

专题: 磁共振技术

近零场磁共振与超极化技术*

李泽铭¹⁾²⁾ 吕运禧¹⁾²⁾ 祁浩刚¹⁾ 瞿千越¹⁾³⁾ 谭政¹⁾²⁾王力¹⁾²⁾³⁾ 蒋卫平¹⁾²⁾ 胡一南¹⁾²⁾ 周欣^{1)2)3)†}

1) (中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 磁共振波谱与成像全国重点实验室, 武汉 430071)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (华中科技大学武汉光电国家研究中心, 武汉 430074)

(2025 年 6 月 15 日收到; 2025 年 7 月 31 日收到修改稿)

近零场磁共振波谱和成像是一个快速发展的前沿领域, 其在化学样品快速分析和便携式磁共振诊断方面拥有巨大的应用潜力, 伴随着其核心部件原子磁力计的成熟, 国际上许多学者已提出相关的临床应用方案与计划. 近年来, 超极化技术的快速发展弥补了近零场磁共振信号强度不足的问题. 溶解动态核极化 (dDNP)、仲氢超极化 (PHIP/SABRE)、化学诱导动态核极化 (CIDNP) 以及自旋交换光抽运 (SEOP) 等超极化技术在近零场磁共振中已得到初步应用. 结合超极化技术, 可以摆脱磁铁, 显著提高磁共振信号强度, 从而推动近零场磁共振在化学分析与人体成像中的应用, 为快速的化学样品分析和基于磁共振成像的快速诊断提供更便携的工具. 本文将综述近零场磁共振与超极化技术的相关研究进展.

关键词: 近零场磁共振, 超极化, 磁力计, 磁共振成像**PACS:** 87.19.lf, 61.72.Hh, 42.65.An, 32.30.Bv**DOI:** 10.7498/aps.74.20250771**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250771

1 引言

磁共振 (magnetic resonance, MR) 是一种基于核自旋与磁场相互作用的物理现象^[1]. 近零场磁共振 (near-zero-field nuclear magnetic resonance, near-zero-field NMR) 是以测量核自旋之间相互作用为主的磁共振模式^[2-4]. 相比于工作在强磁场下 ($\sim$ T) 的传统磁共振, 近零场磁共振的背景磁场强度几乎为零 (μ T 或 nT 量级), 这使得在近零场条件下, 自旋偶极-偶极耦合和 J 耦合成为磁共振信号的主要贡献, 而塞曼效应则成为微扰项^[3,5-8].

目前在不同应用场景下, “高场”与“低场”磁共振的界限并不清晰^[9-11]. 不同场强下的磁共振现象

如图 1 所示. 在磁共振成像 (MRI) 中, 低场磁共振通常指磁场强度低于 1.5 T^[12,13], 主要采用永磁体, 适用于食品、岩石等领域; 高场磁共振则指磁场强度在 1.5 T 及以上, 采用超导磁体, 具有更高的信噪比, 广泛应用于高分辨率的临床诊断^[14]. 在磁共振 (NMR) 化学中, 高低场一般以 300 MHz (约 7 T) 为界限^[15], 超高场 NMR 可达 1 GHz^[16,17] (约 23.5 T), 主要用于复杂分子结构和动态研究^[17-20].

近年来近零场磁共振技术由于其结构解析以及便携化测量的潜力, 已经受到了广泛的关注, 然而近零场条件下的信号强度通常较弱, 限制了其实用性, 采用超极化技术对近零场磁共振信号进行增强成为了解决这个问题的一个重要途径. 本文综述了近零场核磁共振与超极化技术结合的研究进展,

* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFF0714000, 2022YFA1604501, 2023YFF0714001) 和国家自然科学基金 (批准号: 82127802, 82441015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xinzhou@wipm.ac.cn

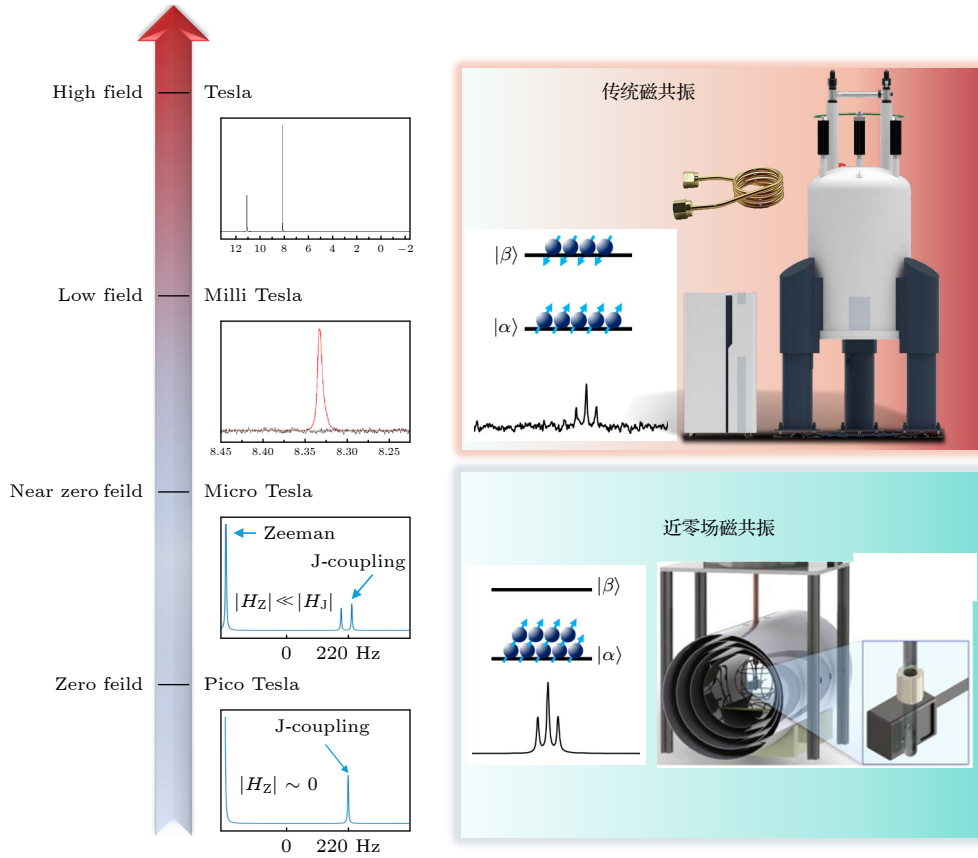


图 1 不同场强下的磁共振现象

Fig. 1. Magnetic resonance phenomena under different magnetic field.

重点讨论了不同超极化机制在近零场条件下的适配性与信号传递特性, 以及基于原子磁力计的高灵敏度检测方案. 也对近零场超极化磁共振在化学分析、生物医学成像和基础物理研究中的潜在应用与发展方向进行了总结和展望.

2 理论基础

2.1 近零场磁共振的特点

近零场磁共振的测量发生在微弱的背景磁场下, 不同原子核产生的频率差距小, 因此可以直接通过高灵敏的低频磁场探测器进行多核的探测; 而且可通过自旋-自旋相互作用获得结构解析实现化学指纹^[21]; 同时极低的背景场使得近零场磁共振容易实现高的绝对磁场均匀性, 进而减小复杂样品测量中不同磁化率的影响^[22]. 此外, 近零场磁共振能够直接检测带有金属外壳的样品 (例如锂电池等)^[23]. 最后, 近零场磁共振为基础物理研究提供了强有力的工具, 应用于自旋-重力耦合实验、电偶极矩实验、暗物质探索等基础前沿科学研究.

在近零磁场条件下, 塞曼项对核自旋哈密顿量的修正可以视为微扰, 因此近零场磁共振主要测量的是核与核之间的相互作用 (在传统磁共振中被认为是微扰项^[17,19]). 核自旋间的相互作用主要是两种类型: 一是原子核之间的偶极-偶极相互作用 (在液体磁共振中, 由于平均效应被消去); 二是通过电子云传递的间接相互作用, 称为 J 耦合.

$$\hat{H}_{\text{iso}} = \hat{H}_Z + \hat{H}_J,$$

$$\hat{H}_Z = -\hbar \sum_i \gamma_i (1 - \delta_i) \mathbf{B}_0 \cdot \hat{\mathbf{I}}_i,$$

$$\hat{H}_J = 2\pi\hbar \sum_{i>j} J_{ij} \hat{\mathbf{I}}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_j, \quad (1)$$

式中 $\hat{H}_{\text{iso}}$ 表示整个耦合自旋系统的总哈密顿量, $\hat{H}_Z$ 表示原子核与外部磁场 $\mathbf{B}_0$ 之间的塞曼相互作用, $\hat{H}_J$ 代表间接自旋-自旋相互作用 (J 耦合). 这里, $\hbar$ 是约化普朗克常数, γ_i 是第 i 个自旋的回旋磁比, δ_i 是自旋 i 的各向同性化学位移, $\mathbf{I}_i$ 表示第 i 个自旋算子, J_{ij} 表示 J 耦合常数.

其中, $\mathbf{B}_0$ 对 $\hat{H}_{\text{iso}}$ 的影响非常显著. 当 $\mathbf{B}_0$ 较大 ($\sim \text{T}$) 时, 整个耦合自旋系统的总和几乎完全由 $\hat{H}_Z$

构成, 而 $\hat{H}_J$ 项的贡献相比之下较为微弱. 在传统磁共振谱中, 这种影响表现为化学位移的出现, 并且由于 J 耦合的作用, 某些物质的化学位移峰会发生分裂.

可以看出 $\hat{H}_J$ 的构成中不包含与磁场相关的项, 这也解释了为什么 J 耦合与磁场强度无关, 因此称之为 J 耦合常数. 相反, 当 B_0 场非常小, 甚至接近零时 (例如在零场和近零场 $\sim$ nT), 塞曼相互作用对整个耦合自旋系统的贡献将变得非常微弱. 在这种情况下, 测得的磁共振信号主要由自旋-自旋相互作用所贡献. 图 2 展示了典型的零场到超低场 (ZULF) 核磁共振中的化学交换场景^[9], 在一些场景中, 原子间的相互作用会影响整个 J 耦合网络, 而另一些场景中则只影响 J 耦合网络子系统.

