

# ВТОРЫЕ МОМЕНТЫ ФОРМ ЛИНИЙ МНОГОКВАНТОВЫХ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ ЯМР В ОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Г. А. Бочкин<sup>a\*</sup>, С. Г. Васильев<sup>a</sup>, И. Д. Лазарев<sup>a,b</sup>, Э. Б. Фельдман<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>b</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии  
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 апреля 2018 г.

Вычислены вторые моменты форм линий многоквантовых когерентностей ЯМР нулевого и второго порядков, определяемые диполь-дипольными взаимодействиями ядерных спинов в кристаллах. Вторые моменты, определяемые  $zz$ -частью диполь-дипольного взаимодействия, получены как прямым вычислением, так и на основе точного решения (в рамках  $zz$ -модели) для затухания интенсивностей многоквантовых когерентностей на периоде эволюции многоквантового эксперимента ЯМР. Затухание интенсивностей многоквантовых когерентностей ЯМР в монокристалле фтористого апатита кальция хорошо описывается гауссовыми кривыми с вычисленными вторыми моментами.

DOI: 10.1134/S0044451018090171

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Многоквантовая (МК) спектроскопия ЯМР [1] является эффективным методом для изучения пространственного распределения ядерных спинов в твердых телах [1–3]. МК ЯМР оказался также полезным для исследования роста коррелированных кластеров [4, 5] на подготовительном периоде МК-эксперимента ЯМР [1] и зависимости времени декогеренции сильнокоррелированных кластеров от их размера как в трехмерном [4], так и в одномерном [6] случаях. Такие исследования возможны, поскольку МК ЯМР позволяет не только создать многоспиновые (многокубитные) коррелированные кластеры, но и исследовать их релаксацию на периоде эволюции МК-эксперимента ЯМР [7, 8].

Важнейшей характеристикой МК-динамики ЯМР является зависимость интенсивностей МК-когерентностей, наблюдаемых в эксперименте, от их порядков (профиль МК-когерентностей ЯМР). Второй момент этого профиля эффективно используется для изучения роста коррелированных спиновых кластеров на подготовительном периоде МК-экспериментов ЯМР [9, 10].

Сформировавшиеся на подготовительном периоде эксперимента МК-когерентности подвержены релаксации на периоде эволюции, обусловленной секулярным (относительно направления внешнего магнитного поля) диполь-дипольным взаимодействием (ДДВ). Вторые моменты форм линий МК-когерентностей различных порядков полезны для оценки дипольной релаксации МК-когерентности. Одномерные цепочки ядерных спинов являются простейшими системами для изучения динамики и релаксации МК-когерентностей ЯМР. Точное решение для МК-динамики ЯМР в одномерной системе показывает, что при начальном термодинамически равновесном состоянии в процессе эволюции возникают только когерентности нулевого и плюс/минус второго порядков [11–13].

Релаксация МК-когерентностей может исследоваться с помощью вторых моментов их форм линий [7, 8], а также в рамках  $zz$ -модели, в которой пренебрегается флип-флоп-частью ДДВ [14]. В последнем случае удается аналитически рассчитать затухание интенсивностей МК-когерентностей ЯМР на периоде эволюции [15, 16].

Экспериментальные исследования МК-когерентностей ЯМР в одномерных системах проводятся на монокристаллах гидроксиапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  [17, 18] и фтористого апатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  [8]. Эти

\* E-mail: bochkin.g@yandex.ru

кристаллы имеют гексагональные структуры из параллельных цепочек ионов  $F^-$  или  $OH^-$ . Расстояния между соседними цепочками примерно втрое превосходят расстояния между ближайшими спинами на цепочке [17, 18]. Изолированные цепочки вместе с приближением взаимодействий ближайших соседей составляют основу теории [11–13] МК-динамики ЯМР одномерных систем.

Основной целью настоящей работы является получение аналитических формул для вторых моментов МК-когерентностей ЯМР нулевого и второго порядков в одномерной цепочке, а также определение вкладов в эти вторые моменты  $zz$ - и флип-флоп-частей ДДВ. Поскольку эксперимент [6] демонстрирует гауссов характер затухания интенсивностей МК-когерентностей на периоде эволюции, мы сравниваем экспериментальные данные по затуханию интенсивностей МК-когерентностей с гауссовыми функциями, использующими вычисленные вторые моменты (для описания затухания нулевой когерентности также необходим и постоянный член). При этом удастся оценить точность  $zz$ -модели для затухания интенсивностей МК-когерентностей ЯМР в одномерной системе [15, 16].

