

基于高灵敏度原子磁力计的超低场核磁共振谱学研究

徐文杰, 江敏, 彭新华

(合肥微尺度物质科学国家研究中心, 安徽合肥 230026)

摘要: 首先从理论上给出超低磁场下核磁共振谱线的频率位置和劈裂规律; 然后利用自主研制的基于高灵敏度原子磁力计的超低场核磁共振谱仪开展实验研究, 以典型的 AX_n 型有机物分子为例, 在零磁场下测量核自旋间的 J -耦合谱, 结合理论分析精确测量出多种有机物分子的 J -耦合参数. 对于零磁场下谱线结构相同的化学样品, 通过对样品施加微弱的静磁场 (\sim nT 量级), 观察到不同的样品具有独特的超低场核磁共振谱线劈裂, 这可以作为区分化学样品的“指纹”.

关键词: 超低场核磁共振; J -耦合谱; 原子磁力计

中图分类号: O482.53⁺2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2020.08.014

引用格式: 徐文杰, 江敏, 彭新华. 基于高灵敏度原子磁力计的超低场核磁共振谱学研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2020, 50(8): 1138-1143.

XU Wenjie, JIANG Min, PENG Xinhua. Study on ultra-low-field nuclear magnetic resonance spectroscopy based on high-sensitivity atomic magnetometer[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2020, 50(8): 1138-1143.

Study on ultra-low-field nuclear magnetic resonance spectroscopy based on high-sensitivity atomic magnetometer

XU Wenjie, JIANG Min, PENG Xinhua

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Hefei 230026, China)

Abstract: The frequency of the spectral line and the splitting rule under the ultra-low magnetic field were theoretically given. Then, using the home-built ultra-low-field NMR spectrometer based on a high-sensitivity atomic magnetometer, an experimental study on ultra-low-field NMR spectroscopy was carried out. Taking a typical AX_n -type organic molecule as an example, the J -coupling spectra under zero magnetic field was measured and the J -coupling parameters were accurately obtained by combining a theoretical analysis in a variety of organic molecules. For chemical samples with the same spectral structure under zero magnetic field, by applying a weak static magnetic field (nT) to the samples, it was observed that different samples have a unique ultra-low field NMR spectral splitting, which can be used as the "fingerprinting" of the sample to identify them.

Key words: ultra-low-field NMR; J -coupling spectrum; atomic magnetometer

0 引言

传统高场核磁共振(NMR)能够准确地获得物质的微观结构信息,同时又不会对物质内部结构造成损伤,因此被广泛应用在材料检测、医学成像等领域^[1-3].为了进一步提升核磁共振的检测灵敏度,主要采取提高外磁场强度的方式.随着外磁场的提高,大型超导磁体的制造难度和造价急剧增加;同时还造成磁场不均匀性的加剧,严重影响核磁共振谱线的绝对分辨率.根据报道结果^[4-5], 1 cm^3 体积的最佳静磁场不均匀性为 1 ppb ,因此相应谱线绝

对分辨率很难小于 100 mHz .为此,人们开始逐渐探索核磁共振从高磁场向超低场发展的可能性^[6-10].在超低场的情况下,不需要使用任何的超导磁体或者永磁体,因此可以解决由于磁场不均匀性导致的谱线展宽问题.由于高场核磁共振中的电磁感应探测方式对低频信号($<1\text{ kHz}$)不敏感,无法用于超低场核磁共振的探测,所以亟须解决超低场核磁信号的探测问题.

近年来,随着量子磁传感技术的发展,人们已经逐渐掌握了对低频弱磁信号的测量.例如,超导量子干涉仪磁强计(SQUID)的磁场探测灵敏度可

收稿日期: 2020-06-29; 修回日期: 2020-07-14

基金项目: 国家重点研究发展计划(2018YFA0306600), 国家自然科学基金(11661161018, 11927811, 12004371), 安徽量子信息技术首創(AHY050000), 统筹推进世界一流大学和一流学科建设专项资金资助(YD3540002002), 中国科学技术大学校青年基金(WK2030000018)资助.

作者简介: 徐文杰, 男, 1994年生, 硕士生. 研究方向: 原子核物理. E-mail: wjxu94@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 江敏, 博士. E-mail: dxjm@ustc.edu.cn

