

УДК 53:54+55(091)

**РОЛЬ ВЫПУСКНИКОВ КАЗАНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА В СОЗДАНИИ И РАЗВИТИИ ФИЗИЧЕСКИХ
МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ
И ХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

Н.С. Альтишулер, А.Л. Ларионов, Н.И. Монахова, Л.Л. Тузова

Аннотация

Рассмотрена роль выпускников и сотрудников Казанского университета в создании, развитии и распространении физических методов исследования в геологии и химии. Особое внимание уделено развитию методов ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, магнитной релаксации, оптической спектроскопии (комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии, поглощения видимого и ультрафиолетового излучения), рентгеноструктурного анализа и электронографии в Казанском государственном университете и Казанском филиале Академии наук СССР в 40–70-е годы двадцатого столетия.

Ключевые слова: история физики, Казанский государственный университет, Казанский филиал Академии наук СССР, физика минералов, магнитная радиоспектроскопия, ЯМР, ЭПР, молекулярная спектроскопия.

Фундаментальные открытия в физике начала и середины XX века позволили ей занять в послевоенные годы лидирующее положение среди других естественных наук, и, в свою очередь, способствовать более глубокому и интенсивному их развитию. Казанские физики, несмотря на сложную историческую обстановку, успешно разрабатывали и осваивали современные для того времени методы исследования, оставаясь на переднем рубеже науки [1].

Мы обратились к относительно короткому отрезку времени: 40–70-м годам XX в. В этот период началось особенно бурное развитие научных исследований «на стыке» различных научных дисциплин, что предопределило необходимость применения физических методов во многих областях знаний. Именно в тот период междисциплинарные связи становятся особенно прочными и разносторонними. Особенно большую роль в становлении и развитии этих связей сыграли такие методы исследования, как магнитная радиоспектроскопия и оптическая спектроскопия, позволяющие устанавливать структуру и свойства вещества на атомарном и молекулярном уровне. В связи с тем, что Казанский университет стал родиной открытия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), то естественно, что этот метод получил широкое распространение и у Казанских геологов и химиков.

Отметим, что вклад физиков Казанского университета в развитие смежных наук в вузах и НИИ Казани настолько велик, что в рамках одной статьи даже

простое перечисление всех научных и практических результатов заняло бы слишком много места. Поэтому мы ограничимся лишь обзором того, как при активном участии физиков – выпускников и сотрудников университета развивались и внедрялись физические методы исследования химических и геологических объектов в Казанском университете и Казанском филиале Академии наук (КФАН) СССР. Роль, которую сыграли университетские физики в развитии таких дисциплин, как биология, медицина и др., должна, вероятно, быть предметом отдельного исследования. Следует подчеркнуть, что даже при таком существенном ограничении материала работам некоторых научных групп не удастся уделить столько внимания, сколько они заслуживают. Поэтому мы приносим им свои извинения и намерены обратиться к детальному обсуждению этих исследований в следующих статьях.

Широкое применение, развитие и распространение физических методов исследования началось в казанских вузах, НИИ, а затем и на различных предприятиях вскоре после окончания Великой Отечественной войны, хотя отдельные работы в этом направлении проводились и раньше. Соответствующие научные разработки, охватывающие различные методы, начали внедряться в послевоенное время как в КГУ, так и в созданной в те годы в Казани академической структуре. Решение о создании КФАН СССР – предшественнике Казанского научного центра Российской Академии наук (КазНЦ РАН) – было принято на высшем уровне в апреле 1945 г., и с 1 января 1946 г. начали работать институты Казанского филиала. К их деятельности наряду с химиками А.Е. и Б.А. Арбузовыми, Г.Х. Камаем, А.Н. Пудовиком и другими сразу же был привлечен по совместительству ряд крупных ученых физиков и математиков КГУ: Е.К. Завойский, С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев, Н.Г. Чеботарев, А.Д. Дубяго, Г.Г. Тумашев, М.Т. Нужин, А.П. Норден и др. Таким образом, научные связи ученых университета и Академии наук с самого начала были настолько тесными, что не всегда представляется возможным определить, какому из научных подразделений принадлежит первенство в развитии тех или иных методов исследования. Однако у истоков всех научных разработок стоял университет, поскольку он обеспечивал Академию не только научными кадрами, но поначалу и помещениями, и приборной базой.

Физика минералов на геологическом факультете КГУ

В середине 50-х годов XX в. в Казанском университете начало формироваться новое научное направление – «физика минералов», основателем которого стал доцент кафедры минералогии, впоследствии профессор Владимир Михайлович Винокуров. В 1953 г. он занялся проблемами минералогии, в частности, структурными особенностями минералов и их связями со свойствами минералов. В связи с тем, что известные ранее химические и минералого-петрографические методы были малоинформативны, В.М. Винокуров обратился к профессору С.А. Альтшулеру, заведовавшему в то время кафедрой экспериментальной и теоретической физики и занимавшемуся проблемами магнитной радиоспектроскопии твердых тел (методами ЭПР и др.). По совету Альтшулера был установлен контакт с группой его молодых учеников и сотрудников-физиков. И с 1956 года началось тесное научное сотрудничество Винокурова как

специалиста-минералога, разбирающегося в структуре кристаллов и их внешней огранке, с группой физиков: М.М. Зариповым, Ю.Е. Польским, В.Г. Степановым, Л.Я. Шекуном, В.С. Кропотовым, Ю.Я. Шамониным, Г.К. Чиркиным и др., изучающих спектры ЭПР в твердых телах (минералах). В те годы выращивать искусственные кристаллы с заданными примесями было чрезвычайно сложно, и исследования велись в основном на минералогических образцах из геологического музея КГУ или на минералах, привезенных студентами и сотрудниками-геологами с различных месторождений. В резонаторы установок попадали также драгоценные камни из украшений сотрудников и родственников исследователей. До 1963 года радиоспектроскопические исследования минералов и некоторых их искусственных аналогов проводились на установках физиков в проблемной лаборатории магнитной радиоспектроскопии (МРС). Одними из первых изучались спектры трехвалентного иона хрома в рубине и трехвалентного иона железа в сапфире, берилле и андалузите, двухвалентного иона марганца в доломите и магнезите [2]. Исследования проводились на самодельных установках, собранных Ю.Я. Шамониным, Г.К. Чиркиным, В.Г. Степановым и др. В частности, В.М. Винокуров вспоминал такой интересный случай. Как-то в конце пятидесятых годов, 31 декабря, под самый Новый год он исследовал новый минерал марганцевого апатита и обнаружил очень интересный и «богатый» спектр ЭПР с весьма значительным количеством линий. Детально исследовать его пришлось уже после Нового года, и это оказался спектр двухвалентного иона марганца с прекрасно разрешенной тонкой и сверхтонкой структурой. Этот классический образец спектра ЭПР вошел в монографию С.А. Альтшулера и Б.М. Козырева «Электронный парамагнитный резонанс» – первую монографию по спектрам ЭПР, ставшую настольной для многих поколений исследователей, работавших в этой области.

За период с конца 1950-х годов до 1967 года В.М. Винокуров опубликовал совместно с коллегами-физиками более 30 научных работ, в которых были изучены спектры ЭПР ионов группы железа и редких земель во многих минералах: флюорите, кальците, андалузите. Ряд этих образцов нашёл практическое применение. В частности, в самом начале 60-х годов были исследованы спектры ЭПР трехвалентного железа в андалузите (В.М. Винокуров, М.М. Зарипов, Ю.Е. Польский, В.Г. Степанов, Л.Я. Шекун, Г.К. Чиркин и др.) [3]. Спектральные особенности этого кристалла были таковы, что в нем наблюдалось очень большое начальное расщепление, весьма подходящее для целей квантовой электроники [4]. Спустя некоторое время на этом кристалле сотрудником Харьковского университета С.А. Песковацким был создан мазер, с помощью которого было измерено расстояние от Земли до Луны.

