

Е.К. Завойский и ЯМР: анализ лабораторных записей и повторение экспериментов

И.И. Силкин, Ф.Р. Вагапова, А.В. Дуглав

Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: Alexander.Dooglav@kpfu.ru

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2014 г., опубликована онлайн 24 ноября 2014 г.

Анализ лабораторных записей Е.К. Завойского, открывшего явление электронного парамагнитного резонанса, показал, что начиная с 1941 г., ученый постоянно пытался наблюдать ЯМР различных ядер в конденсированном веществе. Повторение его ЯМР экспериментов показало, что чувствительность изобретенного Е.К. Завойским метода «сеточного тока» была вполне достаточной для уверенного наблюдения ЯМР протонов в водных растворах парамагнитных солей. Причина плохой воспроизводимости результатов ЯМР экспериментов Е.К. Завойского — недостаточная однородность магнитного поля использовавшихся электромагнитов.

Аналіз лабораторних записів Є.К. Завойського, що відкрив явище електронного парамагнітного резонансу, показав, що починаючи з 1941 р., вчений постійно намагався спостерігати ЯМР різних ядер в конденсованій речовині. Повторення його ЯМР експериментів показало, що чутливість методу «сіткового струму», який винайдено Є.К. Завойським, була цілком достатньою для упевненого спостереження ЯМР протонів у водних розчинах парамагнітних солей. Причина поганої відтворюваності результатів ЯМР експериментів Є.К. Завойського — недостатня однорідність магнітного поля електромагнітів, що використовувалися.

PACS: **01.65.+g** История науки.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс.

1. Введение

Известно, что зарождение и развитие радиотехники в первой половине XX века очень быстро привело научный мир к ясному осознанию того факта, что радиотехнические методы могут с успехом применяться в исследованиях явлений, для изучения которых ранее применялись лишь «прямые» методы. Неудивительно поэтому, что Е.К. Завойский, заядлый радиолюбитель с юношеской поры, применил свой опыт и знания в использовании сконструированного им генератора для чисто физических исследований, а именно, для изучения взаимодействия вещества с электромагнитным полем. В первых своих экспериментах, как известно, Е.К. Завойский исследовал влияние высокочастотного электрического поля на вещество (исследуемый образец помещался между обкладками конденсатора колебательного контура генератора). Поглощение энергии веществом изучалось по изменению величины сеточного тока генераторной электронной лампы, в цепь сетки которой включался колебательный контур. Судя

по лабораторным тетрадам Завойского, в начале 1941 г. он решил переключиться на изучение взаимодействия высокочастотного магнитного поля с веществом. Решающую роль в этом сыграли эксперименты К. Гортера, изучавшего релаксационные процессы в парамагнитных системах. Теория парамагнитной спин-решеточной релаксации только начала развиваться (И. Валлер, 1932 [1], Р.Л. Крониг и Дж.Х. Ван Флек 1939–1940 [2]) и требовала экспериментальной проверки. Хорошо известно, что К. Гортер изучал спин-решеточную релаксацию (релаксационное поглощение) «прямым» методом, по нагреванию изучаемого парамагнитного образца при его взаимодействии с переменным магнитным полем. О трудностях применения такого «прямого» метода хорошо известно. Калориметрический метод, в частности, невозможно было применять для проводящих образцов (например, металлов) и на частотах выше нескольких десятков МГц.

Исследование релаксационного поглощения Завойский практически сразу начал с парамагнитных солей, в которых Гортер зафиксировал поглощение. Ясно, что

повторение уже проделанных экспериментов на новой аппаратуре позволило Завойскому оценить достоинства нового метода. В отличие от Гортера, имевшего возможность проводить эксперименты в широком диапазоне температур 1,3–300 К, Завойский все эксперименты проводил главным образом при комнатной температуре, иногда при температуре жидкого воздуха. Возможность проводить измерения при комнатной температуре является достоинством метода Завойского: Гортер не мог применять калориметрический метод при комнатной температуре из-за сильного паразитного нагревания образцов за счет токов проводимости (хоть и очень малых) и в основном из-за диэлектрических потерь, что полностью маскировало малый эффект, связанный с парамагнетизмом. Почти все измерения калориметрическим методом проведены Гортером при температуре 14 и 20 К.

