модели, является следующее: в приближении взаимодействий ближайших соседей и числа спинов  $N \gg 1$  флип-флоп часть  $H_{ff}$  гамильтониана (1.41), в котором  $D_{i,j} = 0$  при  $j - i > 1$  коммутирует с частью матрицы плотности, отвечающей за МК когерентность порядка 0. (См. также текст после (3.7).) Это означает, что второй момент формы линии МК когерентности ЯМР нулевого порядка не меняется от учёта флип-флоп части гамильтониана и при  $t = 0$  МК когерентность порядка 0, рассчитанная в  $zz$ -модели, как функция  $t$  совпадает с таковой с учётом флип-флоп части с точностью до членов 4-го порядка по  $t$  (все производные нечётного порядка равны нулю).

## Вывод формул для спада МК когерентности в $zz$ -модели (конечные цепочки)

Расчёт проводится по формуле (2.1) с  $H = H_{zz}$ . Для него потребуются некоторые тождества. Заметим, что все слагаемые в  $H_{zz}$  (1.42) коммутируют, поэтому

$$\exp(-iH_{zz}t) = \prod_{i < j} \exp(-2iD_{ij}tI_i^z I_j^z), \quad (2.2)$$

где все сомножители также коммутируют между собой и с  $I_j^z$ . Нетрудно проверить (непосредственным умножением матриц), что

$$\begin{aligned} e^{-aI_i^z I_j^z} I_j^- e^{aI_i^z I_j^z} &= e^{aI_i^z} I_j^- \\ e^{-aI_i^z I_j^z} I_j^+ e^{aI_i^z I_j^z} &= e^{-aI_i^z} I_j^+, \end{aligned} \quad (2.3)$$

для любого числа  $a$ . Пользуясь (2.2), предыдущим равенством и вышеупомянутыми тривиальными коммутационными соотношениями, имеем

$$\begin{aligned} e^{-iH_{zz}t} I_m^- e^{iH_{zz}t} &= e^{2i \sum_{n \neq (m)} D_{nm} t I_n^z} I_m^- \\ e^{-iH_{zz}t} I_m^+ e^{iH_{zz}t} &= e^{-2i \sum_{n \neq (m)} D_{nm} t I_n^z} I_m^+, \end{aligned} \quad (2.4)$$

Найдём интенсивность когерентности нулевого порядка. Для этого положим  $H = H_{zz}$ ,  $n = 0$  в формуле (2.1) и выпишем её числитель, упрощая

его с помощью формул (2.4):

$$\begin{aligned}
\text{Tr} [e^{-iH_{zz}t} \rho_0(\tau) e^{iH_{zz}t} \rho_0(\tau)] &= \left( \frac{2}{N+1} \right) \sum_{k, \bar{k}} \exp(2i(\varepsilon_k + \varepsilon_{\bar{k}})\tau) \cdot \\
&\text{Tr} \left[ \exp(-iH_{zz}t) \left( \sum_{l, l'=1, 3, \dots} (-1)^{\frac{l+l'}{2}} \sin kl \sin kl' \Pi_{1,l} I_l^+ \Pi_{1, l'} I_{l'}^- + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \sum_{l, l'=2, 4, \dots} (-1)^{\frac{l+l'}{2}} \sin kl \sin kl' \Pi_{1,l} I_l^- \Pi_{1, l'} I_{l'}^+ \right) \right. \\
&\quad \cdot \exp(iH_{zz}t) \left( \sum_{\bar{l}, \bar{l}'=1, 3, \dots} (-1)^{\frac{\bar{l}+\bar{l}'}{2}} \sin k\bar{l} \sin k\bar{l}' \Pi_{1, \bar{l}} I_{\bar{l}}^+ \Pi_{1, \bar{l}'} I_{\bar{l}'}^- + \right. \\
&\quad \left. \left. \sum_{\bar{l}, \bar{l}'=2, 4, \dots} (-1)^{\frac{\bar{l}+\bar{l}'}{2}} \sin k\bar{l} \sin k\bar{l}' \Pi_{1, \bar{l}} I_{\bar{l}}^- \Pi_{1, \bar{l}'} I_{\bar{l}'}^+ \right) \right] = \quad (2.5)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{4}{(N+1)^2} \sum_{k, \bar{k}} \exp(2i(\varepsilon_k + \varepsilon_{\bar{k}})\tau) \text{Tr} \left\{ \left[ \sum_{l, l'=1, 3, \dots} (-1)^{(l+l')/2} \sin kl \sin kl' \cdot \right. \right. \\
&\quad \cdot \Pi_{1,l} \exp \left( -2i \sum_{m \neq (l)} D_{ml} t I_m^z \right) I_l^+ \Pi_{1, l'} \exp \left( 2i \sum_{m \neq (l')} D_{ml'} t I_m^z \right) I_{l'}^- + \\
&\quad \sum_{l, l'=2, 4, \dots} (-1)^{(l+l')/2} \sin kl \sin kl' \Pi_{1,l} \exp \left( 2i \sum_{m \neq (l)} D_{ml} t I_m^z \right) I_l^- \cdot \\
&\quad \cdot \Pi_{1, l'} \exp \left( 2i \sum_{m \neq (l')} D_{ml'} t I_m^z \right) I_{l'}^+ \left. \right] \cdot \left[ \sum_{\bar{l}, \bar{l}'=1, 3, \dots} (-1)^{(\bar{l}+\bar{l}')/2} \sin k\bar{l} \sin k\bar{l}' \right. \\
&\quad \left. \Pi_{1, \bar{l}} I_{\bar{l}}^+ \Pi_{1, \bar{l}'} I_{\bar{l}'}^- + \sum_{\bar{l}, \bar{l}'=2, 4, \dots} (-1)^{(\bar{l}+\bar{l}')/2} \sin k\bar{l} \sin k\bar{l}' \Pi_{1, \bar{l}} I_{\bar{l}}^- \Pi_{1, \bar{l}'} I_{\bar{l}'}^+ \right] = \\
&\quad \frac{4}{(N+1)^2} \sum_{k, \bar{k}} \exp(2i(\varepsilon_k + \varepsilon_{\bar{k}})\tau) (A_{k, \bar{k}} + B_{k, \bar{k}}), \quad (2.6)
\end{aligned}$$

где  $A_{k, \bar{k}}$  по определению содержит слагаемые, где  $l = \bar{l}'$ ,  $\bar{l} = l'$ , а  $B_{k, \bar{k}}$  – слагаемые, где  $l = l' \neq \bar{l} = \bar{l}'$ . След всех остальных равен нулю. Это очевидно.

но следует из следующего утверждения: для любых спиновых операторов  $A_1, B_2, \dots, K_N$  (где индекс обозначает номер спина)

$$\text{Tr } A_1 B_2 \dots K_N = \text{Tr } A \text{Tr } B \dots \text{Tr } K., \quad (2.7)$$

где  $A, B, \dots, K$  без индексов – операторы, действующие в двумерных векторных пространствах.

Упростим отдельно  $A_{k, \bar{k}}$ , пользуясь коммутационными соотношениями для операторов  $I^+, I^-, I^z$  ( $I^z$  обозначает оператор, действующий в двумерном комплексном пространстве (описывающем состояние одного спина), в отличие от  $I_z$ ), чтобы сгруппировать вместе операторы, действующие на один и тот же спин, а также тем фактом, что в суммах  $l + l'$  всюду чётно:

$$\begin{aligned} A_{k, \bar{k}} &= \text{Tr} \left\{ \sum_{l, l'=1,3,\dots} (-1)^{(l+l')} \sin kl \sin kl' \sin \bar{k}l \sin \bar{k}l' \Pi_{1,l} \cdot \right. \\ &\cdot \exp \left( -2i \sum_{m \neq (l)} D_{ml} t I_m^z \right) I_l^+ \cdot \Pi_{1,l'} \exp \left( 2i \sum_{m \neq (l)} D_{ml} t I_m^z \right) I_{l'}^- \Pi_{1,l'-1} I_{l'}^+ \Pi_{1,l} I_l^- + \\ &+ \sum_{l, l'=2,4,\dots} (-1)^{l+l'} \sin kl \sin kl' \sin \bar{k}l \sin \bar{k}l' \Pi_{1,l} \exp \left( 2i \sum_{m \neq (l)} D_{ml} t I_m^z \right) I_l^- \\ &\quad \left. \cdot \Pi_{1,l'} \exp \left( 2i \sum_{m \neq (l')} D_{ml'} t I_m^z \right) I_{l'}^+ \Pi_{1,l'} I_{l'}^- \Pi_{1,l} I_l^+ \right\} = \\ &= \text{Tr} \left[ \sum_{l, l'=1,3,\dots} \sin kl \sin kl' \sin \bar{k}l \sin \bar{k}l' \exp \left( -2i \sum_{m \neq (l)} D_{ml} t I_m^z \right) \cdot \right. \\ &\cdot \exp \left( 2i \sum_{m \neq (l)} D_{ml} t I_m^z \right) I_{l'}^- I_{l'}^+ I_l^- I_l^+ + \sum_{l, l'=2,4,\dots} \sin kl \sin kl' \sin \bar{k}l \sin \bar{k}l' \cdot \\ &\quad \left. \cdot \exp \left( 2i \sum_{m \neq (l)} D_{ml} t I_m^z \right) \exp \left( 2i \sum_{m \neq (l')} D_{ml'} t I_m^z \right) I_{l'}^+ I_{l'}^- I_l^+ I_l^- \right]. \quad (2.8) \end{aligned}$$

Заменяя сумму коммутирующих операторов под знаком экспоненты произведением экспонент и пользуясь линейностью следа и (2.7), выражение

выше можно переписать следующим образом: (выражение  $m \neq (l, l')$  в формуле ниже означает, что произведение берётся по  $m$  от 1 до  $N$ , кроме  $l$  и  $l'$ ).

$$\begin{aligned}
A_{k, \bar{k}} &= \sum_{l, l'=1, 3, \dots} \sin kl \sin kl' \sin \bar{k}l \sin \bar{k}l' \cdot \\
&\quad \cdot \left\{ \prod_{m \neq (l, l')} \text{Tr} [\exp(-2iD_{ml}tI^z) \exp(2iD_{m'l}tI^z)] \right\} \cdot \\
&\quad \cdot \text{Tr} (\exp(2iD_{ll}t)I^- I^+) \cdot \text{Tr} (\exp(-2iD_{l'l}tI^z)I^- I^+) + \\
&\quad + \sum_{l, l'=2, 4, \dots} \sin kl \sin kl' \sin \bar{k}l \sin \bar{k}l' \cdot \\
&\quad \cdot \left\{ \prod_{m \neq (l, l')} \text{Tr} [\exp(2iD_{ml}tI^z) \exp(-2iD_{m'l}tI^z)] \right\} \text{Tr} [\exp(-2iD_{ll}tI^z)I^+ I^-] \cdot \\
&\quad \cdot \text{Tr} [\exp(2iD_{l'l}tI^z)] = \\
&= 2^{N-2} \sum_{\substack{l, l'=1, 3, \dots \\ \text{или } l, l'=2, 4, \dots}} \sin kl \sin kl' \sin \bar{k}l \sin \bar{k}l' \prod_{m \neq (l, l')} \cos [(D_{ml} - D_{m'l})t] \quad (2.9)
\end{aligned}$$

$B_{k, \bar{k}}$  рассчитывается аналогично  $A_{k, \bar{k}}$ . (Выражение  $l \neq (\bar{l})$  в следующей формуле и ниже следует понимать как исключение из суммы, получаемой раскрытием скобок, всех слагаемых, в которых присутствует индексы  $l, \bar{l}$ ,

и при этом  $l = \bar{l}$ .)

$$\begin{aligned}
B_{k,\bar{k}} = \text{Tr} & \left\{ \left[ - \sum_{l=1,3,\dots} \sin^2 kl \Pi_{1,l} \exp \left( -2i \sum_{m \neq (l)} D_{ml} t I_m^z \right) I_l^+ \cdot \right. \right. \\
& \cdot \Pi_{1,l} \exp \left( 2i \sum_{m \neq (l)} D_{ml} t I_m^z \right) I_l^- + \\
& + \sum_{l=2,4,\dots} \sin^2 kl \Pi_{1,l} \exp \left( 2i \sum_{m \neq (l)} D_{ml} t I_m^z \right) I_l^- \Pi_{1,l} \exp \left( -2i \sum_{m \neq (l)} D_{ml} t I_m^z \right) I_l^+ \left. \right] \cdot \\
& \cdot \left[ - \sum_{\substack{\bar{l}=1,3,\dots \\ \bar{l} \neq (l)}} \sin^2 \bar{k} \bar{l} I_{\bar{l}}^+ I_{\bar{l}}^- + \sum_{\substack{\bar{l}=2,4,\dots \\ \bar{l} \neq (l)}} \sin^2 \bar{k} \bar{l} I_{\bar{l}}^- I_{\bar{l}}^+ \right] \left. \right\} = \\
& = 2^{N-2} \sum_{l \neq \bar{l}} (-1)^{l+\bar{l}} \sin^2 kl \sin^2 \bar{k} \bar{l}. \quad (2.10)
\end{aligned}$$

Подставим полученные  $A_{k,\bar{k}}, B_{k,\bar{k}}$  в формулу (2.6). Получим

$$\begin{aligned}
\text{Tr} [e^{-iH_{zz}t} \rho_0(\tau) e^{iH_{zz}t} \rho_0(\tau)] & = \frac{4 \cdot 2^{N-2}}{(N+1)^2} \sum_{k,\bar{k}} \exp(2i(\varepsilon_k + \varepsilon_{\bar{k}})\tau) \cdot \\
& \cdot \left\{ \sum_{l \neq \bar{l}} (-1)^{l+\bar{l}} \sin^2 kl \sin^2 \bar{k} \bar{l} + 2 \sum_{l=1}^N \sin^2 kl \sin^2 \bar{k} \bar{l} + \right. \\
& + \sum_{\substack{l,l'=1,3,\dots \\ \text{или } l,l'=2,4,\dots \\ l \neq l'}} \sin kl \sin kl' \sin \bar{k} l \sin \bar{k} l' \prod_{m \neq (l,l')} \cos [(D_{ml} - D_{ml'})t] \left. \right\} \quad (2.11)
\end{aligned}$$

Заметим (пользуясь чётностью  $N$ ), что

$$\sum_{l,\bar{l}} (-1)^{l+\bar{l}} \sin^2 kl \sin^2 \bar{k} \bar{l} = \left( \sum_l (-1)^l \sin^2 kl \right)^2 = 0. \quad (2.12)$$

Распределяя  $2 \sum_{l=1}^N \sin^2 kl \sin^2 \bar{k} \bar{l}$  по двум другим слагаемым в фигурных скобках в (2.11), чтобы получить двойные суммы без условий  $l \neq l'$  или



$l \neq \bar{l}$ , а затем пользуясь (2.12), имеем

$$\begin{aligned}
\text{Tr} [e^{-iH_{zz}t} \rho_0(\tau) e^{iH_{zz}t} \rho_0(\tau)] &= \frac{4 \cdot 2^{N-2}}{(N+1)^2} \sum_{k, \bar{k}} \exp(2i(\varepsilon_k + \varepsilon_{\bar{k}})\tau) \cdot \\
&\cdot \sum_{\substack{l, l'=1, 3, \dots \\ \text{или } l, l'=2, 4, \dots}} \sin kl \sin kl' \sin \bar{k}l \sin \bar{k}l' \prod_{m \neq (l, l')} \cos [(D_{ml} - D_{ml'})t] = \\
&= \frac{4 \cdot 2^{N-2}}{(N+1)^2} \sum_{\substack{l, l'=1, 3, \dots \\ \text{или } l, l'=2, 4, \dots}} \left[ \prod_{m \neq (l, l')} \cos [(D_{ml} - D_{ml'})t] \right] \cdot \\
&\cdot \left[ \sum_k \sin kl \sin kl' \exp(2i\varepsilon_k \tau) \right] \quad (2.13)
\end{aligned}$$

