



Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

V. Ptushenko, На перекрестке идей: история открытия магнитного резонанса, *Kvant*, 2019, Number 12, 2–9

DOI: 10.4213/kvant20191201

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.82

January 22, 2025, 08:15:58



# На перекрестке идей: история открытия магнитного резонанса

**В. ПТУШЕНКО**

**М**ИНУВШИЙ 2019 ГОД – ЮБИЛЕЙНЫЙ не только для таблицы Менделеева. Ровно вдвое меньше, 75 лет, исполнилось одному из наиболее значительных открытий в физике XX века – открытию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Открытие это было сделано в предпоследнем военном, 1944 году в городе Казани Евгением Константиновичем Завойским.



*Евгений Константинович Завойский  
(1907–1976)*

А спустя два года, в 1946 году, в США было открыто родственное явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) Эдвардом Парселлом и независимо от него Феликсом Блохом. С тех пор круг применений ЭПР и ЯМР и родственных им явлений, называемых обобщающим термином *магнитно-резонансные явления*, чрезвычайно вырос.

На первый взгляд, эти явления несравнимы с таблицей Менделеева – как мини-

мум, по своей известности. Про таблицу Менделеева знает каждый школьник, а многие ли, кроме специалистов, слышали про ЭПР и ЯМР? Однако в действительности даже только одно из многих применений магнитно-резонансных явлений, а именно магнитно-резонансная томография (МРТ), наверняка известно почти всем, а аббревиатуру «МРТ», украшающую фасады или крыши самых высоких домов, можно увидеть, даже не выходя из поезда, проезжающего через хоть сколь-либо крупные города.

Здесь мы кратко расскажем о том, как и в результате развития каких физических идей появилась эта область науки, какие плоды она принесла и какова судьба ее исследователей.

## **Радио, атомное ядро...**

Открытия часто делаются на пересечении нескольких линий исследований, как на пересечении лучей прожекторов. В случае с магнитным резонансом одну из линий можно считать зародившейся в конце XIX века. Все началось с открытия электромагнитных волн Генрихом Герцем в 1888 году и изобретения радио в 1895 году Александром Степановичем Поповым. Первые десятилетия двадцатого века проходят «под знаком радио»: им увлекаются, ему внимают, от него многого ожидают. Чтобы понять его социальное значение, достаточно вспомнить фразу из записных книжек писателя Ильи Ильфа, записанную им в 1930 году: «В фантастических романах главное это было радио. При нем ожидалось счастье человечества. Вот радио есть,

а счастья нет». Несмотря на грустную усмешку великого сатирика, радио в действительности вдохновляло очень многих в те годы – и тех, кто слушал первые радиопередачи, и тех, кто собирал радиоприемники и радиопередатчики своими руками. Выросло несколько поколений радиолюбителей. Среди них был и юный Женя Завойский, со студенческой скамьи мечтавший об исследованиях вещества с помощью радио.

Вторая же линия – эта те самые исследования вещества. В 1897 году Иоганн Эмиль Вихерт и Джозеф Джон Томсон открыли электрон. Наконец-то могла появиться первая (не считая натурфилософских теорий античности) модель атома – точнее, даже несколько моделей. Самая известная из них – это модель пудинга, предложенная тем же Дж. Дж. Томсоном в 1904 году, в соответствии с которой электроны погружены в распределенный в пространстве положительно заряженный материал, как изюм в тесто (рис. 1, а). Однако к 1911 году эксперименты Эрнста Резерфорда по прохождению альфа-частиц через золотую фольгу показали, что есть небольшое число частиц, отраженных назад. Такое было бы невозможно при прохождении частиц через «пудинг», в котором весь заряд как бы «размазан» по большому объему. Существенно изменить свое направление частицы могли бы только при столкновениях с очень маленькими элементами объема, несущими в себе весь заряд атома. Эти области компактного расположения заряда были названы ядрами. Начала свое существование *ядерная физика*.

