

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии*

Институт проблем химической физики РАН  
*Лаборатория спиновой динамики и спинового компьютеринга*

*На правах рукописи*

**Лазарев Илья Дмитриевич**

**Многочастичная запутанность  
в многоквантовой спектроскопии ЯМР  
в твердом теле**

1.3.8 Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н., профессор Фельдман Эдуард Бенъяминович

Москва, 2022 г.

# Оглавление

Введение	4
<b>1 (Литературный обзор) Исследование квантовых корреляций</b>	<b>7</b>
1.1 Квантовые корреляции	7
1.1.1 Парадокс Эйнштейна — Подольского — Розена	7
1.1.2 Многочастичная запутанность	10
1.1.3 Методы детектирования запутанных состояний	11
1.2 Косая информация Вигнера-Янасе	15
1.3 Информация Фишера	17
1.3.1 Классическая информация Фишера	18
1.3.2 Квантовая информация Фишера	20
1.4 Сравнение информации Фишера и Вигнера-Янасе	22
1.5 Многоквантовая спектроскопия ЯМР	23
1.5.1 Многоквантовый эксперимент ЯМР	24
1.5.2 Одномерная цепочка ядерных спинов	26
1.5.3 Зигзагообразная цепочка ядерных спинов	30
1.5.4 Модель эквивалентных спинов	35
1.5.5 Измерение информации Фишера	38
<b>2 Измерение информации Фишера в МК эксперименте ЯМР</b>	<b>41</b>
2.1 МК динамика ЯМР при низких температурах	41
2.2 Приведенные МК когерентности ЯМР	44
2.3 Выводы	46
<b>3 Многоспиновая запутанность в системе эквивалентных спинов</b>	<b>47</b>
3.1 Термодинамическое равновесное начальное состояние	48
3.1.1 Аналитическое решение для трехспиновой системы	49
3.1.2 Температурная зависимость многочастичной запутанности	51
3.2 Дипольное упорядоченное состояние	53
3.2.1 Двухимпульсный эксперимент Брокаерта-Джинера	54
3.2.2 Аналитическое решение для трехспиновой системы	56

3.2.3	Температурная зависимость многочастичной запутанности .	57
3.3	Выводы . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Многоспиновая запутанность в квазиодномерных цепочках</b>	<b>60</b>
4.1	Однородная цепочка . . . . .	60
4.1.1	Запутанность удаленных узлов цепочки . . . . .	61
4.1.2	Идеальная передача запутанных состояний . . . . .	65
4.2	Зигзагообразная цепочка . . . . .	67
4.2.1	Температурная зависимость многочастичной запутанности .	68
4.3	Выводы . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Измерение информации Вигнера-Янасе в МК эксперименте ЯМР</b>	<b>71</b>
5.1	Связь косой информации и второго момента МК спектра ЯМР . .	71
5.2	Сравнение оценок количества запутанных частиц . . . . .	73
5.3	Выводы . . . . .	75
	<b>Заключение и основные выводы</b>	<b>76</b>

# Введение

**Актуальность темы исследования.** Квантовые корреляции ответственны за преимущества квантовых приборов и устройств над их классическими аналогами. Такие корреляции отсутствуют в классической физике. Изучение их свойств и методов управления ими является теоретической основой квантовых технологий.

Традиционно такие корреляции связывают с понятием запутанности [1], но в квантовой теории информации существует и более общий класс квантовых корреляций — квантовый дискорд [2]. Квантовый дискорд отличен от нуля [3] даже в отсутствие запутанности и при высоких температурах, тем не менее основным ресурсом квантовой информатики [4], квантовой криптографии [5], метрологии [6] и коммуникации [7] является запутанность. Изучение этого ресурса — одна из актуальнейших проблем квантовой теории информации [8]. Предпринятые в данной работе попытки количественного определения многочастичной запутанности мотивированы желанием понять и количественно оценить эти ресурсы.

С фундаментальной точки зрения большой интерес вызывают квантовые процессы, протекающие в системах многих взаимодействующих частиц, например, термализация [9], скремблирование [10], локализация [11]. Являясь характерной особенностью квантовой механики [12], запутанность оказывается [13–15] ключевой особенностью этих процессов. Дальнейшее исследование таких процессов требует развития экспериментальных методов исследования многочастичной запутанности. До недавнего времени исследования [16] были ограничены изучением запутанности и квантового дискорда между двумя подсистемами и направлены на определение мер этих величин. Вместе с тем более существенны не меры квантовых корреляций, а сам факт их наличия. В последние годы возникли [15] методы исследования многочастичной запутанности. В частности, оказалось, что в рамках многоквантовой (МК) спектроскопии ЯМР в твердом теле можно существенно продвинуться в этом направлении.

МК спектроскопия ЯМР [17] уже много лет известна как эффективный метод изучения корреляций многих взаимодействующих частиц, так как на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР [17] создаются многоспиновые коррелированные кластеры. В работах [18–21] были исследованы процессы роста таких коррелированных кластеров и зависимости времени декогеренции от их размера.

Также была отмечена связь запутанности с эволюцией МК когерентностей [22, 23], а в работах [24, 25] были введены свидетели двухчастичной запутанности. Позднее метод МК ЯМР был применен для исследования эффекта локализации [26].

В недавней работе Гарттнер и др. показали [15], что специфический класс корреляторов, первоначально разработанных в рамках МК спектроскопии ЯМР [17], является полезным свидетелем многочастичной запутанности. Спектр интенсивностей МК когерентностей ЯМР, детектируемый по окончании МК эксперимента ЯМР [17], позволяет оценивать величину квантовой информации Фишера, которая, в свою очередь, связана [27] с количеством запутанных частиц в системе.

Существуют и другие методы детектирования [28] многочастичной запутанности. В частности, критерий на основе энтропии Реньи [10, 29] является строгим свидетелем многочастичной запутанности для чистых состояний. Энтропия Реньи может быть измерена экспериментально, но для этого требуются ресурсы, которые экспоненциально масштабируются с размером изучаемой системы, а также возможность одночастичной адресации. Развиваемый в данной работе критерий многочастичной запутанности на основе МК спектра ЯМР также является экспериментально доступным [17] свидетелем запутанности, но менее требовательным к ресурсам, а также применимым как к открытым, так и к изолированным квантовым системам.

**Целью данной работы** является теоретическое исследование многочастичной запутанности в системах с большим количеством частиц ( $>200$ ) в рамках МК спектроскопии ЯМР, а также развитие методов экспериментального измерения величин квантовой информации Фишера и косоугольной информации Вигнера-Янасе.

**Объектом исследования** являются системы взаимодействующих ядерных спинов  $\frac{1}{2}$  при низких температурах. В качестве таких систем рассматриваются тонкая пленка, содержащая нанопоры, заполнения спин-несущими частицами [30], зигзагообразные цепочки протонов в кристалле гамбергита [31] и цепочки ядер фтора в кристалле фтористого апатита кальция [32]. **Предметом исследования** является запутанность возникающая в таких системах в МК эксперименте ЯМР, а также теория методов измерения квантовых информационных величин.

**Научная новизна.** В данной работе была разработана теория МК ЯМР для нанопоры при произвольной температуре, что позволило впервые теоретически исследовать температурную зависимость многочастичной запутанности в системе из более чем 200 взаимодействующих частиц. Также в данной работе был разработан метод определения величины косоугольной информации Вигнера-Янасе в МК эксперименте ЯМР.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Разработанная теория МК ЯМР позволяет исследовать многочастичную запутанность в системе ядерных спинов при произвольной температуре.

2. С понижением температуры количество запутанных спинов растёт и в нанопоре, и в зигзагообразной цепочке.
3. Оценка количества запутанных спинов в однородных цепочках согласуется с результатами, представленными в литературе.
4. Если спиновая система исследуется в МК эксперименте ЯМР с начальным равновесным термодинамическим состоянием при температуре  $T$ , то ее косая информация Вигнера-Янасе равна удвоенному второму моменту распределения интенсивностей МК когерентностей ЯМР системы, приготовленной при вдвое большей температуре  $2T$  в тот же момент времени эволюции;
5. Результаты оценки количества запутанных спинов, полученные на основе квантовой информации Фишера и косой информации Вигнера-Янасе, согласуются;

**Практическая ценность.** Так как косая информация Вигнера-Янасе нашла много применений в квантовой теории информации, предлагаемый в данной работе метод экспериментального определения ее величины не только позволяет исследовать многочастичную запутанность методами МК ЯМР, но и открывает возможность решения широкого класса задач в этой области.

**Публикации и апробация работы.** Все результаты, представленные в диссертации, опубликованы в высокорейтинговых зарубежных и российских научных журналах (Physical Review A, 2019; Journal of Magnetic Resonance, 2020; Журнал экспериментальной и теоретической физики, 2020; Applied Magnetic Resonance, 2020; Physics Letters A, 2021) и представлены на пяти международных и одной всероссийской конференциях.

**Личный вклад.** Представленные в работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии совместно с соавторами опубликованных работ. Постановка цели и задач, выбор методов их решения и интерпретация полученных результатов выполнены совместно с научным руководителем.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация включает в себя введение, пять глав, заключение и основные выводы, благодарности, список опубликованных работ и библиографический список использованной литературы, состоящий из 171 наименования. Работа изложена на 95 страницах, содержит 1 таблицу и 37 рисунков.

# Глава 1

## (Литературный обзор) Исследование квантовых корреляций

### 1.1 Квантовые корреляции

#### 1.1.1 Парадокс Эйнштейна — Подольского — Розена

##### Историческая справка

Важнейший вклад в развитие корпускулярной теории света был сделан Исааком Ньютоном. В 1704 году им был опубликован трактат “Оптика”, в котором рассматриваются фундаментальные законы, касающиеся прохождения света при преломлении через призмы и линзы, дифракция, интерференция. Несмотря на сложности, связанные с описанием дифракции в рамках корпускулярной теории, которой он посвятил вторую и третью часть своего трактата, Ньютон оставался ярким сторонником корпускулярной теории. Его работа впоследствии определила основные пути развития оптики.

В 1815 году Огюстен Жан Френель дополнил принцип Христиана Гюйгенса, описывающий механизм распространения вторичных волн, введя представления о когерентности и интерференции элементарных волн. Данный результат позволил легко объяснить явление дифракции и поставил под сомнение корпускулярную теорию света, которая на тот момент оставалась главенствующей. В 1818 году сторонник корпускулярной теории Симеон Дени Пуассон в рамках волновой теории доказал теоретически существование яркого пятна, возникающего за непрозрачным телом, освещённым направленным пучком света, в области его геометрической тени. Абсурдность результата предполагалось использовать как аргумент

против принципа Гюгенса-Френеля, однако Доминик Араго поставил этот эксперимент. Результаты эксперимента подтвердили предсказание, а пятно Пуассона оказалось весомым аргументом в пользу новой волновой теории.

В 1873 году Джеймс Клерк Максвелл в знаменитом «Трактате об электричестве и магнетизме» привел математическую формулу для описания эффекта электромагнитной индукции, открытого Майклом Фарадеем в 1831 году. Из полученных Максвеллом уравнений для напряженности магнитного поля вытекало, что в пустом пространстве может распространяться электромагнитная волна, и что её скорость равна скорости света. Эти рассуждения позволили Максвеллу сделать вывод об электромагнитной природе света. В 1888 году в свет вышла фундаментальная работа Генриха Рудольфа Герца «Об электродинамических волнах в воздухе и их отражении», которая подтвердила гипотезу Максвелла.

В 1900 лорд Рэлей на основе теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы получил закон распределения энергии излучения в спектре абсолютно чёрного тела в зависимости от температуры. Закон Рэля — Джинса правильно описывал низкочастотную часть спектра, но при средних и высоких частотах приводил к резкому расхождению с экспериментом. Решение «ультрафиолетовой катастрофы» предложил Макс Планк. Предположив, что энергия изменяется порциями, то есть квантуется, им был получен закон, который достоверно описывал спектральную плотность излучения абсолютно чёрным телом.

В 1902 году Филипп Ленард на основе результатов экспериментов по фотоэффекту заключил, что, вопреки волновой теории света, энергия вылетающего электрона всегда строго связана с частотой падающего излучения и практически не зависит от интенсивности облучения. В 1905 году Альберт Эйнштейн объяснил теорию фотоэффекта, основываясь на гипотезе Макса Планка о квантовании энергии. В своей работе Альберт Эйнштейн постулировал, что с электронами в веществе взаимодействуют отдельные кванты света, обладающие свойствами частиц. В последующих своих работах Эйнштейн подчеркивал важность применения принципа корпускулярно-волнового дуализма. В 1926 году химик Гилберт Льюис ввел термин для кванта света — «фотон».

В 1923 году Луи де Бройль, развивая представления о двойственной корпускулярно-волновой природе света, выдвинул гипотезу об универсальности корпускулярно-волнового дуализма. Он утверждал, что не только фотоны, но и электроны и любые другие частицы материи наряду с корпускулярными обладают также волновыми свойствами. Вскоре Джордж Томсон и Клинтон Джозеф Дэвиссон с Лестером Джермером независимо обнаружили дифракцию электронов, дав тем самым убедительное подтверждение реальности волновых свойств электрона и правильности квантовой механики.

В 1927 году Вернером Гейзенбергом был сформулирован принцип, устанавливающий предел точности одновременного определения пары характеризующих

систему квантовых наблюдаемых. Этот результат и предположение Макса Борна о том, что законы квантовой механики оперируют с вероятностями событий, легли в основу Копенгагенской интерпретации квантовой механики.

В 1935 году группой авторов во главе с Альбертом Эйнштейном был предложен мысленный эксперимент, демонстрирующий нарушение принципа неопределенности Гейзенберга. Впоследствии этот эксперимент получит название “ЭПР-парадокс”. В том же году Эрвин Шредингер поддержал Эйнштейна и опубликовал мысленный эксперимент, который в настоящее время известен как “Кот Шрёдингера”.

## Нарушение принципа локального реализма

Работа Эйнштейна – Подольского – Розена [1] указывала на неполноту квантовой механики с помощью мысленного эксперимента, заключающегося в измерении параметров микрообъекта косвенным образом, без непосредственного воздействия на этот объект.

Допустим, что в определенный момент времени рождается пара фотонов  $A$  и  $B$ , движущихся в противоположном направлении, с общей нулевой поляризацией. Согласно Копенгагенской теории до измерения поляризация фотонов не определена. Пара фотонов находится в когерентном состоянии  $|\Psi\rangle$ , которое является суперпозицией двух возможных состояний:

$$|\Psi\rangle = \frac{|\curvearrowright_A \curvearrowleft_B\rangle + |\curvearrowleft_A \curvearrowright_B\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (1.1)$$

Если теперь измерить состояние одного из фотонов, то второй фотон, как бы далеко он ни был, мгновенно подстроится. Состояние второго фотона будет определенным. В своей работе [1] авторы заключают, что из Копенгагенской теории следует, что существует дальнедействующее взаимодействие между фотонами, распространяющееся быстрее скорости света.

Этот мысленный эксперимент долгое время был аргументом в пользу теории скрытых параметров. Эйнштейн был уверен, что никакой неопределенности нет, и что фотоны на самом деле всегда имеют детерминированную поляризацию. В 1964 году Джон Стюарт Белл сформулировал неравенства [33], проверяющие, что введение дополнительных параметров не может сделать описание квантовой механики детерминированным. Неравенство Белла показывает, что определенные статистические корреляции, предсказываемые квантовой механикой для измерений на двухчастичных ансамблях, не могут быть поняты в рамках реалистической картины, основанной на локальном реализме [1].

В 70-е годы были проведены первые эксперименты [34] Джоном Клаузером и Аленом Аспе для проверки неравенств Белла, а в 2008 году был проведён ком-

плексный эксперимент [35], который окончательно подтвердил нелокальный характер квантовой теории.

В 2010 году Джон Клаузер, Алан Аспе и Антон Цайлингер стали лауреатами премии Вольфа по физике “за фундаментальный концептуальный и экспериментальный вклад в основы квантовой физики, в частности, за серию возрастающих по сложности проверок неравенств Белла с использованием запутанных квантовых состояний”. В 2022 году авторы были удостоены Нобелевской премии по физике.

В действительности ЭПР-парадокс не является парадоксом, а, скорее, примером контринтуитивной природы квантовой механики. При измерении фотона  $A$  в состоянии (1.1), несмотря на то, что состояние фотона  $B$  становится детерминированным, передачи информации не происходит. Наблюдатель фотона  $B$  не будет знать его поляризацию, не произведя измерения. Однако результат его измерения будет детерминированным, и может быть предсказан наблюдателем измеренного фотона  $A$ .

В современной науке состояния типа (1.1) называются запутанными состояниями, а также состояниями Белла.

## 1.1.2 Многочастичная запутанность

В данной работе сделан акцент на количественную оценку числа запутанных частиц в системе, поэтому удобно следовать классификации из работ [36–41]. Существуют альтернативные [42, 43] способы классификации запутанности, но в данной работе они рассмотрены не будут.

**Определение 1.1.1.** *Чистое состояние  $N$  частиц является  $k$ -частично запутанным, если*

$$|\Psi_{k\text{-ent}}\rangle = \otimes_{i=1}^M |\Psi_i\rangle, \quad (1.2)$$

где  $|\Psi_i\rangle$  – многокубитное несепарабельное или однокубитное состояние подсистемы с  $N_i$  частицами ( $\sum_{i=1}^M N_i = N$ ), и существует такое  $m \in \mathbb{N}$ , что  $N_m \geq k$ . Смешанное состояние  $\rho_{k\text{-ent}}$  может быть представлено как

$$\rho_{k\text{-ent}} = \sum_l p_l |\Psi_{k_l\text{-ent}}\rangle \langle \Psi_{k_l\text{-ent}}|, \quad (1.3)$$

и существует такое  $l$ , что  $k_l \geq k$ .

Проиллюстрируем классификацию многочастичной запутанности на примере системы из  $N = 3$  частиц. Состояние  $|\Psi_{\text{no-ent}}\rangle = |\varphi\rangle_1 \otimes |\phi\rangle_2 \otimes |\chi\rangle_3$  является полностью сепарабельным. Состояние  $|\Psi_{2\text{-ent}}\rangle = |\varphi\rangle_{12} \otimes |\chi\rangle_3$  является двухчастично запутанным, так как  $|\varphi\rangle_{12}$  не факторизуется  $|\varphi\rangle_{12} \neq |\varphi\rangle_1 \otimes |\phi\rangle_2$ . Несепарабельное состояние  $|\Psi_{3\text{-ent}}\rangle$  является трехчастично запутанным.

### 1.1.3 Методы детектирования запутанных состояний

Ввиду широкого распространения запутанности как важного ресурса, естественно возникает вопрос о методах детектирования запутанных состояний. Первый эффективный инструмент, используемый для определения запутанных состояний — это неравенства Белла [33]. Существуют различные неравенства типа Белла, используемые для обнаружения запутанных состояний [36–38, 45–51]. Например, для некоторого набора спиновых наблюдаемых можно воспользоваться теоремой Гисина [52], которая утверждает, что все запутанные двухквантовые чистые состояния нарушают неравенство Клаузера-Хорна-Шимони-Холта [53]. Наиболее простым критерием бинарной запутанности чистого состояния  $\psi$  подсистем А и В является энтропия фон Неймана

$$S^A = -\text{Tr} \{ \rho^A \log_2 \rho^A \}, \quad (1.4)$$

где  $\rho^A$  матрица плотности редуцированная по подсистеме В

$$\rho^A = \text{Tr} \{ \psi \}_B. \quad (1.5)$$

Если эта энтропия равна нулю, то состояние  $\psi$  не запутанно [54]. Для проверки смешанного состояния  $\rho = \sum_i p_i \psi_i$  мера запутанности может быть определена как

$$E(\rho) = \min_E \sum_i p_i S(\psi_i), \quad (1.6)$$

где  $S(\psi_i)$  — энтропия редуцированного чистого состояния  $\psi_i$ , а минимум берется по ансамблю  $E(\rho) = \{p_i, |\psi_i\rangle\}$ , который определяет матрицу плотности.

Позднее были найдены свидетели запутанности [55–59], например, согласованность Вуттерса, а также критерии на основе неравенств “сжимания” спинов (spin-squeezing) [60–63]. Согласованность является очень популярной мерой для количественной оценки двучастичных квантовых корреляций. Она может быть определена как для чистых состояний, так и для смешанных. Вуттерс [55] показал,

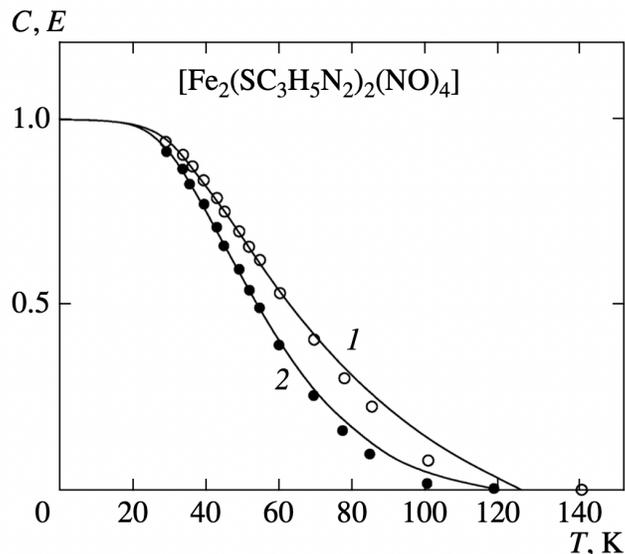


Рис. 1.1: Температурные зависимости согласованности (1) и запутанности (2) в нитрозильном комплексе железа. Сплошные кривые 3 и 4 — теоретические зависимости  $C$  и  $E$  соответственно [44].

что

$$C(\rho) = \max \{0, \lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4\}. \quad (1.7)$$

Здесь  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \lambda_4$  — собственные числа матрицы

$$R = \sqrt{\sqrt{\rho} \tilde{\rho} \sqrt{\rho}}, \quad (1.8)$$

где

$$\tilde{\rho} = (\sigma_y \otimes \sigma_y) \rho^* (\sigma_y \otimes \sigma_y). \quad (1.9)$$

Также в общем случае смешанных двухкубитных систем запутанность  $E(\rho)$  является функцией согласованности

$$E(\rho) = H \left( \frac{1 + \sqrt{1 - C^2}}{2} \right), \quad (1.10)$$

где  $H(x)$  — функция Шеннона [64]

$$H(x) = -x \log_2 x - (1 - x) \log_2 (1 - x). \quad (1.11)$$

Популярность критерия Вуттерса объясняется тем, что выражение (1.7) может быть получено в аналитической форме. В случае двухкубитной матрицы плотности, обладающей блочно-диагональной структурой вида

$$\rho = \begin{pmatrix} u & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x_1 & w & 0 \\ 0 & w^* & x_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v \end{pmatrix}, \quad (1.12)$$

согласованность определяется простой формулой:

$$C = 2 \max \{0, |w| - \sqrt{uv}\}. \quad (1.13)$$

В результате появляется возможность связать согласованность с реальными наблюдаемыми величинами. Например, в работе [44] была исследована температурная зависимость согласованности в димере нитрозильного комплекса железа от магнитной восприимчивости антиферромагнитного димера (см. Рис. 1.1).

Недавно другие подходы привели к критериям, которые могут быть оценены непосредственно по элементам матрицы плотности [65, 66]. Дальнейшие работы по обнаружению многочастичной запутанности можно найти в работах [67–70] и в обзоре [28]. В частности, квадратичные неравенства типа Белла были получены Уффинком [46, 71] в качестве тестов на многочастичную запутанность и используются для классификации всех состояний  $N$  кубитов на  $N - 1$  классов запутанности

от двухчастично запутанного и до полностью запутанного ( $N$ -запутанного) состояния [47]. Критерий на основе энтропии Реньи [10,29] является строгим свидетелем многочастичной запутанности для чистых состояний. Энтропия Реньи может быть измерена экспериментально, но для этого требуются ресурсы, которые экспоненциально масштабируются с размером изучаемой системы, а также возможность одночастичной адресации.

Хотя существуют и некоторые другие меры запутанных состояний, проблема классификации и количественного измерения запутанности в целом всё ещё далека от полного понимания [28].

## Оценка количества запутанных частиц в системе

В то время как структура множества запутанных двухчастичных квантовых состояний достаточно хорошо изучена, о классификации и количественной оценке запутанности многочастичных квантовых состояний известно меньше [16, 28, 72, 73]. В данной работе будет подробно рассмотрен критерий, использующий неравенства Белла [33] в терминах обобщенной меры информации  $F$ .

**Определение 1.1.2.** *Обобщенной мерой информации называется такая функция  $F$ , которая удовлетворяет следующим свойствам:*

1. *Значение меры объединения двух независимых подсистем — это сумма значений меры, вычисленной для каждой подсистемы индивидуально:*

$$F(\rho_1 \otimes \rho_2, H_1 \otimes I_2 + I_1 \otimes H_2) = F_1(\rho_1, H_1) + F_2(\rho_2, H_2), \quad (1.14)$$

где  $H_i$  — оператор, действующий на подсистему  $\rho_i$ , а  $I_i$  — единичный оператор.

2. *Известна верхняя граница величины меры для системы  $N$  частиц:*

$$F \leq N^2. \quad (1.15)$$

**Определение 1.1.3.** *Смешанное состояние  $\rho_{k\text{-prod}}$  является  $k$ -разделимым, если оно может быть факторизовано на  $l$  подсистем  $\{\rho_i\}$  с размерами  $\{N_i\}$ , где  $\rho_i$  — несепарабельное многокубитное состояние или однокубитное состояние, и выполнено неравенство*

$$N > k \geq N_1 \geq N_2 \geq \dots \geq N_l \geq 1, \quad \sum_{i=0}^l N_i = N. \quad (1.16)$$

Из свойств обобщенной меры информации  $F$  следует, что для произвольной  $k$ -частично разделимой матрицы плотности  $\rho_{k\text{-prod}}$  (см. определение 1.1.3) оценку (см. свойство (1.15)) ее верхней границы можно улучшить. Используя свойство аддитивности (1.14) меры  $F$ , можно оценить сверху величину обобщенной информации для каждой подсистемы отдельно

$$F(\rho_{k\text{-prod}}) = F(\rho_1) + F(\rho_2) + \cdots + F(\rho_l) \leq N_1^2 + N_2^2 + \cdots + N_l^2. \quad (1.17)$$

Максимальное значение правой части выражения (1.17) достигается, когда система состоит из  $m = \lfloor \frac{N}{k} \rfloor$  подсистем размера  $k$  и одной подсистемой с остатком

$$\sup_{\{\rho_{k\text{-prod}}\}} (N_1^2 + N_2^2 + \cdots + N_l^2) = \underbrace{k^2 + k^2 + \cdots + k^2}_{m=\lfloor \frac{N}{k} \rfloor \text{ раз}} + \underbrace{(N - km)^2}_{\text{остаток}}. \quad (1.18)$$

Докажем это утверждение. Рассмотрим два последних слагаемых выражения (1.18) и предположим, что

$$\begin{aligned} k^2 + (N - km)^2 &< (k - 1)^2 + (N - km + 1)^2 \\ &= k^2 + (N - km)^2 - 2(k - 1) \underbrace{(N - km)}_{= \phi, 0 \leq \phi < 1} \\ &= k^2 + (N - km)^2 - 2(k - 1 - \phi). \end{aligned} \quad (1.19)$$

Неравенство (1.19) нарушается при  $k \geq 2$ . Противоречие. Правая часть выражения (1.21) не превосходит  $N^2$ . С учетом  $m = \lfloor \frac{N}{k} \rfloor = \frac{N}{k} - \phi$  ( $0 \leq \phi < 1$ ) получаем

$$k^2 m + (N - km)^2 = k^2 \left( \frac{N}{k} - \phi \right) + (N - N + k\phi)^2 < kN \leq N^2. \quad (1.20)$$

Объединяя выражения (1.17) и (1.18), получаем верхнюю границу величины меры  $F$  для  $k$ -разделимой матрицы плотности  $\rho_{k\text{-prod}}$  системы  $N$

$$F(\rho_{k\text{-prod}}) \leq F_{N,k\text{-prod}} = \left\lfloor \frac{N}{k} \right\rfloor k^2 + \left( N - k \left\lfloor \frac{N}{k} \right\rfloor \right)^2. \quad (1.21)$$

Для примера ниже приведены значения  $F_{N,k\text{-ent}}$  для систем  $N = 2, 3, 4, 5$  частиц:

- (1)  $F_{2,1\text{-prod}} = 2, F_{2,2\text{-prod}} = 4;$
- (2)  $F_{3,1\text{-prod}} = 3, F_{3,2\text{-prod}} = 5, F_{3,3\text{-prod}} = 9;$
- (3)  $F_{4,1\text{-prod}} = 4, F_{4,2\text{-prod}} = 8, F_{4,3\text{-prod}} = 10, F_{4,4\text{-prod}} = 16;$

$$(4) F_{5,1\text{-prod}} = 5, F_{5,2\text{-prod}} = 9, F_{5,3\text{-prod}} = 13, F_{5,4\text{-prod}} = 17, F_{5,5\text{-prod}} = 25.$$

**Теорема 1.1.1.** *Состояние  $\rho$  является  $k$ -частично запутанным  $\rho_{k\text{-ent}}$ , если оно удовлетворяет неравенству*

$$F_{N,(k-1)\text{-prod}} < F(\rho). \quad (1.22)$$

**Доказательство.** Пусть  $F_{N,(k-1)\text{-prod}} < F(\rho)$  выполнено, но состояние  $\rho$  не является  $k$ -частично запутанным. Тогда согласно определению 1.1.1 максимально возможный размер несепарабельной подсистемы равен  $k - 1$ , и, согласно определению 1.1.3 состояние  $\rho$  является  $k - 1$ -частично разделимым. Согласно выражению (1.21), величина обобщенной информации  $k - 1$ -частично разделимой матрицы плотности не может превышать  $F(\rho) \leq F_{N,(k-1)\text{-prod}}$ . Противоречие.

В настоящее время признано, что большинство физических процессов в природе можно сформулировать в терминах обработки информации, и концепция информации может быть центральной для понимания квантовой теории [74–76]. В частности, в качестве обобщённой информационнои меры в квантовой теории информации могут выступать

1. Косая информация Вигнера-Янасе [77],
2. Квантовая информация Фишера [78].

## 1.2 Косая информация Вигнера-Янасе

Араки и Янасе строго установили, что наблюдаемые величины, которые не являются интегралами движения, не могут быть измерены точно (в смысле фон Неймана), и возможно только приближенное измерение. Согласно знаменитой теореме Вигнера-Араки-Янасе, которая накладывает принципиальное ограничение на измерение квантовомеханических наблюдаемых, существует компромисс между “размером” измерительного прибора и точностью измерения [79–85]. Наблюдаемые величины, которые коммутируют с аддитивными сохраняющимися величинами (энергия, компоненты линейного и углового моментов, электрический заряд), могут быть измерены с помощью микроскопических аппаратов; те же, которые не коммутируют с этими величинами, требуют для своего измерения макроскопических систем [79, 86]. Отсюда возникает проблема определения меры наших знаний относительно последних.

