

# Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

## 1. Аннотация

Времена жизни синглетных состояний  $T_S$  могут значительно превышать времена продольной и поперечной релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , из-за чего такие состояния находят ряд применений в ядерном магнитном резонансе (ЯМР). Одно из применений – это сохранение гиперполяризации. В дважды меченной изотопами  $^{15}\text{N}$  молекуле *транс*-азобензола может быть создано долгоживущее синглетное состояние ядер азотов, гиперполяризованное методом photo-SABRE, которое демонстрирует необычную зависимость  $T_S$  от внешнего магнитного поля в эксперименте. Цель состояла в том, чтобы понять причины этой нетривиальной зависимости. Учитывая диполь-дипольный механизм релаксации и анизотропию химсдвига ядер  $^{15}\text{N}$ , удалось добиться качественного согласия расчётов  $T_S$  с экспериментом для полей выше 1 Тл, однако для меньших полей расчётные  $T_S$  в несколько раз больше экспериментальных, что требует дальнейшего изучения.

## 2. Тема работы

Теоретическое исследование времени жизни синглетного состояния ядер атомов азота в молекуле азобензола

## 3. Состав коллектива

Вопиловский Алексей Михайлович, м.н.с., Международный томографический центр СО РАН, магистрант ФФ НГУ (работа выполнялась в качестве магистерской диссертации)

## 4. Информация о гранте

РНФ 23-73-10103 "Фотоиндуцированная спиновая гиперполяризация ядер биологически активных соединений", 1 июля 2025 - 30 июня 2026 г. (третий этап), руководитель Фишман Н.Н.

## 5. Научное содержание работы

### 5.1. Постановка задачи

Целью работы состояла в том, чтобы понять причины нетривиальной зависимости времени жизни синглетного состояния ядер азотов ( $T_S$ ) в дважды меченной изотопами  $^{15}\text{N}$  молекуле *транс*-азобензола. Это актуально и с точки зрения глобального понимания механизмов релаксации долгоживущих синглетных состояний, и для того, чтобы найти магнитные поля, в которых можно будет превысить ранее достигнутые  $T_S$ .

### 5.2. Современное состояние проблемы

Типично зависимость  $T_S$  от магнитного поля устроена следующим образом: в низких полях время жизни LLSS не зависит от магнитного поля и, начиная с полей около 1 Тл,  $T_S$  начинает убывать с ростом поля [1–6]. Но иногда зависимость  $T_S$  от  $B_0$  бывает немонотонной: в работе [2] наблюдается экспериментально и описывается теоретически локальный минимум в системе из трёх протонов, два из которых находятся в синглетном состоянии, а в работе 2024 года [7] у  $T_S$  ядер  $^{13}\text{C}$  наблюдается максимум в полях около 1.5 Тл, который теория не предсказывает. В молекуле *транс*-азобензола зависимость  $T_S$  ядер  $^{15}\text{N}$  от магнитного поля демонстрирует несколько максимумов, что весьма необычно, и не представлено в литературе.

### 5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Расчёт супероператора релаксации производился по алгоритму, описанному в работе [8], учитывались диполь-дипольные взаимодействия и анизотропия хим. сдвига ядер азотов, а также кросс-корреляция между ними. Среднее время жизни синглетного состояния вычислялось по формуле (1), интегралы в которой вычислялись через преобразование Лапласа.

$$T_S = \frac{\int_0^{\infty} t \left( P_S(t) - \frac{1}{4} \right) dt}{\int_0^{\infty} \left( P_S(t) - \frac{1}{4} \right) dt} \quad (1)$$

Где  $P_S(t)$  – это вероятность нахождения в синглетном состоянии.

#### 5.4. Полученные результаты

Сначала была рассмотрена модель, содержащая ядра азотов и ближайшие к ним 4 протона (см. Рис. 1). Зависимость  $T_S$  от магнитного поля при разных вариантах учёта кросс-корреляции и собственной релаксации протонов представлена на Рис. 2, и не демонстрирует сложной структуры, наблюдаемой в эксперименте.

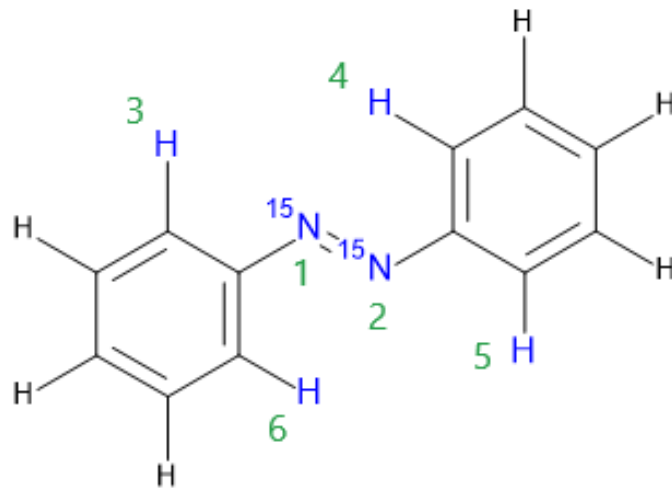


Рис. 1 модель 6 спинов *транс*-азобензола, синим выделены учитываемые ядра.