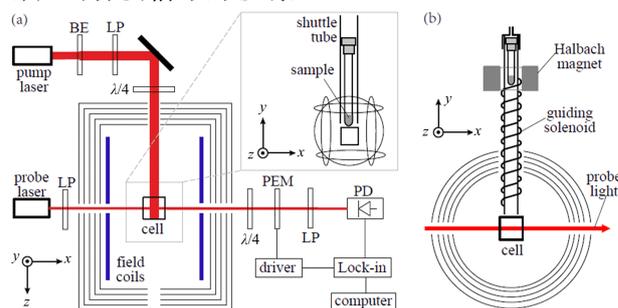
以达到 $\text{fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ 量级^[11], 具有极高空间分辨率的 NV 色心磁力计灵敏度可达到 $\text{nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ 量级^[12]. 特别是, 基于热原子气室的原子磁力计具有目前世界上最高的磁场检测灵敏度, 其中无自旋交换弛豫 (spin-exchange relaxation-free, SERF) 原子磁力计的灵敏度理论上可达到 $2 \text{ aT}/\sqrt{\text{Hz}}$ ^[13], 目前已实现的灵敏度为 $0.16 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ ^[14]. 原子磁力计的工作磁场环境以及非感应的磁场探测方式为超低场核磁共振提供了高灵敏检测手段^[15-17]. 基于原子磁力计的超低场核磁共振, 由于消除了对昂贵超导磁体的依赖, 具有突出的优势, 如经济、便携、极高的磁场均匀性等, 而且在医学、生物、化学、精密测量等方面都有广泛的应用潜力. 目前, 人们对基于原子磁力计的超低场核磁共振开展了一系列研究^[18-22], 并发现其独特的优势. 与高场核磁共振相比, 超低场核磁共振的显著特点是核自旋与外部磁场的塞曼相互作用变为微扰, 而核自旋间的内部相互作用成为主导. 因此, 超低场核磁体系是一个强耦合关联体系, 这将为核磁共振领域带来了新的谱学研究内容^[8-9, 23-24], 甚至可以获得更多的谱学信息^[8, 25].

本文利用自主搭建的基于原子磁力计的超低场核磁共振谱仪进行液态零场以及超低场核磁共振谱学研究. 首先, 介绍自主搭建的超低场核磁共振谱仪及其基本原理, 包括谱仪的结构和操作流程、系统的哈密顿量以及演化规律和探测原理等. 然后, 以典型的 AX_n 型有机物分子为例, 说明超低场核磁共振的能级结构和相应的谱线结构. 最后, 利用自主搭建的核磁共振谱仪开展了零场以及超低场核磁共振谱学实验研究, 在零场和超低场情形下实验测量了一系列有机分子样品的 NMR 谱, 结合理论分析并获得了样品的相关 J -耦合参数, 与理论预测相一致.

1 超低场核磁共振谱仪

实验中的超低场核磁共振谱仪是自主搭建的. 该装置以 SERF 原子磁力计为主体, 其基本结构如图 1(a) 所示. 铷原子 (^{87}Rb) 封在 $7 \times 7 \times 10 \text{ mm}^3$ 的玻璃气室 (atomic vapor cell) 中, 并充入 760 torr 的氮气. 氮气同时起到缓冲和猝灭的作用. 为了维持气室中铷原子的高密度状态, 将电阻线缠在高导热的氮化硼材料上, 然后将原子气室粘在氮化硼顶部, 在电阻丝中通入电流将气室加热到 190°C . 为了消除电流的磁干扰, 将加热电阻丝对绞, 并采用高频交流电流 (40 kHz), 以避开原子磁力计灵敏的频率范围. 除此之外, 还在功率放大器后端接入一个高通滤波器以滤除功率放大器产生的低频电流噪声. 气态铷原子用与 D_1 线跃迁共振的圆偏振光极化, 然后用与 D_2 线跃迁偏共振的线偏振光来进行法拉第旋转角探测. 探测光的频率失谐量约为 100 GHz, 并垂直于泵浦光. 当存在 y 方向的磁场时, 铷原子自旋会绕着 y 轴进动, 于是在探测光方向产生自旋极化分量, 使得探测光的左旋和右旋圆偏光分量具有不同的折射率, 从而导致探测光的偏振方向发生偏转, 即法拉第旋转. 为避免地磁场和杂散磁

场的影响, 将铷气室置于 5 层坡莫合金屏蔽筒中, 桶内的剩余磁场小于 1 nT. 为了进一步抵消桶内的剩余磁场, 在屏蔽桶内安装一组三轴补偿线圈. 其中, x 和 y 方向是马鞍型线圈, z 方向螺线管型线圈, 将其绕在铁氟龙圆柱筒上, 并以对绞方式引出, 各用一台超低噪声精密电流源驱动. 当 y 方向磁场较弱时, 探测光的偏转角与 y 方向磁场成正比. 然后通过光弹调制器 (photoelastic modulator, PEM) 将偏转角信息调制到 50 kHz 的调制信号上, 最后再用锁相放大器解调出偏转角信息, 从而可以消除 $1/f$ 噪声对探测信号的影响.



(a) 俯视图; (b) 正视图

图 1 超低场核磁共振谱仪示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ultra-low field nuclear magnetic resonance spectrometer

为了满足核磁共振信号测量的带宽要求, 通过增加泵浦光的激光功率来增大铷原子的退相干效应, 使得磁力计的带宽提高到约 100 Hz, 但这会降低磁力计的灵敏度. 通过参数优化, 本实验中原子磁力计的磁场探测灵敏度可以达到 $25 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$.

