

利用高温超导直流量子干涉器件进行 10^{-6} T 量级磁场下核磁共振的研究^{*}

李 绍¹⁾ 任育峰¹⁾ 王 宁^{1,2)} 田 野¹⁾ 储海峰¹⁾ 黎松林¹⁾
陈莺飞¹⁾ 李 洁¹⁾ 陈赓华¹⁾ 郑东宁^{1)†}

1) 中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

2) 长春理工大学物理系, 长春 130022)

(2008 年 12 月 23 日收到, 2009 年 1 月 6 日收到修改稿)

研究了水样品在 10^{-6} T 量级磁场下的核磁共振谱. 核磁共振信号由一个工作在液氮温度的高温超导直流量子干涉仪记录, 测量在一个简易磁屏蔽室中进行. 在 7—70 μ T 的磁场范围内都观察到了 15 ml 水样品的核磁共振信号. 相应的 ¹H 的核磁共振频率为 300—3000 Hz. 在实验中获得单次测量信噪比约为 4, 通过对信号的 100 次平均, 信噪比可达到约 40. 进一步讨论了剩余磁场、预极化时间和采样时间对结果的影响. 最后用数字滤波之后平均的方法初步得到了时域的自由感应衰减信号.

关键词: 超导量子干涉仪, 核磁共振

PACC: 7450, 3325

1. 引 言

核磁共振(NMR)作为一种确定物质内部结构的手段, 广泛应用于物理、化学、生物和医学研究中. NMR 源于核自旋磁矩在外加磁场作用下的进动. 由于进动的频率与外加磁场成正比, 核磁矩的极化程度也与磁场成正比, 因此传统的感应线圈探测方法中, 信号的大小与外磁场的平方成正比. 基于这些原因, 人们一直努力发展更高磁场下的 NMR. 然而, 为了获取高磁场, 同时又要使磁场具有很高的均匀性以保证 NMR 谱线展宽较小, 整个系统的造价会非常昂贵, 体积庞大而不易移动. 此外, 从基本物理信息的获得来看, 高磁场也会使得一些非常有用的信息不能测到, 例如表征异质原子核自旋和自旋相互作用大小的参量—— J 耦合常数. 这是因为高磁场一方面会诱发核相互作用的各向异性, 导致共振峰的展宽, 降低测量的分辨率而不能观察共振信号的劈裂; 另一方面高磁场又改变了核磁相互作用的局域场, 因而不能研究物质核自旋本征的 J 耦合效应. 高磁场 NMR 的另一个缺点是所产生的高频信号很

容易被金属屏蔽, 这样样品即使是在很薄的金属容器内也不能被检测到.

长期以来, 人们也一直希望发展低磁场 NMR^[1] 作为高磁场 NMR 的补充. 当测量磁场很低, 在 10^{-6} T 或 10^{-3} T 的量级时, 其绝对不均匀度很小, 相应造成的峰线展宽就非常小, 这样有利于测量共振峰的自然展宽以及 J 耦合常数. 低磁场 NMR 中的磁场系统重量、体积、复杂程度和造价都会比较低, 甚至可以在地磁场条件下工作^[2], 因而可望拓宽 NMR 的应用范围.

低测量磁场下, NMR 信号的幅度和频率都非常低, 传统的法拉第感应探测方法不再适用. 超导量子干涉仪(SQUID)是目前已知最灵敏的磁传感器, 而且更重要的是由于 SQUID 是直接测量磁通而并不是测量磁通的变化率, 所以其灵敏度能够从直流(dc)到 10^9 Hz 非常宽的频率范围内得到保持, 因此 SQUID 器件被认为是非常理想的低磁场 NMR 探测器. SQUID 低磁场 NMR 的研究已有多年的历史^[3-8]. 研究表明, 利用 SQUID 器件作为探测元件可能做成成本更低、体积更小和可移动的低场 NMR 和核磁共振成像(MRI)系统, 可望在诸如肿瘤的筛查、

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB601007)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA03Z212)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: Dzheng@ssc.iphy.ac.cn

地下水 and 矿物的探测、化学键以及化学物质的检测中发挥作用. 目前低场 NMR 的研究, 较多使用低温超导 Nb 结 SQUID 器件. 低温超导 SQUID 器件的噪声低, 而且可以方便地采用线圈梯度计以有效地抑制干扰信号. 但是由于低温超导器件需要使用液氮, 使得系统相对复杂而且昂贵. 利用高温超导 SQUID 器件会有利于低场 NMR 的推广. 在利用高温超导 SQUID 器件进行 NMR 研究方面已有若干报道^[9-12], 实验研究一般在具有良好磁屏蔽性能的屏蔽室中进行. 本文报道了用高温超导 dc-SQUID 器件进行 NMR 的实验工作. 实验在一个城区中自行建造的相对简单的磁屏蔽室中进行, 实验结果显示仍然可以得到较好的 NMR 谱线.

