

用于零场核磁共振探测的无自旋交换弛豫原子磁力仪

陈伯韬¹, 江 敏¹, 季云兰¹, 边 纪¹, 徐文杰¹, 张 晗¹, 彭新华^{1,2}

¹中国科学技术大学近代物理系 中国科学院微观磁共振重点实验室, 安徽 合肥 230026;

²中国科学技术大学量子信息与量子科技前沿协同创新中心, 安徽 合肥 230026

摘要 研制了用于液体零场核磁共振探测的无自旋交换弛豫(SERF)铷原子磁力仪。通过实验测量原子的磁共振曲线,验证了磁力仪工作在 SERF 状态,且结果与理论相符。采用增加光强的方法提高磁力仪带宽,满足了液体零场核磁共振的带宽需求,磁力仪在 20~300 Hz 频率范围内的灵敏度低于 18 fT/Hz^{1/2}。用基于磁力仪研制的液体零场核磁共振装置对甲酸样品进行测量,得到了¹³C 标记的甲酸的零场核磁共振谱,验证了磁力仪的可用性。

关键词 测量; 原子磁力仪; 无自旋交换弛豫; 灵敏度; 零场核磁共振

中图分类号 O562 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201744.1004001

Spin-Exchange Relaxation Free Atomic Magnetometer for Zero-Field Nuclear Magnetic Resonance Detection

Chen Botao¹, Jiang Min¹, Ji Yunlan¹, Bian Ji¹, Xu Wenjie¹, Zhang Han¹, Peng Xinhua^{1,2}

¹CAS Key Laboratory of Microscale Magnetic Resonance, Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

²Synergetic Innovation Center of Quantum Information and Quantum Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Abstract A spin-exchange relaxation free (SERF) rubidium atom magnetometer is developed for liquid-state zero-field nuclear magnetic resonance detection. The magnetic resonance curve of the atom is measured by the experiment. It is verified that the magnetometer is working at the status of SERF, and the result is consistent with the theory. Using the method of increasing the intensity of light, the bandwidth of the magnetometer is improved, and the bandwidth demand of the liquid zero field nuclear magnetic resonance is met. The sensitivity of the magnetometer in the frequency range of 20~300 Hz is lower than 18 fT/Hz^{1/2}. A liquid-status zero-filed nuclear magnetic resonance device based on magnetometer is used to measure the the sample of formic acid, and zero-filed nuclear magnetic resonance spectra of formic acid marked by ¹³C is got. Which verifies the usability of magnetometer.

Key words measurement; atomic magnetometer; spin-exchange relaxation free; sensitivity; zero-field nuclear magnetic resonance

OCIS codes 120.1880; 020.1335; 140.5560; 260.5740; 270.2500

1 引 言

碱金属原子磁力仪利用与碱金属原子能级共振的光来产生和探测原子极化,通过原子在磁场中的拉莫

收稿日期: 2017-04-13; **收到修改稿日期:** 2017-05-20

基金项目: 国家 973 计划(2013CB921800, 2014CB848700)、国家杰出青年科学基金(11425523)、国家自然科学基金(11375167, 11661161018, 11227901)、中国科学院 B 类战略性先导科技专项(XDB01030400)

作者简介: 陈伯韬(1991—),男,硕士研究生,主要从事基于原子磁力仪的低场核磁共振方面的研究。

E-mail: chenbtcs@mail.ustc.edu.cn

导师简介: 彭新华(1978—),女,博士,教授,博士生导师,主要从事基于磁共振的量子计算、量子模拟、量子调控、量子物理基本问题、核磁共振波谱学的技术发展和应用方面的研究。E-mail: xhpeng@ustc.edu.cn(通信联系人)

进动获取磁场的信息,是一种灵敏的磁场探测技术^[1-9]。其中,利用无自旋交换弛豫(SERF)状态下原子的极窄线宽特性^[10-12]实现的原子磁力仪^[8-9,13],其灵敏度量子极限约为 $2 \text{ aT/Hz}^{1/2}$ ^[8],已实现的灵敏度达到了 $0.16 \text{ fT/Hz}^{1/2}$ ^[13],超过了超导量子干涉器件(SQUID)磁力仪^[14],是目前已报道的灵敏度最高的磁场探测方式。原子磁力仪在许多需要高精度磁场探测的领域中有着广泛的应用,比如基础物理对称性的研究^[15],惯性器件^[16]、人体心磁^[17]和脑磁^[18]的测量,以及零场和低场核磁共振(NMR)的测量^[19-20]等。国内有些单位开展了原子磁力仪的研究,并取得了一些进展^[21-25]。

核磁共振谱是分析化学、生物物质结构的有效工具。与传统的高场核磁共振相比,零场和低场核磁共振不需使用超导磁体,因此设备的制造和维护成本较低。同时,低磁场下磁场不均匀性的影响很小,能实现高分辨率的耦合参数测量^[20,26-28],故低磁场可以作为传统核磁共振方法的补充手段用于分析物质结构。核磁共振研究核自旋在磁场环境和自旋间耦合作用下的演化过程,需要对核自旋产生的磁化矢量进行探测。但是在零场或低场下核自旋演化频率很低,使用传统核磁共振中常用的电磁感应方法很难达到所要求的灵敏度,而使用原子磁力仪和 SQUID 磁力仪^[27]等技术则能在低频下得到较好的灵敏度。

近期对液体的零场核磁共振的研究取得了一些进展,已验证其在化学结构分析^[29]和基础物理的对称性研究^[30]等方面具有应用价值。此外,其在凝聚态体系的量子模拟^[31]等领域也有潜在应用。而且,其长寿命量子态的特性^[32]、与超极化技术的结合^[33]以及近零场核磁共振技术^[34]则可以进一步提升其应用潜力。在国内,中国科学院武汉物理与数学研究所研制了基于铯原子磁力仪的零场和超低场核磁共振谱仪,该原子磁力仪仅需加热至 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,灵敏度为 $150 \text{ fT/Hz}^{1/2}$ ^[35]。

