

ОТЗЫВ

официального оппонента д.ф.-м.н., академика РАН Салихова Кева Минулловича на диссертацию Жукова Ивана Владимировича «Динамика спинов ядер в диамагнитных гетероядерных спиновых системах, в бирадикальных интермеднатах и продуктах фотоиндуцированных реакций в переключаемых магнитных полях», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Диссертация Жукова Ивана Владимировича посвящена развитию методов спектроскопии ЯМР высокого разрешения с переключением внешнего магнитного поля для изучения спиновой динамики: спинов ядер в диамагнитных системах в слабом и ультраслабом магнитном поле, а также спинов ядер и электронов в короткоживущих фотоиндуцированных бирадикалах в слабом поле. В диссертации рассматриваются актуальные проблемы, такие как: повышение чувствительности ЯМР спектроскопии за счёт создания неравновесной поляризации ядер - гиперполяризации, разработка способов сохранения неравновесной поляризации ядер (долгоживущие состояния), создание условий для эффективного переноса поляризации между различными ядрами (квантовые биения), применение разработанных методик для изучения фотоиндуцированных процессов в биологически (изучение флавинадениндуклеотида) и технологически важных (диады донор-линкер-акцептор) процессах. В последнее время существенное развитие за рубежом получил метод ЯМР в нулевом поле. В рамках этой новой парадигмы развития методов ЯМР, в диссертационной работе Жуков И.В. описывает новые методы многомерной корреляционной спектроскопии ЯМР, комбинирующие свойства ЯМР в сильном и в нулевом поле. Важным результатом представленной диссертации является существенное развитие методологии измерения и интерпретации эффекта фото-ХПЯ в бирадикалах в слабом поле, позволившее получить детальную информацию о влиянии донорно-акцепторных свойств линкера на распределение спиновой плотности в бирадикале для диад донор-линкер-акцептор – прототипов органического материала для производства фотоэлектрических преобразователей.

Диссертационная работа изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 41 рисунок и 6 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания методов исследования (глава 2), результатов и обсуждения (глава 3), заключения, основных результатов и выводов, списка используемых сокращений, списка цитируемой литературы из 136 наименований и одного приложения.

Во введении автор обосновывает актуальность исследований, проведенных при

выполнении диссертационной работы, обсуждает степень разработанности темы, формулирует цели и задачи работы, научную новизну и практическую значимость проведенных исследований. Формулируются положения, выносимые на защиту, также приводятся сведения об апробации и публикации полученных результатов.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы, состоящий из двух подразделов. В первом разделе со ссылками на первоисточники вводятся понятия, необходимые для дальнейшего обсуждения эффектов спиновой динамики в слабом и ультраслабом поле: режимы сильной и слабой связи, адиабатическое и неадиабатическое переключение поля, долгоживущие состояния. Коротко обсуждается физическая основа методов ЯМР в нулевом поле. Во втором разделе рассматриваются физические основы эффекта химической поляризации ядер, формирующегося в реакциях с участием геминальных радикальных пар, а также бирадикалов. Обсуждается сходство и различия механизмов формирования ХПЯ. Представляет методический интерес краткий обзор методов моделирования химической поляризации ядер в бирадикалах.

Во второй главе автор описывает методы проведенных исследований. Подробно описана установка ЯМР с быстрым переключением поля в ультра-широком диапазоне магнитных полей. Эксперименты проводились на ЯМР спектрометре высокого разрешения Bruker Avance III HD (магнитное поле для приложения РЧ импульсов и регистрации сигнала спада свободной индукции $B_0=9.4$ Тл, резонансная частота протонов 400.13 МГц), оснащенном устройством для переключения магнитного поля. Автор подробно и тщательно описывает экспериментальную организацию переключения поля от 9.4 Тл до ультра-слабых величин магнитного поля на разработанной установке. Ряд методических находок был найден И.В. Жуковым при измерении полевой зависимости эффекта химической поляризации ядер. Автор описывает также методику приготовления образцов, использованных для проведенных исследований.

