

LA ANIVERSAREA UNEI MARI DESCOPERIRI FĂCUTE DE E. K. ZAVOISKY

*Membru corespondent Ion GERU
Institutul de Chimie*



E. K. ZAVOISKY (28.09.1907 – 09.10.1976)

Rezonanța electronică paramagnetică, cunoscută de asemenea și cu denumirea de rezonanță electronică de spin (RES), a fost descoperită în anul 1944 de Evghenii Konstantinovici Zavoisky, conferențiar la Catedra de fizică experimentală a Universității de Stat din Kazani (Federația Rusă). Instalația, la care a fost făcută descoperirea, fusese proiectată și confecționată de autor.

E. K. Zavoisky s-a născut la 28 septembrie (15 septembrie după stilul vechi) 1907 în orașul Moghiliov-Podolsk de pe Nistru în familia medicului militar K. I. Zavoisky și a E. N. Zavoiskaya. În 1908 familia sa se transferă în orașul Kazani. Evghenii, după absolvirea Școlii medii de 9 ani, în 1926, este admis să-și facă studiile la secția de matematică a Facultății de Fizică și Matematică a Universității din Kazani, pe care o absolvete în 1930. Studiile în aspirantură, efectuate în aceeași universitate, s-au finalizat cu susținerea tezei de candidat în științe fizico-matematice (1933), după care obține poziția de conferențiar universitar la Catedra de fizică experimentală cu exercitarea funcției de șef de catedră.

Erau vremurile când în URSS se creau o serie de laboratoare specializate în domeniul undelor ultracurte, unul dintre acestea fiind deschis și la Universitatea din Kazani. În cadrul lui, E. K. Zavoisky începe studiul proprietăților fizice și chimice ale substanțelor supuse acțiunii radiației electromagnetice în domeniul undelor ultracurte. La prima etapă tânărul savant a inițiat cu mult entuziasm studiul rezonanței electrice (fenomen ce se produce la interacțiunea componentei electrice a unde electromagnetice cu substanța).

Cercetările, în faza inițială, nu au dus la rezultate de rangul unor descoperiri în fizică. Însă, inventarea metodei „curentului de grilă” pe parcursul investigațiilor, precum și tendința de a efectua măsurători ale absorbției energiei undelor electromagnetice în domeniul radio- și microundelor în condiții de rezonanță, au pregătit terenul pentru descoperirea fenomenului numit rezonanța electronică paramagnetică. Pentru a se ajunge însă la această performanță științifică a fost necesar să treacă 11 ani. Materiale-

le ce țin de istoria descoperirii rezonanței electronice paramagnetice sunt publicate în [1-5].

Istoria cunoașterii demonstrează că revelațiile științifice nu apar la întâmplare. Ele au loc atunci, când există factori obiectivi și subiectivi, a căror combinație, în anumite condiții, produc descoperirea.

Mai mult decât atât, deseori soarta descoperirii depinde de soarta autorului ei. Sugestivă în acest sens este descoperirea teoriei grupurilor în matematică de către Evariste Galois (25.10.1811 – 31.05.1832), care nu a fost înțeles de către matematicienii contemporani lui și care și-a pierdut viața la vârsta de numai 20 de ani și 5 luni, fiind rănit mortal la duel. Rezultatele științifice obținute de E. Galois au fost publicate numai în 3 articole, o parte din ele se conțineau în răvașul său scris în chiar noaptea din ajun de duel. Valorificarea acestor rezultate, făcută mult mai târziu, l-a plasat pe Evariste Galois în rândul celor mai remarcabili matematicieni ai secolului XIX. Nimeni nu știe câte descoperiri excepționale în matematică ar mai fi făcut acest tânăr talentat dacă ar fi avut un alt destin.

