

A FOLYAMATOK MEGFORDÍTHATATLANSÁGA ÉS A SPINECHÓ

Kucsera Robin¹, Simon Ferenc^{1,2}

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Természettudományi Kar

² HUN-REN Wigner Fizikai Kutatóközpont

Bevezetés

Ismert, hogy a hőtán második főtételének hétköznapiakban is megfigyelt jelenségei (pl. a melegebb test lehül, miközben a hidegebb felmelegszik kölcsönhatásuk során) szorosan összefüggenek a folyamatok megfordíthatatlanságával, irreverzibilitásával. Egy korábbi cikkben (Fizikai Szemle 2022/10) bemutattuk, hogy bizonyos érdekes körülményeket teremtve létrehozhatunk olyan folyamatokat, melyek *látszólag* sértik a hőtán második főtételét. Erre egy példát is konstruáltunk, az ún. lamináris áramlásban előállítható Loschmidt-echót, amikor is a rendszerben eredetileg jelenlévő, majd elvesző koherenciát vissza is tudjuk állítani. A jelenség hátterében az áll, hogy a koherencia eltűnése nem spontán folyamatok eredménye, hanem külső erő hatására következik be, azaz nem történt irreverzibilis információvesztés. Ezért hozható vissza a koherencia, és a második főtétel természetesen nem sérül.

Történetileg az első Loschmidt-echót ún. magmágneses rezonancia (*nuclear magnetic resonance*, NMR) kísérletekben állította elő Erwin L. Hahn 1950-ben [E. L. Hahn 1950]. A maga korában a felfedezés annyira meglepő volt Hahn számára is, hogy hosszú ideig nem merete publikálni, félve attól, hogy köznevetség tárgya lesz, ha egy, a második főtételt sértő megfigyelést publikál. A berendezését szétszedte, újra összerakta, folyton arra gyanakodva, hogy a megfigyelt echó csak egy kísérletes műtermék. Végül elméletileg is meg tudta mutatni, hogy a spinechó jelensége levezethető az NMR alapegyenleteiből. Mára minden NMR-berendezés, a mágneses rezonanciás képalkotáson (*magnetic resonance imaging*, MRI) alapuló orvosi diagnosztikai berendezés is kihasználja a spinechó jelenségét, igen gyakran akár több ezer echót is megmérve. A jelenség így segítségünkre van új gyógyszerek elkészítésében, betegségek diagnosztizálásában, új anyagok

kutatásában, de akár kvantumtechnológiai alkalmazásokban is. Az NMR-spinechóhoz hasonló sémák segítenek pl. a neutronspektroszkópiában az energiafelbontás növelésében a magyar vonatkozású, Mezei Ferenc által felfedezett neutronspin-echó módszerének segítségével [Mezei 1979], amiről a Fizikai Szemle is beszámolt (Fizikai Szemle 1975/8 és Fizikai Szemle 2020/1). Cikkünkben az NMR-spinechó fontos és igen érdekes jelenségét járjuk körül, egyben megmutatjuk, hogy a segítségével a Loschmidt-echó akár egymás után több ezerszer is újra létrehozható. Munkánkban egy közönséges anyagot, csapvizet vizsgálunk, és megmutatjuk, hogy a hidrogén ¹H izotópjában (prócium) található protonok magspinjének koherenciája akár több másodperc elteltével is megmarad.

Az NMR alapjai

A mágneses rezonancia abból indul ki, hogy mágneses térbe (B_0) helyezve egy nemnulla magspinnel rendelkező rendszerben eredő mágnesezettség jön létre, még ha ez nem túl jelentős is. Az egyik legismertebb példa a víz, ahol a protonok $I = 1/2$ magspinje miatt kapjuk az eredő M mágnesezettséget. Egyensúlyi állapotban M párhuzamos a mágneses térrel. Azonban az egyensúlyi irányból kitérítve M a külső B_0 tér körül precessziót végez, ez az ún. Larmor-precesszió jelensége. Az általunk használt 7 tesla mágneses indukciójú szupravezető mágnesben a precesszió frekvenciája kb. 300 MHz. Ez azt jelenti, hogy amennyiben a vízmintát mágnesetekercsbe helyezzük – amelynek a tengelye a B_0 irányára merőleges síkban van – a tekercsben indukált feszültséget kapunk. A mágnesezettség B_0 irányából történő kitérítését szintén mágneses térrel végezzük: amennyiben alkalmazunk egy kisebb, B_1 mágneses teret, akkor ekörül az M elkezd elfordulni. Azonban a Larmor-precesszió is azonnal elindul, ezért a B_1 hatása