因为液体中的核自旋在零磁场下只有 J 耦合作用,液体零场核磁共振信号频率通常在 300 Hz 以内。同时,其零磁场的环境可以满足 SERF 磁力仪的要求,因此可以用 SERF 磁力仪进行探测^[20]。但是通常情况下,需要将 SERF 磁力仪加热到高温,这样容易处理核磁共振样品,因磁力仪探测带宽较窄,不足以探测几百赫兹的核磁共振信号,故需对其进行针对性的优化。本文首先对工作在较低温度下的铷原子 SERF 磁力仪进行研究,通过扫频方法测量原子的磁共振曲线来验证磁力仪工作在 SERF 状态;然后探讨了优化磁力仪带宽的方法,经过优化后,磁力仪在 $20\sim 300 \text{ Hz}$ 频率范围内的灵敏度在 $18 \text{ fT/Hz}^{1/2}$ 以内;最后介绍了基于该磁力仪的液体零场核磁共振装置,并展示了所测得甲酸的液体零场核磁共振谱。

2 碱金属原子磁力仪基本原理

碱金属原子磁力仪使用钾、铷和铯等碱金属原子的蒸气作为媒介,利用原子与磁场和光的相互作用将磁场信息转变成光的信息,利用光学技术探测磁场。图 1 为碱金属原子磁力仪的基本原理示意图。碱金属原子的基态能级在磁场作用下产生塞曼分裂,从而使原子自旋进行拉莫进动,拉莫进动的频率正比于磁场强度,因此可以通过对基态原子自旋演化过程的探测得到有关磁场强度的信息。要在原子系统中探测原子自旋必须打破其随机性,使其产生极化,通常使用与原子共振的激光进行光抽运,从而改变原子在基态能级之间的布局。探测原子自旋也是使用与原子共振或者接近共振的激光,基于原子对光的吸收产生的光强变化,或者法拉第旋转和圆二向色性等效应对偏振的改变,利用光强度或偏振的测量仪器来得到原子自旋的信息。通过使用不同成分的碱金属气室,调整光的方向和参数,以及人为加入额外的磁场,可以满足不同的磁场测

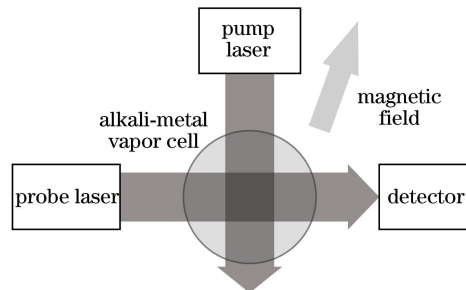


图 1 碱金属原子磁力仪原理示意图

Fig. 1 Principle schematic of alkali-metal atomic magnetometer

量要求。其中, SERF 磁力仪就是一种用于测量特定方向的、微弱且具有缓变磁场的碱金属原子磁力仪。

3 SERF 磁力仪装置和原理

SERF 磁力仪需要通过加热使碱金属蒸气达到较高密度, 并且保证其处于很弱的磁场环境中, 从而使原子处于 SERF 状态, 能实现很高的低频磁场灵敏度。基于液体零场核磁共振信号探测的需求和参考文献中常用的 SERF 磁力仪, 设计实现了使用铷原子的 SERF 磁力仪, 实验装置如图 2 所示。

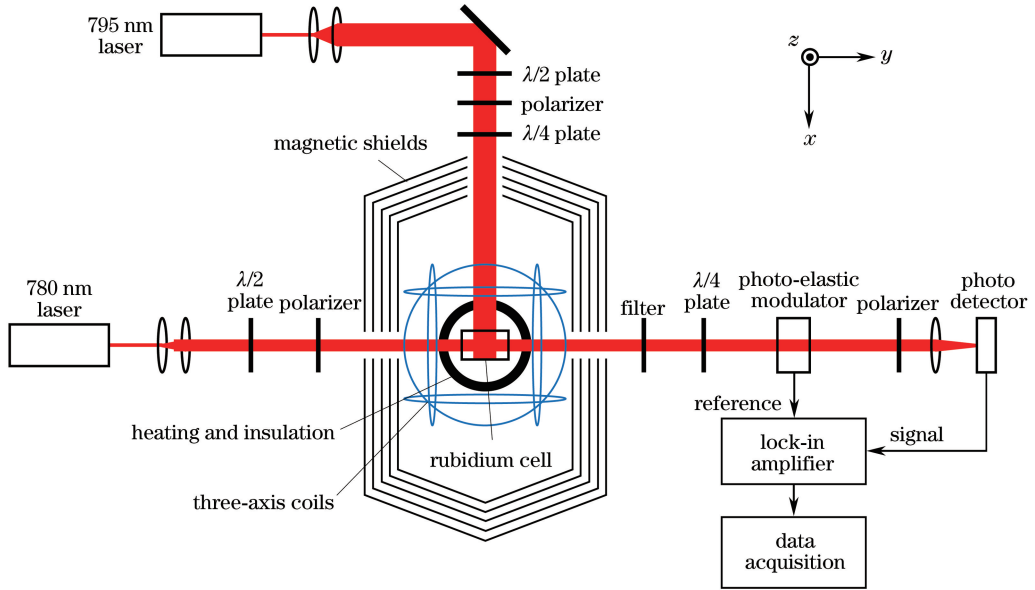


图 2 设计的 SERF 铷原子磁力仪装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the designed SERF rubidium atomic magnetometer

铷原子气室为 $6\text{ cm} \times 6\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 的长方体, 气室壁厚 1 mm , 材料为派热克斯玻璃。气室中除 ^{87}Rb 外, 还充有 $6.7 \times 10^{25}\text{ m}^{-3}$ 氮气作为淬灭气体和缓冲气体。淬灭气体和激发态原子碰撞转换能量, 使激发态原子返回基态而不发出荧光, 避免荧光被其他碱金属原子吸收造成极化的破坏; 缓冲气体用来减缓原子扩散速度, 从而减小原子与气室壁碰撞而退极化的频率。氮气是常用的缓冲气体, 但是其对玻璃气室密封要求很高; 氮气同样能起到缓冲的效果, 但是氮气与碱金属原子发生自旋破坏碰撞的截面要大于氦气^[8], 故对原子的弛豫时间有一定的影响。

铷气室底面通过硅橡胶固定在柱状氮化硼上, 氮化硼底端缠绕加热线进行加热。加热线使用对绞的耐高温漆包线以减小产生的磁场, 并且用 20 kHz 的交流电流以远离磁力仪测量带宽。实验中氮化硼柱加热至 $155\text{ }^\circ\text{C}$, 用吸收谱测量得到气室中铷原子数密度为 $3 \times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$, 对应气室中实际温度约为 $127\text{ }^\circ\text{C}$ 。铷气室置于 5 层坡莫合金磁屏蔽筒中, 并用三个方向的线圈进一步抵消剩磁, 保证磁场环境达到 1 nT 以下。

