

# О Т З Ы В

официального оппонента

на диссертационную работу 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.

Повышение чувствительности и спектральной разрешающей способности метода ядерного магнитного резонанса является одной из ключевых проблем современной химической физики, поскольку ЯМР нашел широкое применение в различных областях науки и технологии, от биомедицинских до геологических приложений включительно. Одной из важных задач является увеличение времени жизни ЯМР-детектируемых состояний взаимодействующих ядерных спинов. Изучение молекулярных структур, в которых могут существовать долгоживущие состояния, и экспериментальных условий, способствующих их заселению и дальнейшему переводу в форму, детектируемую спектрометром ЯМР, представляется актуальным направлением исследований. Поэтому тема диссертационной работы является важной и актуальной.

Диссертация общим объемом 149 страниц состоит из введения и двух разделов, первый является литературным обзором, во втором, разделенном на 5 глав, приведены результаты проведенных автором исследований и их обсуждение, выводов, списка литературы из 152 наименований и списка публикаций автора по теме диссертации. Работа содержит 76 рисунков и 8 таблиц.

Во введении обоснованы актуальность работы, цели и задачи исследования, научная новизна, практическая и теоретическая значимость диссертации, приведены выносимые на защиту положения, сведения о личном вкладе соискателя, данные об апробации работы и благодарности.

Первый раздел диссертации представляет собой достаточно подробный литературный обзор, состоящий из 5-ти частей. В первой дано определение долгоживущего состояния ядерных спинов и проанализированы работы, посвященные исследованию таких состояний в ЯМР спектроскопии жидкостей. Во второй части описаны квантовомеханические подходы на основе использования матрицы плотности для описания спиновой динамики частиц, имеющих несколько магнитных ядер,

связанных парным изотропным взаимодействием, дается определение спинов, близких к эквивалентности. В третьей части обзора описана новая область исследований – ЯМР спектроскопия синглетных состояний. Введено понятие синглетного порядка, описаны экспериментальные методы его изучения. Перечислены известные радио-спектроскопические и физико-химические применения синглетных состояний. Описаны эксперименты, в которых неравновесная поляризация спинов переводилась в долгоживущий синглетный порядок. Следующие две части обзора описывают методы создания синглетного порядка в парах спинов и содержат примеры многоспиновых систем, в которых существуют долгоживущие состояния.

Второй раздел диссертации содержит полученные автором результаты и их подробное обсуждение, он разделен на пять глав.

В первой главе этого раздела (номер 2.1) описаны экспериментальные методы, установка для измерений в различных магнитных полях и установка для проведения реакции с параводородом, и процесс приготовления образцов. Нетривиальным моментом здесь является то, что на спектры долгоживущих состояний влияют конвективные потоки из-за градиентов температуры в образце, и диффузия молекул, удаляющие молекулы из области измерения, искажая результаты. Для уменьшения этого влияния автором предложено использовать вкладыш в ампулу, незначительно влияющий на однородность поля, но уменьшающий размер образца до размера детектирующей катушки, нивелируя влияние конвекции и диффузии.

Во второй главе описаны разработанные автором методы анализа двумерных корреляционных спектров систем с большим количеством спинов, связанных парным спин-спиновым взаимодействием. Эти методы основаны на двумерной деконволюции сигнала, модифицированной для устранения неоднородности внешнего магнитного поля в образце. Вклад неоднородности эффективно заменяется двумерной гауссовой линией, что позволяет контролировать отношение сигнал/шум и повышать разрешение. Разработанные алгоритмы применены для интерпретации спектра ЯМР молекулы андростендиона с большим количеством перекрывающихся линий, найдены химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия. Полностью описан также спектр азобензола, меченого  $^{15}\text{N}$ , который использован далее, как модельное соединение, имеющее в составе ядра, близкие к эквивалентности.

В третьей главе проведено изучение долгоживущих состояний меченого азобензола. Для достаточно точного анализа спиновой динамики в этой молекуле

можно ограничиться двумя ядрами азота и четырьмя протонами, составляющими систему типа  $AA'X_2X'_2$ . Проведен подробный теоретический анализ создания синглетного порядка для спинов А и Х. Эффективная генерация синглетного порядка происходит в области антипересечения спиновых подуровней во вращающейся системе координат в условиях спин-локинга. Автором предложен метод и программа для расчета формы импульса, обеспечивающие эволюцию системы при постоянной адиабатичности РЧ поля с оптимизацией выхода синглетной упорядоченности спинов. Указанная программа доступна для свободного использования. Проведенные автором измерения времен спин-решеточной релаксации в разных магнитных полях на ядре азота показали, что основной вклад в релаксацию дает анизотропия химического сдвига. Изучение релаксации синглетного порядка в азобензоле показало, что только транс-изомер обладает долгоживущим состоянием. Найдены сравнительные эффективности различных схем создания синглетного порядка по разным каналам. Продемонстрировано рекордное значение интенсивности долгоживущей компоненты – 160% от равновесного сигнала азота (передача от протонов) при использовании предложенного автором импульса постоянной адиабатичности. Проведенные измерения времени жизни синглетного порядка азота в условиях спин-локинга в сильных полях показали, что оно в 250 раз длиннее, чем время  $T_1$ . В слабых полях это отношение равно 6 и связано с удлинением времени  $T_1$  в таких полях.

В четвертой главе проведены эксперименты по поляризации азобензола методом SABRE (Signal Amplification By Reversible Exchange – усиление сигнала посредством обратимого обмена). Показано, что метод эффективен только для цис-изомера. Достигнуто усиление сигнала в 4000 раз.