Известно, что, изучая релаксационное поглощение в перпендикулярных полях (радиочастотное магнитное поле перпендикулярно постоянному), 21 января 1944 г. Е.К. Завойский обнаружил резонансный характер этого поглощения, т.е. открыл электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [3].

Другой проблемой, занимавшей умы физиков конца 30-х годов, было измерение магнитных моментов ядер. Для этого применялся метод, который в настоящее время называется методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). О том, что многие ядра имеют магнитный момент, было известно уже давно. Более того, И.И. Раби еще в 1937 г. наблюдал явление ЯМР в молекулярных пучках [4]. К началу 40-х годов были измерены величины ядерных магнитных моментов и спинов многих ядер. Попыткам наблюдать явление ЯМР в конденсированном веществе мешал, по-видимому, тот факт, что теоретики никак не находили механизм, который мог бы связать систему магнитных моментов ядер с «решеткой», т.е. предсказывали очень длинные времена спин-решеточной релаксации ядер. Такие длинные, что даже для намагничивания ядерной спиновой системы, помещенной в постоянное магнитное поле, требовались часы, а то и недели. В 1936 г. и затем еще раз в 1942 г. Гортер поставил первые «прямые» эксперименты по обнаружению парамагнитного резонанса на ядерных спинах в конденсированной среде, которые, как известно, не увенчались успехом [5,6]. Как вспоминает Роберт Паунд [7], один из обладателей Нобелевской премии за открытие явления ЯМР в твердом теле в 1945 г.: «Если бы мы знали об этих публикациях (Гортера) с самого начала, мы, возможно, и не отважились бы на попытку (наблюдать ЯМР), но доступ к голландским публикациям военного времени в 1945 г. был ограничен из-за только совсем недавно окончившейся немецкой оккупации (Голландии)».

2. Е.К. Завойский и ЯМР

Метод сеточного тока Е.К. Завойского, по его собственным оценкам, по чувствительности на порядок превосходил калориметрический метод Гортера. Исходя из таких оценок, естественно, что Завойский не только надеялся повторить эксперименты Гортера и существенно расширить класс исследуемых объектов, но и попытаться обнаружить явление ЯМР в конденсированном веществе. Об этом свидетельствуют записи в лабораторных тетрадях: период примерно с 17 мая по 28 июня 1941 г. посвящен исключительно поискам ЯМР в различных объектах и на различных ядрах. Изучая релаксационное поглощение в перпендикулярных полях, Завойский непременно пытался обнаружить и ЯМР на ядрах атомов, составляющих изучаемый объект. Об этом говорят то и дело попадающиеся в лабораторных тетрадях таблички с пересчетом резонансных полей ядер для «сегодняшней» частоты генератора (рис. 1). Кроме того, записи от 08.05.41 г. включают большую таблицу, в которой приведены величины спинов, магнитных моментов и естественной распространенности 52 изотопов ядер. В записях от 05.06.41 г. и 16.06.41 г. приведен расчет мощности, поглощаемой различными ядрами при ЯМР.

Из лабораторных записей Завойского можно сделать вывод, что он прекрасно понимал проблему длин-

