

## ОТЗЫВ

**на автореферат диссертации Правдивцева Андрея Николаевича  
«Роль антипересечений уровней энергии при переносе ядерной спиновой  
гиперполяризации в системах скалярно связанных спинов»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук  
по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика  
экстремальных состояний вещества**

Представляемая работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию поведения неравновесной по спиновому состоянию системы скалярно-связанных ядерных спинов диамагнитной молекулы в варьируемом магнитном поле и созданию на этой основе методов контролируемого получения спиновой гиперполяризации на целевых протонах и гетероядрах для радикального повышения чувствительности методов ЯМР и МРТ. Одним из ключевых направлений развития методологии спектроскопии ЯМР сегодня является преодоление принципиального ограничения по чувствительности, связанного с малой энергией взаимодействия ядерных спинов с магнитным полем и как следствие малой равновесной разностью населенностей ядерных спинов в поле. Возможности ее повышения путем ухода во все более высокие поля практически исчерпаны, и большое внимание исследователей привлекает использование неравновесной поляризации ядер, создаваемой, например, в ходе химической реакции – рекомбинации коррелированной по электронному спину пары радикалов («химическая поляризация ядер») или присоединения коррелированной по ядерному спину молекулы водорода («индуцированная параводородом поляризация ядер»). При этом становится возможным создать по некоторым ядрам разность населенностей, на порядки превышающую больцмановскую, с соответствующим усилением их сигналов в спектре ЯМР, и использовать эти ядра как репортеры для изучаемых процессов.

Для эффективного применения подобных методов гиперполяризации в спектроскопии ЯМР принципиально важно понимание и описание эволюции связанной системы спинов с большими, но конечными временами релаксации, создаваемой в когерентном состоянии. Для создания поляризации здесь часто используется помещение спиновой системы в достаточно слабые поля и быстрый перевод ее в высокое поле для детектирования спектров ЯМР. В таких условиях из-за включения связи между спинами в слабом поле наблюдаемая поляризация может динамически мигрировать между ядрами, давая на первый взгляд совершенно удивительные спектры ЯМР. Кроме того, переключение гамильтониана и связанная с этим перестройка базиса спиновой системы позволяет переводить ее в коллективные долгоживущие состояния, тем самым консервируя созданную гиперполяризацию на времена в десятки-сотни секунд и значительно увеличивая ее стационарную величину. Особую роль при манипуляциях с ядерной спиновой системой

играют точки антипересечения уровней, прохождение через которые и реализует перестройку базиса и в конечном итоге дает возможность переносить населенности между исходными и целевыми состояниями. Антипересечения можно создавать как в лабораторной системе отсчета, накладывая постоянное магнитное поле, в котором связывающее спины ядер спин-спиновое взаимодействие становится порядка расстояния между уровнями энергии спиновой системы в поле, так и во вращающейся системе отсчета, выбирая надлежащим образом частоту и амплитуду РЧ поля. В связи с этим актуальность и уместность сформулированных задач и предпринятой работы не вызывают сомнений

В работе сбалансировано сочетаются теоретические и экспериментальные части, в теоретическом описании – аналитические и численные подходы. Экспериментальные результаты получены на современном оборудовании, в том числе на созданной с участием автора уникальной установке ХПЯ с переключением поля, и выполнены на самом высоком уровне. В качестве экспериментальных систем для изучения выбраны практически важные примеры: водные растворы аминокислот как важнейшие модельные системы для био-ЯМР, нередко исследуемые с применением фото-ХПЯ, каталитическое гидрирование ненасыщенных карбоксильных соединений как типичная реально применяемая система в контексте индуцированной параводородом поляризации, катализатор Крэбтри как типичный катализатор обратимого прямого переноса водорода. Адекватность выбранных для решения задач экспериментальных и теоретических методов не вызывает никаких сомнений.

В работе проведен значительный объем исследований, пересказывать конкретные результаты которых нет необходимости. С методической точки зрения наиболее важным представляется убедительная демонстрация роли эволюции спинового состояния скалярно-связанной многоспиновой системы в диамагнитной молекуле, а также необходимости и способов описания эволюции гиперполяризации для интерпретации спектров ЯМР, проведения ЯМР-релаксометрии и т.д. С практической точки зрения исключительно важными представляются разработанные с участием автора методы переноса и непрерывной генерации ядерной гиперполяризации во вращающейся системе отсчета («РЧ АПУ» и «РЧ SABRE»), которые позволяют реализовать предлагаемые в работе подходы к повышению чувствительности ЯМР на коммерчески доступном оборудовании, без необходимости создания установок с переключением поля, что доступно лишь отдельным лабораториям.

Считаю, что при исключительно высоком уровне постановки и выполнения заявленных задач автореферат все-таки построен не самым удачным образом и не в полной мере раскрывает достижения автора. Собственно содержание работы уложено в шесть страниц за пределами упакованного текста, перегруженного деталями для отдельных экспериментов, за которыми теряется прозрачная и объединяющая всю работу физическая идея, вынесенная в название работы. Практически столько же места занимает перечень



публикаций, 18 статей и 17 тезисов, из которых отсылка в описании работы есть только к шести (А1,2,3,5,7,9) – стоило ли так нагружать работу и о чем идет речь в остальных 12 статьях? Сделанный выбор в пользу демонстрации формальных показателей за счет затушевывания физической сути в условиях очевидной достаточности материала представляется не самым удачным. Тяжело воспринимаются и чрезвычайно перегруженные цветные рисунки с обилием мелких деталей и подписями на полстраницы. На рис. 2б, видимо, имеется опечатка в подписи вертикальной оси.

Результаты проведенных исследований опубликованы в ведущих научных журналах из списка ВАК и неоднократно докладывались на профильных международных конференциях. Считаю, что диссертационная работа «Роль антипересечений уровней энергии при переносе ядерной спиновой гиперполяризации в системах скалярно связанных спинов» соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой решена задача демонстрации роли перераспределения ядерной поляризации в диамагнитных продуктах реакций и создания практических методов контролируемой генерации гиперполяризации на целевых ядрах, в том числе с использованием коммерчески доступного оборудования, которые могут применяться для повышения чувствительности методов спектроскопии ЯМР и магниторезонансной томографии, а ее автор, Правдивцев Андрей Николаевич, несомненно заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Стась Дмитрий Владимирович,

К.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник Лаборатории быстропротекающих процессов  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского  
Сибирского отделения Российской академии наук.

630090, Новосибирск, Институтская ул., 3; <http://www.kinetics.nsc.ru/>

Телефон (раб.): (383) 333 1561, электронная почта: [stass@ns.kinetics.nsc.ru](mailto:stass@ns.kinetics.nsc.ru)

04 февраля 2016 г.

Подпись Д.В. Стась удостоверяю