Косая информация [87] была введена Вигнером и Янасе в контексте квантовых измерений в качестве меры информации, содержащейся в векторе квантового состояния, лежащего под углом по отношению к наблюдаемой  $A$

$$I_{\text{WY}}(\rho, a) = -\frac{1}{2} \text{Tr} \{[\sqrt{\rho}, a]\}^2 = \text{Tr} \{\rho A^2\} - \text{Tr} \{\sqrt{\rho} A \sqrt{\rho} A\}. \quad (1.23)$$

В частности, если  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$  — чистое состояние, тогда

$$I_{\text{WY}}(|\psi\rangle, A) = \langle\psi|A^2|\psi\rangle - \langle\psi|A|\psi\rangle^2. \quad (1.24)$$

Косая информация удовлетворяет условию выпуклости. При объединении двух различных ансамблей информация о перекосе уменьшается, то есть

$$I_{\text{WY}}(\alpha\rho_1 + \beta\rho_2, A) \leq \alpha I_{\text{WY}}(\rho_1) + \beta I_{\text{WY}}(\rho_2), \quad (1.25)$$

где  $\alpha + \beta = 1$  и  $\alpha, \beta \geq 0$ . Косая информация удовлетворяет условию аддитивности

$$I_{\text{WY}}(\rho_1 \otimes \rho_2, A_1 \otimes 1 + 1 \otimes A_2) = I_{\text{WY}}(\rho_1, A_1) + I_{\text{WY}}(\rho_2, A_2), \quad (1.26)$$

где  $\rho_1, \rho_2$  матрицы плотности подсистем, а  $A_1, A_2$  соответствующие локальные наблюдаемые.

Косая информация Вигнера-Янасе существенно отличается от энтропии фон Неймана [79, 86, 88–90], но глубоко связана с ней. Энтропия, как ее обычно определяют, является мерой нашего незнания [91]. Это мера, в которой знания о любой наблюдаемой величине находятся в одном ряду. С точки зрения энтропии информационное содержание всех чистых состояний, которые могут быть описаны одним вектором состояния, одинаково. Это неверно для косой информации Вигнера-Янасе.

Позднее было признано, что косая информация, помимо своего изначального значения как меры информационного содержания состояний, допускает также несколько интерпретаций, носящих более физический и теоретико-информационный характер. Например, Шунь Лун Ло показал [92–96], что косую информацию Вигнера-Янасе можно интерпретировать как квантовую неопределенность наблюдаемой  $A$  для квантового состояния  $\rho$ .

Интригующей и тонкой особенностью косой информации является использование в ней квадратного корня из оператора плотности квантового состояния. Тем не менее популярность получили и естественные модификации косой информации Вигнера-Янасе, в которых нет корня из оператора плотности. Например, величина

$$L(\rho, A) = -\frac{1}{2}\text{Tr}\{[\rho, A]\}^2. \quad (1.27)$$

Значительным преимуществом величины  $L(\rho, A)$  в сравнении с косой информацией является возможность ее измерения экспериментально [97]. В [98] было показано, что  $L(\rho, A)$  можно измерить в “интерферометрической” установке (an interferometric setup) путем выполнения только двух программируемых измерений независимо от размерности квантовой системы. Однако существует проблема зависимости  $L(\rho, A)$  от характеристик вспомогательной системы, как было

отмечено в [99]. С помощью сравнения косой информации с некоторыми ее естественными модификациями были раскрыты [100] математические, а также физические причины использования квадратного корня.

В настоящее время косая информация Вигнера-Янасе нашла много применений в квантовой теории информации [87, 96]. Например, информация о перекосе может быть использована для построения мер квантовых корреляций [93, 101–103], для количественной оценки квантовой когерентности [96, 97, 104, 105], для количественной оценки асимметрии [105] и так далее. Она также использовалась для изучения квантовых фазовых переходов [98, 106–109], соотношения неопределенностей [93], [110–112] и т.д.

Так как косая информация удовлетворяет условию выпуклости (1.25), она принимает максимальное значение в случае, когда  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$  — чистое состояние. Оценка сверху величины косой информации может быть получена из выражения (1.24)

$$I_{\text{WY}}(|\psi\rangle, A) \leq \langle\psi| A^2 |\psi\rangle = \sum_{i,j} \langle\psi| A_i A_j |\psi\rangle \leq N^2, \quad (1.28)$$

где  $A_i$  — локальная наблюдаемая  $i$ -ой подсистемы при условии, что  $A_i^2 = 1$ . Из свойств косой информации (1.26) и (1.28) следует, что информация Вигнера-Янасе является частным случаем обобщённой меры информации  $F$  (см. определение 1.1.2), и может быть использована для оценки количества запутанных частиц в системе.

Тем не менее полноценное исследование многочастичной запутанности в системе требует разработки соответствующих экспериментальных методов. Основной недостаток квантовой информации Вигнера-Янасе заключается в том, что эта величина не могла быть измерена экспериментально, в отличие от информации Фишера [15]. Одним из главных достижений данной работы является преодоление этого препятствия. В Главе 5 представлена теория экспериментального метода определения величины косой информации Вигнера-Янасе в спиновой системе с диполь-дипольным взаимодействием в многоквантовом эксперименте ЯМР. Оказывается, что в этом случае косая информация Вигнера-Янасе связана со значением второго момента спектра интенсивностей многоквантовых когерентностей в системе.

### 1.3 Информация Фишера

Оценка параметров вероятностных распределений является одной из самых основных задач в теории информации, и она была обобщена на квантовый режим [113, 114], поскольку описание квантового измерения является по сути вероятностным.

### 1.3.1 Классическая информация Фишера

Классическая информация Фишера является мерой того, как быстро изменяется распределение информации при изменении некоторого параметра.

**Определение 1.3.1.** *Информация Фишера — это математическое ожидание квадрата относительной скорости изменения условной плотности вероятности, при изменении некоторого параметра.*

$$F_c(\theta) = \sum_x P(x, \theta) \left[ \frac{1}{P(x, \theta)} \frac{d}{d\theta} P(x, \theta) \right]^2. \quad (1.29)$$

Важно отметить, что квадрат играет ключевую роль в определении информации Фишера и отказаться от него невозможно:

$$\sum_x P(x, \theta) \frac{1}{P(x, \theta)} \frac{dP(x, \theta)}{d\theta} = \sum_x \frac{dP(x, \theta)}{d\theta} = \frac{d}{d\theta} \sum_x P(x, \theta) = \frac{d}{d\theta} 1 = 0. \quad (1.30)$$

Выражение (1.29) для классической информации Фишера, можно переписать через математическое ожидание:

$$\begin{aligned} F_c(\theta) &= \sum_x P(x, \theta) \left( \frac{1}{P(x, \theta)} \frac{d}{d\theta} P(x, \theta) \right)^2 \\ &= \sum_x P(x, \theta) \left( \frac{d}{d\theta} \ln P(x, \theta) \right)^2 = E \left[ \left( \frac{d}{d\theta} \ln f(X, \theta) \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (1.31)$$

где  $f(X, \theta) = \prod_x P(x, \theta)$ . В случае, если  $f(X, \theta)$  дважды дифференцируема по  $\theta$ , выражение (1.31), можно упростить и записать в виде

$$F_c(\theta) = -E \left[ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln f(X, \theta) \right]. \quad (1.32)$$

Для доказательства выражения (1.32) продифференцируем выражение под оператором математического ожидания:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln f(X, \theta) &= \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{1}{f(X, \theta)} \frac{\partial f(X, \theta)}{\partial \theta} \right) \\ &= \frac{1}{f(X, \theta)} \frac{\partial^2 f(X, \theta)}{\partial \theta^2} - \left( \frac{1}{f(X, \theta)} \frac{\partial f(X, \theta)}{\partial \theta} \right)^2. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Покажем, что математическое ожидание первого слагаемого выражения (1.33) тождественно равно нулю:

$$\begin{aligned} E \left[ \frac{1}{f(X, \theta)} \frac{\partial^2 f(X, \theta)}{\partial \theta^2} \right] &= \int f(X, \theta) \frac{1}{f(X, \theta)} \frac{\partial^2 f(X, \theta)}{\partial \theta^2} dx \\ &= \int \frac{\partial^2 f(X, \theta)}{\partial \theta^2} dx = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \int f(X, \theta) dx = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} 1 \equiv 0. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Отсюда следует (1.32). Приведенное доказательство справедливо при условии регулярности  $f(X, \theta)$ .

Информация Фишера играет важную роль в задачах оценки параметров. Оказалось, что обратная информация Фишера является нижней границей дисперсии при оценке параметров, называемой границей Крамера-Рао. Докажем это утверждение. Исходим из тождества:

$$E[\hat{\theta}(X) - \theta] = \int (\hat{\theta}(x) - \theta) f(x, \theta) d\theta = \int \theta(x) f(x, \theta) dx - \int f(x, \theta) dx \equiv 0. \quad (1.35)$$

Формально это выражение может быть записано следующим образом

$$0 = \frac{\partial}{\partial \theta} \int (\hat{\theta}(X) - \theta) f(x, \theta) dx = \int (\hat{\theta}(X) - \theta) \frac{\partial f(X, \theta)}{\partial \theta} dx - \int f(x, \theta) dx. \quad (1.36)$$

Поскольку  $\frac{\partial f}{\partial \theta} = f(x, \theta) \frac{\partial \ln f(x, \theta)}{\partial \theta}$ , (1.36) можно переписать в виде

$$\int (\hat{\theta}(X) - \theta) f(x, \theta) \frac{\partial \ln f(x, \theta)}{\partial \theta} dx = 1. \quad (1.37)$$

Выражение (1.36) перепишем в форме:

$$\int \left[ \hat{\theta}(X) - \theta \sqrt{f(x, \theta)} \right] \left[ \sqrt{f(x, \theta)} \frac{\partial \ln f(x, \theta)}{\partial \theta} \right] dx = 1. \quad (1.38)$$

Применяя к (1.38) неравенство Коши-Шварца, получаем:

$$\begin{aligned} 1 &= \left( \int \left[ (\hat{\theta}(X) - \theta) \sqrt{f(x, \theta)} \right] \left[ \sqrt{f(x, \theta)} \frac{\partial \ln f(x, \theta)}{\partial \theta} \right] \right)^2 \\ &\leq \underbrace{\int [(\hat{\theta}(X) - \theta)^2 f(x, \theta)] dx}_{\text{Var}(\hat{\theta}(X))} \underbrace{\int \left[ f(x, \theta) \left( \frac{\partial \ln f(x, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 \right] dx}_{F_c(\theta)}. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Отсюда получаем выражение для границы Крамера-Рао:

$$\text{Var}(\hat{\theta}(X)) \geq 1/F_c(\theta). \quad (1.40)$$

### 1.3.2 Квантовая информация Фишера

**Определение 1.3.2.** *Квантовая информация Фишера [115] показывает, как быстро изменяется квантовое состояние, определяемое матрицей плотности, при изменении некоторого параметра.*

Переход [116] к квантовой информации Фишера соответствует обычной процедуре перехода от классических величин к квантовым. Квантовая информация Фишера определяется по формуле:

$$F_Q(\rho_\theta) = \text{Tr} \{ \rho_\theta L_\theta^2 \}, \quad (1.41)$$

где  $\rho_\theta$  — матрица плотности системы, зависящая от параметра  $\theta$ , а симметричный оператор логарифмической производной  $L_\theta$  определяется из уравнения:

$$\frac{\partial \rho_\theta}{\partial \theta} = \frac{1}{2} (L_\theta \rho_\theta + \rho_\theta L_\theta). \quad (1.42)$$

В классическом случае, когда  $[L_\theta, \rho_\theta] = 0$ , из (1.42) находим, что  $L_\theta \sim \frac{\partial \ln \rho_\theta}{\partial \theta}$ , и формула (1.41) дает результат, совпадающий с (1.29). Зависимость матрицы плотности системы от параметра  $\theta$  может быть введена в систему разными способами. Мы рассмотрим случай, когда эта зависимость определяется унитарной эволюцией

$$\rho_\theta = e^{iH\theta} \rho e^{-iH\theta}, \quad (1.43)$$

где  $\rho$  — произвольная матрица плотности,  $H$  — эрмитов гамильтониан системы. Такой способ введения параметра отвечает условиям многоквантовой спектроскопии ЯМР. В этом случае:

$$\frac{\partial \rho_\theta}{\partial \theta} = iH\rho_\theta - i\rho_\theta H = i[H, \rho_\theta]. \quad (1.44)$$

Дальнейшие вычисления проведем в базисе, диагонализующем матрицу плотности  $\rho = \sum_k \lambda_k |k\rangle \langle k|$ . Используя уравнения (1.42) и (1.44), получаем

$$\begin{aligned} i[H, \rho_\theta]_{jk} &= \frac{1}{2} \sum_e (L_\theta)_{je} (\rho_\theta)_{ek} + \frac{1}{2} \sum_e (\rho_\theta)_{je} p L_{\theta ek} \\ &= \frac{1}{2} (L_\theta)_{jk} \lambda_k + \frac{1}{2} \lambda_j (L_\theta)_{jk} = \frac{1}{2} (\lambda_k + \lambda_j) (L_\theta)_{jk}. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Таким образом,

$$(L_\theta)_{jk} = \frac{2i [H, \rho_\theta]_{jk}}{\lambda_k + \lambda_j}. \quad (1.46)$$

Умножим теперь (1.44) на  $L_\theta$  и возьмем след:

$$\mathrm{Tr} \left\{ L_\theta \frac{\partial \rho_\theta}{\partial \theta} \right\} = \frac{1}{2} \mathrm{Tr} \{ L_\theta^2 \rho_\theta \} + \frac{1}{2} \mathrm{Tr} \{ L_\theta \rho_\theta L_\theta \} = \mathrm{Tr} \{ L_\theta^2 \rho_\theta \} = F_Q(\rho_\theta, H). \quad (1.47)$$

Далее

$$[H, \rho_\theta]_{jk} = \sum_e H_{je} (\rho_\theta)_{ek} - \sum_e (\rho_\theta)_{je} H_{ek} = H_{jk} \lambda_k - H_{jk} \lambda_j = (\lambda_k - \lambda_j) H_{jk}. \quad (1.48)$$

Теперь

$$F_Q(\rho_\theta, H) = \sum_{j,k} \frac{2i [H, \rho_\theta]_{jk} i [H, \rho_\theta]_{kj}}{\lambda_k + \lambda_j} = 2 \sum_{j,k} \frac{(\lambda_j - \lambda_k)^2}{\lambda_j + \lambda_k} |\langle j | H | k \rangle|^2. \quad (1.49)$$

В итоге получаем основную формулу для квантовой информации Фишера

$$F_Q(\rho_\theta, H) = 2 \sum_{j,k} \frac{(\lambda_j - \lambda_k)^2}{\lambda_j + \lambda_k} |\langle j | H | k \rangle|^2. \quad (1.50)$$

Покажем, что квантовая информация Фишера удовлетворяет свойствам (1.1.2), и, следовательно, может быть использована для оценки количества запутанных частиц. Квантовая информации Фишера в сепарабельной системе с матрицей плотности  $\rho = \rho_1 \otimes \rho_2$  удовлетворяет свойству аддитивности:

$$F_Q(\rho_1 \otimes \rho_2, H_1 \otimes I_2 + I_1 \otimes H_2) = F_{Q1}(\rho_1, H_1) + F_{Q2}(\rho_2, H_2). \quad (1.51)$$

Также величина квантовой информации Фишера в системе из  $N$  частиц ограничена сверху

$$F_Q \leq N^2. \quad (1.52)$$

Докажем утверждение (1.52). Исходим из формулы

$$F_Q = 2 \sum_{\substack{j,k \\ \lambda_j + \lambda_k \neq 0}} \frac{(\lambda_j - \lambda_k)^2}{\lambda_j + \lambda_k} |\langle j | H | k \rangle|^2. \quad (1.53)$$

Так как  $\left( \frac{\lambda_j - \lambda_k}{\lambda_j + \lambda_k} \right)^2 \leq 1$ ,

$$F_Q \leq 2 \sum_{j,k} (\lambda_j + \lambda_k) |\langle i | H | j \rangle|^2 \leq 4 \sum_{j,k} \lambda_j |\langle i | H | j \rangle|^2 = 4 \mathrm{Tr} \{ \rho H^2 \} \leq N^2, \quad (1.54)$$

где учтено, что  $H = \sum_i H_i$ ,  $H_i$  — локальная наблюдаемая и  $H_i^2 = \frac{1}{4}$ .

## 1.4 Сравнение информации Фишера и Вигнера-Янसे

Квантовая информация Фишера (см. раздел 1.3.2) и косая информация Вигнера-Янсе (см. раздел 1.2) удовлетворяют свойствам обобщенной информации (см. определение 1.1.2). Следовательно, обе информации могут быть использованы для исследования многочастичной запутанности. Для того чтобы прояснить связь между этим фундаментальными мерами, в этом разделе будет проведено сравнение величин этих информаций для произвольной матрицы плотности  $\rho$  и оператора проекции полного углового спинового момента на ось  $z$  в качестве наблюдаемой.

Матрица плотности  $\rho$  в диагонализующем ее базисе, имеет вид

$$\rho = \sum_i \lambda_i |i\rangle \langle i|, \quad (1.55)$$

где  $\lambda_i$  — собственное значение, а  $|i\rangle$  соответствующий собственный вектор. В этом базисе косая информация Вигнера-Янсе может быть записана как:

$$\begin{aligned} I_{\text{WY}}(\rho, I_z) &= -2\text{Tr} \{[\rho, I_z]^2\} = -2 \sum_{i,k} [\sqrt{\rho}, I_z]_{ik} [\sqrt{\rho}, I_z]_{ki} \\ &= -2 \sum_{i,k} \left( \sqrt{\lambda_i} (I_z)_{ik} - (I_z)_{ik} \sqrt{\lambda_k} \right) \left( \sqrt{\lambda_k} (I_z)_{ki} - (I_z)_{ki} \sqrt{\lambda_i} \right) \\ &= -2 \sum_{i,k} \left( \sqrt{\lambda_i} \sqrt{\lambda_k} - \lambda_k - \lambda_i + \sqrt{\lambda_k} \sqrt{\lambda_i} \right) (I_z)_{ki}^2 \\ &= 2 \sum_{i,k} \left( \sqrt{\lambda_i} - \sqrt{\lambda_k} \right)^2 |\langle i| I_z |k\rangle|^2. \end{aligned} \quad (1.56)$$

В свою очередь, квантовая информации Фишера может быть выражена как

$$\begin{aligned} I_{\text{F}}(\rho, I_z) &= 2 \sum_{i,k} \frac{(\lambda_i - \lambda_k)^2}{\lambda_i + \lambda_k} |\langle i| I_z |k\rangle|^2 \\ &= 2 \sum_{i,k} \frac{(\sqrt{\lambda_i} + \sqrt{\lambda_k})^2}{\lambda_i + \lambda_k} \left( \sqrt{\lambda_i} - \sqrt{\lambda_k} \right)^2 |\langle i| I_z |k\rangle|^2 \\ &= 2 \sum_{i,k} \left( 1 + \frac{2\sqrt{\lambda_i} \sqrt{\lambda_k}}{\lambda_i + \lambda_k} \right) \left( \sqrt{\lambda_i} - \sqrt{\lambda_k} \right)^2 |\langle i| I_z |k\rangle|^2 \\ &= 2 \sum_{i,k} (1 + \alpha_{ik}) \left( \sqrt{\lambda_i} - \sqrt{\lambda_k} \right)^2 |\langle i| I_z |k\rangle|^2, \end{aligned} \quad (1.57)$$

где  $\alpha_{ik} = \frac{2\sqrt{\lambda_i}\sqrt{\lambda_k}}{\lambda_i + \lambda_k}$ . Так как  $0 \leq \alpha_{ik} \leq 1$  из выражений (1.57) и (1.56) следует, что

$$I_{WY}(\rho, I_z) \leq I_F(\rho, I_z) \leq 2I_{WY}(\rho, I_z). \quad (1.58)$$

## 1.5 Многоквантовая спектроскопия ЯМР

Среди различных модельных физических систем, рассматриваемых для реализации устройств и систем квантовой обработки информации, ядерные спины обладают исключительной изоляцией от внешней среды и широкими возможностями для манипулирования радиочастотными импульсами. Многоквантовая (МК) спектроскопия ЯМР [17] позволяет создавать многоквантовые состояния, а также экспериментально отслеживать процесс их релаксации. Приложения МК спектроскопии ЯМР включают широкий спектр неорганических и органических твердых тел и жидких кристаллов [117]. МК спектроскопия ЯМР может использоваться для решения вопроса о распределении атомов в материалах и особенно хорошо подходит для анализа сложных по составу и неупорядоченных систем [118–120]. МК ЯМР может быть использован для изучения декогеренции в системах, состоящих из большого числа коррелированных спинов [20, 121], что открывает возможности для установления связи между числом частиц и скоростью декогеренции [21, 121]. Метод позволяет следить за распространением корреляций [17, 122] и наблюдать явления локализации в системах многих тел [26, 123]. Скорость распространения может быть описана через неупорядоченные по времени корреляторы (“out-of-time-ordered correlators” ОТОСs), которые связаны с распределением интенсивности когерентностей МК ЯМР [15, 124].

Многоквантовая динамика ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является основой многоквантовой спектроскопии ЯМР [17]. В обычных экспериментах ЯМР происходят лишь переходы между зеемановскими уровнями с изменением проекции спинового момента на направление внешнего магнитного поля на  $\pm 1$ . В результате основные наблюдаемые (например, спад свободной индукции) определяются относительно небольшим количеством отличных от нуля элементов матрицы плотности. В многоквантовых экспериментах ЯМР, где, в принципе, возможны переходы между любыми уровнями, состояние спиновой системы определяется всеми элементами матрицы плотности. Таким образом, информационный ресурс многоквантового ЯМР превосходит ресурс обычного ЯМР.

Теоретическое описание многоквантовой динамики ЯМР является сложной задачей, которая сводится к анализу многочастичную и многоквантовой системы. Матрицу плотности системы в многоквантовом эксперименте ЯМР можно представлять суммой членов, каждый из которых содержит тензорные произведения односпиновых операторов (например, для  $k$ -спина это  $I_{kz}$ ),  $I_k^+ = I_{kx} + iI_{ky}$ ,

$I_k^+ = I_{kx} - iI_{ky}$ , ось квантования  $z$  — направление внешнего магнитного поля,  $I_{k\alpha}$  — проекция углового спинового момента на ось  $\alpha$ ,  $\alpha = x, y, z$ . Разность числа повышающих и понижающих операторов, содержащихся в члене, определяет порядок многоквантовой когерентности, за которую этот член отвечает. В многоквантовой спектроскопии ЯМР [17] наблюдаются интенсивности различных многоквантовых когерентностей. Задача теории состоит в их вычислении.

В многоквантовом эксперименте ЯМР спиновая система облучается периодической последовательностью резонансных радиочастотных импульсов. Если обратный период облучающей последовательности  $t_c^{-1}$  значительно превосходит величину усредняемых взаимодействий  $\omega_{\text{loc}}(\epsilon = t_c \omega_{\text{loc}} \ll 1)$ , то анизотропные диполь-дипольные взаимодействия [125] становятся быстроосциллирующими. Теория среднего гамильтониана [126] позволяет найти усредненные взаимодействия, гамильтониан которых  $H_{MQ}$  (несекулярный двухспиновый/двухквантовый гамильтониан [17]) с точностью до членов порядка  $\epsilon^2$  имеет вид:

$$H_{MQ} = H^{(2)} + H^{(-2)}, \quad H^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} D_{ij} I_i^\pm I_j^\pm, \quad (1.59)$$

где  $D_{ij}$  — константа диполь-дипольного взаимодействия спинов  $i$  и  $j$ , а  $I_i^\pm = I_{ix} \pm iI_{iy}$ .

### 1.5.1 Многоквантовый эксперимент ЯМР

Многоквантовый эксперимент ЯМР состоит из четырех основных периодов (Рис. 1.2): подготовительного, свободной эволюции, смешивания и детектирования. Эти периоды многократно повторяются с инкрементом фазы РЧ-импульсов, облучающих спиновую систему на подготовительном периоде при каждом повторении. Используемая последовательность РЧ-импульсов построена из базовых циклов, состоящих из восьми резонансных  $\pi/2$ -импульсов (Рис. 1.2). На подготовительном периоде многоквантового эксперимента ЯМР система облучается несколькими такими циклами, что приводит к возникновению многоквантовых когерентностей четного порядка. При инкременте фазы РЧ-импульсов  $\varphi$  несекулярный двухспиновый/двухквантовый гамильтониан (1.59) принимает следующий вид:

$$H_{MQ}^\phi = e^{-2i\phi} H^{(2)} + e^{2i\phi} H^{(-2)}. \quad (1.60)$$

Использование инкремента фазы РЧ-импульсов позволяет разделить сигналы от многоквантовых когерентностей разных порядков на периоде свободной эволюции [127] (Рис. 1.2).

Поскольку многоквантовые когерентности ЯМР не могут наблюдаться непосредственно, они преобразуются в поперечную намагниченность (одноквантовую когерентность) на периоде смешивания. На периоде смешивания спиновая система облучается такой же последовательностью РЧ-импульсов, как и на подготовительном периоде, но фаза импульсов сдвигается на  $\pi/2$  (вместо  $x$ -импульсов подаются  $y$ -импульсы). Формула (1.60) показывает, что при таком сдвиге фазы изменяется знак несекулярного двухспинового/двухквантового гамильтониана (1.59). Таким образом, на периоде смешивания создаются условия обращения времени [128], необходимые для сфазирования вкладов разных пар спинов в многоквантовые когерентности разных порядков [17]. Матрица плотности системы после периода смешивания может быть записана как [17]

$$\rho_f(\tau) = e^{iH_{MQ}\tau} e^{i\phi I_z} e^{-iH_{MQ}\tau} \rho_i e^{iH_{MQ}\tau} e^{-i\phi I_z} e^{-iH_{MQ}\tau}, \quad (1.61)$$

где начальное состояние системы  $\rho_i$  и фаза  $\phi$  определяются условиями МК эксперимента ЯМР [17].

Детектирующий импульс подается для переноса намагниченности в плоскость, перпендикулярную внешнему магнитному полю. Измеряемый сигнал  $G_{HT}(\tau, \phi)$  определяется выражением

$$G(\tau, \phi) = \text{Tr} \{ \rho_f(\tau) I_z \} = \text{Tr} \{ e^{iH_{MQ}\tau} e^{i\phi I_z} e^{-iH_{MQ}\tau} \rho_i e^{iH_{MQ}\tau} e^{-i\phi I_z} e^{-iH_{MQ}\tau} I_z \}. \quad (1.62)$$

Затем записывается одна точка, соответствующая максимальному значению спада свободной индукции на временном интервале  $t_2$  для каждого инкремента фазы. Преобразование Фурье относительно инкремента фазы позволяет получать многоквантовые спектры, состоящие из набора узких линий, отвечающих различным порядкам когерентностей [127]. Такой метод существенно сокращает время проведения эксперимента по сравнению с традиционным методом, когда инкремент фазы изменяется пропорционально длительности периода эволюции (метод TRPI [17]).

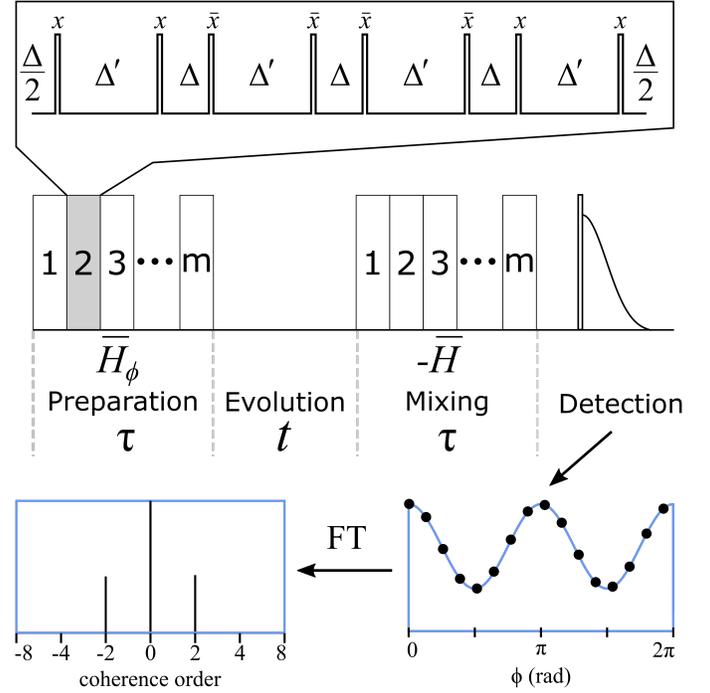


Рис. 1.2: Схема МК эксперимента ЯМР.

## 1.5.2 Одномерная цепочка ядерных спинов

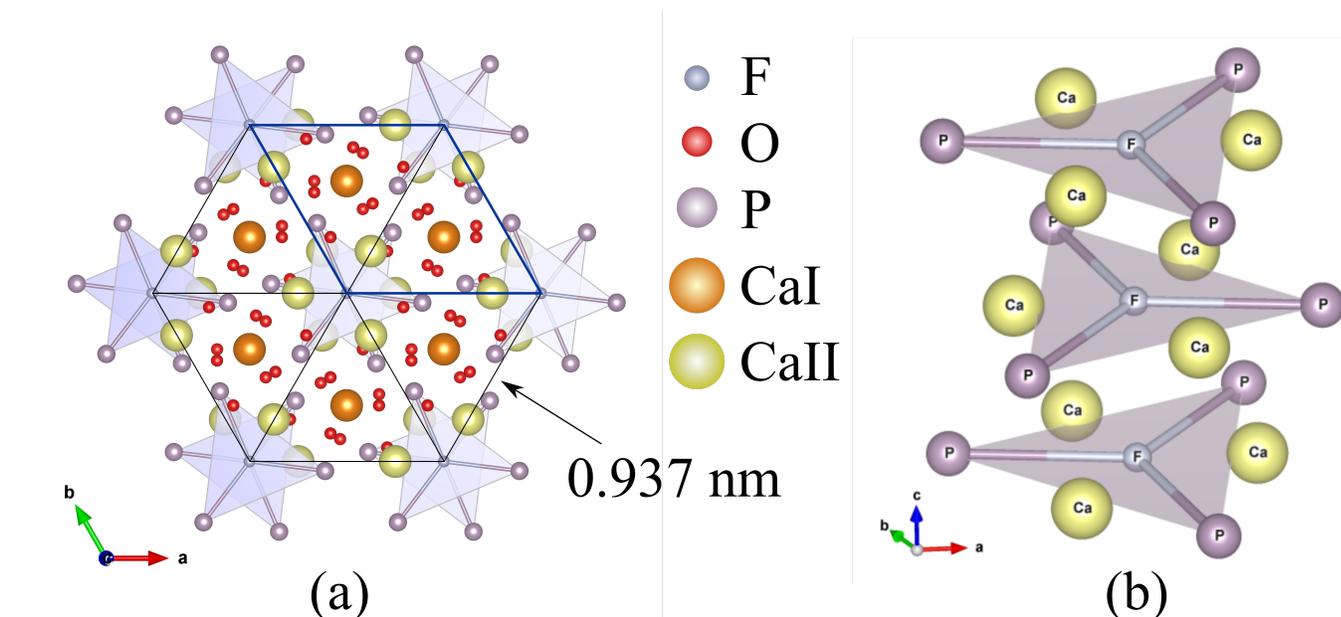


Рис. 1.3: (а) Структура фтористого апатита,  $c$ -ось направлена перпендикулярно плоскости рисунка. Выделена одна ячейка. Каждая цепь ядер  $^{19}\text{F}$ , идущая вдоль оси  $c$ , окружена шестью идентичными цепями на расстоянии  $a = 9.37 \text{ \AA}$ . (б) Часть кристаллической структуры  $\text{FAP}$ , показывающая окружение атомов фтора. Атомы кислорода были удалены для упрощения. Атомы фтора равномерно разнесены ( $r_{FF} = 344 \text{ пкм}$ ) и расположены в колонны вдоль  $c$ -оси кристалла. Каждый атом фтора окружен тремя равноудаленными атомами фосфора при  $r_{FP} = 3,67 \text{ \AA}$ , которые расположены в вершинах равносторонних треугольников на плоскости, перпендикулярной к  $c$ -оси, а также тремя ионами  $\text{CaII}$  на расстоянии  $2.34 \text{ \AA}$ .