Настоящая статья организована следующим образом. Определение вторых моментов форм линий МК-когерентностей ЯМР нулевого и плюс/минус второго порядков дано в разд. 2. Раздел 3 посвящен вычислению второго момента формы линии МК-когерентности нулевого порядка. Показано, что в длинных цепочках, когда число спинов  $N \gg \gg 1$ , учет флип-флоп-части ДДВ не влияет на второй момент МК-когерентности нулевого порядка. В разд. 4 вычисляется второй момент формы линии МК-когерентности второго порядка. В разд. 5 проведено сравнение экспериментальных зависимостей затухания интенсивностей МК-когерентностей нулевого и второго порядков, полученных на монокристалле фтористого апатита кальция, с гауссовыми функциями, использующими вычисленные вторые моменты. Эти же экспериментальные результаты сравниваются с предсказаниями  $zz$ -модели для спада интенсивностей МК-когерентностей на периоде эволюции. Полученные результаты кратко обобщаются в разд. 6.

## 2. ВТОРЫЕ МОМЕНТЫ МК-КОГЕРЕНТНОСТЕЙ ЯМР НУЛЕВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКОВ

Рассмотрим систему из  $N$  ядерных спинов ( $s = 1/2$ ), связанных ДДВ, в МК-эксперименте ЯМР

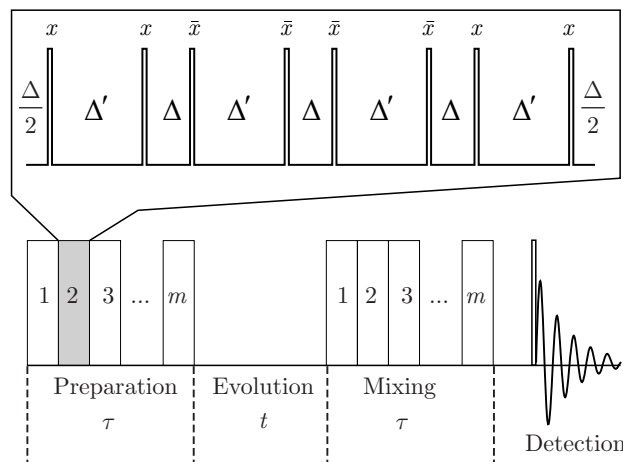


Рис. 1. Схема МК-эксперимента ЯМР:  $\tau$  — длительности подготовительного периода и периода смешивания,  $t$  — длительность периода свободной эволюции. Базисный цикл многоимпульсной последовательности, состоящий из восьми  $\pi/2$ -импульсов длительностью  $t_p$ , разделенных задержками  $\Delta$  и  $\Delta' = 2\Delta + t_p$ , повторяется  $m$  раз для получения необходимого времени  $\tau = 12m(\Delta + t_p)$ ;  $m$  — натуральное число

[1], состоящем из четырех периодов: подготовки ( $\tau$ ), эволюции ( $t$ ), смешивания ( $\tau$ ) и детектирования (рис. 1). На подготовительном периоде спиновая система облучается периодической последовательностью резонансных ВЧ-импульсов, что, в конечном счете, приводит к возникновению МК-когерентностей. На периоде смешивания спиновая система облучается импульсной последовательностью, у которой фазы импульсов смещены относительно фаз импульсов на подготовительном периоде. При этом информация о МК-когерентностях передается в  $z$ -компоненту намагниченности, которая с помощью  $\pi/2$ -импульсов преобразуется в наблюдаемую поперечную намагниченность.

Первоначально в МК-эксперименте ЯМР система находилась в термодинамическом равновесном состоянии, которое в высокотемпературном приближении [19] определяется полной проекцией спинового углового момента на направление внешнего магнитного поля. Точные решения для МК-динамики ЯМР в одномерных системах показывают [11–13], что при начальном равновесном состоянии возникают только когерентности нулевого и плюс/минус второго порядков. Матрица плотности системы  $\rho(\tau)$  в конце подготовительного периода может быть представлена в виде [11, 12]

$$\rho(\tau) = \rho_0(\tau) + \rho_2(\tau) + \rho_{-2}(\tau), \quad (1)$$

где  $\rho_i(\tau)$  ( $i = 0, 2, -2$ ) описывает МК-когерентность порядка  $i$ . Мы будем использовать простые выражения для  $\rho_i(\tau)$  для случая, когда число спинов  $N \gg 1$ :

$$\rho_0(\tau) = \frac{1}{2} \sum_k \cos(2D\tau \sin k) (1 - 2a_k^\dagger a_k), \quad (2)$$

$$\rho_2(\tau) = -\frac{1}{2} \sum_k \sin(2D\tau \sin k) a_k a_{-k}, \quad (3)$$

$$\rho_{-2}(\tau) = \frac{1}{2} \sum_k \sin(2D\tau \sin k) a_k^\dagger a_{-k}^\dagger. \quad (4)$$