光路使用互相垂直的抽运光和探测光结构。用 795 nm 的分布式布拉格反射 (DBR) 激光器产生的、与原子 D_1 线共振的圆偏光沿 x 方向进行光抽运, 光束直径约 2.2 mm 。用 780 nm 的 DBR 激光器产生的、沿 y 方向的线偏光作为探测光, 探测光相对原子 D_2 线失谐约 110 GHz , 光束直径约 1 mm 。利用法拉第旋转探测原子极化, 通过原子蒸气后偏振方向旋转的角度正比于原子极化在光传播方向的投影。使用滤波片滤除 795 nm 的光, 可以避免抽运光漏进光电探测器干扰信号。用光弹调制器将探测光的偏振调制到 50 kHz , 以避开部分低频技术噪声, 并用锁相放大器解调得到探测光的法拉第旋转角度。

该 SERF 原子磁力仪的工作状态由布洛赫方程描述^[8]:

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = D \nabla^2 \mathbf{P} + \frac{1}{q} [\gamma_e \mathbf{P} \times \mathbf{B} + R_{\text{OP}} (\hat{s} - \mathbf{P}) - (R_{\text{SD}} + R_{\text{pr}}) \mathbf{P}] - \frac{\mathbf{P}_\perp}{T_2^{\text{SE}}}, \quad (1)$$

式中, \mathbf{P} 是原子极化; q 是代表电子在与核耦合后进动频率减缓的因子, 对于核自旋 $3/2$ 的原子 $q = 2 + 4/(1 + |\mathbf{P}|^2)$; 等式右边第一项为原子与气室壁碰撞引起的退极化, D 为原子扩散系数; 第二项代表

原子极化在磁场 \mathbf{B} 下的进动, γ_e 为电子旋磁比; 第三项为光抽运的作用, R_{OP} 为原子对抽运光的吸收速率, $\hat{\mathbf{s}}$ 为抽运光的极化; 第四项为自旋破坏碰撞和探测光的作用, R_{SD} 为自旋破坏碰撞速率, R_{pr} 为探测光的吸收速率; 最后一项为自旋交换碰撞产生的弛豫, 因为自旋交换碰撞只影响垂直于磁场方向的极化, 该项只在垂直于磁场方向存在, \mathbf{P}_{\perp} 为垂直于磁场方向的极化矢量分量, $1/T_2^{\text{SE}}$ 为自旋交换碰撞造成的横向弛豫的速率。

若缓冲气体足量, 碱金属原子扩散较慢, 气室中部的原子不会受到气室壁碰撞引起的退极化的影响, 则(1)式第一项可以忽略。实验中抽运光沿 x 方向, 磁场缓慢变化时, 求(1)式的稳态解得到沿探测光方向 y 的极化分量为:

$$P_y = P_0 \frac{\Delta B B_z + B_x B_y}{(\Delta B)^2 + |\mathbf{B}|^2}, \quad (2)$$

式中, P_0 为总极化强度, ΔB 为磁场共振线宽, 可以表示为:

$$\Delta B = \frac{1}{\gamma_e} \left(R_{\text{SD}} + R_{\text{pr}} + R_{\text{OP}} + \frac{q}{T_2^{\text{SE}}} \right). \quad (3)$$

在接近零磁场时 $|\mathbf{B}| \ll \Delta B$, 近似有:

$$\theta_{\text{FR}} \propto P_y \approx P_0 \frac{B_z}{\Delta B}, \quad (4)$$

探测光法拉第旋转角 θ_{FR} 正比于 B_z , 因此该磁力仪只对垂直于抽运光和探测光方向的磁场分量敏感; 同时, 旋转角反比于 ΔB , 所以减小线宽是提高磁力仪对磁场响应强度的重要途径。

4 弛豫动力学

原子磁共振线宽 ΔB 越小, 磁力仪对磁场的响应就越强, 其中自旋交换碰撞产生的弛豫 $1/T_2^{\text{SE}}$ 通常有非常大的影响。

碱金属原子之间发生自旋交换碰撞后, 碰撞两原子的总自旋角动量保持不变, 但是各自的状态发生变化。因为处于不同超精细结构态 $F = I \pm 1/2$ 的原子的进动方向相反, 原子若在自旋交换碰撞后所处的超精细结构能态发生改变, 则会向反方向进动。

原子若处于较大的磁场下, 在进动中随机发生自旋交换碰撞, 碰撞后反向进动的原子的相位随机, 无法保持相干, 所以自旋交换碰撞速率越快, 原子的弛豫越快。因为自旋交换碰撞速率通常比碱金属原子间的自旋破坏碰撞速率大两个数量级以上, 自旋交换碰撞造成的弛豫则成为影响原子磁共振线宽的主要因素, 也就限制了原子磁力仪的灵敏度。有学者提出一些部分抑制自旋交换弛豫的方法, 但是这些方法无法完全消除弛豫作用^[36]。

当外磁场很小且碱金属粒子数密度很高、进动频率远小于自旋交换碰撞速率时, 原子进动过程中不断产生反向进动的成分, 但是很快又会再次反向回到原来的方向。在频繁转换进动方向的过程中, 统计上平均极化只会以小于单原子进动频率 $\gamma_e B / (2I + 1)$ 的频率进动, 并不会因为自旋交换碰撞而衰减, 这被称为 SERF 状态。

对于⁸⁷Rb 等核自旋 3/2 的原子, 其处于 SERF 状态时, 在低极化率条件下自旋交换碰撞产生的弛豫为^[8]:

$$\frac{1}{T_2^{\text{SE}}} = \frac{5}{108} \frac{(\gamma_e B_0)^2}{R_{\text{SE}}}, \quad (5)$$

式中 R_{SE} 为自旋交换碰撞速率, 与较大磁场下的情况相反, 自旋交换碰撞越频繁产生的弛豫越小。当磁场接近零时, 线宽由自旋破坏碰撞速率而不是自旋交换碰撞速率决定, 因此线宽减小两个数量级, 磁力仪对磁场的响应强度也会提高两个数量级。

确保磁力仪工作在 SERF 状态是达到高灵敏度的关键, 实验中通常通过原子的磁共振曲线线宽对此进行判断^[8, 37]。实验采用扫频法测量原子磁共振曲线。将抽运光和探测光都调到较弱, 以保证低极化度并且减小产生的展宽, 在沿抽运光的 x 方向加一磁场 B_0 , 在垂直抽运和探测光平面的方向 z 加一较弱的振荡磁场 $B_1 \cos(\omega t)$ (实验中 $B_1 = 141$ pT)。求解该情况下的(1)式, 可得到探测光方向的极化为:

$$P_y = P_0 \frac{\gamma_e B_1}{q} [A_{\text{in}} \cos(\omega t) + A_{\text{out}} \sin(\omega t)], \quad (6)$$