在超低场核磁共振实验前, 需先制备核磁样品. 将液态核磁样品置于 5 mm 核磁样品管中, 样品体积约为 $200 \mu\text{L}$. 为了提高核自旋的弛豫时间, 需对样品进行去氧操作. 去氧的流程是用分子泵对装有样品的样品管抽真空, 再用液氮冷冻核磁样品, 然后将核磁样品融化, 重复 5~6 次的冷冻-融化操作, 最后将核磁样品管进行热封.

对于核磁样品的预极化, 本谱仪采用场循环极化方式, 在屏蔽筒上方距玻璃气室约 60 cm 处安装一组海贝克磁体阵列, 它能提供约 1.5 T 的强磁场. 再将海贝克磁体与玻璃气室之间用绕有螺线管的有机玻璃管相连, 通过气动方式实现核磁样品管在磁体与气室之间的输送. 当样品在强磁场中完成预极化后, 再将其输送到超低场区域. 在输送的过程中, 通过螺线管施加 y 方向的引导磁场 B_{guide} ($\sim 1 \text{ G}$) 制备样品初态^[21-22]. 然后, 对核磁系统进行特定的脉冲操作. 如图 1(a) 插图所示, 以样品为中心, 绕有三组直径约为 7 cm 的正交亥姆霍兹线圈用于施加脉冲操作. 施加脉冲时, 由任意波发生器 (AWG) 输出相应波形的电压信号, 再经由功率放大器放大 20 倍, 最后施加在线圈上. 经过测试, 施加方波电压, 线圈中电流的上升沿时间约为 $10 \mu\text{s}$. 为了消除电子仪器的电噪声通过线圈产生的磁噪声, 在功率放大器与每组线圈之间串联一个电磁继电器, 只在施加脉冲时才闭合继电器. 完成脉冲操作后, 通过原子

磁力计对零磁场或者超低场下的核磁信号进行探测. 如果需要在超低场情形下测量, 可利用补偿线圈施加一个偏置磁场 (<100 nT), 使得核磁系统在弱磁场下自由演化并进行测量, 但是这个偏置磁场也会作用到原子磁力计上, 需要重新优化原子磁力计的灵敏度. 整个实验过程中, 系统感受到的外部磁场如图 2 所示.

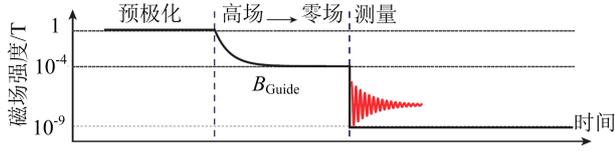


图 2 超低场核磁共振实验中的磁场变化示意图
Fig. 2 Schematic diagram of magnetic field changes in ultra-low-field nuclear magnetic resonance experiments

2 超低场核磁共振原理

与传统的高场核磁共振不同, 超低场核磁共振系统与外界磁场的塞曼相互作用远小于系统内部的自旋相互作用. 在超低场情形下, 核自旋系统的热平衡态的极化率非常小, 需要对样品进行预极化. 本文只考虑自旋数为 $1/2$ 的液态核磁系统, 核磁样品先在海贝克磁铁阵列产生均匀的强磁场 B_p (~ 1.5 T) 中进行预极化, 磁场 B_p 沿 z 方向, 如图 1(b) 所示. 经过一段时间 (约 5 倍 T_1 时间), 体系达到热平衡, 各能级之间的粒子数布居满足玻尔兹曼分布, 因此系统的密度矩阵为 $\rho = e^{-\frac{H_p}{k_B T}} / \text{tr}(e^{-\frac{H_p}{k_B T}})$. 其中, 哈密顿量 $H_p = -B_p \sum_j \gamma_j I_{j,z}$, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为核自旋体系温度, γ_j 和 $I_{j,z}$ 分别是核自旋 j 的旋磁比和自旋角动量 z 分量, 这里忽略了核自旋间的 J -耦合相互作用, 本文 \hbar 置为 1. 由于 $H_p \ll k_B T$, 做高温近似, 密度矩阵 $\rho \approx 1/2^n (1 + \sum_j \epsilon_j I_{j,z})$. 其中, n 为系统的核自旋数目, 热极化率 $\epsilon_j = B_p \gamma_j / k_B T \approx 10^{-6}$. 再将样品快速输送到超低场区域. 输送过程中, 会施加一个 y 方向引导磁场, 以减小杂散磁场的影响, 如图 1(b) 所示. 根据引导磁场的关闭方式, 可分别制备绝热初态和突变初态^[21-22]. 本实验制备的是突变初态, 系统的密度矩阵为

