

К 110-летию Е.К. Завойского



**МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ЖИЗНИ НАШЕГО ПОКОЛЕНИЯ.
СТРАНИЦЫ ИСТОРИИ**

А.В. Аганов, А.Л. Ларионов

2017 г.

Теме открытия явления Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР) в Казани, а точнее в Казанском университете Евгением Константиновичем Завойским посвящён ряд изданий [1-5].

Серия публикаций появилась в канун празднования 100-летия со дня его рождения, например [6, 7].

В этих изданиях отражены некоторые новые детали этого открытия, взгляд современников на его роль в становлении физической науки в послевоенные годы в Казани и научная деятельность Е.К. Завойского после его отъезда в 1947 г. в Москву. Практически всю информацию проще найти в поисковых системах Интернет, поэтому ограничимся лишь ссылками на основные публикации.

За прошедшие 10 лет в жизни российского научно-образовательного сообщества произошло много перемен. В водоворот событий был вовлечен и наш университет. В 2010 году Казанский университет приобрел статус Федерального университета с целевым финансированием по «Программе развития ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» на 2010 – 2019 гг.». Успешное ее завершение позволило университету включиться на новой основе в новую программу «Глобальной конкурентоспособности российских университетов на 2015-2020 гг.», более известной, как программа «Топ-100», за право вхождения в число 100 ведущих университетов мира, а более конкретно, в число 10 университетов России с особым статусом и условиями финансирования. Появилась настоятельная потребность объединить все группы университета, работающие в области магнитного резонанса, в один «Международный центр магнитного резонанса КФУ» (<http://kpfu.ru/physics/struktura/mezhdunarodnyj-centr-magnitnogo-rezonansa>). По такому пути пошли и ведущие университеты, где методы магнитного резонанса стали активно развиваться со времени открытия ЭПР и ЯМР, появления первых публикаций, открывавших широчайший простор применению названных методов в самых разнообразных областях науки и техники (http://cmr.spbu.ru/wp-content/uploads/Booklets/MR_laboratories_in_Russia_2015-2016.pdf).

В преддверии 110-летия Е.К. Завойского вполне естественным было вновь перечитать страницы истории открытия парамагнитного магнитного резонанса, детали которого описаны самими участниками работ и

ближайшими коллегами Е.К. Завойского С.А. Альтшулером и Б.М. Козыревым [1]*.



Основатели Казанской школы радиоспектроскопии
С.А. Альтшулер, Е.К. Завойский, Б.М. Козырев

Действительно, путь к открытию магнитного резонанса был достаточно длинным и ему предшествовали крупные научные достижения:

1913 г. В.К. Аркадьев. Открытие и создание теории ферромагнитного резонанса – явления избирательного поглощения энергии переменного поля в ферромагнетиках.

1922 г. О. Штерн и В. Герлах провели успешные эксперименты по пространственному квантованию проекции магнитного момента атома в магнитном поле H_0 .

1922 г. А. Эйнштейн, П. Эренфест опубликовали работу о квантовых переходах между магнитными подуровнями атома под влиянием равновесного излучения.

1923 г. Я.Г. Дорфман предсказал фотомагнитный эффект – резонансное поглощение электромагнитных волн парамагнетиками.

1932 г. И. Валлер предложил и разработал теорию парамагнитной релаксации.

* Статья в сборнике [1] (стр. 6-13) по итогам доклада на Юбилейной конференции 1969 г. в Казани, в работе которой принимали участие практически все специалисты мира в области магнитного резонанса».

1936 г. К.Я. Гортером с сотрудниками предпринята первая неудачная попытка наблюдения поглощения электромагнитных волн в парамагнетиках.

1937 г. Работа И.А. Раби по определению ядерных магнитных моментов в молекулярных пучках, удостоенная Нобелевской премии по физике за 1944 г.

1940 г. Л.У. Альварес и Ф. Блох измерили магнитный момент нейтрона.

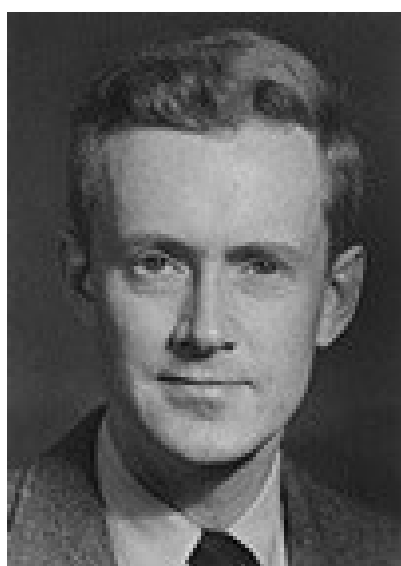
1941 г. Е.К. Завойский отмечал в журнале измерений нерегулярные наблюдения ЯМР в жидкостях. Но публикаций не последовало. Причины изложены в цитированной выше статье в [1].

1942 г. К.Я. Гортер сделал очередную неудачную попытку наблюдения поглощения электромагнитных волн в парамагнетиках, хотя теория парамагнитной релаксации благодаря его усилиям и его сотрудников, а также других теоретиков была построена.

1944 г. (июнь, док. дисс.), (J.Phys.USSR, 1945) – Е.К. Завойским сделано открытие парамагнитного резонанса, обусловленного магнитными моментами электронов (приоритет от 12.07.1944).

1945 г. Я.И. Френкелем дана первая теоретическая интерпретация ЭПР.

1945-1946 гг. (декабрь). Ф. Блох и Э.М. Парселл открыли явление парамагнитного резонанса на атомных ядрах (ЯМР) (J.Phys.Rev. 1946), (Нобелевская премия по физике за 1952 г.).



Ф. Блох



Э.М. Парселл

1947 г. Е.К. Завойский, Дж. Гриффитс – открытие ферромагнитного резонанса.

1947-1948 гг. Н. Бломбергенем создана теория ЯМР релаксации*.

1950 г. Х. Демельт, Х. Крюгер открыли ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), обусловленный переходами между квадрупольными энергетическими уровнями ядер в кристаллах в отсутствие внешнего магнитного поля.

1951 г. М. Детч. Определение величины тонкой структуры основного энергетического уровня позитрония.

1951 г. Р. Поулисом, К.Я. Гортером и др. открыто явление антиферромагнитного резонанса.

1952-1955 гг. С.А. Альтшулером (КГУ) предсказано явление и построена теория Акустического Парамагнитного Резонанса (АПР), которое наблюдалось впервые в 1956 г. В. Проктором и др. (США).



С.А. Альтшулер

Две основные ветви магнитного резонанса - ЭПР и ЯМР развивались относительно независимо. В работах казанских ученых начального периода были получены результаты, определившие основные направления развития ЭПР и его приложений в различных областях науки. Они в деталях описаны в [1] и монографиях С.А. Альтшулера и Б.М. Козырева [8, 9].

Ниже приведены основные результаты раннего периода.

* Нобелевский комитет поделил премию по физике 1981 г. на две равные доли, одна из них была вручена Н. Бломбергену и А.Л. Шавлову (Schawlow) за вклад в разработку метода лазерной спектроскопии; вторая половина - К. Сигбану за вклад в развитие высокоразрешающей электронной спектроскопии).

1944 г. С.А. Альтшулер, Е.К. Завойский, Б.М. Козырев. Предложен новый метод исследования парамагнитной абсорбции.