В пятой главе проведен теоретический анализ условий генерации, спиновой динамики и экспериментальные измерения синглет-триплетных когерентностей в производном нафталина. С помощью специальных импульсных последовательностей автору удалось добиться эффективного возбуждения синглет-триплетных одноквантовых когерентностей (OST), с интенсивностью, близкой к теоретически возможной, и измерить их время жизни, оказавшееся достаточно коротким. Измерения нульквантовой синглет-триплетной когерентности (IST) показали, что ее время жизни в 2.4 раза превосходит время спин-решеточной релаксации в системе. Медленное затухание сигнала позволило измерить константу спин-спинового взаимодействия между почти эквивалентными ядрами  $^{13}\text{C}$  с исключительной точностью в один

миллигерц. Отметим, что такие прецезионные измерения возможны при использовании предварительных данных о величине константы из менее точных ЯМР-измерений, т.к. параметры импульсной последовательности зависят от значения этой величины.

Наиболее важными новыми результатами, полученными в диссертационной работе К. Ф. Шеберстова, являются:

1. Подробно теоретически и экспериментально изучены динамика и кинетические параметры синглетных порядков, внешней и внутренней синглет-триплетных когерентностей. Удачный выбор модельных систем (главные из которых азобензол и производное нафталина) и тщательное теоретическое описание спиновой системы типа  $AA'X_2X'_2$  позволили количественно описать эволюцию долгоживущих состояний под воздействием радиочастотных импульсов, в том числе импульсов постоянной адиабатичности, и исследовать релаксацию долгоживущих состояний, а также проводить измерения радиоспектроскопических параметров с повышенной точностью. Экспериментально измеренное время жизни долгоживущего состояния может многократно превышать время спин-решеточной релаксации в системе. Показана возможность измерения константы спин-спинового взаимодействия с точностью  $10^{-3}$  Гц.

2. Проведена оптимизация условий эксперимента SABRE для поляризации ядер  $^{15}\text{N}$  в цис-азобензоле за счет реакции с параводородом, что позволило увеличить сигнал более чем на три порядка.

3. Разработан метод двумерной деконволюции корреляционных спектров ЯМР, повышающий спектральное разрешение за счет устранения искажений, вносимых неоднородностью внешнего магнитного поля. Продемонстрированы его возможности на примере модельного соединения, содержащего 23 ядра со спином 1/2.

Следует особо подчеркнуть методическое значение работы. Разработанные автором программы находятся в открытом доступе для спектроскопистов. Важное значение имеет также апробированный в диссертации метод приготовления образцов для измерения долгоживущих спиновых возбуждений.

Диссертация содержит тщательно выполненные и подробно обсужденные данные, не оставляющие сомнений в их достоверности и обоснованности указанных выше выводов. Защищаемые положения содержат полученные впервые результаты и не противоречат известным достижениям фундаментальных и прикладных научных дисциплин.

Работа оформлена аккуратно, хорошо структурирована, материал представлен в правильной логической последовательности. Качественные иллюстрации дополняют основной текст и облегчают понимание полученных результатов.

По работе у меня есть следующие замечания:

- 1) В литературном обзоре (глава 1, стр.30) в формуле (26) опечатка, след оператора из уравнения 24 равен нулю, сумма же его собственных значений, приведенных в (26), нулю не равна.
- 2) В диссертации используются транслитерированные английские термины, например, на стр. 44 «метод алиасинга» используется вместо «эффекта гармошки» (термины из области фурье-анализа).
- 3) На рис.44 (стр. 90) приведены зависимости времен спин-решеточной релаксации протонов цис- и транс- азобензола. Из шести кривых две (для пара- и мета-положения в цис-азобензоле) имеют систематическое отклонение от экспериментальных данных, большее ошибки эксперимента, однако аппроксимация автором интерпретируется как хорошая. Следовало бы кратко обсудить возможные причины расхождения теоретических оценок и эксперимента.
- 4) В подписях к рисункам 73 (стр.128), 74 (129) и 75 (130) в экспоненте опущен знак минус перед временем. Амплитуда осцилляций со временем должна падать. Аппроксимирующие кривые рассчитаны с правильным знаком времени в экспоненте.

Указанные замечания, тем не менее, не снижают общую высокую оценку диссертации.

Название работы соответствует ее содержанию, автореферат и опубликованные статьи правильно и полно отражают содержание диссертации. Основные материалы диссертации опубликованы в виде 7-ми статей в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК и базу данных Web of Science. Результаты работы прошли апробацию в виде докладов на 7-ми конференциях, включая международные, что также свидетельствует о достоверности и важности полученных результатов. По моему мнению, автор диссертационной работы продемонстрировал, что он является сформировавшимся исследователем, способным ставить и решать значимые научные задачи в области химической физики как экспериментального, так и теоретического характера.

Считаю, что диссертационная работа «Долгоживущие состояния в системах ядерных спинов, близких к эквивалентности» отвечает критериям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, 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

Марьясов Александр Георгиевич

кандидат физико-математических наук

специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

старший научный сотрудник лаборатории теоретической химии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского

Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)

630090, Россия, г.Новосибирск, ул.Институтская, д.3

Тел. 8(383)3331503,

Электронная почта: maryasov@kinetics.nsc.ru

28.09.2019

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Марьясова А.Г. заверяю

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН

д.ф.-м.н.



Н.А.Какуткина