В ходе исследований минералов методами ЭПР была получена очень важная для геолого-минералогических целей информация по однозначному установлению природы, валентности и кристаллохимической позиции ионов в решетке, выявлялся характер зарядовой компенсации, решались вопросы, связанные с изоморфными замещениями в кристаллах и другие. Итогом этих исследований стала защита В.М. Винокуровым в 1964 г. докторской диссертации «Магнитные свойства минералов», в которой была показана эффективность

метода ЭПР для различных задач в области минералогии, кристаллохимии и геохимии.

Проведенные Владимиром Михайловичем исследования минералов оказались весьма ценными для геологов, поэтому при кафедре минералогии была организована в 1963 г. магнитная лаборатория, руководителем которой был назначен В.М. Винокуров. Большую поддержку в изучении ЭПР минералов оказывал и профессор С.А. Альтшулер – заведующий кафедрой теоретической физики КГУ и научный руководитель проблемной лаборатории МРС. В 1965 г., после кончины Л.М. Миропольского, кафедру минералогии и петрографии возглавил профессор В.М. Винокуров. В связи с тем, что в новой лаборатории и на кафедре предполагалось разрабатывать физические методы исследования, штат лаборатории пополнялся в основном за счет выпускников физического факультета: Р.С. Тухватуллина, Г.Р. Булки, Н.М. Низамутдинова, аспирантов Т.А. Захарченко и Р.А. Хасанова, с 70-х годов инженеров Н.М. Гайнуллиной (Хасановой) и Л.А. Евграфовой (Волковой). Во второй половине 70-х годов в лабораторию опять пришли физики В.Д. Щепкин, Д.И. Вайнштейн и В.А. Сафин. Первые ЭПР- и ЯМР-спектрометры были «собственного изготовления», собранные из стандартных блоков, полученных от физиков, частично приобретенных за счет госбюджетных средств, частично изготовленных самостоятельно в лаборатории. Научная тематика была направлена на экспериментальное изучение таких важных вопросов минералогии, как микроизоморфизм ионов группы железа и редких земель в минералах, характер зарядовой компенсации, определение позиций локализации примесных ионов, природа и модели электронно-дырочных центров, структурное положение протонов молекул воды в кристаллогидратах и другие.

Широкую известность получил цикл работ В.М. Винокурова и его сотрудников – впоследствии доктора физико-математических наук, профессора Н.М. Низамутдинова, доцентов Г.Р. Булки и Н.М. Хасановой, посвященный разработке кристаллографических принципов классификации различных типов микроизоморфизма. Ими на основе принципа Кюри – Шубникова была построена единая классификация микроизоморфизма примесных кристаллов, учитывающая симметричные свойства структуры, позиций замещения и внешних воздействий на кристалл. В рамках этой классификации оказалось возможным дать определение позиций замещения примесных атомов в кристаллах минералов методами магнитной спектроскопии, предсказать изменения свойств атомов примеси и структуры в однородных полях. В частности, авторы классификации дали теоретическое обоснование явлению «диссимметризации», приводящему к аномалиям физических свойств кристаллов [5].

Наряду с экспериментальными работами на кафедре проводились и теоретические исследования по применению теории симметрии в ЭПР- и ЯМР-экспериментах и др. Было изучено значительное количество минералов и кристаллов, проведены оригинальные исследования. Результатом этих работ стало получение степени кандидата физико-математических наук восемью учениками-физиками В.М. Винокурова в период 1975–1985 гг.

Для расширения возможностей радиоспектроскопических методов и получения более полной информации о структурных и оптических свойствах мине-

ралов при кафедре минералогии начали организовываться рентгеновская лаборатория (с 1967 г. под руководством младшего научного сотрудника Г.А. Кричари) и лаборатория оптической спектроскопии (с 1968 г.) под руководством старшего преподавателя А.И. Бахтина, сотрудниками которой стали выпускники физфака О.Е. Минько и А.Н. Набиев. Уже в 1969 г. был приобретен спектрограф ИСП-51, позволявший получать спектры люминесценции. С середины 70-х годов в оптической лаборатории проводились систематические исследования всех групп силикатов. В этой научной группе изучалась направленность изоморфных замещений, природа окраски минералов, их кристаллохимия, типоморфизм и другие вопросы. Одновременно с организацией рентгенографической и оптико-спектроскопической лабораторий была создана и термографическая лаборатория (ответственные доцент Г.Р. Булка и младший научный сотрудник И.Г. Денисов).

С целью расширения круга объектов исследований и получения информации по физике и кристаллохимии диамагнитных кристаллов на кафедре в рамках «магнитной» лаборатории в середине 70-х годов была организована группа, занимавшаяся двойным ядерным магнитным резонансом (ДЯМР). Благодаря усилиям В.Д. Щепкина, Д.И. Вайнштейна и В.А. Сафина и содействию профессора-физика Р.А. Даутова был изготовлен оригинальный спектрометр ДЯМР. Этой научной группой под руководством В.М. Винокурова впервые в СССР были проведены эксперименты по исследованию примесей щелочных и щелочноземельных элементов методами двойного ядерного магнитного резонанса в минералах структурного типа галита, виллиомита и флюорита [6]. Установленные в этих исследованиях особенности изоморфизма диамагнитных примесей используются для оценки и прогноза качества и радиационной стойкости промышленных кристаллов и типоморфного анализа.

В конце 60-х годов на кафедре минералогии начали проводиться исследования емкостно-фильтрационных свойств пористых сред, в частности коллекторов нефти и газа (профессор В.М. Винокуров, кандидат физико-математических наук Т.А. Захарченко, кандидат геолого-минералогических наук С.В. Веденин). В нем была обоснована и практически доказана необходимость введения в практику нефтяной геологии аппаратуры и методов ядерного магнитного резонанса как неразрушающего коллектор метода определения фазового состава и состояния насыщающих коллектор флюидов. Экспериментальные работы доказали применимость разработанных В.М. Винокуровым с сотрудниками методов анализа для различных типов коллекторов месторождений легких и тяжелых нефтей и битумов Татарстана, Западной Сибири, Республики Казахстан, Республики Беларусь и др. В ходе этих работ были предложены критерии оценки степени связности (подвижности) различных составляющих флюида со скелетом горной породы, которые дали для битумных месторождений независимые методы выявления зон водо-нефтяного контакта и прогнозной оценки извлекаемых при различных способах добычи запасов битумов [7]. По этим результатам были подготовлены ряд руководств Миннефтепрома СССР по применению ядерного магнитного резонанса при разведке и добыче нефти и битумов.



В.М. Винокуров



Ю.Ю. Самитов и А.В. Аганов в лаборатории



В лаборатории магнитного резонанса кафедры неорганической химии: м.н.с. А.В. Захаров, доц. А.А. Попель, асп. Д.С. Саяхов, асс. Ю.И. Сальников



В лаборатории по изучению ЯМР полимеров КГУ: Г.Я. Глебашев, Г.Г. Пименов, А.И. Маклаков, К.А. Гольдгаммер, В.М. Ланцов



В лаборатории дифракционных методов исследования строения молекул (ИОХ). Слева направо: м.н.с. С.А. Шайдудлин, проф. В.А. Наумов, м.н.с. Л.Л. Тузова



Ю.М. Каргин, Н.Н. Вылегжанина, Я.А. Левин, Ю.П. Китаев и А.В. Ильясов



Р.Р. Шагидуллин и Б.А. Арбузов
в лаборатории



Группа сотрудников молекулярной спектроскопии КГУ. Сидят, слева направо: Н.Н. Власов, Е.К. Макарова, Е.А. Филиппова; стоят: И.И. Шабалин (Уфа), И.С. Поминов, Б.П. Халепп

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в Казанском университете

Открытие ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в 1946 г. Ф. Блохом и независимо Э.М. Парселлом и Р.В. Паундом явилось одним из величайших событий физики XX века. Благодаря обнаруженной впоследствии взаимосвязи между параметрами спектров ЯМР (химическими сдвигами (ХС) и константами спин-спинового взаимодействия (КССВ) магнитных ядер) и пространственной структурой веществ открылись широчайшие перспективы развития спектроскопии ЯМР высокого разрешения – одного из направлений ЯМР. Другими плодотворными и самостоятельно развивающимися направлениями ЯМР являются метод спинового эха (ядерной магнитной (ЯМ) релаксации) и ЯМР широких линий, для анализа формы которых используется метод моментов.