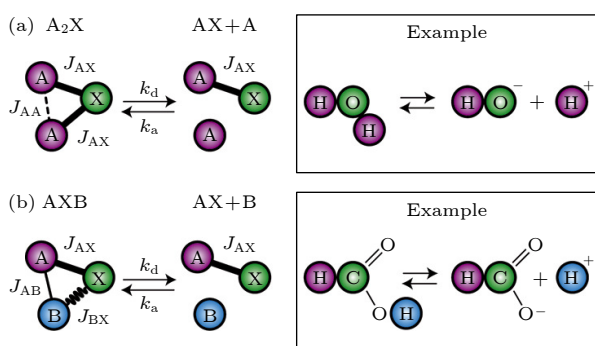


图 2 零场到超低场 (ZULF) 核磁共振中的化学交换场景^[9]

(a) 影响整个 J 耦合网络的化学交换, 分子中的所有原子的相互作用都可以破坏化学键, 例如对称分子 (如 H₂O 和 NH₄⁺); (b) 影响 J 耦合网络子系统的化学交换, 其中自旋系统的一部分交换, 而分子的其余部分保持完整, 如具有多个耦合核的分子中的质子交换, 一旦解离, 氢 (浅蓝色表示) 可以附着在不同的分子上, 使交换发生分子间

Fig. 2. Chemical exchange scenarios in zero- to ultralow-field (ZULF) NMR^[9]: (a) Exchange affecting the entire J-coupled network, where all atoms in a molecule can break chemical bonds. Examples include symmetric molecules like H₂O and NH₄⁺; (b) exchange affecting a subsystem of the J-coupled network, where part of the spin system exchanges while the rest of the molecule remains intact. An example is proton exchange in molecules with multiple coupled nuclei. Once dissociated, hydrogen (light blue) can attach to a different molecule, making the exchange inter-molecular.

“零场”和近零场磁共振的主要差别是测量背景磁场强度大小. 接下来将详细论述如何区分“零场”和近零场环境, 在“零场”至近零场的环境下, 样品的总磁化矢量可以表示为

$$\langle M_z \rangle(t) = \text{Tr}[\hat{M}_z \exp(-2\pi i \hat{H}t) \rho(0) \exp(+2\pi i \hat{H}t)], \quad (2)$$

此处取 $\hbar = 1$, 在 $\hat{H}$ 与时间无关, 且忽略自旋弛豫的情况下, 密度矩阵形式中, $\langle M_z \rangle$ 的时间依赖性通过对 $\hat{M}_z \rho(t)$ 的迹来计算, 其中 $\rho(t)$ 是样品的核自旋密度矩阵, $\hat{M}_z$ 为磁化在 z 方向的算符. 核自旋哈密顿量 $H(t)$ 通过传播决定了 $\rho(t)$ 的时间依赖性.

在近零场下, 自旋量子数为 1/2 的原子核 (如 ¹H 核) 在背景场 $\mathbf{B} = \{B_x, B_y, B_z\}$ 下进行拉莫尔进动. 在这种情况下, 哈密顿量为 $\hat{H} = -\hbar \gamma \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{I}}$, 其中 $\hat{\mathbf{I}} = \{\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z\}$, 方程 (2) 的指数部分对应旋转算子 $\hat{R} = \exp(-i\gamma \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{B}t)$; 自旋以角速度 $\gamma |\mathbf{B}|$ 绕外加场进动. 因此, 如果沿 z 轴初始制备 ¹H 磁化, 并沿垂直平面施加磁场, 则 $\langle M_z \rangle(t) = \langle M_z \rangle(0) \times \cos(\gamma Bt)$. 这个实验的原理与传统磁共振的原理较为类似, 通过施加微弱磁场来进行信号的测量, 因为 B 值可以从测量的信号频率中推断出来.

而“零场”状况则涉及核自旋耦合系统. 即 (1) 式的 $\hat{H}_J = 2\pi \hbar \sum_{i>j} J_{ij} \hat{\mathbf{I}}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_j$. 将“零场”定义为拉莫尔频率远小于自旋相干时间的逆和自旋耦合, 即塞曼相互作用的哈密顿项相比主哈密顿量可以作为一阶微扰自旋相互作用, 而主哈密顿量为自旋相互作用即 J 耦合, 所以可以定义近零场的条件为

$$|(\gamma_i - \gamma_j)| B_0 \ll 2\pi |J_{ij}|. \quad (3)$$

从数值上以及目前的调研文献来看, 近零场的磁场界限并不明显, 文献 [20, 24, 25] 中定义近零场在几十到几百纳特斯拉不等.

2.2 近零场下的磁共振信号探测

近零场磁共振不同于传统磁共振, 在传统磁共振中, 通常以感应线圈作为磁共振信号采集的传感器, 因为在高频信号检测中线圈对磁场快速变化具有较强的信号感应能力^[26]. 然而, 在使用感应线圈探测不同原子核信号时, 需更换不同的线圈, 因为不同原子核的旋磁比不同, 导致它们的拉莫尔进动频率不同. 在近零场条件下, 可获取的 J 耦合信号频率通常在几 Hz 至几百 Hz 的低频范围, 这时线圈感应的电动势较弱, 灵敏度显著降低, 且容易受到低频噪声干扰, 频率匹配也较为困难^[27]. 因此, 线圈不适合作为近零场磁共振信号探测的传感器, 在这种情况下, 需要采用具有更高灵敏度的传感器, 在原子磁力计出现之前, 超导量子干涉装置 (superconducting quantum interference devices, SQUID) 是检测近零场磁共振信号的主要手段^[28].

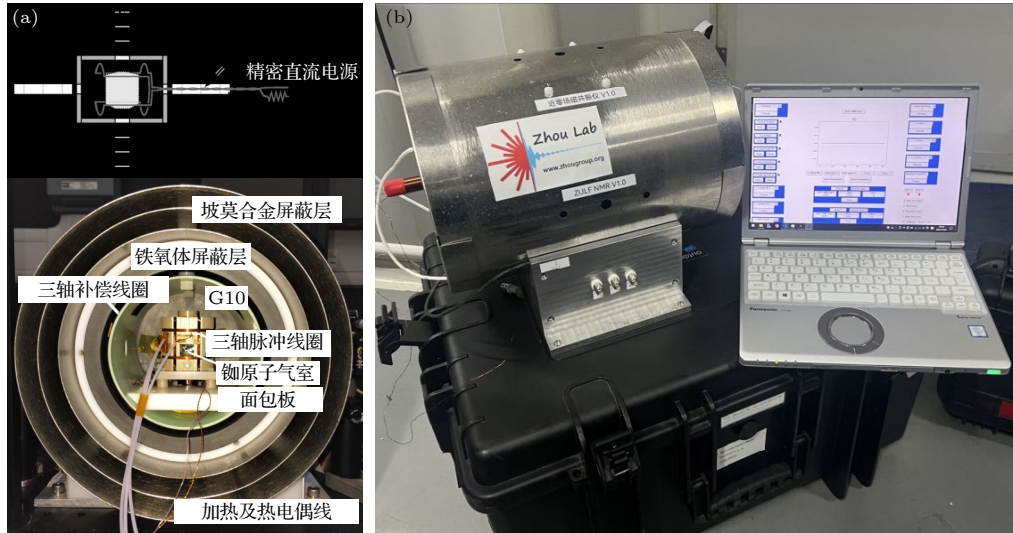


图 3 近零场磁共振示意图^[17,19] (a) 基于开放光路式原子磁力计的近零场磁共振; (b) 基于小型化原子磁力计的近零场磁共振
Fig. 3. Schematic diagram of Near-Zero-Field NMR^[17,19]: (a) Near-zero-field magnetic resonance based on an open-light path atomic magnetometer; (b) near-zero-field NMR based on a miniaturized atomic magnetometer.

而 SQUID 需要复杂的低温系统, 因此成本较高, 对于便携式高精密度测量来说, 低成本、可在室温下工作的原子磁力计是目前近零场磁共振的主要探测手段. 原子磁力计基于原子自旋与外部磁场相互作用的原理来测量磁场, 是目前最灵敏的磁场探测器之一^[3]. 除了高灵敏探测器作为核心部件外, 近零场磁共振还需要磁屏蔽系统来屏蔽外部环境磁场^[29], 图 3 展示了基于开放光路式原子磁力计和基于小型化集成式原子磁力计的近零场磁共振^[17,19], 两者的基本原理相同, 但小型化原子磁力计使系统可以实现更加便捷的近零场磁共振检测. 接下来, 我们将详细介绍原子磁力计、磁屏蔽环境以及样品极化的方法.

2.3 原子磁力计

作为一种工作在室温条件下的高灵敏磁力计, 原子磁力计利用光与原子相互作用来实现对外部磁场的高灵敏探测^[30-32]. 其核心部件是内含碱金属蒸气 (如 Rb, K 或 Cs) 的玻璃气室. 由于被测样品的磁场强度按 $1/r^3$ 规律衰减 (r 为样品与气室的距离), 为提高检测效率, 气室通常尽可能靠近样品. 与感应线圈不同, 原子磁力计通过激光照射极化原子, 使其自旋朝特定方向排列, 然后通过测量自旋进动以及光谱变化来推算外部磁场强度. 原子磁力计的灵敏度极高, 能够探测微弱的低频磁场信号, 灵敏度可达到亚 fT 级别^[33], 图 4(a) 所示为一台基

于非线性磁光旋转效应的原子磁力计 (nonlinear magneto-optical rotation, NMOR), 该装置由中国科学院精密测量科学和技术创新研究院研制, 应用于国内首台近室温近零场磁共振仪. 在近零场下, 原子磁力计能够显著提高信号检测能力, 弥补线圈在低场环境下检测低频信号时感应电动势弱、噪声大的不足.

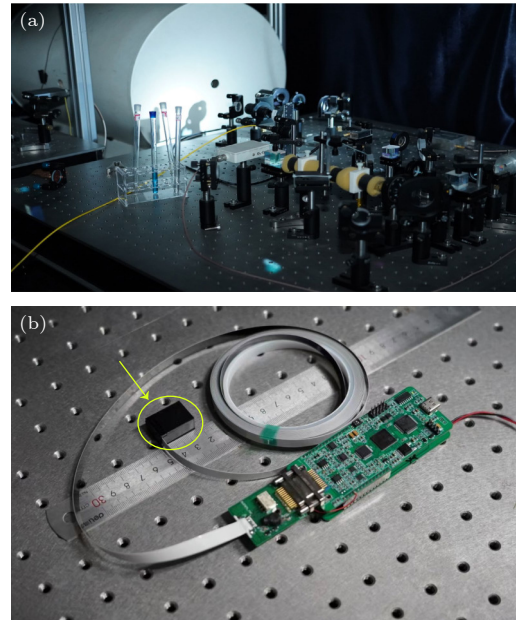


图 4 原子磁力计示意图 (a) NMOR 原子磁力计; (b) 小型化原子磁力计

Fig. 4. Schematic diagram of atomic magnetometers: (a) NMOR-based atomic magnetometer; (b) miniaturized atomic magnetometer.

商用小型化原子磁力计的出现,在保留高灵敏度的同时,实现了探测器的小型化($<5\text{ cm}^3$)^[34],使近零场磁共振变得更加便携,进一步拓展了其移动应用的可能性。

2.4 磁屏蔽与线圈

在近零场磁共振中,背景磁场是至关重要的,因为其直接影响到自旋进动的精度和磁共振信号的检测.为了实现“零场”或近零场条件,磁场需要被精确控制,通常要求在纳特斯拉(nT)级别^[9,35,36].而地磁场的强度大约在 $50\text{ }\mu\text{T}$,远远大于近零场磁共振所需的背景场强度,因此必须采取磁屏蔽措施.近零场磁共振中常用的是多层磁屏蔽,通过使用高导磁性材料(如坡莫合金)构建多层屏蔽,屏蔽外部磁场的干扰.图5展示了三种不同尺寸的磁屏蔽装置,装置均由坡莫合金制成,不同的尺寸会影响磁屏蔽装置的屏蔽效果,但大多数屏蔽装置都可以满足近零场磁共振的实验需求。



图5 磁屏蔽装置
Fig. 5. Magnetic shields.