1945 г. Е.К. Завойский. Парамагнитная релаксация в жидких растворах при перпендикулярных полях.

1945 г. Е.К. Завойский. Магнитоспиновый резонанс в парамагнетиках.

1946 г. Е.К. Завойский. Магнитоспиновый резонанс в области дециметровых волн.

1946 г. Е.К. Завойский. Сообщение о ЭПР на высоких частотах и о перспективах приложения ЭПР.

1947 г. Б.М. Козырев, С.Г. Салихов. Первое наблюдение парамагнитного резонанса в свободных радикалах.

1947 г. Е.К. Завойский. Определение магнитных и механических моментов атомов в твердых телах.

1947 г. Е.К. Завойский. Измерение магнитной восприимчивости парамагнетиков на дециметровых волнах.

1947 г. С.А. Альтшулер, Е.К. Завойский, Б.М. Козырев. К теории парамагнитной релаксации в перпендикулярных полях.

Первые зарубежные публикации, по сути, посвящены созданию техники эксперимента:

1947 г. Р. Кэммероу, Д. Холидей, Г. Мур. ЭПР в микроволновом диапазоне (метод проходящей волны).

1948 г. К. Уитнер, Р. Уэйднер, Дж. Хсианг, П. Вейсс. Микроволновый микроскоп, работающий по принципу Т- моста с использованием двойного моста.

1950 г. Т. Ингланд, Е. Шнайдер. Первое применение супергетеродинного метода наблюдения парамагнитного резонанса.

1950 г. Е. Хан. Наблюдение явления спинового эха.

1953 г. Б. Блини и К. Стивенс. Первые исследования спектров парамагнитного резонанса в области водородных и гелиевых температур*.

Отечественные разработки приборной базы, с помощью которой были выполнены экспериментальные исследования, представлены в следующих работах:

1954 г. Н.Н. Непримеров. Наблюдение вращения плоскости поляризации микроволн в парамагнетиках.

* В 1992 г. Б. Блини, как один из крупнейших специалистов мира в области ЭПР, был избран почетным профессором Казанского университета.

1956 г. А.А. Маненков, А.М. Прохоров. Микроволновой спектрометр с низкочастотной модуляцией магнитного поля (метод отражённой волны).

1959 г. А.Г. Семенов и Н.Н. Бубнов. Магнитный спектрометр с двойной (высокочастотной и низкочастотной) модуляцией.

1959 г. В.И. Аввакумов, Н.С. Гарифьянов. Б.М. Козырев, П.Г. Тишков. Создание конструкции резонатора, позволяющей производить измерения при повышенных и пониженных температурах.

Полную информацию по разработкам техники эксперимента раннего периода можно найти в монографиях:

К.Я. Гортер. «Парамагнитная релаксация». ИЛ. М. 1949.

В. Горди, В. Смит, Р. Трамбаруло. «Радиоспектроскопия». Гостехиздат. М. 1955.

В. Стрендберг. «Радиоспектроскопия». ИЛ. М. 1956.

Публикациями 1947 г. завершился Казанский период работы Е.К. Завойского в области магнитного резонанса. Он получил приглашение И.В. Курчатова на работу в Москву по новой, на то время закрытой, тематике в области ядерной физики, ядерной энергетики в Лабораторию №2 (Лабораторию измерительных приборов АН СССР – ЛИПАН), преобразованную в последующем в Институт атомной энергии АН СССР (ныне Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»)*. По словам проф. Н.М. Сергеева (МГУ, лаб. ЯМР), «... он фактически как бы исчез из науки» [10, стр.9]. Это является наиболее вероятной причиной того, что открытие ЭПР не было отмечено Нобелевской премией: по условиям Нобелевского комитета премия автору открытия присуждается лишь в том случае, если он и далее активно развивает метод и жив на момент номинации** [10]. В 1957 г. Е.К. Завойский был награжден Ленинской премией «За открытие и изучение электронного парамагнитного резонанса». В 1964 году Е.К. Завойский был избран действительным членом Академии наук СССР.

Важно другое – сегодня во всем мире открытие магнитного резонанса связывают с Казанью, с именем Е.К. Завойского. Это становится понятным из определения, которое приведено на стр. 19-20 в [8]:

* В 1949 году Е.К. Завойскому была присуждена Сталинская премия за работу по созданию атомной бомбы.

** Е.К. Завойский – единственный из сотрудников Института атомной энергии, которого выдвигал на Нобелевскую премию за открытие ЭПР И.В. Курчатов [11].

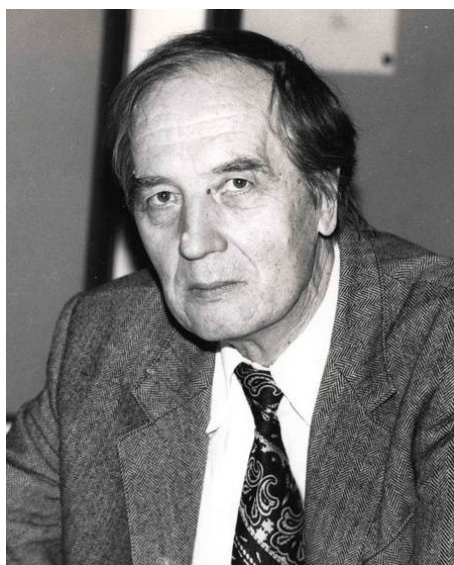
«Парамагнитный резонанс представляет собой совокупность явлений, связанных с квантовыми переходами, происходящими между энергетическими уровнями макроскопических систем под влиянием переменного магнитного поля резонансной частоты. В этом определении мы говорим о совокупности явлений, ибо наряду с резонансным парамагнитным поглощением наблюдается резонансная дисперсия, резонансное парамагнитное вращение и т.п. Кроме того, здесь подчеркнута, что явление наблюдается в макросистемах, где имеют место спин-спиновые, спин-решеточные и тому подобные взаимодействия, что отличает парамагнитный резонанс от резонансных опытов Раби с молекулярными пучками, Альвареса и Блоха с пучками нейтронов». Здесь нет ни слова о природе спина (следовательно, и магнитного момента) – электронный он или ядерный. Собственно это подчеркнута в названии первых статей Е.К. Завойского «Магнитоспиновый резонанс в парамагнетиках». Парамагнитный резонанс рассматривается как часть учения о магнетизме. Это и объясняет название Казанской школы радиоспектроскопии в более широком понимании: «Резонансные свойства конденсированных сред».

Поиски магнитного резонанса в Казани совершенно справедливо связывают с именами С.А. Альтшулера и Б.М. Козырева – младшими коллегами Е.К. Завойского, разработавшего в 1930-х годах очень высокочувствительный метод измерения поглощения энергии высокочастотного (ВЧ) магнитного поля, основанный на изменении параметров генератора ВЧ (в частности, сеточного тока). Этот метод был назван Е.К. Завойским методом сеточного тока. Первая задача, поставленная Е.К. Завойским в области магнитной радиоспектроскопии ещё в 1940 году, заключалась в обнаружении резонансного магнитного поглощения на протонах. Основной вопрос, который стоял тогда перед Е.К. Завойским: достаточно ли эффективны релаксационные механизмы магнитных моментов ядер для обеспечения оттока энергии в тепловой резервуар. Никаких экспериментальных оценок времён ядерной магнитной релаксации в то время не было. Грубые теоретические оценки свидетельствовали о чрезвычайно малоэффективной релаксации и не давали практически никаких надежд на наблюдение ожидаемого эффекта. Е.К. Завойский предложил сотрудничество С.А. Альтшулеру – специалисту в области ядерной физики и Б.М. Козыреву – специалисту в области физико-химии, которое оказалось успешным. В мае-июне 1941 года Е.К. Завойский совместно с С.А. Альтшулером и Б.М. Козыревым неоднократно наблюдал протонный магнитный резонанс.