2. 测量装置

该实验是在一个简单经济的磁屏蔽室内进行^[13], 它由厚度分别为 1 μ 和 10 mm 的单层坡莫合金、单层铜和单层软铁组成屏蔽系统. 屏蔽室的外部尺寸和内部尺寸分别为 3 m \times 3 m \times 3 m 和 2.4 m \times 2.4 m \times 2.4 m, 用磁通门磁强计测量其内部剩余磁场大约为 10^{-8} T 量级. 在 0.01 Hz 频率下该屏蔽室的屏蔽因子经测量大约为 12, 在 100 Hz 处可以达到 2×10^3 , 基本满足 NMR 信号的测量要求.

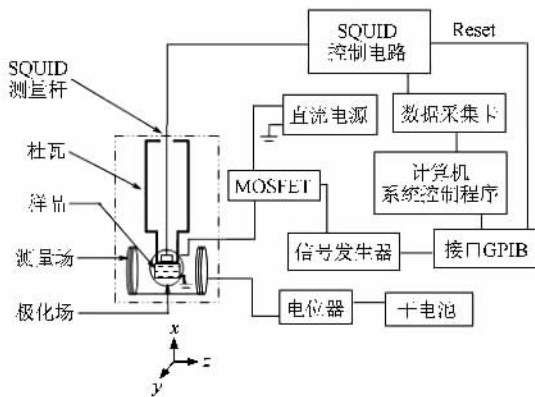


图 1 高温 dc-SQUID 低场核磁共振实验系统装置示意图. 虚线框内是实验装置, 包括杜瓦、SQUID 和两个互相垂直的测量线圈和预极化线圈, 其余部分是数据采集和控制系统.

图 1 是基于高温 dc-SQUID 的低场 NMR 实验系统的装置示意图, 其中虚线框部分在屏蔽室内, 包括低温无磁杜瓦、SQUID 传感器和两组互相垂直的测量线圈和预极化线圈. 测量用的仪器和计算机置于屏蔽室外. 实验中所用的 dc-SQUID 磁强计^[14]在良

好的磁屏蔽环境下白噪声区域的磁场灵敏度为 35 fT/Hz^{1/2}, $1/f$ 噪声的拐点出现在大约 100 Hz 处. 在实验所用的简易屏蔽室中白噪声区域磁场灵敏度约为 80 fT/Hz^{1/2}. SQUID 磁强计工作在磁通锁定环模式. 实验中, SQUID 置于盛有液氮的玻璃钢无磁杜瓦中, 杜瓦底部内外表面厚度约为 5 mm, SQUID 器件距离样品上表面约 10 mm.

高温 dc-SQUID 低场 NMR 磁场系统设计需要遵循以下几点: (1) 测量场应该具有较高的均匀性, 以达到高的分辨率, 采用赫姆霍兹线圈结构可以满足此要求. (2) 为提高信号的幅值, 预极化场相对较高, 可以达到大约 10 mT 或更高, 但均匀性可略低于测量场. (3) 可以增加补偿线圈来补偿预极化场在屏蔽室屏蔽材料处的磁场, 以防止其磁化导致屏蔽效果下降.