Откуда окончательно получаем

$$\begin{aligned}
F_0(\tau, t) &= \frac{4}{N(N+1)^2} \cdot \\
&\cdot \sum_{\substack{l, l'=1, 3, \dots \\ \text{или } l, l'=2, 4, \dots}} \left( \prod_{\substack{m \\ m \neq l, m \neq l'}} \cos [(D_{ml} - D_{ml'})t] \right) \left( \sum_k \sin kl \sin kl' e^{-2iD\tau \cos k} \right)^2 \quad (2.14)
\end{aligned}$$

Вывод выражения для интенсивности МК когерентности порядков  $\pm 2$  аналогичен. Окончательное выражение имеет вид

$$\begin{aligned}
F_2(\tau, t) &= -\frac{4}{N(N+1)^2} \cdot \\
&\cdot \sum_{\substack{l=1, 3, \dots \\ l'=2, 4, \dots}} \left( \prod_{\substack{m \\ m \neq l, m \neq l'}} \cos [(D_{ml} + D_{ml'})t] \right) \left( \sum_k \sin kl \sin kl' e^{-2iD\tau \cos k} \right)^2 \quad (2.15)
\end{aligned}$$

**Интенсивность МК когерентности ЯМР 0-го порядка в конце релаксационного процесса (Стационарное значение когерентности 0-го порядка)**

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 оператор  $I_z$  коммутирует как с  $zz$ -гамильтонианом, так и с  $H_{dz}$ :  $[I_z, H_{zz}] = [I_z, H_{dz}] = 0$ . Другими словами, полная проекция магнитного момента на ось  $z$  сохраняется на периоде свободной эволюции. Предположим, что других интегралов движения, кроме  $I_z$ , нет (это утверждение не доказано, но основано на большом числе экспериментов в макроскопических системах [14]) и для больших  $t$  матрица плотности имеет вид

$$\frac{I}{2^n} + aI_z \quad (2.16)$$

Запишем вышеуказанный закон сохранения для  $t = 0$  (левая часть равенства) и для большого  $t$  (правая):

$$\text{Tr} [\rho_0(\tau)I_z] = a \text{Tr}(I_z)^2 \quad (2.17)$$

Подставляя (2.16) в (2.1), получаем стационарную интенсивность  $F_0^{stat}$ :

$$F_0^{stat}(\tau) = a^2 \quad (2.18)$$

Из уравнений (1.30), (2.17) получаем для бесконечных цепочек

$$a = J_0(2D\tau) \quad (2.19)$$

$$F_0^{stat}(\tau) = a^2 = J_0^2(2D\tau). \quad (2.20)$$

Аналогично, для конечных цепочек имеем, исходя из выражения для матрицы плотности в конечных цепочках (1.37)

$$a = \frac{1}{N} \sum_k e^{-2iD\tau \cos k}. \quad (2.21)$$

$$F_0^{stat}(\tau) = a^2 = J_0^2(2D\tau). \quad (2.22)$$

## 2.2 Сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными по затуханию интенсивностей МК когерентностей на периоде эволюции МК эксперимента ЯМР

В работе [22] было проведено сравнение формул (2.14) и (2.15) для различных длин цепочки  $N$  с экспериментом на квазиодномерных цепочках ядерных спинов  $^{19}\text{F}$  в монокристалле природного фторапатита ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ). Цепочки ориентированы вдоль постоянного магнитного поля. Расстояние между ближайшими ядрами  $^{19}\text{F}$  равно 344 пм [10] и, таким образом, расчётная константа ДДВ  $D$  между ближайшими соседями  $16.4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ . В расчётах ниже используется  $D = 16 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ , как в [21] (где был также приведён рис.1.3). 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  $^{19}\text{F}$  равна 376.6 МГц). На рис. 2.1, 2.2 дано сравнение теоретической интенсивности МК когерентности 0-го и  $\pm 2$ -го порядков, рассчитанных по формулам (2.14), (2.15) соответственно, с экспериментом на периоде эволюции для отдельных 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 в части скорости спада со временем (хотя в эксперименте спад ещё быстрее), но бóльшие начальные значения. Последнее, возможно, объясняется так же, как и для стационарной когерентности 0-го порядка (см. стр.38).

На рис. 2.1, 2.2 приведены данные для конкретных длительностей подготовительного периода  $\tau$  (см. подписи) и ограниченного интервала дли-

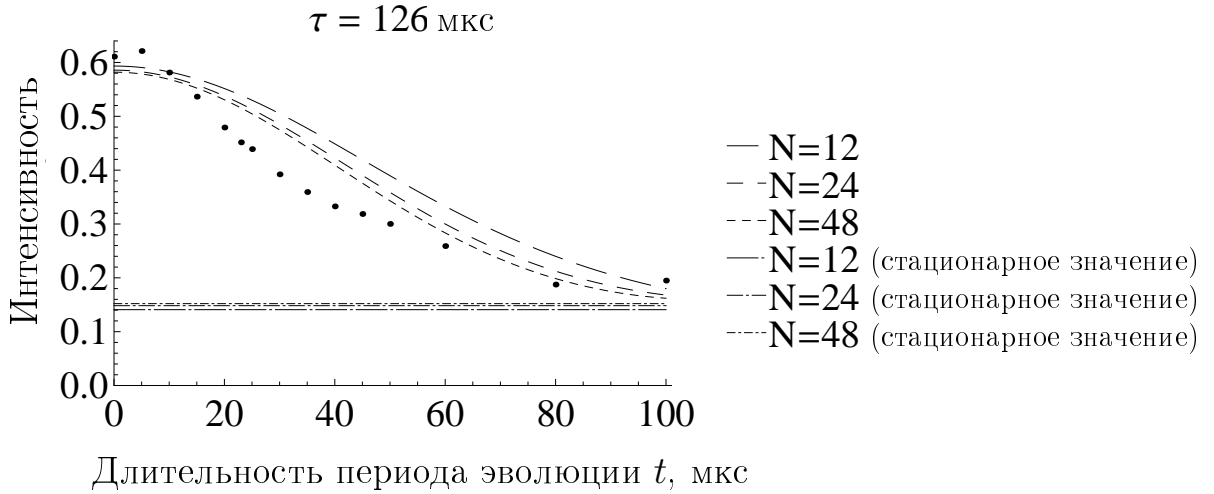


Рис. 2.1: Сравнение теоретической интенсивности МК когерентности порядка 0 (включая асимптотическое значение) при длинах цепочки  $N = 12, 24, 48$ , длительности подготовительного периода  $\tau = 126$  мкс, с экспериментом. Штриховые линии – теоретические интенсивности в зависимости от длительности подготовительного периода  $t$ , штрих-пунктирные – теоретические стационарные значения. За единицу принята интенсивность при отсутствии подготовительного периода. Опубликовано в работе [22].

тельностью периода свободной эволюции  $t$ . Графики зависимости МК когерентности от обеих длительностей  $t$  и  $\tau$  приведены ниже.

### **Зависимости интенсивности МК когерентности от длительностей как подготовительного периода, так и периода свободной эволюции**

Из рис. 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 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 интенсивности МК когерентности по

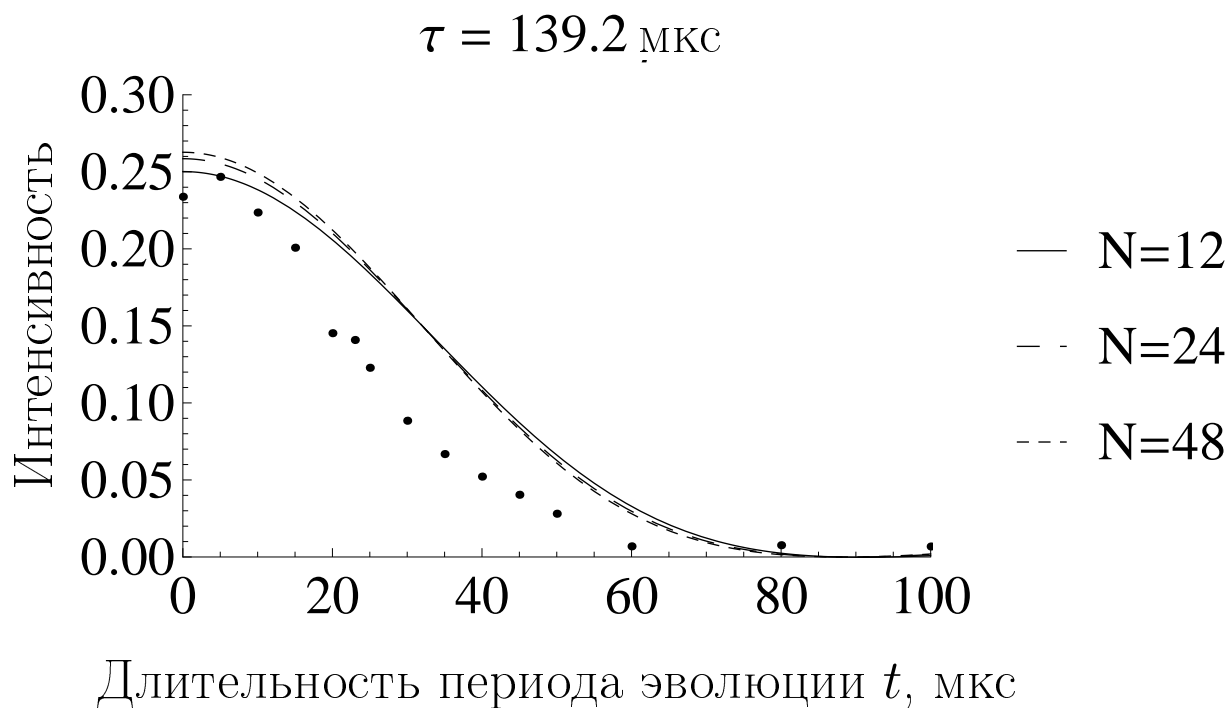


Рис. 2.2: Сравнение теоретической интенсивности МК когерентности порядка 2 при длинах цепочки  $N = 12, 24, 48$ , длительности подготовительного периода  $\tau = 139.2$  мкс, с экспериментом. За единицу принята интенсивность МК когерентности порядка 0 при отсутствии подготовительного периода. Опубликовано в работе [22].

сравнению с теоретической. Их влияние рассматривается в главе 4.

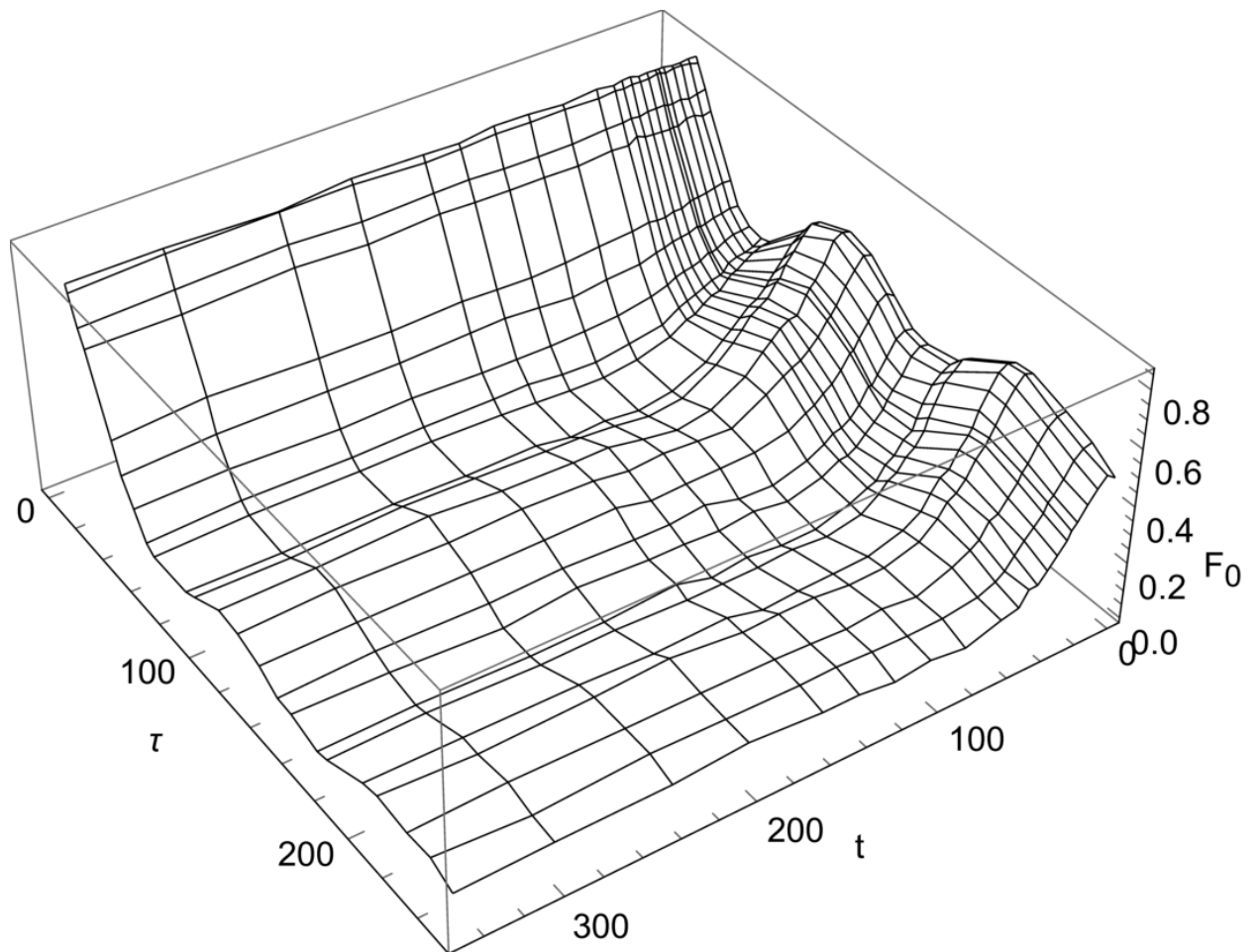


Рис. 2.3: Экспериментально измеренная интенсивность МК когерентности порядка 0. За единицу принята интенсивность при отсутствии подготовительного периода.  $\tau$  – длительность подготовительного периода,  $t$  – периода эволюции в микросекундах. Экспериментальные данные из работы [22].