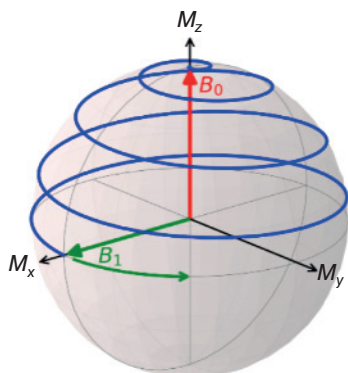


Kucsera Robin a BME-n elsőéves fizikus MSc hallgató. Érdeklődési köre az anyagtudomány és spektrometria. A Spin-spektroszkópia csoport tagjaként a gyémánt rácshibáit vizsgálja NMR-spektroszkópiai módszerekkel.



Simon Ferenc fizikus, egyetemi tanár, a BME TTK dékánhelyettese. Érdeklődési területei: szilárdtest-spektroszkópia, a spintronika, kvantuminformáció-elmélet és a fizika népszerűsítése. Legfontosabb eredményei: az itineráns elektronok mágnesesrezonancia-jelének felfedezése új fémekben, a spinrelaxáció egyesített elméletének kidolgozása, spinnel nyomjelzett szén nanocsövek előállítása és triplétt optikai állapotok felfedezése nanocsövekben. ERC- és Lendület-pályázatok vezetője.

csak akkor lesz jelentős, ha az iránya a Larmor-precessziót követve a B_0 -ra merőleges síkban elfordul. Ennek következményeként az M a B_1 alkalmazása során az egyensúlyi állapotából kiindulva egy, az 1-es ábrán bemutatott spirálpályán mozog.



1. ábra. A Larmor-precessziót követő B_1 mágneses tér hatására az M mágneszettségre folyamatos forgatónyomtékk hat, ami így egy spirálpályán fog mozogni

Érdekes módon, ez a B_1 mágneses tér ugyanazzal a szolenoiddal létrehozható, mint amivel az indukált feszültséget detektáljuk. Ez azért lehetséges, mert bár a szolenoidban folyó váltakozó áram egy irány mentén szinuszos mágneses teret eredményez, ez azonban felbontható két egymással szemben forgó mágneses térre, amelyek közül az egyik éppen a Larmor-precesszió irányába forog, és amennyiben a forgás frekvenciája a Larmor-frekvenciával megegyezik, éppen a kívánt hatást hozza létre. A rezonancia kifejezés arra utal, hogy a B_1 forgó mágneses tér forgási frekvenciájának rezonanciában kell lennie a Larmor-frekvenciával.

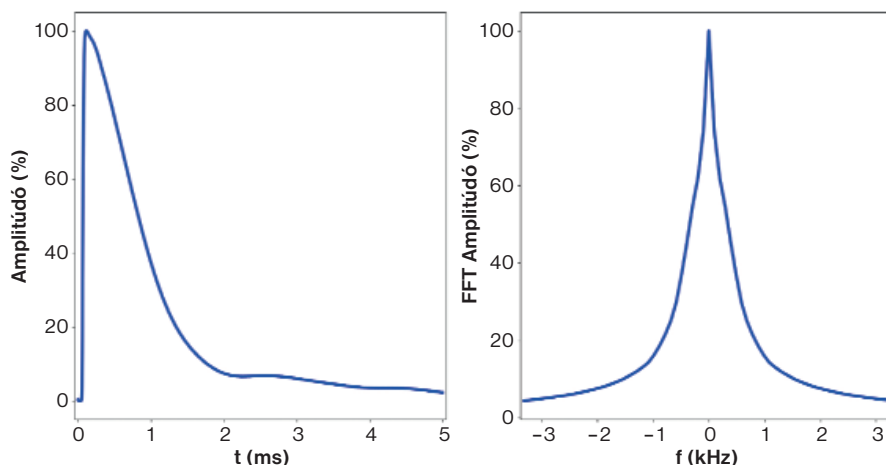
A B_1 mágneses teret megfelelő ideig alkalmazva, a mágneszettséget az egyensúlyi irányhoz képest merőleges irányba fordíthatjuk el, az ilyen impulzust nevezzük 90° -os impulzusnak. Az impulzus kikapcsolása után a mágneszettség a B_0 irányához képesti merőleges síkban precesszál és hoz létre egy indukált feszültséget. Látszik, hogy célszerű egy olyan koordinárendszerrel választani a leírásban, amelyik a Larmor-frekvenciával precesszáló mágneszettséggel együtt forog. Ebben a forgó koordinárendszerben felvehetjük az X és Y irányokat, melyek kiválasztása attól függ, hogy a forgó B_1 teret milyen időpillanatban indítjuk.