В середине 50-х годов спектроскопия ЯМР высокого разрешения стала интенсивно развиваться сразу в нескольких научных центрах Советского Союза, в которых имелся опыт исследований с применением методов магнитного резонанса (МГУ, Институт химической физики (ИХФ) АН СССР, Институт природных соединений (ИПС), (Москва); ЛГУ (Ленинград); КГУ, КФАН (Казань)). Причины научного интереса к новому методу установления структуры вещества в разных центрах, по-видимому, были разными. В Казани создание и становление химической радиоспектроскопии в значительной мере обязано Казанской школе магнитного резонанса и Казанской химической школе. Так, в Казанском филиале Академии наук (КФАН) СССР в 1947 г. Б.М. Козыревым и С.Г. Салиховым впервые был обнаружен сигнал ЭПР в свободных радикалах в пентафенилциклопентадиениле. Научное направление «Спектроскопия ЯМР высокого разрешения» возникло в проблемной лаборатории «Изучения структуры органических соединений» (ИСОС) химического факультета КГУ, созданной в 1957 г. по инициативе академика Б.А. Арбузова. Создание лаборатории ИСОС было одним из этапов внедрения физических методов в практику решения стереохимических проблем. Предвосхищая исключительную роль ЯМР-спектроскопии в структурных исследованиях, академик Б.А. Арбузов, будучи научным руководителем лаборатории, назначил её заведующим Юсуфа Юнусовича Самитова (1925–1987), ставшего по рекомендации профессора С.А. Алтшулера первым руководителем группы ЯМР-спектроскопии. Ю.Ю. Самитов приступил к работе в 1958 г. после годичной командировки в Ханойский университет (Вьетнам), где познакомился с П.М. Бородиным, впоследствии ставшим научным руководителем группы в ЛГУ, занимавшейся ЯМР высокого разрешения. Ю.Ю. Самитов заведовал лабораторией ИСОС до конца жизни, став основателем и главой направления «Спектроскопия ЯМР высокого разрешения» Казанской школы радиоспектроскопии [8].

Первым важнейшим этапом начального периода (1957–1970 гг.) развития нового направления было создание отечественной экспериментальной базы ЯМР-спектроскопии высокого разрешения коллективом в составе: Ю.Ю. Самитов, А.В. Аганов, А.И. Абдулнасыров, А.И. Хаяров, Т.В. Зыкова, Л.И. Виноградов, Р.Х. Садыков, В.Н. Зинин. В то время отечественных промышленных приборов ещё не было, а о закупке уже производившихся зарубежными фирмами спектрометров не могло быть и речи. Прежде всего было необходимо создать ЯМР-спектрометр высокого разрешения. Так, в 1961 г. Ю.Ю. Самитовым был

сконструирован спектрометр для наблюдения протонного резонанса [9]. Этот спектрометр в том же году был применен впервые в СССР для определения структуры сложных органических соединений – терпенов [10]. За рубежом подобные исследования начались несколько раньше. Следующей крупной разработкой лаборатории ИСОС было создание спектрометра для записи спектров ^1H (1964 г.), переданного в Институт органической и физической химии (ИОФХ) КФАН СССР, где в 1967 г. он был реконструирован для прямого наблюдения ЯМР на ядрах ^{31}P (здесь уместно заметить, что Казань является всемирно признанным центром химии фосфора). С этого времени начались исследования веществ с применением спектроскопии высокого разрешения и в ИОФХ, где вскоре Ю.Ю. Самитовым была создана лаборатория радиоспектроскопии, которую он возглавлял в 1965–1973 гг. Дальнейшее развитие аппаратных разработок было связано с созданием Ю.Ю. Самитовым, А.В. Агановым и Л.И. Виноградовым специализированного ЯМР-спектрометра высокого разрешения для кинетических и динамических исследований, в котором было реализовано большое количество новых конструкторских идей [11]. К этому времени в СССР был налажен выпуск некоторых необходимых для ЯМР-исследований приборов. Однако несколько лет спустя промышленное производство спектрометров ЯМР во многих странах Европы (в том числе и в СССР) было свёрнуто. Фактически на этом рынке остались два гиганта аналитического приборостроения – фирмы «Вариан» (Varian) (США) и «Брукер» (Bruker) (ФРГ). С конца 60-х годов эксперименты в лаборатории ИСОС велись преимущественно на приборах этих фирм.

Интенсивные многоплановые ЯМР-исследования ставили перед коллективом ряд новых актуальных задач. Уже по завершении первого этапа разработки техники эксперимента основные усилия группы в составе Ю.Ю. Самитова, А.В. Аганова, Р.М. Аминовой, А.А. Мусиной (Нафиковой), О.И. Даниловой и др. были сосредоточены на разработке экспериментальных и теоретических методов установления пространственной структуры органических и элементо-органических соединений, в том числе и на проблеме интерпретации спектров ЯМР. Такая работа была начата Ю.Ю. Самитовым и Р.М. Аминовой (Маминой), завершившаяся соответствующей публикацией в 1962 г. [12]. В дальнейшем под руководством Р.М. Аминовой разрабатывались и применялись квантово-химические методы анализа спектро-структурных корреляций химических сдвигов (ХС) и констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) в молекулярных системах. Для решения этих проблем было необходимо разработать корректные теоретические квантовомеханические модели, позволяющие учесть неаддитивность влияния различных факторов на ХС и КССВ.

Группа профессора Ю.Ю. Самитова внесла существенный вклад в становление лабораторий ЯМР в научных центрах Казани и других городов СССР, причём как в создание их экспериментальной базы ЯМР-спектроскопии высокого разрешения, так и в разработку экспериментальных и теоретических методов установления пространственной структуры органических соединений. Возглавляемая ныне профессором А.В. Агановым группа (В.В. Клочков, Ш.К. Латыпов и др.) признана ведущей в России в развитии методов динамической ядерной спектроскопии в структурных исследованиях. К настоящему

времени ЯМР-спектроскопия доказала свои уникальные возможности для стереохимических исследований. Современные макромолекулярная химия, технология наноматериалов, молекулярная биология, фармакология и биомедицина ставят новые и чрезвычайно сложные задачи перед исследователями [13].

Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ

В середине 50-х годов Андрей Алексеевич Попель (1919–1977), уже будучи сложившимся учёным-химиком, начал применять для анализа неорганических веществ радиохимические методы. Для использования метода меченых атомов им даже была создана специальная лаборатория при кафедре аналитической химии, в которой работали и студенты. До 1966 года А.А. Попель руководил специальной отраслевой лабораторией, задачей которой была разработка новых эффективных методов анализа различных неорганических материалов по заданиям предприятий. Часть результатов этого сотрудничества была опубликована им в монографии «Ускоренные методы анализа электролитов гальванических ванн» (1962). Огромный опыт позволил ему в середине 50-х годов обратиться к использованию метода ядерной магнитной релаксации (ЯМ-релаксации) в неорганическом анализе [14–16]. С этим направлением были связаны наиболее плодотворные годы его научной деятельности.