### Стационарная МК когерентность порядка 0

На рис. 2.7 представлены результаты сравнения теоретической зависимости стационарной МК когерентности, описываемой уравнением (2.20) с экспериментальной, полученной на монокристалле фторapatита. Из графика видно, что стационарная МК когерентность 0-го порядка в эксперименте выше, чем теоретическая, и может быть описана как линейная комбинация двух величин: предсказываемой теорией величины (2.20) и другой, не зависящей от длительности подготовительного периода  $\tau$ . Константа диполь-дипольного взаимодействия соседних спинов принята равной

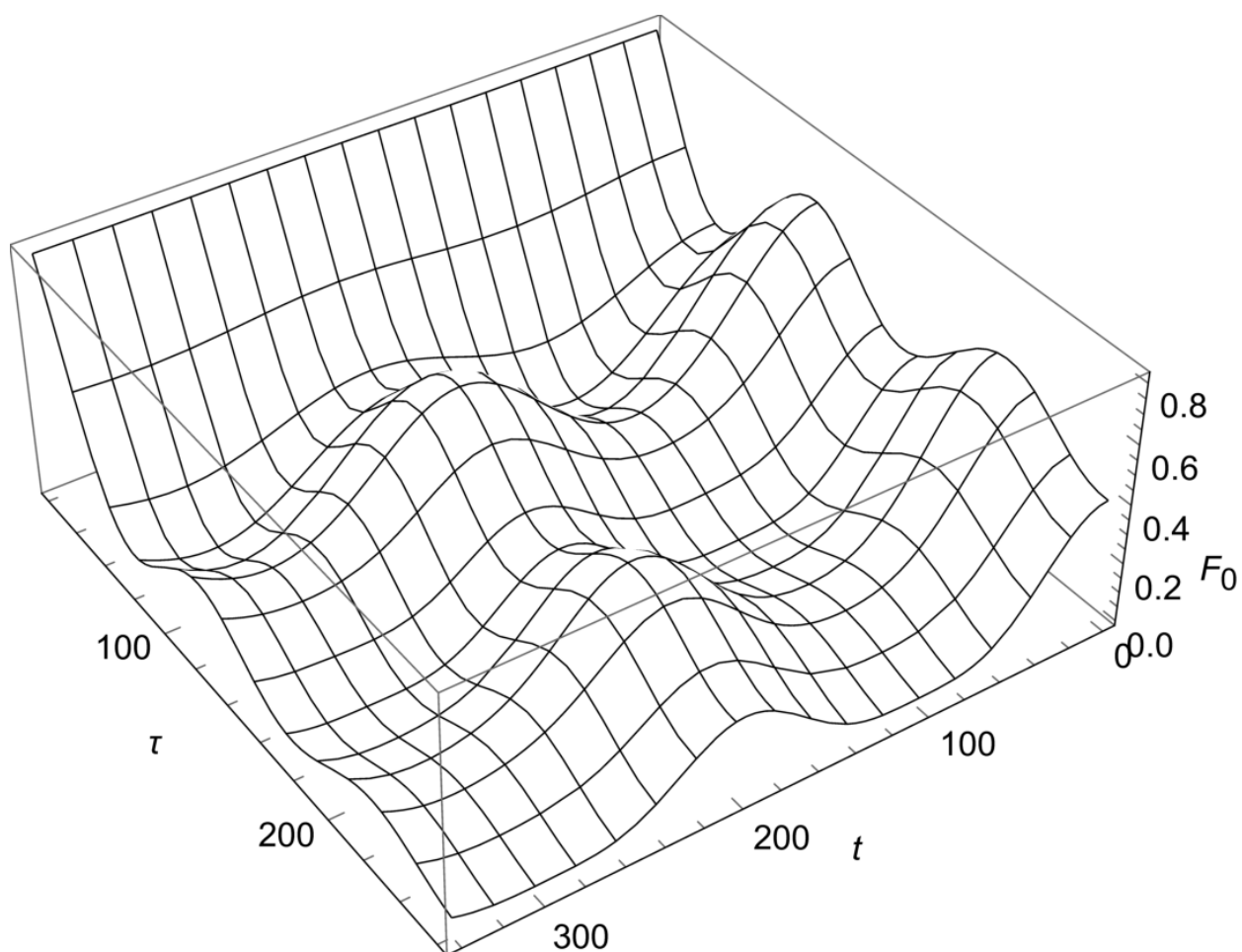


Рис. 2.4: Интенсивность МК когерентности порядка 0, рассчитанная по формуле (2.14) с  $N = 48$ . За единицу принята интенсивность при отсутствии подготовительного периода.  $\tau$  – длительность подготовительного периода,  $t$  – периода эволюции в микросекундах. Экспериментальные данные из работы [22].

$D = 16.36 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$  (исходя из рентгеноструктурных данных о расстоянии между ними во фторапатите и известного гиромангнитного отношения для ядра фтора-19, единственного стабильного изотопа фтора). 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, сместит МК когерентность порядка 0, но не других порядков.

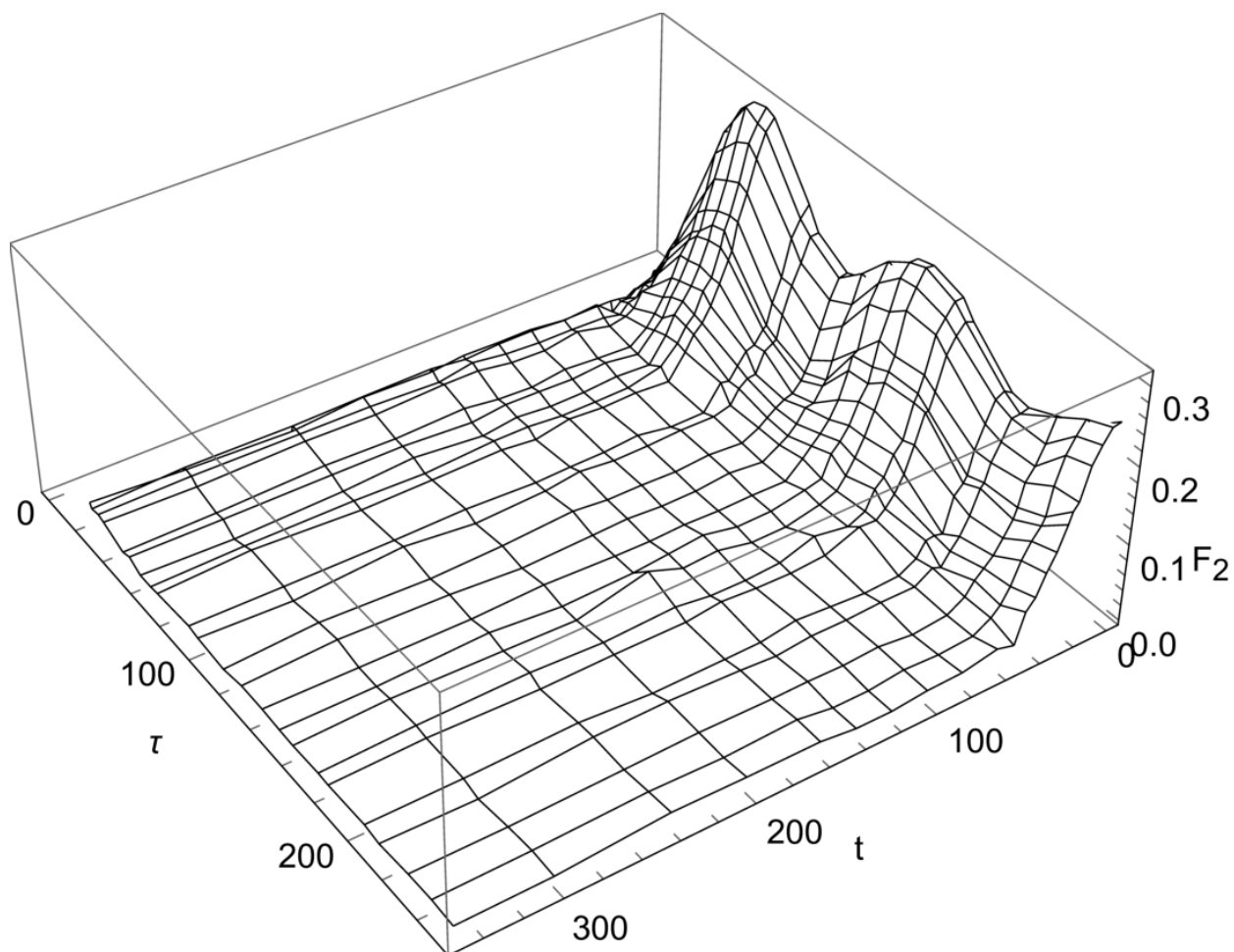


Рис. 2.5: Экспериментально измеренная интенсивность МК когерентности порядка 2. За единицу принята интенсивность МК когерентности порядка 0 при отсутствии подготовительного периода.  $\tau$  – длительность подготовительного периода,  $t$  – периода эволюции в микросекундах. Экспериментальные данные из работы [22].



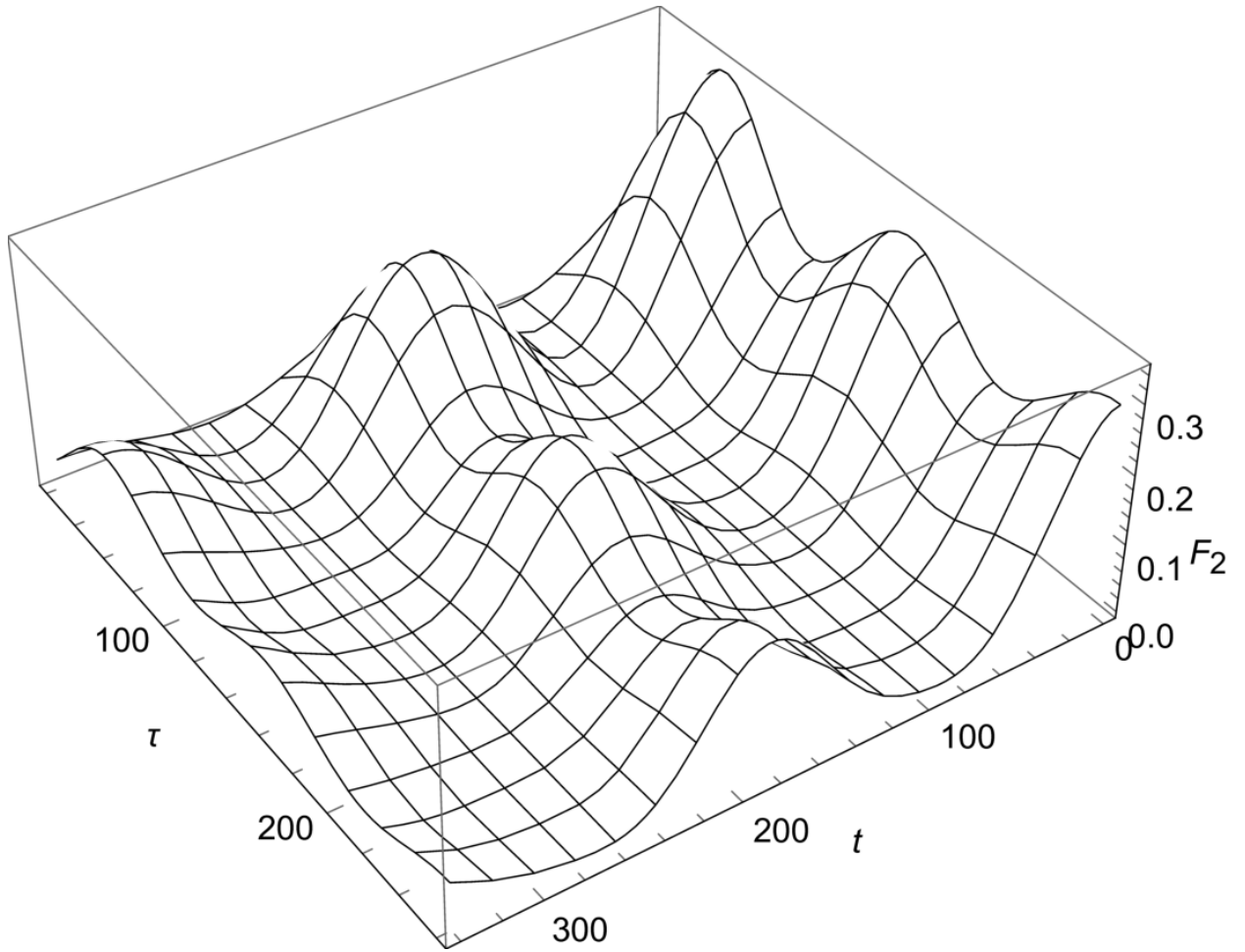


Рис. 2.6: Интенсивность МК когерентности порядка 2, рассчитанная по формуле (2.15) с  $N = 48$ . За единицу принята интенсивность при отсутствии подготовительного периода.  $\tau$  – длительность подготовительного периода,  $t$  – периода эволюции в микросекундах. Экспериментальные данные из работы [22].

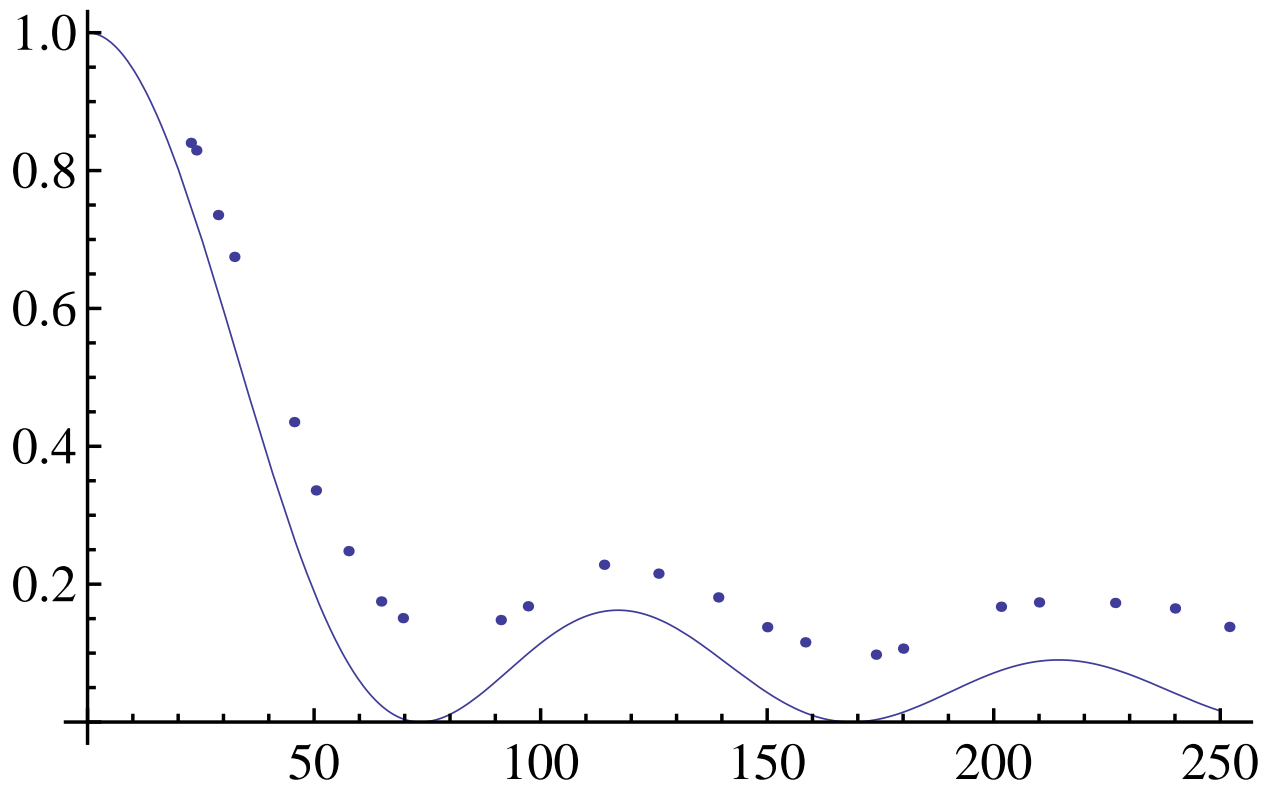


Рис. 2.7: Стационарная интенсивность многоквантовой когерентности порядка 0. По горизонтальной оси – время в микросекундах, по вертикальной – интенсивность МК когерентности порядка 0; за единицу принята интенсивность при отсутствии подготовительного периода. Кривая – теория (уравнение (2.20)), точки - экспериментальные данные из работы [22].

## Глава 3

# Вторые моменты форм линий МК когерентностей ЯМР 0-го и 2-го порядков

В этой главе излагаются результаты, полученные в статье [23].

### 3.1 Общие замечания

Изучение формы спектральных линий одномерных цепочек спинов (в т.ч. во фторапатите) было начато в работах [65, 66, 67, 68].