В формулах (2)–(4)  $D$  — константа ДДВ ближайших соседей на цепочке, волновой вектор  $k = 2\pi n/N$  ( $n = -N/2, -N/2 + 1, \dots, N/2 - 1$ ) и  $a_k^\dagger, a_k$  — фермионные операторы, удовлетворяющие антикоммутационным соотношениям [20]:

$$[a_k^\dagger, a_{k'}]_+ = \delta_{kk'}, [a_k, a_{k'}]_+ = [a_k^\dagger, a_{k'}^\dagger]_+ = 0. \quad (5)$$

Преобразования Йордана–Вигнера [21] связывают фермионные и спиновые операторы:

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j 2^{j-1} e^{-ikj} I_1^z I_2^z \dots I_{j-1}^z I_j^+; \quad (6)$$

$$a_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j 2^{j-1} e^{ikj} I_1^z I_2^z \dots I_{j-1}^z I_j^-,$$

где  $I_j^z$  —  $z$ -проекция оператора углового спинового момента, а  $I_j^+$  и  $I_j^-$  — повышающий и понижающий операторы спина  $j$ .

Формулы (2)–(4) позволяют получить простые выражения для экспериментально наблюдаемых интенсивностей когерентностей нулевого ( $G_0(\tau)$ ) и второго ( $G_{\pm 2}(\tau)$ ) порядков [11, 12]:

$$G_0(\tau) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} J_0(4D\tau), \quad (7)$$

$$G_{\pm 2}(\tau) = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} J_0(4D\tau), \quad (8)$$

где  $J_0$  — функция Бесселя первого рода нулевого порядка.

Релаксация МК-когерентностей может быть изучена [7, 8] на периоде эволюции МК-эксперимента [1]. Этот период начинается сразу после подготовительного периода (см. рис. 1), и матрица плотности (1) может быть использована как начальное условие для релаксационного процесса. Релаксация МК-когерентностей на периоде эволюции обусловлена секулярным (по отношению к внешнему магнитному полю, направленному вдоль оси  $z$ ) ДДВ:

$$H_{dz} = \sum_{i < j} D_{ij} (3I_i^z I_j^z - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) = \sum_{i < j} D_{ij} \left[ 2I_i^z I_j^z - \frac{1}{2} (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+) \right], \quad (9)$$

где  $D_{ij}$  — константа дипольного взаимодействия спинов  $i$  и  $j$ . В дальнейшем будет использоваться обозначение  $D = D_{i, i+1}$ .

В работах [15, 16] релаксация МК-когерентностей была изучена в рамках  $zz$ -модели, когда учитывалась только  $zz$ -часть ДДВ, т. е.

$$H_{zz} = 2 \sum_{i < j} D_{ij} I_i^z I_j^z = \sum_{i \neq j} D_{ij} I_i^z I_j^z. \quad (10)$$

Интенсивность МК-когерентности нулевого порядка,  $F_0(\tau, t)$ , на периоде эволюции в момент времени  $t$  от его начала (при длительности  $\tau$  подготовительного периода) определяется по формуле

$$F_0(\tau, t) = \frac{\text{Tr} [\exp(-iH_{dz}t)\rho_0(\tau) \exp(iH_{dz}t)\rho_0(\tau)]}{\text{Tr}(I_z)^2} = \frac{\text{Tr} [\exp(-iH_{dz}t)\rho_0(\tau) \exp(iH_{dz}t)\rho_0(\tau)]}{N2^{N-2}}, \quad (11)$$

где  $I_z = \sum_{i=1}^N I_i^z$  и  $F_0(\tau, 0) = G_0(\tau)$  (см. формулу (7)). Аналогично, интенсивность МК-когерентности второго порядка  $F_2(\tau, t)$  определяется как

$$F_2(\tau, t) = \frac{\text{Tr} [\exp(-iH_{dz}t)\rho_2(\tau) \exp(iH_{dz}t)\rho_{-2}(\tau)]}{\text{Tr}(I_z)^2}. \quad (12)$$

Экспериментальные данные [16] показывают, что затухание когерентностей на периоде эволюции происходит по гауссову закону. Кроме того, интенсивность МК-когерентности нулевого порядка не затухает до нуля, а выходит на стационарное значение  $A_{st}^{(0)}$  [16]. Имея в виду, что  $F_n(\tau, 0) = G_n(0)$  ( $n = 0, \pm 2$ ),  $\lim_{t \rightarrow \infty} F_n(\tau, t) = A_{st}^{(n)}(\tau)$  ( $A_{st}^{(\pm 2)}(\tau) = 0$ ) и что второй момент  $M_2^{(n)}$  когерентности порядка  $n$  определяется по формуле

$$M_2^{(n)} = -\frac{1}{G_n(\tau)} \left. \frac{d^2 F_n(\tau, t)}{dt^2} \right|_{t=0}, \quad (13)$$

интенсивности когерентностей на периоде эволюции можно приближенно вычислить как

$$\tilde{F}_n(\tau, t) = [G_n(\tau) - A_{st}^{(n)}(\tau)] \times \exp \left[ -\frac{G_n(\tau) M_2^{(n)}}{G_n(\tau) - A_{st}^{(n)}} \frac{t^2}{2} \right] + A_{st}^{(n)}(\tau). \quad (14)$$