Printre factorii pozitivi care au facilitat descoperirea rezonanței electronice paramagnetice, în afară de constituirea la Universitatea din Kazani a Laboratorului de unde ultracurte, poate fi considerată pasiunea lui Evghenii Zavoisky pentru radiotehnică. Fiind elev în clasa a IX-a a Școlii nr.10 din Kazani, el frecventa secția radioclubului pe lângă fabrica de textile din apropierea școlii, unde a făcut cunoștință cu diferite construcții radiotehnice și a construit primul său aparat de radio. În anii studenției, a elaborat un dispozitiv pentru dirijarea mecanismelor la distanță, pentru care a primit certificat de invenție [2]. În anul 1930, a fost înmatriculat în aspirantura de la

Universitatea din Kazani, iar în perioada 01.03.1931 – 15.10.1931 fusese delegat în Laboratorul Central Radio din Leningrad [2], unde a lucrat în domeniul undelor ultracurte asupra viitoarei sale teze.

Printre rezultatele științifice importante, obținute în această etapă a activității sale științifice, trebuie menționată elaborarea, împreună cu V. P. Vinnik, a unei metode noi de generare a undelor ultracurte. Acest fapt a permis generarea radiației electromagnetice cu lungimi de undă mai mici și cu mărirea de câteva ori a randamentului în comparație cu dispozitivele cunoscute la acea vreme. Indiscutabil, preocupările tânărului savant în domeniul radiotehnicii și tehnicii de unde ultracurte au contribuit la pregătirea terenului pentru descoperirea rezonanței electronice paramagnetice.

Un alt factor care a apropiat momentul descoperirii fenomenului RES, a fost constituirea grupului de cercetători cu interese științifice comune în componența lui E. K. Zavoisky (fizician cu experiență de lucru în radiotehnică și tehnica undelor ultracurte), S. A. Altșuler (fizician, specialist în fizica teoretică) și B. M. Kozârev (specialist în domeniul chimiei fizice). Pentru acești cercetători erau specifice nu numai interesele științifice comune, dar și relațiile strânse de prietenie, pe care fiecare le-a păstrat toată viața.

Iată ce mărturisește S. A. Altșuler: „Cu Evghenii Konstantinovici eram cunoscuți încă fiind studenți... Știam că este preocupat de ceva, dar nici prin minte nu-mi trecea de ce anume. Și iată, când el a anunțat ideea de a încerca să determinăm momentul magnetic al nucleelor, însă nu în fascicol ca la Rabi, dar în stare condensată, pe baza absorbției undelor radio, aceasta m-a interesat enorm. Atunci el l-a atras pe Boris Mihailovici [Kozârev – n. n.] și noi în trei ne-am pus pe muncă. Ne-a reușit, așa că am fost primii.”

Ce l-a determinat pe Evghenii Zavoisky să se lase preocupat de rezonanța electronică paramagnetică? se întreabă în continuare S. A. Altșuler. Aceasta nu s-a întâmplat dintr-o dată. Inițial el a studiat rezonanța magnetică nucleară. „Eu am fost din 1933 aspirant la I. E. Tamm. Mie mi-a fost pusă sarcina să verific teoria lui privind momentele magnetice ale nucleelor. Eram bine inițiat în această problemă. Și de aceea, când a apărut renumita lucrare a lui Rabi, am făcut un raport pe marginea ei la seminarul nostru.

Rabi a fost primul care a aplicat metoda rezonanței magnetice. Metoda lui Rabi este metoda cu fascicule moleculare. Aceasta este continuarea lucrării lui Stern și Gerlach: fascicolul de atomi sau molecule se propagă în câmp magnetic. În așa câmp se producea inversarea [momentelor magnetice –

I. G.], adică era posibil de determinat momentul magnetic al nucleelor.

Și iată aici, după mine, lui Evghenii Konstantinovici i-a venit ideea de a măsura aceste momente magnetice pe baza absorbției undelor radio. Anume după acest seminar s-a format grupul nostru și el a hotărât să utilizeze metoda sa a curentului de grilă pentru măsurători ai absorbției, cauzate de rezonanța nucleară – absorbția câmpului magnetic alternativ, adică aceeași rezonanță.