Как было показано в главе 2, приближение взаимодействия только ближайших соседей на периоде свободной эволюции даёт заметно заниженную оценку скорости релаксации, в то время как на подготовительном периоде модель, учитывающая взаимодействия только ближайших соседей, описывает эксперимент вполне удовлетворительно. Это можно объяснить следующим образом. Рассмотрим разложение матрицы плотности системы в ряд Тейлора, следующее из уравнения Лиувилля:

$$\rho(t) = \rho(0) - i[H, \rho]t - \frac{[H, [H, \rho]]}{2} + \dots \quad (3.1)$$

На подготовительном периоде добавление к гамильтониану  $H$  членов, отвечающих за взаимодействия далёких спинов, приводит к появлению в выражениях для интенсивностей МК когерентностей слагаемых, пропорцио-

нальных  $D_{ij}^2$  (где  $D_{ij}$  – соответствующие дипольные константы). Так как система одномерна, число далёких соседей мало, и их вкладом можно пренебречь. На периоде эволюции константы ДДВ в формулах для интенсивностей МК когерентностей входят в составе множителей вида, в том числе,  $(D_{i,k} \pm D_{j,k})^2$ . Поэтому, например, учёт взаимодействия спинов через один (расстояние в 2 раза больше и, соответственно, константа ДДВ составляет только 1/8 от константы ДДВ ближайших соседей) даёт поправки относительной величины порядка не 1/64, как на подготовительном периоде, а 1/8; они уже не могут считаться малыми. Вышеизложенное мотивирует уточнение модели для расчетов на периоде эволюции, например, использования полного гамильтониана  $H_{dz}$  (1.41) вместо только  $zz$ -части и учёта гетероядерных взаимодействий. Однако аналитический расчет релаксации МК когерентностей с использованием  $H_{dz}$  хотя бы и только на периоде эволюции сопряжён с большими трудностями, поэтому мы ограничимся расчётом только т.н. второго момента формы линии МК когерентности.

Второй момент формы линии МК когерентности порядка  $n$  даётся следующим выражением [15]:

$$M_2^{(n)} = -\frac{1}{G_n(\tau)} \left. \frac{d^2 F_n(\tau, t)}{dt^2} \right|_{t=0}, \quad (3.2)$$

Исходя из общего выражения для интенсивности МК когерентности порядка  $n$  (выражение (2.1) с  $H = H_{dz}$ ) можно найти её вторую производную по  $t$  при  $t = 0$ :

$$\left. \frac{d^2 F_n(\tau, t)}{dt^2} \right|_{t=0} = \frac{\text{Tr} \{ [H_{dz}, \rho_n(\tau)] [H_{dz}, \rho_{-n}(\tau)] \}}{N 2^{N-2}}, \quad (3.3)$$

и

$$M_2^{(n)} = \frac{\text{Tr} \{ [\rho_n(\tau), H_{dz}] [H_{dz}, \rho_{-n}(\tau)] \}}{N 2^{N-2} G_n(\tau)}, \quad (n = 0, \pm 2). \quad (3.4)$$

## 3.2 Вычисление второго момента формы линии МК когерентности ЯМР нулевого порядка

В случае  $N \gg 1$  и учёта взаимодействия только ближайших соседей можно показать, что флип-флоп часть гамильтониана  $H_{ff}$  коммутирует с частью матрицы плотности  $\rho_0$  (1.30), отвечающей за когерентность порядка 0. Используя формулы для фермионных операторов (1.22) и антикоммутиационные соотношения (1.23), можно получить

$$H_{ff} = D \sum_k \cos k a_k^+ a_k \quad (3.5)$$

При выводе (3.5) мы учли, что

$$\sum_k \cos k = \sum_{n=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}-1} \cos \frac{2\pi n}{N} = \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}-1} e^{i\frac{2\pi n}{N}} \right\} = 0 \quad (3.6)$$

Из выражений для  $\rho_0$  (1.30) и коммутационных соотношений следует, что

$$[H_{ff}, \rho_0(\tau)] = 0 \quad (3.7)$$

Т.о. для случая  $n = 0$  в (3.3) можно заменить  $H_{dz}$  на  $H_{zz}$ , что даст выражение для второй производной  $F_0(\tau, t)$  в уже посчитанном случае гамильтониана  $H_{zz}$ . Таким образом, достаточно дважды продифференцировать уже имеющееся выражение (2.14) по  $t$  и положить  $t = 0$ . После простых преобразований получаем

$$\left. \frac{d^2 F_0(\tau, t)}{dt^2} \right|_{t=0} = -\frac{1}{N} \sum_{\substack{l, l'=1, 3, \dots \\ \text{или } l, l'=2, 4, \dots}} \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq l, l'}}^N (D_{ml} - D_{ml'})^2 J_{|l-l'|}^2(2D\tau). \quad (3.8)$$

Для ближайших соседей

$$\sum_{\substack{m=1 \\ m \neq l, l'}}^N (D_{ml} - D_{ml'})^2 = \begin{cases} 4D^2, & |l - l'| > 2 \\ 2D^2, & 1 \leq |l - l'| \leq 2 \\ 0, & l = l' \end{cases} \quad (3.9)$$

Подставляя (3.9) в (3.8), получим

$$\left. \frac{d^2 F_0(\tau, t)}{dt^2} \right|_{t=0} = -4D^2 \left\{ \left( \sum_{p=0, \pm 2, \pm 4, \dots} J_{|p|}^2(2D\tau) \right) - J_0^2(2D\tau) - J_2^2(2D\tau) \right\} \quad (3.10)$$

Используя соотношение для функций Бесселя [69]

$$\sum_{p=0, \pm 2, \pm 4, \dots} J_{|p|}^2(2D\tau) = \frac{1 + J_0(4D\tau)}{2}, \quad (3.11)$$

получаем

$$\left. \frac{d^2 F_0(\tau, t)}{dt^2} \right|_{t=0} = -4D^2 \left( \frac{1 + J_0(4D\tau)}{2} - J_0^2(2D\tau) - J_2^2(2D\tau) \right) \quad (3.12)$$

и, соответственно,

$$M_2^{(0)}(\tau) = 4D^2 \left[ 1 - \frac{2J_0^2(2D\tau) + 2J_2^2(2D\tau)}{1 + J_0(4D\tau)} \right]. \quad (3.13)$$

### 3.3 Второй момент формы линии МК когерентностей ЯМР второго порядка

При вычислении второго момента  $M_2^{(2)}$  когерентности второго порядка нужно учесть как  $zz$ -часть, так и флип-флоп часть ДДВ. В соответствии с формулой (3.4) для нахождения второго момента нужно найти

$$\begin{aligned} \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{zz} + H_{ff}] [H_{zz} + H_{ff}, \rho_{-2}(\tau)] \} &= \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{zz}] [H_{zz}, \rho_{-2}(\tau)] \} + \\ &+ \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{zz}] [H_{ff}, \rho_{-2}(\tau)] \} + \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{ff}] [H_{zz}, \rho_{-2}(\tau)] \} + \\ &+ \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{ff}] [H_{ff}, \rho_{-2}(\tau)] \}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Заметим, что два из четырёх слагаемых равны нулю:

$$\text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{zz}] [H_{ff}, \rho_{-2}(\tau)] \} = \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{ff}] [H_{zz}, \rho_{-2}(\tau)] \} = 0. \quad (3.15)$$

Это связано с тем, что в каждом члене  $\rho_2(\tau)$  один повышающий оператор действует на чётный спин, а один – на нечётный (см. выражение (1.38)). То же относится и к понижающим операторам в выражении для  $\rho_{-2}(\tau)$  (см. выражение (1.39)). Для выражений  $[\rho_2(\tau), H_{zz}]$  и  $[\rho_{-2}(\tau), H_{zz}]$  справедливы аналогичные утверждения (умножение на  $I_i^z I_j^z$  не добавляет множителей  $I^\pm$ ). Простое вычисление показывает, что  $[\rho_2(\tau), H_{ff}]$  содержит повышающие операторы на спинах одной чётности. (Аналогичное утверждение имеет место для  $[H_{ff}, \rho_{-2}(\tau)]$ ). Следовательно, в каждом слагаемом хотя бы на одном спине действуют операторы  $I^+$  и, возможно,  $I^z$  (что несущественно для нашего рассуждения). Из этого следует, что след всех слагаемых равен нулю, откуда получаем (3.15).

Таким образом, второй момент когерентности второго порядка может быть представлен в виде суммы  $M_{2,zz}^{(2)} + M_{2,ff}^{(2)}$  вкладов в него от  $zz$ - и флип-флоп частей ДДВ. Аналогично когерентности порядка 0,  $M_{2,zz}^{(2)}$  можно вычислить, используя точное решение для интенсивности МК когерентности второго порядка в  $zz$ -модели. Дифференцируя (2.15) по  $t$  дважды и полагая  $t = 0$ , имеем

$$\left. \frac{d^2 F_{2,zz}(\tau, t)}{dt^2} \right|_{t=0} = -\frac{1}{2N} \sum_{|l-l'|=1,3,5,\dots} \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq l, l'}}^N (D_{ml} + D_{ml'})^2 J_{|l-l'|}^2(2D\tau). \quad (3.16)$$

Аналогично (3.9) (формула ниже даёт только нужные нам случаи):

$$\sum_{\substack{m=1 \\ m \neq l, l'}}^N (D_{ml} + D_{ml'})^2 = \begin{cases} 4D^2, & |l - l'| > 2 \\ 2D^2, & |l - l'| = 1 \end{cases} \quad (3.17)$$

Подставляя (3.17) в (3.16), получаем

$$\left. \frac{d^2 F_{2,zz}(\tau, t)}{dt^2} \right|_{t=0} = -2D^2 \left[ \left( \sum_{p=\pm 1, \pm 3, \dots} J_{|p|}^2(2D\tau) \right) - J_1^2(2D\tau) \right] \quad (3.18)$$

Используя соотношение [69]

$$1 = J_0^2(2D\tau) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} J_k^2(2D\tau) \quad (3.19)$$

в дополнение к (3.11), упростим (3.18):

$$\left. \frac{d^2 F_{2,zz}(\tau, t)}{dt^2} \right|_{t=0} = -D^2 (1 - J_0(4D\tau) - 2J_1^2(2D\tau)). \quad (3.20)$$

Для вычисления вклада во второй момент от флип-флоп части гамильтониана перейдём к фермионному представлению. Флип-флоп гамильтониан  $H_{ff}$  в фермионном виде был выписан ранее (3.5), как и компоненты матрицы плотности, отвечающие за МК когерентность 2-го порядка  $\rho_2$  (1.31) и минус второго порядка  $\rho_{-2}$  (1.32). Используя эти формулы, получаем, что

$$\text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{ff}] [H_{ff}, \rho_{-2}(\tau)] \} = 2^{N-1} D^2 \sum_k \sin^2(2D\tau \sin k) \cos^2 k. \quad (3.21)$$

Заменяя суммирование в (3.21) интегрированием и используя формулу (3.4), находим для вклада  $M_{2,ff}^{(2)}$  флип-флоп части ДДВ во второй момент формы линии МК когерентности второго порядка:

$$M_{2,ff}^{(2)} = \frac{D^2}{G_2(\tau)} \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(4D\tau \sin k) \cos^2 k dk \right). \quad (3.22)$$

Воспользовавшись известным соотношением [69]

$$J_1(z) = \frac{2z}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos(z \cos t) \sin^2 t dt, \quad (3.23)$$

преобразуем формулу (3.22) к виду

$$M_{2,ff}^{(2)} = \frac{4D^2}{1 - J_0(4D\tau)} \left( \frac{1}{2} - \frac{J_1(4D\tau)}{4D\tau} \right). \quad (3.24)$$

Второй момент  $M_2^{(2)}$  когерентности второго порядка равен

$$M_2^{(2)} = M_{2,zz}^{(2)} + M_{2,ff}^{(2)} = \frac{4D^2}{1 - J_0(4D\tau)} \left( \frac{3}{2} - J_0(4D\tau) - 2J_1^2(2D\tau) - \frac{J_1(4D\tau)}{4D\tau} \right). \quad (3.25)$$

Используя формулу [69]

$$\frac{J_1(x)}{x} = \frac{J_0(x) + J_2(x)}{2}, \quad (3.26)$$



можно переписать (3.25) в более удобном виде:

$$M_2^{(2)} = \frac{4D^2}{1 - J_0(4D\tau)} \left( \frac{3}{2}(1 - J_0(4D\tau)) - 2J_1^2(2D\tau) - \frac{1}{2}J_2(4D\tau) \right). \quad (3.27)$$

### 3.4 Полуфеноменологическая теория релаксации МК когерентностей

Экспериментальные данные (полученные на кристалле фторапатита ) показывают, что релаксация МК когерентностей на периоде эволюции МК эксперимента хорошо описывается гауссовым законом:

$$\tilde{F}_n(\tau, t) = k_n(\tau)e^{-\frac{c_n(\tau)t^2}{2}} + a_n(\tau), \quad (3.28)$$

где  $n$  - интенсивность МК когерентности порядка  $n$ ,  $c_n(\tau)$ ,  $k_n(\tau)$ ,  $a_n(\tau)$  - функции длительности подготовительного периода  $\tau$ . Они могут быть найдены из ранее рассчитанных интенсивностей МК когерентностей на подготовительном периоде  $G_n(\tau)$  (1.33), (1.34), второй производной интенсивности МК когерентности по длительности периода свободной эволюции  $F_n(\tau, t)$  и стационарной интенсивности МК когерентности при больших  $t$ , которую мы обозначим через  $A_{st}^n$ , где  $n$ , как обычно, порядок когерентности. После их подстановки в (3.28) это выражение может быть записано в виде

$$\tilde{F}_n(\tau, t) = \left[ G_n(\tau) - A_{st}^{(n)}(\tau) \right] e^{-\frac{G_n(\tau)M_2^{(n)}t^2}{[G_n(\tau) - A_{st}^{(n)}]^2}} + A_{st}^{(n)}(\tau). \quad (3.29)$$

Для случая МК когерентности ненулевого порядка, ввиду обращения в ноль  $A_{st}^n$ , формула (3.29) принимает более простую форму. Для МК когерентности второго порядка

$$\tilde{F}_2(\tau, t) = G_2(\tau)e^{-\frac{M_2^{(2)}t^2}{2}}(\tau). \quad (3.30)$$

### 3.5 Сравнение результатов $zz$ -модели и полуфеноменологической теории с экспериментальными данными

На рис. 3.1 показана зависимость интенсивности когерентности нулевого порядка от длительности периода эволюции МК эксперимента при длительности подготовительного периода  $\tau = 126$  мкс, а также результаты теоретических расчётов в  $zz$ -модели (уравнение (2.14) с  $N = 100$ ) и по полуфеноменологической формуле (3.29) (предполагающей гауссов характер спада). Для когерентности порядка 0 расхождения решения в  $zz$ -модели и полуфеноменологической формулой (3.29) незначительны, потому что, как уже упоминалось, флип-флоп часть гамильтониана не вносит вклад в релаксацию МК когерентности порядка 0 (хотя это строго доказано только для случая  $N \rightarrow \infty$  и малой длительности периода свободной эволюции  $t$ ).

На рис. 3.2 показана зависимость интенсивности когерентности второго порядка от длительности периода эволюции МК эксперимента при длительности подготовительного периода  $\tau = 139,2$  мкс, а также результаты теоретических расчётов в  $zz$ -модели (уравнение (2.15) с  $N = 100$ ) и по полуфеноменологической формуле (3.29) (предполагающей гауссов характер спада).

