

ОТЗЫВ

официального оппонента д.ф.-м.н. профессора Фельдмана Эдуарда Беньяминовича на диссертацию Маркелова Данила Андреевича «СПИНОВАЯ ДИНАМИКА В ИНДУЦИРУЕМОЙ ПАРАВОДОРОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР: СПИНОВЫЙ ПОРЯДОК И ГЕТЕРОЯДЕРНЫЙ ПЕРЕНОС ПОЛЯРИЗАЦИИ В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Диссертация Маркелова Данила Андреевича посвящена развитию методов повышения чувствительности ЯМР за счет создания ядерной спиновой гиперполяризации, то есть существенно неравновесного распределения населенностей по ядерным спиновым уровням энергии. Интерес к теме диссертации непосредственно связан с исключительно важной проблемой повышения чувствительности в спектроскопии ЯМР. В равновесных условиях величина спиновой поляризации, в конечном счете определяющая чувствительность, чрезвычайно мала (порядка 10^{-4}). Поэтому диссертационная работа Д.А.Маркелова, в которой разрабатываются методы спектроскопии ЯМР, использующие долгоживущие упорядоченные состояния спиновых ядер, приводящие к созданию гиперполяризации и позволяющие усилить сигнал в десятки тысяч раз, безусловно, является **актуальной**. **Важнейшим результатом** представленной диссертации является доказательство того, что в экспериментах SABRE в сильном магнитном поле молекулярный водород представляет собой смесь параводорода и неравновесного ортоводорода с преобладающей населенностью центрального триплетного состояния ядерных спинов. Автор показал, что формирование ортоводорода происходит в результате когерентного смешивания населенностей синглетного и центрального триплетного состояний гидридных ядер ^1H .

Диссертационная работа изложена на 138 страницах (с 43-мя рисунками и тремя таблицами) и состоит из введения, трех глав, выводов, списка публикаций автора по теме диссертации и списка литературы из 141-го наименования.

Во **введении** автор обосновывает актуальность исследований, проведенных при выполнении диссертационной работы, формулирует цели и задачи работы, показывает научную новизну исследований и их теоретическую и практическую значимость. Сформулированы методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности полученных результатов, личный вклад соискателя, а также представлены сведения об апробации диссертации.

Первая глава диссертации представляет собой сбор литературы, в котором подробно обсуждается эффект индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ), заключающийся в усилении сигналов ЯМР протонов продуктов гидрирования молекул субстрата параводородом. Весьма полезен изложенный автором теоретический подход,

который используется для описания спиновой динамики в известном методе SABRE. Этот подход основан на формализме антипересечений уровней энергии (АПУ) ядерного спинового гамильтониана.

Заслуживает внимания раздел обзора, который посвящен методам переноса поляризации SABRE на гетероядра в сильных магнитных полях без применения магнитных экранов на основе радиочастотного (РЧ) возбуждения гетероядерных спинов субстрата, связанного с каталитическим комплексом.

В целом, обзор написан ясно, дает информацию о новой области ЯМР и, безусловно, является полезным для всех, кто интересуется развитием новых методов спектроскопии ЯМР.

Во **второй главе** диссертации автор обсуждает различные экспериментальные методы, которые были использованы при выполнении диссертационной работы. Особое внимание уделено описанию экспериментальной установки ЯМР с автоматизированной системой подачи газа к образцу. Д.А.Маркелов внес существенный вклад в разработку численного моделирования спиновой динамики SABRE на основе решения уравнения Лиувилля, включающего в себя когерентную и релаксационную спиновую динамику, а также динамику обратимого химического обмена водорода и субстрата с каталитическим комплексом. При разработке этих методов Д.А.Маркелов проявил себя высококвалифицированным программистом.

Третья глава диссертации посвящена представлению и обсуждению всех результатов, полученных в диссертации. Для повышения эффективности метода SABRE автор исследовал спиновый порядок в растворенном в образце молекулярном параводороде. Автор показал, что в растворенном молекулярном водороде происходит конверсия параводорода в ортоводород (синглет-триплетная конверсия). Исследовано также различие синглет-триплетной конверсии в молекулярном водороде от обычного релаксационного спада из-за взаимодействия с каталитическим комплексом. Диссертант провел теоретическое исследование синглет-триплетной конверсии в молекулярном водороде. Показано, что в предложенной модели конверсия между синглетным и триплетным состояниями происходит когерентным образом. Д.А.Маркелов экспериментально изучил влияние синглет-триплетной конверсии в молекулярном водороде на усиление сигнала ЯМР ядер ^{15}N методом SABRE в сильном магнитном поле. Автор подробно исследовал вклад в синглет-триплетную конверсию, вызванную снятием магнитной эквивалентности гидридных протонов ^1H в каталитическом комплексе за счет спин-спиновых взаимодействий с ядрами субстрата ^{15}N . Представляет интерес проведенное соискателем сравнение эффективности магнитных РЧ импульсов с адиабатическим и неадиабатическим переключением амплитуды. На основе численного моделирования кинетических уравнений SABRE продемонстрирована более высокая