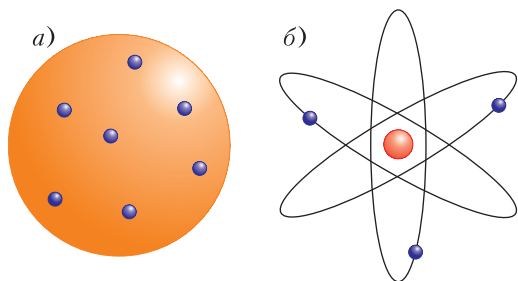


Рис. 1. Пудинговая (а) и планетарная (б) модели атома, предложенные Дж. Дж. Томсоном (1904 г.) и Э. Резерфордом (1911 г.) соответственно

Атомное ядро, ядерная физика – такой же символ первой половины двадцатого века, как и радио. И исследование атомного ядра с помощью радиоволн – это задача, в которой встречались сразу два символа физики этого времени.

### ...и квантовая физика

Разумеется, не только Завойский думал об этой задаче. Здесь стоит вспомнить еще одно направление развития физики. Модель атома, предложенная Резерфордом (рис. 1, б), дала начало не только ядерной физике, но и новому этапу в становлении *квантовой физики*. Согласно этой модели, электроны в атоме вращаются вокруг маленького центрального ядра, подобно планетам вокруг Солнца (отсюда название модели – планетарная). Но в отличие от планет электроны – заряженные частицы. А заряженная частица при всяком движении, кроме равномерного прямолинейного, должна порождать электромагнитное излучение, как утверждают законы классической электродинамики, т.е. должна излучать, а значит – терять энергию. Что происходит с планетой или, нам проще это представить, со спутником, вращающимся вокруг планеты и теряющим энергию, например за счет трения о ее атмосферу? Спутник постепенно снижается и в конце концов падает на поверхность планеты. Планета при потере энергии должна была бы упасть на Солнце, а электрон – на ядро. Почему же он не падает?

Через два года, в 1913 году, Нильс Бор предположил, что в атомах электроны могут находиться только в определенных состояниях, двигаясь по так называемым *стационарным* орбитам без какого-либо излучения. А излучают они лишь при переходе с одной орбиты на другую. Иными словами, энергия электрона, а точнее, его момент импульса, может принимать лишь ряд определенных дискретных значений, т.е. *квантуется*. Напомним, что в классической механике момент импульса – это мера вращательного движения тела, тем большая, чем дальше находятся его точки от оси вращения и чем большую тангенциальную скорость они имеют. Но

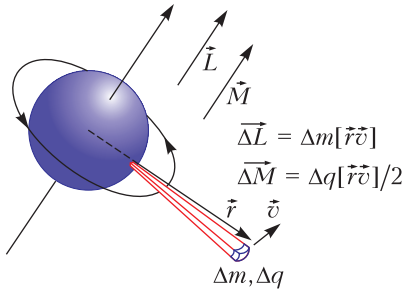


Рис. 2. Возникновение момента импульса и магнитного момента у вращающегося заряженного тела

вращение заряженной частицы – электрона – это одновременно вращение и массы, и заряда. Первое создает момент импульса  $\vec{L}$ , а второе – магнитный дипольный момент  $\vec{M}$ , т.е. делает частицу микроскопическим магнитом (рис.2).

Магнит макроскопических размеров, а стало быть, и его магнитный дипольный момент (который является векторной величиной) можно сориентировать во внешнем магнитном поле любым образом. Прошло еще почти десять лет, и немецкие физики Отто Штерн и Вальтер Герлах в эксперименте с пучками атомов (1922 г.) обнаружили, что ориентация магнитного дипольного момента атома в магнитном поле также квантуется. Они заставляли атомы серебра пролетать (естественно, в вакууме) через зазор магнита с очень неоднородным полем (рис.3). В таком поле траектория частицы, имеющей магнитный дипольный момент, искривляется: она втягивается в область более сильного магнитного поля или выталкивается из нее в

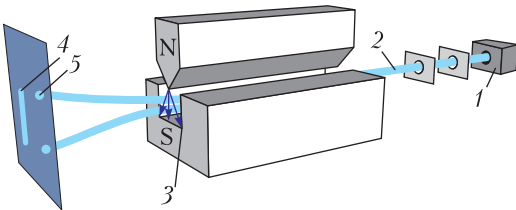


Рис. 3. Схема эксперимента Штерна и Герлаха. Здесь 1 – нагреватель, 2 – пучок атомов серебра, 3 – неоднородное магнитное поле, 4 – результат, ожидаемый на основе классических представлений о магнитном моменте, 5 – наблюдаемый результат эксперимента

зависимости от ориентации своего магнитного момента относительно направления магнитного поля. В итоге атомы с разной ориентацией магнитного момента прилетали в разные участки детектора (пластинки) на выходе из магнита. Однако вместо произвольного набора траекторий наблюдались только две.