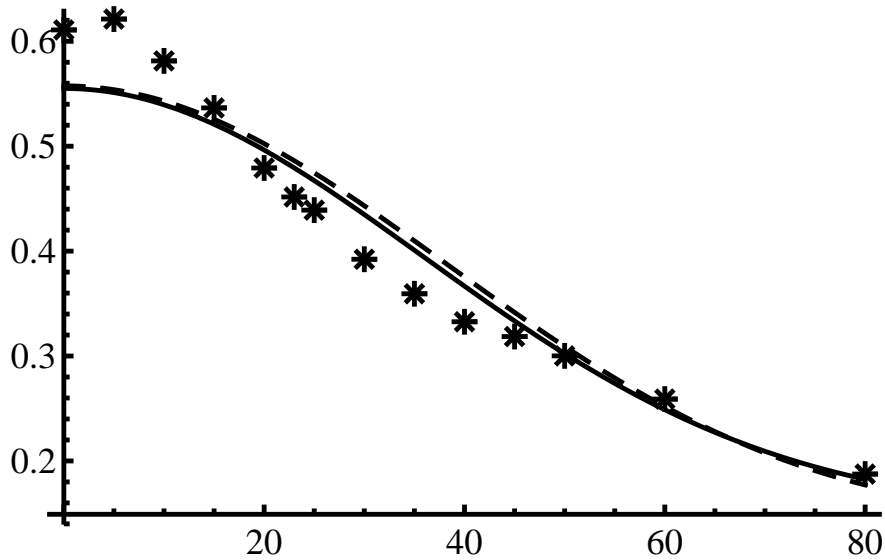


Рис. 3.1: Интенсивность МК когерентности порядка 0. Сплошная кривая – полуфеноменологическая формула (3.29), пунктирная – расчёт в  $zz$ -модели (с взаимодействием далёких спинов на периоде эволюции) (2.14) с числом спинов  $N = 100$ ; точки - экспериментальные данные. Ось абсцисс расположена на уровне теоретической стационарной интенсивности (2.20). Рисунок опубликован в работе [23].

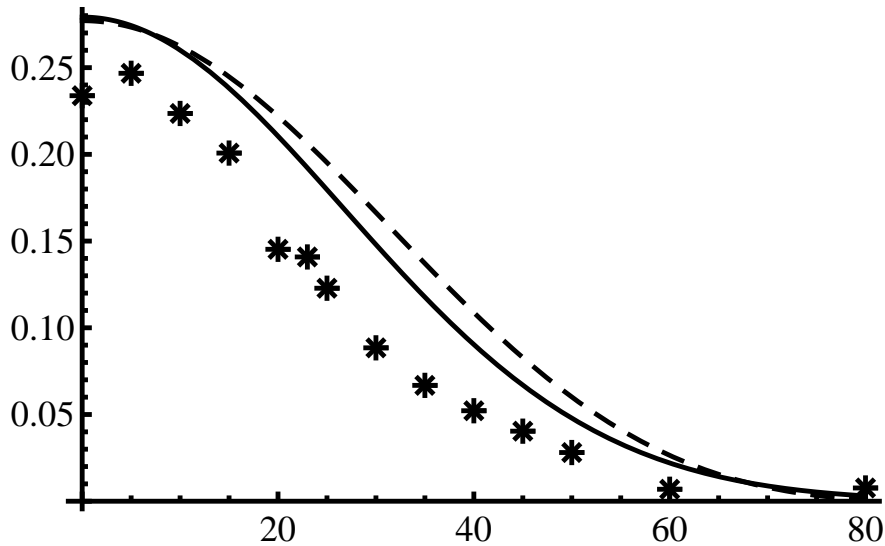


Рис. 3.2: Интенсивность МК когерентности порядка 2. Сплошная кривая – полуфеноменологическая формула (3.29), пунктирная – расчёт в  $zz$ -модели (с взаимодействием далёких спинов на периоде эволюции) (2.15) с числом спинов  $N = 100$ ; точки - экспериментальные данные. Рисунок опубликован в работе [23].

## Глава 4

# Ориентационная зависимость МК динамики и релаксации в одномерных системах

В этой главе излагаются результаты, опубликованные в статье [24].

### 4.1 Общие замечания

При изменении ориентации линейной цепочки относительно внешнего магнитного поля все константы ДДВ умножаются на постоянную величину, зависящую от старого и нового углов. Отсюда следует, что в пренебрежении взаимодействиями между цепочками и гетероядерными взаимодействиями, зависимости интенсивностей МК когерентностей от времени при разных ориентациях кристалла к внешнему магнитному полю должны отличаться только масштабом времени. Обозначим через  $\theta$  угол между направлениями внешнего магнитного поля и цепочек, и через  $D(\theta)$  константу ДДВ между спинами, которые являются ближайшими соседями. Известно, что

$$D(\theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} D(0). \quad (4.1)$$

Введём обозначения для масштабированной длительности подготовительного периода и периода эволюции

$$\bar{\tau} = \frac{|1 - 3 \cos^2 \theta|}{2} \tau; \bar{t} = \frac{|1 - 3 \cos^2 \theta|}{2} t. \quad (4.2)$$

В частности, если учитывать только ДДВ внутри спиновой цепочки, интенсивность МК когерентности  $F_n$  зависит только от масштабированных длительностей  $\bar{\tau}, \bar{t}$ , но не от  $\theta$ :  $F_n(\tau, t, \theta) = F_n(\bar{\tau}, \bar{t})$ . Как ещё более частный случай, укажем интенсивности МК когерентностей на подготовительном периоде с взаимодействием только ближайших соседей:

$$G_0(\tau) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} J_0(4D\bar{\tau}) \quad (4.3)$$

$$G_{\pm 2}(\tau) = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} J_0(4D\bar{\tau}), \quad (4.4)$$

## 4.2 Роль гетероядерных взаимодействий в динамике и релаксации МК когерентностей ЯМР

В структуре фтористого апатита около каждого атома фтора имеется по 3 атома фосфора на расстоянии 367 пм. Эти 3 атома расположены в вершинах равностороннего треугольника, плоскость которого перпендикулярна цепочкам, а в его центре находится атом фтора.[50] Гетероядерными взаимодействиями, кроме таковых между ядрами фтора и соседними ядрами фосфора, можно пренебречь (в структуре апатитов есть также кальций и кислород, самые распространённые изотопы которых немагнитны, а гиромагнитные отношения остальных малы). В дальнейшем будем считать, что ядра фосфора занумерованы парой чисел  $j, k$ , где  $j$  - номер ближайшего ядра фтора, а  $k = 1, 2, 3$  - номер ядра фосфора в треугольнике.

На подготовительном периоде, вследствие действия импульсной последовательности, гетероядерное взаимодействие усредняется до нуля. Одна-

ко на периоде эволюции этого не происходит. На периоде свободной эволюции мы добавляем к гамильтониану часть  $H_{hetero}$ , описывающую  $zz$ -взаимодействие (так как в сильном внешнем поле флип-флоп часть усредняется)  $N$  ядер фтора с  $3N$  ядер фосфора ( $N$  троек, ближайших к цепочке):

$$H_{hetero} = \sum_{i,j=1}^N \sum_{k=1}^3 J_{i,j,k} I_i^z S_{j,k}^z. \quad (4.5)$$

где  $S_{j,k}^z$  – оператор проекции на ось  $z$  магнитного момента ядра фосфора  $j, k$  ( $k$ -тый сосед  $j$ -того ядра фтора),  $J_{i,j,k}$  – константа ДДВ между  $i$ -тым ядром фтора и  $j, k$ -тым ядром фосфора. Для гетероядерной и гомоядерной частей гамильтониана имеет место соотношение, аналогичное соотношению между  $zz$ - и флип-флоп гамильтонианами (3.15):

$$\text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{dz}] [H_{hetero}, \rho_{-2}(\tau)] \} = \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{hetero}] [H_{dz}, \rho_{-2}(\tau)] \} = 0. \quad (4.6)$$

Действительно, если в выражении  $[H_{hetero}, \rho_{-2}(\tau)]$  подставить значения  $H_{hetero}$  и  $\rho_{-2}(\tau)$  из уравнений (4.5) и (1.39) соответственно, и переписать результат как сумму коммутаторов (ввиду линейности), получим сумму слагаемых, каждое из которых является произведением скаляра и операторов, в котором ровно один описывающий момент ядра фосфора оператор (или же скалярный множитель равен нулю). Далее представим каждое слагаемое в виде тензорного произведения операторов, каждый из которых действует на свой спин; и воспользуемся свойством тензорного произведения  $\text{Tr}(A \otimes B) = \text{Tr} A \text{Tr} B$ , в частности,  $\text{Tr} I^z = 0$  в пространстве, отвечающему ядру фосфора (как показано выше, в каждом слагаемом есть такой сомножитель). Таким образом, след от всех слагаемых равен нулю, откуда очевидно (4.6). Из уравнения выше следует, что второй момент МК когерентности 2-го порядка представляется как сумма вкладов в него гетероядерного и гомоядерного взаимодействий; это утверждение доказывается аналогично таковому для  $zz$ - и флип-флоп взаимодействий (см. текст под (3.15)).

Вклад гетероядерного взаимодействия во второй момент МК когерентности 2-го порядка может составлять до 7% при ориентации цепочки по полю (в зависимости от  $\tau$ ), или даже больше при других ориентациях (данные для 16-спиновой цепочки, см. ниже разд.4.3).

### **“Магический” угол как область, где спиновые цепочки нельзя считать изолированными**

Когда угол между цепочками и полем равен (или близок) т.н. “магическому”,  $\theta_{magic} = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 54.74^\circ$ , взаимодействие внутри цепочки отсутствует (или, соответственно, слабо по сравнению с взаимодействием со спинами из других цепочек), и, очевидно, развитая здесь теория неприменима.

## **4.3 Численный метод для описания релаксации МК когерентностей ЯМР для 16-спиновой системы**

В этом параграфе используется точное решение на подготовительном периоде (1.37-1.39), в котором длина спиновой цепочки  $N = 16$ , представленное в виде формальных сумм произведений спиновых операторов  $I_i^+, I_i^-, I_i^z$ , причём в каждом произведении на любой спин действует не более одного оператора, с числовыми коэффициентами при них. Ясно, что такое представление единственно с точностью до порядка слагаемых и множителей. Затем рассчитывается коммутатор  $[H, \rho_2]$  для подстановки в уравнение (3.3) (см. гл. 3),  $H = H_{dz}, H_{hetero}$ . Как указано выше, второй момент МК когерентности является суммой вторых моментов, рассчитанных отдельно для  $H_{dz}$  и  $H_{hetero}$ . Более того, так как мы учитываем взаимодействие ядер фосфора только с ближайшим ядром фтора, т.е.  $H_{hetero}$  имеет вид

$$H_{hetero} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 H_{hetero.i,j}, \quad H_{hetero.i,j} = J_{NNhetero.i,j} I_i^z S_{i,j}^z, \quad (4.7)$$

(где  $J_{NNhetero.i,j}$  – константа диполь-дипольного гетероядерного взаимодействия между ядром фтора номер  $i$  и одним из трёх ( $j = 1, 2, 3$ ) соседних с ним ядер фосфора), то вклад  $H_{hetero}$  во второй момент также распадается в сумму вкладов по каждому ядру фосфора отдельно, что также использовалось для ускорения вычислений. Можно заметить, что в формуле (3.3) под знаком следа ( $\text{Tr}$ ) стоит произведение сопряженных друг другу операторов  $[H_{dz}, \rho_n(\tau)]$  и  $[H_{dz}, \rho_{-n}(\tau)]$ ; если подставить в (3.3) значение  $[H_{dz}, \rho_n(\tau)]$ , представленное в виде формальной суммы  $A_1 + A_2 + \dots$  с приведёнными подобными слагаемыми, то след, отличный от нуля, имеют только слагаемые вида  $A_i A_i^+$ . Это означает, что этот след можно сразу вычислять как  $\sum_i \text{Tr} A_i A_i^+$ . В свою очередь, он считается с помощью (2.7).

## 4.4 Сравнение теоретических результатов с экспериментальными, полученными на фторапатите

Экспериментальные результаты показывают, что интенсивности когерентностей на подготовительном периоде хорошо описывается теорией (см.рис. 4.1), кроме углов  $\theta = 56^\circ$  (близкого магическому  $54.74^\circ$ ), при котором когерентность 2-го порядка отсутствует, и  $62^\circ$ , при котором согласие с теорией также плохое.

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

$$t_{\text{relax}} = \sqrt{\frac{2}{M_2^{(2)}}} \quad (4.8)$$

т.е. время, за которое интенсивность МК когерентности 2-го порядка в нашей полуфеноменологической модели (3.28) спадает в  $e$  раз. Эксперимен-



тальные данные подогнаны под ту же модель (3.28) методом наименьших квадратов.

На периоде эволюции при  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$  теория также хорошо описывает экспериментальные данные (см.рис. 4.2), однако для других углов согласие с экспериментом заметно хуже. Причина этого, возможно, аналогична указанной в разделе 3.1 причине худшего согласия с экспериментом на периоде свободной эволюции по сравнению с подготовительным периодом в случае ориентации цепочек вдоль внешнего магнитного поля: грубо говоря, относительная величина поправок, вносимых учётом взаимодействий дальних спинов с константой ДДВ  $D_{remote}$ , имеет порядок  $(D_{remote}/D_{NN})^2$  (где  $D_{NN}$  – константа ДДВ ближайших соседей) на подготовительном периоде и  $(D_{remote}/D_{NN})$  на периоде эволюции; ясно, что при увеличении угла  $\theta$  второе выражение перестаёт быть малым раньше, чем первое.

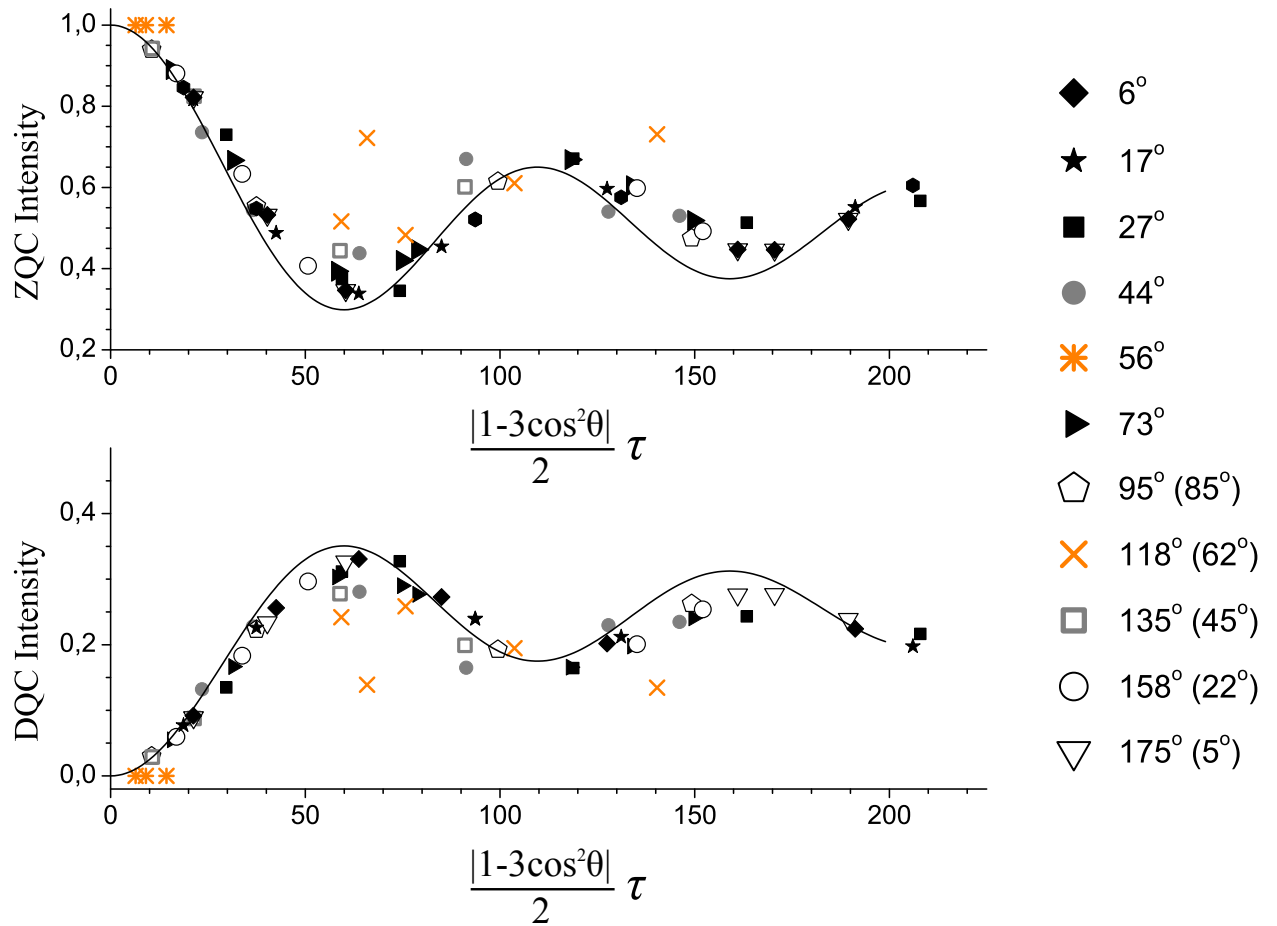


Рис. 4.1: Динамика МК когерентностей на подготовительном периоде (см. раздел 4.4) . Кривые – формулы (4.3), (4.4), точки - экспериментальные данные. Из работы [24] .