同时还需要使用主动补偿及匀场技术^[37],设计特定的线圈,图6展示了一些近零场磁共振技术中常用的线圈,包括柔性线圈、马鞍线圈以及亥姆霍兹线圈.亥姆霍兹线圈可以对中心磁场进行补偿;马鞍形的梯度线圈可以产生局部的磁场调整主磁场的不均匀性;在特定应用中也可以针对性地设计更加复杂的柔性线圈,可以实现对磁场高阶梯度的补偿.实现中心磁场的调节和均匀,确保其接近“零场”或达到所需的近零场强度.对于基于开放光路式磁力计的近零场磁共振,磁屏蔽还包含额外的进入孔,以允许泵浦/探测激光束以及场线圈和蒸气室加热器所需的电线进入.通过多层同心圆的磁屏蔽设计使得这些进入孔不会显著影响中心工作区域的磁场质量.最终建立了一个磁场强度为nT级别且可调的近零场环境。

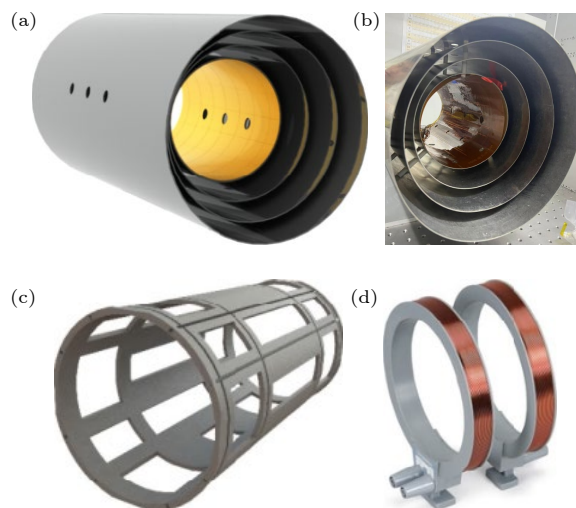


图6 用于近零场磁共振的线圈 (a) 柔性线圈设计图; (b) 柔性线圈照片; (c) 马鞍形线圈; (d) 亥姆霍兹线圈
Fig. 6. Coils used for near-zero-field NMR: (a) Flexible coil for shielding; (b) photo of flexible coil; (c) saddle-shaped coil; (d) Helmholtz coil.

2.5 极化方法

磁共振的测量包括极化、激发、探测.传统磁共振通过强磁场进行热极化,而在近零场条件下,无法进行原位的热极化,因此只有通过热预极化或其他极化手段,才能生成足够强度的信号以供检测.极化通常指通过物理或化学手段来实现被测样品自旋的定向排列.极化方法主要分为两种:1) 热极化^[19],通过高磁场(如 7 T , 9.4 T)建立新的热平衡态,核自旋会根据玻尔兹曼分布进行排列,磁场强度越高,自旋的极化越显著.2) 超极化^[38],通过物理、化学等外部手段将样品中核自旋的极化状态显著提升至远高于热平衡状态的水平.与热极化相比,超极化更能显著地提升信号强度.不同极化方式如图7所示.本文第3节将详细讨论超极化技术在近零场磁共振的研究与应用。

3 超极化技术结合近零场磁共振

超极化技术能够显著增大信号强度,而信号强度的不足是限制近零场磁共振发展的主要瓶颈.因此,近零场磁共振的进步与超极化技术的发展密切相关.迄今为止,几乎所有主要的超极化技术都已在近零场磁共振中得到应用,部分取得了良好成果.接下来将详细介绍溶解动态核极化(dissolution dynamic nuclear polarization, dDNP)、仲氢诱导超极化(parahydrogen induced polarization, PHIP)、

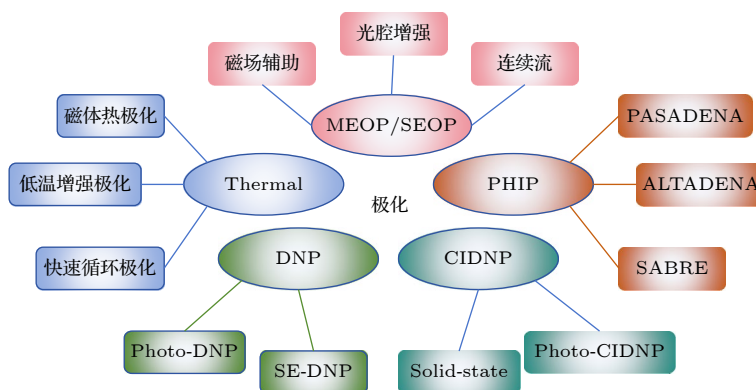
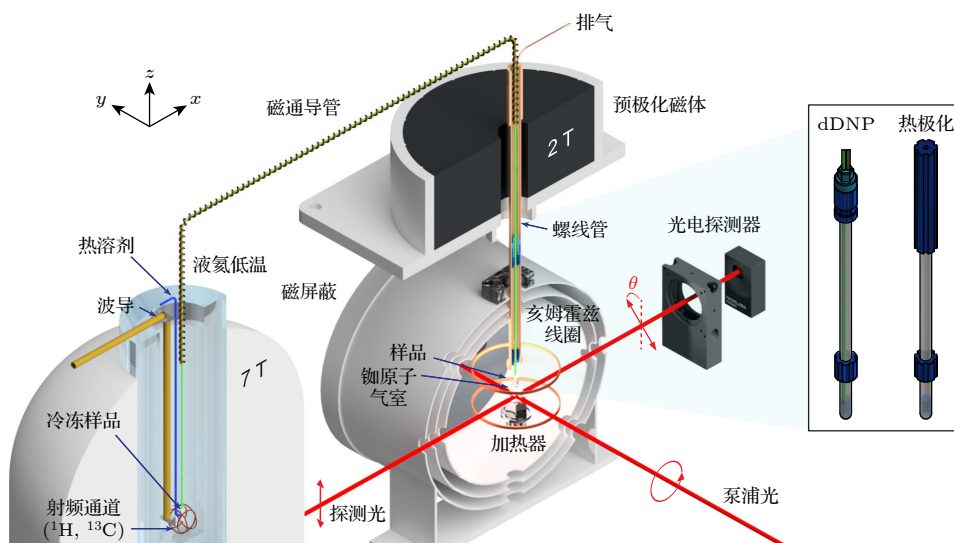


图 7 不同极化方式

Fig. 7. Polarization methods.

图 8 dDNP 与近零场磁共振实验装置示意图^[41], 其中样品 dDNP 超极化后转移至近零场磁共振进行检测Fig. 8. Schematic of the experimental apparatus^[41]. The sample is hyperpolarized by dDNP and is transferred to the near-zero-field NMR spectrometer for detection.

化学诱导动态核极化 (CIDNP) 以及间接光泵 (spin exchange optical pumping, SEOP) 在近零场磁共振中的应用。

3.1 溶解动态核极化

dDNP 是一种用于增强 NMR 信号的技术^[39]. 其将样品冷却到低温并在高磁场中与未配对电子相互作用, 从而实现核自旋的极化。

dDNP 显著的信号增强能力, 使得近零场磁共振能够更高效地捕获和分析弱信号^[40]. 早在 2010 年, 加州大学旧金山分校医学院首次实现便携式近零场磁共振检测仪与 dDNP 的结合^[24], 记录了 dDNP-超极化 [2-¹³C]-丙酮酸的零场谱, 证明了两者的可行性. 随后德国亥姆霍兹研究所的 Dmitry Budker 团队^[41] 利用超极化的 [¹³C] 钠盐

酸盐、[1-¹³C] 甘氨酸和 [2-¹³C] 醋酸钠, 展示了 dDNP 在近零场磁共振中的应用, 这些样品的 J-谱图信号在近零场条件下表现出显著增强, 相较于在 2 T 永磁体下的热预极化, 其信号增强幅度可达 11000 倍, 如图 8 所示。

这些研究充分展示了 dDNP 与近零场磁共振结合的巨大潜力. 此外, 在催化反应监测方面, 由于近零场磁共振对样品磁化率引起的不均匀性不敏感, 可以高分辨率地监测均质和非均质催化剂的化学反应过程^[36,42]. 结合 dDNP 的高灵敏度和广泛的极化能力, 近零场磁共振能够研究不饱和化合物的催化加氢、低聚合反应等过程^[39]. 两者的结合在基础化学、生命科学等领域具有广泛应用前景, 特别是在代谢成像和 ¹³C-MRI 中的应用^[38].

3.2 仲氢诱导超极化

PHIP 技术由 Russ Bowers 与 Daniel Weitekamp^[43] 于 1986 年验证, 这种技术将氢气的自旋异构体仲氢分子作为极化源^[35,40], 成对加成于不饱和反应物的磁不等价位置, 实现磁共振信号的极大增强, 最高可实现 4—5 个数量级的信号强度提升.

氢原子核自旋量子数, 即存在 $+1/2$ 和 $-1/2$ 的自旋态, 分别对应波函数 α 和 β . H_2 存在 4 个自旋态, 即 $\alpha\alpha$, $\alpha\beta + \beta\alpha$, $\beta\beta$ 和 $\alpha\beta - \beta\alpha$. 其中 $\alpha\alpha$, $\alpha\beta + \beta\alpha$, $\beta\beta$ 这 3 个自旋态的自旋量子数为 1, 核自旋为三重态, 称为正氢 (o- H_2); $\alpha\beta - \beta\alpha$ 自旋态

自旋量子数为 0, 核自旋为单重态, 称为仲氢 (p- H_2). 仲氢与正氢的区别如图 9 所示^[44].

目前仲氢超极化的主要方法在具体实验中可以分为 3 种, 包括 PASADENA (parahydrogen and synthesis allow dramatically enhanced nuclear alignment)^[43], ALTADENA (adiabatic longitudinal transport after dissociation engenders net alignment)^[36] 和 SABRE (signal amplification by reversible exchange)^[45]. 具体 PASADENA 与 ALTADENA 超极化方式的对比如图 10 所示^[44]. 图 11 给出了 SABRE 过程示意图.