选择以下的线圈尺寸及其相应电源: 测量磁场由一对 z 方向的赫姆霍兹线圈产生(如图 1 所示), 线圈直径为 40 cm, 在直径为 2 cm、长为 2 cm 的中心圆柱区域内磁场不均匀度好于 0.0012%, 在直径为 6 cm、长为 8 cm 的区域内好于 0.2%. 中心磁场可以在 10^{-6} T 到 200 μ T 范围内连续可调. 为了增加测量场的稳定性, 降低测量噪声和提高信噪比, 测量场的电源采用一组铅酸电池. 为了获取较大的核自旋极化磁矩, 通常在测量之前加一个脉冲预极化场. 预极化场垂直于测量场, 由 y 方向外直径为 3 cm 的螺线管产生(如图 1 所示), 1.5 A 电流可以产生约 10 mT 的磁场. 样品放在螺线管中同时置于测量场的均匀区内. 预极化场电源是 Agilent E3631A 型直流电源, 脉冲预极化磁场的开断是通过由 Agilent33220A 型信号发生器产生的方波控制回路中的一个金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)来实现. 在预极化线圈两端并联电阻, 可以改变脉冲下降沿的陡度. 需要指出的是, 预极化线圈采用螺线管的形式可以大大减小线圈电感, 这样在预极化磁场快速关断时不会形成巨大的感应电动势, 利于实验控制. 整个实验的控制、测量和数据采集都由程序通过计算机控制完成.

3. 实验结果和讨论

初始状态下样品中核磁矩是处于杂乱无章的状态, 对外并不表现出净的宏观磁矩, 如图 2(a) 所示. 当沿 y 方向加一个较强的预极化磁场 B_p 时, 原子

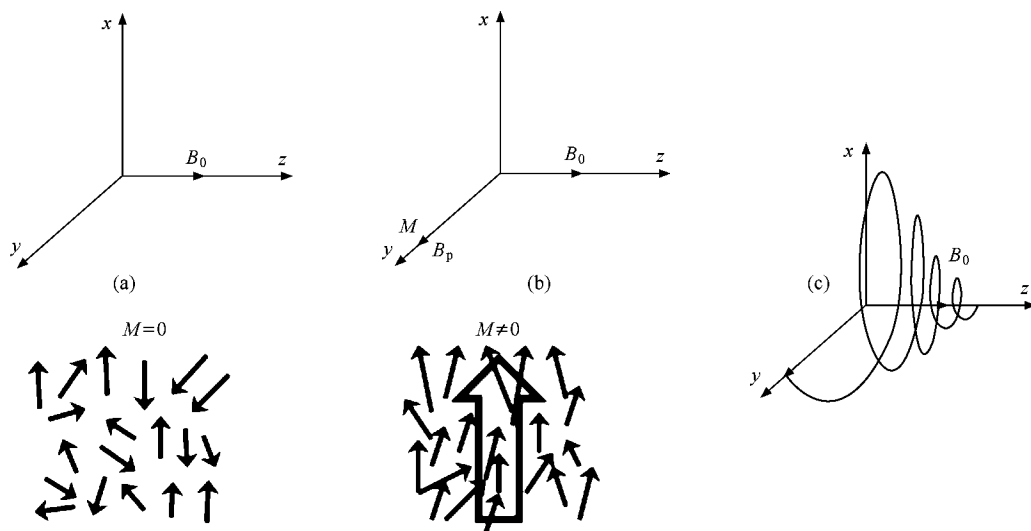


图 2 信号产生的物理过程

核磁矩极化取向, 形成一个沿 y 方向的净磁矩 M , 如图 2(b) 所示. 当关断预极化场 B_p 后, 磁矩 M 将绕沿 z 方向的测量场 B_0 进动, 产生的信号由 x 方向的 SQUID 探测得到.

图 3 所示是实验所用脉冲序列. 预极化磁场 B_p 以脉冲形式施加, 脉冲幅度约为 10 mT, 脉冲时间应足够长(一般为数秒)以使核磁矩能够在外磁场中偏转极化. 实验中, 测量磁场 B_0 始终处于开启状态, 由于 B_0 远小于 B_p , 对预极化过程不会有明显影响. 为保护 SQUID 测量系统, 在预极化过程中将 SQUID 电路中的磁通锁定回路关闭, 处于复位状态. 在预极化场撤去几十毫秒后再开始测量. 通过不断重复以上过程可以进行反复测量, 然后对数据平均提高信噪比.

