

特约专栏

## 超导量子干涉仪及其在低场核磁共振及成像中的应用

王 宁, 蒋凤英, 金贻荣, 李 绍, 邓 辉,  
田 野, 任育峰, 郑东宁  
(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

**摘 要:** 超导量子干涉仪利用约瑟夫森结宏观量子干涉效应, 是一种具有超高灵敏度的磁通探测器件。对超导量子干涉仪的基本原理及其在低场核磁共振/成像技术中的应用进行了简要介绍, 并报道了在这方面的主要研究成果。搭建了一套低场核磁共振及成像系统并获得具有较高信噪比的水样品 $^1\text{H}$ 质子 NMR 谱及三氟乙醇的纯 J-耦合谱, 同时还测到了清晰的自旋回波信号。在此基础上, 采用直接背投影重建方法, 尝试并成功获得了水样品和生物样品的一维及二维核磁共振像。采用 8 nm 粒径的超顺磁  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子作为对比增强剂, 研究了磁性纳米粒子对 $^1\text{H}$ 核自旋纵向弛豫时间  $T_1$  的影响, 据此演示了磁性纳米粒子  $T_1$  加权对比度增强成像实验, 所得二维核磁共振像随极化时间的不同显示出显著的对比度变化。

**关键词:** 超导量子干涉仪; 低场核磁共振; 核磁共振成像; 磁性纳米粒子

**中图分类号:** O511+.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)09-0541-09

## Superconducting Quantum Interference Device and Its Application in Low-Field Nuclear Magnetic Resonance & Imaging

WANG Ning, JIANG Fengying, JIN Yirong, LI Shao, DENG Hui,  
TIAN Ye, REN Yufeng, ZHENG Dongning  
(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) is a kind of ultra-sensitive flux detector based on macroscopic quantum interference phenomenon of Josephson junctions. The principle of SQUID and advantages of its application in low-field nuclear magnetic resonance (NMR) & imaging (MRI) technologies are introduced, and some important experimental results are reported here. We built a low-field NMR&MRI system and obtained highly improved  $^1\text{H}$  proton FID&Spin echo spectra. Pure J-coupling spectrum of 2, 2, 2-Trifluoroethyl was also measured and agreed well with high-field NMR results. In addition, we tried and successfully obtained 1D and 2D MRI images of water phantoms and bio-samples. The influence of 8nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles on longitudinal relaxation time of water was studied. Based on this property, we illustrated  $T_1$ -contrast enhanced 2D imaging of water phantoms by using magnetic nanoparticles, which show evident contrast variation under different pre-polarization times.

**Key words:** superconducting quantum interference device; low-field nuclear magnetic resonance; magnetic resonance imaging; magnetic nanoparticles

### 1 前 言

超导量子干涉仪 (Superconducting Quantum Interfer-

ence Device, 简称 SQUID) 是目前所知最为灵敏的磁通探测元件。利用约瑟夫森结 (Josephson Junction) 中的超导宏观量子干涉效应, SQUID 可以获得接近量子极限的噪声水平<sup>[1]</sup>。作为磁通探测器, 通过各种转换也可以作为其他微弱物理量, 包括磁场、磁场梯度、电流、电压、电阻、电感、磁化率等的探测器, 因此可应用于范围极广的前沿领域<sup>[2]</sup>。在生物及医学方面, SQUID 可用于探测人体心脏和大脑电波产生的磁信号, 进而构造心磁/脑磁<sup>[3-6]</sup>功能图像以供临床医学诊断。SQUID 还可作为

收稿日期: 2013-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11104333, 11161130519, 10974243); 科技部 973 计划项目 (2011CBA00106, 2009CB929102)

第一作者: 王宁, 男, 1981 年生, 博士后

通信作者: 郑东宁, 男, 1962 年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.09.04

低场核磁共振/成像技术<sup>[7-10]</sup>、肿瘤、免疫抗体<sup>[11]</sup>等的探测单元,其具体应用优势将在下文中讨论。在材料的非破坏检测方面,SQUID 已被应用于桥梁钢结构探伤<sup>[12]</sup>、飞机发动机叶片探伤等<sup>[13-14]</sup>。在地球物理方面,SQUID 可用于地磁场检测、深层探矿、地震研究等方面<sup>[2]</sup>。此外,将 SQUID 集成到扫描探针系统可构建扫描磁通显微镜用于材料和机理研究<sup>[15]</sup>。总之,其应用范围广,是一种非常具有前瞻性的超精密超导电子器件。

### 1.1 SQUID 简介

实用 SQUID 根据其工作原理主要可分为两类: dc-SQUID 和 rf-SQUID。dc-SQUID 由两个对称的 Josephson 结和一个超导环路构成(图 1a), rf-SQUID 则由单个 Josephson 结和超导环路构成(图 1b)。dc-SQUID 在噪声表现上往往优于 rf-SQUID,在应用方面被采用的较多,文中所讨论的实验中采用的即为高温超导 dc-SQUID。因此,在这里简要介绍一下 dc-SQUID 工作原理。