В том же 1922 году Альберт Эйнштейн и Пауль Эренфест, анализируя эксперимент Штерна и Герлаха, предположили, что при переходе атома между состояниями с разными ориентациями его дипольного момента также должны излучаться или поглощаться электромагнитные волны, подобно тому, как это происходит при переходах электрона между разными орбитами в атоме (рис.4). На языке классической физики частица ведет себя как заряженный волчок. Под действием внешнего постоянного магнитного поля этот волчок начинает прецессировать вокруг направления поля. Если же одновременно подействовать на него дополнительным переменным магнитным полем подходящей ориентации и частоты, то волчок, не переставая прецессировать, развернется относительно постоянного магнитного поля. На квантовом языке,

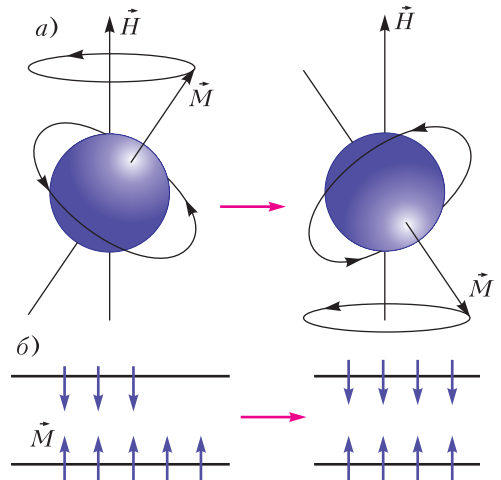


Рис. 4. Иллюстрация переходов между состояниями с разными ориентациями дипольного момента частицы  $\vec{M}$  относительно внешнего магнитного поля напряженности  $\vec{H}$  в терминах классической (а) и квантовой (б) физики. В обоих случаях переход обозначен красной стрелкой

частица, находящаяся на нижнем магнитном уровне, поглотит квант энергии переменного магнитного поля и перейдет на верхний магнитный уровень. И вот в 1937 году это поглощение было обнаружено американским физиком Исидором Раби, также в экспериментах с пучками, правда на этот раз – молекулярными, а исследуемый магнитный момент принадлежал ядрам, а не электронам. Его эксперимент был похож на эксперимент Штерна и Герлаха, только наряду с зазорами магнитов с сильно неоднородным полем молекулы также пролетали через участок с однородным полем, в котором их облучали радиочастотным излучением (рис.5,а). При поглощении этого излучения молекулы могли изменить ориентацию магнитного момента своих ядер и в результате «перейти» с одной траектории на другую. И такое поглощение было обнаружено! Причем,

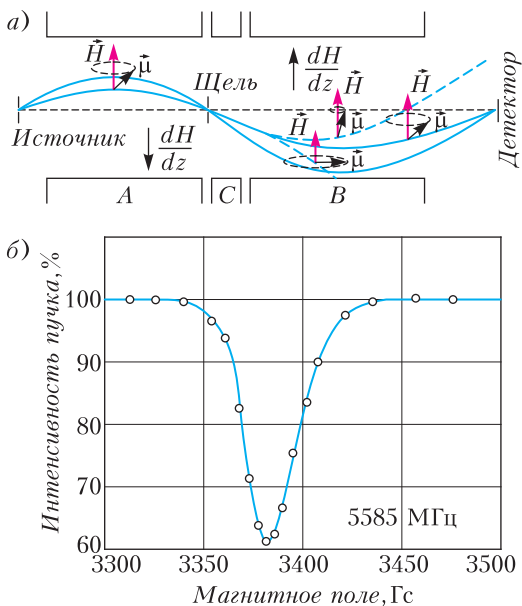


Рис. 5. Схема эксперимента Раби (а) и полученная им резонансная кривая (б). Здесь А и В – магниты, создающие неоднородное магнитное поле  $dH/dz$ ; С – магнит, создающий однородное магнитное поле  $\vec{H}$ , в котором частицы облучаются радиоизлучением и могут поглощать его и изменять ориентацию своего магнитного момента  $\vec{\mu}$ ; щель на выходе из первого магнита пропускает только частицы с нужными траекториями

что важно, оно было резонансным, т.е. происходило только при определенной частоте, которая соответствовала величине кванта электромагнитного излучения, как раз равной разности между энергиями двух соседних ориентаций ядра в магнитном поле (рис.5,б). Это было первое в мире экспериментальное обнаружение ядерно-магнитного резонанса.