Третья глава диссертации посвящена полученным автором оригинальным результатам, и, по аналогии с литературным обзором, разбивается на два смысловых раздела. В первом разделе рассматриваются результаты изучения динамики спинов ядер в слабом и ультраслабом магнитном поле. И.В.Жукову удалось зарегистрировать долгоживущие состояния в ультраслабом магнитном поле в $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}-^1\text{H}_3$ фрагментах метилпропиолата. Автор показал, что долгоживущий характер этих состояний обусловлен свойствами пространственной симметрии этих фрагментов. И.В. Жуков получил очень интересный результат, состоящий в том, что при адиабатическом

переключении магнитного поля, действующего на вещество, фрагменты молекулы которого содержат магнитные ядра разных изотопов в положениях с высокой пространственной симметрией, от нескольких тесла до ультраслабого поля порядка 100-500 нТл, возможно спонтанное формирование долгоживущих гетероядерных состояний спинов. Отметим также разработку диссертантом косвенного способа получения спектров ЯМР в нулевом поле, что позволило провести исследование поведения гетероядерных нуль-квантовых когерентностей в ультраслабом поле в ряде спиновых систем. Также разработан и запатентован способ полной корреляции сигналов всех магнитных ядер в стандартном спектре ЯМР высокого разрешения с использованием изотропного смешивания спинов в ультраслабом поле. Во втором смысловом разделе диссертации описываются результаты изучения процессов, протекающих после фотоиндуцированного переноса электрона с образованием короткоживущих бирадикалов. Рассматривались две системы: биологически-активное вещество флавинадениндинуклеотид (ФАД), и прототипы материала для органических фотоэлектрических преобразователей – набор диад, содержащих донор-линкер-акцептор, и различающихся только электроотрицательностью заместителей в *para*-положении бензольного кольца – линкера. Ранее свойства бирадикала ФАД изучались в работах С. Стоба и соавторов, которые наблюдали формирование ХПЯ в широком диапазоне магнитного поля и интерпретировали эти наблюдения как результат существования двух конформаций бирадикала ФАД с различающимися обменными интегралами. Измерения Жукова И.В. и его коллег, однако, показали, что эффект ХПЯ преимущественно формируется на протоне аденина А8, имеющего короткое время ядерной релаксации, а поляризация другого протона аденина А2, которую наблюдали С. Стоб и соавторы, обусловлена в основном переносом поляризации с протона А8 за счёт сильной связи между ними в диамагнитном продукте после рекомбинации бирадикала в слабом поле. Изменение методики измерений и обработки результатов позволили Жукову И.В. подтвердить, что вклад в ХПЯ обусловлен свернутой конформацией бирадикала ФАД, а также определить функцию распределения по расстояниям между неспаренными электронами. При изучении влияния электроотрицательности заместителя в линкере в диадах донор-линкер-акцептор на распределение спиновой плотности в короткоживущем бирадикале Жуковым И.В. был установлен положительный знак обменного взаимодействия во всех диадах, что, вообще говоря, является нетривиальным утверждением, поскольку правило знаков для эффекта ХПЯ, формирующегося по J-механизму, предсказывало отрицательный знак обменного взаимодействия. Кроме того, автору удалось установить распределение

спиновой плотности в бирадикалах всех четырёх диад по углеродному остову для 10 неэквивалентных положений атома углерода-13 при естественном содержании магнитного изотопа. Полученные данные хорошо согласуются с качественными ожиданиями о стягивании электронной плотности к линкеру при увеличении электроотрицательности заместителя, но помимо качественного согласия, были получены количественные данные о величине констант СТВ, которые в дальнейшем можно использовать для улучшения возможностей предсказания свойств схожих систем методами квантовой химии.

Основные результаты работы опубликованы в семи статьях в международных журналах первого и второго квартилей. По результатам диссертации получен патент Российской Федерации на изобретение. Автор выступал на ряде международных научных конференций с устными докладами, что подтверждает достоверность и обоснованность полученных результатов.