Apoi, a apărut lucrarea lui C. J. Gorter, care a căutat să valorifice aceeași idee în 1936. Însă rezultatul a fost negativ. Articolul lui tocmai așa și se numea: *Rezultatul negativ al experimentului privind detectarea rezonanței magnetice nucleare* [6]. E. K. Zavoisky a realizat un șir de îmbunătățiri în comparație cu Gorter. El avea generator, care permitea obținerea frecvențelor mai înalte, iar principalul – a aplicat metodă indirectă cu sensibilitate foarte înaltă, dar nu metoda directă calorimetrică, care era utilizată de Gorter, pentru măsurători de absorbție a energiei.

Iată atunci a fost o perioadă de timp foarte interesantă și plăcută, când se propuneau și se discutau diferite posibilități. Noi am inventat metode pentru micșorarea timpurilor de relaxare, introducând impurități magnetice. A fost chiar inventat un sistem de curgere a apei. În apă sunt protoni, a căror rezonanță protonică ar putea fi măsurată. Rabi a efectuat experiențe cu protoni. El a determinat cu precizie mare momentul magnetic al protonului. Acesta s-a demonstrat a fi mic. A fost o senzație. Rabi pentru descoperire a obținut Premiul Nobel.

Însă acestea au fost lucruri diferite: la Rabi – în fascicule, iar la noi – în substanță, prin absorbția energiei. Se părea ca efectul a fost găsit de Evghenii Konstantinovici și noi, însă certitudine nu aveam. Recent eu am propus să se ia magnetul cu care efectuați experimente în 1939, și să se clarifice dacă se vede efectul sau nu se vede.¹ Poate că din cauza câmpului [magnetic – I. G.] foarte neomogen, magnetul doar este mic, de aceea efectul ba se vedea, ba nu, în funcție de aceea unde este situată substanța. Câmpul [magnetic – I. G.] era neomogen, iată de ce n-am obținut efectul.”

Cel de-al Doilea Război Mondial a provocat un dezastru în știință. Lucrările în domeniul RMN au fost întrerupte.

„La începutul războiului am plecat în armată. În

¹ Tentativele experimentale ale lui E.K. Zavoisky de a detecta rezonanța magnetică nucleară au fost efectuate cu utilizarea magnetului Dubois elaborat la mijlocul secolului XIX [2].

1944 a fost publicată lucrarea *O metodă nouă de investigare a relaxării paramagnetice*. N-am avut la ea nicio atribuție, deși numele meu de familie figura primul: Altsuler, Zavoisky, Kozârev. În articol se descria metoda absorbției paramagnetice și se discuta despre posibilitatea utilizării ei pentru detectarea rezonanței magnetice nucleare. Această metodă avea o sensibilitate atât de înaltă, încât putea evidenția rezonanța la momentele [magnetice – I. G.] atomice în soluție chiar la temperatura camerei.

Și iată, studiind absorbția paramagnetică în câmpuri [magnetice – I. G.] perpendiculare, când frecvența era destul de înaltă, dumnealui [Zavoisky – I. G.] a descoperit acolo tot rezonanță, însă rezonanța era cauzată nu de nuclee, ci de electroni, de momentele magnetice electronice la frecvență înaltă, deoarece momentul magnetic al electronului este de 1840 ori mai mare decât momentul magnetic al nucleului și frecvența trebuie să fie mai mare” [2].