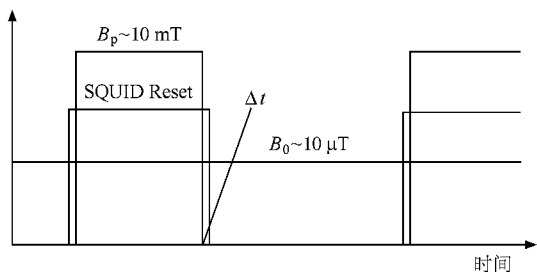


图 3 测量过程的脉冲序列示意图

实验过程中, 撤去预极化场之后开始测量信号. 根据其动力学要求, 磁矩 M 在预极化场 B_p 撤去之后仍然保持在 B_p 方向上需满足非绝热条件 dB_p/dt

$\gg \gamma B_0^2$, 即预极化场关断的时间要远小于磁矩 M 绕 B_0 进动周期. 如果 B_p 关断时间较长, 则磁矩 M 在关断过程中会明显向 B_0 方向偏转. Melton 等^[15]详细讨论了这一过程, 计算表明磁矩 M 与 B_0 的夹角 θ 可用下式表示:

$$\theta = \begin{cases} 2e^{-(\pi/2)\Gamma} & (\Gamma \geq 1), \\ \frac{\pi}{2}(1 - \Gamma) & (\Gamma \leq 0.4), \end{cases}$$

其中 $\Gamma = \omega_0 \tau_p$, ω_0 为进动角频率, τ_p 为 B_p 关断的时间常数. 如果取 $B_p \approx 10$ mT, $B_0 \approx 20$ μ T, 当 $\tau_p = 1$ ms, 则可以估算出 $\theta \approx 0.03^\circ$. 显然, 这样的情况下由于磁矩基本与测量磁场平行, SQUID 基本上探测不到信号.

预极化磁场的关断可以由多种方法实现, 如用 GPIB 卡直接控制电源的输出, 或由继电器实现回路的通断. 但是, 电源对 GPIB 命令响应时间过长, 不符合非绝热条件而得不到信号; 电磁继电器由于开合会产生电磁干扰, 使得信号不稳定, 固态继电器虽然开关稳定但漏电流较大, 对测量影响很大. 实验选择开关速度快、漏电流小、工作稳定的 MOSEFT 控制预极化回路通断, 关断时间在 30 μ s 以内. 重复以上的计算, 得到 $\theta \approx 75.6^\circ$, 表明磁矩在与 B_0 垂直的平面内旋转具有较大的信号.

用上述低场 NMR 系统测量了室温自来水样品中的 ^1H NMR 频谱. 图 4(a) 是 15 ml 室温自来水样品经过 10 mT 磁场预极化 8 s, 在 14.22 μ T 测量场中测到的单次自由感应衰减信号通过傅里叶变换得到的

频谱,共振频率为 606 Hz,信噪比约为 4.图4(b)是在频域对频谱信号平均 100 次的结果,信噪比为 40.根据磁化理论,15 ml 自来水在 10 mT 的预极化场下极化 8 s,样品中心产生的磁化强度为 $M = \rho\gamma^2 \hbar^2 B_p / (4k_B T_s)$,其中 $\rho = 6.7 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ 为自旋密度, γ 为氢原子核的磁旋比, T_s 为样品的温度.在距离自来水样品中心 25 mm 的 SQUID 处所产生的磁信号峰值约为 3 pT,其均方根值为 2.1 pT 左右,和图 4 中的结果一致.