Диссертация достаточно хорошо оформлена, написана достаточно грамотным языком, схемы и рисунки адекватно иллюстрируют изложенный материал. Автор продемонстрировал высокий уровень экспериментальной и теоретической подготовки по спектроскопии ЯМР высокого разрешения и спиновой химии.

Представленная работа носит самостоятельный законченный характер и вносит важный вклад в развитие методов ЯМР высокого разрешения с переключением внешнего магнитного поля. Автор разработал косвенный способ получения спектров ЯМР в нулевом поле, выявляющий корреляцию между сигналами в спектре ЯМР высокого разрешения и спектрами ЯМР нулевого поля. Новизна работы не вызывает сомнений.

Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации.

В целом диссертационная работа Жукова И.В. мне очень понравилась.

1. Мне особенно понравились усилия диссертанта по созданию состояния спинов с разными гироманнитными отношениями в собственном (конкретно, синглетном) состоянии суммарного спина путем адиабатического понижения магнитного поля. Это серьезный вопрос, речь идет о создании спинов в состоянии, предложенном 65 лет назад Дике. Но Дике не предложил метода, как это состояние приготовить. Но я не совсем уверен, что диссертант доказал, что все происходит так, как он декларирует. Дело в том, что собственное состояние суммарного спина предполагает спиновую когерентность, которую диссертант не анализирует. Его выводы основаны на результатах измерения только населенностей состояния спинов. При таком подходе нельзя отличить синглетное

состояние от триплетного состояния с нулевой проекцией суммарного спина.

2. В диссертации Жукова И.В. разработан и реализован метод исследования поляризации спинов при изменении скачком (не адиабатическом изменении) внешнего постоянного магнитного поля. Меня это также очень заинтересовало. Я теоретически рассматривал похожую ситуацию возникновения неравновесной поляризации спинов в ходе неадиабатических элементарных химических актов (К.М. Salikhov. Creation of Spin Coherent States in the Course of Chemical Reactions. Chem. Phys. Letters, 201, 261-264 (1993)). Жуков И.В. реализовал один из возможных вариантов. Можно отметить, что похожий подход, но в сильных магнитных полях, был реализован проф. Г. Коте (Германия).
3. У меня впечатление, что в уравнении (1) параметры спин-гамильтониана даны в единицах \hbar , а не в единицах \square .
4. Описание применения теоретических методов обработки экспериментальных данных по эффекту ХПЯ в диадах донор-линкер-акцептор дано в очень сжатой форме (например, Глава 3, стр. 98), что не позволяет проследить за деталями примененных подходов.

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

Выполненная соискателем работа соответствует паспорту специальности 1.3.17 – химическая физика, физика горения, физика экстремальных состояний вещества по формуле специальности и областям исследования пп. 1, 5.

Заключение по диссертационной работе

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Жукова Ивана Владимировича «Динамика спинов ядер в диамагнитных гетероядерных спиновых системах, в бирадикальных интермедиатах и продуктах фотоиндуцированных реакций в переключаемых магнитных полях» по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения является логически законченным исследованием, содержащим решение важной научной задачи и соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024, от 01.10.2018 № 1168, от 20.03.2021 № 426). Автор работы, Жуков Иван Владимирович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата физико-математических наук

по специальности 1.3.17 - «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Официальный оппонент
Салихов Кев Минуллинович
д.ф.-м.н., академик РАН

Салихов

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

научный руководитель отдела химической физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (КФТИ КазНЦ РАН),

420029, г.Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7

Телефон: +7 (843) 231 91 06

Электронная почта: kevsalikhov@mail.ru

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

Подпись сотрудника КФТИ КазНЦ РАН К.М. Салихова, заверяю:

Ученый секретарь КФТИ КазНЦ РАН

Д.ф.-м.н



В.К.
Воронкова

10 ноября 2021 г.