Se părea că succesul este iminent: pregătirea excelentă a lui E. K. Zavoisky, experiența sa bogată de lucru în domeniul radiotehnicii și tehnicii undelor ultrascurte [3] conjugată cu tenacitatea colegilor săi scurtau tot mai mult calea spre marea descoperire a rezonanței electronice paramagnetice. Piedica venise de unde se așteptau mai puțin, greu de imaginat, pentru că au pus-o chiar savanți din Academia de Științe a URSS. A descris situația însuși E. K. Zavoisky peste 30 de ani, făcând trimitere la faptul că în perioada 1941-1945 la Universitatea din Kazani a fost evacuat Institutul Fizico-Tehnic „A. F. Ioffe” din Leningrad. Într-o bună zi, aici poposește o comisie din Moscova (L. A. Arțimovici, M. S. Sominskii, S. Yu. Lukianov), numită de către vicepreședintele Academiei de Științe a URSS cu scopul de a depista la Universitatea din Kazani lucrări sau aparatură care ar putea fi folosite de către AȘ URSS. „Comisia a intrat în laboratorul nr. 5 fără a bate la ușă, în momentul când eu observam rezonanța magnetică nucleară, lucram la instalație și cu ajutorul reostatului variam intensitatea curentului în electromagnetul Dubois. Această instalație prin nimic nu se deosebea de acelea care se folosesc acum, numai că în ele se utilizează electromagneți cu omogenitatea câmpului mult mai mare. Comisia a intersectat raza de lumină [care se propaga – n. n.] de la galvanometru până la scara [intensității curentului – I. G.] ignorând gesturile mele; a stat jumătate de minut, după care a urmat fraza: „Aici totul este lucrat manual și nu are nicio importanță științifică”. Am încercat să dau replica, însă comisia era deja după ușă. Atât... Mi s-a spus: „Dacă mâine nu veți arunca tot din această cameră, atunci ușa va fi păzită de santinele cu indicația de

a nu vă permite să intrați”. Să distrug instalația nu puteam, deoarece am lucrat asupra construirii ei mai mult de un an și jumătate, iar pregătirea concepției noastre RMN a durat mai mult de doi ani și de ea a fost sudată întreaga viață a celor trei (S. A. Altsuler, B. M. Kozârev și eu). Însă ne-am conformat avertismentului, camera a fost distrusă, aparatura, ca un gunoi, aruncată după ușă, iar... în camera nr. 5 (cu suprafața de circa 80 m²) mai mult de un an și jumătate se împărțea pâinea pentru colaboratorii Institutului Fizico-Tehnic „A. F. Ioffe”. Încăperea așa și rămăse goală. Ulterior aici s-a produs un incendiu și ea a stat mult timp ca un monument trist al celor întâmplate. Trecând pe lângă acest loc, eu și acum mă simt ca la cimitir, unde zac persoane apropiate...” [1].

Un alt factor negativ a fost, desigur, lipsa magnetului cu omogenitatea câmpului magnetic mai înaltă, decât cea a magnetului Dubois. Dacă E. K. Zavoisky ar fi avut la dispoziție un asemenea magnet, atunci după cum rezultă din materialele prezentate în Laboratorul-muzeu „E. K. Zavoisky” de la Universitatea din Kazani [3], rezonanța magnetică nucleară ar fi fost descoperită de către el deja în 1939. Realitatea însă a fost alta: rezonanța electronică paramagnetică a fost descoperită de către E.K. Zavoisky în 1944, iar rezonanța magnetică nucleară, fenomen asemănător cu rezonanța electronică paramagnetică, a fost descoperită în 1946 independent de două grupuri de cercetători din Statele Unite ale Americii (E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound [7] și F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard [8]). În 1952, E. M. Purcell și F. Bloch au fost menționați cu Premiul Nobel, pe când E. K. Zavoisky, deși a fost înaintat de trei ori (1959, 1964, 1976) din partea Academiei de Științe a URSS la Premiul Nobel așa și nu a fost onorat cu această înaltă distincție, care se acordă doar savanților în viață. E. K. Zavoisky s-a stins din viață la 9 octombrie 1976.

După descoperirea rezonanței electronice paramagnetice investigațiile în acest domeniu au fost extinse la Universitatea din Kazani, dar și în timp scurt inițiate la Institutul Fizico-Tehnic din Kazani, fondat în august 1945, precum și în alte centre științifice din Uniunea Sovietică și de peste hotare.