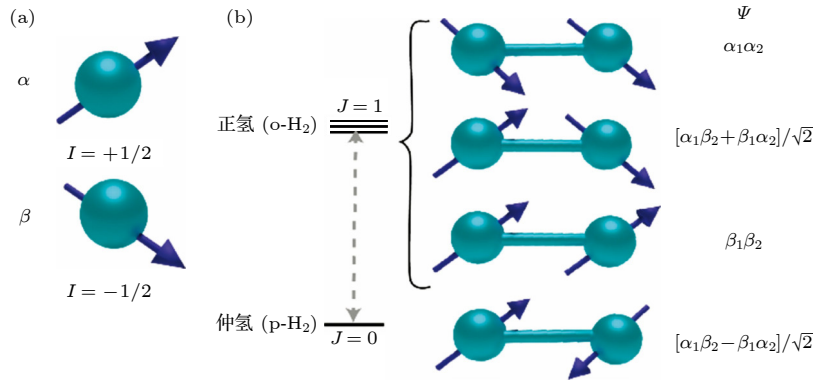


图 9 仲氢与正氢的区别^[44] (a) 氢原子的两种自旋态; (b) 氢气分子的 4 种自旋态与转动能级对应

Fig. 9. Principle of parahydrogen-induced hyperpolarization^[44]: (a) Two spin states of hydrogen atoms; (b) four spin states of hydrogen molecules and their corresponding rotational states.

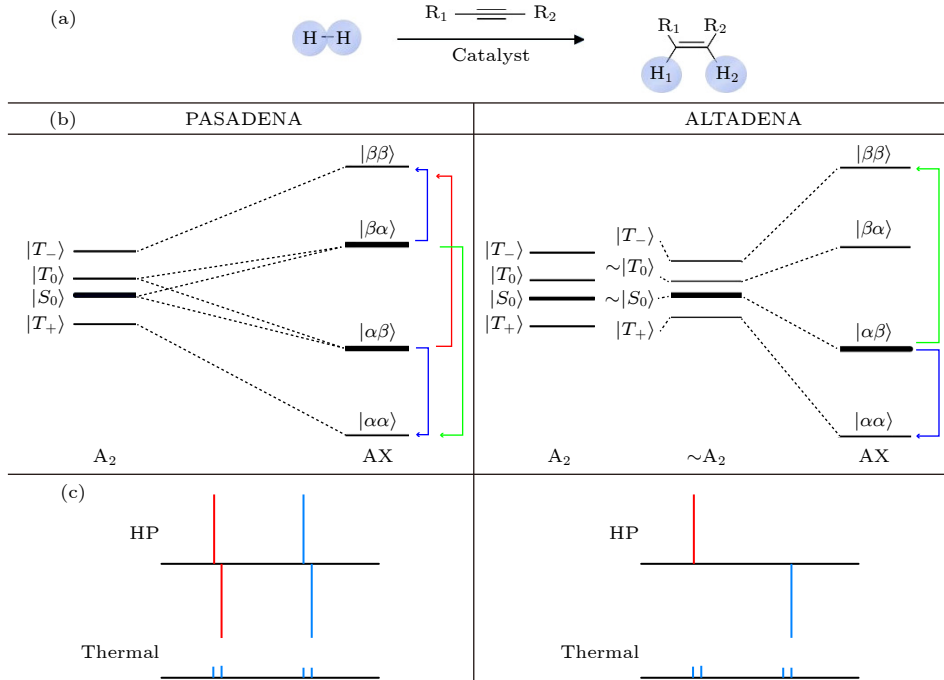


图 10 PASADENA 与 ALTADENA 超极化方式的对比^[44] (a) 加氢反应过程; (b) 自旋态在不同能级上的布居数; (c) 1H 磁共振信号

Fig. 10. Principle of parahydrogen-induced hyperpolarization^[44]: (a) Hydrogenation reaction; (b) selective population of the spin states; (c) 1H NMR signal.

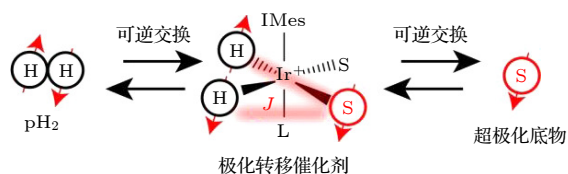


Fig. 11. Schematic diagram of the signal amplification by reversible exchange (SABRE) process.

PASADENA 方法通过在强磁场环境下使仲氢分子成对地与反应物发生加氢反应并进行原位的磁共振检测^[46], 以此获取新加成的氢原子的极化信号. 该方法可以实现氢气加成反应的原位检测, 可以在一定时间内获得较为稳定的高极化度磁共振信号, 并且信号增强的程度较高. 但该方法在实验中需要在磁共振仪器的磁体腔中进行, 场强高低的不同会导致最终测量得到 NMR 信号的差异.

ALTADENA 方法则在地磁场下进行^[47], 使用富集仲氢的氢气在地磁场下进行加氢反应后, 再转移到磁共振仪器中进行信号的检测. 这种方法的实验设置较为简单, 并且很容易实现 ^1H 到其他核自旋 (如 ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P 等) 的极化传递, 但极化强度相比于 PASADENA 方法较弱.

SABRE 不同于其他两种使用加氢反应的超极化方法, 其使用有机金属催化剂使仲氢分子与目标分子瞬时形成络合物, 使仲氢质子与目标原子核建

立 J 耦合网络, 在适当的耦合常数和极化传递场 (通常为 0—10 mT) 作用下, 仲氢质子极化状态可以自发转移到目标核^[48]. SABRE 方法的操作较为简单, 成本较低, 并且可以在很短时间内完成极化, 但这种方法对于催化剂的选择有一定要求, 并且大多用于芳香杂环、腈类、席夫碱和重氮化合物的超极化. 值得一提的是现有的一些对 SABRE 的研究例如 SABRE-Relay^[49], SABRE-SHEATH^[50] 等方法, 已经改进并且优化了基础的 SABRE 方法, 提高了 SABRE 方法的极化效果和泛用性.

仲氢超极化方法实现的超极化效果为近零场磁共振带来了新的实验思路, 常用的采用预极化磁体的近零场磁共振方法在每次测量之前都需要将样品从测量区域取出, 这会严重干扰长时间的测量效果, 并且常规预极化磁体可以提供的极化值较小, 这对于许多样品特征的测量是不够的. 针对这个问题, Ripka 团队^[51] 采用 SABRE-SHEATH 在近零场下对样品进行持续超极化, 在极大提高磁共振信号信噪比的同时, 可以实现 5 h 以上的连续测量, 这为近零场磁共振对长时间反应的持续监测提供了有力的方案. 图 12 展示了连续仲氢诱导超极化与近零场磁共振结合的系统, 该系统采用计算机对仲氢气体流速进行控制, 使其通过 SABRE 样品, 测量超极化信号^[44].

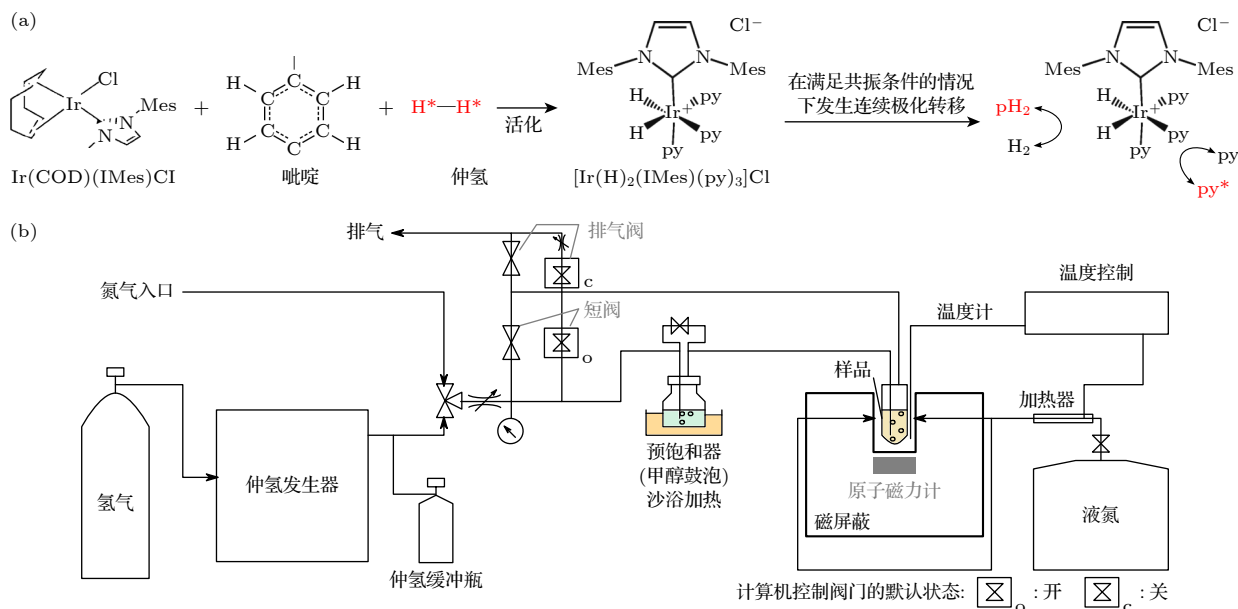


Fig. 12. Combination of continuous parahydrogen-induced hyperpolarization and near-zero-field NMR^[44]: (a) SABRE reaction scheme with pyridine as substrate; (b) experimental setup of computer controlled p-H₂ bubbling through a SABRE sample.

3.3 化学诱导动态核极化

CIDNP 主要发生在自由基反应中^[52,53], 并且要求反应是光激发或热激发反应, 这些反应会经历自由基对中间体状态. 在这个过程中, 原子核对自由基电子的耦合作用导致原子核的自旋影响自由基的反应活性, 核自旋不同的自由基会生成不同的产物, 进而产生具有极化的产物. 因而参加反应的自由基在新分子的形成过程中, 各个自由基对核的自旋态有确定的选择规律, 通过诱导可以引起核自旋取向的重新分布, 来实现对核磁信号的增强.

CIDNP 由于其易用性高, 比较适合与近零场磁共振的结合来增强近零场磁共振的信号, 这个过程只需要使用廉价的发光二极管照射样品几秒钟, 就可以产生 ^1H 和 ^{13}C 核自旋的强烈超极化, 从而使磁共振信号增强数百倍. CIDNP 相比于其他超极化方法有着较低的成本和更高的效率, 可以应用在包括氨基酸和核苷酸在内的表现出光化学诱导核极化现象的分子系统中. 德国亥姆霍兹研究所的 Dmitry Budker 团队^[54] 探究了在地球磁场下和在零到近零场条件下产生的光诱导 CIDNP 超极化效果, 验证了光诱导 CIDNP 超极化方法在近零场磁共振测量中的可行性与应用价值. 该团队后续的工作中使用机械臂搭建了一个样品的穿梭机构, 可以实现超极化过程与测量过程的稳定过渡, 并以 CIDNP 极化方法进行实验, 实现了稳定的极化与测量过程^[55]. CIDNP 与近零场磁共振测量结合如图 13 所示^[56].

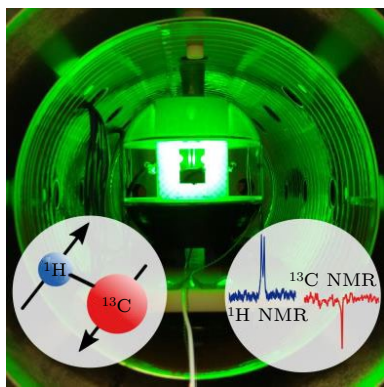


图 13 CIDNP 与近零场磁共振测量结合^[56]

Fig. 13. Photo-CIDNP hyperpolarization generated under near-zero-field conditions^[56].