### От резонанса в пучках к резонансу в конденсированном веществе

И все же это был еще не настоящий ЯМР. Дело в том, что поглотить излучение – это лишь полдела, нужно еще и избавиться от поглощенной энергии. Ведь в результате поглощения и вызванного им перехода между энергетическими уровнями происходит обеднение нижнего уровня, т.е. становится меньше таких частиц, которые могли бы поглотить следующую порцию энергии. А на верхнем уровне, наоборот, частиц становится все больше, и они могут возвращаться на нижний, испуская излучение. В конечном итоге их станет одинаковое количество (как говорят, произойдет выравнивание заселенностей уровней) и поглощение электромагнитной энергии прекратится, возникнет равновесие. Чтобы поглощение не прекращалось, нужно, чтобы частицы возвращались на нижний уровень без излучения и разность заселенностей уровней всегда оставалась ненулевой. Обычно так и происходит в системе любых частиц. Безызлучательная потеря энергии, или *релаксация* возбужденного состояния, происходит в любой системе, где есть взаимодействие частицы с каким-либо окружением. А какое окружение у частиц, летящих в вакууме?! Другое дело – в веществе: там ядра находятся в составе кристаллической решетки (если исследуется твердое вещество) или же окружены молекулами растворителя (если вещество жидкое). Взаимодействия, которые испытывает ядерный спин с окружением, очень разнообразны, и именно они определяют характеристики резонансного поглощения радиоизлучения магнитным диполем ядра: форму, положение и интенсивность ли-

ний поглощения, их зависимость от интенсивности излучения, температуры, механических напряжений и многих других факторов, которые только могут играть роль в каждом конкретном случае. И именно эта связь характеристик сигнала магнитного резонанса со свойствами окружения и делает его таким замечательным методом исследования вещества!

Но магнитный резонанс в веществе еще предстояло открыть. И это оказалось очень непросто. То, что удалось сделать Раби в пучке невзаимодействующих молекул, никак не удавалось сделать в конденсированном состоянии (т.е. в жидкости или твердом теле). Важную роль здесь играл и метод регистрации, и выбор вещества. Для наблюдения электронного парамагнитного резонанса необходимо было исследовать парамагнитные вещества, т.е. вещества, обладающие собственными микроскопическими магнитами электронного происхождения. Наблюдать ядерный магнитный резонанс можно было и в диамагнитных веществах, обладающих только ядерными магнитами. Еще за несколько лет до Раби поиском ЯМР в кристаллических диамагнитных солях начал заниматься голландский физик Корнелис Якоб Горттер. Его поиски оказались безуспешными, но приобретенный им опыт работ позволил ему дать ценные советы Раби, которые и помогли сделать открытие. А опыты Раби, в свою очередь, вдохновили Завойского на поиск ЯМР.

К тому времени Завойский уже активно занимался изучением взаимодействия радиочастотных электрических полей с веществом, но сведения об открытии Раби указали ему наиболее интересное направление поисков. Поиски эти были на грани технических возможностей того времени, поскольку поглощаемая веществом при резонансе энергия радиочастотного излучения чрезвычайно мала. Чтобы ее зарегистрировать, Горттер использовал прямой метод: он измерял, насколько нагрелось исследуемое вещество в результате облучения. Завойский же разработал метод, основанный на изме-

нениях свойств самого генератора радиоизлучения; этот косвенный метод оказался очень чувствительным. Полностью погрузившись в исследования поглощения радиоизлучения веществом, помещенным в магнитное поле, весной 1941 года Евгений Константинович Завойский со своими единомышленниками Семеном Александровичем Альтшулером и Борисом Михайловичем Козыревым смогли увидеть первые сигналы ЯМР от ядер водорода воды.