A spinechó

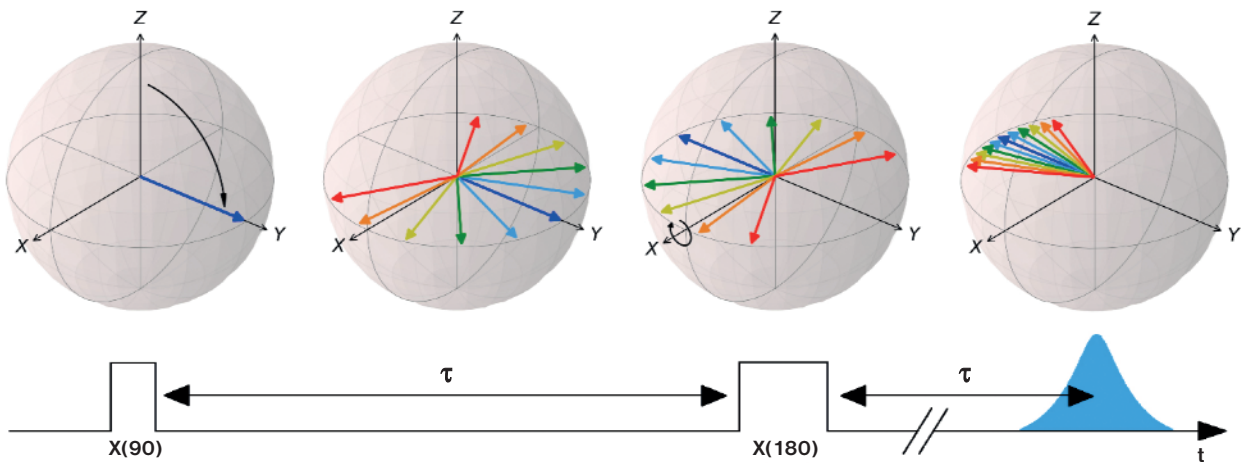
A B_0 -ra merőleges síkban precesszáló mágneszettség nagyon gyorsan elvész, ennek az esetek nagy részében a B_0 külső tér inhomogenitása az oka. Az inhomogenitás azt eredményezi, hogy a magspinek különböző sebességgel precesszálnak, ezért a forgó koordinárendszerből szemlélve azt találjuk, hogy az M gyorsan eltűnik. Az indukált feszültség burkolóját is mutatjuk a 2. ábrán. Fourier-transzformációval megkaphatjuk az időtartománybeli burkoló jelekből a jel spektrumát. Az inhomogenitás nagyságát is érdemes megvizsgálni: egy szokásos szupravezető mágnes inhomogenitása néhány ezrelék, azaz egy 1 cm^3 -es mintában 7 T-s tér mellett a tér az átlagtól $7 \mu\text{T-t}$ térhet el. Egy kifejezetten NMR céljára gyártott nagyhomogenitású mágnesre ez az érték tipikusan 10 ppm (parts per million), tehát az eltérés $70 \mu\text{T}$, ezt két lépésben szokás tovább javítani segédtekerccsekkel: az első fajta segédtekercs szintén szupravezető, tehát az első beállítást követően nem igényel további állítást (1 ppm -es szint). A BME-n használt rendszerünkben 2012 óta folyamatosan jelen van mind a 7 T-s tér, és a segédtekercek tere is. A szupravezetők tulajdonsága miatt ebbe csak kriogén folyadékot (cseppfolyós nitrogén és hélium) kell rendszeresen tölteni, de más formában nem kell gondoskodni a mágneses tér fenntartásáról. A tér eltűnésének időállandója a méréseink szerint százezer év nagyságrendjébe esik. További, szobahőmérsékleten lévő segédtekerccsekkel az inhomogenitás tovább csökkenthető. A mi rendszerünk esetében 3 ppb -s szint érhető el (parts per billion), azaz a 300 MHz -es Larmor-frekvencia esetén a megfigyelt jelek szélessége levihető 1 Hz -re.