3.4 自旋交换光泵浦和亚稳态交换光泵浦

光泵是一种利用光辐射改变原子核自旋状态实现核超极化的方法. 光泵技术主要有两种类型:

间接光泵 (spin exchange optical pumping, SEOP) 法^[33,57–60] 和直接光泵 (metastable state exchange optical pumping, MSEOP) 法^[61,62]. 间接光泵法通过自旋交换过程, 将电子自旋的极化状态传递给原子核, 从而实现核自旋极化; 直接光泵法则通过激光与亚稳态原子的相互作用, 直接实现核自旋的超极化.

^{129}Xe 的自旋交换光泵浦技术是一种通过激光光照激发电子自旋, 并通过自旋交换过程将电子自旋的极化传递给 ^{129}Xe 的方法. 图 14 展示了在微型硅芯片制作的气室中进行 ^{129}Xe 弱自旋交换光泵浦的示意图^[63], 并给出了极化序列. 这项技术在低场 MRI 和 NMR 波谱中具有广泛应用, 特别是在增强氙气磁共振信号和进行成像诊断方面. 通常, 氙气在热平衡状态下的核自旋极化程度极低, 而通过光学泵浦等超极化技术, 可将极化程度提高至接近完全极化 (接近 1). 超极化 ^{129}Xe 气体已成为 NMR 光谱和成像中的强大工具, 其应用范围从人体肺部的研究到生物分子的靶向检测^[64].

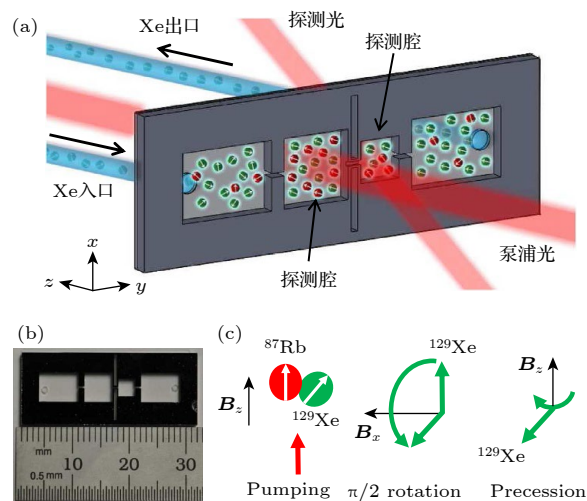


图 14 ^{129}Xe 的弱自旋交换光泵浦示意图^[63] (a) 含有 400 Torr N_2 和 200 Torr Xe (^{129}Xe 为 26.4%) 的气体混合物通过泵室和探针室, 最终从出口室流出; 进入泵室的非极化 ^{129}Xe 通过与光泵浦 ^{87}Rb 的自旋交换变得极化, 并随后进入探针室; (b) 硅芯片尺寸为 $3\text{ cm} \times 1\text{ cm}$, 厚度 1 mm ; (c) ^{129}Xe 的泵浦和探测序列

Fig. 14. Schematic diagram of weak spin-exchange optical pumping of ^{129}Xe ^[63]: (a) A gas mixture containing 400 Torr N_2 and 200 Torr Xe (with ^{129}Xe at 26.4%) flows through the pumping chamber and probe chamber, and eventually exits the output chamber. The depolarized ^{129}Xe entering the pumping chamber becomes polarized through spin exchange with optical pumping of ^{87}Rb , and then moves into the probe chamber. (b) The silicon chip has dimensions of $3\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ and a thickness of 1 mm . (c) Pumping and detection sequence for ^{129}Xe .

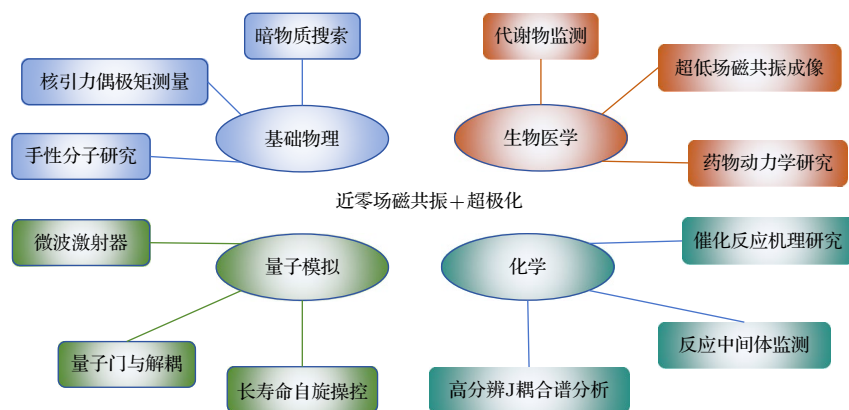


图 15 近零场磁共振与超极化技术的结合及应用

Fig. 15. Combination and application of near-zero-field NMR and hyperpolarization technology.

2004 年, Yashchuk 等^[65]首次利用灵敏度约为 $100 \text{ fT/Hz}^{1/2}$ 的原子磁力计, 在 $45 \text{ } \mu\text{T}$ 场中成功检测到超极化后 ^{129}Xe 的信号, 为氙超极化与近零场磁共振的结合奠定了基础. 随后, Kilian 等^[66]2007 年在德国标准局的高性能磁屏蔽环境下进一步研究测定了 ^{129}Xe 在不同压力和磁场条件下的弛豫时间, 并利用 SQUID 磁力计观察到在 15 nT 磁场中, ^{129}Xe 的横向弛豫时间 (T_2) 可达 8000 s . 在此团队的另一个工作中^[67], 研究者改进了 SQUID 系统, 使之可以更好地用于近零场磁共振. 这些研究推动了 ^{129}Xe 在近零场 NMR 中的应用. 近年来, 随着原子磁力计的发展和小型化, ^{129}Xe 超极化与原子磁力计的结合在微流控装置中成为现实. 2017 年, Jimenez-Martinez 团队^[68]设计了一种微加工芯片, 利用激光泵浦将流动的 ^{129}Xe 气体极化率提高至 40.5% , 并在微流体条件下保持高效极化, 同时在 1 mT 的磁场下进行原位的极化状态检测. 这种集成式设计非常适用于小体积样本的高灵敏度 NMR 实验. 此外, 超极化 ^{129}Xe 还被用于多孔介质中的低场成像^[69], 例如在 2.26 mT 磁场下研究气凝胶中的氙扩散过程, 并探测不同化学环境下的化学位移. 这些进展表明, 超极化 ^{129}Xe 结合近零场技术, 具有广阔的应用前景和研究价值.

4 应用

由于工作在近零场环境下, 样品本身的内部自旋相互作用占主导, 因此近零场磁共振可以得到那些在高场下往往被抑制的核之间相互作用信息^[5,70], 这为基础物理研究提供了一个新的视野,

此外, 近零场磁共振摆脱了传统核磁对高场强的依赖, 提高了近零场磁共振的可移动甚至便携性, 这些优势让近零场磁共振在基础物理研究、生物医学和化学方向、量子传感和量子模拟都有重要应用^[71]. 近零场磁共振与超极化技术的结合及应用如图 15 所示.

4.1 生物医学

MRI 作为一种非侵入性的诊断方法被广泛用于材料检测和医学领域, 但传统 MRI 依赖于较高的磁场强度, 导致其造价昂贵, 并且限制了体内带有金属物质患者的使用, 同时由于射频辐射的穿透深度较短 (趋肤效应), 高场 MRI 也不适用于对金属材料的检测与成像^[72,73].

针对传统磁共振成像方法的问题, 近零场下的磁共振成像可能是一种替代的解决方案^[74], 图 16 展示了一些现有的近零场磁共振成像的成果, 当前的研究已经可以对核磁样品、人脑以及流动液体进行成像, 并表现出了较好的区域对比度以及分辨率. 由于摆脱了对强磁场的依赖, 近零场磁共振成像仪器的制造成本低, 且可以很容易被制作成便携式仪器; 并且在成像质量上, 近零场磁共振成像具有较高的异常区域对比度, 且避免了在高场磁共振成像较为严重的伪影问题, 这些特性使近零场磁共振与超极化技术的结合可以成为临床上快速磁共振成像的较好解决方案. 在一些研究工作中, 已经成功使用近零场磁共振对手指与人脑进行成像^[75,76], 初步证明了便携式近零场磁共振装置在临床诊断中成像的可行性.

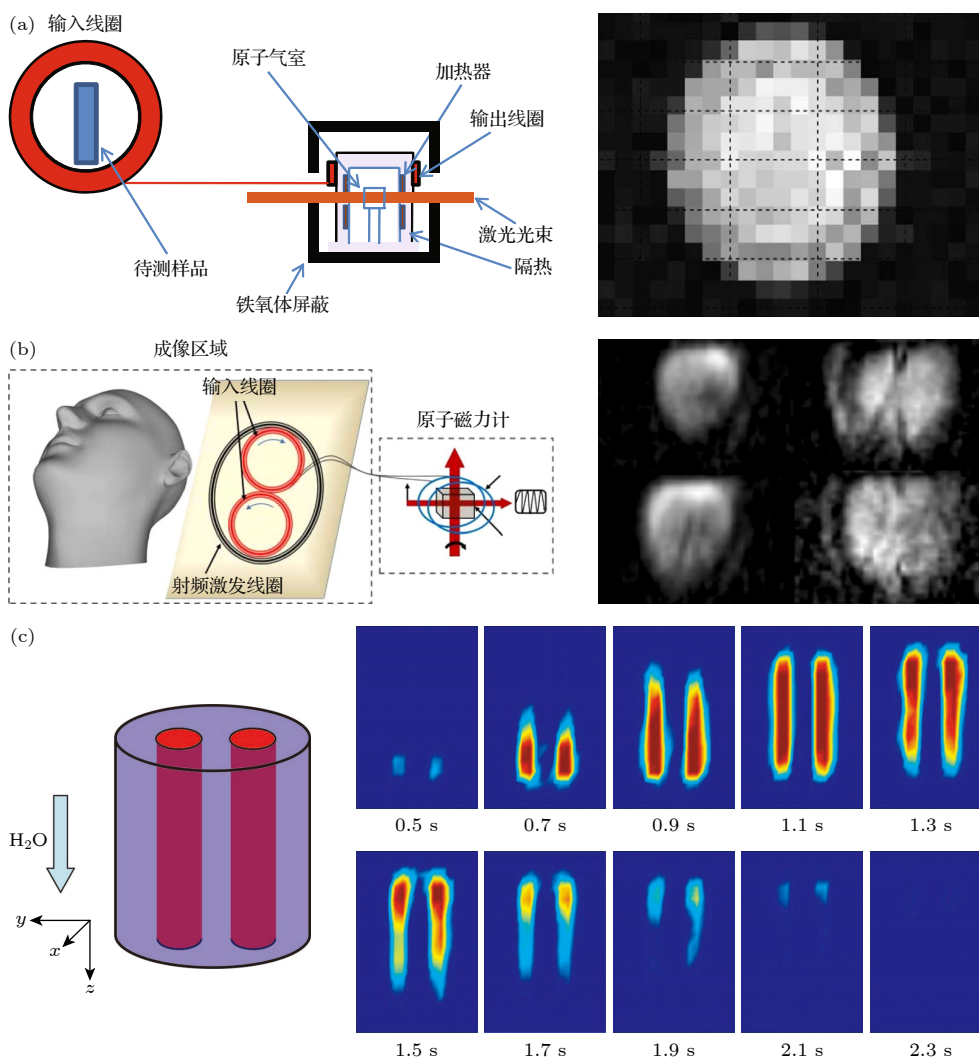


图 16 近零场下的磁共振成像 (a) 近零场下对样品管的成像; (b) 人脑的近零场磁共振成像; (c) 近零场磁共振对流动液体的成像
Fig. 16. Combination of continuous parahydrogen-induced hyperpolarization and near-zero-field NMR: (a) Imaging of sample tubes at ZULF; (b) ZULF MRI of human brain; (c) imaging of flowing liquids using ZULF NMR.