Исследования ядерной магнитной релаксации в парамагнитных растворах были начаты А.А. Попелем в 1957 г. К этому времени были опубликованы работы казанских физиков Б.М. Козырева и А.И. Ривкинда по магнитной релаксации в водных и неводных растворах парамагнитных солей, в которых в первую очередь исследовалось влияние комплексообразования на времена протонной релаксации растворителей. Первая работа, посвящённая изучению состояния ионов группы железа в растворах, была выполнена А.А. Попелем совместно с физиками Р.А. Даутовым и В.Д. Корепановым на сконструированной последними установке «спиновое эхо» [15]. Систематические исследования растворов начались после того, как в 1962 г. была приобретена и освоена серийная установка этого типа. В первых работах, выполненных в 1963 г. А.А. Попелем совместно с Е.Д. Гражданниковым, были показаны основные возможности применения метода ЯМ-релаксации. Одной из задач разрабатываемого метода было выяснение возможности использовать зависимость времён магнитной релаксации от количества (концентрации) парамагнитных и диамагнитных ионов. А.А. Попелем и З.А. Сапрыковой с помощью нового метода были получены количественные результаты для парамагнитных ионов группы железа в растворах и решён ряд проблем его аналитического использования. Магнитно-релаксационный метод оказался продуктивным и для изучения межйонных взаимодействий в соединениях, содержащих ионы группы железа (Т.Г. Конакова, Н.Д. Чичирова, Р.Р. Амиров), и для определения ионов редкоземельных элементов (С.И. Галеева) [14]. А.В. Захаров под руководством А.А. Пополя изучил методом ЯМР влияние температуры и других факторов на скорость обмена лигандов в комплексах меди, никеля и хрома с азотсодержащими соединениями. Дальнейшее развитие работ по кинетике и механизмам реакций комплексообразования в соединениях элементов группы железа проходило при участии и под руководством А.В. Захарова, З.А. Сапрыковой, В.Г. Штырлина.

Ю.И. Сальников также под руководством А.А. Попеля изучил методом ЯМ-релаксации равновесия в растворах ряда ионов группы железа с некоторыми оксикислотами. В последующие годы под руководством А.А. Попеля методом ЯМР изучались комплексы оксикислот с металлами в промежуточных степенях окисления (А.Н. Глебов), а также диамагнитные и некоторые гетероядерные комплексы (Н.Л. Кузьмина). В последующие годы под руководством Ю.И. Сальникова была выполнена серия работ по изучению методом ЯМ-релаксации гетероядерных комплексных соединений (Ф.В. Девятов, А.А. Соловский, В.В. Устьяк, В.В. Чевела, Н.Е. Журавлёва).

Методы ЯМР в полимерах на физическом факультете КГУ

В октябре 1958 г. был издан приказ Министерства Высшего образования СССР об организации подготовки специалистов по химии и физике полимеров в ряде вузов, в том числе и в Казанском университете. В январе 1959 г. на физико-математическом факультете была открыта специализация «физика полимеров», которая с апреля 1960 г. базировалась на кафедре молекулярной физики физического факультета [1]. Руководителем новой специализации «физика полимеров» был назначен доцент, кандидат физико-математических наук Александр Иванович Маклаков. В научную группу вошли Г.Г. Пименов, В.Н. Подымов, Э.А. Згадзай, К.А. Гольдгаммер и др. Научные исследования стали проводиться по теме: «Изучение полимерных систем и молекулярной подвижности в них методом ЯМР». В последующие годы профессор А.И. Маклаков возглавил кафедру молекулярной физики.

В 1963 г. на кафедре был создан первый спектрометр ЯМР широких линий [17]. Появилась возможность изучения процесса пластификации полимеров импульсным методом ЯМР [18]. Эта тема успешно развивалась в течение почти 10 лет. Проводилось изучение молекулярного движения в термостойких полимерах (Г.Г. Пименов). Задолго до работ зарубежных ученых были выяснены механизмы ядерной релаксации в полупроводниковых полимерах (В.В. Куренев, К.А. Гольдгаммер), исследовалась молекулярная подвижность в системах полимер-низкомолекулярное вещество (В.М. Ланцов, В.С. Дериновский, Н.М. Азанчеев), а также фазовые переходы и гелеобразование в полимерных системах (В.Д. Скирда, Т.А. Серебренникова, И.А. Гафуров, О.Э. Згадзай). Для нужд электротехнической промышленности СССР было проведено обстоятельное исследование радиационно-окислительных процессов в поверхностных слоях полиэтилена различными физическими методами (М.В. Белоусова, М.М. Дорогиницкий, В.Д. Скирда и др.).

В рассматриваемый период заводская аппаратура в Советском Союзе отсутствовала, поэтому потребовалось создание установок импульсного ЯМР [19], в том числе и с импульсным градиентом магнитного поля силами сотрудников физического факультета в условиях кафедры и лаборатории (Г.Г. Пименов, В.С. Дериновский, В.С. Смирнов, А.Г. Стежко, В.Д. Скирда, сотрудник кафедры радиофизики В.В. Куренёв). Научно-исследовательская работа кафедры в то время проводилась совместно с рядом НИИ Москвы, Владимира, Дзержинска и академических институтов Москвы: ИНЭОС, ИФХ, ИНХС, с Уральским и Саратовским университетами, с ИВСом (Ленинград).

Развитие физико-химических методов в ИОФХ им. А.Е. Арбузова

В 1945 г. в рамках Казанского филиала АН (КФАН) СССР был создан Химический институт (ХИ), которому в 1947 г. было присвоено имя А.Е. Арбузова. В 1958 г. в составе КФАН СССР начал работать Институт органической химии (КИОХ). Эти институты были объединены в Институт органической и физической химии (ИОФХ) им. А.Е. Арбузова в 1965 г. Химический институт, в котором в первые же годы его работы которым по инициативе академиков А.Е. и Б.А. Арбузовых началось всестороннее использование и развитие физико-химических методов исследования, поначалу не имел своего помещения. Группа сотрудников физико-химического сектора, возглавляемая профессором Н.А. Трифоновым, ютилась в одной из комнат главного корпуса КГУ, а большая часть оборудования изготовлялась своими силами. В 1948 г. институту наконец было выделено здание, и сектор физической химии был одним из первых, приступивших к освоению новых лабораторных помещений.

Именно в те годы Н.А. Трифоновым совместно с Б.Я. Тейтельбаумом были начаты исследования поверхностного натяжения жидких систем. Это были работы в области экспериментальной термодинамики поверхностного слоя жидкостей. В 1950 г. сектор возглавил профессор Л.Г. Берг. В своих исследованиях Л.Г. Берг широко использовал методы термического анализа и родственные физико-аналитические методы применительно к задачам неорганической химии, минералогии, геохимии. Он является автором известной монографии «Введение в термографию», написанной в те годы.

В начале 50-х годов была сформирована лаборатория физико-химических методов исследований (ЛФХМИ) под руководством Б.Я. Тейтельбаума (впоследствии доктора химических наук, профессора). Первоначально лаборатория была ориентирована на развитие спектральных и дифракционных методов исследования низкомолекулярных соединений. Однако при активной поддержке академика Б.А. Арбузова ее приборный парк систематически пополнялся и специальными «полимерными» приборами. К исследованию полимеров активно привлекались и спектральные методы. В ЛФХМИ начинал свою деятельность профессор Л.И. Маклаков, который в 1968 г. возглавил кафедру физики в КИСИ (ныне КГАСА). Его основная научная деятельность посвящена изучению молекулярной спектроскопии полимеров.

С приходом в институт в январе 1962 г. В.А. Наумова в лаборатории начали развиваться дифракционные методы исследования. Но только через год был запущен прибор и была получена первая «живая» электронограмма. По свидетельству В.А. Наумова, это был настоящий праздник. Буквально «примчался» академик Б.А. Арбузов, и именно он был первым академиком в стране, увидевшим «живую» электронограмму. Это положило начало изучению структуры молекул органических и элементоорганических соединений, систематическому исследованию стереохимии и конформационных особенностей циклических и ациклических соединений, в том числе оптически активных. ИОФХ и поныне является одним из немногих центров газовой электронографии. Он тесно сотрудничает в этой области с учеными Бельгии и Норвегии. Сотрудниками института найдены закономерности геометрического строения некоторых карбо- и гетероциклических соединений, бициклических терпенов каранового и пианового

ряда, циклических и ациклических фосфор-, серу-, селенсодержащих соединений, а также выявлены закономерности в изменении длины связи Р-С1 в зависимости от ближайшего окружения атома фосфора (химики В.А. Наумов, В.М. Беззубов, В.Н. Семашко, а также физики Н.М. Зарипов, Л.Л. Тузова, С.А. Шайдуллин). В ходе исследований возникла необходимость в совершенствовании методики расшифровки экспериментальных данных и максимального математического обеспечения расчетов электронно-вычислительной техникой. Основная заслуга в этом принадлежит бывшему выпускнику физического факультета КГУ, кандидату физико-математических наук Н.М. Зарипову. Им был разработан и впервые применен к расшифровке электронограмм метод «оврагов» [20]. В 1965 г. лаборатория переехала в новый корпус. Вскоре в составе лаборатории появилась первая институтская электронно-вычислительная машина – ЕС-1010, сыгравшая важную роль в компьютеризации исследований. В этом большая заслуга физиков Н.М. Зарипова и Р.М. Галиакберова.