Но начавшаяся война и непонимание коллег не позволили довести исследования до конца. Работы Завойского были признаны бесперспективными, экспериментальная установка уничтожена. Условия военного времени вскоре заставили его заняться работами, имеющими военное приложение, а также многочисленными общественными работами, характерными для военного времени: дежурством в пожарных командах, рытьем окопов, военной подготовкой, заготовкой сена и дров для университета и т.п. Однако в 1943 году, как только появилась малейшая возможность заняться своими основными научными работами, Завойский вернулся к предвоенным исследованиям. Было ясно, что для этих измерений нужно однородное магнитное поле. Из-за отсутствия хороших магнитов он стал работать с магнитными полями, создаваемыми обычным соленоидом (катушка из нескольких витков провода) – более однородными, но относительно слабыми (рис.6; фото из музея Е.К.Завойского). В таких слабых полях измерить поглощение радиоволн атомными ядрами очень



Рис. 6. Экспериментальная установка Е.К.Завойского, 1943–1944 годы



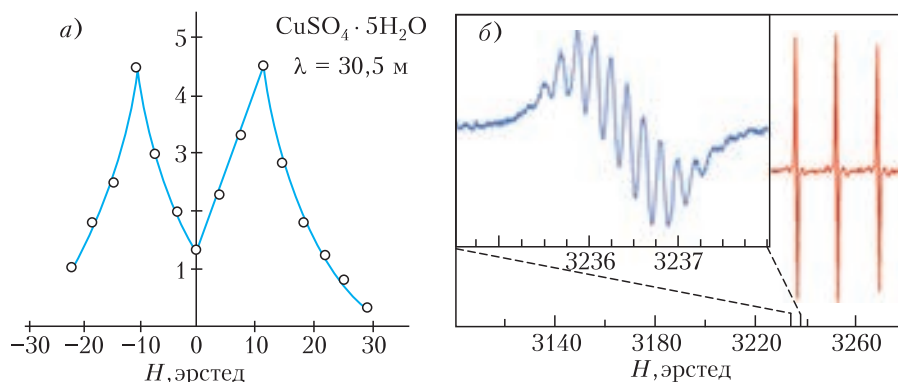


Рис. 7. Спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), впервые полученный Е.К.Завойским в 1944 году (а) и один из «современных» примеров спектра ЭПР (б)

сложно: у ядра очень маленький магнитный момент, его взаимодействие со слабым магнитным полем приводит к совсем ничтожному эффекту. По сравнению с ядром электрон является гораздо более сильным магнитом – его магнитный момент в тысячи раз больше, чем у ядра. И наблюдать, как поворачивается магнитный момент электрона в слабом магнитном поле (поглощая при этом энергию радиоволн), было гораздо проще. В 1944 году Завойский смог обнаружить резонансное поглощение радиоизлучения в парамагнитных кристаллах, помещенных в магнитное поле (рис.7). Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) был открыт.

### Эстафета открытий

Спустя два года, два американских физика, Эдвард Парселл и Феликс Блох, независимо друг от друга открыли поглощение энергии радиоволн ядрами водорода (ЯМР) в воде и в парафине. Эти открытия сразу были оценены физиками в Европе и в США (в СССР – тоже, но примерно с десятилетним запозданием). Начался вал исследований в этой области. Одна за другой, открывались все новые и новые разновидности магнитных резонансов (поглощение радиоизлучения ядрами, обладающими квадрупольным электрическим моментом, ферромагнитными и антиферромагнитными веществами и др.), все новые их свойства (например, сверхтонкая структура спектров ЭПР, обусловленная магнитным взаимодействием

электронов и ядер), все новые методы (импульсные варианты магнитно-резонансной спектроскопии, так называемые двойные резонансы и др.). В нашей стране С.А. Альтшулер теоретически предсказал акустический парамагнитный резонанс – резонансное поглощение звука парамагнитным веществом, помещенным в магнитное поле.