式中, A_{in} 和 A_{out} 分别为与振荡磁场同相和正交的信号的幅度, 可以表示为:

$$A_{in} = \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0^q)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\omega + \omega_0^q)^2 + \Gamma^2}, \quad (7)$$

$$A_{out} = \frac{\omega - \omega_0^q}{(\omega - \omega_0^q)^2 + \Gamma^2} + \frac{\omega + \omega_0^q}{(\omega + \omega_0^q)^2 + \Gamma^2}, \quad (8)$$

式中 $\omega_0^q = \gamma_e B_0 / q$ 为共振频率, $\Gamma = \gamma_e \Delta B / q$ 为磁共振曲线半宽。利用锁相放大器得到 A_{in} 和 A_{out} 的相对值, 改变振荡磁场频率 ω , 拟合曲线可得到 Γ 。图 3 为外磁场 $B_0 = 25$ nT 时, A_{in} 和 A_{out} 随 ω 变化的实验结果和拟合曲线, 拟合得到此时 $\omega_0^q = 2\pi \times 112$ Hz, $\Gamma = 2\pi \times 32.5$ Hz。

在不同 B_0 磁场强度下, 通过扫频得到测量的磁共振曲线, 并对其进行拟合, 可得到不同磁场环境下的共振频率和共振曲线展宽, 如图 4 所示。由图 4 可见, 共振线宽随外磁场增大而增宽, 根据(3)、(5)式拟合, 得到 $R_{SE} = 2.6 \times 10^4$ s⁻¹, 由此可推出粒子数密度约为 3×10^{13} cm⁻³, 此数据与用吸收谱测量结果一致。因此可认为实验结果与 SERF 理论相符, 表明该磁力仪装置中铷原子确实工作在 SERF 状态。另外, 根据拟合结果可推出外磁场为零时, $\Gamma = 2\pi \times 27$ Hz, 即 $R_{SD} + R_{pr} + R_{OP} = 1.0 \times 10^3$ s⁻¹。此线宽主要来自于氮气与铷原子发生的自旋破坏碰撞, 根据估算约为 5×10^2 s⁻¹。

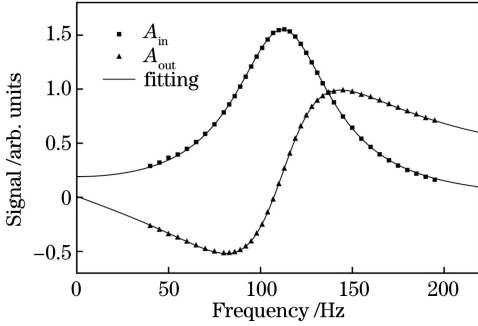


图 3 $B_0 = 25$ nT 时的磁共振曲线
Fig. 3 Magnetic resonance curve
when B_0 is 25 nT

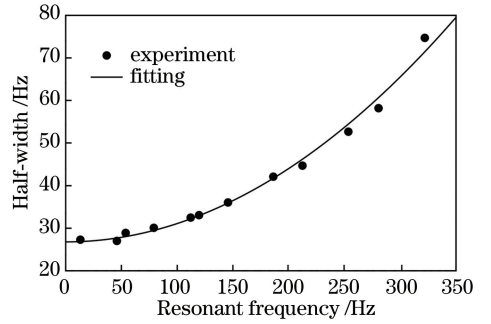


图 4 不同外磁场强度下原子磁共振曲线的共振频率和半宽
Fig. 4 Resonant frequencies and half-widths
of atomic magnetic resonance curves
with different external magnetic field strengths

5 带宽和灵敏度

带宽是磁力仪的关键指标之一, 为磁力仪能有效测量的磁场的频率范围。对于工作在零磁场附近的 SERF 磁力仪, 若待测的 z 方向的磁场幅度为 B_1 , 频率为 ω , 则探测光方向极化的幅度为

$$|P_y| = \frac{P_0 \gamma_e B_1}{q \sqrt{\omega^2 + \Gamma^2}}, \quad (9)$$

该幅频响应曲线形式与一阶低通滤波器相同, -3 dB 带宽等于 $\Gamma / 2\pi$ 。若以第 4 节中的参数工作, 当磁场为零时, 带宽为 27 Hz。对于液体零场核磁共振测量, 信号的频率与样品的 J 耦合相关, 常见的样品信号可达两百多赫兹, 此带宽很难满足对信号的测量。

要提高带宽, 就需要增大原子磁共振线宽 Γ 。但磁共振线宽越大, 磁力仪对磁场的响应越弱, 这与高带宽的需求相矛盾。综合考虑, 需要计算磁力仪在不同频率的磁场测量灵敏度。磁场测量灵敏度是标志磁力仪性能最关键的指标之一, 它代表单位频带内磁力仪能测量到的最小磁场, 通常用磁力仪本底噪声的功率谱密度对应的磁场强度来表征。

原子磁力仪本身的噪声主要来自于探测光的光子散粒噪声和原子的自旋投影噪声。考虑 SERF 磁力仪中光子散粒噪声和自旋投影噪声^[37], 以及磁力仪对不同频率磁场的响应, 对于频率为 ω 的磁场信号, 光子散粒噪声对应的磁场噪声为(使用光弹调制器探测的光子散粒噪声是使用平衡探测的 $\sqrt{3/2}$ 倍^[38]):

$$\delta B_{PSN} = \frac{R_{tot}}{\gamma_e R_{OP}} \sqrt{\frac{6 [(\omega q)^2 + R_{tot}^2]}{n V t d_0 R_{pr}}}, \quad (10)$$

自旋投影噪声对应的磁场噪声为：

$$\delta B_{\text{SPN}} = \frac{R_{\text{tot}}}{\gamma_e R_{\text{OP}}} \sqrt{\frac{2 [(\omega q)^2 + R_{\text{tot}}^2]}{n V t R_{\text{tot}}}}, \quad (11)$$