Подчеркнем, что  $A_{st}^{(2)} = 0$ . Сопоставляя формулы (11), (12) с формулой (14), нетрудно найти, что

$$M_2^{(n)} = \frac{\text{Tr} \{ [\rho_n(\tau), H_{dz}] [H_{dz}, \rho_{-n}(\tau)] \}}{N 2^{N-2} G_n(\tau)}, \quad (15)$$

$$n = 0, \pm 2.$$

Вычисление вторых моментов  $M_2^{(n)}$  ( $n = 0, \pm 2$ ) проводится в следующих разделах статьи.

### 3. ВТОРОЙ МОМЕНТ МК-КОГЕРЕНТНОСТИ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА

Покажем, что флип-флоп-часть гамильтониана ДДВ (9) в приближении взаимодействия ближайших соседей,

$$H_{ff} = -\frac{D}{2} \sum_{i=1}^{N-1} (I_i^+ I_{i+1}^- + I_i^- I_{i+1}^+), \quad (16)$$

при  $N \gg 1$  коммутирует с матрицей  $\rho_0(\tau)$  (2). Используя формулы (6) и антикоммутационные соотношения (5), гамильтониан  $H_{ff}$  можно представить в виде

$$H_{ff} = D \sum_k a_k^\dagger a_k \cos k. \quad (17)$$

При выводе соотношения (17) мы учли, что

$$\sum_k \cos k = \sum_{n=-N/2}^{N/2-1} \cos \frac{2\pi n}{N} =$$

$$= \text{Re} \left\{ \sum_{n=-N/2}^{N/2-1} \exp \left( \frac{2i\pi n}{N} \right) \right\} = 0. \quad (18)$$

Из формул (2) и (17) непосредственно следует, что

$$[H_{ff}, \rho_0(\tau)] = 0. \quad (19)$$

Поскольку  $H_{dz} = H_{zz} + H_{ff}$ , из формулы (15) сразу следует, что второй момент  $M_2^{(0)}$  определяется только  $zz$ -частью ДДВ. Нетрудно проверить, что

$$[I_i^z I_{l+1}^z, I_j^- I_j^+] = 0 \quad (20)$$

при  $j = l, l + 1$ . Поэтому

$$[H_{dz}, \rho_0(\tau)] = [H_{zz}, \rho_0(\tau)] =$$

$$= \frac{2D}{N} \sum_k \cos(2D\tau \sin k) \times$$

$$\times \left\{ \sum_{n,j < j'} \exp[ik(j-j')] 2^{j'-j-1} \times \right.$$

$$\times [I_n^z I_{n+1}^z, I_j^- I_{j+1}^- \dots I_{j'-1}^z I_{j'}^+] +$$

$$+ \sum_{n,j > j'} \exp[ik(j-j')] 2^{j-j'-1} \times$$

$$\left. \times [I_n^z I_{n+1}^z, I_{j'+1}^z \dots I_{j-1}^z I_j^- I_j^+] \right\}. \quad (21)$$

При нечетных значениях  $j - j'$  имеем

$$\sum_k \cos(2D\tau \sin k) \sin k(j-j') =$$

$$= \sum_k \cos(2D\tau \sin k) \cos k(j-j') = 0. \quad (22)$$

Поэтому в (21) существенны только члены с четными значениями  $j - j'$ . После простых вычислений получаем

$$\text{Tr} \{ [H_{dz}, \rho_0(\tau)]^2 \} = \frac{4D^2}{N^2} \times$$

$$\times \left\{ 2^{N-2} \sum_{|j-j'| > 2} \left[ \sum_k \cos(2D\tau \sin k) \cos k(j-j') \right]^2 + \right.$$

$$+ 2^{N-3} \sum_{j=j' \pm 2} \left[ \sum_k \cos(2D\tau \sin k) \cos 2k \right]^2 \left. \right\}. \quad (23)$$

Переходя в последнем выражении от суммирования к интегрированию при  $N \gg 1$ , находим [22]

$$\text{Tr} \{ [H_{dz}, \rho_0(\tau)]^2 \} = ND^2 2^N \times$$

$$\times \left[ \sum_{p=0, \pm 2, \pm 4, \dots} J_{|p|}^2(2D\tau) - J_0^2(2D\tau) - J_2^2(2D\tau) \right]. \quad (24)$$

Теперь, используя для бесселевых функций соотношение [22]

$$\sum_{p=0, \pm 2, \pm 4, \dots} J_{|p|}^2(2D\tau) = \frac{1 + J_0(4D\tau)}{2}, \quad (25)$$