Магнитная радиоспектроскопия

В 1959 г. при образовании ИОФХ его директор академик Б.А. Арбузов обратился с просьбой к профессору Б.М. Козыреву подготовить двух специалистов по ЭПР- и ЯМР-спектроскопии для работы в этом направлении. Рассматриваемый период – время становления и внедрения радио-спектроскопических методов в химию, поэтому в ИОФХ после окончания аспирантуры руководителем группы ЭПР был приглашен выпускник КГУ физик А.В. Ильясов, а Р.А. Абдрашитов возглавил группу по изучению полимеров методом ЯМР-спектроскопии. Группой радиоспектроскопии была разработана методика – электрохимическое генерирование ион-радикалов, которая получила признание и была использована в ряде стран: Польше (Институт молекулярной физики, г. Познань), Германии (Университет КАРЛСРУЭ и фирма «Брукер») и Швейцарии (Университет, г. Базель).

В 1965 г. в КФАН был приглашен Ю.Ю. Самитов, который возглавлял лабораторию радиоспектроскопии до 1973 г. Под его руководством в ИОФХ было основано новое научное направление по применению метода ЯМР-спектроскопии для изучения пространственной структуры органических соединений. Совместно с сотрудниками лаборатории (выпускниками КГУ физиками Т.А. Зябликовой, А.А. Мусиной и Н.К. Тазеевой) Ю.Ю. Самитовым были изучены конформации и строение ряда фосфорорганических и других органических молекул, разработаны теоретические и экспериментальные методы установления пространственной структуры органических молекул [21].

С 1974 года лабораторией радиоспектроскопии заведует доктор физико-математических наук Ахат Вахитович Ильясов. Основное направление научной деятельности – изучение строения, свойств и превращений молекул; исследование строения и свойств электрохимически генерированных ион-радикалов методами ЭПР [22, 23]. Им впервые наблюдался ЯМР на тяжелых ядрах и впервые изучались спектры ЯМР инертных газов, растворенных в жидкостях (совместно с профессором Р.К. Мазитовым, выпускником КГУ, ИОНХ, г. Москва). Совместно с сотрудниками лаборатории, выпускниками КГУ А.А. Вафиной, К.М. Еникеевым и др. изучали ЭПР фосфорсодержащих свободных радикалов.

В 1972 г. А.В. Ильясовым совместно с Э.И. Гольдфарбом, Я.А. Левиным и Е.И. Воркуновой впервые была обнаружена химическая поляризация ядер фосфора [24].

В эти же годы в области квантово-химических расчетов распределения спиновой плотности свободных радикалов активно работала выпускница КГУ, аспирант М.Э. Дяткиной, физик-теоретик И.Д. Морозова [25].

Молекулярная спектроскопия

Сразу после создания КФАН, с конца 40-х годов к исследованию структуры и свойств вещества был привлечен и метод оптической спектроскопии. Это научное направление начало развиваться в спектральной лаборатории, которая первоначально входила в состав Физико-технического Института КФАН СССР.

Лабораторию по совместительству возглавил доцент Л.В. Попов, заведовавший с 1947 г. кафедрой теоретической и экспериментальной физики в КГУ. В Казанском университете в те годы Л.В. Попов возглавлял научные исследования преимущественно по физике газового разряда, однако уже с конца 40-х годов и на кафедре теоретической и экспериментальной физики начались научные исследования с применением оптической спектроскопии. В спектральной лаборатории КФАН Л.В. Попов с двумя сотрудниками, А.Ф. Алениной и А.А. Калинин, приступил к эмиссионному спектральному анализу состава минералов на трофейном приборе Q-24 (K. Zeiss). Немного позднее, с 1949 года начались исследования фракций прямой перегонки нефтей по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС, Раман-эффекта) с помощью отечественного оптического спектрофотометра ИСП-51. Эта научная работа проводилась физиком-теоретиком, кандидатом физико-математических наук М.Г. Одинцовым и с 1950 г. новыми сотрудниками – выпускниками физико-математического факультета Казанского университета В.И. Аввакумовым (впоследствии кандидатом физико-математических наук, доцентом КГУ и деканом физического факультета) и В.А. Петровой. В 1953 г. в лабораторию пришли Б. Ле, С.Х. Кашаев (впоследствии кандидат физико-математических наук, доцент КГПИ) и Е.П. Трутнева.

В 1953 г. к работе в лаборатории приступил и выпускник физмата КГУ Р.Р. Шагидуллин (впоследствии доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией молекулярной спектроскопии ИОФХ). Поначалу он также занимался изучением фракций нефтей методом КРС. В 1955 г. по инициативе академика Б.А. Арбузова Р.Р. Шагидуллин был командирован на стажировку в Москву к академику Г.С. Ландсбергу и после возвращения в Казань развернул в лаборатории исследования строения и свойств молекулярных систем методами КРС, спектроскопии инфракрасного (ИК), видимого и ультрафиолетового (УФ) поглощения [26]. Первым ИК-спектрометром, на котором началось изучение молекул в КФАН (и одним из первых в Казани), был однолучевой ИКС-11 (1956 г.) производства ЛОМО (Ленинград).

Успехи применения метода ИК-спектроскопии в исследовании строения, свойств и состава веществ вызвали активный интерес химиков. Фосфорорганика, нефти, каучуки, геологические находки и многое другое из Казани, Ростова-на-Дону, в дальнейшем из Ульяновска, Менделеевска, Нижнекамска, Волго-

града, Москвы, Зеленограда и других городов поступали на исследование в группу оптической спектроскопии КФАН. Метод КРС на приборе ИСП-51 с ртутной лампой в качестве источника возбуждения и фоторегистратией уже был довольно хорошо освоен в Бутлеровском институте КГУ (В.С. Виноградова, Б.А. Арбузов применительно к фосфорорганическим соединениям) и в КФАН (для нефтей). В дальнейшем эти два метода (ИКС и КРС) многие годы, весьма плодотворно дополняя друг друга, применялись к одним и тем же объектам исследования.

В 1954 г., после трагической гибели Л.В. Попова, заведующим лабораторией стал старший научный сотрудник М.Г. Одинцов. Затем после ряда реорганизаций (объединения с методами электронографии, масс-спектрометрии, электронной микроскопии дипольных моментов, исследования термомеханических свойств полимеров, термохимии) лаборатория вошла в состав уже упоминавшейся ЛФХМИ, руководимой Б.Я. Тейтельбаумом. В настоящее время лаборатория работает как самостоятельная структурная единица – лаборатория оптической спектроскопии (ЛОС).