式中, $R_{\text{tot}} = R_{\text{SD}} + R_{\text{pr}} + R_{\text{OP}}$ 为总的弛豫速率; n 为气室中的碱金属原子数密度; V 为有效探测体积; t 为采样时间; $d_0 = \sigma(0)nl$ 为探测光在无失谐时的光学深度, 其中 $\sigma(0)$ 为探测光在无失谐时被碱金属原子吸收的截面, l 为探测光穿过碱金属原子蒸气的有效长度。总噪声 $\delta B = \sqrt{\delta B_{\text{PSN}} + \delta B_{\text{SPN}}}$, 噪声谱密度即灵敏度为 1 Hz 带宽, 对应于 $t = 0.5$ s 的噪声。

提高带宽, 即提高 R_{tot} 。一种方法是提高气室温度, 因为碱金属原子之间的自旋破坏碰撞速率 $R_{\text{SD}}^{\text{self}} \propto n$, 同时噪声与 \sqrt{n} 成反比, 而且 $d_0 \propto n$, 只要相应提高 R_{pr} 和 R_{OP} 能保证它们和 R_{SD} 之间成一定的比例, 使 $R_{\text{tot}}/R_{\text{OP}}$ 和 $R_{\text{tot}}/R_{\text{pr}}$ 保持不变, 灵敏度将会因线宽的增宽和 n 的增加有所提高。但是, 要增大 $R_{\text{SD}}^{\text{self}}$ 达到几十赫兹的展宽, 必须将铷气室加热到 220 °C 以上, 而高温对于核磁样品的安全存在潜在的危害。

另一种提高带宽的方式是不改变 R_{SD} , 只提高探测光和抽运光的强度。低频的灵敏度随光强的 1/2 次方劣化, 但是带宽的加大会大幅提高高频灵敏度。下面通过代入实际参数计算来分析如何通过改变光强来优化磁力仪对不同频率磁场的灵敏度。

以直流和 220 Hz(接近甲酸的零场核磁共振信号频率)磁场为例, 对比其灵敏度优化的条件。根据实设参数, 设 $n = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $V = 1.7 \text{ mm}^3$, $d_0 = 6$, $R_{\text{SD}} = 800 \text{ s}^{-1}$, 计算得到磁力仪的理论灵敏度与 R_{OP} 和 R_{pr} 的关系, 如图 5 所示。图 5 中标红点处为灵敏度最优的位置, 可见对于不同频率的磁场信号, 最优的光学参数是不同的。

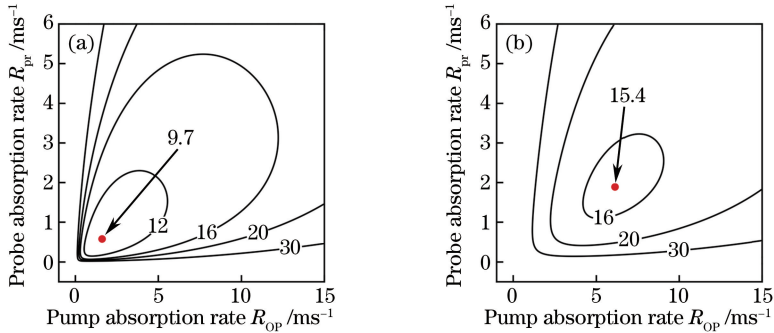


图 5 不同频率磁场的理论灵敏度 ($\text{fT}/\text{Hz}^{1/2}$) 随 R_{OP} 和 R_{pr} 变化的等高线图。(a) 直流; (b) 220 Hz

Fig. 5 Contour map of theoretical sensitivity ($\text{fT}/\text{Hz}^{1/2}$) of magnetic field with different frequencies varies with R_{OP} and R_{pr} . (a) Direct current; (b) 220 Hz

对于直流磁场, 在 $R_{\text{OP}} = 1.6 \text{ ms}^{-1}$, $R_{\text{pr}} = 0.6 \text{ ms}^{-1}$ 时, 磁力仪的灵敏度达到最优为 9.7 $\text{fT}/\text{Hz}^{1/2}$, 而此时对于 220 Hz 磁场的灵敏度只有 24.8 $\text{fT}/\text{Hz}^{1/2}$; 220 Hz 磁场需要更高的光强才能达到较好的灵敏度, 计算结果表明, 在 $R_{\text{OP}} = 6.1 \text{ ms}^{-1}$, $R_{\text{pr}} = 1.9 \text{ ms}^{-1}$ 时, 220 Hz 磁场的灵敏度达到最优为 15.4 $\text{fT}/\text{Hz}^{1/2}$, 状态下对直流磁场的灵敏度为 12.4 $\text{fT}/\text{Hz}^{1/2}$ 。比较前后两种状态, 在后一种状态下直流磁场的灵敏度有 1.3 倍的劣化, 但 220 Hz 磁场的灵敏度优化了 1.6 倍。这对于核磁共振整体谱线测量具有应用价值, 因此在实验中采用提高光强的方法提高磁力仪的带宽。

实际操作中以 220 Hz 磁场的灵敏度为标准来优化抽运光和探测光参数, 优化后抽运光和探测光的功率分别为 5.2 mW 和 2.1 mW。图 6(a) 为优化后磁力仪的幅频响应曲线, 是通过在 z 方向施加相应频率、幅度为 10 pT 的正弦振荡磁场, 并测量磁力仪输出信号的幅度得到的, 其 -3 dB 带宽约为 150 Hz。

磁力仪的灵敏度由磁场噪声谱密度表示, 实验中对锁相放大器输出的、正比于探测光法拉第旋转角度的信号进行一段时间的采样。通过周期图法计算得到电压噪声的功率谱密度, 将多次测量得到的功率谱密度平均以提高功率谱密度测量的精度。功率谱密度的平方根为电压噪声的谱密度, 再利用磁力仪的幅频响应曲线推算得到对应的磁场噪声的谱密度。图 6(b) 为测量得到的磁力仪装置在不同状态下的噪声谱密度, 图中的谱线均为将 100 次采样得到的功率谱密度进行平均后再推算得到的磁场噪声谱密度。图 6(b) 中黑线