из формулы (15) получаем

$$M_2^{(0)}(\tau) = 4D^2 \left[ 1 - \frac{2J_0^2(2D\tau) + 2J_2^2(2D\tau)}{1 + J_0(4D\tau)} \right]. \quad (26)$$

Второй момент  $M_2^{(0)}$  формы линии МК-когерентности нулевого порядка можно сравнить со вторым

моментом, получаемым из интенсивности МК-когерентности нулевого порядка, вычисленной в  $zz$ -модели [15, 16]. Эта интенсивность равна

$$F_0^{zz}(\tau, t) = \frac{1}{N} \times \sum_{\substack{l, l' = 1, 3, \dots \\ \text{или } l, l' = 2, 4, \dots}} \left( \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq l, l'}}^N \cos(D_{ml} - D_{ml'})t \right) \times J_{|l-l'|}^2(2D\tau). \quad (27)$$

Из формулы (27) получается следующее выражение для второго момента МК-когерентности нулевого порядка:

$$\overline{M}_2^{(0)} = \frac{1}{NG_0(\tau)} \times \sum_{\substack{l, l' = 1, 3, \dots \\ \text{или } l, l' = 2, 4, \dots}} \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq l, l'}} (D_{ml} - D_{ml'})^2 J_{|l-l'|}^2(2D\tau). \quad (28)$$

Для ближайших соседей

$$\sum_{m=1}^N (D_{ml} - D_{ml'})^2 = \begin{cases} 4D^2, & |l - l'| > 2, \\ 2D^2, & 1 \leq |l - l'| \leq 2, \\ 0, & l = l'. \end{cases} \quad (29)$$

Из соотношений (28), (29) находим

$$\overline{M}_2^{(0)}(\tau) = \frac{4D^2}{G_0(\tau)} \times \left\{ \left( \sum_{p=0, \pm 2, \pm 4, \dots} J_{|p|}^2(2D\tau) \right) - J_0^2(2D\tau) - J_2^2(2D\tau) \right\} = 4D^2 \left[ 1 - \frac{2J_0^2(2D\tau) + 2J_2^2(2D\tau)}{1 + J_0(4D\tau)} \right]. \quad (30)$$

При выводе формулы (30) мы использовали соотношение (25). Второй момент  $\overline{M}_2^{(0)}$  совпадает с ранее вычисленным (см. (26)). Этот результат связан с тем, что, как было показано выше, флип-флоп-часть ДДВ не вносит вклада во второй момент формы линии МК-когерентности нулевого порядка.

#### 4. ВТОРОЙ МОМЕНТ ФОРМЫ ЛИНИИ МК-КОГЕРЕНТНОСТИ 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 (15) для нахождения второго момента нужно найти

$$\begin{aligned} \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{zz} + H_{ff}] [H_{zz} + H_{ff}, \rho_{-2}(\tau)] \} = \\ = \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{zz}] [H_{zz}, \rho_{-2}(\tau)] \} + \\ + \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{zz}] [H_{ff}, \rho_{-2}(\tau)] \} + \\ + \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{ff}] [H_{zz}, \rho_{-2}(\tau)] \} + \\ + \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{ff}] [H_{ff}, \rho_{-2}(\tau)] \}. \quad (31) \end{aligned}$$

Заметим, что два из четырех слагаемых равны нулю:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{zz}] [H_{ff}, \rho_{-2}(\tau)] \} = \\ = \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{ff}] [H_{zz}, \rho_{-2}(\tau)] \} = 0. \quad (32) \end{aligned}$$

Это связано с тем, что в каждом члене  $\rho_2(\tau)$  один повышающий оператор действует на четный спин, а один — на нечетный [13]. (То же относится и к понижающим операторам в выражении для  $\rho_{-2}(\tau)$ .) Простое вычисление показывает, что  $[\rho_2(\tau), H_{ff}]$  содержит повышающие операторы на спинах одной четности. (Аналогичное утверждение имеет место для  $[H_{ff}, \rho_{-2}(\tau)]$ .) Из этого следует (32).

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. Существенно, что  $M_{2,zz}^{(2)}$  можно вычислить, используя точное решение для интенсивности МК-когерентности второго порядка в  $zz$ -модели [15, 16], которая равна

$$F_2^{zz}(\tau, t) = \frac{1}{4N} \times \sum_{|l-l'|=1,3,5,\dots} \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq l, l'}}^N \cos[(D_{ml} + D_{ml'})t] \times J_{|l-l'|}^2(2D\tau). \quad (33)$$

Отсюда для второго момента формы линии когерентности второго порядка получаем

$$M_{2,zz}^{(2)}(\tau) = \frac{1}{2NG_2(\tau)} \times \sum_{|l-l'|=1,3,5,\dots} \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq l, l'}}^N (D_{ml} + D_{ml'})^2 J_{|l-l'|}^2(2D\tau). \quad (34)$$