С конца 50-х годов в лаборатории под руководством Р.Р. Шагидуллина начала формироваться уже солидная группа молекулярной оптической спектроскопии. В ее состав вошли в основном выпускники физико-математического факультета (а с 1960 г. – физического) Казанского университета: Ф.К. Саттарова, И.П. Липатова, И.А. Ламанова, Т.Е. Павлова. Интенсивное развитие группы предопределялось тем, что результаты научных исследований этого коллектива имели помимо научных также большое практическое значение и пользовались высоким спросом со стороны многих лабораторий и организаций. Смежные науки становились чрезвычайно актуальными, и в ходе активного становления молекулярной спектроскопии в КФАН группа стала самой крупной в объединенном подразделении, насчитывая (вместе со стажерами) в своих рядах до 30–40 человек. В 60-е годы в распоряжение исследователей поступил новый КРС спектрометр – отечественный дифракционный ДФС-12. В последующие годы спектральная приборная база непрерывно расширялась. В 70-е годы парк приборов пополнился французскими Coderg РНО и Dilog с лазерными источниками возбуждения; для УФС – Specord UV-VIZ, M40 и M80 (Zeiss, Германия); ИК-спектрометрами IR-75 (Zeiss) и SP100 (Англия). Некоторые из приборов оказались настолько удачными, что исправно работают и по сей день, несмотря на то что в лаборатории в 80–90-е годы появились компьютеризированные ИК-Фурье спектрофотометры фирмы Bruker (Германия): JFS-85, JFS-113V, JFS-66 с микроскопом для получения ИК-спектров монокристаллов, ориентированных образцов – в поляризованном свете и другие современные приборы.

В 50–70-е годы – период своего становления и развития – лаборатория укреплялась и росла, принимая в свои ряды, как и раньше, в основном выпускников физико-математического (а с 1960 г. – физического) факультета КГУ. Пополнялся состав лаборатории и выпускниками химического факультета КГУ, а также других вузов Казани и городов СССР. В эти годы сотрудниками лаборатории стали выпускники физфака КГУ: Л.И. Маклаков, Д.Ф. Фазлеев, Ф.Г. Халитов (впоследствии профессор, декан факультета КГЭУ). И.Х. Шакиров (доктор, заведующий аналитической лабораторией Министерства юстиции РТ).

Ю.А. Донская, И.И. Вандюкова, А.Х. Плямоватый, Р.Х. Мусякаева, С.А. Кацюба (профессор), Л.А. Горчакова.

Результатом проводимой лабораторией работы явилось установление комплекса спектроструктурных корреляций, постановка и решение важных проблем внутри- и межмолекулярных взаимодействий, определение и уточнение строения и свойств ранее неизвестных веществ, хозяйственно важных, а также физиологически активных препаратов, лекарственных начал, создание спектральных методик экологического контроля, диагностика рака, установление качества промышленной продукции [28].

Был найден целый ряд неизвестных ранее спектральных признаков функциональных групп в фосфор-, мышьяк- и сурьмаорганических соединениях. Эти признаки применены для диагностики продуктов и раскрытия механизма многочисленных реакций. На этой базе открыт класс фосфорорганических соединений – фосфаспиранов (формы бабочки), явление ассоциато-таутомерии МОС, описана таутомерия и изомерия ряда молекулярных систем, поставлены точки в многолетних дискуссиях по многим проблемам.

Найдены спектроструктурные корреляции, позволившие ответить на дискуссионные вопросы о возможности, характере и мере определенных внутримолекулярных взаимодействий элементоорганических соединений, электронных эффектов, внутримолекулярных водородных связей (ВВС). Так, впервые были установлены оптические признаки сопряжения с участием d-орбиталей атома фосфора. Разработана методика изучения ВВС, заключающаяся в вычленении из соответствующих величин энергии молекул конформационной составляющей, позволившая установить недоступные до того параметры ВВС.

Качественно и количественно охарактеризованы спектральные проявления, а также природа межмолекулярных взаимодействий элементоорганических соединений диполь-дипольного характера, межмолекулярных водородных связей, сведения о наличии и закономерностях которых в литературе отсутствовали или были крайне ограничены, обнаружены «аномальные» проявления водородных связей.

Выполнен анализ больших рядов циклических и ациклических элементоорганических соединений, разработана соответствующая экспериментально-теоретическая методология на базе набора способов снятия ИК-, УФ-, КР-спектров, расчетов методами молекулярной механики, теоретической спектроскопии возможных структур и их спектров.

Установлены закономерности пространственного строения молекул фосфор-, мышьяк- и сурьмаорганических соединений, конформационной чувствительности и диагностической ценности целого ряда спектроскопических параметров.

На протяжении многих лет производился сбор материала для подготовки и издания трех томов «Атласа ИК-спектров фосфорорганических соединений» (в том числе по просьбе известного в мире голландского научного издательства “Kluwer Academic Publishers”). Этот фундаментальный труд вышел в свет в 1977–1990 годы.

Высокие идеалы науки определяли дружную, чистую атмосферу среди сотрудников, содружество на равных физиков и химиков-синтетиков. Все комис-

сии, гости отмечали плодотворный союз химиков и физиков как отличительную черту ИОФХ.

Б.А. Арбузов был знатоком, истинным ценителем и покровителем союза химиков и физиков. В соавторстве с ним были выполнены многочисленные исследования, сделаны соответствующие публикации. Старший академик, Александр Ерминингельдович Арбузов, к тому времени уже признанный авторитет во всем мире (как один из основателей фосфорорганической школы), спектроскопию ценил и держал в поле зрения. Совместные публикации с А.Е. Арбузовым были посвящены в основном таким практически актуальным соединениям, как фосфонгидразины. В этом же ряду были исследованы другие азотосодержащие производные, до сего времени привлекающие пристальное внимание ученых и практиков мира, в том числе и ученых ИОФХ (Ю.П. Китаева, В.С. Резника, Б.И. Бузыкина и др.) [27].

Очень тепло относился к спектроскопистам и глава Казанской мышьякорганической школы профессор Гильм Хайревич Камай. Он всегда подчеркивал: «Вы первые...». В таком же аспекте можно было бы упомянуть имена многих видных ученых – соавторов совместных работ и публикаций: академиков В.Т. Александяна, А.В. Иогансена, О.А. Осипова, М.И. Кабачника; профессоров Н.С. Гарифьянова, Ю.Ю. Самитова и других.

На современном этапе в лаборатории оптической спектроскопии развернут широкий фронт экспериментального и теоретического изучения структуры и свойств сложных, так называемых супрамолекулярных систем, калексаренов, макроциклов, фуллеренов, мицеллярных образований и т. д., играющих важную роль в биологических, промышленных процессах, новейших технологиях.

Все годы наряду с А.Е. и Б.А. Арбузовыми работа шла в тесном сотрудничестве с химиками-синтетиками ИОФХ – руководителями направлений: А.Н. и М.А. Пудовиками, Г.Х. Камаем, А.И. Коноваловым, О.Г. Синяшиным, Ю.П. Китаевым, В.С. Резником, К.В. Никоноровым, Э.С. Батыевой, З.Г. Исаевой, В.К. Хайруллиним, Б.Е. Ивановым, Я.А. Левиным, И.А. Нуретдиновым, В.А. Кухтиным, И.М. Шермергорном, Б.И. Бузыкиным, А.О. Визелем, В.Е. Катаевым и др.; химиками-нефтяниками: Е.А. Робинзон, Р.А. Виробянцем, М.С. Вигтергаузом, Г.П. Курбским, Г.В. Романовым, Р.И. Измайловым и др.; электрохимиками: Г.С. Воздвиженским, Г.П. Дезидерьевым, С.И. Березиной, Ю.М. Каргиным и др.; физхимиками: Б.Я. Тейтельбаумом, Ю.Ю. Самитовым, А.В. Ильясовым, В.А. Наумовым, Ю.Я. Ефремовым и др.

Плодотворные контакты поддерживались с учеными КГУ. Обоюдозолезные общения были с коллегами по специальности: помимо И.С. Поминова с А.Л. Столовым, А.Б. Ремизовым, А.И. Фишманом, химиками Р.П. Аршиновой, В.С. Виноградовой, Э.А. Ишмаевой, Р.А. Черкасовым, Е.Г. и Л.И. Катаевыми, Е.Н. Климовицким и другими.

Методы оптической спектроскопии в Казанском университете

С середины 50-х годов XX в. на кафедре теоретической и экспериментальной физики, а затем (с 1960 г.) на вновь организованной кафедре оптики и спектроскопии начали проводиться исследования строения и свойств вещества методами молекулярной спектроскопии.