СКРЫТО ДО ВЫХОДА ПУБЛИКАЦИИ

Рис. 2 Зависимость  $T_S$  пары спинов  $^{15}\text{N}$  от магнитного поля. (Зелёным) экспериментальные данные, крайняя правая точка, соответствующая  $B_0=16.4$  Тл, взята из [9], остальные измерены методом photo-SABRE Кирютиным А. С. (не опубликованы), (синим) расчёт с учётом кросс-корреляции, (оранжевым) расчёт с учётом кросс-корреляции и собственной релаксации протонов, (красным) расчёт без учёта кросс-корреляции и с учётом собственной релаксации протонов. Все расчёты были проведены для модели 6 спинов, среднее время жизни находилось через преобразование Лапласа

В этой модели не появляется антипересечений уровней, поэтому была рассмотрена модель 7 спинов, представленная на Рис. 3. Зависимость  $T_S$  от магнитного поля без учёта кросс-корреляции представлена на Рис. 4.

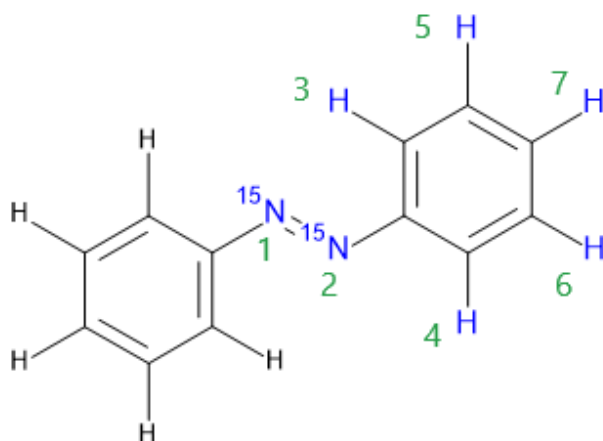


Рис. 3 Модель 7 спинов *транс*-азобензола, синим выделены учитываемые ядра.

СКРЫТО ДО ВЫХОДА ПУБЛИКАЦИИ

Рис. 4 Зависимость  $T_S$  пары спинов  $^{15}\text{N}$  от магнитного поля. (Зелёным) экспериментальные данные, крайняя правая точка, соответствующая  $B_0=16.4$  Тл, взята из [9], остальные измерены методом photo-SABRE Кирютиным А. С. (не опубликованы), (синим) расчёт с супероператором диполь-дипольной релаксации, вычисленным в  $B_0 = 20$  Тл, (оранжевым) расчёт с супероператором диполь-дипольной релаксации, вычисленным в  $B_0 = 0.2$  Тл, расчёты проведены с использованием преобразования Лапласа в модели 7 спинов *транс*-азобензола, и их  $T_S$  умножены на коэффициент 0.7

Удалось достичь качественного согласия с экспериментом в области полей выше 1 Тл, однако в области полей ниже 1 Тл расчёты существенно переоценивают экспериментальные данные. Это говорит о том, что необходимо учитывать дополнительные механизмы релаксации, такие как спин-внутреннее движение и диполь-дипольное взаимодействие с растворителем, что будет предметом дальнейших исследований.

## 6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Расчётные мощности, предоставляемые кластером, значительно превышают доступные мне в лаборатории, так что использование кластера позволило мне проводить расчёты в 2–4 раза быстрее и сэкономить несколько недель ожидания результатов расчётов.

## 7. Список литературы

1. Carravetta, M. Theory of long-lived nuclear spin states in solution nuclear magnetic resonance. I. Singlet states in low magnetic field / M. Carravetta, M. H. Levitt // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – Т. 122. – № 21. – С. 214505.
2. Theoretical Study of Dipolar Relaxation of Coupled Nuclear Spins at Variable Magnetic Field / A. N. Pravdivtsev, K. L. Ivanov, R. Kaptein, A. V. Yurkovskaya // *Applied Magnetic Resonance*. – 2013. – Т. 44. – № 1. – С. 23-39.
3. Geniman, M. P. Consistent theoretical description of nuclear spin long-lived states decay under conditions of reversible ligand–protein binding / M. P. Geniman, A. V. Yurkovskaya, N. N. Lukzen // *The Journal of Chemical Physics*. – 2024. – Т. 161. – № 22. – С. 224103.
4. A Nuclear Singlet Lifetime of More than One Hour in Room-Temperature Solution / G. Stevanato, J. T. Hill-Cousins, P. Håkansson [и др.] // *Angewandte Chemie*. – 2015. – Т. 127. – № 12. – С. 3811-3814.
5. Proton Relaxometry of Long-Lived Spin Order / A. S. Kiryutin, M. S. Panov, A. V. Yurkovskaya [и др.] // *ChemPhysChem*. – 2019. – Т. 20. – № 5. – С. 766-772.
6. Singlet excitation in the intermediate magnetic equivalence regime and field-dependent study of singlet–triplet leakage / B. Kharkov, X. Duan, E. S. Tovar [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Т. 21. – № 5. – С. 2595-2600.
7. Cross-correlated relaxation in the NMR of near-equivalent spin pairs: Longitudinal relaxation and long-lived singlet order / J. W. Whipham, M. Sabba, L. Dagys [и др.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2024. – Т. 161. – № 1. – С. 014112.
8. Fay, T. P. Electron spin relaxation in radical pairs: Beyond the Redfield approximation / T. P. Fay, L. P. Lindoy, D. E. Manolopoulos // *The Journal of Chemical Physics*. – 2019. – Т. 151. – № 15. – С. 154117.
9. Шеберстов, К. Ф. Долгоживущие состояния в системах ядерных спинов, близких к эквивалентности / К. Ф. Шеберстов. – 2019, .