Используя формулу, аналогичную (29), для приближения ближайших соседей из (34) получаем

$$M_{2,zz}^{(2)}(\tau) = \frac{2D^2}{G_2(\tau)} \times \left[ \left( \sum_{p=\pm 1, \pm 3, \dots} J_{|p|}^2(2D\tau) \right) - J_1^2(2D\tau) \right]. \quad (35)$$



Используя соотношение [22]

$$1 = J_0^2(2D\tau) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} J_k^2(2D\tau) \quad (36)$$

и формулу (25), находим из (35)

$$\begin{aligned} M_{2,zz}^{(2)}(\tau) &= \frac{D^2}{G_2(\tau)} [1 - J_0(4D\tau) - 2J_1^2(2D\tau)] = \\ &= 4D^2 \left( 1 - \frac{2J_1^2(2D\tau)}{1 - J_0(4D\tau)} \right). \end{aligned} \quad (37)$$

Для вычисления вклада флип-флоп-части ДДВ во второй момент когерентности второго порядка удобно перейти к фермионному представлению. Используя формулы (3), (4), (17), нетрудно найти, что

$$\begin{aligned} \text{Tr} \{ [\rho_2(\tau), H_{ff}] [H_{ff}, \rho_{-2}(\tau)] \} = \\ = 2^{N-1} D^2 \sum_k \sin^2(2D\tau \sin k) \cos^2 k. \end{aligned} \quad (38)$$

Заменяя суммирование в (38) интегрированием и используя формулу (15), для вклада  $M_{2,ff}^{(2)}$  флип-флоп-части ДДВ во второй момент формы линии МК-когерентности второго порядка находим

$$\begin{aligned} M_{2,ff}^{(2)} &= \frac{D^2}{G_2(\tau)} \times \\ &\times \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \cos(4D\tau \sin k) \cos^2 k dk \right). \end{aligned} \quad (39)$$

Воспользовавшись известным соотношением [22]

$$J_1(z) = \frac{2z}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos(z \cos t) \sin^2 t dt, \quad (40)$$

преобразуем формулу (39) к виду

$$M_{2,ff}^{(2)} = \frac{4D^2}{1 - J_0(4D\tau)} \left( \frac{1}{2} - \frac{J_1(4D\tau)}{4D\tau} \right). \quad (41)$$

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

$$\begin{aligned} M_2^{(2)} &= M_{2,zz}^{(2)} + M_{2,ff}^{(2)} = \frac{4D^2}{1 - J_0(4D\tau)} \times \\ &\times \left( \frac{3}{2} - J_0(4D\tau) - 2J_1^2(2D\tau) - \frac{J_1(4D\tau)}{4D\tau} \right). \end{aligned} \quad (42)$$

Используя формулу [22]

$$\frac{J_1(x)}{x} = \frac{J_0(x) + J_2(x)}{2}, \quad (43)$$

можно переписать (42) в более удобном виде:

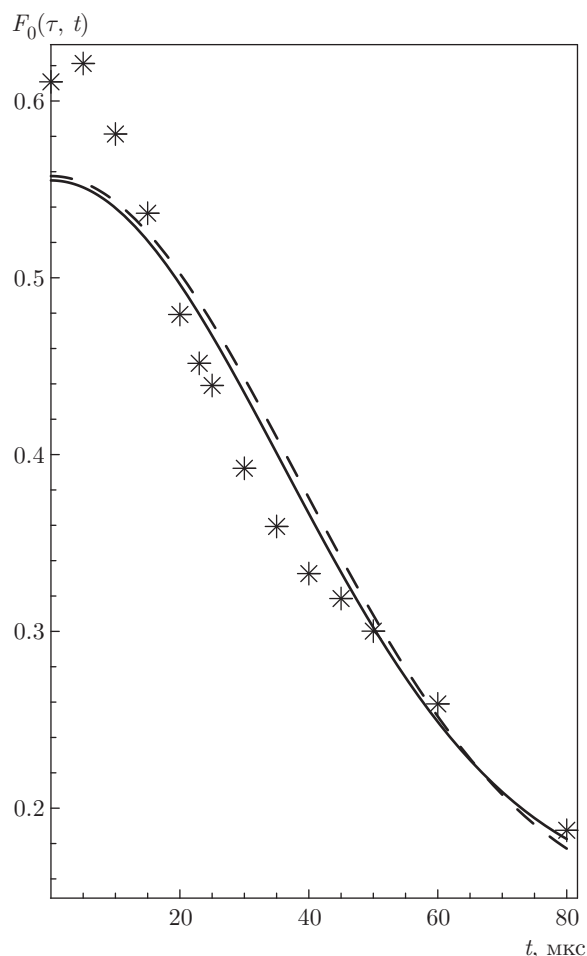
$$\begin{aligned} M_2^{(2)} &= \frac{4D^2}{1 - J_0(4D\tau)} \times \\ &\times \left( \frac{3}{2} (1 - J_0(4D\tau)) - 2J_1^2(2D\tau) - \frac{1}{2} J_2(4D\tau) \right). \end{aligned} \quad (44)$$