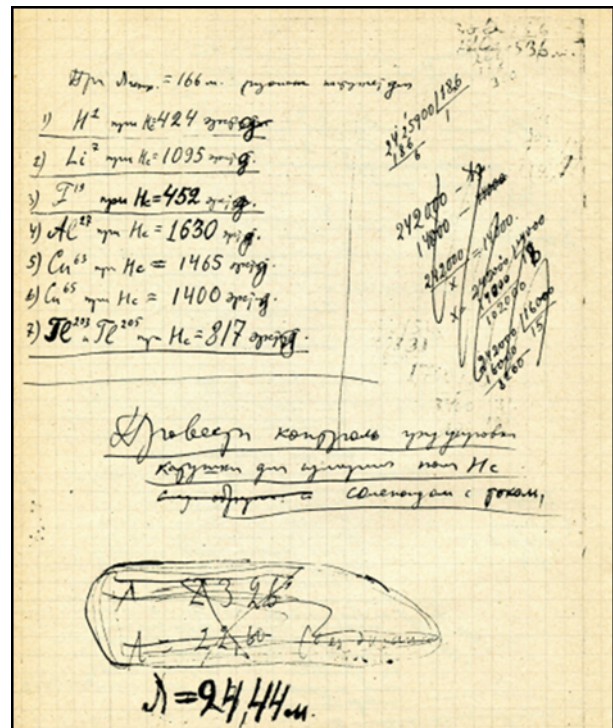


Рис. 1. Таблица резонансных полей для различных ядер, соответствующих длине волны 166 м (апрель 1941 г.).

ных времен ядерной спин-решеточной релаксации. Например, 19.06.41 г., пытаясь наблюдать ЯМР на ядрах водорода воды (протонах), он использовал проточную воду, причем эксперимент проводился при разных скоростях потока. Очевидно, Завойский пытался подобрать скорость не слишком большой, чтобы дать успеть ядрам водорода намагнититься при попадании в постоянное магнитное поле, и не слишком маленькой, чтобы насыщенные (размагниченные) высокочастотным магнитным полем ядра успевали покинуть катушку контура генератора, освободив место для новых, намагниченных ядер.

Интересен, на наш взгляд, вопрос о том, почему Завойский пытался наблюдать ЯМР на ядрах атомов, входящих в состав парамагнитных солей. Попытки наблюдать ЯМР ^1H в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и многих других, ^{19}F в CuF_2 и MnF_2 отражены во многих записях. Так почему? Потому что в этих солях он наблюдал релаксационное поглощение, а попытки наблюдать ЯМР были, так сказать, попутными? Или Завойский понимал, что в парамагнитных солях имеется достаточно действенный механизм ядерной спин-решеточной релаксации (то, что сейчас называется релаксацией через парамагнитные центры), увеличивающий шансы на наблюдение ЯМР? Впрочем, Завойский пытался наблюдать ЯМР и на различных ядрах алюминиевых квасцов (к сожалению, неясно, каких именно квасцов, аммонийных, калиевых или каких-либо других), т.е. соли, не содержащей парамагнитных ионов.

ЯМР явно упоминается в черновиках докладов, пояснительных записок и планов, содержащихся в лабораторных тетрадах. Например, в черновике доклада «Новый метод измерения парамагнитной релаксации», прочитанного на физическом коллоквиуме ФИАНа 20.12.41 г., прямо говорится о пригодности метода сеточного тока для наблюдения ЯМР. В записях осени 1943 г. в черновике плана будущей диссертации на тему «Парамагнитная релаксация при высоких температурах и ультравысоких частотах» говорится: «Высокая чувствительность метода позволяет вновь сделать попытку определения ядерных спинов по абсорбции осциллирующего магнитного поля прецессирующими в поперечном постоянном поле ядерными спинами при совпадении частоты поля с частотой прецессии. Первая и неудачная попытка в этом направлении была сделана, как известно, Гортером, и послужила толчком к классическим работам Раби. Хотя и новый метод измерения может оказаться недостаточно чувствительным, тем не менее эта попытка должна быть сделана, так как позволит установить новую нижнюю границу энергии связи ядерных спинов с решеткой».