$$\rho_0 = 1/2^n (1 + \sum_j \epsilon_j I_{j,y}) \quad (1)$$

根据实验的需要, 可对系统进行特定操作. 虽然超低场核磁共振无法像高场核磁共振一样直接对单个核自旋进行选择性的操作. 文献^[22, 26]的研究表明, 通过直流组合脉冲, 可以实现对单个核自旋的选择性旋转. 当施加的脉冲磁场 B_{pul} 满足条件: 对于任意的自旋 i 和 j , $|\gamma_i B_{\text{pul}}| \gg 2\pi |J_{ij}|$, 且脉冲操作时间远小于 $|1/J_{ij}|$, 此时可以忽略自旋 i 和 j 之间的 J -耦合相互作用 J_{ij} , 所以操作期间的哈密顿量为 $H_{\text{dc}}(B_{\text{pul}}) = -\sum_i \gamma_i B_{\text{pul}} \cdot I_i$. 当脉冲持续时间为 τ , 系统经历的么正操作为

$$U_{\text{dc}} = e^{-iH_{\text{dc}}(B_{\text{pul}})\tau} \quad (2)$$

根据系统中核自旋的旋磁比, 通过改变组合脉

冲中各片脉冲的长度, 可以实现对任意一个自旋 j 的旋转操作^[22, 26], 即

$$U_n^j = e^{-i\theta n \cdot I_j} \quad (3)$$

式中, n 和 θ 为自旋 j 的旋转轴和旋转角度.

完成对核磁系统的操作后, 再通过原子磁力计对核磁信号进行测量. 在零磁场的情形下, 系统哈密顿量就是内部哈密顿量, 即

$$H_0 = 2\pi \sum_{i>j} J_{ij} I_i \cdot I_j \quad (4)$$

若在观测时, 施加一个 z 方向的外磁场 B_z , 系统和磁场产生塞曼相互作用. 此时, 系统哈密顿量为

$$H_{\text{low}} = 2\pi \sum_{i>j} J_{ij} I_i \cdot I_j + \sum_j \gamma_j I_{j,z} \cdot B_z \quad (5)$$

系统的演化遵循冯·诺依曼-刘维尔方程.

$$d\rho/dt = i[\rho, H] \quad (6)$$

根据有无外磁场, 哈密顿量 H 为 H_0 或 H_{low} . 在自由演化过程中, 原子磁力计会探测到核磁样品产生的 y 方向磁场 (\sim pT 量级), 因此观测算符相应为磁化矢量的 y 分量为

$$M_y(t) = N\hbar \text{tr}[\rho(t) \sum_j \epsilon_j I_{j,y}] \quad (7)$$

式中, 密度矩阵 $\rho(t) = e^{-iHt} \rho_0 e^{iHt}$, \hbar 是普朗克常数, N 是核磁样品中的分子数目. 式 (7) 用算符 $|\varphi_a\rangle\langle\varphi_b|$ 进行表示, 可以写为

$$M_y(t) = N\hbar \sum_{a,b,j} \frac{\epsilon_j}{2} \rho_{ab} \langle\varphi_b| I_{j+} - I_{j-} |\varphi_a\rangle e^{-i\omega_{ab}t} \quad (8)$$

式中, $H_0 |\varphi_a\rangle = E_a |\varphi_a\rangle$, $\rho_{ab} = \langle\varphi_a|\rho_0|\varphi_b\rangle$, $\omega_{ab} = (E_a - E_b)/\hbar$, $I_{j\pm} = I_{jx} \pm I_{jy}$ 是升阶算符和降阶算符. 根据角动量理论, $I_{j\pm}$ 是一阶张量算符, 所以观测的是磁量子数 $m_F = \pm 1$ 的跃迁.

3 AX_n 体系超低场 NMR 哈密顿量和能级结构

AX_n 体系指的是核自旋 A 与 n 个等价核自旋 X 组成的系统. 这里用 $K = \sum_j I_{X,j}$ 表示核自旋 X 的总角动量, 用 S 表示核自旋 A 的自旋角动量, 因此式 (4) 哈密顿量可以表示为

$$H_{0,AX} = 2\pi J_{AX} K \cdot S \quad (9)$$

式中, J_{AX} 表示自旋 A 与自旋 X 的 J -耦合, 自旋 A 的角动量 S 与自旋 X 的总角动量 K 进一步耦合, 得到系统总角动量 $F = K + S$.

根据角动量理论, AX_n 自旋体系的本征态可表示为 $|K, S, F, m_F\rangle$. 其中, K, S, F, m_F 分别是 K^2, S^2, F^2 以及总角动量 F 的 z 分量 F_z 的量子数. 与本征态 $|K, S, F, m_F\rangle$ 对应的本征值为^[27]

$$E_{|K,S,F,m_F\rangle} = \frac{J_{AX}}{2} [F(F+1) - K(K+1) - S(S+1)] \quad (10)$$

由式 (10) 可知, 在零磁场的情形下, 系统的本征值与磁量子数 m_F 无关, 因此总角动量等于 F 的能级是 $2F+1$ 度简并的. 由此可得 AX_n 系统的能级结构, 图 3 给出了 $n=1, 2, 3$ 的零磁场能级结构. 从图 3 可以看出, 当 $n=1$ 时, 系统有一个 $F=1$ 的三