### 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРЫХ МОМЕНТОВ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ЗАТУХАНИЮ МК-КОГЕРЕНТНОСТЕЙ

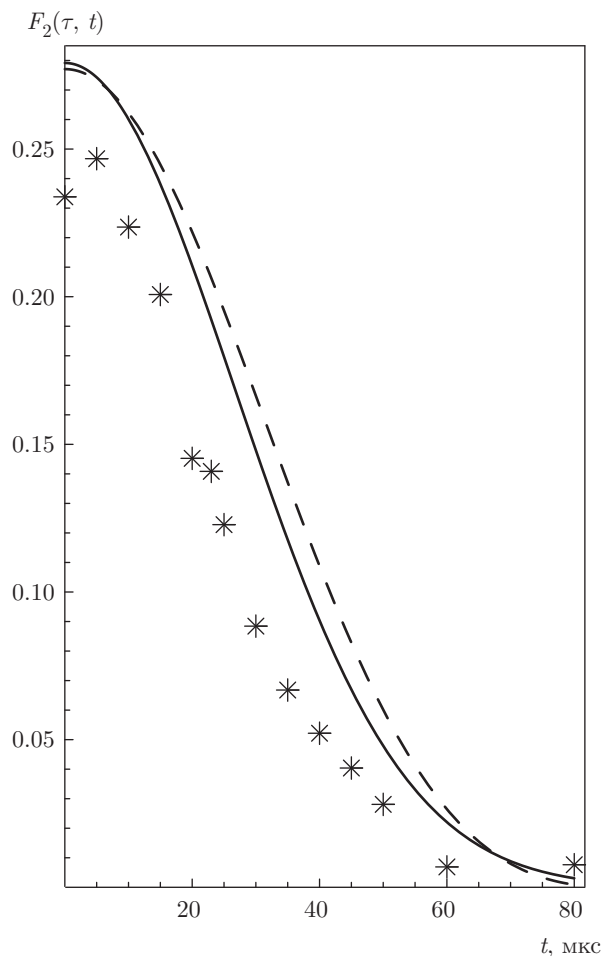
МК-эксперименты ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$  в монокристалле фтористого апатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  были проведены на спектрометре Bruker Avance III со статическим магнитным полем 9.4 Тл (соответствующая частота на ядерных спинах  $^{19}\text{F}$  равна 376.6 МГц). Константа дипольного взаимодействия соседних спинов ядер  $^{19}\text{F}$  равна  $16.4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  (расстояние между ближайшими соседями на цепочке равно  $3.44 \text{ \AA}$  [8]). Цепочки были ориентированы вдоль внешнего магнитного поля.

На рис. 2 показано релаксационное затухание интенсивности когерентности нулевого порядка на периоде эволюции МК-эксперимента при длительности подготовительного периода  $\tau = 126$  мкс. Вместе с экспериментальными данными приведена теоретическая зависимость затухания когерентности нулевого порядка, полученная по формуле (14) для стационарного значения когерентности  $A_{st}^{(0)} \approx 0.15$  [15] и второго момента  $M_2^{(0)}$ , вычисленного по формуле (30). Поскольку интенсивность МК-когерентности нулевого порядка в конце подготовительного периода вычислена по формуле (7) ( $G_0(\tau) \approx 0.56$ ) и отличается от экспериментального значения 0.62, на малых временах эволюции имеется небольшое расхождение теоретических и экспериментальных данных. В целом, теоретическая кривая (14) хорошо описывает экспериментальное затухание МК-когерентности нулевого порядка. На рис. 2 приведено также точное решение для затухания когерентности нулевого порядка в  $zz$ -модели [16]. Поскольку флип-флоп-часть ДДВ для МК-когерентности нулевого порядка несущественна, точное решение для  $zz$ -модели почти не отличается от теоретической кривой (14).

На рис. 3 показано релаксационное затухание интенсивности когерентности второго порядка на периоде эволюции МК-эксперимента при длительности подготовительного периода  $\tau = 139.2$  мкс. Представлена теоретическая зависимость затухания когерентности второго порядка, полученная по фор-



**Рис. 2.** Экспериментальная и теоретическая интенсивности когерентности нулевого порядка на периоде эволюции МК-эксперимента ЯМР при длительности подготовительного периода  $\tau = 126$  мкс. Сплошная линия получена по формуле (14) при  $A_{st}^{(0)} \approx 0.15$  [15],  $G_2(\tau) \approx 0.56$  (формула (7)) и втором моменте  $M_2^{(0)}$ , вычисленном по формуле (30). Штриховая линия получена по формуле (27) при  $N = 100$ . Точки — экспериментальные значения интенсивности МК-когерентности ЯМР нулевого порядка для квазиодномерной цепочки ядерных спинов  $^{19}\text{F}$  в монокристалле фтористого апатита кальция