Возникает вопрос: мог ли Завойский наблюдать ЯМР, т.е. фактически открыть это явление? И если мог, почему не наблюдал? На наш взгляд, причин могло быть несколько. Первая, и самая тривиальная — его метод

сеточного тока не был достаточно чувствительным. Однако результаты измерений парамагнитного релаксационного поглощения показывают, что чувствительность установки Завойского была очень высока. Вторая возможная причина — неточная градуировка постоянного магнитного поля электромагнита. Применявшиеся Завойским методы измерения напряженности постоянного магнитного поля (измерение заряда, протекающего по проволочной катушке, вносимой в поле, измерение смещения столбика воды в трубке, помещенной в магнитное поле, запись от 5.06.41 г.) могли, видимо, обеспечить точность градуировки не более 10 Э. Характерная же ширина линии ЯМР в диамагнитных твердых телах — 1–2 Э, а в жидкостях — и того меньше. В таких условиях установить величину постоянного магнитного поля точно на резонансное для ЯМР значение — задача не из легких. Конечно, можно медленно и плавно изменять магнитное поле вблизи предполагаемого резонансного значения в надежде попасть на резонанс. Для изменения тока через магнит, а следовательно, и величины поля Завойский применял проволочный реостат, т.е. шаг изменения поля, определявшийся шагом изменения сопротивления реостата, вполне мог превосходить ширину линии ЯМР. Оставалась возможность установить величину поля заведомо выше резонансного значения, а затем резко уменьшить подаваемое на обмотки электромагнита напряжение. Вследствие большой величины индуктивности обмоток ток в них будет уменьшаться плавно и не слишком быстро (тем медленнее, чем больше индуктивность обмоток). При прохождении полем резонансного значения появляется возможность зафиксировать ЯМР по отклонению рамки гальванометра, включенного в цепь сетки генераторной лампы, если инерционность рамки не слишком велика. Ясно, что таким же образом наблюдать сигнал ЯМР «на проходе» можно и при увеличении поля. Имелся ли в распоряжении Завойского такой малоинерционный гальванометр? Вполне возможно, что гальванометр, называемый Завойским в своих записях «короткопериодичным», и был именно таким. По крайней мере, в записи, датированной 15.12.43 г., говорится, что «измерителем при этом является короткопериодичный гальванометр или осциллограф». Конечно, инерционность зеркального гальванометра несравнима с инерционностью осциллографа, однако возможность замены осциллографа гальванометром свидетельствует о том, что инерционность «короткопериодичного» гальванометра была малой.

Ситуация с возможностью наблюдения ЯМР, на наш взгляд, резко изменилась после того, как Завойский начал применять низкочастотную (50 Гц) модуляцию магнитного поля (первое упоминание о ней датируется в тетрадах 30 ноября 1943 г.). Имея возможность модулировать магнитное поле, т.е. непрерывно и периодически протягивать поле в некоторых пределах

(не менее 100 Э, судя по записям), можно не беспокоиться о том, что величина поля может изменяться ступенчато, лишь бы «ступеньки» были меньше 100 Э. Включив между сеткой генераторной лампы усилитель (упоминания об усилителях в тетрадах Завойского встречаются с 10.06.41 г.) и заменив гальванометр на его выходе осциллографом (первое упоминание датируется 15.12.43 г.), горизонтальная развертка которого синхронизована с частотой сети, Завойский таким образом получил спектрометр, по схеме мало чем отличающийся от измерителя магнитной индукции E11-2, представляющего из себя, по сути, простой спектрометр ЯМР.

Наконец, третья и, на наш взгляд, главная возможная причина того, что Завойский четко не зафиксировал сигнал ЯМР — это плохая однородность поля применявшихся им электромагнитов. Если постоянное магнитное поле недостаточно однородно, то сигнал ЯМР «расплывается», ширина линии ЯМР становится большой в ущерб амплитуде, и такой сигнал трудно, а часто невозможно наблюдать, что хорошо известно пользователям современных измерителей магнитной индукции, в основе работы которых лежит явление ЯМР. Косвенным подтверждением того, что именно неоднородность магнитного поля не позволила Завойскому открыть ЯМР, является следующее. В 1980-х годах, сразу после восстановления одного из первых генераторов, использовавшихся Завойским в его исследованиях, мы наблюдали ЯМР протонов в парафине, которым была для прочности залита катушка контура генератора. Прделано это было с помощью современного электромагнита с хорошей однородностью магнитного поля. Электромагнит Завойского к тому времени еще не был восстановлен.