эффективность адиабатического РЧ импульса для генерации поляризации ядер ^{15}N связанного и свободного субстрата в случае достаточно долгого времени жизни каталитического комплекса. Автор представил теоретическое описание спиновой динамики в исследованном комплексе под действием двухканального РЧ возбуждения ядер ^1H и ^{15}N в методе DRF-SABRE, в котором протонное РЧ поле селективно возбуждает гидридное ядро ^1H в транс-положении относительно ядра ^{15}N субстрата в каталитическом комплексе. Продemonстрирована эффективность предложенного метода и приведена оценка амплитуд РЧ полей, необходимых для переноса поляризации. В ряде случаев Д.А. Маркелов продемонстрировал эффективность предложенных последовательностей для усиления сигналов ЯМР от ядер ^{15}N .

Основные результаты работы опубликованы в четырех статьях в авторитетных международных журналах. Автор выступал на многих Международных научных конференциях с устными докладами, что подтверждает достоверность и обоснованность полученных результатов.

Диссертация достаточно хорошо оформлена, написана ясным и четким языком, схемы и рисунки адекватно иллюстрируют изложенный материал. Автор продемонстрировал высокий уровень проведения экспериментальных исследований по спектроскопии ЯМР высокого разрешения и спиновой химии, а также овладел основными теоретическими методами спиновой динамики. Отметим достижения Ю.А.Маркелова в аналитическом и численном моделировании спиновой динамики.

Представленная работа носит самостоятельный законченный характер и вносит важный вклад в развитие методов SABRE для усиления сигналов ЯМР гетероядер в сильном магнитном поле. Для решения этой задачи автор разработал теоретическую модель для описания спиновой динамики переноса поляризации на ядра ^{15}N и произвел соответствующую экспериментальную оптимизацию. Новизна работы не вызывает сомнений.

Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа не лишена недостатков. Отметим некоторые из них.

1. Автор изложил все полученные результаты в одной (третьей) главе. Полагаю, что для чтения диссертации было бы лучше разбить все результаты на две - три группы близких результатов и разместить их в отдельных главах.
2. Согласно уравнению (49) диссертации след гамильтониана $H_{\{\text{ДВСО}\}}$ равен нулю. Однако в матричном представлении $H_{\{\text{ДВСО}\}}$ (51) это условие не выполняется. Полагаю, что это следствие арифметической ошибки.
3. Автор многократно использует интеграл (см., например, стр.16 автореферата, подпись к Рис. 4 и т.д.), в котором отсутствует дифференциал. Такая небрежность затрудняет чтение.

Указанные недостатки носят рекомендательный характер и ни в коей мере не умаляют общей высокой оценки проведенного исследования.

Выполненная соискателем работа соответствует специальности 1.3.17 – химическая физика, физика горения, физика экстремальных состояний вещества.

На основании рассмотрения содержания диссертации, автореферата и опубликованных автором работ сделано следующее **закключение**:

Считаю, что диссертационная работа «Спиновая динамика в индуцированной параводородом поляризации ядер: спиновый порядок и гетероядерный перенос поляризации в сильном магнитном поле» удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., в редакции от 16 октября 2024 года), предъявляемых Высшей аттестационной комиссией Министерства образования и науки РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Автор работы Маркелов Данил Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Официальный оппонент

Доктор физико-математических наук, профессор
Федерального исследовательского центра проблем
химической физики и медицинской химии РАН
(ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

142432 Российская Федерация, Московская обл.,

г.Черноголовка, проспект

академика Н.Н.Семенова, д.1

 Э.Б.Фельдман

Дата: 18 августа 2025 года

Телефон: 8-906-739-7710 E-mail:

efeldman@icp.ac.ru

Подпись профессора Э.Б.Фельдмана

Заверяю

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Д.Х.Н.



 Б.Л.Психа