**Рис. 3.** Экспериментальная и теоретическая интенсивности когерентности второго порядка на периоде эволюции МК-эксперимента ЯМР при длительности подготовительного периода  $\tau = 139.2$  мкс. Сплошная линия получена по формуле (14) при  $A_{st}^{(2)} = 0$ ,  $G_0(\tau) \approx 0.28$  (формула (8)) и вторым моменте  $M_2^{(2)}$ , вычисленном по формуле (44). Штриховая линия получена по формуле (33) при  $N = 100$ . Точки — экспериментальные значения интенсивности МК-когерентности ЯМР второго порядка для квазиодномерной цепочки ядерных спинов  $^{19}\text{F}$  в монокристалле фтористого апатита кальция

муле (14) для  $A_{st}^{(2)} = 0$  и второго момента  $M_2^{(2)}$ , вычисленного по формуле (44). Приведена также зависимость затухания интенсивности МК-когерентности второго порядка от времени эволюции, полученная в  $zz$ -модели [16], в которой не учитывается флип-флоп-часть ДДВ. Из рис. 3 видно, что формула (14) лучше описывает экспериментальные данные, чем  $zz$ -модель. Флип-флоп-часть ДДВ в этом случае существенна. Теоретическая кривая (14) с вычисленным вторым моментом (44) удовлетворительно описывает экспериментальные данные (осо-

бенно если учесть тот факт, что теоретическая и экспериментальная интенсивности в начальный момент различаются). Небольшие расхождения, по-видимому, вызваны экспериментальными ошибками в сложном МК-эксперименте ЯМР.

### 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы развили метод вычисления вторых моментов форм линий МК-когерентностей ЯМР нулевого и плюс/минус второго порядков в одномерной спино-

вой цепочке. Показано, что флип-флоп-часть ДДВ не существенна при вычислении второго момента МК-когерентности нулевого порядка. Установлено также, что при вычислении второго момента МК-когерентностей плюс/минус второго порядка кросс-члены «zz-флип-флоп» обращаются в нуль. Показано, что гауссовы функции с вычисленными вторыми моментами, с добавлением постоянного члена, согласуются с экспериментальными данными по релаксации МК-когерентностей ЯМР в монокристалле фтористого апатита.

Авторы благодарны В. А. Ацаркину за полезное обсуждение работы. Работа поддержана РФФИ (грант № 16-03-00056) и Программой Президиума РАН № 5 «Электронный спиновый резонанс, спин-зависящие электронные эффекты и спиновые технологии». Эксперименты проведены с использованием оборудования «Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН».

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Baum, M. Munovitz, A. N. Garroway, and A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83**, 2015 (1985).
2. J. Baum and A. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.* **108**, 7447 (1986).
3. J. Baum, K. K. Gleason, A. Pines, A. N. Garroway, and J. A. Reimer, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1377 (1986).
4. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 090501 (2004).
5. H. Cho, P. Cappellaro, D. G. Cory, and C. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **74**, 224434 (2006).
6. G. A. Bochkin, E. B. Fel'dman, S. G. Vasil'ev, and V. I. Volkov, *Appl. Magn. Reson.* **49**, 25 (2018).
7. S. I. Doronin, E. B. Fel'dman, and I. I. Maximov, *J. Magn. Reson.* **171**, 37 (2004).
8. G. Kaur, A. Ajoy, and P. Cappellaro, *New J. Phys.* **15**, 093035 (2013).
9. A. K. Khitrin, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 217 (1997).
10. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **130**, 1047 (2006).
11. E. B. Fel'dman and S. Lacelle, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 27 (1996).
12. E. B. Fel'dman and S. Lacelle, *J. Chem. Phys.* **107**, 7067 (1997).
13. С. И. Доронин, И. И. Максимов, Э. Б. Фельдман, *ЖЭТФ* **118**, 687 (2000).
14. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon, Oxford (1961).
15. G. A. Bochkin, E. B. Fel'dman, and S. G. Vasil'ev, *Z. Phys. Chem.* **231**, 513 (2017).
16. G. A. Bochkin, E. B. Fel'dman, S. G. Vasil'ev, and V. I. Volkov, *Chem. Phys. Lett.* **680**, 56 (2017).
17. M. Braun and C. Jana, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 19 (1995).
18. R. Mazelsky, R. H. Hopkins, and W. E. Cramer, *J. Cryst. Growth* **3**, 4, 260 (1962).
19. M. Goldman, *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*, Clarendon, Oxford (1970).
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1989).
21. P. Jordan and E. Wigner, *Z. Phys.* **47**, 631 (1928).
22. М. Абрамовиц, И. Стегун, *Справочник по специальным функциям*, Наука, Москва (1979).