3. Наблюдал ли Е.К. Завойский сигнал ЯМР?

В книге [8] приводится свидетельство С.А. Альтшулера (1911–1983), известного теоретика и коллеги Завойского, работавшего с ним в 1941 году вплоть до отбытия С.А. Альтшулера добровольцем на фронт. Он вспоминает, что сигнал ЯМР иногда наблюдался, но чаще всего нет. С.А. Альтшулер объяснял это плохой однородностью магнитного поля электромагнитов, использовавшихся Завойским.

Есть ли в лабораторных тетрадах Завойского записи, свидетельствующие, хотя бы косвенно, что он иногда наблюдал ЯМР? На наш взгляд, такие записи есть. Например, 22.04.41 г. (рис. 2): «Влияние постоянного поперечного магнитного поля на абсорбцию магнитного поля высокой частоты. ... Для Fe_2O_3 ... общее поглощение велико..., и оно становится равным нулю уже при $H_c < 200$ Э. Тот же Fe_2O_3 был залит парафином (тщательно перемешивался порошок Fe_2O_3 с жидким парафином и парафин затвердевал без поля H_c). Об-

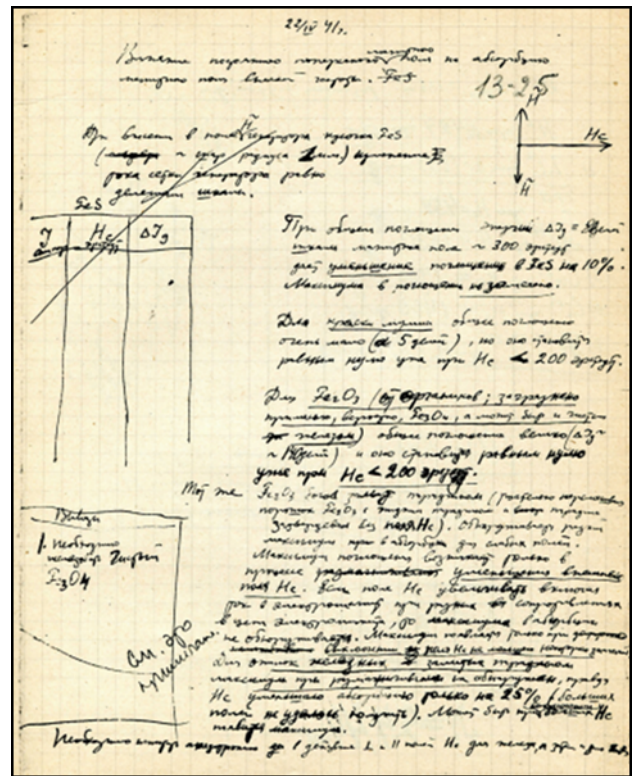


Рис. 2. Запись в лабораторной тетради Е.К. Завойского, свидетельствующая о том, что он мог наблюдать ЯМР протонов в парафине (апрель 1941 г.).

наруживается резкий максимум в абсорбции для слабых полей. Максимум поглощения возникает только в процессе (размагничивания) уменьшения внешнего поля H_c . Если поле H_c увеличивать, включая ток в электромагните при разных сопротивлениях в цепи электромагнита, то максимума в абсорбции не обнаруживается. Максимум появляется только при выключении поля H_c не меньшего некоторого значения». И далее: «При длине волны генератора 166 м резонанс наступает для 1H при $H_c = 424$ Э». Таким образом, максимум наблюдается, только если окись железа залита парафином. Парафин содержит много водорода, время ядерной спин-решеточной релаксации которого порядка секунды. Почему резкий пик в абсорбции не появляется при увеличении поля — не совсем понятно, но можно предположить, что ядра водорода просто не успевают поляризоваться, но, побыв в поле некоторое время, поляризуются и дают заметный сигнал ЯМР при уменьшении поля. К сожалению, неясно, являлось ли поле в 424 Э «слабым» для Завойского в том его эксперименте. Впрочем, может быть, что наблюдавшийся максимум не имеет отношения к ЯМР протонов в парафине, потому что буквально в следующей строке он пишет: «Для опилок (железных), залитых парафином, максимум при размагничивании не обнаружен». Хотя, конечно, железные опилки в катушке контура

могли сильно понизить добротность контура и чувствительность установки.