Хотя первый феноменологический подход к многоквантовой динамике ЯМР был развит еще в классической работе [17], последовательная квантовомеханическая теория в настоящее время развита преимущественно для одномерных систем [129–132]. Теория МК динамики ЯМР в одномерных системах основана на том, что несекулярный двухспиновый/двухквантовый гамильтониан (1.59), описывающий многоквантовую динамику, является  $XX$ -гамильтонианом [133], который для одномерных систем в приближении взаимодействий ближайших соседей может быть точно диагонализирован [134]. В результате многоквантовая динамика ЯМР в такой системе может быть исследована аналитически.

Одномерные цепочки ядерных спинов являются редкими объектами в твердом теле из-за дальнедействующего характера прямой магнитной дипольной связи. Одномерность нарушается из-за взаимодействия спинов из разных цепочек. Такие цепочки принято называть “квазиодномерными”. Список квазиодномерных

цепочек с прямым магнитным ДДИ, представленных в литературе, ограничивается цепочками в кристаллах минералов группы апатита, такими как  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  спиновые цепочки в кристаллах гидрокси- и фторапатита [135]. Отличительной особенностью этих структур является то, что расстояние между соседними цепочками примерно в 2.7 раза больше, чем расстояние между ближайшими спинами в цепочке [135]. Ориентируя кристалл так, чтобы внешнее магнитное поле было направлено параллельно цепочкам, можно добиться чтобы дипольная связь между ближайшими соседями в одной цепочке была по крайней мере в 40 раз сильнее, чем со спинами других цепочек. Это позволяет использовать для интерпретации экспериментальных данных модель изолированной спиновой цепочки. Первые экспериментальные исследования многоквантовой динамики ЯМР одномерных систем были начаты в [135, 136] на монокристалле гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  с гексагональной системой гидроксильных протонов. Другой пример квазиодномерной спиновой цепочки является довольно экзотическим, поскольку был получен искусственно с помощью изотопной инженерии. Линейные цепочки изотопов  $^{29}\text{Si}$  были получены в монокристалле кремния, состоящем из бесспинового изотопа  $^{28}\text{Si}$  [137].

Структура FAr, изученная с помощью рентгеноструктурного анализа [138], изображена на Рис. 1.3 (изображения были получены с помощью программного обеспечения VESTA [139]). FAr представляет собой гексагональный кристалл с пространственной группой  $P63/m$  и имеет параметры решетки  $a = 9.367(1) \text{ \AA}$  и  $c = 6.884(1) \text{ \AA}$  (гексагональная ось) с одной формальной единицей  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  на каждую элементарную ячейку. Таким образом, в элементарной ячейке имеется семь кристаллографически неэквивалентных атомных центров (Рис. 1.4а). Ядра  $^{19}\text{F}$  упорядочены в линейную цепочку вдоль оси  $c$  на гранях элементарных ячеек (Рис. 1.4а и б). Эти ядра разделены  $1/2$  размера решетки ( $3.44 \text{ \AA}$ ) на позициях  $z=1/4$  и  $3/4$ . При повороте на угол кратный  $\pi/3$  углы элементарной ячейки совпадут с шестью ближайшими атомами  $\text{F}^-$  на расстоянии  $9.37 \text{ \AA}$  в плоскости перпендикулярной оси  $c$ . Известно, что в структуре FAr присутствует два изотопа кальция: четыре CaI и шесть CaII. Колонки  $\text{Ca}^{2+}$  ионов параллельны цепочке ядер F и разделены половиной параметра решетки вдоль  $c$ -оси. Это  $2/5$  всех  $\text{Ca}^{2+}$  ионов в кристалле, и они представлены изотопом CaI. Остальные узлы  $\text{Ca}^{2+}$ , представленные как CaII, расположены в вершинах равносторонних треугольников в плоскости, перпендикулярной  $c$ -оси. В центрах треугольников располагаются ионы  $\text{F}^-$ . Расстояние между CaII и ионами  $\text{F}^-$   $2.34 \text{ \AA}$ . Два треугольника повернуты на  $60^\circ$  относительно друг друга вокруг  $c$ -оси. Тетраэдры  $\text{PO}_4^{3-}$  слегка искажены. Это приводит к трем неэквивалентным узлам кислорода. Ядра фосфора P можно представить в вершинах равносторонних треугольников, расположенных в шахматном порядке вдоль оси  $c$ , в плоскости, перпендикулярной оси  $c$  в положениях  $z = 1/4$  и  $3/4$  с ионами  $\text{F}^-$  в центре (Рис. 1.4а). Расстояние между F и ближайшими

P-ядрами составляет  $3.67 \text{ \AA}$ .

В работах [11–14] была разработана теория МК динамики для одномерной цепочки спинов, связанных диполь-дипольным взаимодействием, в приближении взаимодействий ближайших соседей. Было показано, что в одномерной спиновой цепочке, первоначально приготовленной в термодинамическом равновесном состоянии, на подготовительном периоде МК ЯМР эксперимента [17], возникают многоквантовые когерентности только нулевого и плюс/минус второго порядков. Теоретические значения интенсивностей многоквантовых когерентностей ЯМР нулевого  $G_0(\tau)$  и плюс/минус второго  $G_{\pm 2}(\tau)$  порядков в случае длинных линейных спиновых цепей (с числом спинов  $N \gg 1$ ) определяются формулами

$$G_0(\tau) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}J_0(4D\tau), \quad (1.63)$$

$$G_{\pm 2}(\tau) = \frac{1}{4} - \frac{1}{4}J_0(4D\tau), \quad (1.64)$$

где  $\tau$  - продолжительность подготовительного периода,  $D = D_{i,i+1}$  - дипольная константа связи ближайших соседей, а  $J_0$  - функция Бесселя первого рода порядка 0.

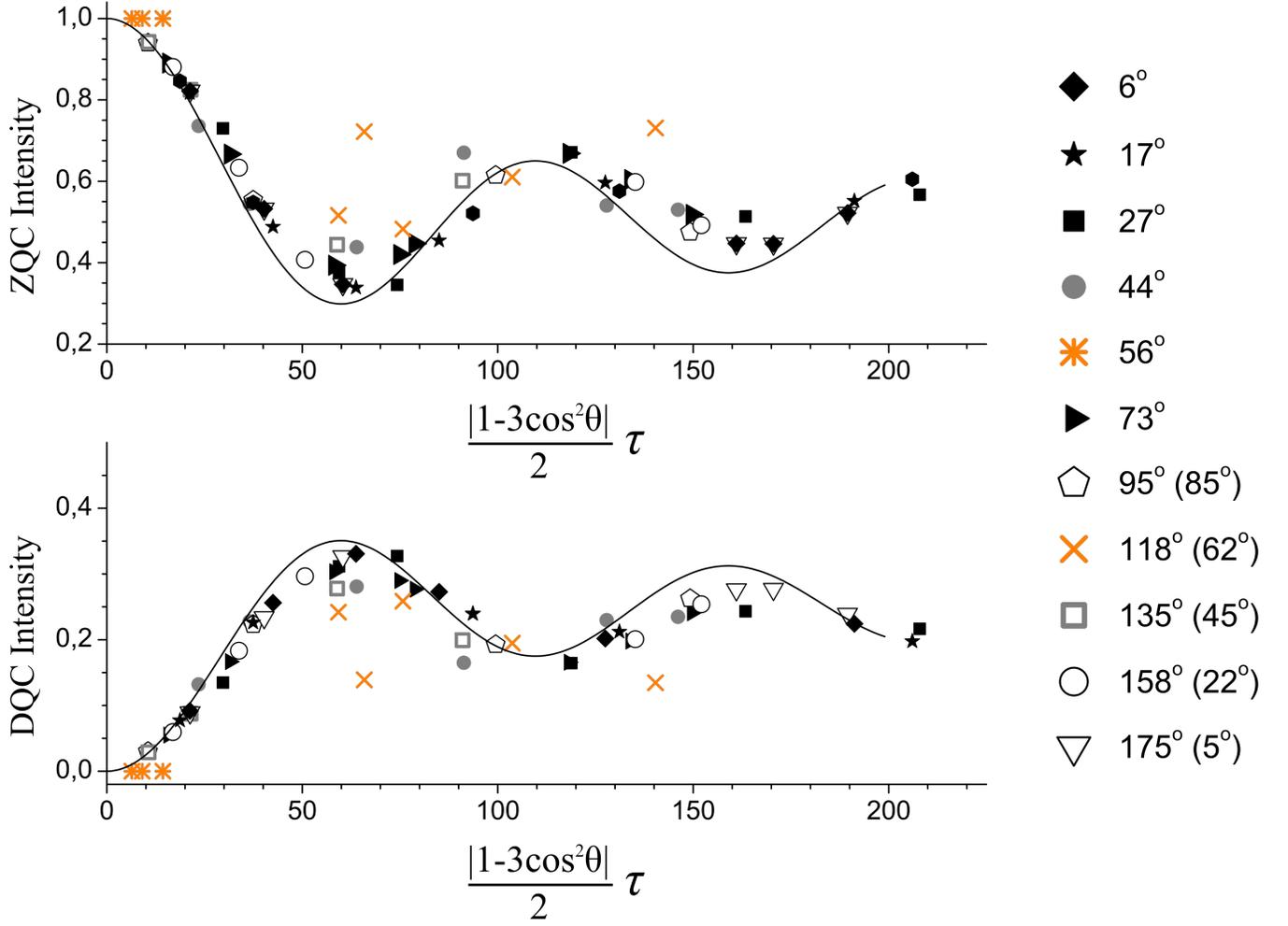


Рис. 1.4: Зависимости интенсивностей МК ЯМР когерентностей нулевого  $G_0(\tau)$  (сверху) и плюс/минус второго  $G_{\pm 2}(\tau)$  (снизу) порядков от масштабируемой длительности  $\bar{\tau}$  подготовительного периода для различных ориентаций образцов. Экспериментальные значения показаны в виде точек, а соответствующие теоретические (Ур. (1.63) и (1.64)) результаты показаны сплошными линиями.

Принимая во внимание, что единственный аргумент, влияющий на эволюцию МК когерентности в уравнениях (1.63) (1.64) равен  $4D\tau$ , зависимость интенсивностей МК когерентности от периода подготовки для различной ориентации спиновой цепи можно обобщить простым способом [32], введя безразмерный масштабный коэффициент  $|D(\theta)/D(0)|$  для длительности подготовительного периода  $\tau$ . Другими словами, можно ввести масштабированную ось длительности подготовительного периода:

$$\bar{\tau} = \left| \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{2} \tau \right|, \quad (1.65)$$

для которой интенсивности МК когерентностей нулевого и плюс/минус второго

порядков, полученные при различных ориентациях, коллапсируют на единую заданную кривую  $G_0(\tau)$  и  $G_{\pm 2}(\tau)$  соответственно (Рис. 1.4). Абсолютное значение в выражении (1.65) объясняется тем фактом, что интенсивности МК когерентности нечувствительны к знаку константы дипольной связи, согласно уравнениям (1.63) и (1.64).

Экспериментально наблюдаемые интенсивности МК когерентностей ЯМР достаточно хорошо следуют теоретическим предсказаниям в рассматриваемом диапазоне длительностей подготовительного периода. Очевидные отклонения на Рис. (1.4) наблюдаются только для ориентаций, близких к магическим углам ( $56^\circ$  и  $118^\circ$ ), где дипольная связь между спинами в одной цепи становится слабой. Для ориентации  $56^\circ$  появление когерентностей порядка  $\pm 2$  не наблюдается. МК когерентности ЯМР для ориентации  $118^\circ$ , по-видимому, обусловлены взаимодействиями спинов в разных цепях и, следовательно, не следуют общей тенденции. Некоторые небольшие отклонения наблюдаются для углов  $44^\circ$  и  $135^\circ$ , которые все еще близки к магическому углу. Последние отклонения можно отнести к большему влиянию погрешности установки угла. Изменения дипольной константы в этом диапазоне являются самыми сильными, что приводит к большей ошибке в определении поправочного коэффициента для времени подготовки. Ориентации цепи, близкие к перпендикулярному внешнему магнитному полю, не показывают существенных отклонений МК интенсивностей несмотря на то, что внутрицепочечное дипольное взаимодействие уменьшается примерно в два раза, а константа межцепочечного взаимодействия максимальна. Учитывая, что единственным регулируемым параметром в теории является дипольная константа связи между ближайшими соседями в цепи, данные очень хорошо соответствуют кривой.

### 1.5.3 Зигзагообразная цепочка ядерных спинов

В этом разделе будет рассмотрена экзотическая модель спиновой цепочки с чередующейся дипольной связью. До сих пор данная структура не была исследована в МК эксперименте ЯМР. Примером такой спиновой модели является квазиодномерная цепочка гидроксильных протонов в кристаллах гамбергита  $\text{Be}_2\text{VO}_3(\text{OH})$  [136, 140]. Химический состав и кристаллическая структура гамбергита существенно отличаются от структуры апатита. На первый взгляд, эти различия не в пользу гамбергита, если рассматривать его как спиновую цепочку. Относительная плотность ядер, составляющих цепочку (ядра  $^1\text{H}$ ), в гамбергите значительно больше, чем в апатите (ядра  $^{19}\text{F}$  или  $^1\text{H}$ ). Вследствие этого изолируемость отдельных спиновых цепочек хуже. Количество других ядер, обладающих значительным магнитным моментом, в гамбергите также больше. Тем не менее гамбергит демонстрирует тонкую структуру спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (Рис. 1.5), характерную для одномерных цепочек. Расчеты второго момента  $^1\text{H}$  Ван Флека в работе [31] показывают, что

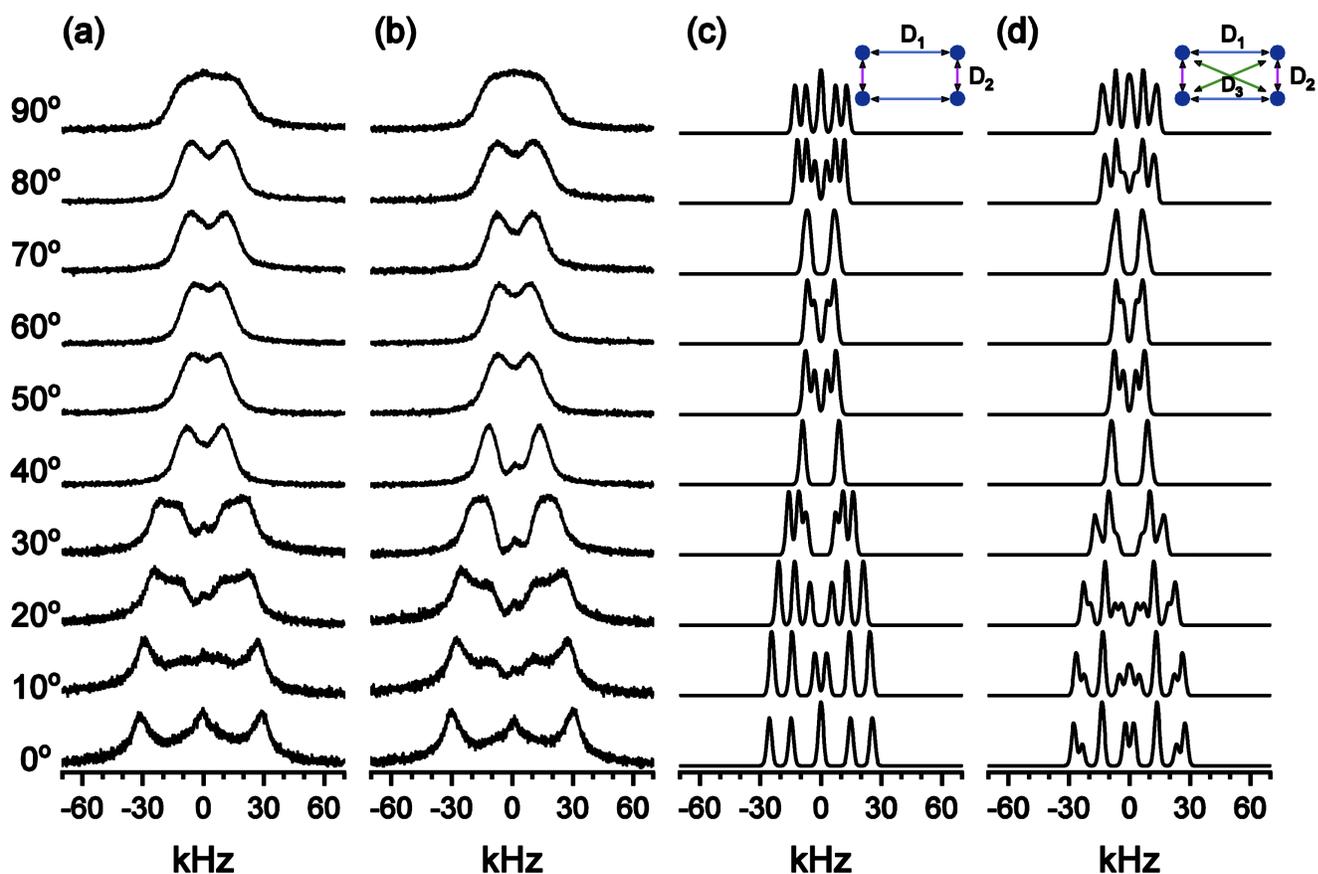


Рис. 1.5: Спектры ЯМР протонов  $^1\text{H}$  монокристалла гамбергита при вращении в двух различных плоскостях. Ось ординат — это угол между осью цепи ( $c$ -ось кристалла) и внешним магнитным полем. Экспериментальные данные в случае, когда ось вращения перпендикулярна  $c$ -оси и плоской плоскости кристалла, и когда перпендикулярна  $c$ -оси и плоской плоскости, изображены на (a) и (b) соответственно. Теоретические спектры для модельной цепочки, состоящей из четырех спинов, соединенных в кольцо (прямоугольник), с учетом только ближайших соседей и включая соседние взаимодействия, изображены на (c) и (d) соответственно.

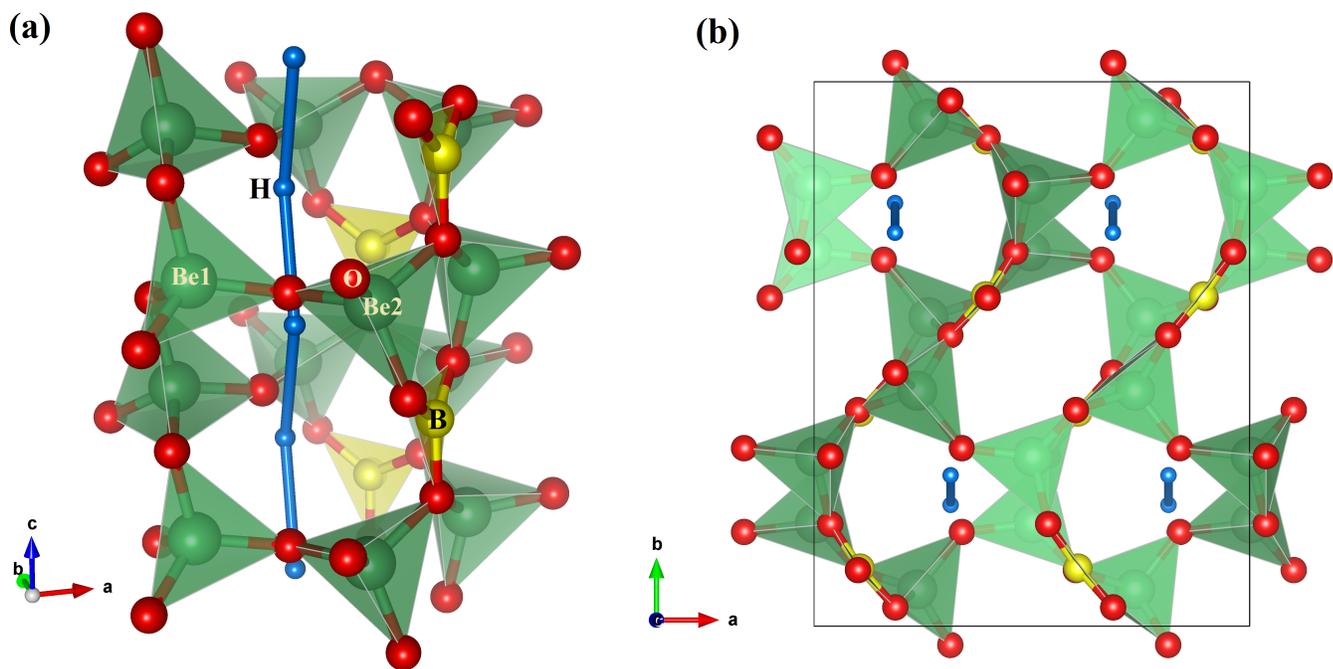


Рис. 1.6: Структура гамбергита  $\text{Be}_2\text{VO}_3(\text{OH})$ . (a) Цепочка протонов и соседние атомы. (b) Вид вдоль кристаллографической  $c$ -оси.

основной вклад вносят спины в одной цепи, что сравнимо со случаем апатита. Особенностью  $^1\text{H}$  спиновых цепочек гамбергита является то, что спины в них расположены не вдоль прямой линии, как в случае апатита, а образуют зигзаг вдоль направления цепочки (Рис. 1.6). Таким образом, в зависимости от ориентации во внешнем магнитном поле, цепочка может рассматриваться как однородная, с равными дипольными константами среди всех пар ближайших спинов, или зигзагообразная, где дипольная связь между ближайшими соседями чередуется между двумя значениями для последовательных пар спинов.

Гамбергит представляет собой орторомбический кристалл с пространственной группой  $R\bar{3}c$  и параметрами решетки  $a = 9,762(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,201(2) \text{ \AA}$  и  $c = 4,430(1) \text{ \AA}$  [136]. Число структурных единиц в элементарной ячейке равно  $Z = 8$ . Кристаллическая структура гамбергита показана на Рис. 1.6. Структура кристалла гамбергита может быть описана [136, 140–142] как состоящая из двух различных строительных блоков:  $\text{BeO}_3(\text{OH})$  тетраэдров и  $\text{BO}_3$  треугольников. Имеются две различные позиции Be, каждая из которых координируется тремя атомами O и группой OH. Каждый негидроксильный атом кислорода в тетраэдрах  $\text{BeO}_3(\text{OH})$  разделяется с другой единицей  $\text{BeO}_3(\text{OH})$  и треугольником  $\text{BO}_3$ . Боратная группа существует в виде почти идеального кислородного треугольника с атомом бора в центре. Группа OH разделяется между двумя тетраэдрами  $\text{BeO}_3(\text{OH})$ , а треугольники  $\text{BO}_3$  лежат в плоскости, параллельной оси  $c$ . Такое межполиэдрическое

соединение приводит к каркасоподобной структуре с искаженными каналами, идущими вдоль  $c$ -оси. Один из двух видов каналов содержит зигзагообразные цепочки спинов  $^1\text{H}$ . Эти цепочки лежат в плоскостях, параллельных  $bc$ -плоскости.

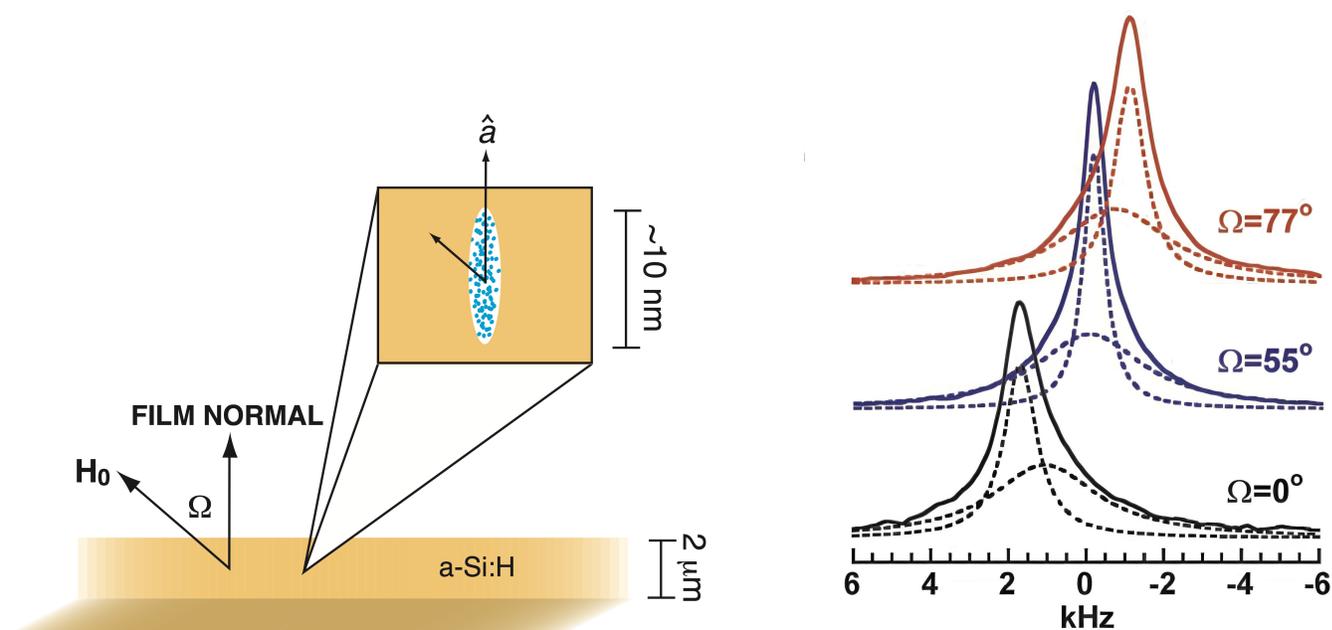
Изотоп	Природное содержание, %	Гиромагнитное отношение, $\frac{\text{рад}}{cT}$	Спин
$^9\text{Be}$	100	$3,75966 \times 10^7$	3/2
$^{10}\text{B}$	19,9	$2.87468 \times 10^7$	3
$^{11}\text{B}$	81,1	$8.584707 \times 10^7$	3/2

Таблица 1.1: ЯМР-активным ядра в структуре гамбергита.

Оценим применимость модели одномерных спиновых цепочек для кристалла гамбергита, на основе атомных координат, предоставленных Гатта и др. [136]. Проведем сравнение со структурой фторапатита, который, как известно, является хорошей моделью одномерной цепи в широком диапазоне ориентаций во внешнем магнитном поле [143]. Ячейки фторапатита и гамбергита сравнимы по размеру (объемы  $526.0 \text{ \AA}^3$  и  $527.6 \text{ \AA}^3$ , соответственно), но последний содержит в 4 раза больше протонов (каждая ячейка содержит 8 протонов, принадлежащих 4 цепочкам). Расстояние между ближайшими протонами в гамбергите составляет  $2.312 \text{ \AA}$ . Угол между ближайшими соседями и направлением цепи постоянен и составляет приблизительно  $16.7^\circ$ . Расстояние до ближайшего протона в соседней цепи составляет  $4.940 \text{ \AA}$ . Из этого следует, что изоляция спиновых цепей в гамбергите должна быть намного хуже, чем во фторапатите. Действительно, ближайшие спины соседних цепочек в гамбергите находятся только в 2.1 раза дальше, чем ближайшие спины в цепочке, по сравнению с почти 3 разами во фторапатите. Расстояние между ближайшими протонами в гамбергите постоянно, но они не лежат вдоль одного направления, в отличие от фторапатита, где спины одинаково расположены вдоль  $c$ -оси. Спины в гамбергите расположены цепочками вдоль  $c$ -оси зигзагообразно. Плоскости цепочек параллельны  $bc$ -плоскости (см. Рис. 1.6). Ближайшие соседи в цепочке лежат строго вдоль  $c$ -оси кристалла и расстояние между ними равно параметру латентности  $c = 4.43 \text{ \AA}$ . Расстояние между плоскостями цепочки вдоль направления  $a$  равно половине этого параметра  $a/2 = 4.881 \text{ \AA}$ . Расстояние между осями цепей вдоль направления  $b$  приблизительно равно половине этого параметра  $b/2 = 6.101 \text{ \AA}$ . Аналогично случаю расположения спинов вдоль  $c$ -оси, оси цепей вдоль направления  $b$  расположены в шахматном порядке (см. Рис. 1.6b и Рис. 1.6c). В орторомбической системе гамбергита две ближайшие цепи лежат в направлении  $a$ . Взаимодействие с двумя ближайшими протонами в этих цепях в 17 раз меньше, чем взаимодействие ближайших спинов в цепи. Взаимодействие с остальными окружающими спинами по крайней мере в 30 раз слабее. Другим важным моментом, который необходимо учитывать в структуре гамбергита, являются гетероядерные дипольные взаимодействия, поскольку число магнитно-активных изо-

топов больше по сравнению с фторапатитом. Ядра изотопа кислорода  $^{17}\text{O}$  можно смело игнорировать из-за низкой природной распространенности и низкого гиромагнитного отношения, но остальные ядра в структуре гамбергита являются ЯМР-активными (см. Таблицу 1.1). Тем не менее расчеты [31], учитывающие реальную геометрию и разницу в магнитных моментах, показывают, что доминирует дипольная связь между спинами в одной цепи. Вклад, обусловленный дипольным взаимодействием со спинами в одной цепочке, составляет более 96% от общего второго момента, когда цепочка ориентирована вдоль внешнего магнитного поля. Этот вклад уменьшается до 88% для  $1\text{H}$  спиновых цепочек гамбергита, наклоненных на 30 градусов от внешнего магнитного поля. Экспериментальная форма линии ЯМР  $^1\text{H}$  может быть описана с учетом взаимодействия с относительно небольшим количеством ближайших спинов в цепочке. Полученные результаты подтверждают, что спины  $^1\text{H}$  в кристаллах гамбергита могут служить хорошей моделью квазиодномерной спиновой цепи.