În 1961 a început colaborarea științifică de lungă durată în domeniul RES între Institutul de Chimie al Academiei de Științe a RSSM și Institutul Fizico-Tehnic din Kazani. Prima lucrare științifică în cadrul acestei colaborări a fost publicată în 1961 în revista *Доклады АН СССР* [9]. În 1969 la Kazani a avut loc Conferința jubiliară cu participarea largă a savanților de peste hotare, consacrată aniversării a 25-a a descoperirii rezonanței electronice

paramagnetice de către E. K. Zavoisky (la conferință a participat și autorul acestui articol [10, 11]). În alocuțiunea sa laureatul Premiului Nobel A. Kastler (Franța) menționa: „Când aseară ne apropiam de aeroportul din Kazani, pentru a fi prezenți la această conferință, avionul nostru zbura deasupra râului Volga. A fost un moment emoționant să vedem acest râu. Volga începe de la un izvor mic, crește tot mai mult și mai mult și, în sfârșit, se transformă într-un flux gigantic, cu multă apă, ca marea. Așa și rezonanța paramagnetică. Ea a început de la un mic experiment realizat aici, la Universitatea din Kazani, 25 de ani în urmă. Pe parcurs, s-a transformat într-un domeniu uriaș de investigații, soldat cu mii de experiențe și publicații...” [12].

După 45 de ani de la această constatare, s-a schimbat numai faptul că sintagma „mii de experiențe și publicații” trebuie înlocuită cu „zeci de mii de experiențe și publicații”.

Rezonanța electronică paramagnetică este aplicată pe larg în fizică, chimie, mineralogie, metrologie, biologie, medicină, precum și în comunicațiile spațiale și radioastronomie, unde se utilizează generatoare și amplificatoare cuantice în domeniul microundelor (masere), care spre deosebire de oricare alte tipuri de generatoare și amplificatoare în acest domeniu spectral, pot funcționa și la temperaturi foarte joase (aproape de temperatura absolută $T = 0$), având caracteristici tehnice de performanță înaltă. Mai mult ca atât, descoperirea acestui fenomen fundamental a stimulat dezvoltarea unui șir întreg de direcții științifice noi: rezonanța acustică paramagnetică [13], rezonanța dublă electron-nucleară [14], rezonanța magneto-acustică [15], rezonanța magnetică nucleară în cristale magnetice ordonate [16-18], rezonanța dublă electron nucleară fero- și antiferomagnetice [19], rezonanța dublă electron-nucleară magneto-acustică [20] ș. a.

Dezvoltarea în continuare a radiospectroscopiei a fost cauzată de implementarea în practică a unor idei noi, fapt care a permis mărirea considerabilă a volumului de informație despre sistemul de spini, obținut prin modificarea metodei RMN. Această modificare constă în utilizarea consecutivității de multe impulsuri electromagnetice și realizarea metodei „medierii coerente” în spațiile de spin pe baza „Hamiltonianului mediu” [21,22]. Metoda fusese utilizată de asemenea și în cazul consecutivității impulsurilor de hiper- și terasunet, care interacționează cu Bose-particule (excitoni, fononi, magnoni) în lipsa câmpului magnetic constant [23].

În 2013, Editura Springer a publicat monografia [24] în ajunul aniversării a 70-a a descoperirii de

către E. K. Zavoisky a fenomenului de rezonanță electronică paramagnetică, iar în 2014 în Kazani a avut loc Conferința Internațională „Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications” consacrată acestei aniversări. Din 1984 Institutul Fizico-Tehnic din Kazani poartă numele acad. E. K. Zavoisky, iar din 1991 anual se înmânează Premiul Zavoisky pentru cele mai performante rezultate științifice în domeniul rezonanței electronice paramagnetice, selectate de către Comitetul Internațional Zavoisky. Ceremonia înmânării Premiului Zavoisky are loc la Kazani, laureații fiind oaspeți de onoare ai Guvernului Republicii Tatarstan.