В записи от 10.06.41 г. читаем (рис. 3): «На колебательном контуре, индуктивно связанном с генератором, обнаружен резонансный эффект (с помощью двухлампового усилителя переменного тока), лежащий около $H_0 = 15000$ эрстед для сухого $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (соответствует режиму ядер H^1)». Продолжения и развития этого опыта, подтверждения, что резонанс действительно наблюдался, в дальнейших записях не обнаружено.

4. Е.К. Завойский и ЯМР: повторение опытов

Для того чтобы установить, почему Е.К. Завойскому не удалось открыть ЯМР, мы повторили опыты ученого по ЯМР в некоторых из исследовавшихся им в 1941 г. соединениях в электромагните с заведомо хорошей однородностью магнитного поля с использованием современного автодинного датчика ЯМР, а затем и с использованием генератора Завойского.

Как уже отмечалось, Завойский пытался наблюдать ЯМР на ядрах водорода ^1H в кристаллогидратах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и некоторых других, а также на ядрах ^{19}F в CuF_2 и MnF_2 . Причина выбора этих ядер очевидна: они имеют самый большой магнитный момент и гиромагнитное отношение, т.е. шансов наблю-

дать ЯМР этих ядер больше, чем в других случаях. Заметим также, что делались попытки наблюдать ЯМР не только в твердых солях, но также в их водных растворах различной концентрации. Это сильно увеличивало шансы на успех: в самой воде концентрация ядер водорода очень высока, а ширина линии ЯМР в растворах значительно меньше, чем в твердых телах, т.е. пиковая интенсивность сигнала ЯМР значительно выше.

По современным представлениям генератор Завойского по своей схеме и способу детектирования магнитного резонансного поглощения мало отличается от спиновых детекторов, известных в настоящее время как автодинные. Известно, что автодинные спиновые детекторы имеют ряд достоинств и недостатков. Главные достоинства автодинного спинового детектора — возможность наблюдать сигнал чистого ЯМР поглощения без примеси дисперсии, а также простота перестройки автодина по частоте. Главный недостаток — невозможность проводить наблюдения при сколь угодно малом напряжении на колебательном контуре, в катушку индуктивности которого помещен образец. Иными словами, амплитуду H_1 переменного магнитного поля в катушке нельзя сделать сколь угодно малой. Если время спин-решеточной релаксации T_1 спиновой системы исследуемых ядер велико (порядка секунд), большая величина H_1 приводит к эффекту насыщения: при настройке частоты (или величины постоянного магнитного поля) в резонанс с ядрами возникающее ядерное резонансное поглощение энергии переменного поля быстро исчезает за счет выравнивания населенностей ядерных зеемановских уровней энергии, поскольку канал оттока энергии от ядерной спиновой системы к решетке слишком «узок» для того, чтобы быстро отводить в решетку энергию, подводимую полем H_1 .

Одним из наиболее «удобных» веществ для наблюдения явления ЯМР, как известно, является вода, содержащая много ядер водорода (протонов), обладающих самым большим магнитным моментом и спином $I = 1/2$ (спектр ЯМР состоит из одной линии). Кроме того, в отличие от твердых тел, за счет усреднения движением линия ЯМР в жидкости очень узкая, что значительно упрощает ее обнаружение. Однако время спин-решеточной релаксации протонов чистой воды весьма велико. Даже для водопроводной воды время T_1 составляет секунды (зависит от качества воды: чем «грязнее» вода — тем меньше T_1). По этой причине наблюдать ЯМР протонов в чистой воде с помощью автодинного спинового детектора непросто: линия ЯМР насыщается. Ситуация резко меняется, если в воде растворить небольшое количество соли, содержащей парамагнитные ионы, например CuSO_4 . Электронные магнитные моменты ионов Cu^{2+} создают в растворе флуктуирующее магнитное поле, которое в зависимости от концентрации раствора более или менее сильно укорачивают время T_1 протонов воды. Это снимает