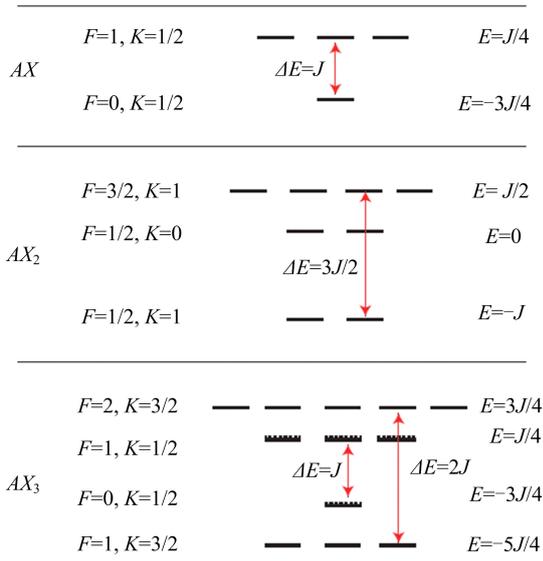


图 3 AX_n 自旋体系 ($n=1, 2, 3$) 的零磁场能级结构
Fig. 3 Energy level structure of AX_n spin system ($n=1, 2, 3$) in zero magnetic field

重态和一个 $F=0$ 的单重态, 它们之间的能级差为 J_{AX} . 对于 $n=2$, 共有 3 个简并能级, 分别为 $E=J_{AX}/2, E=0, E=-J_{AX}$. 当 $n=3$ 时, 3 个等价的核自旋形成 $K=1/2$ 和 $K=3/2$ 两个子空间, 它们分别与自旋 S 耦合, 形成 4 个简并能级, 其能量为 $E=3J_{AX}/4, E=J_{AX}/4, E=-3J_{AX}/4, E=-5J_{AX}/4$.

当施加外磁场 B_z , 由于塞曼相互作用, 系统的哈密顿量为

$$H_{\text{low}, AX} = 2\pi J_{AX} K \cdot S - \gamma_A S_z \cdot B_z - \gamma_X K_z \cdot B_z \quad (11)$$

式中, γ_A 和 γ_X 分别是核自旋 A 和 X 的旋磁比. 由于静磁场 B_z 满足: 对于任意的自旋 i 和 j , $|\gamma_j B_z| \ll 2\pi |J_{ij}|$, 塞曼相互作用是系统的一个微扰. 根据微扰理论, 在一阶近似下, 系统的本征态仍可以用零磁场时的本征态 $|K, S, F, m_F\rangle$ 来近似表示, 但系统的能级会产生塞曼偏移, 公式表示为

$$\Delta E_{|K, S, F, m_F\rangle} = -\langle K, S, F, m_F | (\gamma_A S_z \cdot B_z + \gamma_X K_z \cdot B_z) | K, S, F, m_F \rangle \quad (12)$$

由于塞曼偏移, 会造成系统的退简并. 根据一阶微扰理论, 当 $n=1$ 时, 只有 3 重态发生偏移, 其能级为

$$E_{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0\rangle} = -3J_{AX}/4 \quad (13)$$

$$E_{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, m_F\rangle} = J_{AX}/4 - B_z m_F (\gamma_A + \gamma_X)/2 \quad (14)$$

当 $n=2$ 时, 所有能级都发生偏移, 其能级变为

$$E_{|0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m_F\rangle} = -B_z m_F \gamma_A/2 \quad (15)$$

$$E_{|1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m_F\rangle} = -J_{AX} - B_z m_F (4\gamma_X - \gamma_A)/3 \quad (16)$$

$$E_{|1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, m_F\rangle} = J_{AX}/2 - B_z m_F (2\gamma_X + \gamma_A)/3 \quad (17)$$

对于 $n=3, K=1/2$ 的子空间, 能级结构与 $n=1$ 的系统相同, 但却是双重简并. 而 $K=3/2$ 的子空间, 其能级变为

$$E_{|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 1, m_F\rangle} = -5J_{AX}/4 - B_z m_F (5\gamma_X - \gamma_A)/2 \quad (18)$$

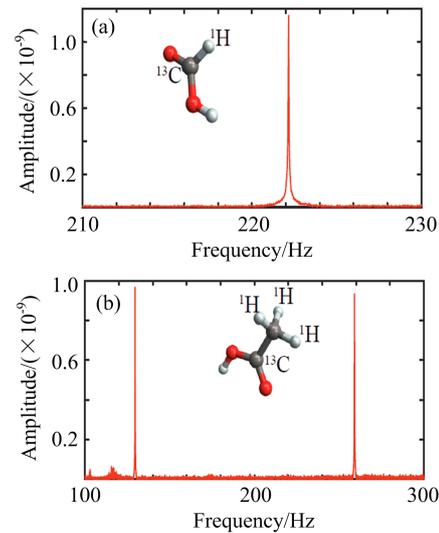
$$E_{|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 2, m_F\rangle} = 3J_{AX}/4 - B_z m_F (\gamma_A + 3\gamma_X)/4 \quad (19)$$

