

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.014.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА  
ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 16.10.2019 , №7

О присуждении Шеберстову Кириллу Федоровичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«Долгоживущие состояния в системах ядерных спинов, близких к эквивалентности»* в виде рукописи по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 10 июля 2019 г., протокол № 4, диссертационным советом Д 003.014.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Шеберстов Кирилл Федорович*, 1988 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности научного сотрудника (Researcher) на физическом факультете в Майнцском университете имени Иоганна Гутенберга, Германия. В 2012 году соискатель окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ). С 2013 года К.Ф. Шеберстов работал в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС». В 2016 году он по личной инициативе прошел стажировку в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН),

выполнив ряд исследований в рамках гранта РНФ 15-13-20035. В декабре 2017 года был получен грант РФФИ 17-33-50077 «Ядерная спиновая гиперполяризация и долгоживущие спиновые состояния  $^{15}\text{N}$ -изотопомеров азобензола», выполняемый молодыми учеными под руководством кандидатов и докторов наук в научных организациях РФ. К.Ф. Шеберстов являлся исполнителем, Александра Вадимовна Юрковская являлась руководителем этого гранта.

Диссертация выполнена в лаборатории фотохимических радикальных реакций МТЦ СО РАН.

*Научный руководитель* – доктор физико-математических наук, **Юрковская Александра Вадимовна**, главный научный сотрудник лаборатории фотохимических радикальных реакций МТЦ СО РАН.

*Официальные оппоненты:*

1. **Марьясов Александр Георгиевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории теоретической химии ИХКГ СО РАН;
  2. **Фельдман Эдуард Беняминович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий теоретическим отделом Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук;
- дали **положительные отзывы** на диссертацию.

*Ведущая организация*, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, в своём **положительном заключении**, подписанном доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории ядерного магнитного резонанса **Новиковым Валентином Владимировичем**, утверждённом директором доктором химических наук **Трифоновым Александром Анатольевичем**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением



правительства РФ от 24.09.2013 №842, а её автор, Шеберстов К. Ф., заслуживает присвоения ей искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В заключении ведущей организации имеются следующие замечания:

1. Диссертация содержит некоторое количество опечаток («отвечают состояние» (с. 18), «магнитной неэквивалентность» (с. 18), «локальные магнитных полях» (с. 64), «такойже» (с. 93) и др.)
2. Повторяющееся использование термина «производная нафталина» вместо корректного с химической точки зрения выражения «производное нафталина».

Соискатель имеет 7 опубликованных научных работ – все по теме диссертации и опубликованные в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК, общим объёмом 76 стр., 6 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Личный вклад соискателя в опубликованные работы составляет примерно 80%.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

1. Elimination of signals tilting caused by  $B_0$  field inhomogeneity using 2D-lineshape reference deconvolution. / **Sheberstov K. F.**, Sinitsyn D. O., Cheshkov D. A., Jeannerat D. // Journal of Magnetic Resonance, Vol. 281, 2017. pp. 229-240.
2. Homonuclear decoupling in the  $^{13}\text{C}$  indirect dimension of HSQC experiments for  $^{13}\text{C}$ -enriched compounds. / Brucka M., **Sheberstov K. F.**, Jeannerat D. // Magnetic Resonance in Chemistry, Vol. 56, 2018. pp. 1021-1028.
3. ANATOLIA: NMR software for spectral analysis of total lineshape. / Cheshkov D. A., **Sheberstov K. F.**, Sinitsyn D. O., Chertkov V. A. // Magnetic Resonance in Chemistry, Vol. 56, 2018. pp. 449-457.
4. Cis versus trans-azobenzene: precise determination of NMR parameters and analysis of long-lived states of  $^{15}\text{N}$  spin pairs. / **Sheberstov K. F.**, Vieth H.-M.,

Zimmermann H., Ivanov K. L., Kiryutin A. S., Yurkovskaya A. V. // Applied Magnetic Resonance, Vol. 49, 2018. pp. 293-307.

5. Constant-adiabaticity radiofrequency pulses for generating long-lived singlet spin states in NMR. / Rodin B. A., **Sheberstov K. F.**, Kiryutin A. S., Hill-Cousins J. T., Brown L. J., Brown R. C. D., Jamain B., Zimmermann H., Sagdeev R. Z., Yurkovskaya A. V., Ivanov K. L. // The Journal of Chemical Physics, Vol. 150, 2019. pp 064201-1-11.
6. Excitation of singlet-triplet coherences in pairs of nearly-equivalent spins. / **Sheberstov K. F.**, Kiryutin A. S., Bengs C., Hill-Cousins J. T., Brown L. J., Brown R. C. D., Pileio G., Levitt M. H., Yurkovskaya A. V., Ivanov K. L. // Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 21, 2019. pp. 6087-6100.
7. SAN plot: a graphical representation of the signal, noise and artifacts content of spectra. / **Sheberstov K. F.**, Guardiola E. S., Pupier M., Jeannerat D. // Magnetic Resonance in Chemistry, (2019) doi: 10.1002/mrc.4882

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва. Все отзывы положительные, из них 2 содержат замечания. Отзывы поступили от: кандидата физико-математических наук **Харькова Бориса Борисовича**, научного сотрудника лаборатории биомолекулярного ЯМР федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургского государственного университета; кандидата химических наук **Стреленко Юрия Андреевича**, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук; кандидата химических наук, **Колягина Юрия Геннадиевича**, старшего научного сотрудника лаборатории кинетики и катализа кафедры физической химии химического факультета МГУ; кандидата химических наук **Барского Данилы Андреевича**, научного сотрудника лаборатории Александра Пайнса Калифорнийского университета г. Беркли, Национальная лаборатория им. Лоуренса в г. Беркли.