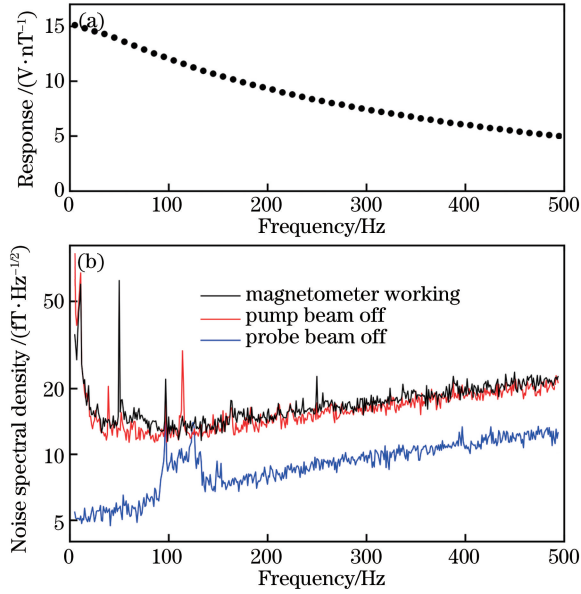


图 6 (a) 磁力仪的幅频响应曲线; (b) 磁力仪的噪声谱密度

Fig. 6 (a) Amplitude-frequency response curve of magnetometer; (b) noise spectral densities of magnetometer

为磁力仪正常工作时的噪声谱, 从中可得到磁力仪在 100 ~ 160 Hz 的灵敏度约为 14 fT/Hz^{1/2}, 在 20 ~ 300 Hz 间的灵敏度低于 18 fT/Hz^{1/2}。

图 6(b) 中红线为关闭抽运光时测得的探测光噪声, 在大部分频率处, 其与磁力仪总噪声非常接近; 而蓝线表示关闭探测光时测得的电子学噪声, 除个别频率外, 都明显低于探测光噪声。由此可推断, 磁力仪主要噪声的来源包括探测光的光子散粒噪声、探测光光源和光路中的噪声以及自旋投影噪声等。根据之前计算得到的灵敏度已经很接近理论最优值, 并且光子散粒噪声和自旋投影噪声在同一数量级, 要进一步优化灵敏度, 就需增大有效探测体积或提高碱金属蒸气密度。

6 零场核磁共振测量

虽然已经验证了所设计的磁力仪装置达到了较高的灵敏度和足够的带宽, 但是仍然需要通过对真实样品的零场核磁共振谱的测量来进一步验证其可用性。液体零场核磁共振测量的基本原理如文献[20]中所描述, 与传统核磁共振不同, 在零磁场下核自旋不进行拉莫进动, 液体中分子快速的随机运动使自旋间偶极耦合的平均作用为零, 系统中只有 J 耦合作用, 核自旋系统的哈密顿量为:

$$H = \sum J_{jk} \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k, \quad (12)$$

式中, 求和是对于所有自旋的组合进行的, J_{jk} 为 j 和 k 两个自旋之间的 J 耦合, \mathbf{I}_j 是第 j 个核自旋的角动量, \mathbf{I}_k 是第 k 个核自旋的角动量。实验中磁力仪对 z 方向磁场敏感, 并且测量时核磁样品在气室的上方, 所以观测量为样品磁化强度的 z 方向分量为:

$$M_z(t) = N \text{Tr} \left[\rho(t) \sum_j \gamma_j \mathbf{I}_{j,z} \right], \quad (13)$$

式中, N 是核磁样品分子数密度, $\rho(t)$ 是系统的密度矩阵, γ_j 和 $\mathbf{I}_{j,z}$ 分别是第 j 个核自旋的旋磁比和 z 方向角动量。实验中 $\rho(t)$ 在哈密顿量作用下演化, 演化的频率对应系统能级间隔, 因此测量信号的傅里叶变换谱中各个峰的位置可以代表核自旋间 J 耦合的信息。

测量液体零场核磁共振的装置如图 7 所示。约 200 μL 的液体样品装在 5 mm 核磁共振样品管中, 样品管置于运输管中, 真空泵连接到运输管上端, 用电磁阀控制气路开闭, 以控制样品管在运输管上下两端间的移动。运输管上端在屏蔽筒外的海尔贝克磁铁中心, 磁铁中心区域有大约 1.3 T 的横向磁场, 用于对样品进行预极化。运输管被包在一个螺线管中, 螺线管产生约 0.1 mT 的引导磁场, 用来保证落下后核自旋的量子化轴沿 z 方向。运输管下端在磁力仪的铷气室上方, 样品管落下时底部距离铷气室顶面约 2 mm, 样品管和

铷气室之间用塑料隔热。样品管落下后周围有一套脉冲线圈,用于给核磁样品施加直流磁场脉冲,对样品的核自旋进行操控。

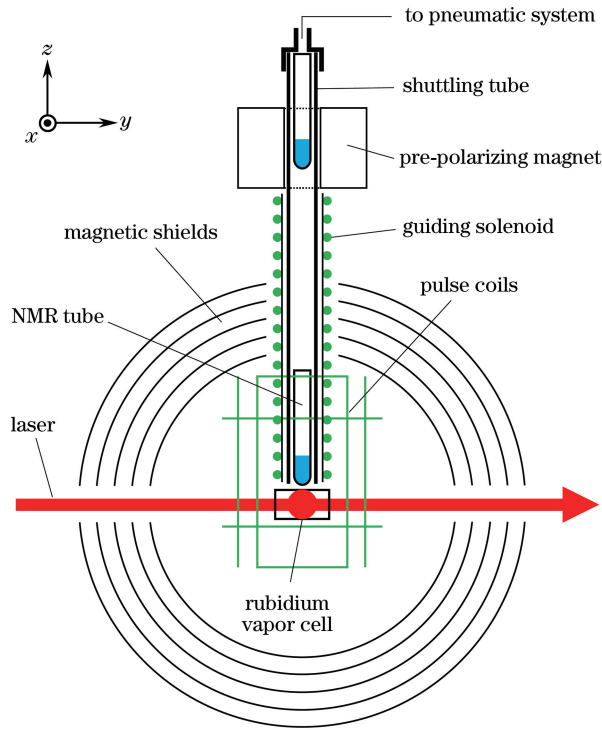


图 7 液体零场核磁共振实验装置示意图

Fig. 7 Schematic diagram of liquid-state zero-field NMR experiment device

实验的基本步骤如图 8 所示:先开通抽气气路,将样品管吸到顶部的预极化磁铁中心,在磁场下核自旋遵从玻尔兹曼分布产生极化,达到比较稳定的极化度需要大约 3~5 倍核自旋的纵向弛豫时间。极化完成后关闭抽气气路,让样品管自由下落,期间引导磁场线圈产生一定的磁场,以控制样品下落过程中的磁场环境变化,样品管落到底部后关闭引导磁场。从关闭电磁阀到样品管落至底部大约耗时 0.6 s,此外考虑其掉落产生机械振动,样品管下落并稳定的时间总共大约需要 1 s。掉落过程中环境磁场变化较慢,能让核自旋保持绝热地演化并最终保持在引导场方向。在样品落下并稳定后快速关闭引导磁场,因为引导磁场产生的哈密顿量塞曼项远大于样品中的 J 耦合,此时核自旋仍然保持在高场本征态。然后马上施加直流磁场脉冲,在磁场脉冲作用后各个核会旋转一定的角度,并且核自旋系统在零场哈密顿量下自由演化。在脉冲磁场关闭后,需要等待原子磁力仪受脉冲磁场的影响消除后恢复工作,然后开始采样测量样品产生磁场的变化过程,测量到的信号正比于样品核自旋磁矩在 z 方向的分量。

