

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института проблем
химической физики Российской
академии наук,
академик РАН С.М. Аллошин

« 25 » января 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук на диссертацию **Правдивцева Андрея Николаевича** «Роль антипересечений уровней энергии при переносе ядерной спиновой гиперполяризации в системах скалярно связанных спинов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является одним из самых эффективных подходов к исследованию строения и динамических процессов в веществе, а также к получению изображений различных структур, в частности, биологических объектов, что составляет основу мощных безвредных диагностических методов современной медицины (магнитная резонансная томография (МРТ)). Основным недостатком как ЯМР в целом, так и МРТ в частности является низкая чувствительность этих методов, что ограничивает их возможности для получения и анализа уникальной информации. Диссертационная работа А.Н. Правдивцева посвящена разработке экспериментальных методов повышения чувствительности ЯМР (на порядки!) на основе создания условий для селективного заселения ядерных спиновых уровней энергии, что ведет к созданию гиперполяризации и связанным с ней значительным повышением чувствительности. Актуальность и важность избранной темы, принадлежащей к одной из наиболее интенсивно развиваемых областей современной мировой науки, не вызывает сомнений.

Важным достижением диссертационной работы является создание экспериментальной установки ЯМР с переключением магнитного поля в широком

диапазоне (от 0.1 мТл до 7 Тл), позволяющей детектировать спектры ЯМР высокого разрешения в поле 7 Тл. Получив возможность экспериментального изучения гиперполяризации на разработанной установке, автор не ограничился лишь проведением экспериментов, а провел подробный теоретический анализ полученных экспериментальных данных. Диссертация отличается новизной и оригинальностью предложенных методов для решения поставленных перед автором научных задач.

В диссертационной работе А.Н. Правдивцева решались следующие задачи:

1. Создание установки ЯМР высокого разрешения с быстрым переключением внешнего магнитного поля и возможностью создания гиперполяризации фото-ХПЯ, ИППЯ и SABRE в произвольном магнитном поле.
2. Исследование магнитолевых зависимостей фото-ХПЯ аминокислот в водных растворах.
3. Изучение магнитолевых зависимостей ИППЯ и SABRE для определения оптимальных условий переноса поляризации с пара-водорода на выбранное ядро.
4. Установление связи между особенностями поведения полевых зависимостей поляризации типа ХПЯ, ИППЯ и SABRE и магнитрезонансными параметрами исследуемых соединений: химическими сдвигами и константами скалярного спин-спинового взаимодействия.
5. Исследование возможностей использования РЧ-полей для создания АПУ в сильном магнитном поле с целью перераспределения ИППЯ между ядрами со спином $\frac{1}{2}$, а также создания поляризации SABRE в сильных магнитных полях.
6. Исследование возможности непрерывной генерации гиперполяризации в сильном магнитном поле.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, результатов и выводов, списка используемых сокращений и списка литературы из 149-и библиографических ссылок. Работа изложена на 150-и страницах машинописного текста, содержит 70 рисунков и 7 таблиц.

Первая глава диссертации является обзорной. В ней ясно и четко описаны используемые методы создания гиперполяризации для повышения чувствительности ЯМР-спектроскопии и магнитной резонансной томографии. Автор весьма подробно охарактеризовал три используемых в работе метода создания ядерной спиновой гиперполяризации (фотоиндуцируемая химическая поляризация ядер (ХПЯ), индуцируемая пара-водородом поляризация ядер (ИППЯ) и усиление сигнала за счет обратимого обмена (SABRE)). Далее в обзоре также описан когерентный перенос

поляризации в области антипересечения спиновых уровней (АПУ) и “сильной связи” спинов.

Вторая глава диссертации посвящена подробному описанию разработанных в диссертации установок для создания гиперполяризации в условиях экспериментов ХПЯ, ИППЯ и SABRE как в сильном магнитном поле, так и в произвольных магнитных полях с последующим детектированием спектров ЯМР высокого разрешения в однородном поле спектрометра ЯМР. Заслуживают внимания реализованные автором технические решения по переключению внешнего магнитного поля. Переключение поля было организовано за счет механического перемещения датчика ЯМР вместе с образцом в остаточном поле крио-магнита спектрометра ЯМР с рабочим полем 7 Тл! Ряд технических находок позволили автору проводить исследования в большом диапазоне полей от 0.1 мТл до 7 Тл. Время переключения поля составляло всего 0.3 с, а разработанные датчики ЯМР из немагнитного материала позволили сохранить высокую однородность поля, а также облучать образец лазером. Несомненно, что разработанные установки и методики не ограничатся этой работой, а будут иметь разнообразные применения в будущем.