4 零场核磁共振谱

在无外部磁场的情况下, 系统的哈密顿量与式 (9) 相同, 其本征值与磁量子数 m_F 无关. 图 4(a) 展示了 ^{13}C 标记甲酸 ($^{13}\text{CHOOH}$) 的零磁场核磁共振谱, 其对应 $n=1$ 的情形. 对于 ^{13}C 标记的甲酸, $|\frac{1}{2},$

$\frac{1}{2}, 1, -1\rangle \leftrightarrow |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0\rangle$ 和 $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1\rangle \leftrightarrow |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0\rangle$ 之间的跃迁是可观测的, 但在零场情况下,

3 重态是简并的, 这两个跃迁的频率是相同的, 所以谱线中只有一个峰, 频率大小等于甲酸的 C、H 之间的 J -耦合强度 J_1 . 根据谱峰位置, 可知甲酸的 J -耦合强度 J_1 约为 222.2 Hz. 对于 ^{13}C 标记甲醛 ($^{13}\text{CH}_2\text{O}$), $K=1$ 子空间中的 4 个跃迁能产生可观测信号, 但它们的跃迁频率都相同, 也只有一条谱线, 频率大小为 $3J_2/2$, 其中 J_2 为乙酸的 C、H 之间的 J -耦合强度. 对于 ^{13}C 标记的乙酸 ($^{13}\text{CH}_3\text{COOH}$), 3 个 H 核自旋能够耦合成两个角动量子空间, 一个 $K=1/2$, 另一个 $K=3/2$. 每个子空间再与 ^{13}C 核自旋耦合. 由于能级的简并, 每个子空间各能产生一条相应的谱线, 共两条谱线. 如图 4 (b) 所示, $K=1/2$ 对应的谱线频率等于其 J -耦合强度 J_3 , $K=3/2$ 对应的谱线频率等于 $2J_3$. 由此可知, 乙酸的 C、H 之间的 J -耦合强度 J_3 约为 129.5 Hz.



(a) 甲酸; (b) 乙酸

图 4 零场核磁共振谱

Fig. 4 NMR spectra in zero magnetic field

5 超低场核磁共振谱

在零场情况下, 由于能级的高度简并, 不同的

物质结构可能会呈现出相同的谱线结构,因此无法区分不同的物质.例如,甲酸($^{13}\text{CHOOH}$)和甲醛($^{13}\text{CH}_2\text{O}$)的零场核磁共振谱都只有一条谱线.为了解决这个问题,可以施加一个极弱的静磁场,使其能级发生偏移,从而导致谱线分裂.对于 AX_n 型体系,施加 z 方向弱磁场 B_z 的情形下,其谱线位置为

$$\nu_{K,m_F}^{K,m_F\pm 1} = \frac{1}{2}J_{AX}(1+2K) + \left[\frac{2m_F(\gamma_A - \gamma_X)}{1+2K} \pm \frac{2K\gamma_X + \gamma_A}{1+2K} \right] B_z \quad (20)$$

实验观测到的超低场谱线如图 5 所示.由于塞曼偏移,甲酸的 $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1\rangle$ 和 $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0\rangle$ 之间以及 $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1\rangle$ 和 $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0\rangle$ 之间的跃迁频率发生变化,如图 5(a)中插图所示,分别等于 $J_1 \pm B_z(\gamma_C + \gamma_H)/2$,所以零场中的单峰劈裂成双峰.除此之外, $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1\rangle \leftrightarrow |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0\rangle$ 以及 $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1\rangle \leftrightarrow |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0\rangle$ 之间的跃迁也能够产生可观测信号,但这两个跃迁的频率非常小,易被磁力计低频噪声掩盖,因此在施加 z 方向的外磁场时,甲酸实际有 4 条谱线,图 5(a)只展示了两条高频谱线.同样,甲醛和乙酸的谱线也会劈裂,并且在低频段也会出现新的谱线.甲醛在 $3J/2$ 处的谱线劈裂成 4 条,频率分别等于 $\nu_{1,m_F}^{1,m_F\pm 1} = 3J_2/2 + \left[\frac{2m_F(\gamma_C - \gamma_H)}{3} \pm \frac{2\gamma_H + \gamma_C}{3} \right] B_z$, 其中 $m_F = -1/2, 1/2$, 其对应的跃迁在图 5(b)插图中已标出.对于乙酸,其 $K=1/2$ 子空间的能级结构与甲酸的一样,所以劈裂成两条,如图 5(c)左侧所示.而 $K=3/2$ 的子空间,可观测跃迁有 6 条,其频率分别等于 $\nu_{3/2,m_F}^{3/2,m_F\pm 1} = 2J_3 + \left[\frac{2m_F(\gamma_C - \gamma_H)}{4} \pm \frac{3\gamma_H + \gamma_C}{4} \right] B_z$, 其中 $m_F = -1, 0, 1$, 图 5(c)右侧描绘了相应的能级跃迁和谱线.