Возможно, одним из самых важных для приложений ЯМР в химии (и не только) стало открытие так называемого *химического сдвига*. Атомное ядро «чувствует» расположение соседних электронов в молекуле, в итоге частота, при которой оно дает сигнал ЯМР, будет немного различаться у двух одинаковых ядер, принадлежащих разным молекулам или даже разным атомным группам в составе одной молекулы. А значит, получив спектр ЯМР какого-либо вещества, можно определить, какие группы входят в состав его молекул, сколько их и даже как они друг относительно друга расположены – т.е. определить химическую структуру молекулы! Поэтому ЯМР уже с конца 1950-х годов стал одним из важнейших аналитических методов в химии. Он был просто незаметным при изучении сложных органических молекул, а со временем стал эффективно применяться и для исследования пространственной структуры белков, наряду с методом рентгеноструктурного анализа (рис.8; выполнен с использованием базы данных 3-мерных структур белков). С помощью ЯМР удалось увидеть подвиж-

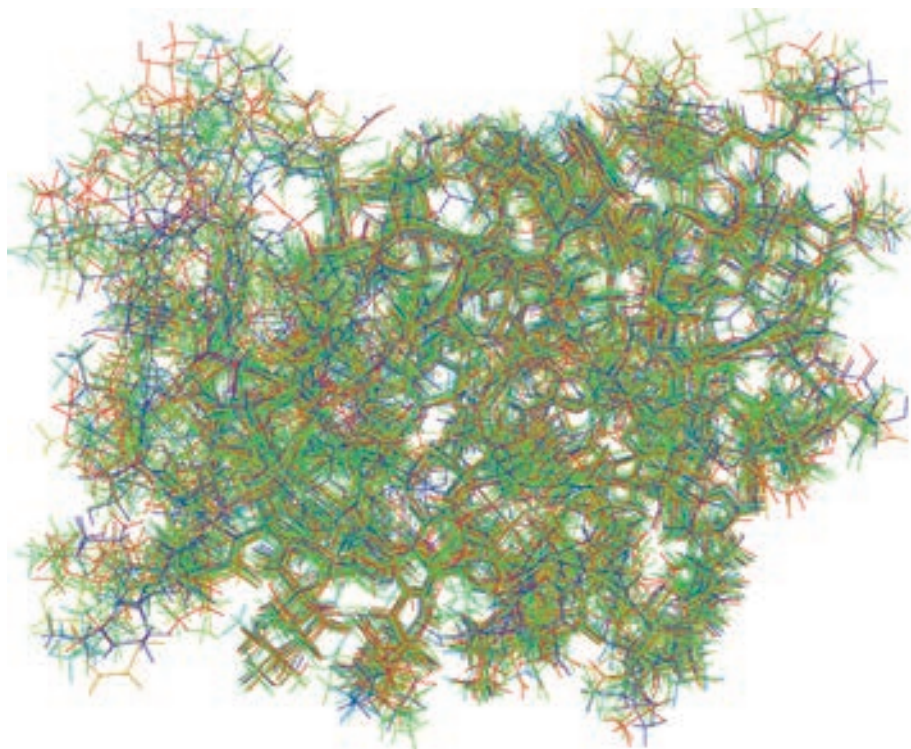


Рис. 8. Пространственные структуры белка цитохрома с, полученные методом ЯМР-спектроскопии. Видна подвижность белка в растворе (разными цветами показаны структуры белка в разные моменты времени)

ность белка в растворе, тогда как рентгено-структурный анализ позволяет работать только с закристаллизованными белками и информации о подвижности белка в его естественной среде дать не может.

Но еще большую славу магнитно-резонансной спектроскопии принесло применение так называемого *градиентного магнитного поля*. Первые исследователи ЯМР и ЭПР стремились к созданию наиболее однородного магнитного поля: ведь если напряженность поля будет различаться в разных участках изучаемого объекта, то находящиеся в них ядра или электроны окажутся в разных условиях и дадут сигналы при разных частотах. В итоге узкая резонансная линия «размажется» и исказит свою форму или вовсе перестанет быть видна. Но если создать неоднородное магнитное поле, изменяющееся не как попало, а, например, равномерно и только в одном направлении (т.е. создать магнитное поле, имеющее *градиент* величи-

ны напряженности), то можно различить сигналы одинаковых ядер, расположенных в разных участках исследуемого образца вдоль градиента поля. Иными словами, увидев, насколько сдвинулась резонансная линия какого-либо ядра, можно определить, где находится это ядро. А значит, можно построить пространственную картину исследуемого объекта! Изменяя направление градиента поля, можно получить полноценное трехмерное изображение, причем изображение его «внутренностей», не нарушая целостности объекта, т.е. без каких-либо разрезов, внедрений зондов и тому подобное.