A további diskuszióban azonban maradjunk az 1 ppm -es inhomogenitásnál: ez azt jelenti, hogy a spinek precessziójának sebessége az átlagos Larmor-frekvenciától 300 Hz -nyire térhet el. Ez azt eredményezi, hogy kb. 3 ms alatt a spinek közös forgása megszűnik, a megfigyelt jel 0 -vá válik.

Erwin Hahn azt találta, hogy amennyiben ezt a transziens jelet követően egy adott idő elteltével alkalmazott egy második impulzust, akkor újra megfigyelte az NMR-jelet. Amint a bevezetőben említettük, ez azért volt várat-



2. ábra. Az indukált feszültség gyorsan csökken a B_0 inhomogenitása miatt, ami miatt frekvenciatérben egy széles jelet kapunk. Az ábrán az NMR-detektáló tekercsben indukált feszültség burkolóját és ennek Fourier transzformáltját mutatjuk



3. ábra. Az X-Y síkba lefordított spinek elkezdnek szétfolyni, ami a jel nullára csökkenéséért felel. Egy újabb forgatás után viszont újra összeállnak, és detektálható egy NMR-jel

lan, mert a természetben hozzászoktunk, hogy egy spontán folyamatban eltűnő, szétszóródó fizikai mennyiség soha nem tér vissza. Ere példa egy pohár vízbe cseppentett tinta, vagy a pohárban hagyott víz, ami elpárolog. Vagy akár egy melegebb test, ami a környezet hőmérsékletére lehűl. Természetesen a fentiek alapján pontosan értjük, hogy ebben az esetben a spinek közös irányának és így az NMR jelnek az elvesztése nem spontán folyamat eredménye, hanem külső hatások következménye.

Mégis, hogy ezt szemléltessük, bemutatjuk a spinechó felfedezését követő népszerűsítő gondolatmenetet [Hahn 1953]. Képzeljük el a lehető legigazságosabb futóversenyt, ami abból áll, hogy a futók indulása után eltelik adott idő, amikor is a bíró jelére mindegyik futó a korábbival azonos sebességgel *visszafelé* kezd el futni a pályáján. Az eredeti eltelt idővel megegyező idő után mindegyik futó egyszerre fog a célba érni. Amennyiben a futók közös mozgását vizsgáljuk, azt találjuk, hogy a rajtjelet követően nem lesznek fázisban, viszont a visszafelé futást követően újra azonos fázisban egyszerre futnak majd át a célvonalon (3. ábra).

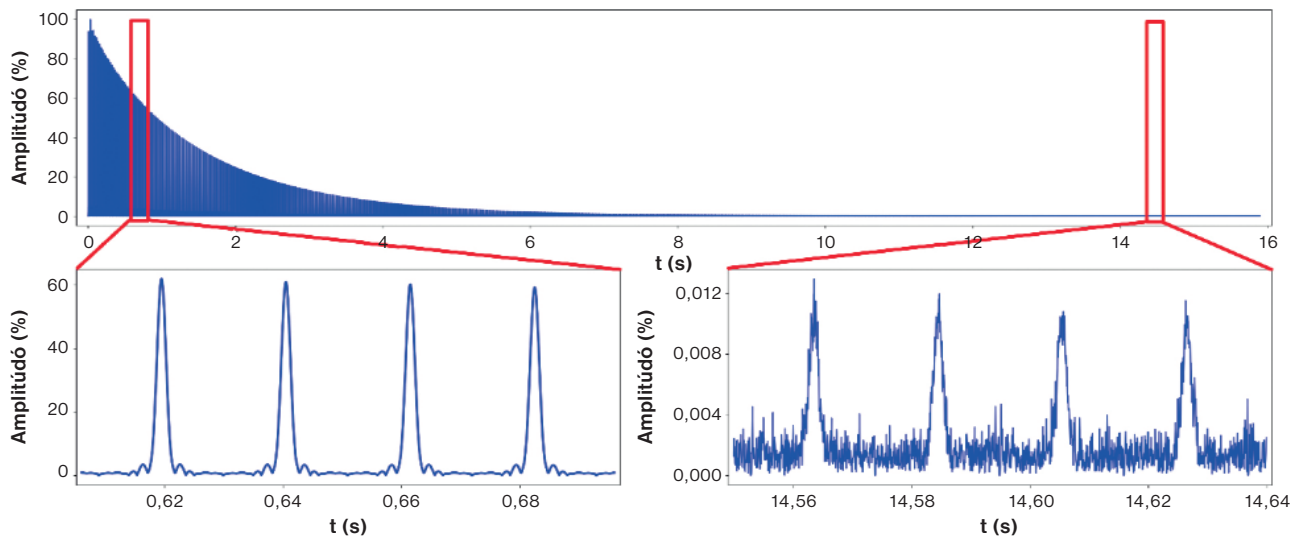
Az NMR-módszerben ezt úgy érhetjük el, hogy az első, X irányban alkalmazott 90 fokos impulzust (jelöljük $X(90)$ -nel) követően az Y irányban áll a mágnesezettség a forgó koordináta-rendszerben. Itt természetesen azonnal elkezdődik a jel csökkenése, hiszen mindegyik spin más és más sebességgel precesszál. Adott idő elteltével alkalmazunk egy $X(180)$ fokos impulzust, amint azt a 3. ábra mutatja. Ennek az a következménye, hogy azok a spinek, amelyek gyorsabban precesszálnak, mint a többiek, a forgatás után a pályájukon hátrébb kerülnek. Ezért a két impulzus között eltelt idővel megegyező nagyságú időt várva mindegyik spin újra azonos precessziós fázisba kerül, így előáll a spinechó jelensége: a spinek újra együtt állnak a $-Y$ irányban. Erről egyébként a Wikipedián találhatóunk egy szép animációt [Wikipedia].

