自旋量子技术 及其前沿交叉应用

彭新华

中国科学技术大学近代物理系

第二部分: 自旋量子计算与模拟

第三部分: 自旋量子精密测量

- p 自旋基本概念
- p 核磁共振基础
- p 零场**-**超低场核磁共振
- p 单分子微观磁共振(**NV**金刚石)

- p 自旋基本概念
- p 核磁共振基础
- p 零场**-**超低场核磁共振
- p 单分子微观磁共振(**NV**金刚石)

- 古希腊时期:摩擦起电现象
- 1858年:发现阴极射线
- 1897年:汤姆逊实验
- 1909年:密立根油滴实验

1922年:斯特恩-盖拉赫实验

1924年:泡利不相容原理

1925年:乌伦贝克-古兹密特理论

1928年:狄拉克电子相对论波动方程

这两大属性构成了现代科技特别是信息技术的物理基础 自旋是量子信息的重要物理载体

人类是怎样认识自旋的?

1896年塞曼 **1897年**普雷斯顿

电子自旋假设

"电子也许是个自转的带电小球,就把它叫做电子自旋吧"

他们的导师埃伦菲斯特(P.Ehrenfest): "You are both young enough to allow yourself some foolishness"

自旋: 微观粒子的内禀属性

自旋不是一个经典概念

怎么来的? 科学上无法解释!

自旋的广泛应用

磁场中的自旋效应 获6次诺贝尔奖 ⼴泛应用于医学健康和 ⼯业领域

基于自旋的铁磁效应 获得2007诺贝尔物理奖 信息时代的奠基石

主要基于宏观尺度自旋效应的被动观测和直接利用

- p 自旋基本概念
- p 核磁共振基础
- p 零场**-**超低场核磁共振
- p 单分子微观磁共振(**NV**金刚石)

自旋磁共振

 \blacktriangle

N**uclear** M**agnetic** R**esonance Spectroscopy:**

- **Nucleus with spin(核自旋)**
- **Magnetic field(磁场)**
- **Resonance perturbation(共振扰动)**

核磁共振 – 应用

- 化学结构鉴定
- 天然产物化学
- 有机合成化学 动态过程的 研究
- 反应动力学
- 研究平衡过程(化学平衡或
- 构象平衡) 三维结构的研究
- 蛋白质
- DNA, 蛋白/DNA复合物
- 多糖
- 代谢组学的研究(生物代谢 指纹谱图与外界应激的关系)
- 药物设计(NMR研究构效 关系SAR)
- 医学(磁共振成像)
- 量子信息

传统磁共振在20世纪取得了巨大成功

Otto Stern **1943, Physics** 发现质子磁矩

Isidor Isaac Rabi **1944, Physics** 用共振方法记录 原子核的磁特性

■ 交叉领域技术突破 3次诺贝尔化学 1次生理医学奖

E. M. Purcell **1952 ,Physics**

1952, Physics

Richard R. Ernst **1991, Chemistry**

Paul C. Lauterbur Sir Peter Mansfield **2003, Medicine 2003, Medicine**

磁共振的"诺贝尔"之路

磁共振科学技术的创新: 催生革命性变化

NMR成像技术(MRI)

2003, Mansfield (物理学家) Lauterbur (化学家)

NMR方法与蛋白质结构测定

1991, Ernst 2002, Wüthrich等

NMR的发现与实现

1943, Stern 1944, Rabi 1952, Purcell & Bloch

核磁共振的六次诺贝尔奖: 科学技术的创新

什么是自旋? 什么是自旋?

自旋角动量和磁矩 自旋角动量和磁矩

自旋角动量 了 产生一个磁矩可:

 $\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{S}$

γ: 旋磁比, 不同的原子核具有不同的旋磁比. 磁矩是一个矢量, 它给出了"原子核磁体"的方 向和大小(强度)

磁场中I=1/2的核(能量自旋状态) 磁场中I=1/2的核(能量自旋状态)

•在基态下核自旋是无序的, 彼此之间没有能量差。它们的能态是简并的:

$$
\hat{a} = \gamma \, \mathsf{h} \, / \, 4\pi
$$

• 由于原子核具有核磁矩,当外加一个强磁场时(**Bo**), 核磁矩的取向会与 外磁场平行或反平行:

• 取向与外磁场平行核的数目总是比取向反平行的核稍多.