Однако, добиться надежной воспроизводимости результатов им не удалось. Как было выяснено впоследствии, причиной этого была неоднородность магнитного поля, создаваемого магнитом невысокого качества. Поэтому в работе [С.А. Альтшулер, Е.К. Завойский, Б.М. Козырев. Новый метод исследования парамагнитной абсорбции. ЖЭТФ. 1944. Т.14. с.407.] авторы ограничились упоминанием о том, что они поставили перед собой цель – обнаружить резонансное поглощение энергии осциллирующего магнитного поля атомными ядрами в постоянном поперечном магнитном поле гораздо более чувствительным методом, чем калориметрический метод К.Я. Гортера. Впоследствии Е.К. Завойский продолжил исследования парамагнитного поглощения, связанного энергетическим переходом между электронными уровнями энергии неразбавленных парамагнитных солей марганца, хрома и меди, приведшие его к открытию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). 23 июня 1970 года Комитет по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР внёс в Государственный реестр СССР открытие Е.К. Завойского «Явление электронного парамагнитного резонанса» с приоритетом от 12 июля 1944 года.

В 1945 году был организован Казанский филиал Академии наук СССР, в состав которого входил Казанский Физико-технический институт (КФТИ, КазНЦ АН СССР, впоследствии КФТИ КазНЦ РАН), где Е.К. Завойский до 1947 года работал заведующим отделом радиоспектроскопии.

В Казанском университете становление школы магнитной радиоспектроскопии проходило под руководством С.А. Альтшулера (в последующем это направление возглавил Б.И. Кочелаев), а в КФТИ – Б.М. Козырева.



Новая страница истории ЭПР, магнитного резонанса в Казани начинается с публикаций:

- С.А. Альтшулер, Е.К. Завойский, Б.М. Козырев. К теории парамагнитной релаксации в перпендикулярных полях. Письма в ЖЭТФ. 1947. Т.17. №12. С.1122-1123. (Форма линии парамагнитного поглощения).
- Б.М. Козырев, С.Г. Салихов. Парамагнитная релаксация в пентафенилциклопентадиениле. Докл. АН СССР. 1947. Т.58. №6. С.1023-1025. (Первое наблюдение ЭПР в свободном радикале).
- С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев, С.Г. Салихов. Влияние ядерного спина на резонансное парамагнитное поглощение в растворах солей марганца и меди. Докл. АН СССР. 1950. Т.71. №5. С.201-204. (Открытие влияния ядерного спина парамагнитного атома на структуру линии ЭПР).
- С.А. Альтшулер, В.Я. Куренев, С.Г. Салихов. Парамагнитное резонансное поглощение в кристаллических порошках некоторых соединений редкоземельных элементов. Докл. АН СССР. 1950. Т.70. №2. С.201-204.
- С.А. Альтшулер, В.Я. Куренев, С.Г. Салихов. Парамагнитное резонансное поглощение в металлах. Докл. АН СССР. 1952. Т.84. №4. С.677-679.

Далее последовали работы с участием Н.Н. Непримерова, Р.Ш. Нигматуллина*, Р.М. Валишева, В.И. Аввакумова, Н.С. Гарифьянова, П.Г. Тишкова (1953-1959 г.г.), К.А. Валиева**, М.М. Зарипова, Г.Я. Глебашева, Л.Я. Шекуна***, Ш.Ш. Башкирова, Б.И. Кочелаева (1960) и др.

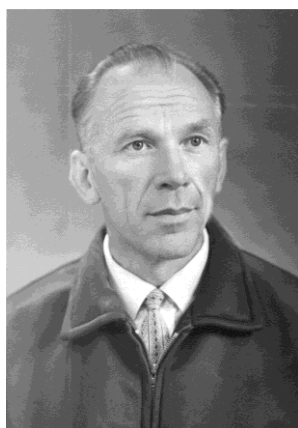
* Р.Ш. Нигматуллин выполнил дипломную работу в лаборатории Е.К. Завойского (1950), защитил кандидатскую диссертацию в 1953 г. в Казанском университете. Впоследствии работал в КАИ (ныне КГТУ) (ректор в 1967-1977), Председатель Верховного Совета ТАССР (1971-1981). Основатель Казанской научной школы электроники инфранизких частот, ведущий специалист в СССР по хемотронике.

** К.А. Валиев после защиты кандидатской диссертации продолжил работу в области МР в КГПИ, где защитил докторскую диссертацию и создал кафедру теоретической физики. Впоследствии К.А. Валиев работал директором Института физики и технологии РАН (Москва), был награжден Ленинской премией (1974 г.) и избран действительным членом АН СССР (1984 г.).

*** Л.Я. Шекун (1931-1967) – специалист по теории спектров ЭПР редкоземельных ионов в кристаллах - преждевременно скончался в расцвете научной деятельности.



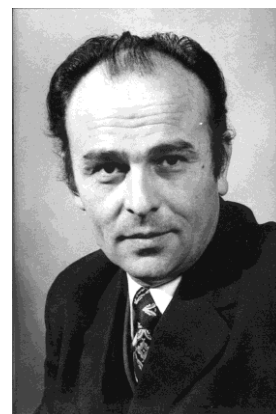
Р.Ш. Нигматуллин



Н.Н. Непремеров



К.А. Валиев



М.М. Зарипов



Л.Я. Шекун



Ш.Ш. Башкиров

В последующем работы в области магнитного резонанса в КФТИ возглавляли М.М. Зарипов*, директор КФТИ в 1972 – 1988) и по совместительству заведующий кафедрой радиоспектроскопии и квантовой электроники Казанского университета (1963-1971, профессор до 2011 г), и сменивший его на посту директора К.М. Салихов** (1988-2014), по совместительству заведующий созданной им в Казанском университете кафедрой химической физики (1989-2014).



К.М. Салихов

История развития магнитного резонанса в КФТИ отдельная тема, которая достаточно полно освещена в изданиях КФТИ (см., например, [4]). Отметим, лишь, что за небольшим исключением сотрудники КФТИ являются выпускниками Казанского университета и активно сотрудничают друг с другом.

Огромное влияние на развитие приложений магнитного резонанса в химии оказал Б.А. Арбузов, одним из первых в СССР оценивший огромные возможности для развития науки, которые таят в себе физические методы исследования и активно внедрявший их как в Казанском университете, так и в ИОФХ КФ АН СССР (впоследствии ИОФХ КазНЦ РАН). По инициативе Б.А. Арбузова в 1957 г. на химическом факультете Казанского университета

* М.М. Зарипов -Лауреат Государственной премии СССР в области науки и техники за работы в области радиоспектроскопии (1988 г.)

** К.М. Салихов коллективе с Ю.Н. Молиным, Р.З. Сагдеевым, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевичем был удостоен Ленинской премии за работы по магнитно-спиновым эффектам в химических реакциях.