Vegyük észre, hogy a spinechó jelensége nem sérti a hőtan második főtételét, hiszen az eredeti fázisvesztés sem spontán folyamat eredménye, hanem úgy mond a

rendszerbe beépített inhomogenitásé, ezért minden spin pontosan *tudja*, hogy számára mekkora is a lokális mágneses tér, ennek megfelelően mekkora a precessziós frekvenciája. Ezért az NMR-jel lecsengésére azt mondjuk, hogy ez egy információvesztés nélküli fázisvesztéses folyamat (angolul *dephasing*). Mivel nincs információvesztés, az entrópia sem változik. Létezik természetesen valódi információvesztéses dekoherenciafolyamat is, a víz NMR-jében ez leginkább a vízmolekulák diffúziója miatt következik be: ekkor a vízmolekulák egy másik lokális mágneses térű helyzetbe jutnak. Ez az ún. T_2 dekoherenciaidő (nevezik spin-spin relaxációs időnek is). Olyan ez, mintha a futók a visszafutáskor *elfelejtenek* az eredeti sebességüket, vagy éppenséggel két futó összebeszélne és felcserélnék a sebességüket, így átverve az igazságos futóverseny szabályait. Az NMR módszerben fontos szerepet játszik még a T_1 relaxációs idő (nevezik spin-rács relaxációs időnek is), amely azt adja meg, hogy a kitérített mágnesezettség mennyi idő alatt nő vissza a termikus egyensúlyi értékéhez a Z tengely mentén. Általában T_1 sokkal hosszabb, mint a T_2 idő, azonban vannak esetek, pl. egy nem viszkózus folyadék, ahol a két idő közel azonos nagyságú.

A spinechó bemutatott sémáján látszik az is, hogy az első spinechót követően egy további 180 fokos impulzussal egy újabb spinechó hozható létre. Azonban egy látszólag apró, mégis fontos módosítás, hogy jobb a következő impulzust $X(-180)$ fokos forgatással elvégezni, mert amennyiben az impulzus nem tökéletesen 180 fokos (ami egyébként technikailag nem is kivitelezhető), úgy a fázis hibája folyamatosan összeadódna. Viszont az alternálón kiadott $X(180)$ - $X(-180)$ impulzusok sorozata már fázis-hibára korrigált spinechók sorozatát eredményezi.