사용 <u>나이에 있는 것을 하</u>는 것이다.
한국 프로이어 能量与布居数(能量吸收理论)

•每个能级都有不同的布居数(**N**), 布居数的差别与能量差有关遵守 Boltzmman分布:

 N_α / N_β = e^{$\Delta E / kT$}

• 400 MHz (**B**_o = 9.5 T) 下的¹H, 能量差为3.8 x 10⁻⁵ Kcal / mol

 N_{α} / N_{β} = 1.000064

• 与UV或IR相比,NMR两个能级的布居数差别很小。

能量与灵敏度(能量吸收理论)

22

能量与频率(能量吸收理论)

• 能量与频率是相关的, 我们可以作一些简单的数学变换:

射频: $ΔE = h \cdot v$

能量差: $\Delta E = h \cdot \gamma \cdot B_0/2\pi$

能量与频率(能量吸收理论)

$$
\implies \qquad v = h \cdot \gamma \cdot B_0 / 2\pi
$$

- 对于1H来说,在通常的磁体中 (2.35-18.6 T), 其共振的频率在100-800 $MHz\nightharpoonup\overline{E}$ 间。对 $13X,$ 是其频率的 $1/4.$
- 在解释有些 NMR原理时, 我们需要用到圆周运动。 对于描述圆周运动 ν 并不是一个好的单位。我们把进动 (或Lamor) 频率定义为 ω :

 $\omega = 2\pi v \Rightarrow \omega_{o} = \gamma B_{o}$ (弧度)

WASHIPS("DR 磁场中I=1/2的核(电磁感应理论)

磁场中I=1/2的核(电磁感应理论)- 弛豫 磁场中I=1/2的核(电磁感应理论)- 弛豫

2019)以下的
1990年 射频脉冲产生NMR信号

磁共振的产生

- 塞曼效应:原子磁矩的空间取向量子化,磁场作用下的附 加能量不同,引起能级分裂。
	- $(1) \Delta E \propto B_0$;
	- **(2) 1H**受到一定频率(*v*)的电磁辐射,且提供的能量 =**ΔE**,则发生共振吸收,产生共振信号。

NMR谱仪

6. 室温匀场系统

NMR谱仪

- p 自旋基本概念
- p 核磁共振
- p 零场**-**超低场核磁共振
- p 单分子微观磁共振(**NV**金刚石)

传统商用核磁共振谱仪

核磁共振的发展新趋势:从高场到超低场

Counter to intuition, one doesn't necessarily need a strong magnet-or any magnet, for that matter-to extract richly informative spectra from nuclear spins.

> Physics Today **66**, 4, 44 (2013)

核磁共振发展新趋势:从高场到超低场

NMR: Dominant Interactions

Zeeman Interaction & Chemical Shift

Local Interaction (independent of B_0 **)**

q **Dipole-Dipole coupling** v **What is Ultralow Field**

 \sum > $= \hbar \sum I_{N} \cdot D_{N N}$. *N N N* $\boldsymbol{H}_{\boldsymbol{D}} = \hbar \sum_{N; N^{'} > N} \boldsymbol{I}_{N} \cdot \boldsymbol{D}_{N N^{'}} \cdot \boldsymbol{I}_{N}$ $\hbar \!\!\! \sum \boldsymbol I_N \!\cdot\! \boldsymbol D_{\!N\!N'} \!\cdot\! \boldsymbol I_N$

q *J***-coupling**

$$
H_J = \hbar \sum_{N; N' > N} I_N \cdot J_{N N'} \cdot I_{N'}
$$

Quadrupolar coupling

$$
H_{\varrho} = \frac{e \, \varrho}{2I(2I-1)} \, I \cdot V \cdot I
$$

Zeeman Interaction < Local Interaction

❖ Liquid Spin ½ System

 H_o is zero; H_D is averaged **out**

Only *HJ* **exists (<kHz)**

 $H_{Zeeman} = \gamma_I I \cdot B_0$

 $H_{CS} = -\gamma_I I \cdot \sigma \cdot B_0$

From high field to zero- & ultralow field

40 tesla ZULF

Zeeman Interaction >> Local Interaction

Zeeman Interaction < Local Interaction Inductive detection Optical magnetometer

Without superconducting magnet!