была создана Проблемная лаборатория Изучения структуры органических соединений, формирование научных групп, в том числе спектроскопии ЯМР высокого разрешения, которой было поручено Ю.Ю. Самитову. Впоследствии этот коллектив возглавлял А.В. Аганов, организовавший в 2005 г. лабораторию ЯМР высокого разрешения на физическом факультете (ИФ). В настоящее время ее возглавляет В.В. Клочков. ЯМР лабораторию на химическом факультете (Химическом институте им. А.Е. Бутлерова) возглавляет И.С. Антипин. В начале 1960-х лаборатория радиоспектроскопии была создана Б.А. Арбузовым в ИОФХ КФ АН СССР (ныне ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН). Создание коллектива было возложено также на Ю.Ю. Самитова. В последующем ее возглавлял А.В. Ильясов. В настоящее время руководителем является Ш.К. Латыпов [10].



Б.А. Арбузов



Ю.Ю. Самитов

Вторая ветвь – ядерный магнитный резонанс. основополагающие работы, заложившие основы дальнейшего развития ЯМР, приведены в серии монографий раннего периода [12-14].

В двух последних изданиях приведены ссылки и на работы отечественных авторов.

Ниже приведены лишь ключевые публикации в области ЯМР:

1949-1950 гг. В. Найт, В. Диккинсон, В. Проктор и др. сообщили об обнаружении химических сдвигов ядер.

1950 г. В. Проктор, Х. Гутовский и др. наблюдали мультиплеты в спектрах ЯМР, обусловленные косвенным спин-спиновым взаимодействием.

1950 г. Э. Хан разработал метод спинового эха.

1953 г. Х. Гутовский, МакКолл, и Ч. Сликтер впервые наблюдали исчезновение спин-спиновых мультиплетов в спектрах ЯМР при изменении температуры, обусловленное протонным обменом. Это явление получило название химический обмен, позиционный обмен. Первые наблюдения химического обмена в спектрах ЭПР датированы 1961 г.

Естественно, в СССР в начальный период ЭПР развивался под влиянием и с участием казанских ученых. Вслед за Казанью возникли научные группы в Москве, Ленинграде:

1948 г. Физический Институт АН СССР (ФИАН). И.Г. Шапошников. Защита докторской диссертации в ФИАНе. В конце 1930-х он некоторое время работал в Казанском университете). В последующем И.Г. Шапошников возглавил работы в области радиоспектроскопии в Пермском государственном университете (с 1948 г. – заведующий кафедрой теоретической физики).

1955 г. Н.В. Афанасьева, Ленинград, ГПИ. Дисс.

1956 г. А.А. Маненков, А.М. Прохоров*. ЭПР с модуляцией магнитного поля, работающий по методу отраженной волны. А.А. Маненков (выпускник Казанского университета 1952 г., с 1953 г. сотрудник ФИАН, с 1983 г. сотрудник Института общей физики АН СССР, лауреат Государственной премии СССР 1976 г.). В последующем он тесно сотрудничал с группой ЭПР-спектроскопии Казанского университета в области изучения материалов для квантовой электроники – наиболее важной области применения ЭПР в физическом материаловедении и того времени, и поныне. Подтверждение тому – то обстоятельство, что долгое время А.А. Маненков, А.М. Прохоров, Н.Г. Басов использовали метод ЭПР в работах по созданию материалов для первых лазеров.

1954-1957 г. Грузия. Тбилиси. Т.И. Санадзе, Г.Р. Хуцишвили, Л.Л. Буишвили, М.Д. Звиададзе и др. Механизмы динамической поляризации ядер в твёрдых телах. Теория ядерной спиновой диффузии (Г.Р. Хуцишвили). Феноменологические теории релаксационных и резонансных явлений в ядерной подсистеме парамагнетиков (Г.Р. Хуцишвили). Солид-эффект.

1957 г. Г.В. Скроцкий. В 1953-64 – зав. каф. теоретической физики Уральского политехнического института. С 1964 – зав. каф. квантовой электроники МФТИ. Под его руководством были разработаны прецизионные

* А.М. Прохоров совместно с Н.Г. Басовым и Ч. Таунсом удостоен Нобелевская премии 1964 г. «За фундаментальные работы в области квантовой электроники, приведшие к созданию генераторов и усилителей, основанных на принципах мазеров и лазеров».

магнетометры. Развил теорию явлений магнитного резонанса, методы его наблюдения и т.д. В 1959 г. предсказал возможность наблюдения так называемого спонтанного резонанса, экспериментально наблюдавшегося позднее Е.Б. Александровым, а затем Э. Ханом (США). Организатор всесоюзных школ по магнитному резонансу, по голографии и когерентной оптике.

1957 г. Л.А. Блюменфельд, А.Е. Калмансон, ИХФ АН СССР. Л.А. Блюменфельд – создатель крупнейшей в стране биофизической школы, зав. лабораторией физики биополимеров ИХФ АН СССР. В 1959 г. основал кафедру биофизики физического факультета МГУ. Был Председателем Совета по радиоспектроскопии при АН СССР. Создал направление ЭПР в полимерах.

1957 г. А.К. Чирков, Р.О. Матевосян. ЭПР в свободных радикалах. УПИ. В 1966 г ими в Институте Химии УФ АН СССР (с 1971 г. – Уральский Научный центр) была создана лаборатория физических и физико-химических методов исследования органических соединений.

1958 г. П.П. Сорокин и др.

1958 г. В.В. Воеводский, Ю.Н. Молин, Ю.Н. Цветков, Н.Н. Бубнов СО РАН, Институт химической кинетики и горения. В.В. Воеводский в последующем один из крупнейших в стране специалистов в области химической физики. Один из отечественных первопроходцев применения метода радиоспектроскопии в исследованиях структуры свойств и химических превращений свободных радикалов в разнообразных химических процессах.

1959 г. А.Г. Семенов, Н.Н. Бубнов. ЭПР в микроволновом диапазоне с двойной модуляцией магнитного поля. ИНЭОС АН СССР. Бубнов стал руководителем группы (1965-1992) и лаборатории (1992-2004) ЭПР спектроскопии. Им создано направление «ЭПР в органической и элементоорганической химии для исследования строения и реакционной способности радикалов».

Этапы развития ЯМР:

1947 г. К. Владимирский впервые в СССР наблюдал сигналы ЯМР (ДАН СССР), ФИАН (Физический институт АН СССР). Таким образом, следом за Казанским университетом центр радиоспектроскопии сформировался в ФИАНе .

1950-1955 гг. Московский государственный университет. С.Д. Гвоздовер и А.А. Магазанник опубликовали первую статью по ЯМР (ЖЭТФ, 1950). В МГУ создается направление радиоспектроскопии ЯМР.

1950-1957 г. Начало работ в области ЯМР в Казанском университете. Первая статья Ю.Ю. Самитова по протонной релаксации (1952, ЖЭТФ). И создание им группы спектроскопии ЯМР высокого разрешения после возвращения из Вьетнама, куда он был направлен на работу после защиты кандидатской диссертации и где он познакомился с П.М. Бородиным.

1952-1955 гг. Создание школы радиоспектроскопии в Ленинградском университете. Ф.И. Скрипов впервые в СССР получил сигнал ЯМР в магнитном поле Земли. П.М. Бородин создает первый в СССР ЯМР спектрометр высокого разрешения на ядрах фтора -19.