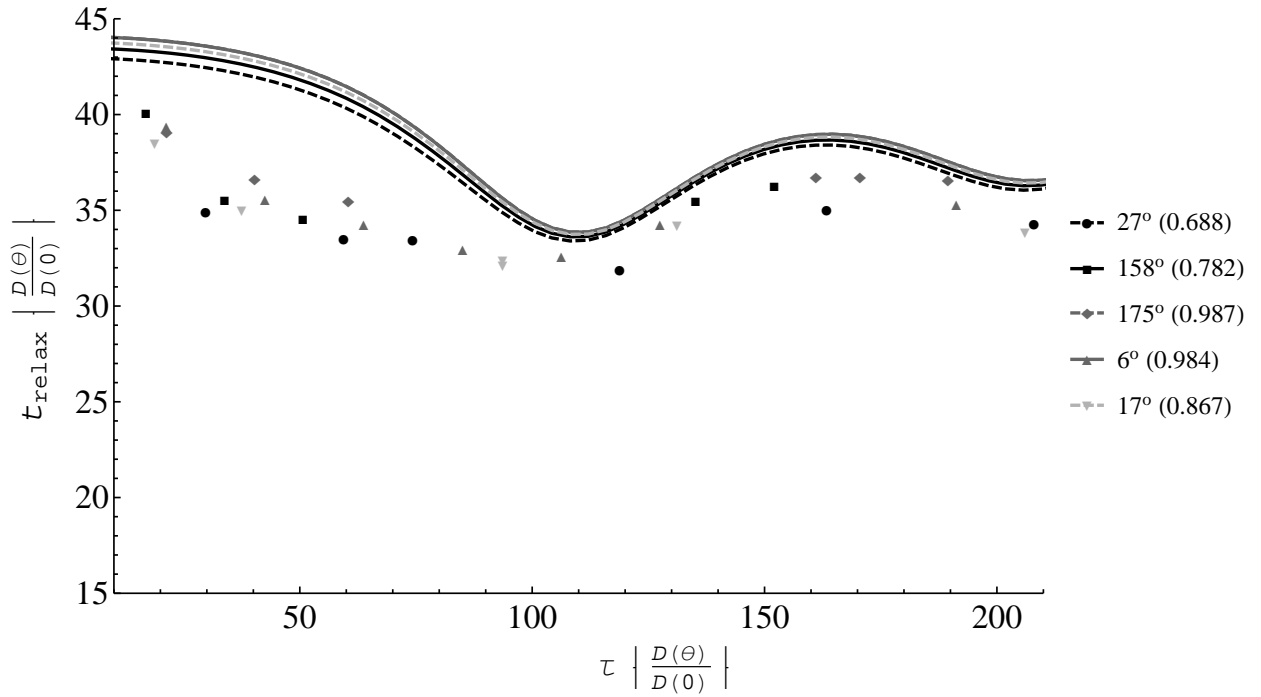


Рис. 4.2: Время релаксации (см. раздел 4.4) МК когерентности порядка 2 для ориентаций кристалла, при которых цепочки образуют с внешним магнитным полем угол не более  $30^\circ$ . Кривые – численный расчёт с учётом флип-флоп части с взаимодействием всех спинов в 16-спиновой цепочке, учитывая гетероядерные взаимодействия (см. раздел 4.3). Точки - экспериментальные данные из работы [24].

## Глава 5

# Цепочки с различными константами ДДВ ближайших соседей

В этой главе излагаются результаты, опубликованные в статьях [25, 26].

В природе встречаются вещества, содержащие неоднородные одномерные цепочки ядерных спинов. Например, в гамбергите  $\text{Be}_2\text{VO}_3\text{OH}$  имеются зигзагообразные цепочки гидроксильных протонов [70], которые при большинстве ориентаций кристалла относительно внешнего магнитного поля будут альтернированными, т.е. с чередующимися константами ДДВ соседних пар спинов [52]. Точное решение для МК динамики ЯМР альтернированной цепочки и соответствующего однофермионного спектра получены в [19, 20].

В настоящей главе рассматривается МК динамика ЯМР неоднородной одномерной цепочки в приближении взаимодействий ближайших соседей [15], в которой константы ДДВ всех пар соседних спинов могут быть различными. Как и в однородном случае, преобразование Йордана-Вигнера [54] остаётся важнейшим средством для исследования МК динамики в одномерной цепочке. В частности, с его помощью удаётся доказать, что МК спектр ЯМР в рассматриваемом случае состоит только из МК когерентностей ЯМР порядков 0 и  $\pm 2$ , как и в однородном случае. Однако получить однофермионный спектр в явном виде здесь не удаётся.

## 5.1 Фермионное представление матрицы плотности неоднородной одномерной системы в МК эксперименте ЯМР

В результате усреднения ДДВ неоднородной цепочки ядерных спинов  $1/2$  в сильном внешнем магнитном поле многоимпульсной последовательностью резонансных ВЧ импульсов [1] гамильтониан, описывающий МК динамику, может быть представлен в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} D_{i,i+1} (I_i^+ I_{i+1}^+ + I_i^- I_{i+1}^-), \quad (5.1)$$

где  $N$  – число спинов в цепочке,  $D_{i,i+1}$  – константа ДДВ спинов  $i$  и  $i+1$ ,  $I_i^+$  и  $I_i^-$  – повышающий и понижающий операторы спина  $i$ . В дальнейшем мы будем считать, что  $N$  нечётно. С помощью унитарного преобразования, переворачивающего все чётные спины

$$U = \prod_{n=1}^{(N-1)/2} \exp(-i\pi I_{2n}^x), \quad (5.2)$$

где  $I_{2n}^\alpha$  – проекция углового момента спина ядра  $2n$  на ось  $\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ), гамильтониан (5.1) можно преобразовать во флип-флоп гамильтониан  $H_{ff}$ , определяемый следующим образом:

$$H_{ff} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} D_{i,i+1} (I_i^+ I_{i+1}^- + I_i^- I_{i+1}^+). \quad (5.3)$$

Преобразование (5.2) не требуется реализовывать экспериментально; это формальный приём для теоретического сведения этой задачи к более простой.

Начальное условие для матрицы плотности  $\sigma(0)$  в задаче о МК динамике ЯМР определяется равновесной  $z$ -поляризацией вдоль направления сильного внешнего магнитного поля. При высоких температурах можно

считать, что начальная матрица плотности есть  $I_z = \sum_k I_k^z$ . После проведения преобразования (5.2) начальное условие для матрицы плотности принимает вид

$$\bar{\sigma}(0) = UI_zU^+ = \sum_{j=1}^N (-1)^{j-1} I_j^z. \quad (5.4)$$

Далее, как и в случае однородной цепочки, мы переходим от системы взаимодействующих спинов к системе невзаимодействующих фермионов, совершая преобразования Йордана-Вигнера [54]. Фермионные операторы  $c_i$  при этом выражаются через спиновые операторы следующим образом:

$$c_i = (-2)^{i-1} I_1^z I_2^z \dots I_{i-1}^z I_i^-. \quad (5.5)$$

Из (5.5) вытекают следующие соотношения:

$$I_i^- = (-2)^{i-1} I_1^z I_2^z \dots I_{i-1}^z c_i; \quad I_i^z = \frac{1}{2} - c_i c_i^+, \quad (5.6)$$

а фермионное представление для флип-флоп-гамильтониана  $H_{ff}$  имеет вид

$$H_{ff} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} D_{i,i+1} (c_i^+ c_{i+1} + c_{i+1}^+ c_i). \quad (5.7)$$

Диагонализация флип-флоп гамильтониана  $H_{ff}$  проводится унитарным преобразованием  $G = g_{ik}$ , ( $i, k = 1, 2, \dots, N$ )

$$c_i = \sum_{k=1}^N g_{ik} \beta_k. \quad (5.8)$$

Флип-флоп гамильтониан выражается через операторы  $\beta_k$  следующим образом:

$$H_{ff} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \lambda_k \beta_k \beta_k^+, \quad (5.9)$$

а однофермионный спектр  $\mu_k = \lambda_k/2$  остаётся в данном случае невычисленным. Полезно также выражение для операторов

$$I_i^z = \sum_{k,k'} g_{ik}^* g_{ik'} \beta_k^+ \beta_{k'} - \frac{1}{2} \quad (5.10)$$

Матрица плотности  $\bar{\sigma}(\tau)$ , описывающая МК динамику ЯМР, удовлетворяет уравнению Лиувилля [15]:

$$i \frac{d\bar{\sigma}(t)}{dt} = \left[ \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \lambda_k \beta_k^+ \beta_k, \bar{\sigma}(t) \right]. \quad (5.11)$$

С учётом (5.4), (5.10) получаем из (5.11), что

$$\bar{\sigma}(t) = \sum_{k,k'} \exp\left(-\frac{i}{2}(\lambda_k - \lambda_{k'})t\right) \cdot \left( \sum_{i=1}^N (-1)^{i-1} g_{ik}^* g_{ik'} \right) \beta_k^+ \beta_{k'} - \frac{1}{2}. \quad (5.12)$$

## 5.2 Свойства однофермионного спектра в МК динамике ЯМР

Гамильтониан (5.7) удобно переписать в матричной форме [19]:

$$H_{ff} = \frac{1}{2} \mathbf{C}^+ D \mathbf{C}, \quad (5.13)$$

где вектор-строка  $\mathbf{C}^+ = \{c_1^+, c_2^+, \dots, c_N^+\}$ , а вектор-столбец  $\mathbf{C} = \{c_1, c_2, \dots, c_N\}^T$ , индекс  $T$  обозначает операцию транспонирования. Матрица  $D$  трёхдиагональна:

$$D = \begin{pmatrix} 0 & D_{1,2} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ D_{1,2} & 0 & D_{2,3} & \dots & 0 & 0 \\ 0 & D_{2,3} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & D_{N-1,N} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & D_{N-1,N} & 0 \end{pmatrix}, \quad D_{i,i+1} \neq 0 \quad (5.14)$$

Для дальнейшего существенно, что диагональ матрицы (5.14) состоит из нулей. Обозначим собственный вектор матрицы  $\frac{1}{2}D$ , соответствующий собственному числу  $\mu_k = \frac{1}{2}\lambda_k$ , через  $\mathbf{g}_k = \{g_{1k}, g_{2k}, \dots, g_{Nk}\}$ . Для дальнейших

вычислений потребуются следующие утверждения, которые верны для всех вещественных матриц вида (5.14):

1. Собственные числа матрицы  $\frac{1}{2}D$  невырождены.
2. Если  $\mu_k$  – собственное число  $\frac{1}{2}D$ , то  $-\mu_k$  – тоже собственное число  $\frac{1}{2}D$ .
3. Если  $\mathbf{g}_k = \{g_{1k}, g_{2k}, g_{3k}, \dots, g_{Nk}\}$  – собственный вектор  $\frac{1}{2}D$ , соответствующий собственному значению  $\mu_k$ , то  $\{g_{1k}, -g_{2k}, g_{3k}, \dots, (-1)^{N-1}g_{Nk}\}$  – также собственный вектор  $\frac{1}{2}D$ , соответствующий собственному значению  $-\mu_k$ .

В дальнейшем будем считать, что  $\mathbf{g}_k$  выбраны нормированными, и для всех  $k$   $\{g_{1k}, -g_{2k}, g_{3k}, \dots, (-1)^{N-1}g_{Nk}\} = \mathbf{g}_{N+1-k}$ . Это всегда возможно при указанных выше условиях.

## 5.3 Структура МК спектра ЯМР неоднородной одномерной цепочки

Известно [18, 16], что МК спектр ЯМР однородной одномерной цепочки в приближении взаимодействий ближайших соседей состоит из трёх линий, соответствующих МК когерентностям порядков 0 и  $\pm 2$ . Мы покажем, что такая структура МК спектра ЯМР сохраняется и в произвольной неоднородной цепочке в приближении взаимодействий ближайших соседей.

Такая структура МК спектра ЯМР определяется двумя факторами. Во-первых, начальная матрица плотности спиновой системы всегда определяется оператором  $I_z$ . Во-вторых, МК динамика ЯМР в рассматриваемом случае описывается системой невзаимодействующих фермионов, получаемых с помощью преобразования Йордана-Вигнера [54] из системы взаимодействующих ядерных спинов.



Согласно формуле (5.10) оператор  $I_z$  может быть представлен как линейная комбинация двухфермионных членов. Это свойство сохраняется в процессе эволюции системы, поскольку фермионы не взаимодействуют между собой. С помощью формул (5.6), (5.8) можно установить, что каждый такой член содержит один повышающий и один понижающий оператор. При выполнении обратного преобразования (5.2) из таких членов возникают члены, содержащие либо один повышающий и один понижающий оператор, либо два повышающих, либо два понижающих оператора. Отсюда следует, что в МК динамике ЯМР неоднородных одномерных систем возникают только МК когерентности порядков 0, 2 и  $-2$ . Более подробные выкладки, приводящие к этим результатам, даны в следующем разделе.