Simplicity

No superconducting magnet and frequent cryogenic maintenance

Ultra-narrow linewidth

High absolute magnetic field homogeneity

……..

Untruncated Residua l Dipolar Couplings Rich spin dynamics

Need new sensor: Sensitive Magnetometers

Atomic magnetometer could be small and highly sensitive!

NMR detector: atomic magnetometer

(选为封面文章)

Min Jiang *et al.* Advanced Quantum Technologies, 2000078 (2020) [**Selected as Front Cover**]

Zero- & ultralow field NMR (ZULF)

 -0.5

 -10

 200

400

Pulse amplitude B / uT

600

 100 ms

 $< 0.1 n$ ⁻

Zero- & ultralow field NMR (ZULF)

ZULF NMR spectrum

口对几十种化学物质进行测量,可清晰分辨出不同物质 $\frac{1}{2}$ λ and λ is the spectrum spectroscopy can distinguish some chemi-口建立零磁场和超低场NMR数据库 \sim doublet (see Fig. 5b) for the transition between states with A $=$

L

⁰*,*⁰ ⁼ [±]

netic fields [8,57,58]. Here, we introduce investigations on near-zero- \sim

Min Jiang et al Fundamental Research 1/1):68–84 2021 as a perturbation to \mathcal{L} Min Jiang et al., Fundamental Research, 1(1):68–84, 2021.

∕2*.* (16)

 $\frac{1}{\sqrt{2}}$

分子结构检测 金属内水成像 手指成像 脑成像

研究目标:高灵敏度、高带宽

Min Jiang et al., Science Advances 4, eaar6327 (2018); Phys. Rev. Appl. 11, 024005 (2019)

高灵敏度原子磁力计的研究进展

首次采用原子梯度磁力计,提升信噪比1个量级

GRADIOMETER IMPROVES "MAGNETIC RESONANCE WITHOUT MAGNETS"

"梯度计提升无需 磁体的磁共振"

"…设计一种全 新 的基于两通道SERF 磁力计的装置,能 够有效降低该装置 对外界磁场噪声的 干扰…"

M. Jiang et al., Phys. Rev. Appl. 11 (2019) (编辑推荐**)**

"非对称性": 近零场NMR谱的新特征

Min Jiang *et al.* Advanced Quantum Technologies, 2000078 (2020)

Interference effect in atomic magnetometry

Min Jiang et al. Advanced Quantum Technologies, 2000078 (2020) terference effect: The magnetic field components along the *x*- and *y*-axes

Interference effect in atomic magnetometry ing from the response of atomic magnetometer in Equation (2). **Figure 2**a schematically shows the basic interference effect result- $\frac{1}{2}$ **Figure 2**a schematically shows the basic interference effect resulting from the response of atomic magnetometer in Equation (2). rizes, for example, amplifier gains and conversion factors of dethe set of Section I, Supporting I, Supp c magner our des and charge and charactering and charactering and charactering and charactering and charactering and ch
The charactering and charactering and charactering and charactering and charactering and charactering and chara Interference effect in atomic magnetometry Interference effect in atomic magnetometry atomic magnetometers. Unlike the common approaches that \mathcal{U} *S*2 = (*S*² + *S*² *^y*)(1 + cos Δ) (5)

 $\overline{}$ approximation, we consider a more general case $\overline{}$

$$
\mathbf{B}(t) = [B_{x0} \cos(2\pi vt + \theta_{x0}), B_{y0} \cos(2\pi vt + \theta_{y0}), B_z]
$$