1954 г. Б.М. Козырев и А.И. Ривкинд (Казань, КФТИ, КазНЦ АН СССР) опубликовали работу по протонной магнитной релаксации.

Начальный период развития радиоспектроскопии в СССР обстоятельно описан А.В. Кессенихом – представителем первой волны специалистов ЯМР (из группы Д.С. Гвоздовера) и главным историографом магнитного резонанса в нашей стране. Достаточно оснований для того, чтобы считать, что все названные группы приступили к освоению новой области радиоспектроскопии ЯМР независимо и практически в одно время, в начале 1950-х гг. [15].

Отметим наиболее значимые результаты, достигнутые первым поколением учеников основателей школы радиоспектроскопии Казанского университета Е.К. Завойского и С.А. Альтшулера:

- Развитие теории парамагнитной релаксации (формула Орбаха–Аминова) (конец 1960-х – начало 1970-х гг.).
 - основополагающие работы по исследованию сверхрассеяния света в парамагнетиках, явления фононной лавины (Б.И. Кочелаев и др., конец 1960-х – начало 1970-х гг.).
 - Создание теории электронного парамагнитного резонанса в сверхпроводниках (Б.И. Кочелаев, Л.Р. Тагиров и др., конец 1980-х гг.).
- Созданы новые направления в СССР (1959-1960 гг.):
- Ю.Ю. Самитов - спектроскопия ¹Н ЯМР высокого разрешения в химии.
 - Р.А. Даутов – ЯМР релаксация в физике, и в химии совместно А.А. Попелем.
 - А.И. Маклаков создал в университете направление исследований – ЯМР релаксация в полимерах.

- В.М. Винокуров внедрил в практику изучения минералов ЭПР, ЯМР, оптическую спектроскопию.
- И.Н. Пеньков – внедрил методы ядерного квадрупольного резонанса в исследования особенностей химизма и структуры минералов.



А.А. Попель с аспирантами



Р.А. Даутов



А.И. Маклаков



В.М. Винокуров

В течение длительного времени экспериментальные работы в университете проводились на оригинальных спектрометрах, созданных в лабораториях Казанского университета. Ниже приведены основные вехи достижений КФУ в развитии приборостроения, которые в известной степени оказали влияние на развитие магнитного резонанса в целом по стране.

В области ЭПР

В конце 50-х в лаборатории магнитной спектроскопии имелся, по крайней мере, один самодельный спектрометр X-диапазона (длина волны 3.2 см). В 1963 г. спектрометр модернизировали для проведения измерений при температуре жидкого гелия. Позднее были изготовлены самодельные спектрометры ЭПР на длину волны 8 мм, 1.25 см, 2 см, спектрометр ДЭЯР (3.2см), импульсные спектрометры ЭПР на 3.2 см и 8 мм. Все спектрометры были предназначены для проведения измерений при сверхнизких температурах (до 1.5 К). В создании спектрометров принимали участие практически все научные сотрудники лаборатории, а также сотрудники мастерской при лаборатории. Наиболее активное участие принимали Степанов В.Г., Антипин А.А., Куркин И.Н., Шленкин Абдулсабиров Р.Ю., В.И. Кудряшов А.А., Польский Ю.Е., Митрофанов Ю.Ф., Шамонин, Бильдюкевич, Польский Ю.М. Самсонов В.М., Абсалямов С., Хайруллин М.А. и другие.

Под специальные эксперименты (исследование спиновой кинетики и спектров ЭПР при низких температурах, эксперименты по наблюдению фононной лавины и др.) были модифицированы под следующие промышленные спектрометры:

- 1964- спектрометр X,K,Q диапазона. фирмы Jeol (Япония)
- 1966 -спектрометр X диапазона. фирмы Thomson (Франция)
- 1971 -спектрометры X-диапазона РЭ – 1301 (СССР,)
- 1984- спектрометр X диапазона ESP300. фирмы Bruker (Германия),
- 1986 –спектрометр - релаксометр X-диапазона ИРЭС - 1003 (СССР)
- 2007.-спектрометр X, W диапазона Eleksys-680. фирмы Bruker (Германия)
- 2017 -спектрометр X диапазона Лабрадор, Екатеринбург (Россия),

В области ЯМР

1958 г. – создан первый в СССР ЯМР релаксометр (Р.А. Даутов, В.Д. Корепанов, В.М. Фадеев).

1959-1960 гг. – Ю.Ю. Самитовым с сотрудниками создан один из первых ¹H ЯМР спектрометров высокого разрешения (КГУ-1). Одновременно и независимо созданы подобные спектрометры в ИХФ (В.Ф. Быстров и др.) и

в КФТИ КазНЦ АН СССР (Ю.Я. Шамонин и др.) Публикации датированы 1961 г.

1959-1962 гг. – разработан один первых в СССР спектрометров ^1H ЯМР широких линий (Ю.Ю. Самитов, А.В. Аганов). В те же годы - А.С. Лундин и Г.М. Михайлов (Красноярск), публикация 1960 г.

1963 г. А.И. Маклаков, Г.Г. Пименов и др. ^1H ЯМР первый в СССР релаксометр для исследования полимеров.

1964-1966 гг. Ю.Ю. Самитов, Т.В. Зыкова. Модификация спектрометра ЯМР-КГУ-1 для определения химических сдвигов ядра фосфора-31, создание спектрометра для прямого наблюдения резонанса на ядрах фосфор-31 (ЯМР-КГУ 2, публикация датирована 1967 г.). На юбилейной конференции КФТИ КФ АН СССР 1966 г. сообщалось о создании спектрометра для прямого наблюдения резонанса фосфора-31 (С.Г. Салихов, Ю.А. Петров, Э.И. Логинова) на базе постоянного магнита, разработанного Ю.Ю. Самитовым.

1964-1966 гг. – создан специализированный для измерений при низких температурах спектрометр ^1H ДЯМР (КГУ-4, А.В. Аганов и др. ПТЭ. 1967).

1965 г. – Автодинный спектрометр ЯМР низкого разрешения (широких линий) (2-35 МГц) для измерений при криотемпературах (М.А. Теплов).

1974 г. – ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) (В.Д. Скирда, А.И. Маклаков, И.Р. Гафуров, А.В. Филиппов и др.).

1978 г.- Автодинный спектрометр ЯМР (50-320 МГц) – М.А. Теплов, М.С. Тагиров, А.А. Кудряшов.

1978 г. - Спектрометр ЯМР в условиях гидростатического давления до 10 кбар, 4,2К – М.С. Тагиров (всего 11 спектрометров разного назначения). В 1980-х гг. наступила эра промышленных приборов. По этой причине дальнейшие разработки ЯМР спектрометров были направлены на модификации промышленных приборов для проведения специальных экспериментов. Не останавливаются они и в настоящее время.



М.А. Теплов

В последние годы в ответ на вызовы времени под рук. В.Д. Скирды были разработаны и созданы узкоспециализированные спектрометры по заказу нефтедобывающей промышленности:

- мобильная ЯМР установка для исследования кернов непосредственно на буровой;
- скважинная ЯМР аппаратура (с применением криогенных технологий – дальнейшее развитие).

По ряду характеристик оба созданных прибора не имеют аналогов в мире.