## 1.5.4 Модель эквивалентных спинов



(а) Иллюстрация поперечного сечения тонкой пленки гидрогенизированного аморфного кремния (a-Si:H) с увеличенной областью, показывающей вытянутую нанопору, содержащую газ  $H_2$  (синие точки).  $\Omega$  — угол между внешним магнитным полем ( $H_0$ ) и главной осью нанопоры.

(б) Спектры ЯМР протонов при комнатной температуре (сплошные линии) для тонкой пленки a-Si:H, снятые при различных ориентациях пленки относительно приложенного магнитного поля (4,7 тесла). Угол определен на Рис. 1.7а. Значение константы связи  $D$  зависит как от газа, так и от эффективного давления в нанопоре ( $\approx 1$  кБар).  $\Omega$  — угол между внешним магнитным полем ( $H_0$ ) и главной осью нанопоры.

Рис. 1.7

Для исследования многочастичной запутанности необходима такая модель взаимодействующих спинов, в которой многоспиновая динамика может быть изучена при низких температурах. Важно, чтобы модель содержала достаточно большое число спинов, и теория МК ЯМР была применима при произвольных температурах. Только тогда можно исследовать многоспиновую запутанность и ее зависимость от температуры. Несмотря на то, что уже разработана последовательная квантово-механическая теория МК динамики ЯМР для одномерных систем [129–131], они плохо подходят для исследования многочастичной запутанности. Дело в том, что точные решения для МК динамики ЯМР в одномерных системах показывают [129–131], что, начиная с состояния термодинамического равновесия, в приближении взаимодействия ближайших соседей возникают квантовые

когерентности только нулевого и плюс/минус второго порядков. В результате второй момент (дисперсия) МК спектра ЯМР мал, и многоквантовая запутанность не возникает. Дальние взаимодействия приводят к когерентностям более высокого порядка в МК спектрах ЯМР. Однако эти взаимодействия находятся за пределами точных решаемых моделей [26, 123, 144]. Таким образом, необходимо применять численные методы, чтобы учесть дальние спин-спиновые связи. Тем не менее даже суперкомпьютерные расчеты позволяют изучать МК динамику ЯМР спиновой цепочки, состоящей не более чем из двадцати пяти спинов, что недостаточно для исследования многочастичной запутанности в рамках МК динамики ЯМР.

Для исследования многоквантовой запутанности подходит модель эквивалентных спинов. Примером такой модели является несферическая нанопора [30], заполненная газом спин-несущих атомов (например, ксеноном) (Рис. 1.7а) или молекул в сильном внешнем магнитном поле. Диполь-дипольные взаимодействия (ДДВ) спин-несущих атомов (молекул) в таких нанопорах не усредняются до нуля в процессе молекулярной диффузии из-за пространственно ограниченной молекулярной диффузии в несферической нанопоре [30, 145]. Остаточные усредненные ДДВ определяются только одной константой связи (Рис. 1.7б), которая одинакова для всех пар взаимодействующих спинов [30, 145]. Значение константы связи зависит как от газа, так и от эффективного давления в нанопоре ( $\approx 1$  кБар). Это означает, что, по существу, мы имеем систему эквивалентных спинов. Ниже будет показано, что МК динамика ЯМР такой системы может быть исследована точно [146]. Необходимо подчеркнуть, что существуют некоторые ограничения для реализации описанной модели при исследовании нанопористых соединений МК методами ЯМР. Например, модель предполагает, что все нанопоры имеют одинаковый объем и одинаковую “несферическую” форму.

На подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР (см. раздел 1.5.1) МК динамика описывается усредненным несекулярным двухспиновым/двухквантовым гамильтонианом (1.59). Так как молекулярная диффузия газа значительно быстрее дипольного взаимодействия с характерным временем [25]

$$t \approx \omega_{\text{loc}}^{-1}, \quad \omega_{\text{loc}}^2 = \frac{\text{Tr}(H_{dz}^2)}{\text{Tr}(I_z^2)}. \quad (1.66)$$

и периода многоимпульсной последовательности, можно предположить, что спиновая динамика описывается усредненной константой дипольной связи  $D$ , которая одинакова для всех пар спинов. Следовательно, многоквантовый гамильтониан системы может быть записан как

$$\bar{H}_{\text{MQ}} = -\frac{D}{4} \left\{ (I^+)^2 + (I^-)^2 \right\}, \quad (1.67)$$

где  $I^\pm = \sum_{j=1}^N I_j^\pm$ ,  $N$  — число спинов в нанопоре.

Так как квадрат полного углового момента  $\hat{I}^2$  коммутирует с проекциями  $I$  на произвольное направление, то МК гамильтониан  $\bar{H}_{MQ}$  коммутирует с оператором квадрата полного углового момента

$$\left[ \bar{H}_{MQ}, \hat{I}^2 \right] = 0. \quad (1.68)$$

Отметим так же, что, если  $\lambda$  и  $u$  собственное значение и собственный вектор  $\bar{H}_{MQ}$ , то  $-\lambda$  и  $e^{-i\frac{\pi}{2}I_z}u$  так же являются собственным значением и собственным вектором соответственно.

Принимая во внимание свойство (1.68) и коммутационное соотношение  $[\hat{I}^2, I_z] = 0$ , можно перейти к мультипликативному базису общих собственных состояний  $\hat{I}^2$  и  $I_z$ . Поскольку  $\hat{I}^2$  сохраняется в МК эксперименте ЯМР, задача распадается на набор более простых задач для различных значений  $\hat{I}^2$ , то есть в базисе собственных значений  $\hat{I}^2$  и  $I_z$  гамильтониан  $\bar{H}_{MQ}$  имеет блочно-диагональный вид:

$$\bar{H}_{MQ} = \text{diag} \left\{ \bar{H}_{MQ}^{N/2}, \bar{H}_{MQ}^{N/2-1}, \dots, \bar{H}_{MQ}^{N/2-[N/2]} \right\}, \quad (1.69)$$

где каждый блок соответствует собственному значению полного углового момента.

Для построения блока матрицы  $H_{MQ}^S$  необходимо определить ненулевые элементы операторов  $I^\pm$ . Ненулевые элементы этих операторов, связанные с полным спиновым угловым моментом  $S$  и имеют вид

$$\bar{M}I^+ |M-1\rangle = \langle M-1| I^- |M\rangle = \sqrt{(S+M)(S-M+1)}, \quad (1.70)$$

где  $M = -S+1, -S+2, \dots, S-1, S$ . Отсюда можно сделать вывод, что

$$\begin{aligned} \langle M| (I^+)^2 |M-2\rangle &= \langle M-2| (I^-)^2 |M\rangle \\ &= \sqrt{(S+M)(S+M-1)(S-M+1)(S-M+2)}, \end{aligned} \quad (1.71)$$

где  $M = -S+2, -S+3, \dots, S-1, S$ , а остальные элементы равны нулю. Выражение (1.71) определяет ненулевые элементы блока гамильтониана  $H_{MQ}^S$ . Размер блока гамильтониана  $H_{MQ}^S$  равен  $2S+1$ . Полный размер гамильтониана,  $2^N$ , может быть определён, как сумма размерностей всех блоков:

$$\sum_N n(S, N)(2S+1) = 2^N, \quad (1.72)$$

где  $n(S, N)$  — количество состояний системы из  $N$  спинов с фиксированным значением полного углового момента  $S$ , которое может быть вычислено по формуле [147]:

$$n(S, N) = \frac{N!(2S+1)}{\left(\frac{N}{2} + S + 1\right)! \left(\frac{N}{2} - S\right)!}. \quad (1.73)$$

### 1.5.5 Измерение информации Фишера

В разделе 1.3.2 было показано, что величина квантовой информации Фишера определяет нижнюю границу числа запутанных частиц в системе. Дальнейшее исследование многочастичной запутанности требует разработки экспериментальных методов измерения квантовой информации Фишера. В этом разделе будет показано, что удвоенный второй момент распределения МК когерентностей ЯМР, которые возникают на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР (см. раздел 1.5.1), определяет нижнюю границу квантовой информации Фишера [15].

Пусть система в начальный момент времени находится в термодинамическом равновесии, тогда матрица плотности системы имеет вид

$$\rho(0) = \rho_{\text{eq}} = \frac{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT} I_z}}{\text{Tr} \left\{ e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT} I_z} \right\}} \approx \frac{1}{2^N} (1 + bI_z) \sim I_z. \quad (1.74)$$

Эволюционная матрица плотности на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР, где динамика определяется стационарным МК гамильтонианом  $H_{\text{MQ}}$ , может быть выражена как

$$\rho_{\text{HT}}(\tau) = e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} I_z e^{iH_{\text{MQ}}\tau}. \quad (1.75)$$

С учетом Ур. (2.6) выражение (1.62) финального сигнала МК эксперимента ЯМР  $G_{\text{HT}}(\tau, \phi)$  можно переписать в виде

$$\begin{aligned} G_{\text{HT}}(\tau, \phi) &= \text{Tr} \left\{ e^{iH_{\text{MQ}}\tau} e^{i\phi I_z} e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} I_z e^{iH_{\text{MQ}}\tau} e^{-i\phi I_z} e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} I_z \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ e^{i\phi I_z} \rho_{\text{HT}}(\tau) e^{-i\phi I_z} \rho_{\text{HT}}(\tau) \right\}. \end{aligned} \quad (1.76)$$

Из выражения (1.76) следует, что  $G_{\text{HT}}(\tau, \phi)$  является неупорядоченным по времени коррелятором “out-of-time ordered correlator” (ОТОС) [15, 124]. Важно отметить, что данное свойство является ключевым в доказательстве связи второго момента МК спектра ЯМР и квантовой информации Фишера. Все дальнейшие рассуждения будут опираться на него.

Второй момент (дисперсия)  $M_2(\tau)$  распределения интенсивностей МК когерентностей ЯМР может быть рассчитан из уравнения (1.76)

$$M_2(\tau) = -\frac{1}{G_{\text{HT}}(\tau, 0)} \left. \frac{d^2 G_{\text{HT}}(\tau, \phi)}{d\phi^2} \right|_{\phi=0}. \quad (1.77)$$

Для этого разложим выражение (1.76) для сигнала  $G_{\text{HT}}(\tau, \phi)$  в ряд по инкременту

фазы импульсов

$$\begin{aligned}
G_{\text{НТ}}(\tau, \phi) &= \text{Tr} \left\{ \rho_{\text{НТ}}(\tau) e^{i\phi I_z} \rho_{\text{НТ}}(\tau) e^{-i\phi I_z} \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ \left( 1 - iI_z\phi - \frac{1}{2}I_z^2\phi^2 \right) \rho_{\text{НТ}}(\tau) \left( 1 + iI_z\phi - \frac{1}{2}I_z^2\phi^2 \right) \rho_{\text{НТ}}(\tau) \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ \rho_{\text{НТ}}^2 - it[I_z, \rho_{\text{НТ}}(\tau)] + \phi^2 I_z \rho_{\text{НТ}}(\tau) I_z \rho_{\text{НТ}}(\tau) - \frac{\phi^2}{2} I_z^2 \rho_{\text{НТ}}^2(\tau) - \frac{\phi^2}{2} \rho_{\text{НТ}}(\tau) I_z^2 \rho_{\text{НТ}}(\tau) \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ \rho_{\text{НТ}}^2(\tau) \right\} - \phi^2 \text{Tr} \left\{ \rho_{\text{НТ}}^2(\tau) I_z^2 - (\rho_{\text{НТ}}(\tau) I_z)^2 \right\} + O(\phi^3). \quad (1.78)
\end{aligned}$$

Отсюда второй момент распределения МК когерентностей ЯМР

$$M_{2,\text{НТ}}(\tau) = 2\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{НТ}}(\tau)^2 I_z^2 - \rho_{\text{НТ}}(\tau) I_z \rho_{\text{НТ}}(\tau) I_z \right\}, \quad (1.79)$$

так как в МК эксперименте ЯМР сумма всех интенсивностей нормируется на 1 и

$$G_{\text{НТ}}(\tau, 0) = \text{Tr} \left\{ \rho_{\text{НТ}}(\tau)^2 \right\} = \text{Tr} \left\{ \sum_{n,m} \rho_n \rho_m \right\} = \text{Tr} \left\{ \sum_n \rho_n \rho_{-n} \right\} = \sum_n J_n(\tau) \equiv 1, \quad (1.80)$$

где  $\rho_n$  — вклад МК когерентности  $n$ -ого порядка в матрицу плотности  $\rho_{\text{НТ}}(\tau)$ , а  $J_n$  — интенсивность МК когерентности  $n$ -ого порядка. Выражение (1.79) для второго момента  $M_{2,\text{НТ}}(\tau)$  может быть выражено через собственные значения  $\lambda_i$  матрицы плотности  $\rho_{\text{НТ}}(\tau)$ :

$$\begin{aligned}
M_{2,\text{НТ}}(\tau) &= 2 \sum_{j,k} (\lambda_j^2 (I_z)_{jk} (I_z)_{kj} - \lambda_j (I_z)_{jk} \lambda_k (I_z)_{kj}) \\
&= 2 \sum_{j,k} (\lambda_j^2 - \lambda_j \lambda_k) (I_z)_{jk} (I_z)_{kj} \\
&= \sum_{j,k} (\lambda_j^2 - \lambda_j \lambda_k) (I_z)_{jk} (I_z)_{kj} + \sum_{j,k} (\lambda_j^2 - \lambda_j \lambda_k) (I_z)_{kj} (I_z)_{jk} \quad (1.81) \\
&= \sum_{j,k} (\lambda_j^2 - 2\lambda_j \lambda_k + \lambda_k^2) (I_z)_{kj} (I_z)_{jk} \\
&= \sum_{j,k} (\lambda_j - \lambda_k)^2 |\langle j | I_z | k \rangle|^2.
\end{aligned}$$

По определению 1.3.2 квантовая информация Фишера дается выражением

$$F_Q(\rho_{\text{НТ}}(\tau), I_z) = 2 \sum_{j,k} \frac{(\lambda_j - \lambda_k)^2}{\lambda_j + \lambda_k} |\langle j | I_z | k \rangle|^2. \quad (1.82)$$

Поскольку  $\text{Tr} \{\rho_{\text{HT}}\} = 1$ ,  $\lambda_j + \lambda_k \leq 1$  и

$$F_Q(\rho_{\text{HT}}(\tau), I_z) \geq 2 \sum_{j,k} (\lambda_j - \lambda_k)^2 |\langle j | I_z | k \rangle|^2. \quad (1.83)$$

Из выражений (1.83) и (1.81) следует, что

$$F_Q(\rho_{\text{HT}}(\tau), I_z) \geq 2M_{2,\text{HT}}(\tau). \quad (1.84)$$

Таким образом, нижняя граница информации Фишера равна удвоенному второму моменту.

Данный результат получен в случае высоких зеемановских температур, когда начальное состояние системы  $I_z$ . В свою очередь квантовые корреляции преимущественно возникают при температурах близких к нулю. В следующей главе 2 будет обсуждено такое обобщение МК эксперимента ЯМР, которое позволяет измерять информацию Фишера при произвольной температуре.

## Глава 2

# Измерение информации Фишера в МК эксперименте ЯМР

В разделе 1.5.5 обсуждалась связь между вторым моментом распределения интенсивностей МК когерентностей ЯМР и квантовой информацией Фишера [27, 148]. В частности, было показано, что в классическом эксперименте ЯМР, когда сигнал усредняется по наблюдаемой  $I_z$ , в области высоких температур второй момент МК спектра соответствует нижней границе квантовой информации Фишера [15]. Ниже будет показано, что МК эксперимент ЯМР может быть проведён таким образом, что связь квантовой информации Фишера со вторым моментом сохранится для произвольных температур. Основные результаты этой главы отражены в работе S. I. Doronin, E. V. Fel'dman, I. D. Lazarev, Many-particle entanglement in multiple quantum nuclear-magnetic-resonance spectroscopy, *Physical Review A*, 100(2):022330, 2019.

### 2.1 МК динамика ЯМР при низких температурах

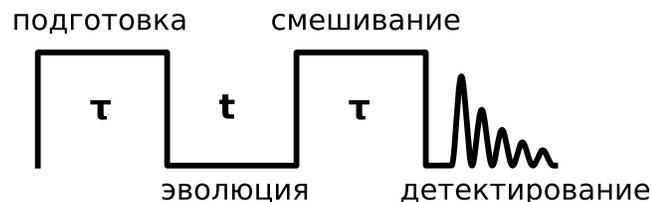


Рис. 2.1: Схема МК эксперимента ЯМР.

В первую очередь рассмотрим теорию МК динамики ЯМР (см. раздел 1.5.1) для термодинамического равновесного начального состояния системы  $\rho_{\text{eq}}$ , которое определяется выражением

$$\frac{e^{\beta I_z}}{Z}, \quad \beta = \frac{\hbar\omega_0}{kT}, \quad (2.1)$$

где  $Z = \text{Tr} \{e^{\beta I_z}\}$  — статистическая сумма,  $\hbar$  и  $k$  — постоянная Планка и постоянная Больцмана соответственно,  $\omega_0$  — ларморовская частота,  $T$  — температура, и  $I_z$  — оператор проекции полного углового момента на ось  $z$ , которая направлена вдоль сильного внешнего магнитного поля.

Для теоретического исследования МК динамики ЯМР необходимо найти эволюционную матрицу плотности  $\rho(\tau)$  на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР (см. раздел 1.5.1), решив уравнение Лиувилля [25]

$$i\frac{d\rho}{d\tau} = [H_{\text{MQ}}, \rho(\tau)] \quad (2.2)$$

с начальной матрицей плотности  $\rho(0)$ , находящейся в термодинамическом равновесии,

$$\rho(0) = \rho_{\text{eq}}. \quad (2.3)$$

Так как в рассматриваемом случае гамильтониан  $H_{\text{MQ}}$  не зависит от времени, эволюционная матрица плотности может быть выражена как

$$\rho_{\text{LT}}(\tau) = e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} \rho_{\text{eq}} e^{iH_{\text{MQ}}\tau}. \quad (2.4)$$

В области высоких температур, когда  $\beta = \frac{\hbar\omega_0}{kT} \ll 1$ , начальную матрицу плотности  $\rho_{\text{eq}}$  можно разложить в ряд по  $\beta$ :

$$\rho_{\text{eq}} \approx \frac{1}{2^N} (1 + \beta I_z). \quad (2.5)$$

В этом случае эволюционную матрицу плотности можно переписать, как

$$\rho_{\text{HT}}(\tau) = e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} I_z e^{iH_{\text{MQ}}\tau}, \quad (2.6)$$

Экспериментальное исследование МК динамики ЯМР заключается в проведении МК эксперимента ЯМР (см. раздел 1.5.1) и последующем измерении интенсивностей МК когерентностей ЯМР. В результате проведения всех периодов МК эксперимента ЯМР (Рис. 2.1) итоговый сигнал  $G(\tau, \phi)$  хранится в информации о населенностях энергетических уровней [130]. Выражение для сигнала  $G(\tau, \phi)$  имеет вид

$$G(\tau, \phi) = \text{Tr} \{e^{iH_{\text{MQ}}\tau} e^{i\phi I_z} e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} \rho_{\text{eq}} e^{iH_{\text{MQ}}\tau} e^{-i\phi I_z} e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} I_z\}. \quad (2.7)$$

Перегруппировкой множителей, выражение (2.7) может быть переписано через  $\rho_{\text{ЛТ}}(\tau)$  и  $\rho_{\text{НТ}}(\tau)$ :

$$G(\tau, \phi) = \text{Tr} \left\{ e^{i\phi I_z} \rho_{\text{ЛТ}}(\tau) e^{-i\phi I_z} \rho_{\text{НТ}}(\tau) \right\}. \quad (2.8)$$

Для получения выражений сигналов отдельных когерентностей, перейдем к представлению матриц плотности  $\rho_{\text{ЛТ}}(\tau)$  и  $\rho_{\text{НТ}}(\tau)$  в виде ряда

$$\rho_{\text{ЛТ}}(\tau) = \sum_n \rho_{\text{ЛТ}}^{(n)}(\tau); \quad \rho_{\text{НТ}}(\tau) = \sum_n \rho_{\text{НТ}}^{(n)}(\tau), \quad (2.9)$$

где  $\rho_{\text{ЛТ}}^{(n)}(\tau)$  и  $\rho_{\text{НТ}}^{(n)}(\tau)$  это вклад МК когерентности  $n$ -ого порядка в матрицы плотности  $\rho_{\text{ЛТ}}(\tau)$  и  $\rho_{\text{НТ}}(\tau)$  соответственно. Подставляя (2.9) в (2.8), итоговый сигнал  $G(\tau, \phi)$  МК когерентностей ЯМР можно переписать в виде

$$G(\tau, \phi) = \sum_n e^{in\phi} \text{Tr} \left\{ \rho_{\text{ЛТ}}^{(n)}(\tau) \rho_{\text{НТ}}^{(-n)}(\tau) \right\}, \quad (2.10)$$

где учтены коммутационные соотношения

$$\left[ I_z, \rho_{\text{ЛТ}}^{(n)}(\tau) \right] = n \rho_{\text{ЛТ}}^{(n)}(\tau); \quad \left[ I_z, \rho_{\text{НТ}}^{(n)}(\tau) \right] = n \rho_{\text{НТ}}^{(n)}(\tau). \quad (2.11)$$

Нормированные интенсивности МК когерентностей ЯМР могут быть выражены следующим образом

$$J_n(\tau) = \frac{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{ЛТ}}^{(n)}(\tau) \rho_{\text{НТ}}^{(-n)}(\tau) \right\}}{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{eq}} I_z \right\}} = \frac{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{ЛТ}}^{(n)}(\tau) \rho_{\text{НТ}}^{(-n)}(\tau) \right\}}{\frac{N}{2} \tanh \frac{\beta}{2}}. \quad (2.12)$$

МК когерентности ЯМР имеют несколько свойств. Во-первых, в момент времени  $\tau = 0$  нормированная интенсивность  $J_0(0)$  МК когерентности ЯМР нулевого порядка равна 1, а остальные интенсивности равны нулю. Во-вторых, сумма всех нормированных когерентностей равна единице. Докажем это утверждение. Используя выражения (3.3) и (2.6) выразим  $\rho_{\text{ЛТ}}(\tau)$  через  $\rho_{\text{НТ}}(\tau)$ .

$$\rho_{\text{ЛТ}}(\tau) = \frac{1}{Z} \exp \left( b e^{-iH_{\text{МQ}}\tau} I_z e^{iH_{\text{МQ}}\tau} \right) = \frac{1}{Z} e^{\beta \rho_{\text{НТ}}(\tau)}. \quad (2.13)$$

Подставляя выражение (2.13) в (2.12) получаем

$$\begin{aligned} \sum_n J_n(\tau) &= \frac{\sum_{n,m} \text{Tr} \left\{ \rho_{\text{LT}}^{(n)}(\tau) \rho_{\text{HT}}^{(m)}(\tau) \right\}}{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{eq}} I_z \right\}} = \\ &= \frac{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{LT}}(\tau) \rho_{\text{HT}}(\tau) \right\}}{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{eq}} I_z \right\}} = \frac{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{HT}}(\tau) e^{\beta \rho_{\text{HT}}(\tau)} \right\}}{Z \text{Tr} \left\{ \rho_{\text{eq}} I_z \right\}} = \\ &= \frac{\frac{d}{db} \ln \text{Tr} \left\{ e^{\beta I_z} \right\}}{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{eq}} I_z \right\}} = \frac{\frac{1}{2} N \tanh \left( \frac{\beta}{2} \right)}{\frac{1}{2} N \tanh \left( \frac{\beta}{2} \right)} = 1. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Ур. (2.14) подтверждает, что сумма МК когерентностей ЯМР сохраняется на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР.

## 2.2 Приведенные МК когерентности ЯМР

В предыдущем разделе было получено выражение (2.8) коррелятора сигнала  $G(\tau, \phi)$ , которое в области высоких температур имеет вид

$$G_{\text{HT}}(\tau, \phi) = \frac{\beta}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{i\phi I_z} \rho_{\text{HT}}(\tau) e^{-i\phi I_z} \rho_{\text{HT}}(\tau) \right\}, \quad (2.15)$$

так как согласно разложению (2.5)

$$\rho_{\text{LT}}(\tau) \approx \frac{1}{2^N} (1 + \beta \rho_{\text{HT}}(\tau)). \quad (2.16)$$

Так же в разделе 1.5.5 отмечено, что связь второго момента МК спектра ЯМР и квантовой информации Фишера обеспечивается благодаря особому виду коррелятора сигнала. Выражение (2.15) для  $G_{\text{HT}}(\tau, \phi)$  в высокотемпературной области удовлетворяет этому требованию, в отличие от выражения (2.8) для  $G(\tau, \phi)$ .  $G(\tau, \phi)$  не является неупорядоченным по времени коррелятором, так как выражение (2.7) содержит разные матрицы  $\rho_{\text{LT}}(\tau)$  и  $\rho_{\text{HT}}(\tau)$ . Однако можно обобщить МК эксперимент ЯМР таким образом, чтобы привести сигнал  $G(\tau, \phi)$  к нужному виду. Для достижения такого поведения коррелятора финального сигнала МК эксперимента ЯМР необходимо усреднить сигнал, полученный после трех периодов (Рис. 2.1), по начальному состоянию  $\rho_{\text{eq}}$ . Тогда коррелятор сигнала будет описываться следующим выражением

$$\begin{aligned} G_{\text{LT}}(\tau, \phi) &= \text{Tr} \left\{ e^{iH_{\text{MQ}}\tau} e^{i\phi I_z} e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} \rho_{\text{eq}} e^{iH_{\text{MQ}}\tau} e^{-i\phi I_z} e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} \rho_{\text{eq}} \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ e^{i\phi I_z} e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} \rho_{\text{eq}} e^{iH_{\text{MQ}}\tau} e^{-i\phi I_z} e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} \rho_{\text{eq}} e^{iH_{\text{MQ}}\tau} \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ e^{i\phi I_z} \rho_{\text{LT}}(\tau) e^{-i\phi I_z} \rho_{\text{LT}}(\tau) \right\}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Из выражения (2.17) следует, что  $G_{\text{LT}}(\tau, \phi)$  является неупорядоченным по времени коррелятором при произвольных температурах. Важно отметить, что полученный результат для начальной матрицы (3.3) легко обобщить на произвольное начальное состояние. Связь квантовой информации Фишера и второго момента будет выполняться всегда, если по прошествии трех периодов (Рис. 2.1) МК эксперимента ЯМР проводить усреднение по начальному состоянию. Это наблюдение будет играть важную роль в следующей Главе 3 при рассмотрении МК динамики ЯМР дипольных упорядоченных состояний.

Нормированные интенсивности МК когерентностей ЯМР для сигнала  $G_{\text{LT}}(\tau, \phi)$  могут быть записаны по аналогии с (2.12):

$$J_{\text{LT},n}(\tau) = \frac{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{LT}}^{(n)}(\tau) \rho_{\text{LT}}^{(-n)}(\tau) \right\}}{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{eq}}^2 \right\}}. \quad (2.18)$$

В этом случае нормировочный член определяется как

$$\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{eq}}^2 \right\} = \frac{2^N \cosh^N(\beta)}{Z^2}. \quad (2.19)$$

Когерентности определяемые выражением (2.18) являются приведенными МК когерентностями ЯМР. Используя разложение (2.9), сумма интенсивностей приведенных МК когерентностей ЯМР (2.18) может быть записана как

$$\begin{aligned} \sum_n J_{\text{LT},n}(\tau) &= \frac{\text{Tr} \left\{ \sum_n \rho_{\text{LT}}^{(n)}(\tau) \rho_{\text{LT}}^{(-n)}(\tau) \right\}}{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{eq}}^2 \right\}} = \frac{\text{Tr} \left\{ \sum_{m,n} \rho_{\text{LT}}^{(n)}(\tau) \rho_{\text{LT}}^{(m)}(\tau) \right\}}{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{eq}}^2 \right\}} \\ &= \frac{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{LT}}^2(\tau) \right\}}{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{eq}}^2(\tau) \right\}} = \frac{\text{Tr} \left\{ e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} \rho_{\text{eq}}^2 e^{iH_{\text{MQ}}\tau} \right\}}{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{eq}}^2 \right\}} = 1. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Из уравнения (2.20) можно сделать вывод, что сумма МК когерентностей ЯМР сохраняется на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР [17].

Удвоенный второй момент (дисперсия)  $M_2(\tau)$  распределения интенсивностей приведенных МК когерентностей ЯМР  $J_{\text{LT},n}(\tau)$  является нижней границей квантовой информации Фишера  $F_Q$  (см. раздел 1.5.5):

$$F_Q(\tau) \geq 2M_2(\tau), \quad (2.21)$$

где второй момент может быть выражен [149] как

$$M_2(\tau) = \sum_n n^2 J_{\text{LT},n}(\tau). \quad (2.22)$$

## 2.3 Выводы

В этой главе было предложено обобщение МК эксперимента ЯМР, позволяющее измерять нижнюю границу квантовой информации Фишера в произвольный момент времени подготовительного периода МК эксперимента ЯМР с произвольным начальным состоянием системы. В свою очередь квантовая информация Фишера является ключевой концепцией в квантовой теории информации и основной мерой в квантовой метрологии. В частности квантовая информация Фишера может выступать в качестве количественной оценки запутанных частиц в системе. Таким образом, становится возможным исследование многочастичной запутанности в МК эксперименте ЯМР. Более того, разработанный подход позволяет исследовать температурную зависимость многочастичной запутанности.

Результаты полуаналитического анализа многочастичной запутанности в системе спин-несущих молекул (атомов) представлены в следующей главе 3.

## Глава 3

# Многоспиновая запутанность в системе эквивалентных спинов

Результат, полученный в предыдущей главе 2, позволяет в рамках МК динамики ЯМР прояснить более глубокие связи между МК когерентностями ЯМР и запутанностью. Эти связи соответствуют распространению МК корреляций внутри многочастичной системы в процессе эволюции. В результате из второго момента спектра интенсивностей МК когерентностей ЯМР можно извлечь информацию о многочастичной запутанности и свидетелях запутанности.

Для исследования многочастичной запутанности необходимо работать с моделью, которая содержит достаточно большое ( $> 50$ ) количество взаимодействующих спинов и может быть экспериментально исследована при низких температурах. Только тогда можно исследовать многочастичную запутанность и ее зависимость от температуры. В разделе 1.5.4 была рассмотрена несферическая нанопора, заполненная газом со спин-несущими атомами (например, ксеноном) или молекулами в сильном внешнем магнитном поле. Эта модель полностью отвечает поставленным требованиям. По существу нанопора является системой эквивалентных спинов, и ее МК динамика ЯМР может быть исследована точно.

На подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР гамильтониан системы эквивалентных спинов определяется выражением (см 1.5.4)

$$H_{\text{MQ,es}} = -\frac{D_{\text{es}}}{4} \left( (I^+)^2 + (I^-)^2 \right), \quad I^\pm = \sum_{j=1}^N I_j^\pm \quad (3.1)$$

где  $I_j^+$  и  $I_j^-$  — повышающий и понижающий операторы спина  $j$ ,  $N$  — число спинов в нанопоре,  $D_{\text{es}}$  — константа ДДВ, усредненная по быстрой молекулярной диффузии спин-несущих частиц в нанопоре. Как уже было обсуждено в разделе 1.5.4,

гамильтониан  $H_{\text{MQ}}$  коммутирует с квадратом полного спинового углового момента  $\hat{I}^2$ , поэтому удобно перейти к базису, состоящего из общих собственных состояний  $\hat{I}^2$  и  $I_z$ . В этом базисе гамильтониан  $H_{\text{MQ,es}}$  состоит из блоков  $H_{\text{MQ,es}}^S$ , соответствующих различным значениям полного спинового углового момента  $S$ :

$$\hat{I}^2 = S(S + 1), S = N/2, N/2 - 1, N/2 - 2, \quad (3.2)$$

где  $N/2 - [N/2]$ ,  $[i]$  - целая часть  $i$ .

Далее в этой главе будут рассмотрены два наиболее интересных начальных состояний системы и исследованы температурные зависимости многоспиновой запутанности для каждого случая. Основные результаты этой главы отражены в работах S. I. Doronin, E. V. Fel'dman, I. D. Lazarev, Many-particle entanglement in multiple quantum nuclear-magnetic-resonance spectroscopy, *Physical Review A*, 100(2):022330, 2019 и И. Д. Лазарев и Э. Б. Фельдман, Многоспиновая запутанность в многоквантовом ЯМР с дипольным упорядоченным начальным состоянием, *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 158(5):832–839, 2020.

### 3.1 Термодинамическое равновесное начальное состояние

Для исследования многочастичной запутанности в зависимости от температуры в этом разделе будет рассмотрена МК динамика ЯМР системы эквивалентных спинов размера  $N$  с начальным термодинамическим равновесным состоянием  $\rho_{\text{eq}}$ :

$$\rho(0) = \rho_{\text{eq}} = \frac{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}I_z}}{Z}, \quad (3.3)$$

где  $Z = \text{Tr} \left\{ e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}I_z} \right\}$  — статистическая сумма,  $\hbar$  и  $k$  — постоянная Планка и постоянная Больцмана,  $\omega_0$  — Ларморовская частота,  $T$  — температура, и  $I_z$  — оператор проекции полного углового момента на ось  $z$ , которая направлена вдоль сильного внешнего магнитного поля. Существующий теоретический подход [146, 150] к МК динамике ЯМР системы эквивалентных спинов применим только в высокотемпературной области. Для исследования многочастичной запутанности, необходимо разработать теорию МК динамики ЯМР системы эквивалентных спинов для произвольных температур, что будет сделано ниже.

Поскольку и гамильтониан  $H_{\text{MQ,es}}$ , и начальная матрица плотности из уравнения (3.3) имеют блочную структуру, можно заключить, что эволюционная матрица плотности  $\rho_{\text{LT}}(\tau)$ :

$$\rho_{\text{LT}}(\tau) = e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} \rho_{\text{eq}} e^{iH_{\text{MQ}}\tau}, \quad (3.4)$$

также состоит из блоков  $\rho_{\text{LT}}^S(\tau)$ , где  $(S = \frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, \dots, \frac{N}{2} - \lfloor \frac{N}{2} \rfloor)$ . Введем обозначение  $\rho_{\text{LT},n}^S(\tau)$  для вклада в блок  $\rho_{\text{LT}}^S(\tau)$  от МК когерентности ЯМР порядка  $n$ . Тогда вклад  $J_{\text{LT},n}^S(\tau)$  в интенсивность приведенной МК когерентности ЯМР  $n$ -го порядка определяется как

$$J_{\text{LT},n}^S(\tau) = \frac{\text{Tr} \left\{ \rho_{\text{LT}}^{(n),S}(\tau) \rho_{\text{LT}}^{(-n),S}(\tau) \right\}}{\text{Tr} \left\{ \rho_{eq}^2 \right\}}. \quad (3.5)$$

Таким образом, задача вычисления когерентностей сводится к вычислению отдельных вкладов для каждого значения полного углового момента  $S$ .

Наблюдаемые интенсивности приведенных МК когерентностей ЯМР рассчитываются по формуле:

$$J_{\text{LT},n}(\tau) = \sum_S n_N(S) J_{\text{LT},n}^S(\tau), \quad (-N \leq n \leq N), \quad (3.6)$$

где  $n_N(S)$  — кратность интенсивности  $J_{n,S}(\tau)$ , определенная в разделе 1.5.4 в (1.73).

### 3.1.1 Аналитическое решение для трехспиновой системы

В этом разделе будет рассмотрена система из  $N = 3$  спинов, связанных  $H_{\text{MQ,es}}$  гамильтонианом, определенном в выражении (3.1). Возможными значениями полного углового момента спина  $S$  являются  $\frac{3}{2}$  и  $\frac{1}{2}$ . Ненулевые элементы блока гамильтониана  $H_{\text{MQ,es}}^S$  определены в выражении (1.71). Матричное представление  $H_{\text{MQ,es}}^{3/2}$  имеет вид

$$H_{\text{MQ,es}}^{3/2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}D}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}D}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}D}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}D}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Собственные значения  $\lambda_{3/2}^{(i)}$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) блока гамильтониана  $H_{\text{MQ,es}}^{3/2}$  следующие

$$\lambda_{3/2}^{(1)} = -\frac{\sqrt{3}D}{2}, \quad \lambda_{3/2}^{(2)} = -\frac{\sqrt{3}D}{2}, \quad \lambda_{3/2}^{(3)} = \frac{\sqrt{3}D}{2}, \quad \lambda_{3/2}^{(4)} = \frac{\sqrt{3}D}{2}. \quad (3.8)$$

Соответствующий набор собственных векторов выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}
u_{3/2}^{(1)} &= \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right), \\
u_{3/2}^{(2)} &= \left( 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right), \\
u_{3/2}^{(3)} &= \left( -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right), \\
u_{3/2}^{(4)} &= \left( 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right).
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Блок  $H_{\text{MQ,es}}^{1/2}$  является скаляром

$$H_{\text{MQ,es}}^{1/2} = 0. \tag{3.10}$$

Блоки эволюционной матрицы плотности  $\rho_{\text{LT}}^{n/2}(\tau)$  ( $n = 1, 3$ ) могут быть вычислены по формуле

$$\rho_{\text{LT}}^{n/2}(\tau) = U_{n/2} e^{-i\Lambda^{n/2}\tau} U_{n/2}^+ \rho_{\text{LT}}^{n/2}(0) U_{n/2} e^{i\Lambda^{n/2}\tau} U_{n/2}^+, \tag{3.11}$$

где  $\Lambda^{n/2}$  — диагональная матрица собственных значений,  $U_{n/2}$  — матрица собственных векторов блока  $H_{\text{MQ,es}}^{n/2}$  ( $n = 1, 3$ ), а начальная матрица плотности  $\rho_{\text{LT}}^{n/2}(0)$  имеет вид:

$$\rho_{\text{LT}}^{3/2}(0) = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} e^{\frac{3\beta}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{\frac{\beta}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\frac{\beta}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-\frac{3\beta}{2}} \end{pmatrix}, \quad \rho_{\text{LT}}^{1/2}(0) = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} e^{\frac{\beta}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{\beta}{2}} \end{pmatrix}. \tag{3.12}$$

После вычисления выражений (3.8), (3.9), (3.11) и (3.12) с  $n = 3$ , получаем

$$\rho_{\text{LT}}^{3/2}(\tau) = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} ue^{-\frac{\beta}{2}} + ve^{\frac{3\beta}{2}} & 0 & -ie^{\frac{\beta}{2}}w & 0 \\ 0 & ue^{-\frac{3\beta}{2}} + ve^{\frac{\beta}{2}} & 0 & -ie^{-\frac{\beta}{2}}w \\ ie^{\frac{\beta}{2}}w & 0 & ue^{\frac{3\beta}{2}} + ve^{-\frac{\beta}{2}} & 0 \\ 0 & ie^{-\frac{\beta}{2}}w & 0 & ue^{\frac{\beta}{2}} + ve^{-\frac{3\beta}{2}} \end{pmatrix}, \tag{3.13}$$

где

$$u = \sin^2 \left( \frac{\sqrt{3}}{2} D\tau \right), \quad v = \cos^2 \left( \frac{\sqrt{3}}{2} D\tau \right), \quad w = \sin(\beta) \sin \left( \sqrt{3} D\tau \right). \tag{3.14}$$

Аналогичные вычисления для матрицы  $\rho_{\text{LT}}^{1/2}(\tau)$  с использованием выражений (3.11) и (3.12) дают

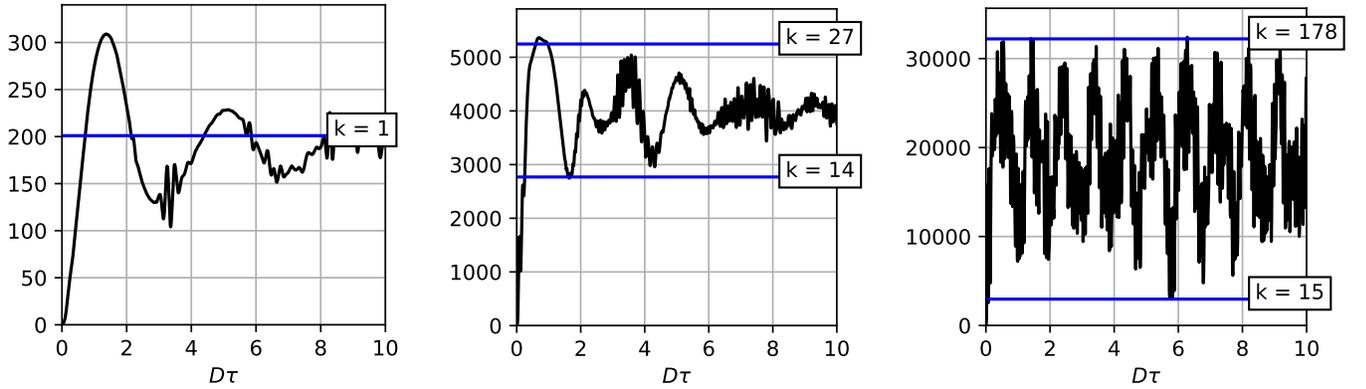
$$\rho_{\text{LT}}^{1/2}(\tau) = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} e^{\frac{\beta}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{\beta}{2}} \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

В рассматриваемой системе появляются только МК когерентности ЯМР нулевого и плюс/минус второго порядков. Эти интенсивности могут быть вычислены с помощью выражений (3.5), (3.13) и (3.15)

$$\begin{aligned} J_{\text{LT},0}(\tau) &= 1 - \frac{1}{2} \tanh^2(\beta) \sin^2(\sqrt{3}D\tau), \\ J_{\text{LT},\pm 2}(\tau) &= \frac{1}{4} \tanh^2(\beta) \sin^2(\sqrt{3}D\tau). \end{aligned} \quad (3.16)$$

Можно убедиться что сумма интенсивностей (3.16) равна 1 и не зависит от времени  $\tau$ , так же как и в (2.14).

### 3.1.2 Температурная зависимость многочастичной запутанности



(a)  $\beta = 0.1$ . Выше горизонтальной линии детектируется только парная запутанность.

(b)  $\beta = 0.5$ . В полосе, ограниченной горизонтальными линиями ( $k = 14$  и  $k = 27$ ), детектируется запутанность от 15 до 27 спинов.

(c)  $\beta = 3.5$ . Детектируется запутанность почти всех спинов (179 из 201).

Рис. 3.1: Зависимость нижней границы квантовой информации Фишера  $F_Q = 2M_2(\tau)$  от безразмерного времени  $D_{\text{es}}\tau$  с термодинамическим равновесным начальным состоянием  $\rho_{\text{eq}}$  системы с  $N = 201$  частиц.

В этом разделе приведены результаты полуаналитических расчетов МК спектра ЯМР для модели спин-несущих молекул (атомов) в нанопоре в термодинамическом равновесном состоянии. Будет рассмотрена зависимость нижней границы

квантовой информации Фишера от времени и температуры. А также будут получены оценки количества запутанных частиц в системе, состоящей из 201 спина.

Интенсивности приведенных МК когерентностей ЯМР определяются уравнениями (2.18) и (2.19) как при высоких ( $\beta < 1$ ), так и при низких ( $\beta > 1$ ) температурах. Нижняя граница квантовой информации Фишера может быть посчитана из выражений (2.18), (2.19), (2.21) и (2.22).

Значение параметра  $\beta = 0.1$ , соответствует температуре  $T = 2.4 \cdot 10^{-1}$  К при Ларморовской частоте  $\omega_0 = 2\pi \cdot 500 \cdot 10^6$  с $^{-1}$  (Рис. 3.1а). Неравенство (1.22) может быть выполнено только при  $k = 1$  (горизонтальная линия на Рис. 3.1а). Это означает, что парная запутанность возможна в высокотемпературном случае [25].

При температуре  $4.8 \cdot 10^{-2}$  К ( $\beta = 0.5$ ) видна полоса (Рис. 3.1b), в которой неравенство (1.22) может быть удовлетворено, когда  $14 \leq k \leq 27$ .

Таким образом, при температуре  $4.8 \cdot 10^{-2}$  К в спиновых кластерах, состоящих из 15-28 спинов, существует многоспиновая запутанность. При понижении температуры ширина полосы, где существует многоспиновая запутанность, увеличивается. При температуре  $2.4 \cdot 10^{-2}$  К ( $\beta = 1$ ) (Рис. 3.1а) в такой полосе число запутанных спинов может составлять от 36 до 92.

Наконец, при температуре  $T = 6.856 \cdot 10^{-3}$  К ( $\beta = 3.5$ ) (Рис. 3.1с), почти все спины (до 179 из 201) запутаны. Запутанность существует в течение всего процесса эволюции, за исключением короткого начального периода времени.

На Рис.3.2 показано, что количество запутанных спинов увеличивается при понижении температуры.

Таким образом, предложенная модель нанополости, заполненной спин-несущими атомами (молекулами), позволяет исследовать многоспиновую запутанность и ее зависимость от температуры.

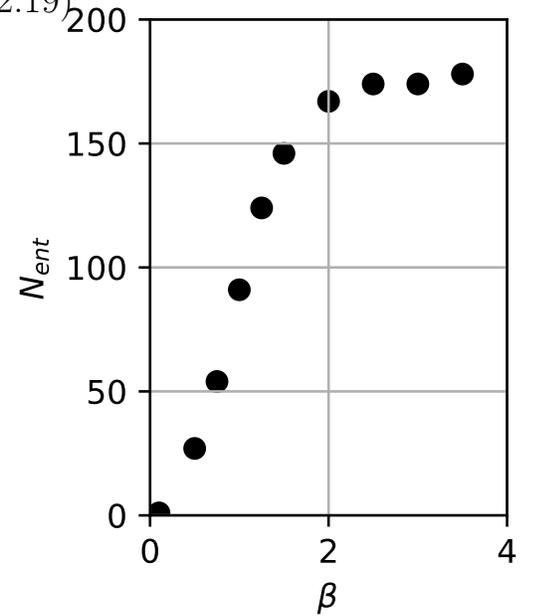


Рис. 3.2: Зависимость максимального числа запутанных спинов от обратной температуры  $\beta = \frac{\hbar\omega_0}{kT}$ .

## 3.2 Дипольное упорядоченное состояние

В предыдущем разделе 3.1 была исследована многоспиновая запутанность для несферической нанопоры [124], заполненной газом спин-несущих молекул в сильном внешнем магнитном поле [30, 146]. Термодинамическое равновесное начальное состояние системы определялось односпиновым зеемановским взаимодействием с внешним магнитным полем [151]. Однако многоспиновую запутанность можно исследовать, когда та же самая система первоначально подготовлена в дипольном упорядоченном состоянии [125]. Главной мотивацией выбора такого начального состояния является результат, полученный в работе [150]. В частности было показано, что в МК эксперименте ЯМР с дипольным упорядоченным начальным состоянием МК когерентности ЯМР возникают быстрее, чем в МК эксперименте ЯМР с начальным термодинамическим равновесным состоянием в сильном внешнем магнитном поле. Данное обстоятельство является важным для исследования многоспиновой запутанности, поскольку при этом используется второй момент распределения МК когерентностей ЯМР.

В общем случае в начальный момент система находится в термодинамическом равновесии с матрицей плотности

$$\rho(0) = \rho_{\text{eq}} = \frac{1}{Z} e^{\frac{\hbar\omega_0}{k}\alpha_z I_z + \frac{\hbar}{k}\beta_d H_{dz}}, \quad (3.17)$$

где  $Z = \text{Tr} \left\{ e^{\frac{\hbar\omega_0}{k}\alpha_z I_z + \frac{\hbar}{k}\beta_d H_{dz}} \right\}$  - статистическая сумма,  $\hbar$  и  $k$  - константы Планка и Больцмана,  $\omega_0$  - частота Лармора,  $I_z$  - оператор проекции полного углового спинового момента на ось  $z$ , который направлен вдоль сильного внешнего магнитного поля,  $H_{dz}$  - секулярная часть гамильтониана ДДВ в сильном внешнем магнитном поле и  $\alpha_z$ ,  $\beta_d$  - обратные зеемановская и дипольная температуры. Используя метод адиабатического размагничивания во вращающейся системе координат (ВСК) [125, 152], либо двухимпульсную последовательность Брокаерта-Джинира (см. подраздел 3.2.1) можно получить систему в состоянии термодинамического равновесия с матрицей плотности

$$\rho_i = \frac{1}{Z_i} e^{\frac{\hbar\beta_d H_{dz}}{k}}, \quad (3.18)$$

где статистическая сумма

$$Z_i = \text{Tr} \left\{ e^{\frac{\hbar\beta_d H_{dz}}{k}} \right\} \approx 2^N. \quad (3.19)$$

Магнитное упорядочение [153] выходит за рамки данного раздела, поэтому будет рассмотрен промежуточный температурный случай, когда зеемановская температура является низкой ( $\frac{\hbar\omega_0}{k}\alpha_z \gg 1$ ), а дипольная - высокой ( $\frac{\hbar D}{k}\beta_d \ll 1$ ). Тогда

выражение (3.18) матрицы плотности  $\rho_i$  может быть разложено в ряд по  $\beta_d$ :

$$\rho_i \approx \frac{1}{Z_i} \left( 1 + \frac{\hbar\beta_d}{k} H_{dz} \right), \quad (3.20)$$

Гамильтониан  $H_{dz}$  частично усредняется быстрой молекулярной диффузией в нанопоре, и может быть записан [145, 150] как

$$H_{dz} = \frac{D}{2} (3I_z^2 - I^2), \quad (3.21)$$

где  $I^2$  - квадрат углового спинового момента.

После периодов подготовки, эволюции и смешивания в МК эксперименте ЯМР (см. раздел 1.5.1) сигнал усредненный по равновесной матрице плотности  $\rho_i$  имеет вид (см. раздел 2.2)

$$\begin{aligned} G_{\text{DO}}(\tau, \phi) &= \text{Tr} \left\{ e^{iH_{\text{MQ}}\tau} e^{i\phi I_z} e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} \rho_i e^{iH_{\text{MQ}}\tau} e^{-i\phi I_z} e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} \rho_i \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ e^{i\phi I_z} \rho_{\text{DO}}(\tau) e^{-i\phi I_z} \rho_{\text{DO}}(\tau) \right\}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

где

$$\rho_{\text{DO}}(\tau) = e^{-iH_{\text{MQ}}\tau} \rho_i e^{iH_{\text{MQ}}\tau} \quad (3.23)$$

является решением уравнения (2.2) при начальном условии (3.20). Выражение (3.22) сигнала  $G_{\text{DO}}(\tau, \phi)$ , является неупорядоченным по времени коррелятором (см. раздел 2.2), следовательно, второй момент коррелятора  $G_{\text{DO}}(\tau, \phi)$  определяет нижнюю границу квантовой информации Фишера (см. раздел 2.2). Нормированные интенсивности  $J_n(\tau)$  ( $n = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ ) МК когерентностей ЯМР имеют вид

$$J_n(\tau) = \frac{\text{Tr} \left\{ \rho_n(\tau) \rho_{-n}(\tau) \right\}}{\text{Tr} \left\{ \rho_i^2 \right\}}. \quad (3.24)$$

Матрица плотности  $\rho_i$  и гамильтониан  $H_{\text{MQ}}$ , имеют блочную структуру в мультипликативном базисе (см. раздел 1.5.4). Следовательно, как и в предыдущем разделе 3.1, вычисление выражения (3.24) интенсивности приведенной МК когерентности ЯМР сводится к вычислению отдельных вкладов для каждого значения полного спинового углового момента  $S$  (см. выражение (3.6)). Используя этот метод, можно исследовать МК динамику ЯМР в системах, состоящих из сотен спинов.

### 3.2.1 Двухимпульсный эксперимент Брокаерта-Джинера.

Оригинальный двухимпульсный эксперимент Брокаерта-Джинера [154] был разработан для высокотемпературного случая, однако ниже будет показано, что двухимпульсная последовательность Брокаерта-Джинера [125, 154] позволяет получить дипольное упорядоченное состояние даже при низкой зеэмановской температуре.

Изначально система находится в состоянии термодинамического равновесия в сильном внешнем магнитном поле с матрицей плотности

$$\sigma_i = \frac{e^{\beta_L \omega_0 I_z}}{Z_i}, \quad Z_i = \text{Tr} \{ e^{\beta_L \omega_0 I_z} \}. \quad (3.25)$$

После первого резонансного  $x$ -импульса получаем

$$\sigma'(0) = e^{i\frac{\pi}{2}I_x} \sigma_i e^{-i\frac{\pi}{2}I_x} = \frac{e^{\beta_L \omega_0 I_y}}{Z_i}. \quad (3.26)$$

Затем система свободно эволюционирует в течение времени  $\tau$ , и после этого подается второй резонансный  $y$ -импульс, который поворачивает спины на угол  $\theta$  вокруг оси- $y$  ВСК. В результате получаем

$$\sigma'(\tau) = \frac{e^{-i\theta I_y} e^{-iH_{dz}\tau} e^{\beta_L \omega_0 I_y} e^{iH_{dz}\tau} e^{i\theta I_y}}{Z_i}. \quad (3.27)$$

По истечении времени  $T_2$  ( $T_2$  - время спиновой релаксации [125]) система достигает состояния термодинамического равновесия

$$\sigma_f = \frac{e^{\alpha \omega_0 I_z + \beta H_{dz}}}{Z_f}, \quad (3.28)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  - обратные зеемановская и дипольная температуры. Очевидно, что система имеет единственное равновесное состояние, а температуры  $\alpha$  и  $\beta$  в равновесном состоянии находятся из законов сохранения:

$$\text{Tr} \{ I_z \sigma'(\tau) \} = \text{Tr} \{ I_z \sigma_f(\tau) \} \quad (3.29)$$

$$\text{Tr} \{ H_{dz} \sigma'(\tau) \} = \text{Tr} \{ H_{dz} \sigma_f(\tau) \}. \quad (3.30)$$

Можно переписать  $\text{Tr} \{ I_z \sigma'(\tau) \}$  как

$$\begin{aligned} \text{Tr} \{ I_z \sigma'(\tau) \} &= \frac{1}{Z_i} \text{Tr} \{ e^{i\theta I_y} I_z e^{-i\theta I_y} e^{-iH_{dz}\tau} e^{\beta_L \omega_0 I_y} e^{iH_{dz}\tau} \} \\ &= \frac{1}{Z_i} \text{Tr} \{ (\cos(\theta) I_z - \sin(\theta) I_x) e^{-iH_{dz}\tau} e^{\beta_L \omega_0 I_y} e^{iH_{dz}\tau} \} \\ &= \frac{1}{Z_i} \text{Tr} \{ e^{-i\pi I_y} (\cos(\theta) I_z - \sin(\theta) I_x) e^{-iH_{dz}\tau} e^{\beta_L \omega_0 I_y} e^{iH_{dz}\tau} e^{i\pi I_y} \} \\ &= -\frac{1}{Z_i} \text{Tr} \{ (\cos(\theta) I_z - \sin(\theta) I_x) e^{-iH_{dz}\tau} e^{\beta_L \omega_0 I_y} e^{iH_{dz}\tau} \} = 0. \end{aligned} \quad (3.31)$$

В (3.31) было учтено, что  $[e^{-i\pi I_y}, H_{dz}] = 0$ . Поскольку мы рассматриваем случай высокой дипольной температуры, можно переписать уравнение (3.29) как

$$0 = \frac{1}{Z_f} \text{Tr} \{ I_z e^{\alpha \omega_0 I_z} \} + \frac{\beta}{Z_f} \text{Tr} \{ I_z e^{\alpha \omega_0 I_z} H_{dz} \}. \quad (3.32)$$

Заметим, что  $\text{Tr} \{ I_z \} = \text{Tr} \{ I_z H_{dz} \} = 0$ . В таком случае  $\alpha = 0$  удовлетворяет уравнению (3.20). Таким образом, в рассматриваемом случае мы получаем дипольное упорядоченное состояние.

### 3.2.2 Аналитическое решение для трехспиновой системы

В этом разделе будет получено точное решение МК динамики ЯМР трехспиновой системы в дипольном упорядоченном состоянии в нанопоре. Решение будет получено в общем виде, без использования высокотемпературного приближения [125]. Данная задача аналогична задаче, рассмотренной в разделе 3.1 для начального термодинамического равновесия в сильном внешнем магнитном поле.

Гамильтониан  $H_{\text{MQ,es}}$  уравнения (1.59) состоит из двух блоков, соответствующих двум возможным значениям углового момента ( $I^2 = S(S+1)$ ,  $S = 3/2, 1/2$ ). Эти блоки и соответствующие им собственные значения и собственные состояния приведены в разделе 3.1.1. Матрица плотности системы также состоит из двух блоков  $\rho^{3/2}(\tau)$ ,  $\rho^{1/2}(\tau)$ , и

$$\rho^{3/2}(0) = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} e^{\frac{3\beta^*}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\frac{3\beta^*}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\frac{3\beta^*}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{\frac{3\beta^*}{2}} \end{pmatrix}, \quad \rho^{1/2}(0) = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.33)$$

где  $\beta^* = \frac{\hbar D}{kT}$  и  $T$  — температура. Простыми вычислениями можно получить матрицы плотности  $\rho^{3/2}(\tau)$  и  $\rho^{1/2}(\tau)$ , которые позволяют получить выражение для интенсивностей МК когерентностей ЯМР.

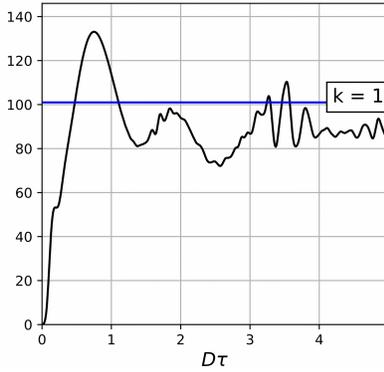
В рассматриваемых системах появляются только МК когерентности ЯМР нулевого и плюс/минус второго порядков. Интенсивности этих когерентностей равны

$$J_0(\tau) = 1 - \frac{1}{2} \tanh^2 \left( \frac{3\beta^*}{2} \right) \sin^2 \left( \sqrt{3}Dt \right), \quad (3.34)$$

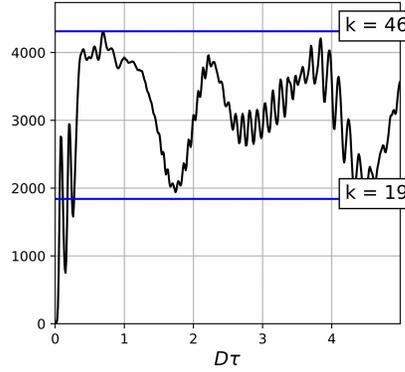
$$J_{\pm 2}(\tau) = \frac{1}{4} \tanh^2 \left( \frac{3\beta^*}{2} \right) \sin^2 \left( \sqrt{3}Dt \right).$$

Сумма интенсивностей МК когерентностей согласно (3.34) равна единице в соответствии с уравнением (2.14).

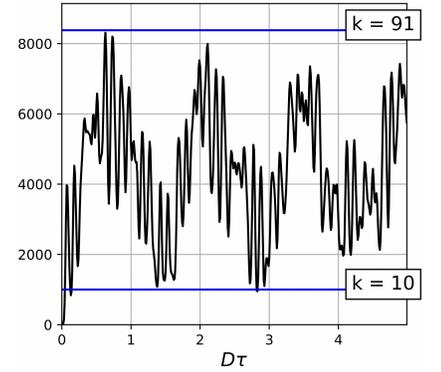
### 3.2.3 Температурная зависимость многочастичной запутанности



(a)  $T = 6 \cdot 10^{-4}$  К. Выше горизонтальной линии детектируется только парная запутанность.



(b)  $T = 3.2 \cdot 10^{-4}$  К. В полосе, ограниченной горизонтальными линиями ( $k = 19$  и  $k = 46$ ), детектируется запутанность от 20 до 46 спинов.



(c)  $T = 4.8 \cdot 10^{-5}$  К. В полосе, ограниченной горизонтальными линиями ( $k = 10$  и  $k = 91$ ), детектируется запутанность от 11 до 91 спинов.

Рис. 3.3: Зависимость нижней границы квантовой информации Фишера  $F_Q = 2M_2(\tau)$  от безразмерного времени  $D_{\text{es}}\tau$  с дипольным упорядоченным начальным состоянием  $\rho_{\text{d0}}$  системы с  $N = 101$  частиц.

В этом разделе приведены результаты полуаналитических расчетов МК спектра ЯМР для модели спин-несущих молекул (атомов) в нанопоре в дипольном упорядоченном начальном состоянии. Будет рассмотрена зависимость нижней границы квантовой информации Фишера от времени и температуры, а также получены оценки количества запутанных частиц в системе. В расчетах предполагается, что  $\omega_0 = 2\pi \cdot 500 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  и  $D = 2\pi \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ .

Рассматриваемая модель спин-несущих молекул (атомов) в нанопоре в дипольном упорядоченном состоянии расширяет возможности исследования многоспиновой запутанности по сравнению с родственной моделью (см. раздел 3.1), в которой система изначально находилась в термодинамическом равновесии в сильном внешнем магнитном поле. Модель из раздела 3.1 неприменима для исследования эволюции системы во времени, потому что распределение МК когерентностей ЯМР быстро становится стационарным [146]. Также многоспиновая запутанность изменяется с температурой в очень узком температурном интервале. Например, все спины запутаны в системе, состоящей из 201 спина уже при температуре  $T = 6.856 \cdot 10^{-3}$  К [124].