除成像外,超极化与近零场磁共振结合的系统也可以用于生物体代谢过程中的代谢物监测,较为典型的是富马酸到苹果酸和丙酮酸到乳酸的反应过程.苹果酸可以作为细胞坏死的标志^[77],可以通过人体内的苹果酸含量判断人体代谢状况,进而对一些临床疾病作出初步诊断.而丙酮酸与乳酸的代谢是目前超极化增强磁共振研究中最常用的代谢过程.Eills等^[78]采用SABRE超极化与近零场磁共振对两个反应过程进行了监测(图17),可以清晰地近零场磁共振光谱中分辨出代谢物的特征谱峰,监测过程中各代谢物谱峰强度也反映了各代谢物的浓度变化,可以较好地反映代谢过程中各代谢物的反应状态,达到监测体内代谢过程与分析代谢物富集程度的效果,进而对一些代谢反应疾病进行诊断.

4.2 化学

传统高场磁共振在对化合物进行分析时,不同物质的化学位移之间的差异与所施加的磁场相关.混合化合物的化学位移谱较为复杂,需要较高的谱分辨率才能很好地辨别混合化合物中的成分,这也对磁场的均匀度与样品浓度的均匀度提出了较高的要求.但实际测量中设备与样品往往是异质的,导致实际中很难达到极高的均匀度,这对混合化合物的分析与鉴定带来了困难.

在这样的场景下,考虑到超极化与近零场磁共振技术得到的光谱几乎不受样品环境磁化率的影响,因此非常适合对非均匀样品的测量^[4,79],在实验环境下样品的近零场磁共振特征谱峰通常可以达到亚赫兹的线宽水平(图18)^[80],如此高的谱分辨率使近零场磁共振方法可以得到更加清晰的特

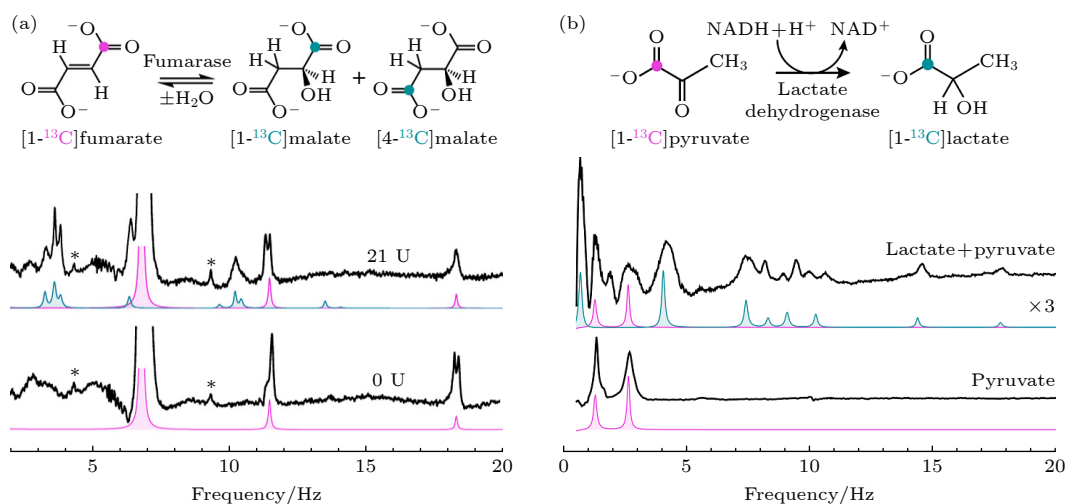


图 17 近零场磁共振的代谢监测^[78] (a) 对富马酸-苹果酸反应过程的监测; (b) 对丙酮酸-乳酸反应过程的监测

Fig. 17. Metabolic monitoring with near-zero-field NMR^[78]: (a) Monitoring of the fumaric acid-malic acid reaction process; (b) monitoring of the pyruvate-lactic acid reaction process.

征谱图, 这有利于鉴别混合化合物中的成分, Put 等^[81]和 Burueva 等^[82]的工作验证了近零场磁共振得到的谱图可以唯一地鉴别分子, 证明了将近零场磁共振谱图用作分子指纹的可行性与有效性, 这也让近零场磁共振可以适用于生物代谢等反应过程的实时监测^[83].

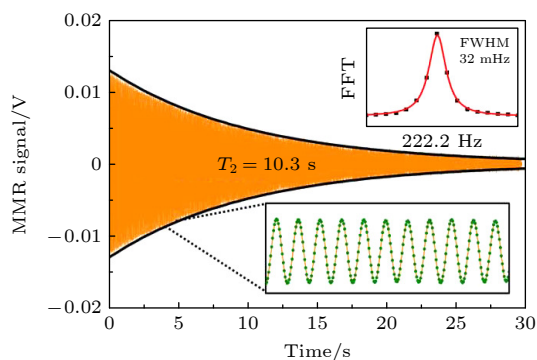


图 18 近零场磁共振中特征谱峰可以达到亚赫兹的线宽水平

Fig. 18. Characteristic spectral peak in ZULF NMR can reach a line width of sub-Hertz.

值得一提的是, 在实际的检测与检验过程中, 许多设备与化合物采用的封装对光与射频具有一定的屏蔽作用, 而近零场磁共振测量的信号频率较低, 引起金属的趋肤效应可以忽略不计^[84,85], 这是近零场磁共振进行化合物检测的一个极大的优势.

除此之外, 近零场磁共振也是化合物手性研究的重要手段^[86,87]. 近零场磁共振与超极化技术应用于化学分析如图 19 所示^[38]. 手性化合物有两种互为镜像的形式, 它们之间不能通过三维旋转相互转

换. 生物体内的氨基酸和糖等物质都可能会表现出手性, 它们的手性决定了有机反应的化学活性, 这一性质对有机合成很重要. 但是手性物质对常规的磁共振谱图则没有影响, 这也使得手性很难被检测到, 因为在磁共振光谱中通常观察到的所有内部相互作用对于两种对映体都是相同的. 手性效应也可能表现在具有 J 耦合核自旋的分子的电极化性中. 对于一对耦合自旋, 平行于取向轴的分量对于 R-和 S-对映体具有不同的符号. 这导致了对映体的近零场磁共振信号的相反相位. 因此一个分子的不同对映体具有不同取向的反对称成分, 可以通过这样的特点来区分不同的手性分子.

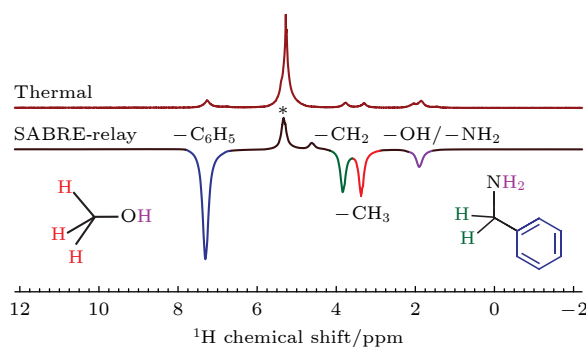


图 19 近零场磁共振与超极化技术应用于化学分析^[38]

Fig. 19. Application of near-zero-field NMR and hyperpolarization technology in chemistry analysis^[38].

4.3 基础物理

近零场磁共振的出现也为基础物理研究提供了有力的工具, 其在自旋重力实验、电偶极矩实验

和暗物质探测方向都有重要应用.

对于超轻玻色子暗物质空间的搜索中, 近零场磁共振是一种重要的探测手段^[88,89], 暗物质场产生的信号周期较长, 可能长达数月甚至数年, 这样的情况下很难将暗物质场信号与缓慢漂移的伪磁场信号区分开. 而由于同一分子的不同 NMR 跃迁对暗物质和磁场的相对灵敏度可能不同, 可以借助近零场磁共振采用磁力计测量法解决这个问题, 从而可以排除一些可能的暗物质空间^[90], 缩小搜索范围.

目前也有研究在使用近零场磁共振来寻找核引力偶极矩 (GDM)^[91], 其与引力场的相互作用类似于核磁偶极矩与磁场的相互作用 (图 20). 将较为微弱的 GDM 效应与系统性改变 (例如磁场漂移) 隔离开来的关键是单组分共磁测量技术. 但是值得关注的是现有的这类实验已经在接近近零场磁共振灵敏度极限的水平进行. 近期一些相关的工作也在探索使用更强的极化水平来实现更加灵敏的 GDM 搜索.

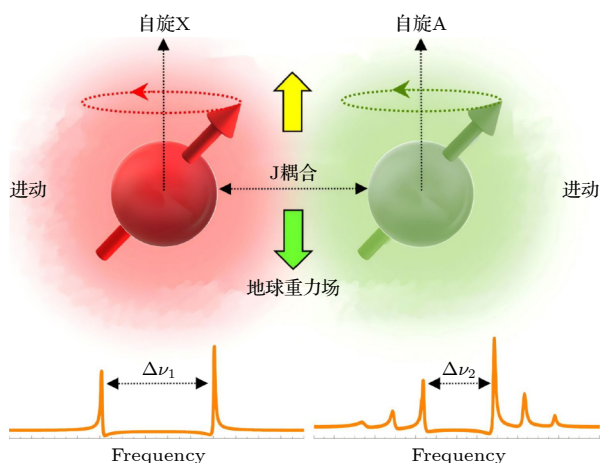


图 20 近零场磁共振与超极化技术应用于自旋重力耦合研究^[91]

Fig. 20. Near-zero-field NMR and hyperpolarization techniques for spin-gravity couplings^[91].