Работы в области магнитного резонанса проводились в тесном сотрудничестве представителей разных подразделений университета и других учреждений города по самым различным направлениям. В канун 100-летия Е.К. Завойского и позже они были обобщены в циклах работ, подводящих итог исследованиям его последователей. Они были удостоены Государственных премий Республики Татарстан в области науки техники.

Циклы работ, посвященных собственно магнитному резонансу и его приложениям:

2006 г. – «Исследования Ван-Флековских парамагнетиков»: С.А. Альтшулер, М.А. Теплов, М.М. Зарипов, Б.З. Малкин, Л.К. Аминов, М.С. Тагиров, Д.А. Таюрский, А.В. Егоров.

2007 г. – «Исследование природы наноразмерных свойств сверхпроводников методами магнитного резонанса»: И.А. Гарифуллин (КФТИ), Н.Н. Гарифьянов (КФТИ), А.В. Дуглав (КФУ), М.В. Еремин (КФУ), Б.И. Кочелаев (КФУ), Л.Р. Тагиров (КФУ), Г.Б. Тейтельбаум (КФТИ), Э.Г. Харахашьян (КФТИ) (посмертно).

2008 г. – «Развитие градиентного ЯМР в исследованиях структуры и динамики сложных молекулярных систем»: А.И. Маклаков, В.Д. Скирда, Г.Г. Пименов, Н.Ф. Фаткуллин, Н.К. Двояшкин, В.А. Севрюгин (МарГУ, Йошкар-Ола), Г.И. Васильев, А.В. Филиппов.

2010 г. – «Ядерный магнитный резонанс высокого разрешения в структурно-динамических исследованиях молекулярных систем»: А.В. Аганов, Р.М. Аминова, В.В. Клочков, Ш.К. Латыпов (ИОФХ), А.А. Нафикова (ИОФХ), Ю.Ю. Самитов (посмертно), А.И. Хаяров.

Циклы работ с применением методов магнитного резонанса и томографии:

2014 г. – «Разработка и применение методов магнитно-резонансной томографии в медицинской диагностике»: Р.Ф. Бахтиозин (Москва), К.А. Ильясов, И.Р. Чувашаев, М.М. Ибатуллин (МКДЦ), Н.А. Ильясов (Казань-Самара), И.В. Ключкин, А.Р. Абашев, К.Ю. Хенниг (Германия).

2015 г. – «Направленный синтез физиологически активных веществ для медицины и ветеринарии на основе биомиметического подхода». В.И. Галкин, И.В. Галкина, С.Н. Егорова (КГМУ), М.Х. Лутфуллин (КГАВиМ), Л.М. Юсупова (КНИТУ-КХТИ), О.К. Поздеев (КГМА), М.П. Шулаева (КГМА), О.И. Гнездилов (КФУ-КФТИ, ЯМР).

ЭПР и ЯМР имеют одинаковую природу. Но между ними есть существенная разница, которая, в конечном счете, предопределила динамику их развития и степень влияния на разные области науки и техники.

Резонансная частота ЭПР выше чем ЯМР -на протонах примерно в 650 раз, а следовательно, и существенно выше чувствительность метода (примерно в 4250 раз)*. Не столь высоки требования к однородности и стабильности магнитного поля как в ЯМР. На рубеже 1940-х -1950-х гг. экспериментальную установку можно было собрать из промышленных узлов, например радиолокационных установок, которые после Второй мировой войны были переданы гражданским организациям (к сожалению, у нас в стране гриф «совершенно секретно» был снят значительно позже, чем за рубежом). К тому же реальные перспективы развития ЯМР и его приложений выявились примерно на пять лет позже. В первое десятилетие после открытия ЭПР в совокупности эти факторы обусловили более высокие темпы

* В одном и том же поле 9.4 Тл резонансная частота ЭПР 263 ГГц, а ЯМР на протонах 400МГц.

ЭПР исследований, чем исследования методом ЯМР. Ситуация не очень сильно изменилась и после появления во второй половине 1950-х промышленных ЭПР и ЯМР спектрометров. Спектрометры, созданные в лабораториях были вполне конкурентоспособны в сравнении с промышленными. Основное преимущество ЯМР – возможность прямого наблюдения сигнала магнитных ядер атомов химических элементов (а это практически все элементы таблицы Д.И. Менделеева) была реализована много позже как результат появления на рубеже 1960-1970 г.г. метода импульсной спектроскопии ЯМР с преобразованием Фурье (Р. Эрнст, Нобелевская премия 1991 г. по химии «За вклад в развитие методологии спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения»). Техника эксперимента усложнялась и ее создание становилась не под силу не только специалистам лабораторий, но и большинству фирм – производителей оборудования для магнитного резонанса*. Очевидные преимущества имели коллективы, располагавшие оборудованием с полным комплектом опций. В этом плане отечественные лаборатории находились явно в проигрышном положении и, безусловно, это обстоятельство сдерживало темпы исследований, в особенности в университетах России. Эта проблема достаточно подробно освещена в [15]. Стратегическая линия любого метода – повышение чувствительности и разрешения. В магнитном резонансе это означает получение высоких однородных магнитных полей (реализуется в магнитах со сверхпроводящими соленоидами), соответственно больших рабочих частот спектрометра. В спектроскопии ЯМР уже достигнута рабочая частота 1.1 ГГц. Рабочие частоты современных спектрометров ЭПР только начинаются с 9.4 ГГц. (в серийное производство запущены спектрометры с частотой 256 ГГц, разработаны спектрометры и на более высоких частотах). Создание электронных узлов в радиочастотном диапазоне существенно проще, чем в СВЧ – диапазоне. Поэтому вариации методик в спектроскопии ЯМР значительно шире.

Спектры ЭПР не столь информативны, как спектры ЯМР (содержат лишь несколько линий). Их интерпретация осуществляется путем сопоставления теоретически рассчитанных спектров с экспериментальными спектрами и в настоящее время. Спектры ЯМР содержат множество линий. В биологических макромолекулах, например, в белках, их десятки тысяч. Этап

* На этом рынке практически остались два производителя ЯМР и ЭПР спектрометров: фирма Брукер (Германия) и Джеол (Япония) с более короткой линейкой приборов. Спектр фирм – производителей МР томографов существенно шире.

сопоставления теоретических и экспериментальных спектров давно пройден. Алгоритмы расшифровки разработаны и автоматизированы (К. Вютрих, Нобелевская премия 2002 г. по химии «За развитие ядерной магнитно-резонансной спектроскопии для определения трехмерной структуры макромолекул в растворах»). Но есть большой круг задач, которые не решаются методами ЯМР, и наоборот, недоступны методам ЭПР. Они дополняют друг друга при решении комплексных задач. Уже создан промышленный спектрометр с магнитным полем 9.4 Тл, что соответствует резонансной частоте ЭПР 263 ГГц и 400 МГц ЯМР на протонах. Завойский наблюдал ЭПР на частоте 10 МГц, т.е. рабочая частота современных ЭПР спектрометров выше примерно на четыре порядка (10^4), (что соответствует увеличению чувствительности примерно в 100 миллионов (10^8) раз. Спектрометр позволяет регистрировать и сигналы ЯМР, и сигналы ЭПР со сменными датчиками.