一次实验结束后,再重新预极化和测量,重复实验多次,将测量结果进行平均以提高信噪比。对测量信号进行离散傅里叶变换得到核磁共振谱。谱图需要根据磁力仪的频率响应进行幅度和相位的校正,此外,还

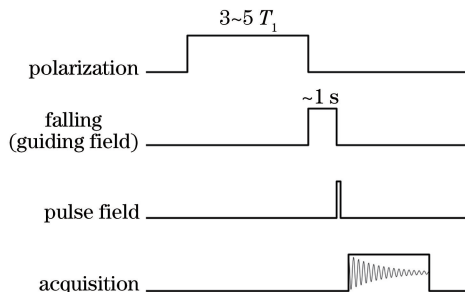


图 8 一次零场核磁共振测量的时序图

Fig. 8 Timing sequence for a zero-field NMR measurement

要考虑测量前等待磁力仪恢复所消耗的死时间,并对其进行相位校正。

实验中使用 ^{13}C 标记的甲酸(H^{13}COOH)纯样品测试零场核磁共振谱仪的性能,甲酸中只存在 ^{13}C 核和与之直接相连的 ^1H 核的 J 耦合,耦合大小在 222 Hz 左右,在其零场核磁共振谱图中会在 222 Hz 附近有一个峰^[39]。在施加了 x 或 y 方向脉冲后,其信号的强度为^[40]:

$$I_{\text{sig}} \propto \delta(\cos \theta_{\text{H}} - \cos \theta_{\text{C}}) + \epsilon(\cos \theta_{\text{H}} + \cos \theta_{\text{C}}), \quad (14)$$

式中, $\theta_{\text{H,C}} = \gamma_{\text{H,C}} B_{\text{p}} t$ 为脉冲场 B_{p} 作用时间 t 之后旋转的角度; $\delta = B_{\text{p}} (\gamma_{\text{H}} + \gamma_{\text{C}})/(8kT)$, $\epsilon = B_{\text{p}} (\gamma_{\text{H}} - \gamma_{\text{C}})/(8kT)$, δ 与 ϵ 均代表核的极化度。

图 9(a)为实验中施加 y 方向脉冲,并改变脉冲宽度测量到的零场核磁共振谱的谱峰积分值,以及根据(14)式拟合得到的曲线。图 9(b)为设定脉冲宽度为信号最强的 0.36 ms 时($\theta_{\text{H}} \approx 4\pi, \theta_{\text{C}} \approx \pi$)的谱线,采样 16 s,计算 4 次重复实验的平均值,快速进行傅里叶变换,并经过相位校正后取实部的结果。用洛伦兹曲线拟合得到谱线的半峰全宽约为 0.3 Hz,用谱中峰值除以噪声的标准差得到信噪比约为 140。

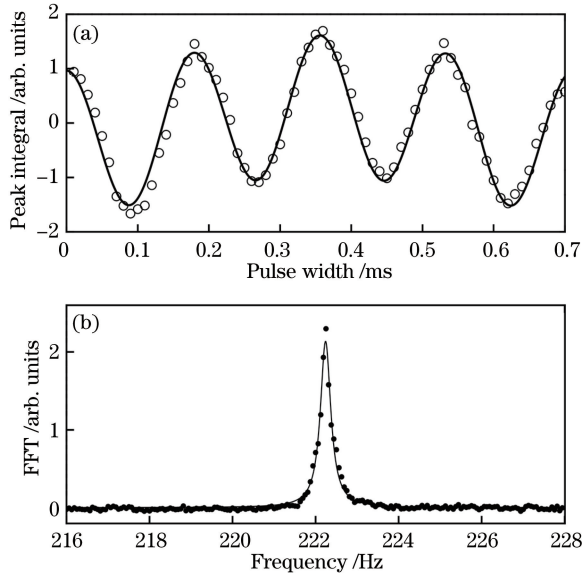


图 9 (a)甲酸的零场核磁共振谱峰积分随脉冲宽度的变化;(b)脉冲宽度为 0.36 ms 时的核磁共振谱
Fig. 9 (a) Change of integral of zero-field NMR spectral peak of formic acid with pulse width;
(b) NMR spectrum when pulse width is 0.36 ms

7 结 论

本文以液体零场核磁共振探测为目标,研制了铷原子 SERF 磁力仪装置,并通过测量铷原子的磁共振曲线,对原子在 SERF 状态的弛豫动力学性质进行了验证,探讨了通过调整光强来提高磁力仪带宽的方法。磁力仪在 127 °C 下、以不到 2 mm³ 的探测体积达到了 14 fT/Hz^{1/2} 的灵敏度,并且在 20~300 Hz 频率范围内灵敏度都低于 18 fT/Hz^{1/2}。此灵敏度与文献报的用于零场核磁共振探测的原子磁力仪中最优的灵敏度 15 fT/Hz^{1/2} 在同一水平。灵敏度已接近目前条件下的理论最优,进一步优化需要增大有效探测体积或提高粒子数密度。此外,基于该磁力仪研制了零场核磁共振谱仪,测量得到了 ^{13}C 标记的甲酸样品的零场核磁共振谱。利用该零场核磁共振装置,可以开展基础物理、化学、生物和量子信息等方面的研究;该磁力仪装置也能用于基础物理、惯性器件和生物医学等弱磁场探测领域。

参 考 文 献

[1] Bloom A L. Principles of operation of the rubidium vapor magnetometer[J]. Applied Optics, 1962, 1(1): 61-68.
[2] Dupont-Roc J, Haroche S, Cohen-Tannoudji C. Detection of very weak magnetic fields (10⁻⁹ gauss) by⁸⁷Rb zero-field level crossing resonances[J]. Physics Letters A, 1969, 28(9): 638-639.