4.4 量子模拟与量子传感

近零场磁共振的一个主要优点就是它的共振线宽非常窄, 这是因为其背景磁场的绝对均匀度高. 亚赫兹级别的线宽使近零场磁共振测量的不确定性可以达到很低水平, 这种不确定性水平使得近零场磁共振有能力研究环境对自旋-自旋耦合作用造成的细微影响.

共磁力仪也是采用近零场磁共振进行量子传

感的典型应用, Ledbetter 等^[92]和 Wu 等^[93]采用近零场磁共振搭建了液态共磁力仪, 其可以检测非磁性扰动, 例如装置状态变化、暗物质场相互作用引起的场变化.

此外, 有学者提出的微波激射器这一方法, 带动了许多新技术的出现, 但目前的微波激射器仍旧较为局限, 尤其是 Floquet 系统中激波发生器的特性仍旧没有得到足够的探索. 基于近零场磁共振的 Floquet 微波激射器^[94]可以观察到 Floquet 系统的超高分辨率光谱, 其中高阶 Floquet 边带得到了显著的增强, 从而有望能够精确测量原子标量和张量极化率、磁场、超轻玻色子奇异场和多光子相干性等物理参数. 并且其也可以构成一种极其灵敏的低频磁力计, 可以达到更优于现有磁力计的性能.

另外, 近零场磁共振对核自旋量子态的高精度操控能力也为量子控制与量子模拟提供了一条新的路径. Bian 等^[95]对于近零场条件下的量子操控进行研究, 提出了一种近零场下的通用核自旋操控方法, 在无外加强磁场的条件下, 实现了对自旋系统的量子态制备、操控与读出. 并对零磁场中不同旋磁比的自旋核, 实现了一组通用量子逻辑门方案, 进一步详细描述了单量子比特门和双量子比特受控非门的实现方法. 这种方法允许在系统中进行通用量子控制, 这种普适控制方法在材料科学、化学、生物、量子信息处理和基础物理学中都有着很大的应用潜力.

5 展 望

超极化技术与近零场磁共振的结合, 正在推动磁共振在基础科学与相关应用领域的边界不断拓展. 超极化技术通过大幅度提升信号强度, 赋予磁共振更高的灵敏度, 而近零场磁共振在近零场甚至“零场”环境中具有极高分辨率, 突破了传统磁共振对高场磁体的依赖. 由于近零场磁共振的绝对磁场均匀度高和具备多核探测能力, 在代谢成像和实时动态监测方面展现出独特优势. 同时, 随着商用原子磁力计的成熟和磁屏蔽系统的小型化, 近零场磁共振为未来医疗领域的病床旁成像和救护现场诊断提供了便携、高效的解决方案. 在医学诊断中, 超极化技术与近零场磁共振的联合应用可能为肺部成像、代谢异常检测等提供无创且高灵敏的解决方案; 而在化学领域, 这种技术组合不仅能够监测

复杂化学反应, 还可清晰捕捉反应中间体及动态过程.

近零场磁共振的发展并不是孤立的, 而是与其他量子精密测量技术协同发展与进步, 包括超极化技术的发展和应用场景的拓宽、原子磁力计探测性能的提升和编码、成像方法的优化与人工智能技术的结合. 可以预见的是, 近零场磁共振技术会在未来几年时间得到极大的发展, 有望在家庭医疗、工业无损检测及前沿科学探索中发挥更大的潜力和影响力.

参考文献

- [1] Taraporewala I B 1990 *J. Pharm. Sci.* **79** 553
- [2] Shimizu Y, Blanchard J W, Pustelny S, Saielli G, Bagno A, Ledbetter M P, Budker D, Pines A 2015 *J. Magn. Reson.* **250** 1
- [3] Nishiyama Y, Yamazaki T 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 134501
- [4] Ledbetter M P, Budker D 2013 *Phys. Today* **66** 44
- [5] Picazo-Frutos R, Sheberstov K F, Blanchard J W, Van Dyke E, Reh M, Sjolander T, Pines A, Budker D, Barskiy D A 2024 *Nat. Commun.* **15** 4487
- [6] Budker D 2019 *J. Magn. Reson.* **306** 66
- [7] Put P, Pustelny S, Budker D, Druga E, Sjolander T F, Pines A, Barskiy D A 2021 *Anal. Chem.* **93** 3226
- [8] Sjolander T F, Blanchard J W, Budker D, Pines A 2020 *J. Magn. Reson.* **318** 106781
- [9] Barskiy D A, Tayler M C D, Marco-Rius I, Kurhanewicz J, Vigneron D B, Cikrikci S, Aydogdu A, Reh M, Pravdivtsev A N, Hovener J B, Blanchard J W, Wu T, Budker D, Pines A 2019 *Nat. Commun.* **10** 3002
- [10] Josemans S H, van der Post A S, Strijkers G J, Dawood Y, van den Hoff M J B, Jens S R J, Obdeijn M C, Oostra R J, Maas M 2023 *Eur. Radiol. Exp.* **7** 28
- [11] Ganesan S, Moffat B A, Van Dam N T, Lorenzetti V, Zalesky A 2023 *Brain. Res. Bull.* **203** 110766
- [12] Dalitz F, Cudaj M, Maiwald M, Guthausen G 2012 *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **60** 52
- [13] Cormie M A, Kaya B, Hadjis G E, Mouseli P, Moayedi M 2023 *Cereb. Cortex* **33** 9787
- [14] Hennig J 2022 *Radiology* **62** 385
- [15] Blundell C D, Reed M A, Overduin M, Almond A 2006 *Carbohydr. Res.* **341** 1985
- [16] Manu V S, Olivieri C, Pavuluri K, Veglia G 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 18477
- [17] Tayler M C D, Theis T, Sjolander T F, Blanchard J W, Kentner A, Pustelny S, Pines A, Budker D 2017 *Rev. Sci. Instrum.* **88** 091101
- [18] Kato K, Sasakawa H, Kamiya Y, Utsumi M, Nakano M, Takahashi N, Yamaguchi Y 2008 *Biochim. Biophys. Acta* **1780** 619
- [19] Tayler M C D, Sjolander T F, Pines A, Budker D 2016 *J. Magn. Reson.* **270** 35
- [20] Jiang M, Wu T, Blanchard J W, Feng G, Peng X H, Budker D 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar6327
- [21] Andrews B, Lai M, Wang Z, Kato N, Tayler M C, Druga E, Ajoy A 2025 *Proc. Natl. Acad. Sci. Nexus* **4** 187
- [22] Kononenko E S, Skovpin I V, Kovtunova L M, Koptug I V 2025 *J. Phys. Chem. Lett.* **16** 650
- [23] Hu Y, Iwata G Z, Mohammadi M, Wickenbrock A, Jerschow A, Budker D 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **117** 10667
- [24] Hong T, Wang Y, Shao Z, Xu X, Zhang X, Li T, Ma W, Xu S 2024 *Magn. Reson. Lett.* **5** 200170
- [25] Guo J C, Zhou H Y, Zeng J, Wang K J, Lai J, Liu Y X 2020 *Pet. Sci.* **17** 1281
- [26] Li B K, Wang H, Trakic A, Engstrom C, Weber E, Crozier S 2012 *NMR Biomed.* **25** 835
- [27] Komu M, Korman M 1992 *Magn. Reson. Med.* **27** 165
- [28] Schneider U, Giessler F, Nowak H, Logemann T, Grimm B, Haueisen J, Schleussner E 2004 *Neurol. Clin. Neurophysiol.* **2004** 65
- [29] Tayler M C D, Ward-Williams J, Gladden L F 2018 *J. Magn. Reson.* **297** 1
- [30] Wyllie R, Kauer M, Smetana G S, Wakai R T, Walker T G 2012 *Phys. Med. Biol.* **57** 2619
- [31] Fang J C, Wang T, Zhang H, Li Y, Zou S 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 123104
- [32] Xing B Z, Sun C, Liu X, Zhao J P, Lu J X, Han B C, Ding M 2021 *Opt. Express* **29** 5055
- [33] Flower C, Freeman M S, Plue M, Driehuys B 2017 *J. Appl. Phys.* **122** 024902
- [34] Brickwedde M, Anders P, Kuhn A A, Lofredi R, Holtkamp M, Kaindl A M, Grent-'t-Jong T, Kruger P, Sander T, Uhlhaas P J 2024 *Transl. Psychiatry* **14** 341
- [35] Duckett S B, Mewis R E 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 1247
- [36] Pravica M G, Weitekamp D P 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 255
- [37] Ledbetter M P, Theis T, Blanchard J W, Ring H, Ganssle P, Appelt S, Blumich B, Pines A, Budker D 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 107601
- [38] Van Dyke E T, Eills J, Picazo-Frutos R, Sheberstov K F, Hu Y, Budker D, Barskiy D A 2022 *Sci. Adv.* **8** eabp9242
- [39] Boeg P A, Duus J O, Ardenkjaer-Larsen J H, Karlsson M, Mossin S 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 9949
- [40] Green R A, Adams R W, Duckett S B, Mewis R E, Williamson D C, Green G G 2012 *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **67** 1
- [41] Picazo-Frutos R, Stern Q, Blanchard J W, Cala O, Ceillier M, Cousin S F, Eills J, Elliott S J, Jannin S, Budker D 2023 *Anal. Chem.* **95** 720
- [42] Leutzsch M, Sederman A J, Gladden L F, Mantle M D 2019 *Magn. Reson. Imaging* **56** 138
- [43] Bowers C R, Weitekamp D P 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 5541
- [44] Wang X C, Jiang W L, Huang C D, Sun H J, Cao X Y, Tian Z Q, Chen Z 2020 *Spectrosc. Spectral Anal.* **40** 665 (in Chinese) [王析昌, 江文龙, 黄程达, 孙惠军, 曹晓宇, 田中群, 陈忠 2020 *光谱学与光谱分析* **40** 665]
- [45] Atkinson K D, Cowley M J, Duckett S B, Elliott P I, Green G G, López-Serrano J, Khazal I G, Whitwood A C 2009 *Inorg. Chem.* **48** 663
- [46] Chekmenev E Y, Hövener J, Norton V A, Harris K, Batchelder L S, Bhattacharya P, Ross B D, Weitekamp D P 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 4212
- [47] So H, Jeong K 2019 *J. Korean Magn. Reson. Soc.* **23** 6
- [48] Lloyd L S, Adams R W, Bernstein M, Coombes S, Duckett S B, Green G G, Lewis R J, Mewis R E, Sleigh C J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 12904
- [49] Roy S S, Appleby K M, Fear E J, Duckett S B 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 1112
- [50] Truong M L, Theis T, Coffey A M, Shehepin R V, Waddell K W, Shi F, Goodson B M, Warren W S, Chekmenev E Y 2015