Bibliografie

1. Чародей эксперимента. Сборник воспоминаний об академике Е. К. Завойском. Под ред. В.Д. Новикова и Н.Е. Завойской. Москва, Наука, 1993, 254 с.
2. Завойская Н. Е. История одного открытия. Москва, ООО „Группа ИДТ”, 2007. 206 с.
3. Силкин И. И. Евгений Константинович Завойский. Документальная хроника научной и педагогической деятельности в Казанском университете. Под редакцией А. В. Захарова и Н. Е. Завойской. Казань, Изд-во Казанского университета, 2005. 239 с.
4. Завойский В. К. Е.К. Завойский. Казань, Изд-во Казанского университета, 1980. 120 с.
5. Завойский Е. К. Избранные труды. Электронный парамагнитный резонанс и физика плазмы. Москва, Наука, 1990. 344 с.
6. Gorter C. J. Negative result of an attempt to detect nuclear magnetic spins. *Physica* 3, № 9, 995-998 (1936)
7. Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in solid. *Phys. Rev.* 69, 37-38 (1946)
8. Bloch F., Hansen W.W., Packard M., Nuclear induction. *Phys. Rev.* 69, 127 (1946).
9. Аблов А. В., Яблоков Ю. В., Жеру И. И. Изучение строения некоторых комплексов ацетата и хлорацетата меди методом электронного парамагнитного резонанса. Доклады АН СССР 141, № 2, 343-345 (1961).
10. Жеру И. И., Бендерский А. Ф., Петрович Д. В. Аномальная температурная зависимость спектров ЭПР $TlSbS_2Mn$. Тезисы докладов Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу, Казань, 1969, с. 54.
11. Жеру И.И., Москаленко С. А., Шмиглюк М. И. Параэлектрический резонанс на экситонах в полупроводниках. Тезисы докладов Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу, Казань, 1969, с. 65 - 66.
12. Кастлер А. К вопросу о предыстории открытия электронного парамагнитного резонанса. В сб.: Парамагнитный резонанс (1944 – 1969), Москва, Наука, 1971, с. 14.
13. Альгшулер С.А. Резонансное поглощение

звука в парамагнетиках. Доклады АН СССР 85, № 6, 1235-1238 (1952).

14. Feher G. Observation of nuclear magnetic resonance via the electron spin resonance line. Phys. Rev. 103, № 3, 834-835 (1956).

15. Ахиезер А. И., Барьяхтар В. Г., Пелетминский С.В. Спиновые волны. Москва, Наука, 1967. 368 с.

16. Туров Е. А., Петров М. П. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. Москва, Наука, 1969, 260 с.

17. Нарат А. Ядерный магнитный резонанс в магнетиках и металлах. В сб.: Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах, под ред. Е. А. Турова. Москва, Мир, 1970. с. 163-236 [traducere din engleză].

18. Петров М. П., Чекмарев В. П., Паугурт А. П. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. В сб.: Проблемы магнитного резонанса, гл. ред. А.М. Прохоров. Москва, Наука, 1978, с. 289-309.

19. Смоленский Г. А., Леманов В. В., Недлин Г. М., Петров М. П., Писарев Р. В. Физика магнитных диэлектриков. Ленинград, Наука, 1974, 454 с.