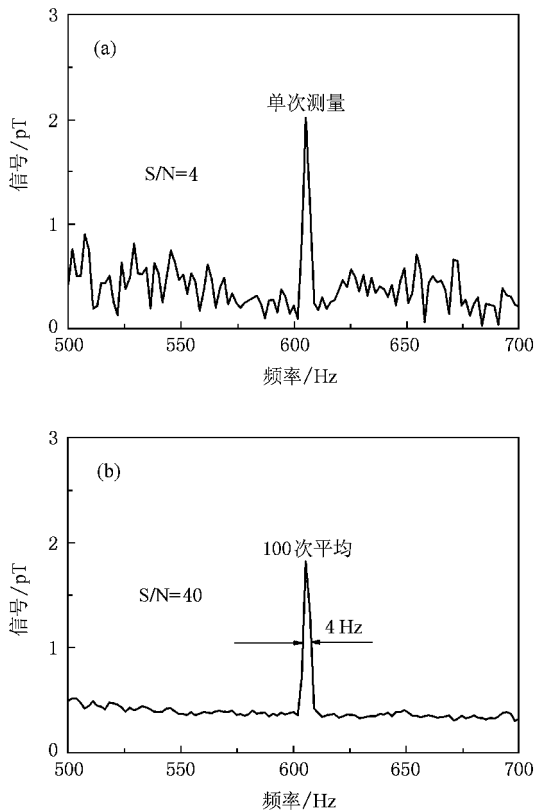


图 4 室温自来水样品中的 ^1H NMR 频谱 (a) 单次测量的频谱, (b) 100 次平均的频谱

为验证测量信号的正确性,选择了 7—20 μT 之间不同的测量场,把磁场和共振频率对应起来,结果如图 5 所示.共振频率随测量磁场呈线性变化,符合 $\omega = \gamma B_0$ 的关系.它与 γ 轴的截距为 $-1.64 \pm 0.78 \text{ Hz}$,表明在所加零测量场下依然有一个很小的磁场存在,这是由屏蔽室的剩余磁场造成.可以通过改变测量场的方向来测量该剩余磁场的大小.通过两次测量共振峰之间的频率差,可以推断出屏蔽室测量场方向的剩余磁场.测量时,除测量场的方向相反以外其余条件均相同.如图 6 所示 $\Delta f = 2.9 \text{ Hz}$,与图 5 中的结果相符,对应磁场为 $\Delta B = 68.1 \text{ nT}$.所以,屏

蔽室中平行于测量场方向的剩余磁场为 $B_R = \Delta B / 2 = 34.1 \text{ nT}$,与用磁通门磁强计得到的结果一致.

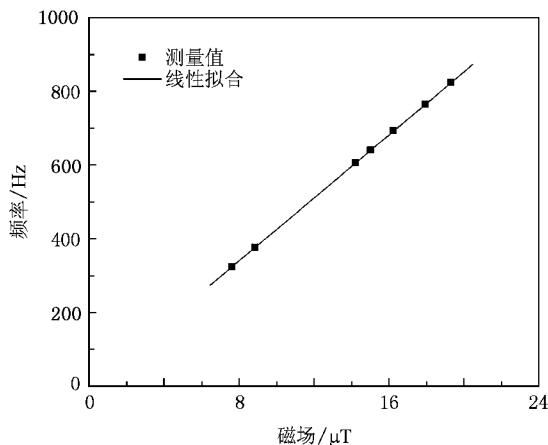


图 5 共振频率与测量场的对应关系

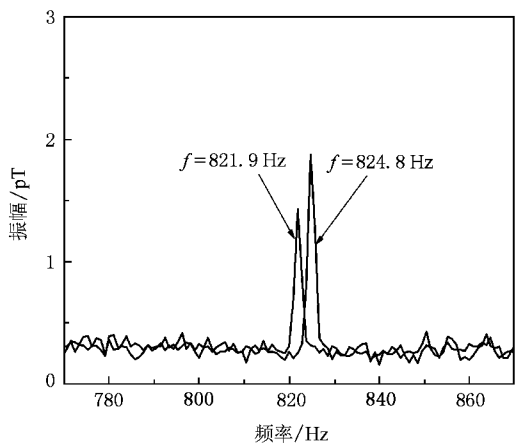


图 6 屏蔽间剩余磁场的测量

我们还研究了不同预极化时间对信号的影响.按照 NMR 理论,信号幅度 S 随预极化时间 t_p 的变化符合 $S = A(1 - \exp(-t/T_1))$ 的关系. T_1 是表征核自旋和晶格之间相互作用大小的时间常数,即自旋晶格弛豫时间,又称径向弛豫时间.纯水的 T_1 为 3 s 左右.自来水的 T_1 一般都略小于该值.图 7 所示为不同预极化时间与信号幅值的关系,实线为利用 S 表达式得到的拟合曲线.由图 7 可知,所测自来水的自旋晶格弛豫时间 $T_1 \approx 2.6 \text{ s}$,与文献 [11] 中报道的结果基本一致.