В третьей главе изложены основные результаты, полученные в диссертации. Из этих результатов отметим следующие. В системе, приготовленной в когерентном неравновесном состоянии, при неадиабатическом переключении внешнего магнитного поля экспериментально наблюдалось немонотонное поведение (осцилляции) поляризации. Установлено, что режим переключения магнитного поля существенно влияет на процесс перераспределения поляризации. Показано, что для решения задачи переноса из синглетного состояния в наблюдаемое состояние антипересечения ядерных спиновых уровней энергии эффективны как в слабых магнитных полях, так и в сильных полях во вращающейся системе координат. Показано, что время жизни гиперполяризованного долгоживущего состояния AA'-протонов уменьшается в результате добавления в систему гетероядра (C1 или C2). Третья часть этой главы посвящена теоретическому анализу механизма переноса поляризации в методе SABRE. Представленная модель объясняет основные экспериментальные результаты, полученные автором. В частности, показано, что знаки поляризаций субстрата и гидридных протонов всегда противоположны, а амплитуды поляризаций равны. Установлено также, что благодаря тому, что в методе SABRE не расходуются молекулы субстрата, возникает возможность многократного создания гиперполяризации в сильном магнитном поле на субстрате и водороде.

В заключительной части диссертации четко и ясно сформулированы основные результаты работы.

Полученные в работе результаты являются практически значимыми, так как разработанные экспериментальные методы и теоретические подходы существенно расширяют класс объектов, которые могут быть изучены в рамках спектроскопии ЯМР.

Диссертационная работа А.Н. Правдивцева показывает, что ее автор имеет очень хорошую физико-химическую подготовку, владеет техникой эксперимента ЯМР и разнообразными теоретическими методами спиновой динамики, что является основой достоверности полученных в диссертации результатов.

Замечания:

1. Включение в литературный обзор материала по теоретическим методам спиновой динамики представляется нам неоправданным. Элементы этого материала должны быть с соответствующими ссылками даны при изложении результатов теоретической интерпретации выполненных экспериментов. Название “Теория матрицы плотности” не соответствует изложенному материалу. В теоретической физике под этим термином понимают совсем другие аспекты квантовой механики.

2. Название второй главы диссертации дано в весьма общем виде и не отражает сути излагаемого материала.

3. В формуле (1.14) (в тексте диссертации описка – (2.14)) неудачное определение матрицы $\hat{\sigma}_i^{eq}$. Она названа равновесной. На самом деле она просто пропорциональна единичной матрице.

4. При демонстрации кинетических кривых переноса поляризации автор не обсуждает вопрос о точности полученных экспериментальных данных.

5. В тексте диссертации встречаются “жаргонные” фразы. Например, на странице 90 “время жизни которых в 3-50 раз превышает время жизни T_1 -релаксации”.

Однако сделанные замечания ни в коей мере не затрагивают основного содержания диссертации и не влияют на ее положительную оценку. Диссертация является завершенной научно-исследовательской работой, содержащей решение актуальной научной задачи: создание эффективных методов для значительного увеличения чувствительности спектроскопии ЯМР и магнитной резонансной томографии.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 18 ведущих международных журналах, входящих в список ВАК, и доложены на престижных международных научных конференциях. Автореферат диссертации правильно и полно отражает содержание диссертации.

Полученные в данной работе результаты можно рекомендовать для использования в Казанском физико-техническом институте КазНЦ РАН (г. Казань), Институте

химической физики им. академика Н.Н.Семенова (г. Москва), Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институте физики твердого тела РАН (г. Черноголовка), Международном Томографическом центре СОРАН (г. Новосибирск).

Личный вклад автора диссертации заключается в том, что весь объем экспериментальных данных по ЯМР спектроскопии, интерпретации и численному моделированию проведены им лично. Автор участвовал в создании экспериментальных установок по созданию гиперполяризации в произвольных магнитных полях. Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения.

По своему содержанию, объему, достоверности, новизне, практической значимости полученных результатов диссертация **Правдивцева Андрея Николаевича** удовлетворяет всем требованиям п.9 Положения ВАК о порядке присуждения степеней, утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013, и сам А.Н. Правдивцев, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа и отзыв были обсуждены на семинаре лаборатории спиновой динамики и спинового компьютеринга ИПХФ РАН.

Текст отзыва составил:

Заведующий теоретическим отделом федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук
Доктор физико-математических наук профессор **Эдуард Бенъяминович Фельдман**

25 января 2016 г.

Почтовый адрес: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д.1.

Институт проблем химической физики РАН

телефон: 8(495)993-57-07, e-mail: sma@icp.ac.ru, сайт: <http://www.icp.ac.ru>



СОТ

УДО

ЗАВ.КАНЦЕЛЯРИЕЙ

ИЛИ РУЧНОЙ ПОДПИСЬ

ИКА

ЕРЯЮ

З