- [3] Budker D, Romalis M. Optical magnetometry[J]. *Nature Physics*, 2007, 3(4): 227-234.
- [4] Savukov I M, Seltzer S J, Romalis M V, *et al.* Tunable atomic magnetometer for detection of radio-frequency magnetic fields[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(6): 063004.
- [5] Budker D, Kimball D F, Rochester S M, *et al.* Sensitive magnetometry based on nonlinear magneto-optical rotation [J]. *Physical Review A*, 2000, 62(4): 043403.
- [6] Smullin S J, Savukov I M, Vasilakis G, *et al.* Low-noise high-density alkali-metal scalar magnetometer[J]. *Physical Review A*, 2009, 80(3): 033420.
- [7] Sheng D, Li S, Dural N, *et al.* Subfemtotesla scalar atomic magnetometry using multipass cells[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(16): 160802.
- [8] 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.
- [9] Kominis I K, Kornack T W, Allred J C, *et al.* A subfemtotesla multichannel atomic magnetometer[J]. *Nature*, 2003, 422(6932): 596-599.
- [10] Happer W, Tang H. Spin-exchange shift and narrowing of magnetic resonance lines in optically pumped alkali vapors [J]. *Physical Review Letters*, 1973, 31(5): 273-276.
- [11] Happer W, Tam A C. Effect of rapid spin exchange on the magnetic-resonance spectrum of alkali vapors[J]. *Physical Review A*, 1977, 16(5): 1877-1891.
- [12] Romalis M V, Savukov I M. Effects of spin-exchange collisions in a high-density alkali-metal vapor in low magnetic fields[J]. *Physical Review A*, 2005, 71(2): 023405.
- [13] 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.
- [14] Drung D, Abmann C, Beyer J, *et al.* Highly sensitive and easy-to-use SQUID sensors [J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2007, 17(2): 699-704.
- [15] Brown J M, Smullin S J, Kornack T W, *et al.* New limit on Lorentz-and CPT-violating neutron spin interactions[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(15): 151604.
- [16] Kornack T W, Ghosh R K, Romalis M V. Nuclear spin gyroscope based on an atomic comagnetometer[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(23): 230801.
- [17] Wyllie R, Kauer M, Wakai R T, *et al.* Optical magnetometer array for fetal magnetocardiography[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(12): 2247-2249.
- [18] Sander T H, Preusser J, Mhaskar R, *et al.* Magnetoencephalography with a chip-scale atomic magnetometer [J]. *Biomedical Optics Express*, 2012, 3(5): 981-990.
- [19] Savukov I M, Romalis M V. NMR detection with an atomic magnetometer [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(12): 123001.
- [20] 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.
- [21] Li Shuguang, Zhou Xiang, Cao Xiaochao, *et al.* All-optical high sensitive atomic magnetometer [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(2): 877-882.
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.
- [22] Wang Feng, Liu Qiang, Zeng Xianjin, *et al.* Study of resonance curve width in Cs vapor magnetometer[J]. *Journal of Optoelectronics•Laser*, 2010, 21(6): 845-847.
王丰, 刘强, 曾宪金, 等. Cs 原子磁力仪共振谱线宽度的研究 [J]. *光电子•激光*, 2010, 21(6): 845-847.
- [23] Ding Zhichao, Li Yingying, Wang Zhiguo, *et al.* Research of rubidium atomic magnetometer based on Faraday rotation detection[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(4): 0408003.
丁志超, 李莹颖, 汪之国, 等. 基于法拉第旋转检测的铷原子磁力仪研究 [J]. *中国激光*, 2015, 42(4): 0408003.
- [24] Fang J, Wang T, Zhang H, *et al.* Optimizations of spin-exchange relaxation-free magnetometer based on potassium and rubidium hybrid optical pumping[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85(12): 123104.
- [25] Fu J Q, Du P C, Zhou Q, *et al.* Spin dynamics of the potassium magnetometer in spin-exchange relaxation free regime [J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(1): 010302.
- [26] Weitekamp D P, Bielecki A, Zax D, *et al.* Zero-field nuclear magnetic resonance[J]. *Physical Review Letters*, 1983, 50(22): 1807-1810.
- [27] McDermott R, Trabesinger A H, Mück M, *et al.* Liquid-state NMR and scalar couplings in microtesla magnetic fields

- [J]. *Science*, 2002, 295(5563): 2247-2249.
- [28] Appelt S, Kühn H, Häsing F W, *et al.* Chemical analysis by ultrahigh-resolution nuclear magnetic resonance in the Earth's magnetic field[J]. *Nature Physics*, 2006, 2(2): 105-109.
- [29] Blanchard J W, Ledbetter M P, Theis T, *et al.* High-resolution zero-field NMR J-spectroscopy of aromatic compounds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(9): 3607-3612.
- [30] Ledbetter M P, Pustelny S, Budker D, *et al.* Liquid-state nuclear spin comagnetometers[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(24): 243001.
- [31] Luo Z H, Lei C, Li J, *et al.* Experimental observation of topological transitions in interacting multispin systems[J]. *Physical Review A*, 2016, 93(5): 052116.
- [32] Emondts 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.
- [33] Theis T, Ganssle P, Kervern G, *et al.* Parahydrogen-enhanced zero-field nuclear magnetic resonance [J]. *Nature Physics*, 2011, 7(7): 571-575.
- [34] Ledbetter M P, Theis T, Blanchard J W, *et al.* Near-zero-field nuclear magnetic resonance [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(10): 107601.
- [35] Liu G B, Li X F, Sun X P, *et al.* Ultralow field NMR spectrometer with an atomic magnetometer near room temperature[J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2013, 237: 158-163.
- [36] Appelt S, Ben-Amar B A, Young A R, *et al.* Light narrowing of rubidium magnetic-resonance lines in high-pressure optical-pumping cells[J]. *Physical Review A*, 1999, 59(3): 2078-2084.
- [37] Ledbetter M P, Savukov I M, Acosta V M, *et al.* Spin-exchange-relaxation-free magnetometry with Cs vapor[J]. *Physical Review A*, 2008, 77(3): 033408.
- [38] Vasilakis G. Precision measurements of spin interactions with high density atomic vapors [D]. Princeton: Princeton University, 2011: 90-95.
- [39] Butler M C, Ledbetter M P, Theis T, *et al.* Multiplets at zero magnetic field: the geometry of zero-field NMR[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 138(18): 184202.
- [40] Blanchard J W. Zero and ultra-low-field nuclear magnetic resonance spectroscopy via optical magnetometry [D]. Berkeley: University of California, 2014: 51-56.