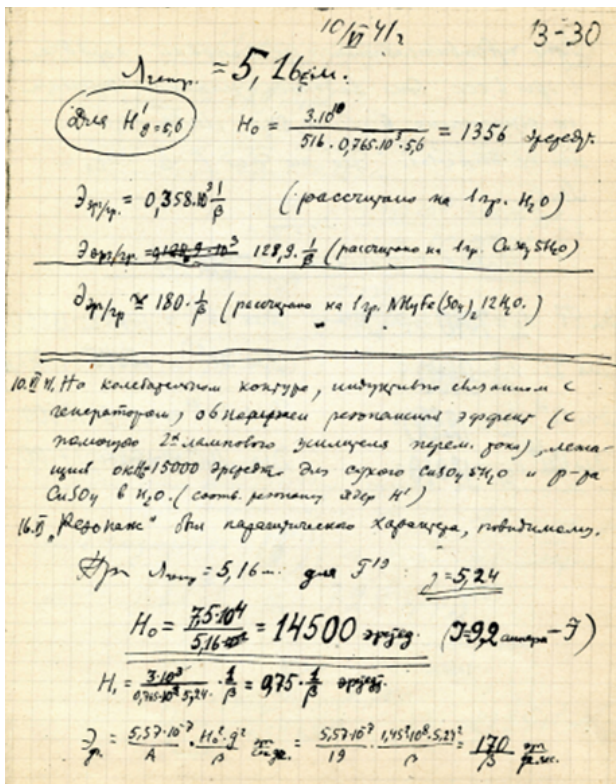


Рис. 3. Запись в лабораторной тетради Е.К. Завойского, свидетельствующая о том, что он мог наблюдать ЯМР протонов в водном растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (июнь 1941 г.).

ограничения по наблюдению ЯМР, связанные с насыщением. Однако при выборе концентрации раствора необходимо помнить, что наличие в растворе парамагнитных ионов приводит к уширению линии ЯМР протонов, что также ведет к ухудшению условий ее наблюдения. Таким образом, концентрацию следует выбирать так, чтобы время T_1 протонов стало достаточно коротким, но чтобы линия ЯМР не была слишком уширена. Обычно для того, чтобы на автодинном спиновом детекторе уверенно наблюдать сигнал ЯМР протонов воды, в одном кубическом сантиметре водопроводной воды достаточно растворить две–три крупины медного купороса.

В наших экспериментах в качестве современного автодинного детектора ЯМР использовался измеритель магнитной индукции (ИМИ) Ш1-1, в котором штатный датчик был заменен жестким коаксиальным кабелем с катушкой индуктивности на конце. Катушка индуктивности имела внутренний диаметр 9 мм и была виток к витку намотана медным проводом диаметром 1 мм с лаковой изоляцией. Количество витков катушки равнялось 20. Образцы упаковывались в стеклянную пробирку внешним диаметром 9 мм, толщиной стенок 1 мм. Пробирка с образцом полностью заполняла катушку.

Измерения проводились при комнатной температуре на лабораторном электромагните постройки начала 1960-х годов. Диаметр полюсов магнита равнялся 200 мм, межполюсной зазор — 54 мм, однородность поля в центре зазора — не хуже 10^{-4} в 1 см^3 . Для модуляции магнитного поля использовались дополнительные (модуляционные) обмотки электромагнита, переменный ток частоты 50 Гц подавался на катушки с лабораторного регулируемого автотрансформатора через развязывающий понижающий трансформатор. Эксперименты проводились на частоте 11 МГц.