## 5.4 Эволюция интенсивностей МК когерентностей ЯМР в неоднородных одномерных цепочках

С учётом формул (5.6) и (5.8) перепишем выражение для матрицы плотности  $\bar{\sigma}(t)$  следующим образом:

$$\bar{\sigma}(t) = \sum_{k,k'} \exp(-i(\mu_k - \mu_{k'})t) \left( \sum_{i=1}^N (-1)^{i-1} g_{ik}^* g_{ik'} \right) \cdot \sum_{l,l'} (-2)^{l+l'-2} g_{lk}^* g_{l'k'} I_1^z I_2^z \dots I_{l-1}^z I_l^+ I_1^z I_2^z \dots I_{l'-1}^z I_{l'}^- . \quad (5.15)$$

Рассмотрим сумму в (5.15)  $\sum_{i=1}^N (-1)^{i-1} g_{ik}^* g_{ik'}$ . Согласно предположению из разд. 5.2,  $\{g_{1k'}, -g_{2k'}, g_{3k'}, \dots, (-1)^{N-1} g_{Nk'}\} = \mathbf{g}_{N+1-k'}$ . Поэтому

$$\sum_{i=1}^N (-1)^{i-1} g_{ik}^* g_{ik'} = \sum_{i=1}^N g_{ik}^* g_{i,N+1-k'} . \quad (5.16)$$

Эта сумма отлична от нуля тогда и только тогда, когда  $k = N + 1 - k'$ . Согласно предположению из разд. 5.2,  $\mu_k = -\mu_{N+1-k}$ . Поэтому формулу

(5.15) можно переписать в виде ( $N$  – нечётно):

$$\bar{\sigma}(t) = \sum_k \exp(-2i\mu_k t) \sum_{l,l'} (-2)^{l+l'-2} g_{lk}^* g_{l',N+1-k} \cdot I_1^z I_2^z \dots I_{l-1}^z I_l^+ I_1^z I_2^z \dots I_{l'-1}^z I_{l'}^- - \frac{1}{2}. \quad (5.17)$$

Проводя преобразование, обратное (5.2), получим

$$\sigma(t) = U^+ \bar{\sigma}(t) U = \sigma_0(t) + \sigma_2(t) + \sigma_{-2}(t), \quad (5.18)$$

где

$$\sigma_0(t) = - \sum_k \exp(-2i\mu_k t) \left( \sum_{\substack{l=1,3,\dots \\ l'=1,3,\dots}} (-1)^{\frac{l+l'}{2}} (-2)^{l+l'-2} g_{lk}^* g_{l',N+1-k} \cdot I_1^z I_2^z \dots I_{l-1}^z I_l^+ I_1^z I_2^z \dots I_{l'-1}^z I_{l'}^- - \sum_{\substack{l=2,4,\dots \\ l'=2,4,\dots}} (-1)^{\frac{l+l'}{2}} (-2)^{l+l'-2} g_{lk}^* g_{l',N+1-k} \cdot I_1^z I_2^z \dots I_{l-1}^z I_l^- I_1^z I_2^z \dots I_{l'-1}^z I_{l'}^+ \right) - \frac{1}{2}, \quad (5.19)$$

$$\sigma_2(t) = \sum_k \exp(-2i\mu_k t) \sum_{\substack{l=1,3,\dots \\ l'=2,4,\dots}} (-1)^{\frac{l+l'+1}{2}} (-2)^{l+l'-2} g_{lk}^* g_{l',N+1-k} \cdot I_1^z I_2^z \dots I_{l-1}^z I_l^+ I_1^z I_2^z \dots I_{l'-1}^z I_{l'}^+, \quad (5.20)$$

$$\sigma_{-2}(t) = \sum_k \exp(-2i\mu_k t) \sum_{\substack{l=2,4,\dots \\ l'=1,3,\dots}} (-1)^{\frac{l+l'+1}{2}} (-2)^{l+l'-2} g_{lk}^* g_{l',N+1-k} \cdot I_1^z I_2^z \dots I_{l-1}^z I_l^- I_1^z I_2^z \dots I_{l'-1}^z I_{l'}^-. \quad (5.21)$$

В формулах (5.19)-(5.21)  $\sigma_n(t)$  ( $n = 0, \pm 2$ ) ответственна за МК когерентность порядка  $n$ . МК спектр ЯМР состоит из трёх линий этих МК когерентностей в соответствии с результатами разд. 5.3.

Интенсивность МК когерентности порядков  $\pm 2$  определяется по формуле

$$\begin{aligned}
J_{\pm 2}(t) = \text{Tr}(\sigma_2(t)\sigma_{-2}(t)) &= \sum_{k,k'} \exp(-2it(\mu_k + \mu_{k'})) \sum_{\substack{l=1,3,\dots \\ l'=2,4,\dots}} (-1)^{\frac{l+l'+1}{2}} \\
&\sum_{\substack{\bar{l}=2,4,\dots \\ \bar{l}'=1,3,\dots}} (-1)^{\frac{\bar{l}+\bar{l}'+1}{2}} (-2)^{l+l'-2} \cdot (-2)^{\bar{l}+\bar{l}'-2} g_{lk}^* g_{l',N+1-k} g_{\bar{l}k'}^* g_{\bar{l}',N+1-k'} \cdot \\
&\cdot \text{Tr} \left( I_1^z I_2^z \dots I_{\bar{l}-1}^z I_{\bar{l}}^+ I_1^z I_2^z \dots I_{\bar{l}'-1}^z I_{\bar{l}'}^+ I_1^z I_2^z \dots I_{\bar{l}-1}^z I_{\bar{l}}^- I_1^z I_2^z \dots I_{\bar{l}'-1}^z I_{\bar{l}'}^- \right). \quad (5.22)
\end{aligned}$$

След в (5.22) отличен от нуля, только если  $l = \bar{l}'$  и  $l' = \bar{l}$ . Используя это, можно переписать (5.22) в виде

$$J_{\pm 2}(t) = 2^{N-2} \sum_{k,k'} \exp(-2it(\mu_k + \mu_{k'})) \cdot \left( \sum_{l=1,3,\dots} g_{lk}^* g_{l,N+1-k'} \sum_{l'=2,4,\dots} g_{l'k'}^* g_{l',N+1-k} \right). \quad (5.23)$$

Переходя к нормированным МК когерентностям [18], получаем

$$\begin{aligned}
J_{\pm 2}(t) &= \frac{\text{Tr}(\sigma_2(t)\sigma_{-2}(t))}{\text{Tr}(I_z^2)} = \frac{1}{N} \sum_{k,k'} \exp(-2it(\mu_k + \mu_{k'})) \cdot \\
&\cdot \left( \sum_{l=1,3,\dots} g_{lk}^* g_{l,N+1-k'} \sum_{l'=2,4,\dots} g_{l'k'}^* g_{l',N+1-k} \right). \quad (5.24)
\end{aligned}$$

Вычислим суммы, входящие в (5.24), пользуясь тождеством (5.16):

$$\begin{aligned}
\sum_{l=1,3,\dots} g_{lk}^* g_{l,N+1-k'} &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N (1 - (-1)^l) g_{lk}^* g_{l,N+1-k'} = \\
&= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N g_{lk}^* g_{l,N+1-k'} - \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N g_{lk}^* g_{lk'}. \quad (5.25)
\end{aligned}$$

Пользуясь ортонормированностью системы векторов  $\mathbf{g}_k$ , получаем из (5.25)

$$\sum_{l=1,3,\dots} g_{lk}^* g_{l,N+1-k'} = \frac{1}{2} \delta_{k,N+1-k'} - \frac{1}{2} \delta_{kk'}, \quad (5.26)$$

где  $\delta_{kk'}$  – символ Кронекера. Аналогично

$$\sum_{l'=2,4,\dots} g_{l'k'}^* g_{l',N+1-k} = \frac{1}{2} \delta_{kk'} + \frac{1}{2} \delta_{k,N+1-k'}. \quad (5.27)$$

Перемножая (5.26) и (5.27), получаем

$$\begin{aligned} \sum_{l=1,3,\dots} g_{lk}^* g_{l,N+1-k'} \sum_{l'=2,4,\dots} g_{l'k'}^* g_{l',N+1-k} &= \\ &= \frac{1}{4} (\delta_{k,N+1-k'} - \delta_{kk'}). \end{aligned} \quad (5.28)$$

Подставляя (5.28) в выражение для МК когерентности порядка  $\pm 2$  (5.24), получаем:

$$\begin{aligned} J_{\pm 2}(t) &= \frac{1}{4N} \sum_{k,k'} \exp(-2it(\mu_k + \mu_{k'})) \cdot \\ &\cdot (\delta_{k,N+1-k'} - \delta_{kk'}) = \frac{1}{4N} \sum_k (1 - \exp(-4it\mu_k)) = \\ &= \frac{1}{4N} \sum_k (1 - \cos(4t\mu_k)) + \frac{i}{4N} \sum_k \sin(4t\mu_k) = \frac{1}{2N} \sum_k \sin^2(2\mu_k t). \end{aligned} \quad (5.29)$$

Сумма  $\sum_k \sin(4t\mu_k)$  в (5.29) равна нулю в силу утверждения 2 разд. 5.2. Сумма интенсивностей МК когерентностей сохраняется в процессе эволюции системы [18]:

$$J_0(t) + J_2(t) + J_{-2}(t) = 1. \quad (5.30)$$

Учитывая, что  $J_2(t) = J_{-2}(t)$ , получаем из (5.30), что

$$J_0(t) = 1 - \frac{1}{N} \sum_k \sin^2(2\mu_k t) = \frac{1}{N} \sum_k \cos^2(2\mu_k t). \quad (5.31)$$

В однородном случае однофермионный спектр определяется по формуле [18]:

$$\mu_k = D \cos k \quad (D_{i,i+1} = D, i = 1, \dots, N-1) \quad (5.32)$$

Подставляя (5.32) в формулы (5.29), (5.31), можно убедиться, что они согласуются с результатами предыдущих работ. В зигзагообразной цепочке

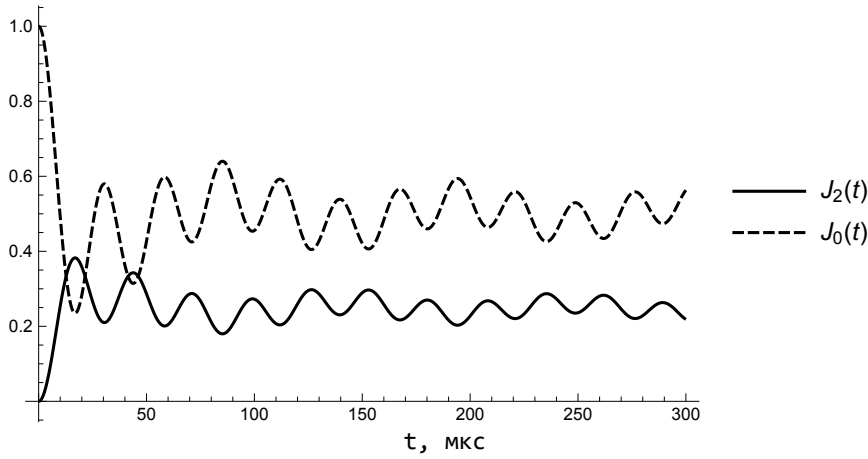


Рис. 5.1: Эволюция интенсивностей МК когерентностей порядка 0 и  $\pm 2$  в монокристалле гамбергита, вычисленная по формулам (5.29), (5.31). Угол между внешним магнитным полем и звеном цепочки  $\theta = 15^\circ$ ; константы ДДВ  $D_{1,2} = 42,6 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  и  $D_{2,3} = 72,7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

протонов в гамбергите [52, 71], 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 (5.29), (5.31) представлены на рис. 5.1. Как и в однородной цепочке, процесс эволюции МК когерентностей можно представить как процесс обмена между МК когерентностями порядка 0 и порядков  $\pm 2$ .

На рис.5.2 представлены результаты численного анализа эволюции интенсивности МК когерентностей порядков 0 и  $\pm 2$  в четырёхспиновой системе с константами ДДВ ближайших соседей  $D_{1,2} = 2\pi \cdot 6096 \text{ с}^{-1}$ ,  $D_{2,3} = 2\pi \cdot 4444 \text{ с}^{-1}$ ,  $D_{3,4} = 2\pi \cdot 3339 \text{ с}^{-1}$ . Этот пример можно обобщить на многоспиновые системы, содержащие дважды альтернированные цепочки.

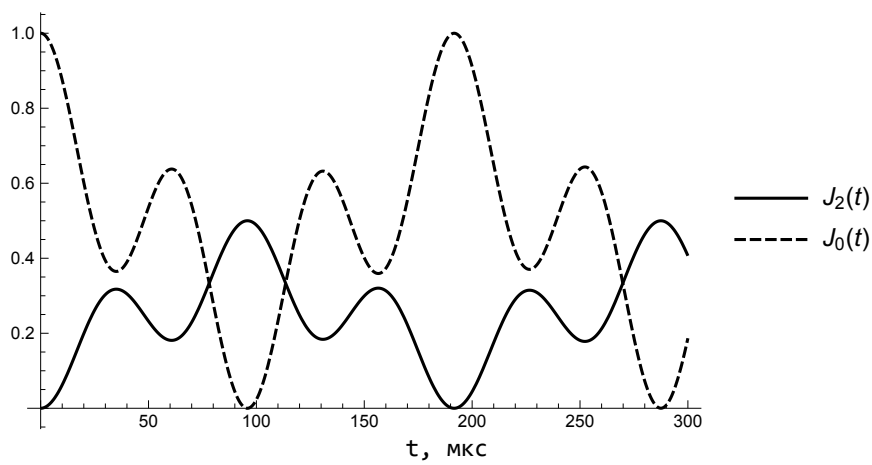


Рис. 5.2: Эволюция интенсивностей МК когерентностей порядка 0 и  $\pm 2$  в четырёхспиновой системе с константами ДДВ  $D_{1,2} = 2\pi \cdot 6096 \text{ с}^{-1}$ ,  $D_{2,3} = 2\pi \cdot 4444 \text{ с}^{-1}$ ,  $D_{3,4} = 2\pi \cdot 3339 \text{ с}^{-1}$ . Вычисления проводились по формулам (5.29), (5.31).

## Заключение

В диссертации проведено исследование динамики и релаксации МК когерентностей ЯМР в одномерных однородных цепочках на периоде свободной эволюции МК эксперимента ЯМР. Получено аналитическое решение для динамики системы для цепочек произвольной длины. Также показано, что МК когерентность 0-го порядка не спадает до нуля на периоде свободной эволюции, и найдено её стационарное значение. 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.

Также исследованы ориентационные зависимости динамики и релаксации МК когерентностей ЯМР, как численно, так и аналитически (но во втором случае без учёта гетероядерного взаимодействия). Если пренебречь гетероядерным взаимодействием, то динамика системы при различных ориентациях отличается только масштабом времени (кроме угла между цепочкой и полем, близкого к магическому, когда малы взаимодействия внутри цепочек). Если же учитывать гетероядерные взаимодействия (в кристалле фторапатита) на периоде свободной эволюции, то предыдущее утверждение выполняется только для малых углов (меньше приблизительно  $30^\circ$ ) между цепочкой и полем.

Проведено сравнение развитых аналитических и численных подходов с экспериментальными данными по динамике и релаксации МК когерентностей ЯМР для монокристалла фтористого апатита 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 возникают МК когерентности только порядков 0 и  $\pm 2$ . Получено аналитическое выражение интенсивности МК когерентностей системы на подготовительном периоде через её однофермионный спектр.



# Список публикаций по теме диссертации

1. G. A. Bochkin, E. B. Fel'dman, and S. G. Vasil'ev. Relaxation of multiple quantum NMR coherences in quasi-one-dimensional spin systems. *Z. Phys. Chem.*, 231(3):513–525, 2017.
2. G.A. Bochkin, E.B. Fel'dman, S.G. Vasil'ev, and V.I. Volkov. Dipolar relaxation of multiple quantum NMR coherences in one-dimensional systems. *Chem. Phys. Lett.*, 680:56 – 60, 2017.
3. Г.А. Бочкин, С.Г.Васильев, И.Д.Лазарев, Э.Б.Фельдман. Вторые моменты формы линий многоквантовых когерентностей ЯМР в одномерных системах. *ЖЭТФ*, 154(3):621, 2018.
4. G.A. Bochkin, E.B. Fel'dman, I.D. Lazarev, A.A. Samoilenko, and S.G. Vasil'ev. Orientational dependencies of dynamics and relaxation of multiple quantum NMR coherences in one-dimensional systems. *Journal of Magnetic Resonance*, 301:10 – 18, 2019.
5. G. A. Bochkin, E. B. Fel'dman, and S. G. Vasil'ev. Theoretical analysis of multiple quantum nmr dynamics in one-dimensional inhomogeneous spin systems ( $s = 1/2$ ). *Applied Magnetic Resonance*, 53:1439 – 1448, 2022.
6. G.A. Bochkin, E.B. Fel'dman, D.P. Kiryukhin, P.P. Kushch, and S.G. Vasil'ev.  $^1\text{H}$  multiple quantum NMR in alternating quasi-one-dimensional spin chains of hambergite. *Journal of Magnetic Resonance*, 350:107415, 2023.