Этот метод широко известен под названием магнитно-резонансной томографии (МРТ), или ЯМР-томографии, и становится в последнее время одним из основных важнейших методов диагностики в медицине. Метод ЭПР-томографии менее распространен, но также используется в медицинских исследованиях.



### Путь к признанию

Можно смело сказать, что у методов, эстафета открытия которых празднует в этом году свой 75-летний юбилей, счастливая судьба. Судьба же их первооткрывателей оказалась разной. Э.М.Парселл и Ф.Блох очень скоро после открытия получили Нобелевскую премию и стали в ряд самых именитых физиков в западной науке, возглавляя в разные периоды крупные исследовательские физические центры или общества. Е.К.Завойский продолжал работу в области ЭПР в Казанском университете (где он работал со студенческой скамьи и где было сделано его выдающееся открытие) лишь в течение трех лет после своего открытия. Отсутствие даже простых приборов для проведения исследований и невозможность получить их через официальные каналы государственного снабжения науки (а других практически не было) делали ситуацию бесперспективной. Из-за невозможности продолжения работы, а также из-за невыносимых условий жизни, угрожавших здоровью семьи, в 1947 году Завойский принял предложение И.В.Курчатова покинуть Казань и заняться работами по созданию советского ядерного оружия. Следующие четыре года он работал в ядерном центре в городе Сарове, однако горько сожалел об этой своей деятельности. Как только появилась возможность, он перешел на работу в Лабораторию измерительных приборов АН СССР, известную нам сейчас как Институт атомной энергии имени И.В.Курчатова, и занялся мирными приложениями – созданием сверхбыстрых электронно-оптических преобразователей, пучков ядер с поляризованными спинами и, наконец, исследованиями плазмы, что было необходимо для реализации управляемого термоядерного синтеза.

Но свои работы по ЭПР Завойский, к счастью для отечественной науки, успел опубликовать до того момента, когда все научные работы в стране стали рассматриваться как секретные. Поэтому они были переведены на английский язык и опубликованы в специальных англоязычных

журналах, которые СССР издавал для распространения за границей сведений о работах советских ученых. (Очень скоро выпуск этих журналов прекратился.) Так работы Завойского стали известны во всем мире, и приоритет его не был потерян для нашей страны.

В 1957 году за открытие ЭПР Завойский получил Ленинскую премию, его портрет и статья были опубликованы в газете «Правда». С этого момента иностранные ученые, увидев, наконец, что загадочный автор первых в мире работ по ЭПР, исчезнувший десять лет назад со страниц научных журналов, существует в действительности и жив, начали ежегодно выдвигать его кандидатуру на Нобелевскую премию. С 1958 по 1966 год его 15 раз выдвигали ученые из Швеции, Швейцарии, Великобритании, Нидерландов и ГДР, а также 7 раз – соотечественники (подробнее «Нобелевская история» Е.К. Завойского описана в журнале «Наука и жизнь» №12 за 2019 г.). Но количество работ «Нобелевского уровня» в эти годы было очень велико, списки претендентов содержат десятки, а то и сотни имен, известных нам сейчас по учебникам, а премии могли получить лишь несколько человек (напомним, что Нобелевские премии в этот период получили советские физики И.Е.Тамм, И.М.Франк, П.А.Черенков, Л.Д.Ландау, А.М.Прохоров и Н.Г.Басов). Возможно, свою негативную роль сыграло и то обстоятельство, что Завойского почти не выпускали из СССР на международные конференции, а живое общение с иностранными коллегами всегда способствовало международному признанию ученого. А может быть, Завойский просто не успел получить свою заслуженную премию: он умер в 1976 году, не дожив до 70 лет.

Тем не менее, приоритет Завойского в открытии ЭПР признан во всем мире, его имя помнят и ценят. Уже более четверти века назад учреждена и ежегодно вручается ученым из самых разных стран мира престижная Международная премия имени Е.К.Завойского за научные достижения в области магнитного резонанса.