- J. Phys. Chem. C* **119** 8786
- [51] Ripka B H 2018 *Ph. D. Dissertation* (Johannes Gutenberg-Universität Mainz)
- [52] Mok K H, Hore P J 2004 *Methods* **34** 75
- [53] Lee J H, Sekhar A, Cavagnero S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 8062
- [54] Chuchkova L, Bodenstedt S, Picazo-Frutos R, Tayler M C D, Theis T, Blanchard J W, Budker D 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 6814
- [55] Sheberstov K, Van Dyke E, Xu J, Kircher R, Chuchkova L, Hu Y, Alvi S, Budker D, Barskiy D 2024 *ChemRxiv*: 10.26434 [magn-res]
- [56] Sheberstov K F, Chuchkova L, Hu Y, Zhukov I V, Kiryutin A S, Eshnikov A V, Cheshkov D A, Barskiy D A, Blanchard J W, Budker D, Ivanov K L, Yurkovskaya A V 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 4686
- [57] Molway M J, Bales-Shaffer L, Ranta K, Ball J, Sparling E, Prince M, Cocking D, Basler D, Murphy M, Kidd B E, Gafar A T, Porter J, Albin K, Rosen M S, Chekmenev E Y, Michael Snow W, Barlow M J, Goodson B M 2023 *J. Magn. Reson.* **354** 107521
- [58] Ball J E, Wild J M, Norquay G 2022 *Molecules* **28** 11
- [59] Birchall J R, Irwin R K, Chowdhury M R H, Nikolaou P, Goodson B M, Barlow M J, Shcherbakov A, Chekmenev E Y 2021 *Anal. Chem.* **93** 3883
- [60] Antonacci M A, Burant A, Wagner W, Branca R T 2017 *J. Magn. Reson.* **279** 60
- [61] Nikolaou P, Coffey A M, Ranta K, Walkup L L, Gust B M, Barlow M J, Rosen M S, Goodson B M, Chekmenev E Y 2014 *J. Phys. Chem. B* **118** 4809
- [62] Whiting N, Nikolaou P, Eschmann N A, Goodson B M, Barlow M J 2011 *J. Magn. Reson.* **208** 298
- [63] Jimenez-Martinez R, Kennedy D J, Rosenbluh M, Donley E A, Knappe S, Seltzer S J, Ring H L, Bajaj V S, Kitching J 2014 *Nat. Commun.* **5** 3908
- [64] Li H D, Zhao X C, Wang Y J, Lou X, Chen S Z, Deng H, Shi L, Xie J S, Tang D Z, Zhao J P, Bouchard L S, Xia L M, Zhou X 2021 *Sci. Adv.* **7** eabc8180
- [65] Yashchuk V V, Granwehr J, Kimball D F, Rochester S M, Trabesinger A H, Urban J T, Budker D, Pines A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 160801
- [66] Kilian W, Haller A, Seifert F, Grosenick D, Rinneberg H 2007 *Eur. Phys. J. D* **42** 197
- [67] Burghoff M, Hartwig S, Kilian W, Vorwerk A, Trahms L 2007 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17** 846
- [68] Kennedy D J, Seltzer S J, Jimenez-Martinez R, Ring H L, Malecek N S, Knappe S, Donley E A, Kitching J, Bajaj V S, Pines A 2017 *Sci. Rep.* **7** 43994
- [69] Wong-Foy A, Saxena S, Moule A J, Bitter H M, Seeley J A, McDermott R, Clarke J, Pines A 2002 *J. Magn. Reson.* **157** 235
- [70] Blanchard J W, Budker D 2007 *eMagRes* **5** 1395
- [71] Jiang M, Bian J, Li Q, Wu Z, Su H W, Xu M X, Wang Y H, Wang X, Peng X H 2021 *Fundam. Res.* **1** 68
- [72] Picazo-Frutos R, Kircher R, Eills J, Centers G P, Hu Y, Qin J, Barker S J, Utz M, Sheberstov K F, Kasajima T, Okawa S, Kami M, Budker D 2025 *ChemRxiv* DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-ddq2c
- [73] Blanchard J W, Budker D, Trabesinger A 2021 *J. Magn. Reson.* **323** 106886
- [74] Xu S, Yashchuk V V, Donaldson M H, Rochester S M, Budker D, Pines A 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103** 12668
- [75] Savukov I, Zotev V, Volegov P, Espy M, Matlashov A, Gomez J, Kraus Jr R 2009 *J. Magn. Reson.* **199** 188
- [76] Savukov I, Karaulanov T 2013 *J. Magn. Reson.* **231** 39
- [77] Clatworthy M R, Kettunen M I, Hu D E, Mathews R J, Witney T H, Kennedy B W, Bohndiek S E, Gallagher F A, Jarvis L B, Smith K G 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109** 13374
- [78] Eills J, Picazo-Frutos R, Bondar O, Cavallari E, Carrera C, Barker S J, Utz M, Aime S, Reineri F, Budker D 2022 *arXiv*: 2205.12380 [chem-ph]
- [79] Zhukov I V, Kiryutin A S, Yurkovskaya A V, Blanchard J W, Budker D, Ivanov K L 2021 *J. Chem. Phys.* **154** 14
- [80] Wilzewski A, Afach S, Blanchard J W, Budker D 2017 *J. Magn. Reson.* **284** 66
- [81] Put P, Alcicek S, Bondar O, Bodek L, Duckett S, Pustelny S 2023 *Commun. Chem.* **6** 131
- [82] Burueva D B, Eills J, Blanchard J W, Garcon A, Picazo-Frutos R, Kovtunov K V, Koptug I V, Budker D 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 17026
- [83] Korchak S, Jagtap A P, Glöggler S 2021 *Chem. Sci.* **12** 314
- [84] Eills J, Picazo-Frutos R, Bondar O, Cavallari E, Carrera C, Barker S J, Utz M, Herrero-Gómez A, Marco-Rius I, Tayler M C 2023 *Anal. Chem.* **95** 17997
- [85] Elenewski J E, Camara C M, Kalev A 2024 *arXiv*: 2406.09340 [quant-ph]
- [86] Jiang M, Frutos R P, Wu T, Blanchard J W, Peng X H, Budker D 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 024005
- [87] Blanchard J W, Sjolander T F, King J P, Ledbetter M P, Levine E H, Bajaj V S, Budker D, Pines A 2015 *Phys. Rev. B* **92** 220202
- [88] Barskiy D A, Blanchard J W, Budker D, Eills J, Pustelny S, Sheberstov K F, Trabesinger A H 2025 *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **148–149** 101558
- [89] Wu T, Blanchard J W, Centers G P, Figueroa N L, Garcon A, Graham P W, Kimball D F J, Rajendran S, Stadnik Y V, Sushkov A O 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 191302
- [90] Jiang M, Su H W, Garcon A, Peng X H, Budker D 2021 *Nat. Phys.* **17** 1402
- [91] Jackson Kimball D F, Dudley J, Li Y, Patel D, Valdez J 2017 *Phys. Rev. D* **96** 075004
- [92] Ledbetter M P, Pustelny S, Budker D, Romalis M V, Blanchard J W, Pines A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 243001
- [93] Wu T, Blanchard J W, Jackson Kimball D F, Jiang M, Budker D 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 023202
- [94] Jiang M, Su H W, Wu Z, Peng X H, Budker D 2021 *Sci. Adv.* **7** eabe0719
- [95] Bian J, Jiang M, Cui J Y, Liu X M, Chen B T, Ji Y L, Zhang B, Blanchard J, Peng X H, Du J F 2017 *Phys. Rev. A* **95** 052342

SPECIAL TOPIC—Technology of magnetic resonance

Near-zero-field nuclear magnetic resonance and hyperpolarization technology^{*}

LI Zeming¹⁾²⁾ LV Yunxi¹⁾²⁾ QI Haogang¹⁾ QU Qianye¹⁾³⁾ TAN Zheng¹⁾²⁾
 WANG Li¹⁾²⁾³⁾ JIANG Weiping¹⁾²⁾ HU Yinan¹⁾²⁾ ZHOU Xin^{1)2)3)†}

1) (*National Key Laboratory of Magnetic Resonance Spectroscopy and Imaging, Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*National Research Center for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 15 June 2025; revised manuscript received 31 July 2025)

Abstract

Near-zero-field nuclear magnetic resonance (NMR) has become a rapidly developing spectroscopic and imaging method, providing promising opportunities for portable diagnostics and fast chemical analysis. A key technology is the atomic magnetometer, and its ongoing improvements have sparked growing interest in potential clinical applications.

The near-zero-field NMR has long been limited by weak signal strength, but recent developments in the hyperpolarization method have provided an effective solution to this problem. Dissolution dynamic nuclear polarization (dDNP), parahydrogen-based polarization schemes (PHIP/SABRE), chemically induced dynamic nuclear polarization (CIDNP), and spin-exchange optical pumping (SEOP) have all demonstrated preliminary feasibility in this context.

By combining such hyperpolarization strategies with near-zero-field detection, strong signals can be obtained without the need of traditional high-field magnets. This capability opens new pathways for applying near-zero-field NMR to both chemical sensing and biomedical imaging, enabling compact tools for rapid analysis and diagnostic applications. Here, we review the recent progress of the intersection of near-zero-field NMR and hyperpolarization techniques.

Keywords: near-zero-field nuclear magnetic resonance, hyperpolarization, magnetometer, magnetic resonance imaging

PACS: 87.19.If, 61.72.Hh, 42.65.An, 32.30.Bv

DOI: [10.7498/aps.74.20250771](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250771)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250771](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250771)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2023YFF0714000, 2022YFA1604501, 2023YFF0714001) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 82127802, 82441015).

† Corresponding author. E-mail: xinzhou@wipm.ac.cn



近零场磁共振与超极化技术

李泽铭 吕云禧 祁浩刚 瞿千越 谭政 王力 蒋卫平 胡一南 周欣

Near-zero-field nuclear magnetic resonance and hyperpolarization technology

LI Zeming LV Yunxi QI Haogang QU Qianyue TAN Zheng WANG Li JIANG Weiping HU Yinan
ZHOU Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 218701 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250771

CSTR: 32037.14.aps.74.20250771

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250771>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于深度神经网络的时空编码磁共振成像超分辨率重建方法

Super-resolved reconstruction method for spatiotemporally encoded magnetic resonance imaging based on deep neural network

物理学报. 2022, 71(5): 058702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211754>

水分子跨细胞膜交换的磁共振测量技术研究进展

Research progress of magnetic resonance measurements of transcytolemmal water exchange

物理学报. 2025, 74(11): 118702 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250325>

基于支撑先验与深度图像先验的无预训练磁共振图像重建方法

Undersampled magnetic resonance image reconstruction based on support prior and deep image prior without pre-training

物理学报. 2022, 71(5): 058701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211761>

超高场磁共振成像的现状和展望

Current status and perspectives of ultrahigh-field magnetic resonance imaging

物理学报. 2025, 74(7): 078701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241759>

硼中子俘获治疗中的含硼-10药物分布及浓度在体测量方法研究进展

Research progress of ^{10}B concentration and distribution measurement in boron neutron capture therapy

物理学报. 2021, 70(14): 148701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201794>

高分辨率磁共振二维扩散成像技术综述

Review of high-resolution 2-dimensional diffusion magnetic resonance imaging techniques

物理学报. 2025, 74(11): 118703 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250235>