Зависимость нижней границы квантовой информации Фишера от времени в системе, состоящей из 101 спина, представлена на Рис. (3.3) при различных температурах. Из Рис. (3.3а) видно, что при температуре  $T = 6 \cdot 10^{-4}$  К существу-

ет только парная запутанность. При температуре  $T = 3.2 \cdot 10^{-4}$  на Рис. (3.3b) появляется полоса, в которой неравенство (1.22) может быть выполнено, когда  $19 \leq k \leq 46$ . Таким образом, детектируется многоспиновая запутанность в спиновых кластерах, состоящих из 20-47 спинов, при температуре  $3.2 \cdot 10^{-4}$  К. Когда температура понижается, ширина полосы, в которой детектируется многоспиновая запутанность, увеличивается. При температуре  $T = 1.6 \cdot 10^{-4}$  К (Рис. 3.3c) детектируются кластеры из 19-87 запутанных спинов, а при температуре  $T = 4.8 \cdot 10^{-5}$  К (Рис. (3.3d)), наблюдаются 11-92 запутанных спина.

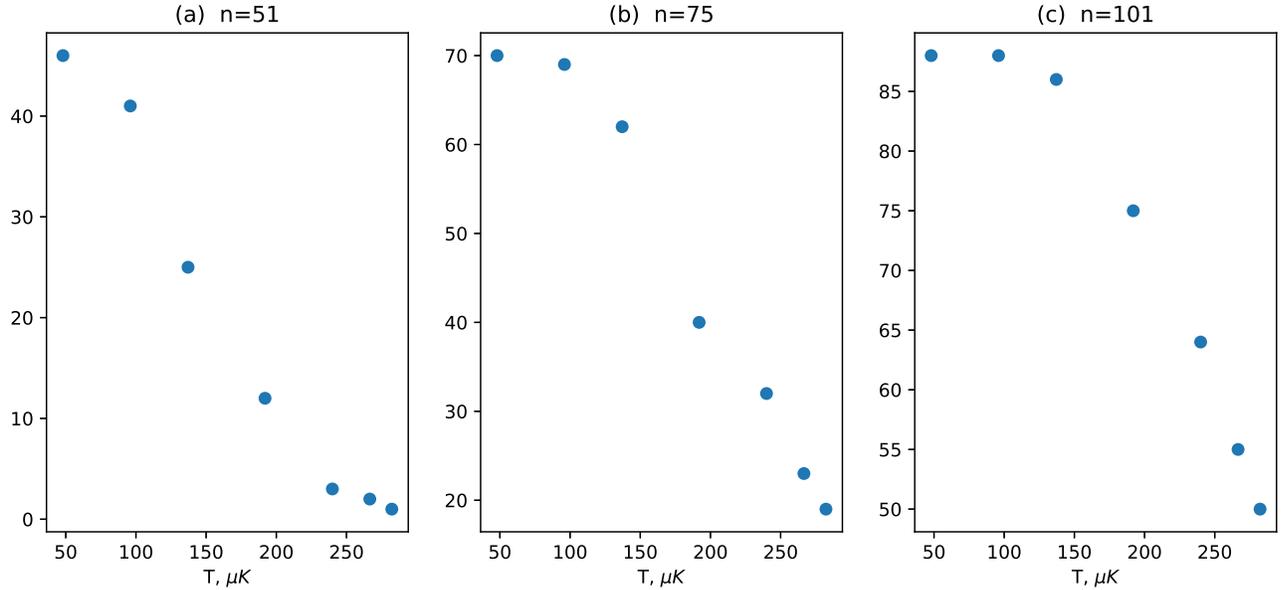


Рис. 3.4: Зависимость максимального количества запутанных спинов, усредненного по времени эволюции ( $0 \leq D\tau \leq 3$ ), от температуры при а)  $N = 51$ ; б)  $N = 75$ ; в)  $N = 101$ .

Зависимость максимального числа запутанных спинов за время эволюции ( $0 \leq D\tau \leq 3$ ) от температуры при разных числах спинов в нанопоре представлена на Рис. 3.4. Максимальное количество запутанных спинов уменьшается при повышении температуры. Максимальное количество запутанных спинов увеличивается, когда увеличивается число спинов в нанопоре, потому что система в нанопоре становится плотнее.

### 3.3 Выводы

В этой главе была исследована многочастичная запутанность в МК спектроскопии ЯМР в нанопоре, заполненной сотнями спин-несущих частиц. Для этого была разработана МК теория ЯМР в нанопоре при низких температурах. Было рассмотрено два начальных состояния системы: термодинамическое равновесное и

дипольное упорядоченное. В обоих случаях впервые удалось исследовать температурную зависимость многочастичной запутанности. В случае термодинамического равновесного состояния при обратной температуре  $\beta \sim 2.5$  детектируется коллективное запутанное состояние почти всех спинов в системе. Это говорит о том, что  $k$ -запутанные состояния с большим  $k$  возникают в типичной системе МК ЯМР при низких температурах. Это особенно интересно, учитывая отсутствие запутанности в начальном состоянии. Можно заключить, что такое поведение типично для МК ЯМР. Также была исследована зависимость многоспиновой запутанности от количества спинов в нанопоре. Показано, что с ростом количества спинов в нанопоре, скорость возникновения запутанных кластеров при понижении температуры увеличивается.

Результаты этого раздела наглядно демонстрируют, что МК спектроскопия ЯМР является эффективным методом исследования многочастичной запутанности.

## Глава 4

# Многоспиновая запутанность в квазиодномерных цепочках

В предыдущей главе 3 была подробно исследована многочастичная запутанность, возникающая в МК эксперименте ЯМР в нанопоре. Данная модель показала себя отличной площадкой для исследования запутанности многих взаимодействующих частиц. Тем не менее одномерные модели значительно лучше изучены как теоретически, так и экспериментально (см. раздел 1.5.2). В этой главе будет исследована многочастичная запутанность, возникающая в таких системах. Основные результаты этой главы отражены в работах G.A. Bochkin, E.B. Fel'dman, E.I. Kuznetsova, I.D. Lazarev, S.G. Vasil'ev, V.I. Volkov, 1H NMR in a quasi-one-dimensional zig-zag spin chain of hambergite,  $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ , *Journal of Magnetic Resonance*, 319:106816, 2020 и G. A. Bochkin, S. I. Doronin, E. I. Kuznetsova, I. D. Lazarev, E. B. Fel'dman, S. G. Vasil'ev, Many-Spin Entanglement in Zigzag Spin Chain in Multiple Quantum NMR, *Applied Magnetic Resonance*, 51(7):667-678, 2020.

### 4.1 Однородная цепочка

Однородная цепочка является наиболее простой разновидностью одномерной системы. Создание запутанных кластеров в таких цепочках ограничено слабыми ДДВ удаленных спинов. В МК эксперименте ЯМР в однородной цепочке существуют когерентности только нулевого и плюс/минус второго порядков. Оценка снизу информации Фишера может быть получена с помощью Гауссова приближения для распределения интенсивностей МК когерентностей [17]. В этом случае выражение для МК когерентностей имеет

$$J(\tau, T) = \frac{1}{\sqrt{\pi N_c(T)}} \exp\left(-\frac{n^2}{N_c(T)}\right), \quad (4.1)$$

где  $N_c(T)$  – число коррелированных спинов, ответственных за создание профиля МК когерентности. Поскольку удвоенный второй момент интенсивностей МК когерентностей  $2M_2(\tau, T)$  является нижней границей квантовой информации Фишера  $F_Q$  (см. раздел 1.5.5), из уравнения (4.1) можно найти, что

$$F_Q \geq 2M_2(\tau, T) = N_c(T) \geq N, \quad (4.2)$$

где  $N$  – число узлов в цепочке. Для небольших значений  $k$  верхнюю границу информации Фишера  $k$ -сепарабельного состояния  $F_Q^k = \sup F_Q(\rho_{k\text{-prod}})$  (см. раздел 1.1.3) можно переписать в приближённой форме как

$$F_Q^k \leq kN. \quad (4.3)$$

Неравенство (4.3) не нарушается ни для какого  $k > 0$ , когда  $F_Q = N$ , а для случая  $F_Q > N$  детектируется только парная запутанность. Полученная оценка согласуется с представленными в литературе [25, 155] результатами.

Из выражения (4.2) также следует, что увеличение числа узлов цепочки не способствует детектированию запутанных кластеров большего размера, чем двух-частичный. Тем не менее этого достаточно для передачи МК когерентностей вдоль цепочки [156] и создания запутанности между удаленными концами цепочки [157].

### 4.1.1 Запутанность удаленных узлов цепочки

Однородная цепочка является удобной моделью линии связи для передачи квантовых состояний на короткие расстояния. Типичная схема линии связи (см. Рис.4.1) состоит из передатчика (sender  $S$ ), приемника (reciever  $R$ ) и линии передачи (transmission line  $TL$ ). Также ряд протоколов передачи задействуют расширенный приемник (extended reciever  $ER$ ), на котором применяется специально сконструированное универсальное унитарное преобразование для наилучшего восстановления передаваемой информации [158].

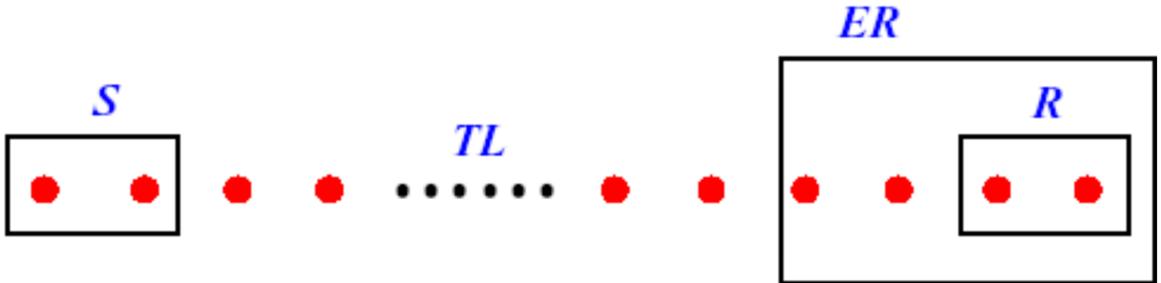


Рис. 4.1: Схематичное изображение линии передачи квантовых состояний.  $S$  — передатчик,  $TL$  — линия передачи,  $ER$  — расширенный приемник,  $R$  — приемник.

В оригинальной работе Бозе [159] был рассмотрен случай передачи однокубитного состояния под действием гейзенберговского гамильтониана. В рамках МК спектроскопии ЯМР более естественно рассматривать передачу под действием  $XX$ -гамильтониана, который для однородной цепочки совпадает с МК гамильтонианом  $H_{\text{MQ}}$  (1.59) с точностью до поворота (см. раздел 1.5.2). В приближении ближайших соседей во вращающейся системе координат с Ларморовской частотой  $\omega_0$  выражение  $XX$ -гамильтониана имеет вид:

$$H_{\text{XX}} = D \sum_{j=1}^{N-1} (I_{j,x} I_{j+1,x} + I_{j,y} I_{j+1,y}), \quad (4.4)$$

где  $D$  — константа ДДВ между соседними узлами, а  $N$  — число узлов в цепочке. В базисе бесспиновых фермионных операторов  $\gamma_j$  and  $\gamma_j^\dagger$  гамильтониан (4.4) имеет диагональный вид

$$H_{\text{XX}} = \sum_k \varepsilon_k \gamma_k^\dagger \gamma_k. \quad (4.5)$$

Переход к новому базису определяется преобразованием Йордана-Вигнера [160, 161]:

$$\gamma_k = \sum_{j=1}^N g_{kj} c_j, \quad \gamma_k^\dagger = \sum_{j=1}^N g_{kj} c_j^\dagger, \quad (4.6)$$

где операторы рождения/уничтожения

$$c_j = (-2)^{j-1} I_{1,z} I_{2,z} I_{3,z} \dots I_{j-1,z} I_j^-, \quad c_j^\dagger = (-2)^{j-1} I_{1,z} I_{2,z} I_{3,z} \dots I_{j-1,z} I_j^+, \quad (4.7)$$

и

$$\varepsilon_k = D \cos(k), \quad g_{kj} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin(kj), \quad k = \frac{\pi n}{N+1} \quad n = 1 \dots N. \quad (4.8)$$

В общем случае в начальный момент времени однокубитный передатчик — это произвольное чистое состояние

$$|\psi_{\text{init}}\rangle = a |0\rangle + b |1\rangle, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1, \quad (4.9)$$

а линия передачи и приемник находятся в термодинамическом равновесном состоянии

$$\rho_{\text{init}}^{\text{TL,R}} = \otimes_{i=2}^N e^{\beta I_{i,z}}. \quad (4.10)$$

Эволюционная матрица плотности может быть найдена из стационарного уравнения Лиувилля

$$\rho(t) = e^{-iH_{\text{XX}}t} |\psi_{\text{init}}\rangle \langle \psi_{\text{init}}| \otimes \rho_{\text{init}}^{\text{TL,R}} e^{iH_{\text{XX}}t}. \quad (4.11)$$

После проведения редукции эволюционной матрицы плотности  $\rho(t)$  (4.11), матрица плотности передатчика и приемника определяется выражением

$$\rho^{S,R}(t) = \begin{pmatrix} L(|f|^2 + |g|^2) + \frac{e^{2\beta}}{(e^\beta + 1)^2} & - \left(-\tanh \frac{\beta}{2}\right)^{N-2} \times \frac{ab^* f^* e^{\frac{\beta}{2}}}{2 \cosh \frac{\beta}{2}} & \frac{ab^* e^{\beta/2}}{2 \cosh \frac{\beta}{2}} g^* & 0 \\ - \left(-\tanh \frac{\beta}{2}\right)^{N-2} \times \frac{a^* b f e^{\frac{\beta}{2}}}{2 \cosh \frac{\beta}{2}} & L(e^{-\beta}|g|^2 - |f|^2) + \frac{1}{2 \cosh \beta + 2} & 2 \left(-\tanh \frac{\beta}{2}\right)^{n-2} \times L f g^* \cosh \frac{\beta}{2} & \frac{ab^* e^{-\beta/2}}{2 \cosh \frac{\beta}{2}} g^* \\ \frac{a^* b e^{\beta/2}}{2 \cosh \frac{\beta}{2}} g & 2 \left(-\tanh \frac{\beta}{2}\right)^{n-2} \times L f^* g \cosh \frac{\beta}{2} & L(e^{-\beta}|f|^2 - |g|^2) + \frac{1}{2 \cosh \beta + 2} & \left(-\tanh \frac{\beta}{2}\right)^{N-2} \times \frac{ab^* f^* e^{-\frac{\beta}{2}}}{2 \cosh \frac{\beta}{2}} \\ 0 & \frac{a^* b e^{-\beta/2}}{2 \cosh \frac{\beta}{2}} g & \left(-\tanh \frac{\beta}{2}\right)^{N-2} \times \frac{a^* b f e^{-\frac{\beta}{2}}}{2 \cosh \frac{\beta}{2}} & -L e^{-\beta} (|f|^2 + |g|^2) + \frac{1}{(e^\beta + 1)^2} \end{pmatrix}, \quad (4.12)$$

где  $f = f_N(t, N)$ ,  $g = f_N(t, 1)$ ,  $L = \frac{1 - 2|b|^2 e^{\frac{\beta}{2}} \cosh \frac{\beta}{2}}{\cosh \frac{\beta}{2}}$  и

$$f_N(t, j) = \frac{2}{N+1} \sum_k e^{i\epsilon_k t} \sin k \sin jk. \quad (4.13)$$

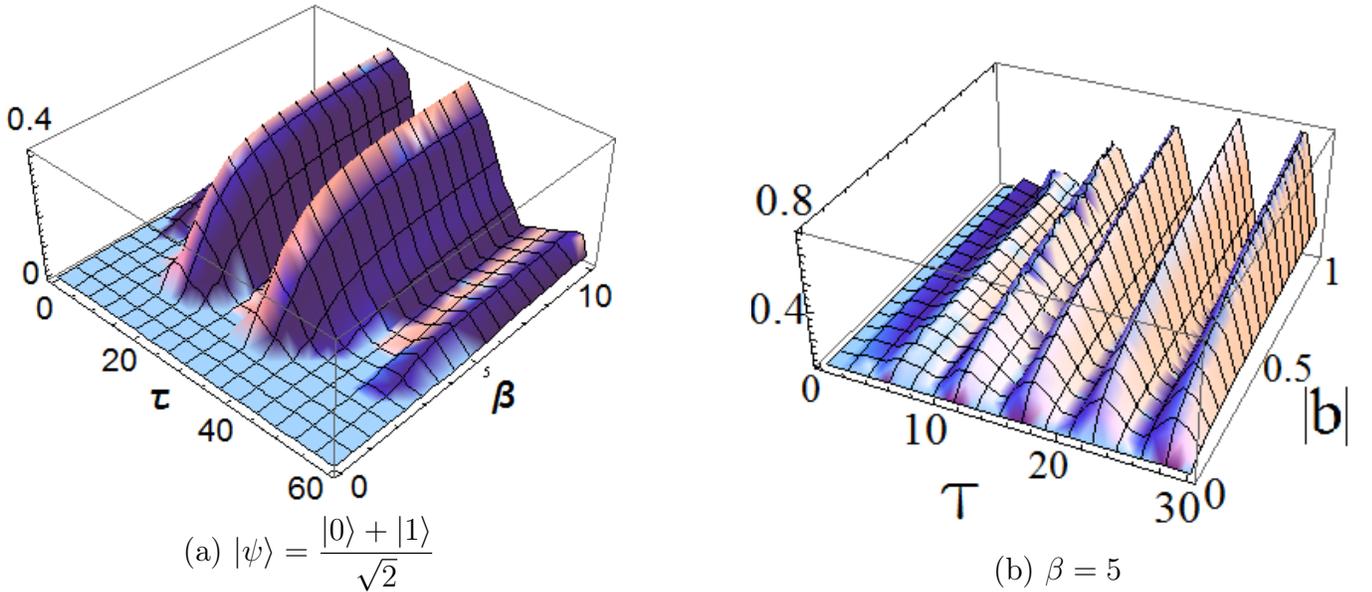


Рис. 4.2: Зависимость согласованности  $C$  от безразмерного времени  $\tau = Dt$ , обратной температуры  $\beta$  (см. Рис. 4.2а) и величины поляризации  $|b|$  (см. Рис. 4.2б) при передаче квантового состояния по цепочке из  $N = 4$  спинов.

В качестве критерия запутанности для двухкубитного смешанного состояния удобнее всего использовать критерий Вуттерса (см. раздел. 1.1.3) на основе со-

гласованности  $C$ . Температурная зависимость согласованности  $C$  при передаче чистого состояния  $|\psi\rangle = \frac{|0\rangle+|1\rangle}{\sqrt{2}}$  ( $a = b = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ) представлена на Рис. 4.2а. При обратной температуре  $\beta > 1$  приемник и передатчик запутываются. На Рис. 4.2б представлена зависимость согласованности  $C$  от различных значений начальной поляризации передатчика при обратной температуре  $\beta = 5$ . Приемник и передатчик запутываются при любой начальной поляризации.

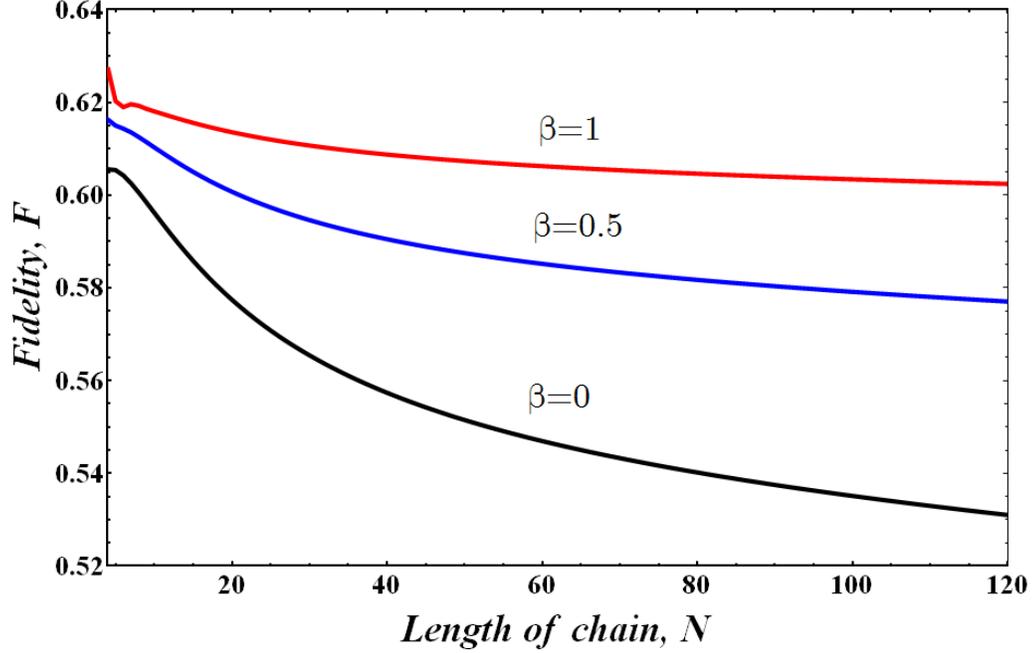


Рис. 4.3: Зависимость фиделити переданного состояния  $\rho_{\text{init}}^S$  и полученного  $\rho^R(\bar{\tau}_N)$  от количества узлов в цепи. Разные линии соответствуют разным значениям обратной температуры  $\beta$ .

Идеальная передача произвольного квантового состояния в спиновых цепочках достижима только в очень специфических случаях [162, 163] и может быть легко разрушена небольшими возмущениями гамильтониана взаимодействия. В общем случае передача осуществляется не идеально, но с высокой вероятностью. Качество передачи можно оценить с помощью фиделити [164]

$$F(\rho_{\text{init}}^S, \rho^R(t)) = \text{Tr} \{ \rho_{\text{init}}^S, \rho^R(t) \}. \quad (4.14)$$

С учетом  $\rho^R(t) = \text{Tr} \{ \rho^{S,R}(t) \}_S$ , аналитическое выражение для фиделити имеет

вид

$$F(\rho_{\text{init}}^{\text{S}}, \rho^{\text{R}}(t)) = (1 - 2|b|^2) \left( \frac{e^{\beta/2}}{\cosh \beta/2} + \left( \frac{e^{-\beta/2}}{\cosh \beta/2} - |b|^2 \right) |f_N(t, N)|^2 \right) + |b|^2 + 2|b|^2 (1 - |b|^2) \Re \{f_N(t, N)\} \left( -\tanh \left( \frac{\beta}{2} \right) \right)^{N-1}. \quad (4.15)$$

Время  $\bar{\tau}_N$ , при котором фиделити достигает первого пика, называется временем передачи [165]. Оно совпадает с временем первого пика функции  $|f_N(t, N)|^2$ . Фиделити [164] переданного и полученного квантового состояния в момент времени  $\bar{\tau}_N$  уменьшается с увеличением длины цепочки (см. Рис.4.3).

## 4.1.2 Идеальная передача запутанных состояний

гамильтониан  $H_{\text{XX}}$  коммутирует с  $z$ -проекцией  $I_z$  полного спинового момента и сохраняет число возбуждений в процессе эволюции. В этом случае когерентности разных порядков не перемешиваются [166] и могут быть рассмотрены отдельно [156]. В частности, было показано [158], что специальная форма когерентности нулевого порядка может передаваться без потерь по цепочке из  $N$  узлов, находящейся в основном состоянии:

$$\rho_{\text{init}}^{\text{TL}} = \otimes_{i=1}^{N_{\text{TL}}} |0\rangle, \quad \rho_{\text{init}}^{\text{R}} = \otimes_{i=1}^{N_{\text{R}}} |0\rangle, \quad (4.16)$$

где  $N_{\text{R}}$  — количество кубитов в приёмнике, а  $N_{\text{TL}} = N - 2N_{\text{R}}$ . В случае, когда количество кубитов в передатчике  $N_{\text{S}} = N_{\text{R}} = 3$ , специальная матрица плотности передатчика, которая может быть передана без потерь, в базисе с одним возбуждением  $\{|000\rangle, |001\rangle, |010\rangle, |100\rangle\}$  может быть записана в виде

$$\rho_{\text{init}}^{\text{S}} = \begin{pmatrix} u & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x_1 & \omega & 0 \\ 0 & \omega^* & x_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v \end{pmatrix}. \quad (4.17)$$

После редукции  $\rho_{\text{init}}^{\text{S}}$  по первому спину матрица плотности оставшихся двух в полном базисе имеет вид

$$\text{Tr} \{ \rho_{\text{init}}^{\text{S}} \}_1 = \begin{pmatrix} u + v & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x_1 & \omega & 0 \\ 0 & \omega^* & x_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

Для матрицы вида (4.18) согласованность  $C$  определяется (см. раздел 1.1.3) только величиной недиагональных элементов:

$$C = 2|w|. \quad (4.19)$$

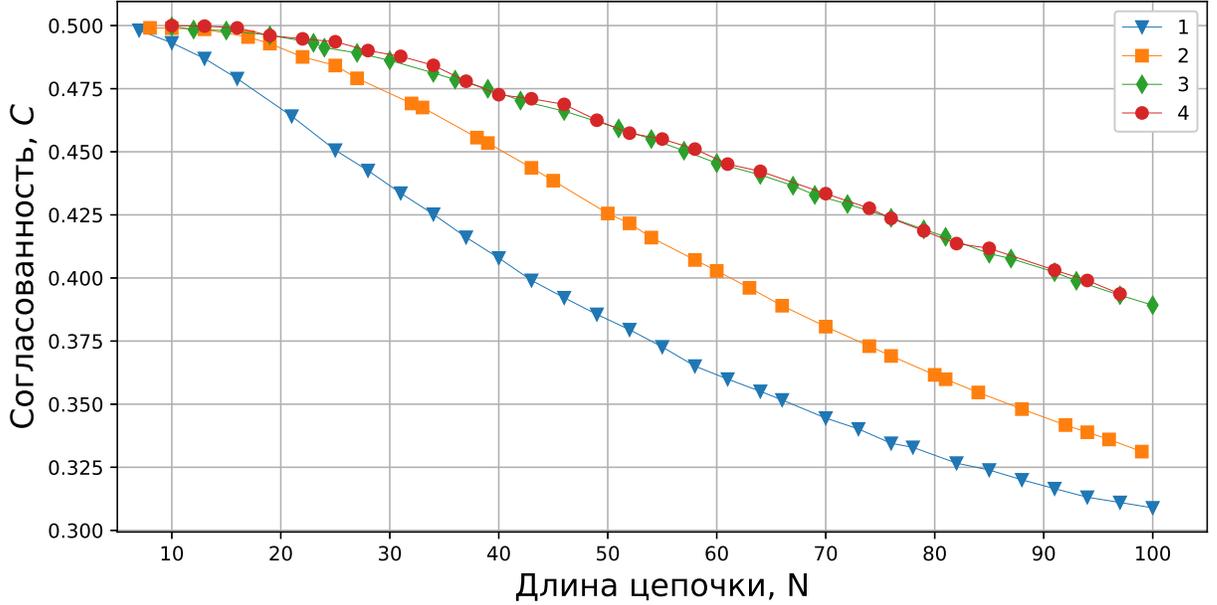


Рис. 4.4: Максимальное значение согласованности второго и третьего спинов передатчика, состояние которого может быть передано без потерь, от количества узлов в цепи. Разные линии отвечают разным размерам расширенного приемника.

Так как элементы матрицы плотности, вносящие вклад в каждую когерентность, перемешиваются в процессе эволюции, на расширенном приемнике ER применятся специальное унитарное преобразование  $U^{\text{ER}}(\phi)$  для их распутывания [166]. По аналогии с работой [167] можно подобрать такое унитарное преобразование на расширенном приемнике, которое позволяет передавать состояния с максимальным значением согласованности второго и третьего спинов передатчика. На Рис. 4.4 приведены максимально возможные значения согласованности от длины цепочки, полученные путем максимизации модуля недиагонального элемента  $\omega$  матрицы плотности  $\rho_{\text{init}}^S$  по параметрам унитарного преобразования  $U^{\text{ER}}(\phi)$ . Вычисления выполнены с помощью метода дифференциальной эволюции [168–170] из библиотеки SciPy [171] версии 1.4.1.

## 4.2 Зигзагообразная цепочка

В зигзагообразных цепочках в кристалле гамбергита в МК эксперименте ЯМР, в отличие от однородных цепочек, существенны когерентности плюс/минус четвертого порядка (см. раздел 1.5.3). Данное обстоятельство является важным для исследования многоспиновой запутанности, поскольку при этом используется второй момент распределения МК когерентностей ЯМР.

На Рис. 4.5 схематично представлена зигзагообразная цепочка ядерных спинов в сильном внешнем магнитном поле  $\vec{H}_0$ . Нечетные звенья цепочки параллельны внешнему магнитному полю  $\vec{H}_0$ , а  $\varphi$  - угол между соседними звеньями. гамильтониан  $H_{\text{MQ}}$ , описывающий МК динамику ЯМР (см. раздел 1.5.1), задается выражением [131]

$$H_{\text{MQ},zc} = \sum_{i=1}^{N-1} D_{i,i+1} (I_i^+ I_{i+1}^+ + I_i^- I_{i+1}^-) + \sum_{i=1}^{N-2} D_{i,i+2} (I_i^+ I_{i+2}^+ + I_i^- I_{i+2}^-), \quad (4.20)$$

где  $I_i^+$ ,  $I_i^-$  — повышающий и понижающий операторы спинового углового момента ядра с номером  $i$ ,  $N$  — количество ядерных спинов в цепочке. Константы диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ) в зигзагообразной цепочке определяются выражениями [153]

$$D_{2n-1,2n} = D_1 = \frac{\gamma^2 \hbar}{r^3}, \quad D_{2n,2n+1} = D_2 = \frac{\gamma^2 \hbar}{2r^3} (3 \cos^2 \varphi - 1), \quad n = 1, 2, \dots, \quad (4.21)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение, и  $r$  — расстояние между ближайшими спинами в цепочке. Также в гамильтониане учитываются взаимодействия со следующими соседями, константа диполь-дипольного взаимодействия которых определяется как [153]

$$D_{n,n+2} = \frac{\gamma^2 \hbar}{16r^3 \sin^3 \frac{\varphi}{2}} \left( 3 \sin^2 \frac{\varphi}{2} - 1 \right). \quad (4.22)$$

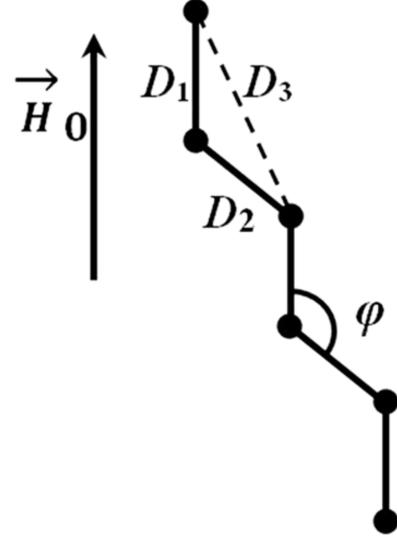


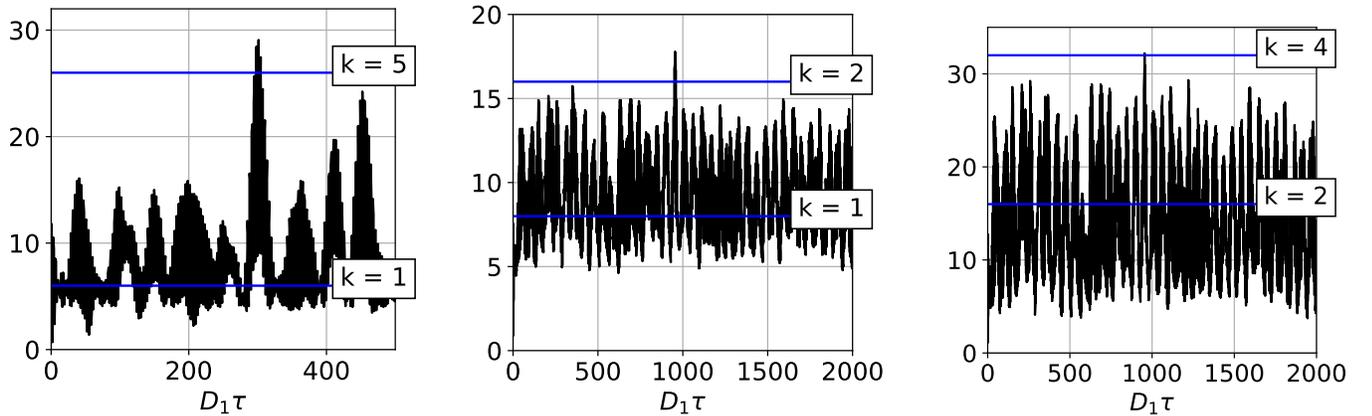
Рис. 4.5: Схема зигзагообразной цепочки ядерных спинов. Нечетные звенья параллельны внешнему магнитному полю  $\vec{H}_0$ , а  $\varphi$  — угол между соседними звеньями.