另外,由图 4(b) 得到共振峰的半高宽为 4 Hz,这是由采样时间造成的.根据采样定律,对采样时间为 T 的时域信号进行快速傅里叶变换,其频域上的分辨率为 $1/T$.图 4(b) 的采样时间是 0.5 s,频域上的分

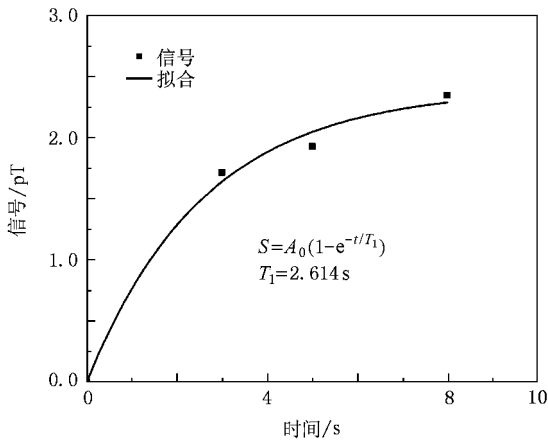


图7 信号幅值与预极化时间的关系

辨率为 2 Hz,使得共振峰展宽.如果增加采样时间会减小共振峰的半高宽,使频域上的分辨率更高.但是由于 NMR 信号的衰减常数为秒的量级,所以采样时间的增加使测量后期大量噪声被引入,降低了频谱中信号的幅度.如图 8 所示,采样时间增大到 2 s,共振峰的 FWHM 降至 1 Hz,但是频域中信号的幅值也随之降低.可以预见,如果在信号稳定的基础上继续增加采样时间,共振峰的 FWHM 会更接近它的本征 FWHM.

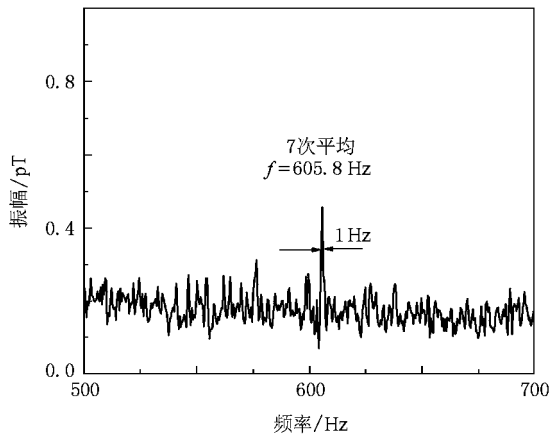


图8 增加采样时间的频谱

虽然在频域上观察到了较高信噪比的 NMR 信号,但是其时域上的信号则完全被噪声淹没.由以上讨论可以看出,低场 NMR 信号为 10^{-12} T 量级,对应于 SQUID 电路的输出在亚毫伏量级,而环境和电路引入的各种噪声在几十毫伏甚至是几百毫伏,所以直接从时域上观察信号比较困难.一般通过平均的方法来抑制无关的噪声,而时域上的平均需要从

相位上对准信号起始点来实现矢量平均.通过简单的方法对时域信号进行平均,得到了时域上的自由感应衰减信号.具体步骤如下:以共振频率为中心,带宽为 100 Hz,将时域信号进行带通滤波,滤去低频和高频噪声,保证在带通频率范围内共振信号占主要部分,截去由于滤波造成振荡的信号初始段,由共振频率和采样速率可以得到一个共振周期的采样点数,取开始的一个周期,判断该周期中的最大点,由该最大点来对准时域信号的相位.

图 9 所示是用该方法平均了 100 次的时域信号,内插图方框部分的放大图.虽然噪声比较大,但还是初步观察到了自由感应衰减信号的特征.