Feltehető a kérdés, hogy vajon hány-szor is figyelhetjük meg a spinechót, azaz a Loschmidt-echót. Esetünkben az NMR-jel gyors lecsengési ideje ~ 1 ms (az ún. T_2^* idő), viszont a vizsgált csapvízben a memóriavesztéses dekoherenciaidő (az ún. T_2 idő) kb. 1,5 s, tehát akár ezer echót is megfigyelhetünk, amint azt a 4. ábra is mutatja. Ennél több echót is megfigyelhetnénk, amennyiben szándékosan el-



4. ábra. Az echót generáló impulzusokat ismételve többször visszanyerhető az NMR-jel, több másodperc után is kivehető az eredeti jel. Ezeknek az echóknak a burkolója már az irreverzibilis információvesztést jellemzi

rontjuk a mágnesünk inhomogenitását, ezáltal tovább csökkentve a T_2^* időt. Esetünkben az igazi korlát instrumentális természetű volt: a 15 másodperces kísérletben a berendezésnek 1,5 millió pontot kellett felvennie, ami már elérte a digitalizáló kártya memóriájának határát (szokásos NMR-kísérletben ritkán mérünk 10 000 pontnál többet). A mérésekhez egy Tecmag Redstone típusú NMR-konzolt használtunk.

A 4. ábrán bemutatott spinechó kísérletsorozatban az az egyik megdöbbentő tény, hogy a protonspinechó mint kvantummechanikai objektumok koherens forgását elő tudjuk állítani újra és újra ezerszer, miközben a kísérlet 15 másodperces időtartama alatt összesen kb. 5 milliárd forgást végeznek. Azt mondhatjuk tehát, hogy a Loschmidt-echót igen sokszor egymás után létre tudjuk hozni, ami jól rámutat az irreverzibilis és reverzibilis folyamatok közötti különbségre, egyben a hőtan második főtételével kapcsolatos megértésünket és tudásunkat gazdagítja.

Kapcsolat a neutronspin-echóval

Az NMR-spinechót bemutatva, a magyar vonatkozású neutronspin-echót (NSE) is könnyebben leírhatjuk. Részletesebb tárgyalást találhatunk korábbi Fizikai Szemle-cikkekben (Fizikai Szemle 1975/8 és Fizikai Szemle 2020/1). A neutronszórás módszerekben a bejövő és szórt neutronnalábok közötti energiaváltozást (rugalmatlan szórás) vizsgálják, miáltal az anyagokban lévő atomi rezgési és mágneses kollektív gerjesztési módusokról szereznek információt. Az NSE módszerben a bejövő neutronok sebességeloszlása (azaz energiabizonytalansága) adja az

energiafelbontás korlátait. Az NSE módszerben a mintával történő kölcsönhatást megelőzően egy ún. preparációs mágneses teret alkalmaznak (egy preparációs zónában), amiben a különböző sebességű neutronok más és más időt töltenek el, ennek megfelelően a spinechó irányának Larmor-precesszió miatti elfordulása is sebességfüggő lesz. Azaz, a spinechó irányába lesz a sebességük *belekdolva*. Az anyaggal történő kölcsönhatást követően egy ún. visszafordító (vagy flipper) mágneses téren haladnak át a neutronok, amelynek következtében a spinjeik újra egy irányba fognak állni, azaz kialakul a neutronspin-echó. A módszer lényege, hogy a mintával való kölcsönhatás lesz az egyedüli oka annak, ha az NSE amplitúdója csökken. Ebben az értelemben ez olyan mintha az NMR-ben a T_2 idő mérésén keresztül vizsgálnánk az anyag tulajdonságait.

Köszönetnyilvánítás: A cikk szerzői köszönetet mondanak Dr. Kriza Györgynek az értékes kritikái észrevételeiért és a neutronspin-echó részletesebb tárgyalására tett javaslatért. A cikk elkészültét a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatta a K137852, TKP2021-EGA-02, és TKP2021-NVA-02, és a V4-Japán programok (2019-2.1.7-ERA-NET-2021-00028) által, valamint a Kulturális és Innovációs Minisztérium a Kvantuminformatika Nemzeti Laboratórium projekt (2022-2.1.1-NL-2022-00004) keretében.

HIVATKOZÁSOK

- [Hahn 1950] E. L. Hahn: *Spin echoes*, Physical Review **80**, 580 (1950).
- [Mezei 1979] F. Mezei: "Neutron Spin Echo and Polarized Neutrons" in Neutron Inelastic Scattering 1977, (IAEA, Vienna, 1978), p. 125.
- [Hahn 1953] E. L. Hahn, "Free nuclear induction" Physics Today **6**, 4 (1950).
- [Wikipedia] https://en.wikipedia.org/wiki/Spin_echo