В отзыве **Харькова Б.Б.** имеются следующие замечания:



1. Использование жаргонизмов, например, «... схем детектирования ... по каналу азотов» и ряд опечаток.

В отзыве *Стреленко Ю.А.* имеются замечания:

1. Использование не вполне удачных терминов «производная нафталина», «молекула была специально оптимизирована, чтобы максимально долго удерживать синглетное состояние спинов  $^{13}\text{C}$ » - насколько известно, на данный момент не имеется способов «оптимизации» молекул (или их синтеза) с целью получения спиновых систем с заранее заданными параметрами.

**В положительных отзывах** оппонентов в качестве замечаний указываются:

- 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 (*Марьясов А.Г.*).
- В диссертации используются транслитерированные английские термины, например, на стр. 44 «метод алиасинга» используется вместо «эффекта гармошки» (термины из области фурье-анализа) (*Марьясов А.Г.*).
- 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*-азобензола) имеют систематическое отклонение от экспериментальных данных, большее ошибки эксперимента, однако аппроксимация автором интерпретируется как хорошая (*Марьясов А.Г.*).
- 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 (*Марьясов А.Г.*).
- В диссертации отсутствует обсуждение возможностей использования долгоживущих состояний для решения задач квантовой информатики, в частности, для реализации квантовых вычислений (*Фельдман Э.Б.*).

- Положение 2, выносимое на защиту, сформулировано нечетко и декларативно (*Фельдман Э.Б.*).
- Утверждение на стр. 11, что «строго говоря,  $T_1$  и  $T_2$  определены только для ансамблей эквивалентных невзаимодействующих спинов» неверно (*Фельдман Э.Б.*).
- Неудачной является принятая в диссертации нумерация глав и разделов (*Фельдман Э.Б.*).

*Александр Георгиевич Марьясов* в своем отзыве отмечает, что:

«Следует особо подчеркнуть методическое значение работы. Разработанные автором программы находятся в открытом доступе для спектроскопистов. Большое 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».

*Эдуард Беняминович Фельдман* отмечает, что:

«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».



Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Шеберстова К. Ф. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор – Шеберстов К. Ф. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается* компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области ядерного магнитного резонанса, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- показано, что в *цис*-азобензоле синглетное состояние пары ядерных спинов  $^{15}\text{N}$  не является долгоживущим, тогда как в *транс*-азобензоле время релаксации синглетного состояния пары  $^{15}\text{N}$  достигает 18 минут, превосходя в 250 раз соответствующее время продольной релаксации спинов  $^{15}\text{N}$ .

- показано, что синглетный порядок в спиновой системе азобензола можно эффективно создавать из намагничённости спинов  $^{15}\text{N}$ , а также намагничённости *орто*-протонов.

- показано, что, используя специально оптимизированные импульсные последовательности, можно эффективно возбуждать ЯМР переходы слабой интенсивности в спиновых парах, близких к эквивалентности.

- обнаружено существенное влияние анизотропии химического сдвига на скорость релаксации внутренней синглетно-триплетной когерентности, обнаружена осцилляция спинов  $^{13}\text{C}$  со временем релаксации, в несколько раз превосходящим время продольной релаксации.

### **Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- в диссертации продемонстрирована возможность применения быстрых методов анализа по полной форме линии одномерных спектров для анализа мультиплетной структуры двумерных спектров чистого сдвига. Это делает данный подход перспективным для анализа многоспиновых систем.

- предложен новый метод двумерной деконволюции по сигналу эталона, позволяющий корректировать уширения линии, вызванные неоднородностью магнитного поля, в двумерных корреляционных спектрах ЯМР.

- Аналитически проанализирована спиновая динамика создания синглетного порядка в системах типа  $AA'X_2X_2'$ . Данная модель позволяет рассчитывать максимальные конверсии намагниченности в синглетный порядок под действием унитарных преобразований.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:** было обнаружено долгоживущее состояние в *транс*-азобензоле с впечатляющим временем релаксации в сильных магнитных полях; обнаружена возможность гиперполяризации спинов *цис*-азобензола в обратимых химических реакциях с параводородом. Эти сведения важны для дальнейшего развития применения азобензола в качестве МРТ контраста. Кроме того в результате работы были разработаны и опубликованы в открытом доступе компьютерные программы для анализа и обработки спектров ЯМР, что может быть интересно для ЯМР сообщества.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:** *сделанные выводы и полученные научные результаты* основаны на применении современных экспериментальных и теоретических методов и подходов; *проведены* тщательные экспериментальные измерения и сопоставление полученных результатов с известной совокупностью экспериментальных и теоретических данных. Соискателем подробно изучен предыдущий опыт и достижения других авторов, *проведены* многие дополнительные эксперименты и расчёты, подтверждающие надежность и достоверность полученных в диссертации результатов; *установлено* хорошее согласие с результатами, опубликованными в литературе.



Личный вклад соискателя состоит в сборе и анализе литературных сведений по теме диссертации; подготовке и проведении всей экспериментальной работы, а также выполнении всех численных расчётов и оценок. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке научных задач, решаемых в данной диссертационной работе; анализе и обсуждении полученных результатов исследований, формулировке выводов. Подготовка публикаций по теме диссертации осуществлялась совместно с соавторами работ и руководителем диссертации.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой цельное законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Совокупность полученных результатов может стать хорошей основой для дальнейшего исследования долгоживущих состояний ядерных спинов.

На заседании 16 октября 2019 г. диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить **Шеберстову Кириллу Федоровичу** учёную степень кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 10 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени - 17, против присуждения ученой степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р. физ.-мат. наук

 Багрянский Виктор Андреевич

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук

 Поздняков Иван Павлович

«16» октября 2019 г.