^y)(1 + cos Δ) (5)

of the oscillating *s*(*t*) signal is The total amplitude response: σ and proportional signals signal. Here, the proportionality constant σ ϵ response. *The total amplitude response*: $\frac{1}{\sqrt{2}}$ tectors (see Section I, Supporting I, Su \mathbf{q} r_{rel} and r_{rel} into a solution must be taken into a solution of \sim The total amplitude response: oscillating signal when there only exists the *x*- or *y*-component in the internal amplitude response. \int_{0}^{∞} \int_{0}^{∞} I he total amplitude response. oscillating signal when there only exists the *x*- or *y*-component ficial response.

of the oscillating *s*(*t*) signal is

ing from the response of atomic magnetometer in Equation (2).

*S*2 *tot* = (*S*²

x

+ *S*²

$$
S_{tot}^{2} = (S_{x}^{2} + S_{y}^{2})(1 + \chi \cos \Delta \phi)
$$

x) (1 + α) (1 + α)(1 + + *S*² oscillating signal when there only exists the *x*- or *y*-component $\overline{}$ way we can obtain hidden dynamic response of $\overline{}$ and extract the important information about the interference effects in the interf and the interference contrast ≈ 2*SxSy*⁄(*S*2*Sy*⁄(*S*2Sy⁄(*S*2Sy⁄(*S*2Sy⁄(Sy⁄) \blacksquare interference effect nonzero. Here, the interference phase Δ = ΔΦ + (*x*⁰ − *y*0) and the interference contrast ≈ 2*SxSy*⁄(*S*2Sy⁄(*S*2Sy⁄(S₂Sy⁄(Sy⁄) *x* and the interference effective *s*² the interference effect vanishes when *Sx*

rizes, for example, amplifier gains and conversion factors of de-

there is a few tens of percent distortion on NMR percent distortion on NMR peak intensity of peak intensity of

$$
S_x = S_x(v, B_z) = \alpha A_x(v, B_z) B_{x0}
$$

\n
$$
S_y = S_y(v, B_z) = \alpha A_y(v, B_z) B_{y0}
$$

\n
$$
\alpha \phi = \pm \pi/2.
$$

\n
$$
\gamma \equiv 2S_x S_y/(S_x^2 + S_y^2)
$$

\n
$$
\Delta \phi = \Delta \Phi + (\theta_{x0} - \theta_{y0})
$$

\n
$$
\Delta \phi = \frac{\Delta \Phi}{S_x} \approx 600 \text{ nT}
$$

\nThe same initial phases
\n
$$
\Delta \phi = \frac{\Delta \Phi}{S_x} \approx 600 \text{ nT}
$$

x

And Sand the interference contrast the interference contrast of *SXSy*¹⁰ or *S₂₀* or $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ = $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ = $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ → $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ *N*₁₁ Jiang *et al.* Advanced by the following measurements. An oscillating magnetic field $\frac{1}{48}$ the interference when α is a set of α interference extending α is α (2020). both the response matrix and the input matrix and the input magnetic field (or the input magnetic field (or th
The input magnetic field (or the input magnetic field (or the input magnetic field (or the input magnetic field Section II and Figure S5, Supporting Information). One can fur- $\frac{1}{48}$ the interference effect vanishes when *Sxx* ng et al. Advanced Quantum Technologies, 2000078 (2020) \mathcal{L} = \mathcal{L} . The details of the interference effect depend on the interference effect on the interference effect on \mathcal{L} the output signal is recorded as a function of the bias field *Bz* (see Min Jiang et al. Advanced Quantum Technologies, 2000078 (2020) atomic magnetometer, when a bias field \overline{B} (2020) $\frac{48}{ }$ shown in the part of interference calibration (interference calibration) and accordingly calibration) and according

due to the interference. Thus, it is worthy to evaluating the

only test the single-axis performance through applying a single-

sensitive to the magnetic fields along the *x* and *y* axes. The center

Quantum control in ZULF NMR

Problems for zero field quantum control q **Larmor frequency becomes zero at zero field** □ DC magnetic field pulse has no selectivity