Методы магнитного резонанса нашли применение не только в научных исследованиях в физике, химии, биологии, медицине, геофизике и т.д., в области создания новых материалов и веществ разного назначения, но едва ли во многих областях производства. Кроме уже упомянутой роли ЭПР в создании материалов квантовой электроники (физическое материаловедение) в первые послевоенные годы, можно привести яркий пример – создание сверхпроводящих материалов на основе открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в керамических материалах, сделанного К.А. Мюллером, сотрудником физического отдела отделения фирмы IBM в Цюрихе, предтечей которых было исследование перовскитов методом ЭПР*. В течение многих лет, начиная с 1986 г., длилось плодотворное сотрудничество К.А. Мюллера и Б.И. Кочелаева в области исследования свойств материалов ВТСП методом ЭПР [10, 16, 17].

В ряде производств, например, в фармацевтической промышленности, в лабораториях, работающих по крупным международным программам исследований (например, по установлению структуры белков), в линии стоят по несколько десятков спектрометров ЯМР. Создание огромной отрасли высокотехнологического производства спектрометров для магнитного резонанса и томографии напрямую связано с научными разработками и потребностями конкурирующих экономик стран - мировых лидеров. Поэтому в списке наиболее крупных мировых центров, где используются методы

* И.Г. Беднорц и К.А Мюллер удостоены Нобелевской премии по физике за 1987 год «За открытие новых сверхпроводящих материалов».

магнитного резонанса, далеко не все являются научными или научно-образовательными центрами. Общее число спектрометров в лабораториях этих стран насчитывает тысячи единиц. В целом, оснащённость большого количества крупных центров примерно на порядок выше, чем оснащённость лучших российских академических и университетских центров (иных практически нет, и не было; спектрометры в единичных экземплярах входили в состав ЦЗЛ некоторых крупных предприятий в качестве аналитического инструмента). Привлечение методов МР к решению производственных задач ранее и сегодня опосредованно с использованием экспериментальной базы институтов Академии наук и вузов.

В соответствии с общими тенденциями в развитии МР был сформирован МЦМР КФУ и его тематика. В качестве консультантов в работе МЦМР участие академик РАН Р.З. Сагдеев и проф. Г. Аллул (Франция). Руководителем МЦИР является проф. А.В. Аганов.



Академик РАН, почётный доктор КФУ Р.З. Сагдеев, почётный доктор КФУ Г. Аллул (Франция), проф. А.В. Аганов.

Экспериментальные работы структурированы следующим образом. Собственно методы магнитного резонанса:

1. ЯМР высокого разрешения (рук. лаб. проф. В.В. Ключков);
2. ЯМР ИГМП, диффузометрия, микро- и минитомография (рук. проф. В.Д. Скирда);
3. Мультиядерный резонанс (рук. проф. М.С. Тагиров);
4. МРТ человека (рук. проф. К.А. Ильясов);
5. ЭПР-спектроскопия (рук. доц. С.Б. Орлинский);
6. Экспериментальная база Центра квантовых технологий (рук. проф. Д.А. Таюрский);

7. Экспериментальная база ФЦКП ФХИ (рук. отдела экспериментальных работ С.И. Никитин).



Слева-направо: проф. В.В. Ключков, проф. В.Д. Скирда, проф. М.С. Тагиров, проф. К.А. Ильясов, доц. С.Б. Орлинский, проф. Д.А. Таюрский, директор Института физики С.И. Никитин

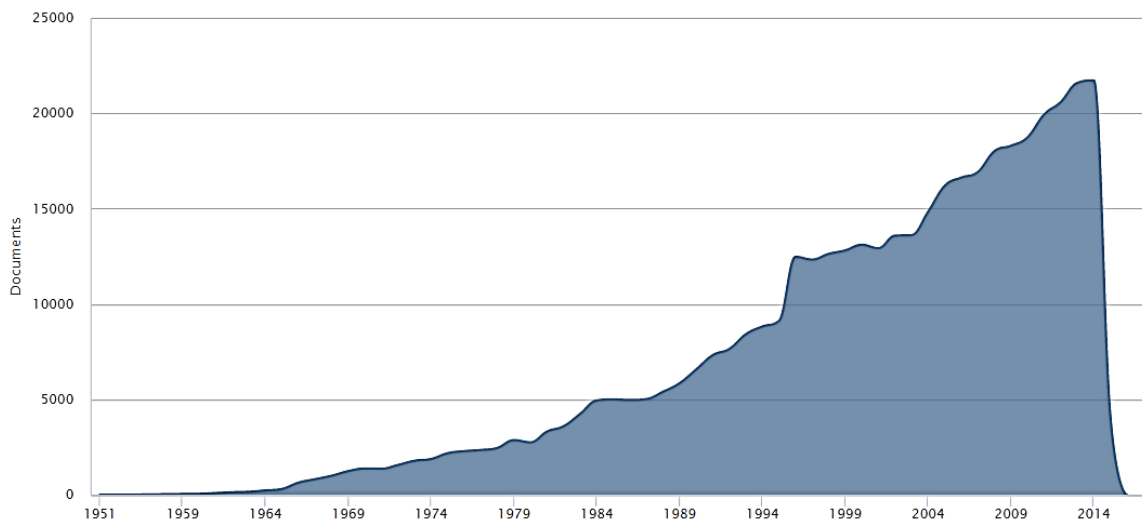
Основная тематика исследований:

1. Структура и свойства новых веществ и материалов, в том числе для квантовых технологий.
2. Развитие приложений в различных секторах экономики (в нефтегазовой, нефтехимической, химической, в фармацевтической и т.д.).
3. Структура и свойства биомолекул, в том числе лекарственных препаратов, и их взаимодействия с клеточными мембранами.
4. Диагностика онкологических, сердечно-сосудистых и нейродегенеративных заболеваний.
5. Разработка и внедрение новых подходов в МРТ.
6. Разработка конкурентоспособной аппаратуры по областям применения.

Плодотворно сотрудничают с экспериментаторами известные в мире магнитного резонанса физики – теоретики, профессора: Б.И. Кочелаев, далее Л.К. Аминов, М.В. Еремин, Б.З. Малкин, Ю.Н. Прошин, Л.Р. Тагиров, Д.А. Таюрский, Н.Ф. Фаткуллин.

Сегодня достаточно просто отслеживать развитие любого направления исследований, например, используя международную базу данных по публикациям, индексируемую в базе данных, например, Scopus.

Вполне естественно задать вопрос, каковы тенденции и темпы исследований с использованием методов магнитного резонанса в мире, России? Какое место в мире магнитного резонанса занимает Казанский университет? Общее представление о темпах развитии магнитного резонанса и его приложений в мире дает график.



Темпы развития магнитного резонанса и его приложений в мире

В области магнитного резонанса в международном рейтинге учтены 600 наиболее крупных научных центров всего мира. В этом графике отражен их вклад. В этом рейтинге представлены и некоторые исследовательские центры России. Казанский университет в нем представлен практически во всех областях применения магнитного резонанса. По всем областям применения магнитного резонанса КФУ входит в число 150 центров мира, по всем областям применения ЭПР и в области ДЯМР в первые сто центров, а по ряду узкоспециализированных направлений в число 10 мировых лидеров: ЯМР в области сверхтекучести и нелинейного ЯМР, ЯМР ИГМП, времяразрешенная, химически и светоиндуцированная ЭПР спектроскопия.