В частности, уравнения (4.21), (4.22) означают, что для прямой спиновой цепочки, когда ( $\varphi = \pi$ ), константа дипольной связи для ближайших соседей в восемь раз больше, чем константа дипольной связи между следующими ближайшими соседями. Тем не менее при  $\varphi = \frac{2\pi}{3}$  отношение констант связи

$$\left| \frac{D_{2n,2n+1}}{D_{2n-1,2n+1}} \right| = \frac{3\sqrt{3}}{5}, \quad (4.23)$$

и, следовательно, диполь-дипольные взаимодействия следующих ближайших соседей существенны для МК динамики ЯМР при определённых ориентациях зигзагообразной спиновой цепочки по отношению к направлению внешнего сильного магнитного поля.

### 4.2.1 Температурная зависимость многочастичной запутанности



(a)  $\beta = 10$  ( $T = 2.4 \times 10^{-3}$  К),  $N = 6$ . В полосе, ограниченной горизонтальными линиями ( $k = 1$  и  $k = 5$ ), детектируется запутанность от 2 до 5 спинов.

(b)  $\beta = 1$  ( $T = 2.4 \times 10^{-2}$  К),  $N = 8$ . В области ограниченной горизонтальными линиями  $k = 1$  и  $k = 2$  детектируется парная запутанность.

(c)  $\beta = 20$  ( $T = 1.2 \times 10^{-3}$  К),  $N = 8$ . В области ограниченной горизонтальными линиями  $k = 2$  и  $k = 4$  детектируется трехчастичная запутанность.

Рис. 4.6: Зависимость нижней границы квантовой информации Фишера  $F_Q = 2M_2(\tau, \beta)$  от безразмерного времени  $D_1\tau$  в зигзагообразной цепочке.

Для исследования температурной зависимости многочастичной запутанности в зигзагообразных цепочках в этом разделе будет рассмотрена МК динамика ЯМР на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР (см. раздел 1.5.1) с начальным термодинамическим равновесным состоянием  $\rho_{\text{eq}}$ . Матрица плотности систе-

мы в начальный момент времени имеет вид:

$$\rho(0, \beta) = \rho_{\text{eq}} = \frac{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}I_z}}{Z}, = \frac{e^{\beta I_z}}{Z}, \quad (4.24)$$

где  $Z = \text{Tr} \{e^{\beta I_z}\}$  — статистическая сумма,  $\hbar$  и  $k$  — константы Планка и Больцмана,  $\omega_0$  — частота Лармора,  $I_z$  — оператор проекции полного углового спинового момента на ось  $z$ , который направлен вдоль сильного внешнего магнитного поля.

Интенсивности приведенных МК когерентностей ЯМР определяются уравнением (2.18) (см. раздел 2.2). Для  $\beta = 0.5$ , что соответствует температуре  $T = 4.8 \times 10^{-2}$  К при Ларморовской частоте  $\omega_0 = 2\pi \times 500 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , было обнаружено, что неравенство (1.22) может быть выполнено только при  $k = 1$  для спиновых цепочек с  $N = 6$  и  $N = 8$ . Это означает, что в высокотемпературном случае [124] детектируется парная запутанность, что согласуется с работой [25].

Зависимости многоспиновой запутанности от длины цепочки  $N$  и температуры исследованы для спиновых цепочек с  $4 \leq N \leq 12$ . Временная эволюция нижней границы квантовой информации Фишера, соответствующая удвоенному второму моменту распределения интенсивностей МК когерентностей для шестиспиновой цепочки представлена на Рис. 4.6а при температуре  $2.4 \times 10^{-3}$  К ( $\beta = 10$ ). На Рис. 4.6а видна полоса, в которой неравенство (1.22) может быть удовлетворено при  $1 \leq k \leq 5$ . Таким образом, существует многоспиновая запутанность в спиновых кластерах, состоящих из 2-6 спинов при температуре  $2.4 \times 10^{-3}$  К. Зависимость оценки максимального количества запутанных спинов от длины цепи приведена на Рис. 4.7а при температуре  $2.4 \times 10^{-3}$  К.

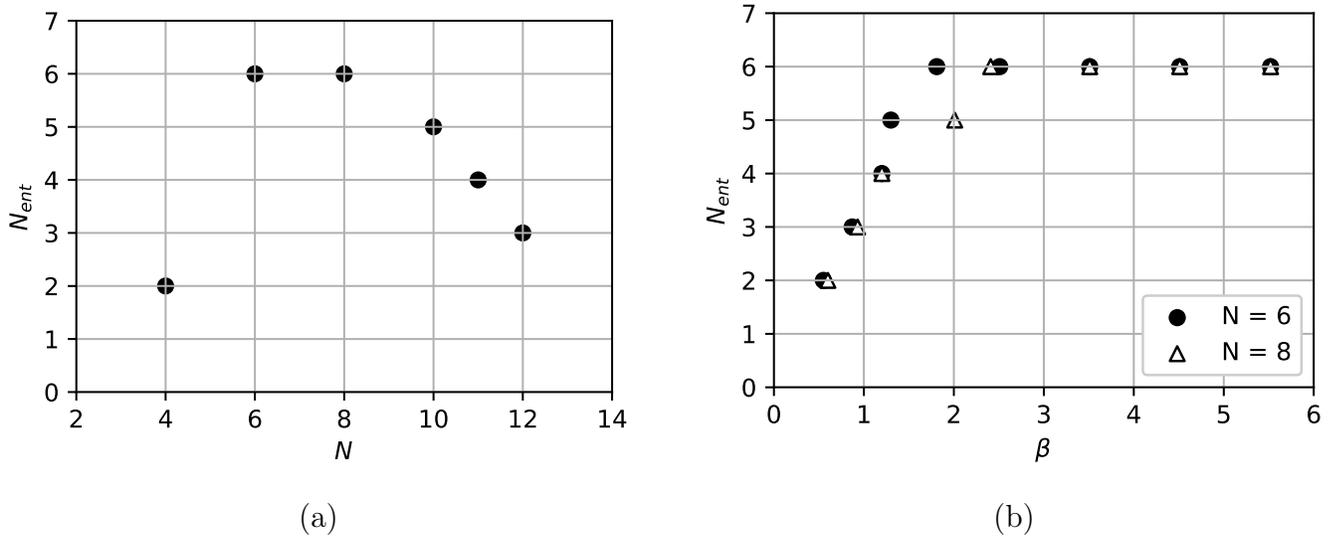


Рис. 4.7: Зависимость максимального числа запутанных спинов  $N_{\text{ent}}$  от а) длины зигзагообразной цепочки  $N$  при температуре  $\beta = 10$  ( $T = 2.4 \times 10^{-3}$  К); б) температуры  $\beta$  в зигзагообразной цепочке, состоящей из шести и восьми спинов.

Временная эволюция восьмиспиновой зигзагообразной цепочки представлена при  $T = 2.4 \times 10^{-2}$  К (Рис. 4.6b) и  $T = 1.2 \times 10^{-2}$  К (Рис. 4.6c). Видно, что при температуре  $T = 2.4 \times 10^{-2}$  К возникают многоспиновые запутанные кластеры, состоящие из двух или трех спинов, а при температуре  $T = 1.2 \times 10^{-2}$  К возникают кластеры с  $2 \leq k \leq 5$ . Число запутанных спинов увеличивается с понижением температуры.

Зависимость числа запутанных спинов от температуры для зигзагообразных цепочек, состоящих из шести или восьми спинов, приведена на Рис. 4.7b. Так же как и в случае системы эквивалентных спинов, при низких температурах почти все спины в цепочке запутанны.

### 4.3 Выводы

В этом разделе была исследована многочастичная запутанность, возникающая на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР в зигзагообразной цепочке ядерных спинов. Несмотря на то, что в одномерных системах создание запутанных кластеров ограничено слабыми ДДВ удаленных спинов, удалось показать что качественное поведение температурной зависимости многочастичной запутанности в зигзагообразной цепочке совпадает с поведением в системе эквивалентных спинов. Более того, полученные результаты исследования запутанности соответствуют результатам, представленным в литературе. Таким образом, можно заключить, что разработанный в данной диссертации метод является мощным инструментом для исследования многочастичной запутанности в любой системе.

## Глава 5

# Измерение информации Вигнера-Янасе в МК эксперименте ЯМР

В разделе 1.1.3 был обсужден критерий многочастичной запутанности в терминах обобщенной информации. В свою очередь в разделах 1.3.2 и 1.2 было показано, что в качестве такой обобщенной меры информации могут выступать квантовая информация Фишера и косая информация Вигнера-Янасе. Тем не менее в предыдущих разделах многочастичная запутанность была исследована исключительно на основе квантовой информации Фишера. Главной причиной такого выбора является тот факт, что нижняя граница квантовой информации Фишера может быть измерена в МК эксперимента ЯМР (см. раздел 1.5.5), и, следовательно, многочастичная запутанность может быть исследована экспериментально. В этой главе будет продемонстрировано, что и косая информация Вигнера-Янасе связана с вторым моментом МК спектра ЯМР, а также проведено сравнение оценок многоспиновой запутанности на основе косой информации Вигнера-Янаса и квантовой информации Фишера. Основные результаты этой главы отражены в работе S. I. Doronin, E. V. Fel'dman, I. D. Lazarev, Multiple quantum NMR in solids as a method of determination of Wigner–Yanase skew information, *Physics Letters A*, 406:127458, 2021.

### 5.1 Связь косой информации и второго момента МК спектра ЯМР

Для прояснения связи косой информации Вигнера-Янаса и второго момента интенсивностей МК когерентностей ЯМР, ниже будет получено выражение для ко-

сой информации на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР (см. раздел 1.5.1) с начальным термодинамическим равновесным состоянием  $\rho_{\text{eq}}$ . Матрица плотности системы в начальный момент времени имеет вид:

$$\rho(0, \beta) = \rho_{\text{eq}} = \frac{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT} I_z}}{Z} = \frac{e^{\beta I_z}}{Z}, \quad (5.1)$$

где  $Z = \text{Tr} \{e^{\beta I_z}\}$  — статистическая сумма,  $\hbar$  и  $k$  — константы Планка и Больцмана,  $\omega_0$  — частота Лармора,  $I_z$  — оператор проекции полного углового спинового момента на ось  $z$ , который направлен вдоль сильного внешнего магнитного поля. Эволюционная матрица плотности  $\rho(\tau, \beta)$  на подготовительном периоде под действием стационарного гамильтониана  $H_{\text{MQ}}$  может быть получена из уравнения Лиувилля, которое имеет вид

$$\rho(\tau, \beta) = V^+(\tau)\rho(0, \beta)V(\tau) = V^+(\tau)\frac{e^{\beta I_z}}{Z}V(\tau), \quad (5.2)$$

где  $V(\tau) = e^{iH_{\text{MQ}}\tau}$  — оператор эволюции.

Косая информация Вигнера-Янасе определяется выражением (см. раздел 1.2)

$$I_{WY}(\rho(\tau, \beta), I_z) = -\frac{1}{2}\text{Tr}([\sqrt{\rho(\tau, \beta)}, \sigma_z])^2 = -2\text{Tr}([\sqrt{\rho(\tau, \beta)}, I_z])^2, \quad (5.3)$$

где  $\sigma_z = 2I_z$  — оператор Паули. Интригующей особенностью определения косой информации Вигнера-Янасе является наличие корня из матрицы плотности. Корень из матрицы плотности  $\rho(\tau, \beta)$  определяется выражением

$$\sqrt{\rho(\tau, \beta)} = \sqrt{V^+(\tau)\frac{e^{\beta I_z}}{Z}V(\tau)} = V^+(\tau)\frac{e^{\frac{\beta}{2}I_z}}{\sqrt{Z}}V(\tau), \quad (5.4)$$

которое может быть проверено простым вычислением:

$$\sqrt{\rho}\sqrt{\rho} = V^+(\tau)\frac{e^{\frac{\beta}{2}I_z}}{\sqrt{Z}}V(\tau)V^+(\tau)\frac{e^{\frac{\beta}{2}I_z}}{\sqrt{Z}}V(\tau) = V^+(\tau)\frac{e^{\beta I_z}}{Z}V(\tau) = \rho(\tau, \beta). \quad (5.5)$$

Выражение (5.4) для корня эволюционной матрицы плотности отражает интересное физическое свойство. В действительности можно отказаться от корня в выражении (5.3) косой информации Вигнера-Янасе и перейти к рассмотрению системы при вдвое большей температуре с матрицей плотности  $\rho\left(\tau, \frac{\beta}{2}\right)$ . Для анализа вкладов отдельных МК когерентностей ЯМР в эволюционную матрицу плотности  $\rho\left(\tau, \frac{\beta}{2}\right)$  можно представить ее в виде ряда [129]

$$\rho\left(\tau, \frac{\beta}{2}\right) = \sum_n \rho_n\left(\tau, \frac{\beta}{2}\right), \quad (5.6)$$

Тогда коммутатор в выражении (5.3) можно переписать как

$$\left[ I_z, \sqrt{\rho(\tau, \beta)} \right] = \left[ I_z, \sum_k \rho_k \left( \tau, \frac{\beta}{2} \right) \right] = \sum_k k \rho_k \left( \tau, \frac{\beta}{2} \right), \quad (5.7)$$

и

$$\text{Tr} \left[ I_z, \sqrt{\rho(\tau, \beta)} \right]^2 = \text{Tr} \left\{ \sum_{k, k'} k k' \rho_k \left( \tau, \frac{\beta}{2} \right) \rho_{k'} \left( \tau, \frac{\beta}{2} \right) \right\} = \sum_k k^2 J_k \left( \tau, \frac{\beta}{2} \right). \quad (5.8)$$

В итоге, получаем выражение для косой информации Вигнера-Янасе через второй момент интенсивности МК когерентностей ЯМР

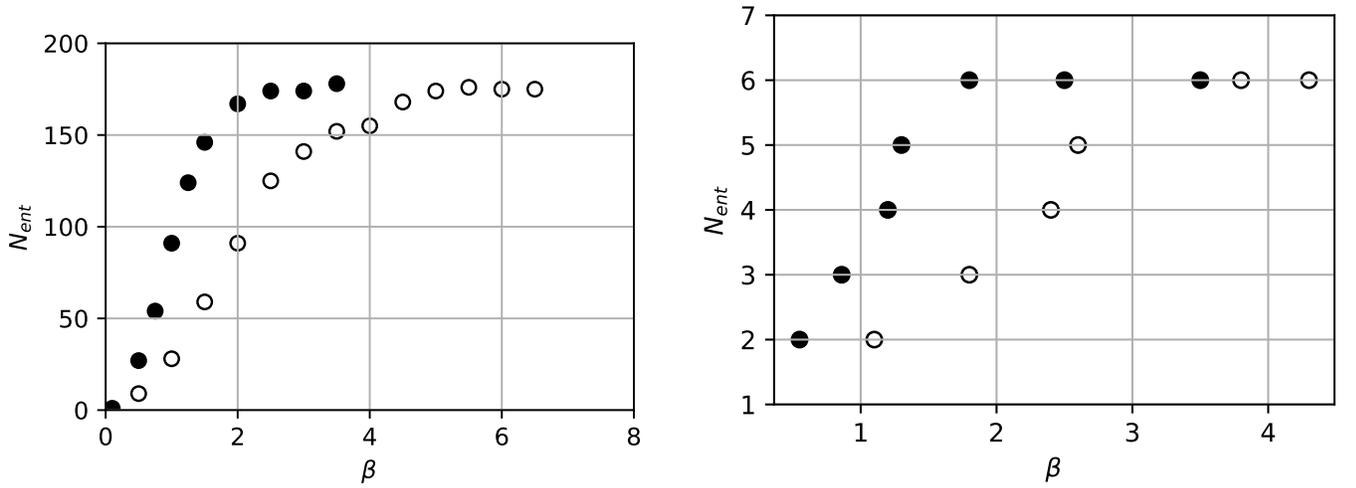
$$I_{WY}(\rho(\tau, \beta), I_z) = 2 \sum_k k^2 J_k \left( \tau, \frac{\beta}{2} \right) = 2M_2 \left( \tau, \frac{\beta}{2} \right). \quad (5.9)$$

Таким образом, мы получаем важное наблюдение. Если спиновая система исследуется с помощью МК ЯМР при температуре  $T \sim \beta^{-1}$ , то косая информация Вигнера-Янаса равна удвоенному второму моменту распределения интенсивностей когерентностей МК ЯМР при температуре  $2T \sim 2\beta^{-1}$  в любой момент времени эволюции спиновой системы на подготовительном периоде МК эксперимента ЯМР.

Полученное равенство (5.9) позволяет экспериментально исследовать косую информацию Вигнера-Янасе в МК эксперименте ЯМР. В частности, по аналогии с квантовой информацией Фишера может быть исследована многочастичная запутанность (см. следующий раздел 5.2).

## 5.2 Сравнение оценок количества запутанных частиц

В разделах 1.3.2 и 1.2 обсуждалось, что квантовая информация Фишера и косая информация Вигнера-Янасе могут быть независимо использованы для оценки количества запутанных частиц. Ввиду результатов, полученных в разделах 2.2 и 5.1, можно заключить, что обе информации могут быть измерены в МК эксперименте ЯМР. Более того, в отличие от квантовой информации Фишера, косая информация Вигнера-Янасе может быть измерена точно. Следовательно, возникает естественная мотивация провести сравнение этих информаций в контексте исследования многочастичной запутанности. Результаты такого сравнения представлены в данном разделе.



(а) Нанопора заполненная спин-несущими частицами. (б) Зигзагообразная цепочка, состоящей из шести спинов.

Рис. 5.1: Зависимость оценки снизу числа запутанных спинов  $N_{\text{ent}}$  от параметра обратной температуры  $\beta = \frac{\pi\omega_0}{kT}$ . Черные круги — результаты полученные на основе квантовой информации Фишера. Белые круги — результаты полученные на основе косо́й информации Вигнера-Янасе.

Величины квантовой информации Фишера  $I_F(\rho(\tau, \beta), I_z)$  и косо́й информации Вигнера-Янасе  $I_{WY}(\rho(\tau, \beta), I_z)$  связаны с количеством запутанных частиц в системе (см. раздел 1.1.3). Если величина информации превышает значение  $mk^2 + (N - mk)^2$ , где  $k, m$  целые числа и  $m$  — целая часть  $N/k$ , тогда гарантируется, что в системе как минимум  $k + 1$  частиц связаны в одно несепарабельное состояние.

В разделе 1.4 было получено следующее неравенство для квантовой информации Фишера и косо́й информации Вигнера-Янасе:

$$I_{WY}(\rho(\tau, \beta), I_z) \leq I_F(\rho(\tau, \beta), I_z) \leq 2I_{WY}(\rho(\tau, \beta), I_z). \quad (5.10)$$

Неравенство (5.10) позволяет надеяться, что полученные результаты для оценки числа запутанных спинов не будут значительно отличаться.

На Рис. 5.1 представлены результаты зависимости оценки снизу количества запутанных частиц в системе от обратной температуры  $\beta$ . Оценки количества запутанных частиц были полученных на основе квантовой информации Фишера и косо́й информации Вигнера-Янасе. Величины обеих информаций были вычислены через второй момент распределения МК когерентностей ЯМР (см. разделы 2.2 и 5.1). На Рис. 5.1a сравнение проведено для модели несферической нанопоры, заполненной газом спин-несущих атомов (например, ксеноном) или молекул в сильном внешнем магнитном поле (см. раздел 1.5.4). Расчеты второго момента  $M_2(\tau, \beta)$  были сделаны по аналогии с разделом 3.1 для системы из 201 спина. На

Рис. 5.1b сравнение проведено для модели зигзагообразной цепочки ядерных спинов в кристалле гамбергита (см. раздел 1.5.3). Расчеты второго момента  $M_2(\tau, \beta)$  были сделаны по аналогии с главой 4

### 5.3 Выводы

Косая информация Вигнера-Янасе, так же как и информация Фишера, является одной из важнейших мер в теории квантовой информации. Полученный в этом разделе результат открывает множество возможностей экспериментального исследования косой информации в различных системах. В частности, она может быть применена для экспериментального исследования многочастичной запутанности. Подобные исследования многочастичной запутанности требуют крайне низких температур  $< 10^{-3}$  К. В этом случае информация Вигнера-Янасе имеет существенное преимущество перед информацией Фишера, так как измерение первой для системы с температурой  $T$  может быть проведено на установке с вдвое большей температурой  $2T$ .

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В данной работе была теоретически исследована многочастичная запутанность методами МК спектроскопии ЯМР в нанополости, заполненной спин-несущими атомами (молекулами), и в зигзагообразной цепочке ядерных спинов в кристалле гамбергита.

Для нанопоры была разработана теория МК ЯМР при низких температурах. В основе теории лежит идея о том, что молекулярная диффузия спин-несущих частиц существенно быстрее, чем время флип-флоп процессов. В результате задача сводится к системе эквивалентных спинов, которая может быть проанализирована на основе общих собственных состояний полного углового момента спина и его проекции на внешнее магнитное поле. Разработанная теория позволила исследовать динамику МК когерентностей ЯМР в системе более 200 частиц. Поскольку удвоенный второй момент (дисперсия) распределения интенсивностей МК когерентностей ЯМР определяет нижнюю границу информации Фишера, которая, в свою очередь, связана с многочастичной запутанностью, удалось получить оценку снизу количества запутанных частиц в системе. Температурная зависимость многочастичной запутанности была исследована для термодинамического равновесного и дипольного упорядоченного начальных состояний. Теоретически было доказано, что дипольное упорядоченное состояние может быть создано двух-импульсной последовательностью Брокаерта-Джинера даже в случае низких зеемановских и высоких дипольных температур. Несмотря на то, что начальное состояние системы не является запутанным, при достаточно низких температурах за короткий промежуток времени МК эксперимента ЯМР почти все частицы оказываются в коллективном запутанном состоянии.

Широко представленные в литературе однородные цепочки ядерных спинов имеют узкий МК спектр ЯМР, поэтому в таких системах удается регистрировать только парную запутанность. Главным ограничением роста запутанных кластеров является слабое взаимодействие частицы с ее следующими ближайшими соседями. В этом контексте особый интерес вызывают зигзагообразные цепочки в кристалле гамбергита. При определённых ориентациях кристалла на подготовительном

периоде МК эксперимента ЯМР в зигзагообразной цепочке, в отличие от однородной, нельзя пренебрегать взаимодействием со следующими ближайшими соседями. Численный анализ МК динамики ЯМР зигзагообразной цепочки позволил исследовать зависимость запутанности от температуры и длины цепочки. Поведение температурной зависимости многочастичной запутанности в зигзагообразной цепочке качественно совпадает с поведением в нанопоре. Результаты исследования запутанности в однородных цепочках полностью согласуются с результатами, представленными в литературе.

Величина кривой информации Вигнера-Янасе, так же как и величина квантовой информации Фишера, определяет нижнюю границу количества запутанных частиц в системе. Несмотря на то, что кривая информация была введена задолго до квантовой информации Фишера и нашла широкое применения в квантовой теории информации, её связь с наблюдаемыми в эксперименте величинами не была получена. В данной работе впервые предложена теория экспериментального измерения кривой информации Вигнера-Янасе в МК эксперименте ЯМР. Полученный результат позволил провести сравнение оценок количества запутанных частиц в нанопоре и зигзагообразной цепочке, извлеченных из величин обеих информаций. Тем не менее, разработанный метод имеет ряд преимуществ в сравнении с методом определения квантовой информации Фишера. Во-первых, он позволяет определять точное значение кривой информации, а не ее нижнюю границу. Во-вторых, он является более экспериментально доступным, так как температура исследуемой системы должна быть в два раза выше.

По результатам работы можно заключить, что МК спектроскопия ЯМР является эффективным методом исследования многочастичной запутанности, а также может быть использована для экспериментальных исследований проблем квантовой теории информации в твердых телах.

## Выводы

1. Разработана теория МК ЯМР в системе эквивалентных спинов  $s=1/2$  при произвольных температурах. При низких температурах эта теория применена для расчетов многоспиновой запутанности в нанопоре и зигзагообразной цепочке. Проведенные исследования позволяют заключить, что МК-спектроскопия ЯМР является тонким и полезным методом для исследования различных проблем квантовой информатики.
2. Исследована температурная зависимость многочастичной запутанности в нанопоре с термодинамическим равновесным зеэмановским и дипольным упорядоченными начальными состояниями. С понижением температуры количество запутанных спинов растет. При температуре  $T = 6.856 \cdot 10^{-3}$  К ( $\beta = 3.5$ )

почти все спины (до 179 из 201) запутаны. Можно заключить, что в типичной системе МК ЯМР при низких температурах возникают многочастичные запутанные состояния, даже при отсутствии запутанности в начальном состоянии.

3. Исследована многочастичная запутанность в квазиодномерных цепочках ядерных спинов в зависимости от параметров цепи и температуры. В однородных цепочках детектируется только парная запутанность, что согласуется с результатами, представленными в литературе. В зигзагообразной цепочке при низких температурах почти все спины запутанны, так же как и в нанопоре.
4. Предложен метод экспериментального измерения точного значения кривой информации Вигнера-Янасе в рамках МК спектроскопии ЯМР. Разработанный метод позволяет не только исследовать многочастичную запутанность методами МК ЯМР, но и открывает возможность решения широкого класса задач квантовой теории информации.

# Благодарности

И.Д. Лазарев выражает благодарность научному руководителю профессору Э.Б. Фельдману и коллегам Г.А. Бочкину, С.Г. Васильеву, С.И. Доронину, А.И. Зенчуку, Е.И. Кузнецовой, и А.Н. Пыркову.

И.Д. Лазарев выражает признательность за поддержку Фонду развития теоретической физики и математики “Базис” (№19-1-5-130-1).

Работа выполнена при поддержке фонда Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации (№075-15- 2020-779) и частично (№075-15-2020-788).

# Публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. S. I. Doronin, E. V. Fel'dman, I. D. Lazarev, Many-particle entanglement in multiple quantum nuclear-magnetic-resonance spectroscopy, *Physical Review A*, 100(2):022330, 2019 (Импакт-фактор – 2.971, Web of Science) (вклад 0.5);
2. И. Д. Лазарев и Э. Б. Фельдман, Многоспиновая запутанность в многоквантовом ЯМР с дипольным упорядоченным начальным состоянием, *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 158(5):832–839, 2020; I. D. Lazarev and E. V. Fel'dman, Many-Spin Entanglement in Multiple Quantum NMR with a Dipolar Ordered Initial State, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 131(50):723–729, 2020 (Импакт-фактор – 1.111, Web of Science) (вклад 0.7);
3. G.A. Bochkin, E.V. Fel'dman, E.I. Kuznetsova, I.D. Lazarev, S.G. Vasil'ev, V.I. Volkov,  $^1\text{H}$  NMR in a quasi-one-dimensional zig-zag spin chain of hambergite,  $\text{Be}_2\text{VO}_3(\text{OH})$ , *Journal of Magnetic Resonance*, 319:106816, 2020 (Импакт-фактор – 2.229, Web of Science) (вклад 0.3);
4. G. A. Bochkin, S. I. Doronin, E. I. Kuznetsova, I. D. Lazarev, E. V. Fel'dman, S. G. Vasil'ev, Many-Spin Entanglement in Zigzag Spin Chain in Multiple Quantum NMR, *Applied Magnetic Resonance*, 51(7):667-678, 2020 (Импакт-фактор – 0.831, Web of Science) (вклад 0.4);
5. S. I. Doronin, E. V. Fel'dman, I. D. Lazarev, Multiple quantum NMR in solids as a method of determination of Wigner–Yanase skew information, *Physics Letters A*, 406:127458, 2021 (Импакт-фактор – 2.707, Web of Science) (вклад 0.5);

# Литература

- [1] A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen. Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete? *Phys. Rev.*, 47:777–780, May 1935.
- [2] Anindita Bera, Tamoghna Das, Debasis Sadhukhan, Sudipto Singha Roy, Aditi Sen(De), and Ujjwal Sen. Quantum discord and its allies: a review of recent progress. *Reports on Progress in Physics*, 81(2):024001, dec 2017.
- [3] Mikhail A. Yurishchev. Quantum discord in spin-cluster materials. *Phys. Rev. B*, 84:024418, Jul 2011.
- [4] Frank Arute et al. Quantum Supremacy using a Programmable Superconducting Processor. *Nature*, 574:505–510, 2019.
- [5] Nicolas Gisin, Grégoire Ribordy, Wolfgang Tittel, and Hugo Zbinden. Quantum cryptography. *Rev. Mod. Phys.*, 74:145–195, Mar 2002.
- [6] Géza Tóth. Multipartite entanglement and high-precision metrology. *Phys. Rev. A*, 85:022322, Feb 2012.
- [7] Juan Yin et al. Satellite-based entanglement distribution over 1200 kilometers. *Science*, 356(6343):1140–1144, June 2017.
- [8] Michael A. Nielsen and Isaac L. Chuang. *Quantum Computation and Quantum Information: 10th Anniversary Edition*. Cambridge University Press, 2010.
- [9] Luca D’Alessio, Yariv Kafri, Anatoli Polkovnikov, and Marcos Rigol. From quantum chaos and eigenstate thermalization to statistical mechanics and thermodynamics. *Advances in Physics*, 65(3):239–362, may 2016.
- [10] Pavan Hosur, Xiao-Liang Qi, Daniel A. Roberts, and Beni Yoshida. Chaos in quantum channels. *Journal of High Energy Physics*, 2016(2):4, Feb 2016.
- [11] Gonzalo A. Álvarez and Dieter Suter. NMR Quantum Simulation of Localization Effects Induced by Decoherence. *Phys. Rev. Lett.*, 104:230403, Jun 2010.