# Благодарности

Автор диссертации выражает благодарность своему научному руководителю Эдуарду Беняминовичу Фельдману, Сергею Геннадиевичу Васильеву за проведение экспериментов, и всему коллективу лаборатории спиновой динамики и спинового компьютеринга.

Работы, на которых основана настоящая диссертация, выполнены в рамках гос. задания (номер гос. регистрации АААА-А19-119071190017-7), а также поддержаны грантом Минобрнауки России №075-15-2020-779 и грантами РФФИ №№16-03-00056, 19-32-80004 и 20-03-00147.

# Литература

1. Multiple-quantum dynamics in solid state NMR / J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garroway, A. Pines // J. Chem. Phys. — 1985. — Vol. 83, no. 5. — P. 2015–2025.
2. Baum, J. NMR studies of clustering in solids / J. Baum, A. Pines // J. Am. Chem. Soc. — 1986. — Vol. 108, no. 24. — P. 7447–7454.
3. Multiple-Quantum NMR Study of Clustering in Hydrogenated Amorphous Silicon / J. Baum, K. K. Gleason, A. Pines, A. N. Garroway, J. A. Reimer // Phys. Rev. Lett. — 1986. — Vol. 56. — P. 1377–1380.
4. Nielsen, M. A. Quantum Computation and Quantum Information / M. A. Nielsen, I. L. Chuang. — [S. l.] : Cambridge University Press, 2000.
5. Krojanski, H. G. Scaling of Decoherence in Wide NMR Quantum Registers / H. G. Krojanski, D. Suter // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 93. — P. 090501.
6. Decay of highly correlated spin states in a dipolar-coupled solid: NMR study of CaF<sub>2</sub> / H. Cho, P. Cappellaro, D. G. Cory, Ch. Ramanathan // Phys. Rev. B. — 2006. — Dec. — Vol. 74. — P. 224434.
7. Lacelle, S. Multiple quantum nuclear magnetic resonance of solids: A cautionary note for data analysis and interpretation / S. Lacelle, S.-J. Hwang, B. C. Gerstein // The Journal of Chemical Physics. — 1993. — Vol. 99, no. 11. — P. 8407–8413.

8. Nuclear magnetic resonance polarization and coherence echoes in static and rotating solids / M. Tomaselli, S. Hediger, D. Suter, R. R. Ernst // *The Journal of Chemical Physics*. — 1996. — Vol. 105, no. 24. — P. 10672–10681.
9. Doronin, S. I. Line shapes of multiple quantum NMR coherences in one-dimensional quantum spin chains in solids / S. I. Doronin, E. B. Fel'dman, I. I. Maksimov // *J. Magn. Reson.* — 2004. — Vol. 171. — P. 37–42.
10. Kaur, G. Decay of spin coherences in one-dimensional spin systems / G. Kaur, A. Ajoy, P. Cappellaro // *New J. Phys.* — 2013. — Vol. 15, no. 9. — P. 093035.
11. Dipolar Relaxation of Multiple Quantum NMR Coherences as a Model of Decoherence of Many-Qubit Coherent Clusters / G. A. Bochkin, E. B. Fel'dman, S. G. Vasil'ev, V. I. Volkov // *Appl. Magn. Reson.* — 2018. — Jan. — Vol. 49, no. 1. — P. 25–34.
12. Cho, G. Multiple-quantum NMR dynamics in the quasi-one-dimensional distribution of protons in hydroxyapatite / G. Cho, J. P. Yesinowski // *Chem. Phys. Lett.* — 1993. — Vol. 205, no. 1. — P. 1 – 5.
13. Cho, G.  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  Multiple-Quantum NMR Dynamics in Quasi-One-Dimensional Spin Clusters in Apatites / G. Cho, J. P. Yesinowski // *J. Phys. Chem.* — 1996. — Vol. 100, no. 39. — P. 15716–15725.
14. Goldman, M. *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*. — Oxford : Clarendon, 1970.
15. Abragam, A. *The Principles of Nuclear Magnetism*. — Oxford : Clarendon, 1961.
16. Fel'dman, E. B. Multiple quantum NMR spin dynamics in one-dimensional quantum spin chains / E. B. Fel'dman, S. Lacelle // *Chem. Phys. Lett.* — 1996. — Vol. 253, no. 27. — P. 27.

17. Fel'dman, E. B. Multiple quantum nuclear magnetic resonance in one-dimensional quantum spin chains / E. B. Fel'dman, S. Lacelle // *J. Chem. Phys.* — 1997. — Vol. 107, no. 18. — P. 7067–7084.
18. Doronin, S. I. Multiple-quantum dynamics of one-dimensional nuclear spin systems in solids / S. I. Doronin, I. I. Maksimov, E. B. Fel'dman // *J. Exp. Theor. Phys.* — 2000. — Vol. 91, no. 3. — P. 597–609.
19. Fel'dman, E. B. Exact results on spin dynamics and multiple quantum NMR dynamics in alternating spin-1/2 chains with XY Hamiltonian at high temperatures / E. B. Fel'dman, M. G. Rudavets // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters.* — 2005. — Jan. — Vol. 81, no. 2. — P. 47–52.
20. Kuznetsova, E. I. Exact solutions in the dynamics of alternating open chains of spins  $s = 1/2$  with the XY Hamiltonian and their application to problems of multiple-quantum dynamics and quantum information theory / E. I. Kuznetsova, E. B. Fel'dman // *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* — 2006. — Jun. — Vol. 102, no. 6. — P. 882–893.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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.
26.  $^1\text{H}$  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.
27. Munowitz, M. Multiple-Quantum Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy / M. Munowitz, A. Pines // Science. — 1986. — Vol. 233, no. 4763. — P. 525–531.
28. Л.Д.Ландау. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. — Москва : Наука, 1989.
29. Warren, W. S. Theory of selective excitation of multiple-quantum transitions / W. S. Warren, D. P. Weitekamp, A. Pines // The Journal of Chemical Physics. — 1980. — Vol. 73, no. 5. — P. 2084–2099.
30. Bodenhausen, G. Multiple-quantum NMR // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. — 1980. — Jan. — Vol. 14, no. 3. — P. 137–173.
31. Burnell, E.E. NMR as a tool in the investigation of fundamental problems in ordered liquids / E.E. Burnell, C.A. de Lange // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. — 2005. — Vol. 28, no. 2. — P. 73–90.
32. Bax, A. Investigation of  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  long-range couplings in natural-abundance samples / A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempell // Journal of Magnetic Resonance. — 1980. — Nov. — Vol. 41, no. 2. — P. 349–353.

33. High-resolution NMR spectra in inhomogeneous magnetic fields: application of total spin coherence transfer echoes / D. P. Weitekamp, J. R. Garbow, J. B. Murdoch, A. Pines // Journal of the American Chemical Society. — 1981. — Jun. — Vol. 103, no. 12. — P. 3578–3579.
34. Garbow, J. R. Total spin coherence transfer echo spectroscopy / J. R. Garbow, D. P. Weitekamp, A. Pines // The Journal of Chemical Physics. — 1983. — Vol. 79, no. 11. — P. 5301–5310.
35. Schneider, H. Negative time development of a nuclear spin system / H. Schneider, H. Schmiedel // Physics Letters A. — 1969. — Vol. 30, no. 5. — P. 298–299.
36. Rhim, W.-K. Violation of the Spin-Temperature Hypothesis / W.-K. Rhim, A. Pines, J. S. Waugh // Phys. Rev. Lett. — 1970. — Jul. — Vol. 25. — P. 218–220.
37. Hughes, C. E. Spin counting // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. — 2004. — Vol. 45, no. 3. — P. 301–313.
38. Probing the  $^1\text{H}$  spin distribution in hybrid organic-inorganic gels by multiple-quantum NMR spectroscopy / S.G. Vasil'ev, V.I. Volkov, E.A. Tatarinova, A.M. Muzafarov, N.A. Sipyagina, S.A. Lermontov // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2018. — Vol. 489. — P. 6–15.
39. Avilova, I. A. Investigation of Multiple-Quantum NMR Coherence Growth and Intensity Profile in Silsesquioxanes / I. A. Avilova, A. V. Chernyak, S. G. Vasil'ev // Applied Magnetic Resonance. — 2019. — Dec. — Vol. 50, no. 12. — P. 1419–1428.
40. Multiple quantum NMR dynamics of spin-12 carrying molecules of a gas in nanopores / S. I. Doronin, A. V. Fedorova, E. B. Fel'dman, A. I. Zenchuk // The Journal of Chemical Physics. — 2009. — Vol. 131, no. 10. — P. 104109.

41. Doronin, S. I. Multiple quantum spin dynamics of entanglement // Phys. Rev. A. — 2003. — Nov. — Vol. 68. — P. 052306.
42. Furman, G. B. Multiple quantum NMR and entanglement dynamics in dipolar coupling spin systems / G. B. Furman, V. M. Meerovich, V. L. Sokolovsky // Phys. Rev. A. — 2008. — Oct. — Vol. 78. — P. 042301.
43. Furman, G. B. Nuclear polarization and entanglement in spin systems / G. B. Furman, V. M. Meerovich, V. L. Sokolovsky // Quantum Information Processing. — 2009. — Aug. — Vol. 8, no. 4. — P. 283–291.
44. Tóth, G. Quantum metrology from a quantum information science perspective / G. Tóth, I. Apellaniz // Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. — 2014. — oct. — Vol. 47, no. 42. — P. 424006.
45. Quantum metrology with nonclassical states of atomic ensembles / L. Pezzè, A. Smerzi, M. K. Oberthaler, R. Schmied, P. Treutlein // Rev. Mod. Phys. — 2018. — Sep. — Vol. 90. — P. 035005.
46. Gärttner, M. Relating Out-of-Time-Order Correlations to Entanglement via Multiple-Quantum Coherences / M. Gärttner, P. Hauke, A. M. Rey // Phys. Rev. Lett. — 2018. — Jan. — Vol. 120. — P. 040402.
47. Doronin, S. I. Many-particle entanglement in multiple quantum nuclear-magnetic-resonance spectroscopy / S. I. Doronin, E. B. Fel'dman, I. D. Lazarev // Phys. Rev. A. — 2019. — Aug. — Vol. 100. — P. 022330.
48. Doronin, S.I. Multiple quantum NMR in solids as a method of determination of Wigner-Yanase skew information / S.I. Doronin, E.B. Fel'dman, I.D. Lazarev // Physics Letters A. — 2021. — Vol. 406. — P. 127458.
49. Wigner, E. P. Information contents of distributions / E. P. Wigner, M. M. Yanase // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 1963. — Vol. 49, no. 6. — P. 910–918.



50. Elliott, J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Studies in Inorganic Chemistry 18. — Amsterdam : Elsevier Science, 1994.
51. A single-crystal neutron diffraction study of hambergite,  $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH},\text{F})$  / G. D. Gatta, G. J. McIntyre, G. Bromiley, A. Guastoni, F. Nestola // American Mineralogist. — 2012. — Vol. 97.
52.  $^1\text{H}$  NMR in a quasi-one-dimensional zig-zag spin chain of hambergite,  $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$  / G.A. Bochkin, E.B. Fel'dman, E.I. Kuznetsova, I.D. Lazarev, S.G. Vasil'ev, V.I. Volkov // Journal of Magnetic Resonance. — 2020. — Vol. 319. — P. 106816.
53. Vasil'ev, S. G. Investigation of Linear and Alternating Quasi-one-dimensional Spin Chains in Hambergite Single Crystal by Means of  $^1\text{H}$  NMR // Applied Magnetic Resonance. — 2021. — Jul. — Vol. 52, no. 7. — P. 893–901.
54. Jordan, P. Über das Paulische Äquivalenzverbot / P. Jordan, E. Wigner // Z. Phys. — 1928. — Vol. 47, no. 9. — P. 631–651.
55. D.C.Mattis. The Theory of Magnetism 2: Thermodynamics and Statistical Mechanics. — New York : Springer, 1985.
56. Fradkin, E. Field Theories of Condensed Matter Physics. — Redwood, California : Addison–Wesley, 1991.
57. Abragam, A. Nuclear Magnetism: Order and Disorder / A. Abragam, M. Goldman. — New York : Oxford University Press, 1988.
58. Fel'dman, E. B. Multiple quantum NMR spin dynamics in one-dimensional quantum spin chains / E. B. Fel'dman, S. Lacelle // Chem. Phys. Lett. — 1996. — Vol. 253, no. 1. — P. 27–31.

59. Fel'dman, E. B. Multiple quantum nuclear magnetic resonance in one-dimensional quantum spin chains / E. B. Fel'dman, S. Lacelle // J. Chem. Phys. — 1997. — Vol. 107, no. 18. — P. 7067–7084.
60. Dynamics and relaxation of multiple quantum NMR coherences in a quasi-one-dimensional chain of nuclear spins  $^{19}\text{F}$  in calcium fluorapatite / S. I. Doronin, S. G. Vasil'ev, A. A. Samoilenko, E. B. Fel'dman, B. A. Shumm // JETP Lett. — 2015. — May. — Vol. 101, no. 9. — P. 613–617.
61. Fel'dman, E. B. Multiple Quantum NMR in One-Dimensional and Nano-Scale Systems: Theory and Computer Simulations // Appl. Magn. Reson. — 2014. — Vol. 45, no. 8. — P. 797–806.
62. Fel'dman, E. B. Configurational averaging of dipolar interactions in magnetically diluted spin networks / E. B. Fel'dman, S. Lacelle // The Journal of Chemical Physics. — 1996. — Vol. 104, no. 5. — P. 2000–2009.
63. Dipolar broadening and exchange narrowing of EPR lines from the paramagnetic centers distributed on a solid surface / V. A. Atsarkin, G. A. Vasneva, V. V. Demidov, F. S. Dzheparov, B. M. Odintsov, R. B. Clarkson // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. — 2000. — Oct. — Vol. 72, no. 7. — P. 369–372.
64. Anomalies in the NMR of silicon: Unexpected spin echoes in a dilute dipolar solid / A. E. Dementyev, D. Li, K. MacLean, S. E. Barrett // Phys. Rev. B. — 2003. — Oct. — Vol. 68. — P. 153302.
65. Hayashi, S. Analysis of crystal structure of fluoro-apatite by means of nuclear magnetic resonance // Nippon Kagaku Zasshi. — 1960. — 4. — Vol. 81, no. 4.
66. van der Lugt, W. Nuclear magnetic resonance line shape of fluorine in apatite / W. van der Lugt, W.J. Caspers // Physica. — 1964. — Vol. 30, no. 8. — P. 1658 – 1666.

67. Engelsberg, M. Nuclear-Magnetic-Resonance Line Shape of a Linear Chain of Spins / M. Engelsberg, I. J. Lowe, J. L. Carolan // Phys. Rev. B. — 1973. — Feb. — Vol. 7. — P. 924–929.
68. Sur, A. NMR line-shape calculation for a linear dipolar chain / A. Sur, I. J. Lowe // Phys. Rev. B. — 1975. — Dec. — Vol. 12. — P. 4597–4603.
69. Abramovitz, A. Handbook of Mathematical Functions / A. Abramovitz, I.A. Stegun. — New York : Hemisphere, 1987.
70. Zachariasen, W. H. The structure and birefringence of hambergite,  $\text{Be}_2\text{BO}_3\text{OH}$  / W. H. Zachariasen, H. A. Plettinger, M. Marezio // Acta Crystallographica. — 1963. — Vol. 16, no. 11. — P. 1144–1146.
71. Vasil'ev, S. G. Free Induction Decay in Zigzag Spin Chains in a Multi-pulse NMR Experiment / S. G. Vasil'ev, A. V. Fedorova, E. B. Fel'dman // Applied Magnetic Resonance. — 2021. — Jul. — Vol. 52, no. 7. — P. 831–842.