

## ОТЗЫВ

официального оппонента д.ф.-м.н. профессора Фельдмана Эдуарда Беняминовича  
на диссертацию Шеберстова Кирилла Федоровича

### «ДОЛГОЖИВУЩИЕ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ, БЛИЗКИХ К ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Диссертация Шеберстова Кирилла Федоровича посвящена изучению процессов спиновой релаксации, развитию методов создания долгоживущих спиновых состояний в системах, близких к эквивалентности, и разработке подходов для сохранения гиперполяризации в долгоживущих состояниях. 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 (не более  $10^{-4}$ ). Поэтому диссертационная работа К.Ф. Шеберстова, исследующая долгоживущие состояния, которые могут использоваться для сохранения спиновой гиперполяризации, безусловно, является **актуальной. Важнейшим результатом** представленной диссертации является обнаружение исключительно долгоживущего синглетного состояния пары  $^{15}\text{N}$  в *транс*-азобензоле в поле 16.4 Тл, позволяющего хранить протонную намагниченность, обнаруживая до 160% интенсивности долгоживущего сигнала относительно термодинамически равновесной намагниченности спинов  $^{15}\text{N}$  с временем жизни около 20 минут. Время жизни долгоживущих состояний в больших магнитных полях редко превышает минуты и обнаружение подобной молекулы может иметь практический интерес для использования азобензола в качестве МРТ контраста с исключительно большим временем релаксации. Для *цис*-конформации этой же молекулы была продемонстрирована возможность гиперполяризации с помощью параводорода, что позволяло усиливать азотные сигналы ЯМР в несколько тысяч раз.

Диссертационная работа изложена на 149 страницах и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка публикаций автора по теме диссертации и списка литературы из 152-х наименований.

Во введении автор обосновывает актуальность исследований, проведенных при выполнении диссертационной работы, формулирует цели и задачи работы, анализирует современное состояние исследований долгоживущих спиновых состояний, демонстрирует важность разработки методов создания долгоживущих состояний в системах спинов. К.Ф.Шеберстов подробно показывает современное состояние и научную новизну проведенных исследований.

**Первая глава** диссертации представляет собой подробный обзор литературы, который, в основном, направлен на определение понятий, на которых основана диссертационная работа, в частности, определяется концепция долгоживущего состояния ядерных спинов и излагаются общие принципы, позволяющие получать такие состояния. Заслуживает внимания раздел, посвященный физике синглетных состояний и “синглетного порядка”. В целом, обзор написан ясно, дает информацию о новой области ЯМР и, безусловно, является полезным для всех, кто интересуется развитием новых методов ЯМР. Можно рекомендовать издание методического пособия для студентов на основе литературного обзора диссертации.

Во **второй главе** автор обсуждает различные экспериментальные методы, которые были использованы при выполнении диссертационной работы. К.Ф.Шеберстов разработал метод двумерной деконволюции корреляционных фазочувствительных спектров ЯМР. Важное значение имеют развитые автором методы анализа спектра по полной форме линии, которые были адаптированы для двумерных спектров высокого разрешения и применены для анализа спиновых систем, содержащих до 23 спинов-1/2. При разработке этих методов К.Ф.Шеберстов усовершенствовал компьютерный код программы ANATOLIA, проявив себя высококвалифицированным программистом.

**Третья глава** диссертации посвящена изучению долгоживущих состояний ядерных спинов в  $^{15}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}'$ -азобензолах. Проведенные измерения времен жизни синглетных порядков  $^{15}\text{N}$  в *цис*- и *транс*-азобензоле позволили автору получить рекордное значение интенсивности долгоживущей компоненты в 160% от равновесного сигнала. Отметим, что это является первым наблюдением долгоживущего сигнала, полученного без применения гиперполяризации и имеющего интенсивность больше равновесной термической. Измерения времен жизни синглетных состояний  $^{15}\text{N}$  в *транс*-азобензоле, удерживаемых спин-локингowymi полями, показали, в частности, что отношение времен жизни  $TS/T1$  в поле 16.4 Тл достигает впечатляющей величины - порядка 250 раз!

В **четвертой главе диссертации** автор остановился на исследовании гиперполяризации методом SABRE азобензола. Из полученных К.Ф.Шеберстовым результатов отметим, что при оптимальных условиях проведения эксперимента ему удавалось наблюдать усиление поляризации приблизительно в 4000 раз, что на два порядка превосходит результаты, опубликованные в литературе.

**Пятая глава диссертации** посвящена изучению «долгоживущих» когерентностей. Автор предложил импульсные последовательности для усиления внешних синглет-триплетных когерентностей, которым отвечают «запрещенные» ЯМР переходы, в системах спинов, близких к эквивалентности. Разработаны также импульсные последовательности для генерации и детектирования внутренней синглетно-триплетной когерентности,

демонстрирующей долгоживущие свойства. Зарегистрирована осцилляция нульквантовой когерентности между спинами  $^{13}\text{C}$  в производной нафталина с впечатляющим временем жизни более 3-х минут.

Основные результаты работы опубликованы в семи 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 К.Ф.Шеберстова в аналитическом и численном моделировании спиновой динамики.

Представленная работа носит самостоятельный законченный характер и вносит важный вклад в исследование долгоживущих состояний ядерных спинов. Автор провел всесторонний экспериментальный анализ долгоживущих состояний и получил в ряде случаев рекордное увеличение поляризации, превосходящее мировой уровень. Новизна работы не вызывает сомнений.

Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа не лишена недостатков. Отметим некоторые из них.

1. В диссертации отсутствует обсуждение возможностей использования долгоживущих состояний для решения задач квантовой информатики, в частности, для реализации квантовых вычислений.
2. Положение 2, выносимое на защиту, сформулировано нечетко и декларативно.
3. Утверждение на стр.11, что “строго говоря,  $T_1$  и  $T_2$  определены только для ансамблей эквивалентных невзаимодействующих спинов”, неверно.
4. Неудачной является принятая в диссертации нумерация глав и разделов.

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

Выполненная соискателем работа соответствует специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

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

Считаю, что диссертационная работа «Долгоживущие состояния в системах ядерных спинов, близких к эквивалентности» удовлетворяет требованиям п.9 “Положения о

присуждении ученых степеней” (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 ), предъявляемых Высшей аттестационной комиссией Министерства образования и науки РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Автор работы Шеберстов Кирилл Федорович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

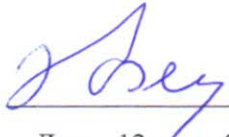
Официальный оппонент

Доктор физико-математических наук, профессор

Института проблем химической физики РАН

142432 Российская Федерация, Московская обл.,

г.Черноголовка, проспект академика Н.Н.Семенова, д.1

 Э.Б.Фельдман  
Дата: 12 сентября 2019 года

Телефон: 8-906-739-7710 E-mail:

efeldman@icp.ac.ru

Подпись профессора Э.Б.Фельдмана

Заверяю

Ученый секретарь Института проблем химической  
физики РАН д.х.н.



 Б.Л.Психа