Ученик Л.В. Попова И.С. Поминов (впоследствии профессор, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, декан физического факультета КГУ, Заслуженный деятель науки РТ) начал изучение процессов сольватации и гидратации ионов Cu^{++} , Co^{++} , Nd^{++} в спиртовых растворах с добавками воды методом электронной спектроскопии. Результатом этой работы было установление характера строения сольватов этих элементов в случае смешанных растворителей и определение координационных чисел сольватации ионов [29]. Впервые методом молекулярной спектроскопии было доказано существование в спирто-водных растворах сольватов ионов неодима, кобальта и меди. Эти исследования положили начало применению в Казани физических методов изучения ионных и межмолекулярных взаимодействий в жидкостях и растворах.

В 60–70-е годы И.С. Поминов и его аспиранты (И.С. Перельгин, А.З. Гаджиев, Е.К. Макарова, Т.С. Шитова, Д.Р. Сидорова, С.Н. Черезов, Р.Г. Исламов) продолжили изучение меж- и ион-молекулярных взаимодействий в растворах в широком интервале температур преимущественно по спектрам поглощения [30]. Экспериментальная часть работ выполнялась с использованием как отечественных, так и импортных серийных приборов. Помимо научных задач приходилось решать и технические вопросы. Так, для оптических исследований жидкостей при различных температурах И.С. Поминов с сотрудниками (Н.Н. Власовым и Г.И. Фроловым) разработали новые оригинальные конструкции термостатов для работы на различного вида фотометрах: СФ-4, СФ-5, UR-12, UR-20 [31]. Эти термостаты оказались очень удобными и помимо использования на кафедре были изготовлены для других научно-исследовательских учреждений. По многочисленным запросам чертежи термостатов были высланы в Баку, Ленинград, Варшаву и другие города.

В ходе научных исследований спектроскопическим методом было изучено большое количество солей металлов I и II периодов таблицы Менделеева с различными анионами в ряде растворителей. Установлен механизм взаимодействия катионов солей с растворителем, тип возникающей связи, измерены величины энергий связи таких ион-молекулярных взаимодействий.

В 70–80-е годы тематика научных исследований, проводимых И.С. Поминовым с сотрудниками (Б.П. Халеппом, В.Н. Шегедой, А.И. Фишманом, С.А. Кацубой, Ф.С. Билаловым, А.А. Столовым), расширилась, а сами исследования были переведены на количественную основу. С появлением быстродействующих вычислительных машин расчеты параметров колебательных спектров значительно ускорились, что позволило перейти от качественного объяснения характера взаимодействия ионов растворенного вещества с молекулами растворителя к количественной оценке механизма этого взаимодействия. Теоретически предполагая существование различных по виду комплексов ионов растворенного вещества с молекулами растворителя, рассчитывались колебательные спектры моделей и сравнивались с наблюдаемыми экспериментальными спектрами. Отсюда делался вывод о реальном существовании тех или иных комплексов в растворах. Этот метод позволил оценить не только вид образующихся молекулярных агрегатов, но и энергии связей молекул растворителя с катионами растворенных солей, то есть характер и энергетику этих связей.

Применение ЭВМ для расчета молекул как классическими, так и квантово-механическими методами позволило также исследовать структуру и поворотную изомерию сложных соединений. Перспективность и научная значимость спектроскопических исследований в области меж- и ион-молекулярных взаимодействий и конформаций были подтверждены тем, что их результаты нашли широкое применение в науке и производстве. Наиболее успешной с экономической точки зрения была работа по теме «Способ стабилизации промышленного наркотического эфира». В ходе этих исследований был предложен метод получения наркотического эфира, устойчивого в течение длительного срока. Общий экономический эффект от внедрения этого способа составил более трех миллионов рублей в год. За этот метод был получен патент на изобретение, а за выполнение этой темы И.С. Поминов с сотрудниками получили премию Министерства высшего и среднего образования СССР.

Близость тематик научных исследований, проводимых на кафедре оптики и спектроскопии в КГУ и в лаборатории молекулярной спектроскопии в ИОФХ, предопределила тесное и плодотворное сотрудничество этих коллективов.

Методы молекулярной спектроскопии успешно применялись и развивались и на химическом факультете университета. В созданной в 1957 г. академиком Б.А. Арбузовым проблемной лаборатории ИСОС наряду с уже упоминавшейся группой ядерного магнитного резонанса под руководством Ю.Ю. Самитова, была организована также группа колебательной спектроскопии (ИК-спектроскопия поглощения и спектроскопия комбинационного рассеяния света), в которой работали выпускники кафедры оптики и спектроскопии физического факультета КГУ Э.Г. Яркова и А.Б. Ремизов.

Первоначально перед группой колебательной спектроскопии ставились задачи идентификации тех химических соединений, которые синтезировались на кафедре и в лаборатории. В лаборатории имелся современный ИК-спектрометр Hilger H-800 (Англия) и старый спектрометр комбинационного рассеяния, который впоследствии практически не эксплуатировался. Таким образом, экспериментально исследовались лишь ИК-спектры поглощения.

Э.Г. Яркова и А.Б. Ремизов начали работать в лаборатории сразу после окончания университета. Они самостоятельно овладевали различными экспериментальными методиками исследования ИК-спектров жидкостей, растворов и кристаллов при различных температурах в естественном и поляризованном свете, разбирались в путях и приемах интерпретации ИК-спектров поглощения органических соединений.

В конце 60-х и начале 70-х годов в ПЛ ИСОС появилось новое направление исследований – изучение внутреннего вращения фосфор- и сера-органических молекул методами колебательной спектроскопии. Руководил работами младший научный сотрудник А.Б. Ремизов. Научная работа велась в двух направлениях: конформационный анализ фосфор- и серосодержащих органических соединений, а также разработка новых методов решения задач конформационного анализа по колебательным спектрам молекул [32, 33]. Эти работы проводились в тесном контакте с кафедрой оптики и спектроскопии физфака КГУ, которой руководил профессор И.С. Поминов. Были исследованы колебательные спектры сера- и фосфорорганических соединений, на основе чего проведен

конформационный анализ молекул. Разработана новая методика определения конформаций молекул по относительному дихроизму полос в поляризованных ИК-спектрах поглощения молекулярных кристаллов. Изучены процессы отжига твердых стеклообразных пленок органических соединений, существующих в двух конформациях. Проведено исследование формы полос в ИК-спектрах молекулярных кристаллов в широком температурном интервале. Определены барьеры переориентации групп СН₃ в кристаллах.

В середине 70-х и начале 80-х годов прошлого века в КГУ и КХТИ, куда А.Б. Ремизов пришел работать заведующим межвузовской научно-исследовательской лабораторией, был создан новый экспериментальный метод определения термодинамических параметров конформационного равновесия и кинетических параметров конформационных переходов, основанный на ИК-спектроскопическом изучении кинетики конформационных переходов в растворах (А.Б. Ремизов, А.И. Фишман, А.А. Столов, И.С. Поминов). В качестве растворителя использовались летучие жидкости (этан, пропан, фреоны). Была разработана методика создания неравновесного соотношения конформеров в растворе, основанная на растворения кристалла при столь низкой температуре, когда конформационные переходы не происходят. Затем полученный раствор быстро нагревался до температур, при которых было возможно зарегистрировать кинетику конформационного перехода. В дальнейшем кинетические исследования были продолжены и применены к исследованию молекул с высоким барьером внутреннего вращения.

Summary

N.S. Altshuler, A.L. Larionov, N.I. Monakhova, L.L. Tuzova. The Role of Kazan University Graduates in Creation and Development of Physical Research Methods for Geological and Chemical Objects.

The article regards the role of Kazan University graduates and staff in creating, developing, and spreading physical research methods in geology and chemistry. Particular attention is given to developing the methods of nuclear magnetic resonance, electron paramagnetic resonance, magnetic relaxation, optical spectroscopy (combinative dispersion of light, spectroscopy of infrared, ultraviolet and visible light absorption), X-ray diffraction analysis, and electron diffraction investigation at Kazan State University and Kazan Branch of Academy of Science of the USSR in 1940-s – 1970-s.