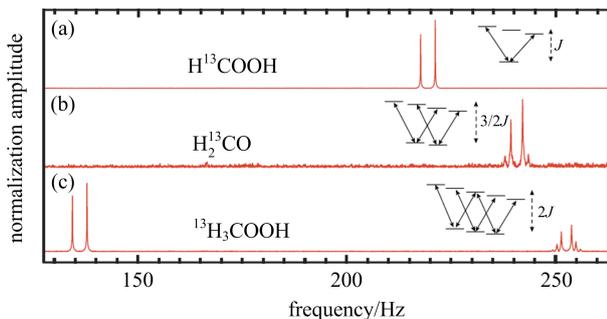


图 5 超低场核磁共振的部分谱线
Fig. 5 Partial NMR spectrum of ultra-low-field nuclear magnetic resonance

6 相干时间

在超低场情形下,磁场的非均匀性可以忽略不计,消除了磁场不均匀造成的谱线展宽,因此对于

超低场核磁共振而言,核磁系统的 $T_2^* \approx T_2$,这为实现超高分辨率谱提供了可能性.相比于高场核磁共振,这是超低场核磁共振的另一独特优势.此外,在超低场核磁共振下,系统的内部相互作用远大于系统与外磁场的相互作用,使得系统的哈密顿量未被截断,这导致系统的某些本征态具有特殊的对称性,如交换反对称性.根据弛豫理论,具有交换反对称性的量子态对偶极-偶极引起的弛豫具有免疫作用^[28],这使得这些态具有较长的寿命,并且与其他态之间具有更长的相干时间.在零磁场下,甲酸的单重态就具有交换反对称性,实验观察到它的自由感应衰减信号(FID)如图 6 所示,其量子相干的寿命可以达到 10 s,与此对应的谱线线宽约为 30 mHz.目前,高场核磁共振中能达到的最小谱线线宽约为 100 mHz,因此超低场核磁共振能够实现比高场核磁共振更窄的谱线线宽,这说明超低场核磁共振可用于实现高分辨率谱学.

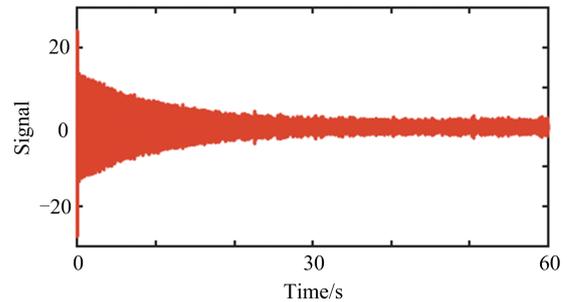


图 6 零磁场下,甲酸的自由衰减信号
Fig. 6 Free induction decay signal of formic acid in zero magnetic field

7 结论

在超低场核磁共振中,以系统内部相互作用为主导,而系统与外部静磁场的塞曼相互作用为微扰,因此展现出与高场核磁共振截然不同的特性.在零磁场情况下,体系高度简并,对于 AX_n 型体系,当 n 为奇数,核磁共振谱中有 $(n+1)/2$ 个峰;当 n 为偶数,谱线中有 $n/2$ 个峰.当存在外部磁场时,由于塞曼频移,谱线会产生劈裂,谱线结构也会随之发生改变.当施加 z 方向外磁场,对于等价核总角动量为 K 的子空间,谱线会劈裂成 $4K$ 条,除此之外,还会出现低频峰.因此,超低场核磁共振与高场核磁共振的谱线特征完全不同,包括纯 J -耦合谱、外磁场对谱线结构的影响.此外,超低场核磁共振的谱线还展现出超高的谱线绝对分辨率,本文实现了 30 mHz 的谱线分辨率,相比目前最佳的高场核磁共振分辨率提升至少 3 倍^[5].超低场核磁共振是高场核磁共振的一个有力补充,为核磁共振谱学研究提供更多的研究内容,有望在医学研究、精密测量等领域广泛应用^[29-30].

参考文献(References)

- [1] 汪和生,王涛,冯焕清,等.一种磁共振脑功能成像的头部移动校正方法[J].中国科学技术大学学报,2002,32(5):66-71.