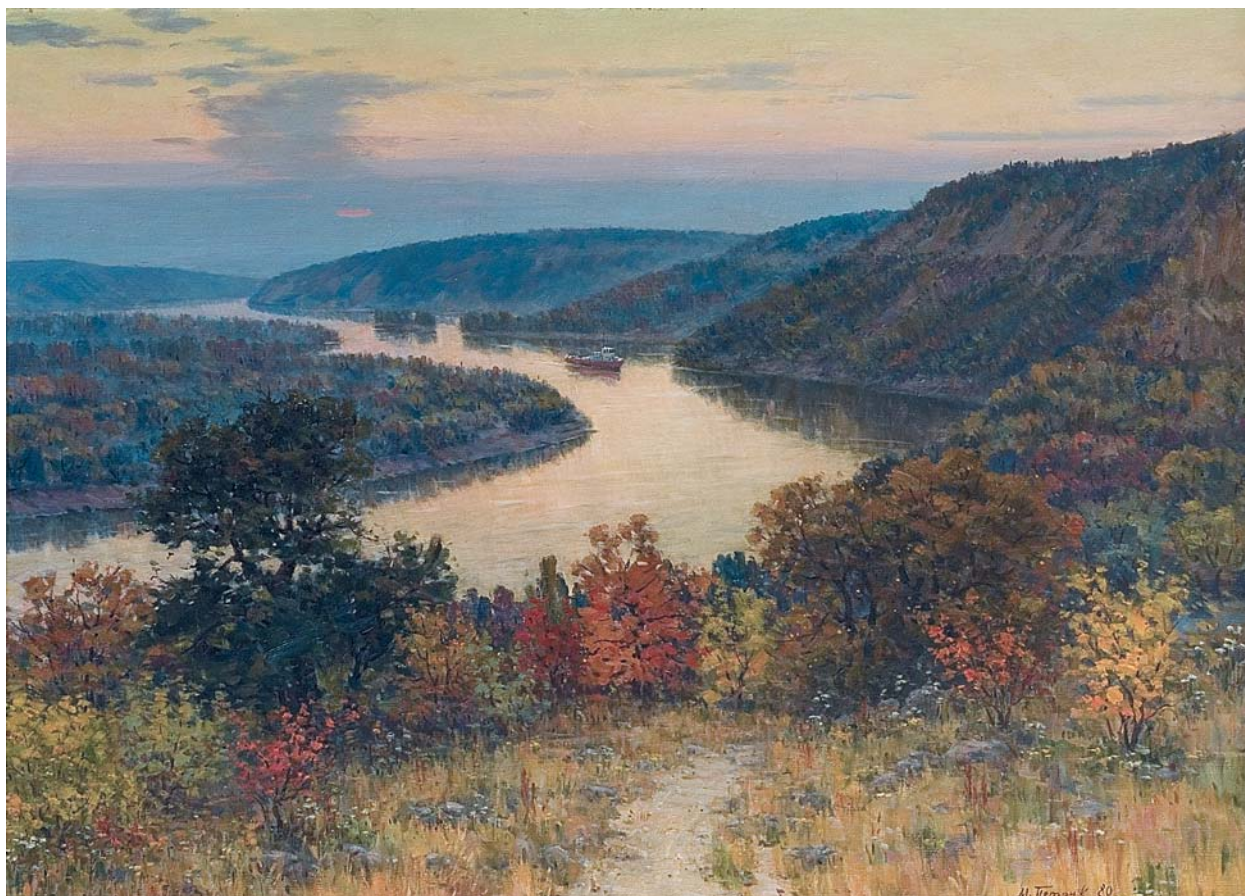
20. Дейген М. Ф., Жеру И. И. Двойной электронно-ядерный магнитоакустический резонанс в локальных электронных центрах. ФТТ 9, № 9, 2611 – 2618, 1967.

21. Уо Дж. Новые методы ЯМР в физике твердого тела. Москва, Мир, 1978. 179 с. [traducere din engleză].

22. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. Москва, Мир, 1980. 504 с. [traducere din engleză].

23. Geru I. I. Narrowing of the exciton lines using WANDER method of solid state NMR spectroscopy. Journal of Phys.: Conference Series 324, 012023 (2011); doi: 10.1088/1742-6596/324/1/012023; <http://iopscience.iop.org/1742-6596/324/1/012023>.

24. Geru I., Suter D. Resonance Effects of Excitons and Electrons. Basics and Applications. Heidelberg, Springer, 2013, 283 p.; doi: 10.1007/978-3642-35807-4.



Mihail Petric. *Seara pe Nistru*, u/p, 110 × 150 cm, 1980. Din colecțiile MNAM