Key words: history of physics, Kazan State University, Kazan Branch of Academy of Science of the USSR, physics of minerals, magnetic radiospectroscopy, NMR, EPR, molecular spectroscopy.

Литература

1. История физики и астрономии в Казанском университете за 200 лет. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2007. – 498 с.
2. Винокуров В.М., Зарипов М.М., Яфаев Н.Р. Тонкая структура спектра парамагнитного резонанса естественного сапфира // ЖЭТФ. – 1959. – Т. 37. – С. 312–313.
3. Винокуров В.М., Зарипов М.М., Степанов В.Г., Польский Ю.Е., Чиркин Г.К., Шекун Л.Я. Парамагнитный резонанс трехвалентного хрома в андалузите // ФТТ. – 1962. – №. 4. – С. 646–649.

4. *Альтишулер С.А., Еру И.И., Зарипов М.М., Песковацкий С.А., Чернец А.Н., Шекун Л.Я.* Квантовый парамагнитный усилитель: А.С. № 240132, от 14.01.1969 с приоритетом от 22.08.1966.
5. *Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Хасанова Н.М., Щепкин В.Д., Винокуров В.М.* Схемы снятия ориентационного вырождения позиции в кристаллических структурах, диссимметризация и ее проявление в спектрах ЭПР ионов Cu^{2+} в кристаллах $\text{ZnSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. – 1977. – Т. 22, № 4. – С. 775–783.
6. *Щепкин В.Д., Низамутдинов Н.М., Вайнштейн Д.И., Волкова Н.В., Даутов Р.А., Винокуров В.М.* Импульсный ДЯЯР в $\text{CaF}_2 : \text{Li}$ // ЖЭТФ. – 1977. – Т. 73, Вып. 4. – С. 1407–1413.
7. *Булка Г.Р., Веденин С.В., Винокуров В.М., Захарченко Т.А., Низамутдинов Н.М.* ЯМР – метод определения типов вод в коллекторах нефти // Геология нефти и газа. – 1971. – № 6. – С. 42–45.
8. *Аганов А.В., Аминова Р.М., Нафикова А.А.* Спектроскопия высокого разрешения в Казанском университете. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2006. – 68 с.
9. *Самитов Ю.Ю.* Ядерный магнитно-резонансный спектрометр высокой разрешающей силы // ПТЭ. – 1961. – № 5. – С. 100–108.
10. *Самитов Ю.Ю., Арбузов Б.А., Исаева З.Г.* Исследование бициклических терпенов и их окисей методом протонного магнитного резонанса // Докл. АН СССР. – 1961. – Т. 137, № 3. – С. 589–592.
11. *Самитов Ю.Ю., Аганов А.В., Виноградов Л.И.* Ядерный магнитно-резонансный спектрометр высокого разрешения // ПТЭ. – 1967. – № 6. – С. 111–112.
12. *Арбузов Б.А., Самитов Ю.Ю., Мамина (Аминова) Р.М.* Протонный магнитный резонанс 2,2 демитилпропандиол 1,3-сульфита и карбоната // Докл. АН СССР. – 1962. – Т. 143, № 2. – С. 338–341.
13. *Кессених А.В.* Владимир Федорович Быстров. Опыт неформальной биографии учёного // Научное сообщество физиков СССР в 1950–1960 гг. – СПб.: Изд-во РХГА. 2005. – Вып. 1. – С. 537–566.
14. *Попель А.А.* Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. – М.: Химия. 1978. – 220 с.
15. *Попель А.А., Даутов Р.А., Корепанов В.Д.* Применение метода спин-эха для изучения состояния парамагнитного иона в растворе // Парамагнитный резонанс: Сб. ст. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1960. – С. 195–198.
16. *Попель А.А., Даутов Р.А., Захаров А.В.* Влияние симметрии парамагнитного комплекса на время протонной релаксации // Докл. АН СССР. – 1963. – Т. 149, № 3. – С. 637–638.
17. *Маклаков А.И., Пименов Г.Г.* Ядерный магнитный резонанс в пиролизованном полиакрилонитриле // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 157, № 6. – С. 1413–1415.
18. *Маклаков А.И., Ченборисова Л.Я.* Оценка характера пластификации поливинилхлорида методом ядерного магнитного резонанса // Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 165, № 4. – С. 868–870.
19. *Пименов Г.Г., Стежко А.Г., Азанчеев Н.М., Скирда В.Д.* Изучение самодиффузии макромолекул полистирола в растворе импульсным методом ЯМР // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1978. – Т. 20, № 3. – С. 180–183.
20. *Zaripov N.M., Naumov V.A., Tuzova L.L.* The use of the non-local search ('gulch') method in gas electron diffraction // Acta Cryst. – 1973. – V. 29, No 10. – P. 2186–2191.
21. Атлас спектров ЯМР пространственных изомеров. – Казань, 1978–1983.

22. *Ильясов А.В., Гарифьянов Н.С., Тимеров Р.Х.* О природе спин-решеточного взаимодействия в магнито-разбавленных свободных радикалах // Докл. АН СССР. – 1963. – Т. 150, № 3. – С. 588–591.
23. *Ильясов А.В., Морозова И.Д., Усманов З.И.* Электрохимическое восстановление соединений молибдена и исследование образующихся окси-комплексов Mo (V) методом ЭПР // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 204, № 1. – С. 129–132.
24. *Левин Я.А., Ильясов А.В., Гольдфарб Э.И., Воркунова Е.И.* Доказательство существования фосфоранильных радикалов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1972. – № 7. – С. 1673–1674.
25. *Ильясов А.В., Каргин Ю.М., Морозова И.Д.* Спектры ЭПР органических ион-радикалов. – М.: Наука, 1980. – 168 с.
26. *Шагидуллин Р.Р.* Колебательные спектры некоторых фосфорорганических соединений // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1958. – Т. 22, № 9. – С. 1079–1082.
27. *Арбузов А.Е., Китаев Ю.П., Шагидуллин Р.Р., Петрова Л.Е.* Изучение структуры и реакционной способности некоторых азотсодержащих производных карбонильных соединений. 24. Спектры комбинационного рассеяния строение фенилгидразонов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – № 9. – С. 1897–1903.
28. *Shagidullin R.R.* Optical spectra and some aspects of intra- and intermolecular interactions in organic compounds of phosphorus and arsenic // Advances in Molecular Relaxation Processes. – 1973. – V. 5, No 1–3. – P. 157–168.
29. *Поминов И.С., Мищенко К.П.* Координационные числа ионов меди, кобальта и неодима в спирто-водных растворах. // Журн. физ. химии. – 1957. – Т. 31, Вып. 9. – С. 2026–2031.
30. *Поминов И.С., Гаджиев А.З.* Влияние температуры и растворения солей на полосы инфракрасного поглощения ацетонитрила // Опт. и спектр. – 1965. – Т. 18, Вып. 1. – С. 154–156.
31. *Поминов И.С., Власов Н.Н., Фролов Г.И.* Двухлучевой термостат к спектрометру ИКС-14 // Журн. прикл. спектроск. – 1966. – Т. 4, Вып. 3. – С. 287–288.
32. *Арбузов Б.А., Ерастов О.А., Ремизов А.Б.* Спектроскопическое изучение таутомерии этилового и метилового эфиров 4-кетотетрагидропиридин-3-карбоновой кислоты // Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 161, № 1. – С. 103–107.
33. *Ремизов А.Б., Свердлов Л.М.* Колебательные спектры и поворотная изомерия транс-1,4-дидиодциклогексана // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 179, № 6. – С. 1389–1391.

Поступила в редакцию
14.11.08

Альтшулер Нина Семеновна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Казанского государственного университета.

Ларионов Александр Леонидович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики Казанского государственного университета.

Монахова Наталья Ивановна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Казанского государственного университета.

Тузова Лидия Леонидовна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Казанского государственного энергетического университета.