- [2] 包尚联, 杜江, 高嵩. 核磁共振骨皮质成像关键技术研究进展[J]. 物理学报, 2013(08):521-527.
- [3] 王丁俐, 梁高林. ^{19}F 核磁共振探针用于体外和活细胞内弗林蛋白酶的活性检测[J]. 中国科学技术大学学报, 2015,45(2):112-116.
- [4] ALLERHAND A, ADDLEMAN R E, OSMAN D. Ultrahigh resolution NMR. 1. General considerations and preliminary results for carbon-13 NMR [J]. Journal of the American Chemical Society, 1985, 107(20): 5809-5810.
- [5] APPELT S, KÜHN H, et al. Chemical analysis by ultra-high resolution nuclear magnetic resonance in the Earth's magnetic field[J]. Nature Physics, 2006, 2: 105-109.
- [6] LIU G, LI X, SUN X, et al. Ultralow field NMR spectrometer with an atomic magnetometer near room temperature [J]. Journal of Magnetic Resonance, 2013, 237:158-163.
- [7] THEIS T, GANSSLE P, KERVERN G, et al. Parahydrogen-enhanced zero-field nuclear magnetic resonance[J]. Nature Physics, 2011, 7(7):571-575.
- [8] BLANCHARD J W, SJOLANDER T F, KING J P, et al. Measurement of untruncated nuclear spin interactions via zero- to ultralow-field nuclear magnetic resonance [J]. Physical Review B, 2015, 92(22):220202.
- [9] BLANCHARD J W, BUDKER D. Zero-to ultralow-field NMR [C]//eMagRes. Hoboken, NJ: Wiley, 2016.
- [10] 陈伯韬, 江敏, 季云兰, 等. 用于零场核磁共振探测的无自旋交换弛豫原子磁力仪[J]. 中国激光, 2017(10):118-128.
- [11] MCDERMOTT R. Liquid-state NMR and scalar couplings in microtesla magnetic fields[J]. Science, 2002, 295(5563):2247-2249.
- [12] 王成杰, 石发展, 王鹏飞, 等. 基于金刚石 NV 色心的纳米尺度磁场测量和成像技术[J]. 物理学报, 2018, 67(13):16-25.
- [13] ALLRED J C, LYMAN R N, KORNACK T W, et al. High-sensitivity atomic magnetometer unaffected by spin-exchange relaxation [J]. Physical Review Letters, 2002, 89(13):130801.
- [14] DANG H B, MALOOF A C, ROMALIS M V. Ultrahigh sensitivity magnetic field and magnetization measurements with an atomic magnetometer [J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(15): 151110. 1-151110. 3.
- [15] BUDKER D, ROMALIS M. Optical magnetometry [J]. Nature Physics, 2007, 3:227-234.
- [16] 李曙光, 周翔, 曹晓超, 等. 全光学高灵敏度铷原子磁力仪的研究[J]. 物理学报, 2010, 59(2):877-882.
- [17] KOMINIS I K, KORNACK T W, ALLRED J C, et al. A subfemtotesla multichannel atomic magnetometer [J]. Nature, 2003, 422(6932):596-599.
- [18] LEDBETTER M P, THEIS T, BLANCHARD J W, et al. Near-zero-field nuclear magnetic resonance[J]. Physical Review Letters, 2011, 107(10): 107601.
- [19] JI Y, BIAN J, JIANG M, et al. Time-optimal control of independent spin-1/2 systems under simultaneous control[J]. Physical Review A, 2018, 98(6):062108.
- [20] JIANG M, BIAN J, LIU X, et al. Numerical optimal control of spin systems at zero magnetic field[J]. Physical Review A, 2018, 97(6):062118.
- [21] JIANG M, FRUTOS, ROMÁN PICAZO, WU T, et al. Magnetic gradiometer for the detection of zero- to ultralow-field nuclear magnetic resonance[J]. Physical Review Applied, 2019, 11(2):024005.
- [22] JIANG M, WU T, BLANCHARD J W, et al. Experimental benchmarking of quantum control in zero-field nuclear magnetic resonance [J]. Science Advances, 2017, 4(6):eaar6327.
- [23] APPELT S, HÄSING F W, SIELING U, et al. Paths from weak to strong coupling in NMR[J]. Physical Review A, 2010, 81(2):023420.
- [24] BERNARDING J, BUNTKOWSKY G, MACHOLL S, et al. J -coupling nuclear magnetic resonance spectroscopy of liquids in nT fields[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(3): 714-715.
- [25] JIANG M, XU W, JI Y, et al. Ultralow-field Nuclear Magnetic Resonance Asymmetric Spectroscopy [DB/OL]. arXiv:1902.08073.
- [26] BIAN J, JIANG M, CUI J, et al. Universal quantum control in zero-field nuclear magnetic resonance [J]. Physical Review A, 2017, 95(5): 052342.
- [27] LEDBETTER M P, CRAWFORD C W, PINES A, et al. Optical detection of NMR J-spectra at zero magnetic field [J]. Journal of Magnetic Resonance, 2009, 199(1): 25-29.
- [28] EMONDS M, LEDBETTER M P, PUSTELNY S, et al. Long-lived heteronuclear spin-singlet states in liquids at a zero magnetic field[J]. Physical Review Letters, 2014, 112(7):077601. 1-077601. 5.
- [29] BOTO E, HOLMES N, LEGGETT J, et al. Moving magnetoencephalography towards real-world applications with a wearable system[J]. Nature, 2018, 555(7698): 657-661.
- [30] TAYLER M C D, THEIS T, SJOLANDER T F, et al. Invited Review Article: Instrumentation for nuclear magnetic resonance in zero and ultralow magnetic field [J]. Review of Scientific Instruments, 2017, 88(9):091101.