Как обстоят дела в нашей стране в целом? В 2016 г. в мире было опубликовано порядка 22 тыс. статей по все областям применения магнитного резонанса, из них примерно треть с применением ЭПР. Число аналогичных отечественных научных и научно-производственных публикаций порядка 400-450 и составляет примерно 2% (из них треть с применением ЭПР). Этот показатель коррелирует с общим вкладом России в научные исследования и в мировую экономику. Примерно две трети – это вклад университетов, которые получили огромную финансовую поддержку по Программе развития в течение 2010-2015 гг., благодаря чему проведено переоснащение лабораторий магнитного резонанса университетов, где собственно и зародился магнитный резонанс: Казанского, Санкт-Петербургского, Московского, что обеспечило высокую динамику их развития. Пожалуй, наиболее динамично развивается Новосибирский государственный университет. Эта четверка университетов неизменно находится в первой десятке в целом и на первых пяти позициях в ряде областей применения. Остальные позиции, за редким исключением, занимают Институты РАН (Москвы и Казани) и институты СО РАН, которые регулярно обновляли парк спектрометров. Формальный рейтинг (по числу публикаций, индексируемых в базе данных Scopus без учета нормировки на число занятых в этих исследованиях ученых) российских центров исследованиях с применением методов магнитного резонанса был озвучен на двух предыдущих конференциях, проходивших в Казани в 2015 и 2016 гг. (VI Всероссийская конференция «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях» при участии зарубежных ученых с элементами школы для молодых исследователей, Казань, КФУ, 6-9 апреля 2015; Международный

симпозиум «Магнитный резонанс: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» с элементами школы для молодых исследователей, Казань, КФУ 21-23 апреля 2016). Ниже приведены лишь выборки из этих материалов.

1. По всем областям применения магнитного резонанса (организации расположены в порядке убывания рейтинга-числа статей):
МГУ, ИНЭОС РАН, ИОХ РАН и КФУ, НГУ, СПбГУ.
2. По всем областям применения ЭПР:
МГУ, КФУ, ИПХФ РАН, НГУ, ИНЭОС.... 12-КФТИ, 14-ИОФХ (Казань).
3. По всем областям применения ЯМР:
ИНЭОС РАН, МГУ, ИОХ РАН, СПбГУ, НГУ–КФУ.

При всей условности составления такого рейтинга (поскольку здесь не выделены совместные публикации с российскими и зарубежными партнерами), они отражают реальное положение в исследованиях, разработках и приложениях в области магнитного резонанса.

Вместо Заключения

Открытие электронного парамагнитного резонанса было встречено скептически и с недоверием. Однако вскоре после публикации первых работ в области магнитного резонанса (ЭПР и ЯМР) стали очевидными перспективы развития магнитного резонанса и его приложений. Но активное использование методов магнитного резонанса началось лишь с появлением первых промышленных спектрометров в середине 1950-х гг. С середины 1990-х гг., когда появились многофункциональные, высокопроизводительные спектрометры, обеспеченные программами для обработки спектров, началось триумфальное шествие по планете магнитного резонанса. Венцом его является магнитно-резонансная томография, за создание которой П. Лаутербур и П. Мэнсфилд были удостоены Нобелевской премии по медицине 2003 г. (МРТ – это отдельная и большая тема, которая в этой статье не затрагивается). Кроме уже отмеченных в данной статье, Нобелевские премии были присуждены и также за ряд других работ, выполненных с использованием магнитного резонанса: **по физике**, МР: **1991** – П. ДеЖенн (Жидкие кристаллы и ЯМР в антиферромагнетиках), **1996** – Д. Ли, и др. (Открытие сверхтекучего гелия-3 методом ЯМР), **1989** – И. Рэмси и др. (Водородный генератор на сверхтонких уровнях атома, **1996** – А. Кастлер (Двойной оптический магнитный резонанс), **1997** – Ван Флек и др. (За вклад

в изучение магнитных и электрических свойств материалов, **2003** – А. Легgett (пионерские работы по сверхпроводимости и сверхтекучести, включая ЯМР сверхтекучего гелия-3), **по химии** – **1998** – Дж. Попл и др. (За вклад в вычислительные методы квантовой химии, включая параметры спин-гамильтониана)

Неслучайно Лауреат Нобелевской премии Академик В.Л. Гинзбург причислил открытие ЭПР к числу «выдающихся достижений физики 20 века».

Авторы будут признательны за замечания и пожелания, которые будут учтены при последующей публикации этих материалов. Авторы благодарны Н.Ф. Галиуллиной и М.М. Дорогиницкому за подготовку материалов к публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Парамагнитный резонанс. Казанская школа радиоспектроскопии, 1944-1971. М.: Атомиздат. 1974. 296 с.

[2]. Kochelaev B.I., Yablokov Yu.V. The Beginning of Paramagnetic Resonance (Singapore: World Scientific, 1995) 176 p.

[3]. А.В. Кессених. Открытие, исследования и применения магнитного резонанса. УФН. Т.179. №7. С.737-764. 2009.

[4]. Евгений Константинович Завойский (1907-1976). Материалы к биографии. (Под редакцией К.М. Салихова.) (Казань: Унипресс, 1998) 96 с.

[5]. Чародей эксперимента. Сборник воспоминаний об академике Завойском. (Отв.ред. С.Т. Беляев. Ред.-сост. В.Д. Новиков, Н.Е. Завойская). 2-е изд., М.: Наука, 1994. - 256 с.

[6]. А.В. Кессених. К 100-летию со дня рождения академика Е.К. Завойского / УФН. Т.177. №9. С.1029-1030. 2007.

[7]. И.И. Силкин. Евгений Константинович Завойский. Документальная хроника научной и педагогической деятельности в Казанском университете / Казань: Изд-во КГУ, 2007. - 240 с.

[8]. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Физматлит. М. 1961, 368 с.

[9]. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука. М. 1972, 672 с.

- [10] А.В. Аганов «Жизнь в науке и наука жизни. Магнитный резонанс и его люди». Казанский университет. Казань. 2013. - 354 с.
- [11] «Евгений Константинович Завойский» под редакцией К.В. Чукбара (составитель – В.А.Скорюпин) в серии «Выдающиеся ученые Курчатовского института М.: НИЦ «Курчатовский Институт», 2017. - 198 с.
- [12]. Э. Эндрю. Ядерный магнитный резонанс. ИЛ. М. 1957.
- [13]. А. Лёше. Ядерная индукция. ИЛ. М. 1963.
- [14]. Дж. Попл, И. Шнайдер, Г. Бернштейн. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. ИЛ. М. 1959.
- [15]. А.В. Кессених. «Как в СССР покоряли ЯМР. Развитие аналитических методов в СССР и России. Часть 1.». Аналитика. Научно-технический журнал. Выпуск 1., 2016.
- [16]. В.И. Kochelaev. “Electron paramagnetic resonance in superconducting cuprates”. Chapter 13 in “High- T_c Copper Oxide Superconductors and Related Novel Materials” Dedicated to Prof. K.A. Muller on the Occation of his 90th Birthday. Editors: A. Bussett-Holder, H. Keller, A. Bianconi.
- [17]. K.Alex Muller. “The Impact of ESR(EPR) on the Understanding of the Cuprates and Their Superconductivity”. EPR newsletter. 2012. V.22. №1. - p.5-6.