Сигнал ЯМР протонов в чистой водопроводной воде наблюдался только тогда, когда линия ЯМР только частично захватывалась краем модуляции постоянного магнитного поля. В противном случае сигнал насыщался и почти не был виден. Для водопроводной воды, слегка «подсоленной» медным купоросом, наблюдался отличный сигнал ЯМР (отношение сигнал/шум не менее 10). С несколько меньшим отношением сигнал/шум наблюдался сигнал ЯМР протонов в жидком парафине. При затвердевании парафина линия ЯМР уширялась и становилась почти ненаблюдаемой.

На автодинном генераторе Завойского измерения проводились на частоте 11 МГц с тем же самым количеством вещества. Сигнал ЯМР протонов в чистой водопроводной воде наблюдался с большим насыщением, уверенно — только на краю модуляции. Для водопроводной воды, слегка «подсоленной» медным

купоросом, наблюдался отличный сигнал ЯМР (отношение сигнал/шум не менее 20). При увеличении концентрации медного купороса линия ЯМР протонов воды слегка уширялась, но оставалась великолепно наблюдаемой. При дальнейшем увеличении концентрации условия наблюдения линии ЯМР улучшались и становились наилучшими при насыщении раствора. При растворении в водопроводной воде соли $\text{MnSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ линия ЯМР протонов отлично наблюдалась при очень малой концентрации раствора. При увеличении концентрации линия уширялась и в конце концов становилась ненаблюдаемой.

В твердом порошке сульфатов меди и марганца, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, сигнал ЯМР протонов кристаллизационной воды не наблюдался ни с помощью ИМИ Ш1-1, ни при использовании генератора Завойского, по-видимому, из-за слишком большой ширины линии ЯМР протонов.

Повторение опытов на электромагните, аналогичном тому, что использовался Завойским (диаметр полюсов 120 мм, межполюсной зазор 30 мм), не привело к успеху: сигнал ЯМР протонов водного раствора сульфата меди наблюдать не удалось ни с помощью ИМИ Ш1-1, ни с помощью генератора Завойского.

5. Заключение

Таким образом, чувствительность генератора Завойского была вполне достаточна для наблюдения ЯМР протонов в растворах парамагнитных солей. Е.К. Завойскому не удалось уверенно наблюдать, а следовательно, и открыть явление ЯМР в конденсированном веществе, по-видимому, из-за низкой однородности магнитного поля использовавшихся им магнитов.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы (грант 11-06-00251-а).

1. I. Waller, *Z. Physik* **79**, 370 (1932).
2. R.L. Kronig, *Physica* **6**, 33 (1939); J.H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **7**, 72 (1939); J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **57**, 426 (1940).
3. Е.К. Завойский, *ЖЭТФ* **15**, 344 (1945).
4. I.I. Rabi, J.R. Zacharias, S. Millman, and P. Kusch, *Phys. Rev.* **53**, 318 (1938); I.I. Rabi, S. Millman, P. Kusch, and J.R. Zacharias, *Phys. Rev.* **55**, 526 (1939).
5. C.J. Gorter and L.J.F. Broer, *Physica* **9**, 591 (1942).
6. C.J. Gorter, *Physica* **3**, 995 (1936).
7. R.V. Pound, *Rev. Mod. Phys.* **71**, S 54 (1999).
8. *История физики и астрономии в Казанском университете за 200 лет*, А.В. Аганов, М.Х. Салахов, Н.С. Альшутлер (ред.), Казань (2007).

E.K. Zavoiskii and NMR: analysis of the logbooks and rerunning of the experiments

I.I. Silkin, F.R. Vagapova, and A.V. Dooglav

The analysis of the laboratory logbooks by E.K. Zavoiskii, the discoverer of electron paramagnetic resonance, has shown that beginning from 1941 he continuously attempted to observe NMR of different nuclei in a condensed matter. Repetition of these NMR ex-

periments demonstrated that the sensitivity of the “grid current” method invented by E.K. Zavoiskii was quite sufficient to observe easily NMR in water solutions of paramagnetic salts. It is probable that the poor reproducibility of Zavoiskii’s NMR experimental results was caused by inadequate homogeneity of magnetic field of the electromagnets he used.

PACS: **01.65.+g** History of science.

Keywords: nuclear magnetic resonance.