综述:零场-超低场核磁共振的五大应用方向

Zero- to ultralow-field nuclear magnetic resonance and its applications, Fundamental Research, 1(1):68-84, 2021 (综述邀稿)

- p 自旋基本概念
- p 核磁共振
- p 零场**-**超低场核磁共振
- p 单分子微观磁共振(**NV**金刚石)

基于系综探测的商用自旋磁共振谱仪

商用磁共振谱仪面向**自旋系综样品**,通过探测自旋系综(大 于百亿个自旋)的**空间及时间平均信号**,获取**统计平均**下的 物质组成和结构的信息。这一技术已被广泛应用于前沿科学 和经济生活的诸多领域,对人类社会产生了意义深远的影响

微观尺度磁共振探测

单自旋磁共振:量子钻石探针

典型的 S 波段共聚集系统

1) 光学共聚焦系统, 用于初始 化 NV 自旋态及读出;

- 2)微波和射频部分,操控自旋量子态;
- 如激光、操控脉冲与采样等。 3)电子学部分,同步整个系统, 如激光、操控脉冲与采样等。

单自旋磁共

Sensing using NV center

Atomic-scale magnetometry

1 nucleus is featureless; 2 (or more) have characteristic

N. Zhao, J. L. Hu, S. W. Ho, J. T. K. Wan, & RBL, Nature Nanotech. 6, 242 (2011).

Toward single-nucleus detection & single-molecule NMR (@ zero field)

Sensing using NV center

PRL 109, 137602 (2012)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
28 SEPTEMBER 2012

ပ္စာ Detection and Control of Individual Nuclear Spins Using a Weakly Coupled Electron Spin

T. H. Taminiau,¹ J. J. T. Wagenaar,¹ T. van der Sar,¹ F. Jelezko,² V. V. Dobrovitski,³ and R. Hanson¹

Shimon Kolkowitz, Quirin P. Unterreithmeier,* Steven D. Bennett, and Mikhail D. Lukin

探测金刚石表面液体和固体中质子的信号 自金刚石内部的 ¹³C 核自旋,峰对应的频率为 ¹³C 在当前磁场下的 Larmor 频 $\frac{1}{2}$

 $\mathcal{L}_{\mathcal{A}}$ 13C, and 13C, and 13C, and 13C, and 13C, and 14C, and

动力学去耦序列 探测自旋体系噪声

Sensing using NV center

PROTEIN IMAGING

Single-protein spin resonance spectroscopy under ambient conditions

SCIENCE (2015) 347, 1135

PHYSICS

Single proteins under a diamond spotlight

A diamond nanomagnetometer is used to probe conformational changes of a single protein

单蛋白质分子顺磁共振

Science 347, 1135 (2015)

单蛋白质分子顺磁共振谱

n 世界上首张单分子顺磁共振谱

■ 与传统电子顺磁共振相比 分辨率: 10-3米 -> 10-9米 灵敏度:1010分子 -> 单分子 ■ 具备室温大气的宽松实验环境,

尤为适合开展活体研究 ■ 与超高分辨荧光显微技术 (2014 年诺贝尔奖)相比,不仅同样能 够提供纳米分辨率的空间定位信 息,还可进一步解析出单个分子 的结构信息和构象变化

实现室温纳米尺度磁共振探测

现代核磁共振向更高指标迈进

朝向高空间分辨率、拓展传统磁共振的应用边界

高分辨率磁共振图像 "点亮"肺部(武汉物数所) (澳大利亚昆士兰大学) 突破传统磁共振技术在肺部的应 用局限,实现<mark>肺部磁共振检测。</mark> ₆₅

现代核磁共振助力精准医疗

动态成像(联影医疗) 对于大脑神经实现动态追踪成像, 增加对于脑科学的认知。

nature spotlight

Brain sciences in China

精神影像学(四川大学华西医学院)

量化大脑特征,在结构、功能和分子 水平,建立一套综合的精神病理学体 系。

■ 活细胞单分子层面的病理研究 ■ 各种癌症的早期诊断

展望

总结

传统高场NMR 零场-超低场NMR 单分子NMR