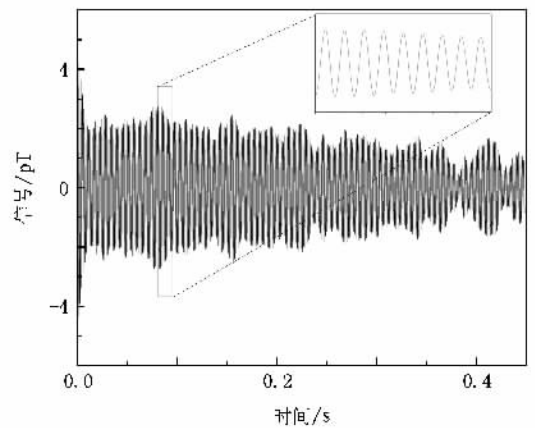


图9 自由感应衰减信号

4. 结 论

我们建立了一套利用高温超导 dc-SQUID 测量低场 NMR 的实验装置.通过采用外加脉冲磁场预极化的方法,在一个较简易的磁屏蔽室内观察到体积为 15 ml 室温自来水样品中 ^1H 的 NMR 谱线.在 7—70 μT 测量场范围内,其频率随测量场的强度而改变.单次测量的信噪比可以达到 4,平均 100 次之后信噪比提高到 40.同时测量了屏蔽室中测量场方向的剩余磁场,与磁通门磁强计得到的结果一致.通过改变预极化场的时间,由测量信号的幅值得到自来水样品的自旋晶格弛豫时间 $t_1 = 2.6$ s.采样时间对共振峰的幅值及 FWHM 的影响也做了相应的研究,随着采样时间的增加,得到了 FWHM 为 1 Hz 的共振峰.通过对采集的数据进行数字滤波和平均,可从较大的干扰信号中得到样品的自由感应衰减信号.

在 SQUID 电路方面给予的极大帮助. 感谢德国 Jülich 研究中心的张懿老师和邱隆清博士有益的讨论.

- [1] Greenberg Y S 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 175
- [2] Qiu L Q, Zhang Y, Krause H J, Braginski A I, Burghoff M, Trahms L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 072505
- [3] McDermott R, Trabesinger A H, Mück M, Hahn E L, Pines A, Clarke J 2002 *Science* **295** 2247
- [4] Fan N Q, Clarke J 1991 *Rev. Sci. Instrum.* **62** 1453
- [5] Seton H C, Bussell D M, Hutchison J M S, Nicholson I, Lurie D J 1992 *Phys. Med. Biol.* **37** 2133
- [6] Mößle M, Myers W R, Lee S K, Kelso N, Hatridge M, Pines A, Clarke J 2005 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** 757
- [7] Burghoff M, Hartwig S, Trahms L, Bernarding J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 054103
- [8] Dong H, Wang Y L, Zhang S L, Sun Y, Xie X M 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **21** 115009
- [9] Kumar S, Matthews R, Haupt S G, Lathrop D K, Takigawa M, Rozen J R, Brown S L, Koch R H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1037
- [10] De Souza R E, Schlenga K, Wong-foy A, McDermott R, Pines A, Clarke J 1999 *J. Braz. Chem. Soc.* **10** 307
- [11] Yang H C, Liao S H, Horng H E, Kuo S L, Chen H H, Yang S Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 252505
- [12] Liao S H, Horng H E, Yang H C, Yang S Y 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 033914
- [13] Li Z, Zhu X M, Zhang L H, Huang X G, Ren Y F, Chen G H, Yang Q S, Feng J 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 2319
- [14] Faley M I, Poppe U, Urban K, Paulson D N, Starr T N, Fagaly R L 2001 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** 1383
- [15] Melton B F, Pollak V L, Mayes T W, Willis B 1995 *J. Magn. Reson.* **117** 164

Detection of nuclear magnetic resonance in the microtesla range using a high T_c dc-superconducting quantum interference device^{*}

Li Shao¹⁾ Ren Yu-Feng¹⁾ Wang Ning¹⁾²⁾ Tian Ye¹⁾ Chu Hai-Feng¹⁾ Li Song-Lin¹⁾ Chen Ying-Fei¹⁾
Li Jie¹⁾ Chen Geng-Hua¹⁾ Zheng Dong-Ning^{1)†}

1) *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

2) *Department of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China*

(Received 23 December 2008 ; revised manuscript received 6 January 2009)

Abstract

We have carried out nuclear magnetic resonance experiments in microtesla range. The free induction signal was recorded using a high T_c dc-superconducting quantum interference device. The measurement was performed in a home-made magnetic shield room. Resonance spectra of ^1H from a sample of 15 ml tap water was obtained in the field range from 7—70 μT , corresponding to resonance frequency of 300—3000 Hz. The signal to noise ratio in a single-shot measurement is around 4, which could be increased to about 40 after 100 times averaging. The effect of residual magnetic field in the shield room, prepolarization time and data acquisition time was investigated.

Keywords : superconducting quantum interference device, nuclear magnetic resonance

PACC : 7450, 3325

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB601007) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z212).

† Corresponding author. E-mail : Dzheng@ssc.iphy.ac.cn