- [12] E. Schrödinger. Discussion of Probability Relations between Separated Systems. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 31(4):555–563, 1935.
- [13] Adam M. Kaufman, M. Eric Tai, Alexander Lukin, Matthew Rispoli, Robert Schittko, Philipp M. Preiss, and Markus Greiner. Quantum thermalization through entanglement in an isolated many-body system. *Science*, 353(6301):794–800, aug 2016.
- [14] C. Neill et al. Ergodic dynamics and thermalization in an isolated quantum system. *Nature Physics*, 12(11):1037–1041, Nov 2016.
- [15] Martin Gärttner, Philipp Hauke, and Ana Maria Rey. Relating Out-of-Time-Order Correlations to Entanglement via Multiple-Quantum Coherences. *Phys. Rev. Lett.*, 120:040402, Jan 2018.
- [16] Ryszard Horodecki, Paweł Horodecki, Michał Horodecki, and Karol Horodecki. Quantum entanglement. *Rev. Mod. Phys.*, 81:865–942, Jun 2009.
- [17] J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garroway, and A. Pines. Multiple-quantum dynamics in solid state NMR. *The Journal of Chemical Physics*, 83(5):2015–2025, September 1985.
- [18] Hans Georg Krojanski and Dieter Suter. Scaling of Decoherence in Wide NMR Quantum Registers. *Phys. Rev. Lett.*, 93:090501, Aug 2004.
- [19] V E Zobov and A A Lundin. Second moment of multiple-quantum NMR and a time-dependent growth of the number of multispin correlations in solids. *J. Exp. Theor. Phys.*, 103(6):904–916, December 2006.
- [20] HyungJoon Cho, Paola Cappellaro, David G. Cory, and Chandrasekhar Ramanathan. Decay of highly correlated spin states in a dipolar-coupled solid: Nmr study of  $\text{CaF}_2$ . *Phys. Rev. B*, 74:224434, Dec 2006.
- [21] G. A. Bochkin, E. B. Fel’dman, S. G. Vasil’ev, and V. I. Volkov. Dipolar Relaxation of Multiple Quantum NMR Coherences as a Model of Decoherence of Many-Qubit Coherent Clusters. *Applied Magnetic Resonance*, 49(1):25–34, Jan 2018.
- [22] Serge I. Doronin. Multiple quantum spin dynamics of entanglement. *Phys. Rev. A*, 68:052306, Nov 2003.

- [23] G. B. Furman, V. M. Meerovich, and V. L. Sokolovsky. Multiple quantum NMR and entanglement dynamics in dipolar coupling spin systems. *Phys. Rev. A*, 78:042301, Oct 2008.
- [24] E. Fel'dman and A. Pyrkov. Evolution of Spin Entanglement and an Entanglement Witness in Multiple-Quantum NMR Experiments. *JETP Letters*, 88:398–401, 01 2008.
- [25] E. B. Fel'dman, A. N. Pyrkov, and A. I. Zenchuk. Solid-state multiple quantum NMR in quantum information processing: exactly solvable models. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1976):4690–4712, 2012.
- [26] Ken Xuan Wei, Chandrasekhar Ramanathan, and Paola Cappellaro. Exploring Localization in Nuclear Spin Chains. *Phys. Rev. Lett.*, 120:070501, Feb 2018.
- [27] Géza Tóth and Iagoba Apellaniz. Quantum metrology from a quantum information science perspective. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 47(42):424006, oct 2014.
- [28] Juan Arrazola, Oleg Gittsovich, and Norbert Lütkenhaus. Average iterations of accessible nonlinear witnesses. *AIP Conference Proceedings*, 1633:144–146, 12 2014.
- [29] Ruihua Fan, Pengfei Zhang, Huitao Shen, and Hui Zhai. Out-of-time-order correlation for many-body localization. *Science Bulletin*, 62(10):707–711, 2017.
- [30] Jonathan Baugh, Alfred Kleinhammes, Daxing Han, Qi Wang, and Yue Wu. Confinement Effect on Dipole-Dipole Interactions in Nanofluids. *Science*, 294(5546):1505–1507, 2001.
- [31] G.A. Bochkin, E.B. Fel'dman, E.I. Kuznetsova, I.D. Lazarev, S.G. Vasil'ev, and V.I. Volkov.  $^1\text{H}$  NMR in a quasi-one-dimensional zig-zag spin chain of hambergite,  $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ . *Journal of Magnetic Resonance*, 319:106816, 2020.
- [32] 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.
- [33] J. S. Bell. On the Einstein Podolsky Rosen paradox. *Physics Physique Fizika*, 1:195–200, Nov 1964.

- [34] Alain Aspect. Proposed experiment to test the nonseparability of quantum mechanics. *Phys. Rev. D*, 14:1944–1951, Oct 1976.
- [35] Thomas Scheidl, Rupert Ursin, Johannes Kofler, Sven Ramelow, Xiao-Song Ma, Thomas Herbst, Lothar Ratschbacher, Alessandro Fedrizzi, Nathan K. Langford, Thomas Jennewein, and Anton Zeilinger. Violation of local realism with freedom of choice. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(46):19708–19713, 2010.
- [36] Michael Seevinck and Jos Uffink. Sufficient conditions for three-particle entanglement and their tests in recent experiments. *Phys. Rev. A*, 65:012107, Dec 2001.
- [37] Géza Tóth, Otfried Gühne, Michael Seevinck, and Jos Uffink. Addendum to “Sufficient conditions for three-particle entanglement and their tests in recent experiments”. *Phys. Rev. A*, 72:014101, Jul 2005.
- [38] Jean-Daniel Bancal, Cyril Branciard, Nicolas Gisin, and Stefano Pironio. Quantifying Multipartite Nonlocality. *Phys. Rev. Lett.*, 103:090503, Aug 2009.
- [39] Zeqian Chen. Wigner - Yanase skew information as tests for quantum entanglement. *Phys. Rev. A*, 71:052302, May 2005.
- [40] Otfried Gühne, Géza Tóth, and Hans J Briegel. Multipartite entanglement in spin chains. *New Journal of Physics*, 7:229–229, nov 2005.
- [41] Otfried Gühne and Géza Tóth. Energy and multipartite entanglement in multidimensional and frustrated spin models. *Phys. Rev. A*, 73:052319, May 2006.
- [42] W. Dür, J. I. Cirac, and R. Tarrach. Separability and Distillability of Multipartite Quantum Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 83:3562–3565, Oct 1999.
- [43] W. Dür and J. I. Cirac. Classification of multiqubit mixed states: Separability and distillability properties. *Phys. Rev. A*, 61:042314, Mar 2000.
- [44] S M Aldoshin, E B Feldman, and M A Yurishchev. Quantum entanglement in nitrosyl iron complexes. *J. Exp. Theor. Phys.*, 107(5):804–811, November 2008.
- [45] Daniel Collins, Nicolas Gisin, Sandu Popescu, David Roberts, and Valerio Scarani. Bell-type inequalities to detect true  $n$ -body nonseparability. *Phys. Rev. Lett.*, 88:170405, Apr 2002.

- [46] Koji Nagata, Masato Koashi, and Nobuyuki Imoto. Configuration of Separability and Tests for Multipartite Entanglement in Bell-Type Experiments. *Phys. Rev. Lett.*, 89:260401, Dec 2002.
- [47] Sixia Yu, Zeng-Bing Chen, Jian-Wei Pan, and Yong-De Zhang. Classifying  $N$ -Qubit Entanglement via Bell's Inequalities. *Phys. Rev. Lett.*, 90:080401, Feb 2003.
- [48] Wiesław Laskowski and Marek Żukowski. Detection of  $N$ -particle entanglement with generalized Bell inequalities. *Phys. Rev. A*, 72:062112, Dec 2005.
- [49] Christian Schmid, Nikolai Kiesel, Wiesław Laskowski, Witlef Wieczorek, Marek Żukowski, and Harald Weinfurter. Discriminating Multipartite Entangled States. *Phys. Rev. Lett.*, 100:200407, May 2008.
- [50] George Svetlichny. Distinguishing three-body from two-body nonseparability by a Bell-type inequality. *Phys. Rev. D*, 35:3066–3069, May 1987.
- [51] N Gisin and H Bechmann-Pasquinucci. Bell inequality, Bell states and maximally entangled states for  $n$  qubits. *Physics Letters A*, 246(1):1–6, 1998.
- [52] N. Gisin. Bell's inequality holds for all non-product states. *Physics Letters A*, 154(5):201–202, 1991.
- [53] John F. Clauser, Michael A. Horne, Abner Shimony, and Richard A. Holt. Proposed Experiment to Test Local Hidden-Variable Theories. *Phys. Rev. Lett.*, 23:880–884, Oct 1969.
- [54] Charles H. Bennett, David P. DiVincenzo, John A. Smolin, and William K. Wootters. Mixed-state entanglement and quantum error correction. *Phys. Rev. A*, 54:3824–3851, Nov 1996.
- [55] William K. Wootters. Entanglement of Formation of an Arbitrary State of Two Qubits. *Phys. Rev. Lett.*, 80:2245–2248, Mar 1998.
- [56] Mohamed Bourennane, Manfred Eibl, Christian Kurtsiefer, Sascha Gaertner, Harald Weinfurter, Otfried Gühne, Philipp Hyllus, Dagmar Bruß, Maciej Lewenstein, and Anna Sanpera. Experimental Detection of Multipartite Entanglement using Witness Operators. *Phys. Rev. Lett.*, 92:087902, Feb 2004.
- [57] Dagomir Kaszlikowski and Alastair Kay. A witness of multipartite entanglement strata. *New Journal of Physics*, 10(5):053026, may 2008.

- [58] Philipp Krammer, Hermann Kampermann, Dagmar Bruß, Reinhold A. Bertlmann, Leong Chuang Kwek, and Chiara Macchiavello. Multipartite Entanglement Detection via Structure Factors. *Phys. Rev. Lett.*, 103:100502, Sep 2009.
- [59] Jean-Daniel Bancal, Nicolas Gisin, Yeong-Cherng Liang, and Stefano Pironio. Device-Independent Witnesses of Genuine Multipartite Entanglement. *Phys. Rev. Lett.*, 106:250404, Jun 2011.
- [60] Anders S. Sørensen and Klaus Mølmer. Entanglement and Extreme Spin Squeezing. *Phys. Rev. Lett.*, 86:4431–4434, May 2001.
- [61] Gabriel A. Durkin and Christoph Simon. Multipartite Entanglement Inequalities via Spin Vector Geometry. *Phys. Rev. Lett.*, 95:180402, Oct 2005.
- [62] Giuseppe Vitagliano, Philipp Hyllus, Iñigo L. Egusquiza, and Géza Tóth. Spin Squeezing Inequalities for Arbitrary Spin. *Phys. Rev. Lett.*, 107:240502, Dec 2011.
- [63] L.-M. Duan. Entanglement Detection in the Vicinity of Arbitrary Dicke States. *Phys. Rev. Lett.*, 107:180502, Oct 2011.
- [64] C E Shannon. A mathematical theory of communication. *Bell Syst. tech. j.*, 27(3):379–423, July 1948.
- [65] Otfried Gühne and Michael Seevinck. Separability criteria for genuine multiparticle entanglement. *New Journal of Physics*, 12(5):053002, may 2010.
- [66] Marcus Huber, Florian Mintert, Andreas Gabriel, and Beatrix C. Hiesmayr. Detection of High-Dimensional Genuine Multipartite Entanglement of Mixed States. *Phys. Rev. Lett.*, 104:210501, May 2010.
- [67] Che-Ming Li, Kai Chen, Andreas Reingruber, Yueh-Nan Chen, and Jian-Wei Pan. Verifying Genuine High-Order Entanglement. *Phys. Rev. Lett.*, 105:210504, Nov 2010.
- [68] Bastian Jungnitsch, Tobias Moroder, and Otfried Gühne. Taming Multiparticle Entanglement. *Phys. Rev. Lett.*, 106:190502, May 2011.
- [69] Julio I. de Vicente and Marcus Huber. Multipartite entanglement detection from correlation tensors. *Phys. Rev. A*, 84:062306, Dec 2011.
- [70] Marcus Huber, Paul Erker, Hans Schimpf, Andreas Gabriel, and Beatrix Hiesmayr. Experimentally feasible set of criteria detecting genuine multipartite

- entanglement in  $n$ -qubit Dicke states and in higher-dimensional systems. *Phys. Rev. A*, 83:040301, Apr 2011.
- [71] Jos Uffink. Quadratic Bell Inequalities as Tests for Multipartite Entanglement. *Phys. Rev. Lett.*, 88:230406, May 2002.
- [72] Martin B. Plenio and Shashank Virmani. An introduction to entanglement measures. *Quantum Info. Comput.*, 7(1):1–51, Jan 2007.
- [73] Luigi Amico, Rosario Fazio, Andreas Osterloh, and Vlatko Vedral. Entanglement in many-body systems. *Rev. Mod. Phys.*, 80:517–576, May 2008.
- [74] Wojciech H. Zurek. *Complexity, Entropy And The Physics Of Information*. CRC Press, Boca Raton, 1990.
- [75] Johann Summhammer. Maximum predictive power and the superposition principle. *International Journal of Theoretical Physics*, 33(1):171–178, Jan 1994.
- [76] B. Roy Frieden. *Science from Fisher Information: A Unification*. Cambridge University Press, 2004.
- [77] Zeqian Chen. Wigner-Yanase skew information as tests for quantum entanglement. *Phys. Rev. A*, 71:052302, May 2005.
- [78] Philipp Hyllus, Wiesław Laskowski, Roland Krischek, Christian Schwemmer, Witlef Wieczorek, Harald Weinfurter, Luca Pezzé, and Augusto Smerzi. Fisher information and multiparticle entanglement. *Phys. Rev. A*, 85:022321, Feb 2012.
- [79] Huzihiro Araki and Mutsuo M. Yanase. Measurement of Quantum Mechanical Operators. *Phys. Rev.*, 120:622–626, Oct 1960.
- [80] Mutsuo M. Yanase. Optimal Measuring Apparatus. *Phys. Rev.*, 123:666–668, Jul 1961.
- [81] Masanao Ozawa. Does a conservation law limit position measurements? *Phys. Rev. Lett.*, 67:1956–1959, Oct 1991.
- [82] Masanao Ozawa. Conservation Laws, Uncertainty Relations, and Quantum Limits of Measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 88:050402, Jan 2002.
- [83] Masanao Ozawa. Conservative Quantum Computing. *Phys. Rev. Lett.*, 89:057902, Jul 2002.
- [84] Shuichi Matsumoto. A Reexamination of the Wigner and Araki-Yanase Theorem. *Progress of Theoretical Physics*, 90(1):35–42, 07 1993.

- [85] Kiyotaka Kakazu and Saverio Pascazio. Alternative formulation of the Wigner-Araki-Yanase theorem. *Phys. Rev. A*, 51:3469–3479, May 1995.
- [86] E. P. Wigner. Die Messung quantenmechanischer Operatoren. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, 133(1):101–108, Sep 1952.
- [87] E. P. Wigner and Mutsuo M. Yanase. Information contents of distributions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 49(6):910–918, 1963.
- [88] Elliott H. Lieb and Mary Beth Ruskai. A Fundamental Property of Quantum-Mechanical Entropy. *Phys. Rev. Lett.*, 30:434–436, Mar 1973.
- [89] Elliott H Lieb. Convex trace functions and the Wigner-Yanase-Dyson conjecture. *Advances in Mathematics*, 11(3):267–288, 1973.
- [90] Alfred Wehrl. General properties of entropy. *Rev. Mod. Phys.*, 50:221–260, Apr 1978.
- [91] S. Vajda. The Mathematical Theory of Communication. By Claude E. Shannon and Warren Weaver. Pp. 117 1949. (University of Illinois Press, Urbana). *The Mathematical Gazette*, 34(310):312–313, 1950.
- [92] Shunlong Luo. Wigner-Yanase Skew Information and Uncertainty Relations. *Phys. Rev. Lett.*, 91:180403, Oct 2003.
- [93] S. L. Luo. Quantum versus classical uncertainty. *Theoretical and Mathematical Physics*, 143(2):681–688, May 2005.
- [94] Shunlong Luo. Heisenberg uncertainty relation for mixed states. *Phys. Rev. A*, 72:042110, Oct 2005.
- [95] Shunlong Luo. Quantum uncertainty of mixed states based on skew information. *Phys. Rev. A*, 73:022324, Feb 2006.
- [96] Shunlong Luo and Yuan Sun. Partial coherence with application to the monotonicity problem of coherence involving skew information. *Phys. Rev. A*, 96:022136, Aug 2017.
- [97] Davide Girolami. Observable Measure of Quantum Coherence in Finite Dimensional Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 113:170401, Oct 2014.
- [98] G. Karpat, B. Çakmak, and F. F. Fanchini. Quantum coherence and uncertainty in the anisotropic XY chain. *Phys. Rev. B*, 90:104431, Sep 2014.

- [99] Benjamin Yadin and Vlatko Vedral. General framework for quantum macroscopicity in terms of coherence. *Phys. Rev. A*, 93:022122, Feb 2016.
- [100] Shunlong Luo and Yuan Sun. Skew Information Revisited: Its Variants and a Comparison of Them. *Theoretical and Mathematical Physics*, 202(1):104–111, Jan 2020.
- [101] Shunlong Luo, Shuangshuang Fu, and C. H. Oh. Quantifying correlations via the Wigner-Yanase skew information. *Physical Review A*, 85:032117, 2012.
- [102] Lei Li, Qing-Wen Wang, Shu-Qian Shen, and Ming Li. Measurement-induced nonlocality based on Wigner-Yanase skew information. *EPL (Europhysics Letters)*, 114(1):10007, apr 2016.
- [103] Yuan Sun, Yuanyuan Mao, and Shunlong Luo. From quantum coherence to quantum correlations. *EPL (Europhysics Letters)*, 118(6):60007, jun 2017.
- [104] Chang-shui Yu. Quantum coherence via skew information and its polygamy. *Phys. Rev. A*, 95:042337, Apr 2017.
- [105] Shunlong Luo and Yuan Sun. Coherence and complementarity in state-channel interaction. *Phys. Rev. A*, 98:012113, Jul 2018.
- [106] A. L. Malvezzi, G. Karpat, B. Ç akmak, F. F. Fanchini, T. Debarba, and R. O. Vianna. Quantum correlations and coherence in spin-1 Heisenberg chains. *Physical Review B*, 93(18), may 2016.
- [107] Yan-Chao Li and Hai-Qing Lin. Quantum coherence and quantum phase transitions. *Sci. Rep.*, 6(1), September 2016.
- [108] Shuguo Lei and Peiqing Tong. Wigner–Yanase skew information and quantum phase transition in one-dimensional quantum spin-1/2 chains. *Quantum Information Processing*, 15(4):1811–1825, Apr 2016.
- [109] Liang Qiu, Dongxiao Quan, Fei Pan, and Zhi Liu. Skew information in the XY model with staggered Dzyaloshinskii-Moriya interaction. *Physica B: Condensed Matter*, 514:13–18, 2017.
- [110] K. Yanagi, S. Furuichi, and K. Kuriyama. A generalized skew information and uncertainty relation. *IEEE Transactions on Information Theory*, 51(12):4401–4404, 2005.
- [111] Shigeru Furuichi. Schrödinger uncertainty relation with Wigner-Yanase skew information. *Phys. Rev. A*, 82:034101, Sep 2010.

- [112] Bin Chen, Shao-Ming Fei, and Gui-Lu Long. Sum uncertainty relations based on Wigner–Yanase skew information. *Quantum Inf. Process.*, 15(6):2639–2648, June 2016.
- [113] Carl W Helstrom. Quantum detection and estimation theory. *J. Stat. Phys.*, 1(2):231–252, 1969.
- [114] Alexander S Holevo. *Probabilistic and statistical aspects of quantum theory*. Publications of the Scuola Normale Superiore. Scuola Normale Superiore, Pisa, Italy, March 2011.
- [115] Jing Liu, Heng-Na Xiong, Fei Song, and Xiaoguang Wang. Fidelity susceptibility and quantum Fisher information for density operators with arbitrary ranks. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 410:167–173, 2014.
- [116] Shunlong Luo. Wigner-Yanase skew information vs. quantum fisher information. *Proc. Am. Math. Soc.*, 132(3):885–890, July 2003.
- [117] Colan E. Hughes. Spin counting. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 45(3):301–313, 2004.
- [118] S.G. Vasil’ev, V.I. Volkov, E.A. Tatarinova, A.M. Muzafarov, N.A. Sipyagina, and S.A. Lermontov. Probing the  $^1\text{H}$  spin distribution in hybrid organic-inorganic gels by multiple-quantum NMR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 489:6–15, 2018.
- [119] I. A. Avilova, A. V. Chernyak, and S. G. Vasil’ev. Investigation of Multiple-Quantum NMR Coherence Growth and Intensity Profile in Silsesquioxanes. *Applied Magnetic Resonance*, 50(12):1419–1428, Dec 2019.
- [120] Yuuki Mogami, Satoru Yamazaki, Shinya Matsuno, Kunio Matsui, Yasuto Noda, and Kiyonori Takegoshi. Hydrogen cluster/network in tobermorite as studied by multiple-quantum spin counting  $^1\text{H}$  NMR. *Cement and Concrete Research*, 66:115–120, 12 2014.
- [121] Hans Georg Krojanski and Dieter Suter. Decoherence in large NMR quantum registers. *Phys. Rev. A*, 74:062319, Dec 2006.
- [122] Claudia M. Sánchez, Rodolfo H. Acosta, Patricia R. Levstein, Horacio M. Pastawski, and Ana K. Chattah. Clustering and decoherence of correlated spins under double quantum dynamics. *Phys. Rev. A*, 90:042122, Oct 2014.

- [123] Gonzalo A Álvarez, Dieter Suter, and Robin Kaiser. Quantum simulation. localization-delocalization transition in the dynamics of dipolar-coupled nuclear spins. *Science (New York, N.Y.)*, 349(6250):846–848, August 2015.
- [124] S. I. Doronin, E. B. Fel’dman, and I. D. Lazarev. Many-particle entanglement in multiple quantum nuclear-magnetic-resonance spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 100:022330, Aug 2019.
- [125] Maurice Goldman. *Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids*. Clarendon Press, 1970.
- [126] U. Haeberlen and J. S. Waugh. Spin-Lattice Relaxation in Periodically Perturbed Systems. *Phys. Rev.*, 185:420–429, Sep 1969.
- [127] D.N Shykind, J Baum, S.-B Liu, A Pines, and A.N Garroway. Phase-incremented multiple-quantum NMR experiments. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 76(1):149–154, 1988.
- [128] W-K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh. Time-Reversal Experiments in Dipolar-Coupled Spin Systems. *Phys. Rev. B*, 3:684–696, Feb 1971.
- [129] Edward B Fel’dman and Serge Lacelle. Multiple quantum NMR spin dynamics in one-dimensional quantum spin chains. *Chem. Phys. Lett.*, 253(1-2):27–31, April 1996.
- [130] Edward B Fel’dman and Serge Lacelle. Multiple quantum nuclear magnetic resonance in one-dimensional quantum spin chains. *J. Chem. Phys.*, 107(18):7067–7084, November 1997.
- [131] S I Doronin, I I Maksimov, and E B Fel’dman. Multiple-quantum dynamics of one-dimensional nuclear spin systems in solids. *J. Exp. Theor. Phys.*, 91(3):597–609, September 2000.
- [132] E. B. Fel’dman. Multiple Quantum NMR in One-Dimensional and Nano-Scale Systems: Theory and Computer Simulations. *Applied Magnetic Resonance*, 45(8):797–806, Aug 2014.
- [133] Lev Davidovich Landau and Evgenii Mikhailovich Lifshitz. *Statistical Physics: Volume 5*, volume 5. Elsevier, 2013.
- [134] Daniel C Mattis. *The Many-Body Problem: An Encyclopedia of Exactly Solved Models in One Dimension*. World Scientific, Singapore, 1993.

- [135] Gyunggoo Cho and James P Yesinowski. H and  $^{19}\text{F}$  multiple-quantum NMR dynamics in quasi-one-dimensional spin clusters in apatites. *J. Phys. Chem.*, 100(39):15716–15725, January 1996.
- [136] G. Diego Gatta, Garry J. McIntyre, Geoffrey Bromiley, Alessandro Guastoni, and Fabrizio Nestola. A single-crystal neutron diffraction study of hambergite,  $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH},\text{F})$ . *American Mineralogist*, 97(11-12):1891–1897, 2012.
- [137] Kohei M. Itoh. An all-silicon linear chain NMR quantum computer. *Solid State Communications*, 133(11):747–752, 2005. Isotopic Effects in Semiconductors.
- [138] James Cornelis Elliott. *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Elsevier, 2013.
- [139] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6):1272–1276, 2011.
- [140] W H Zachariasen. The crystalline structure of hambergite,  $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ . *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, 76(1-6):289–302, August 1931.
- [141] W.H. Zachariasen, H.A. Plettinger, and M. Marezio. The structure and birefringence of hambergite,  $\text{Be}_2\text{BO}_3\cdot\text{OH}$ . *Acta Crystallogr.*, 16(11):1144 – 1146, 1963.
- [142] Peter C Burns, Milan Novak, and Frank C Hawthorne. Fluorine-hydroxyl variation in hambergite; a crystal-structure study. *The Canadian Mineralogist*, 33(6):1205–1213, 1995.
- [143] 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.
- [144] Michael Munowitz, Alexander Pines, and Michael Mehring. Multiple-quantum dynamics in NMR: A directed walk through Liouville space. *The Journal of Chemical Physics*, 86(6):3172–3182, 1987.
- [145] E. B. Fel’dman and M. G. Rudavets. Nonergodic nuclear depolarization in nanocavities. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 98(2):207–219, Feb 2004.

- [146] S. I. Doronin, A. V. Fedorova, E. B. Fel'dman, and A. I. Zenchuk. Multiple quantum NMR dynamics of spin-1/2 carrying molecules of a gas in nanopores. *The Journal of Chemical Physics*, 131(10):104109, 2009.
- [147] Lev Davidovich Landau and Evgenii Mikhailovich Lifshitz. *Quantum mechanics: non-relativistic theory*, volume 3. Elsevier, 2013.
- [148] Luca Pezzè, Augusto Smerzi, Markus K. Oberthaler, Roman Schmied, and Philipp Treutlein. Quantum metrology with nonclassical states of atomic ensembles. *Rev. Mod. Phys.*, 90:035005, Sep 2018.
- [149] A.K. Khitrin. Growth of NMR multiple-quantum coherences in quasi-one-dimensional systems. *Chemical Physics Letters*, 274(1):217–220, 1997.
- [150] S I Doronin, E B Fel'dman, and A I Zenchuk. The multiple quantum NMR dynamics in systems of equivalent spins with a dipolar ordered initial state. *J. Exp. Theor. Phys.*, 113(3):495–501, September 2011.
- [151] S. I. Doronin, E. B. Fel'dman, E. I. Kuznetsova, G. B. Furman, and S. D. Goren. Multiple quantum NMR dynamics in dipolar ordered spin systems. *Phys. Rev. B*, 76:144405, Oct 2007.
- [152] C. P. Slichter and William C. Holton. Adiabatic Demagnetization in a Rotating Reference System. *Phys. Rev.*, 122:1701–1708, Jun 1961.
- [153] A. Abragam and M. Goldman. *Nuclear magnetism: Order and disorder*. Clarendon Press, United Kingdom, 1982.
- [154] J. Jeener and P. Broekaert. Nuclear Magnetic Resonance in Solids: Thermodynamic Effects of a Pair of rf Pulses. *Phys. Rev.*, 157:232–240, May 1967.
- [155] S. I. Doronin, A. N. Pyrkov, and E. B. Fel'dman. Entanglement in alternating open chains of nuclear spins  $s = 1/2$  with the XY Hamiltonian. *JETP Letters*, 85(10):519–523, Jul 2007.
- [156] G. A. Bochkin, E. B. Fel'dman, and A. I. Zenchuk. Transfer of scaled multiple-quantum coherence matrices. *Quantum Information Processing*, 17(9):218, Jul 2018.
- [157] I. D. Lazarev and E. I. Kuznetsova. Quantum entanglement in spin chains with the XY Hamiltonian at the quantum state transfer. In Vladimir F. Lukichev and Konstantin V. Rudenko, editors, *International Conference on Micro- and*

- Nano-Electronics 2018*, volume 11022, pages 630 – 640. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2019.
- [158] E B Fel'dman, A N Pechen, and A I Zenchuk. Complete structural restoring of transferred multi-qubit quantum state. *Phys. Lett. A*, 413(127605):127605, October 2021.
- [159] Sougato Bose. Quantum Communication through an Unmodulated Spin Chain. *Phys. Rev. Lett.*, 91:207901, Nov 2003.
- [160] P. Jordan and E. Wigner. Über das paulische äquivalenzverbot. *Zeitschrift für Physik*, 47(9):631–651, Sep 1928.
- [161] E.B. Fel'dman, R. Brüschweiler, and R.R. Ernst. From regular to erratic quantum dynamics in long spin 1/2 chains with an XY Hamiltonian. *Chemical Physics Letters*, 294(4):297–304, 1998.
- [162] Matthias Christandl, Nilanjana Datta, Artur Ekert, and Andrew J. Landahl. Perfect State Transfer in Quantum Spin Networks. *Phys. Rev. Lett.*, 92:187902, May 2004.
- [163] Peter Karbach and Joachim Stolze. Spin chains as perfect quantum state mirrors. *Phys. Rev. A*, 72:030301, Sep 2005.
- [164] Richard Jozsa. Fidelity for Mixed Quantum States. *Journal of Modern Optics*, 41(12):2315–2323, 1994.
- [165] E. B. Fel'dman, E. I. Kuznetsova, and A. I. Zenchuk. Temperature-dependent remote control of polarization and coherence intensity with sender's pure initial state. *Quantum Information Processing*, 15(6):2521–2552, Jun 2016.
- [166] E B Fel'dman and A I Zenchuk. Coherence evolution and transfer supplemented by sender's initial-state restoring. *J. Exp. Theor. Phys.*, 125(6):1042–1050, December 2017.
- [167] G A Bochkin, E B Fel'dman, I D Lazarev, A N Pechen, and A I Zenchuk. Transfer of zero-order coherence matrix along spin-1/2 chain. *Quantum Inf. Process.*, 21(7), July 2022.
- [168] Rainer Storn and Kenneth Price. Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for global Optimization over Continuous Spaces. *Journal of Global Optimization*, 11(4):341–359, Dec 1997.

- [169] Matthew Wormington, Charles Panaccione, Kevin M. Matney, and D. Keith Bowen. Characterization of Structures from X-Ray Scattering Data Using Genetic Algorithms. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 357(1761):2827–2848, 1999.
- [170] Jouni Lampinen. A constraint handling approach for the differential evolution algorithm. *Proceedings of the 2002 Congress on Evolutionary Computation. CEC'02 (Cat. No.02TH8600)*, 2:1468–1473 vol.2, 2002.
- [171] Pauli Virtanen et al. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nature Methods*, 17:261–272, 2020.