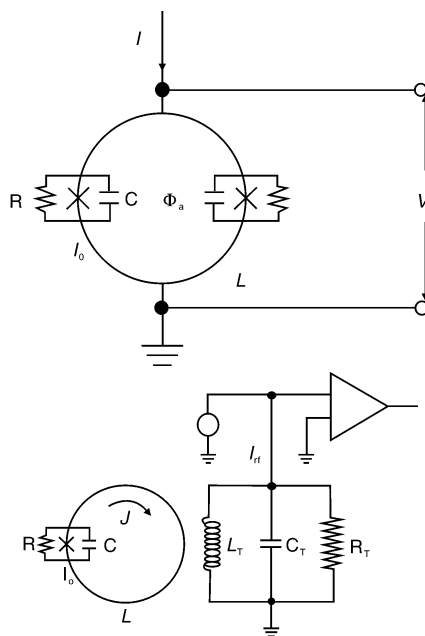


图 1 dc-SQUID (a) 和 rf-SQUID (b) 示意图<sup>[2]</sup>

Fig. 1 Schematic of dc-SQUID (a) and rf-SQUID (b)<sup>[2]</sup>

一般来说,典型的隧道结  $I-V$  特性曲线具有多值性,在 SQUID 应用中,需要通过一个并联电阻  $R$  来增大相位阻尼,即要求:

$$\beta_c \equiv \frac{2\pi}{\Phi_0} I_0 R^2 C = \omega_J RC \leq 1 \quad (1)$$

这里  $\beta_c$  为 Stewart-McCumber 参量,  $\omega_J$  为 Josephson 振荡频率。在这种“过阻尼”状态下,Josephson 结  $I-V$  特性曲线变为单值,根据 RSJ 模型,其  $I-V$  特性接近于双曲

线型:

$$V = R(I^2 - I_0^2)^{1/2} \quad (2)$$

存在外磁通的情况下,dc-SQUID 回路中两个结的动力学方程可以写为:

$$\frac{I}{2} \pm J = I_{0,k} \sin \varphi_k + \frac{\Phi_0}{2\pi R_k} \dot{\varphi}_k + \frac{\Phi_0}{2\pi} C_k \ddot{\varphi}_k \quad k = 1, 2 \quad (3)$$

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{2\pi}{\Phi_0} (\Phi_a + LJ) = 2\pi (\Phi_a + \frac{1}{2} \beta_L J) \quad (4)$$

这里  $J$  为环路上的净环流,  $L$  为环路电感,  $\beta_L$  称之为屏蔽参数,表征环流对外界磁通的屏蔽作用。为了简化问题,这里忽略了结参数的不对称性以及外界涨落的影响。为了方便得到其稳态解( $\dot{\varphi}_k = \ddot{\varphi}_k = 0$ ),进一步可先忽略环流屏蔽效应,即令  $\beta_L = 0$ :

$$\frac{I}{2} \pm J = I_{0,k} \sin \varphi_k \quad (5)$$

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 2\pi \Phi_a \quad (6)$$

式(5)和式(6)可求解出稳态下电流与外场关系  $I = I(\Phi_a/\Phi_0, \varphi_1)$ , 并得到等效的临界电流为:

$$I_c = 2I_0 |\cos \frac{\pi \Phi_a}{\Phi_0}| \quad (7)$$

由此可见,dc-SQUID 可看作是一个临界电流  $I_c$  受外场调制的单个 Josephson 结,其调制关系见图 2,反应在  $I-V$  特性上则如图 3a 所示,随外场变化,  $I-V$  曲线将在上( $\Phi_a = n\Phi_0$ ) 下( $\Phi_a = (n + \frac{1}{2})\Phi_0$ ) 曲线之间来回变化。如果选定一个偏置电流  $I_b$ ,这一变化将转变为 SQUID 两端电压随外场的调制关系,如图 3b 所示。这一关系构成了 dc-SQUID 放大器的基础,由于调制是以一个量子磁通为周期,因此具有极高的磁通分辨率。

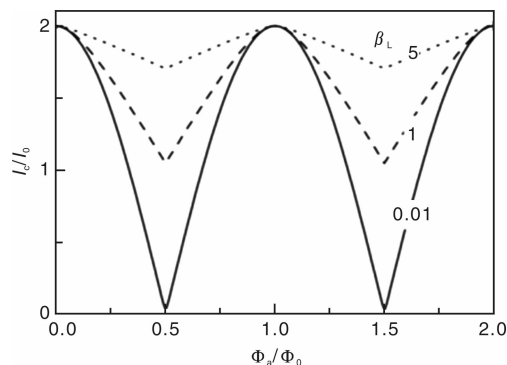


图 2 dc-SQUID 临界电流随外磁通调制关系,随着屏蔽参数的逐渐增大,调制深度逐渐减小(虚线所示)<sup>[2]</sup>

Fig. 2 Critical current of dc-SQUID vs. applied flux for 3 values of the screening parameter  $\beta_L$ . Modulation depth decreased when  $\beta_L$  increased<sup>[2]</sup>

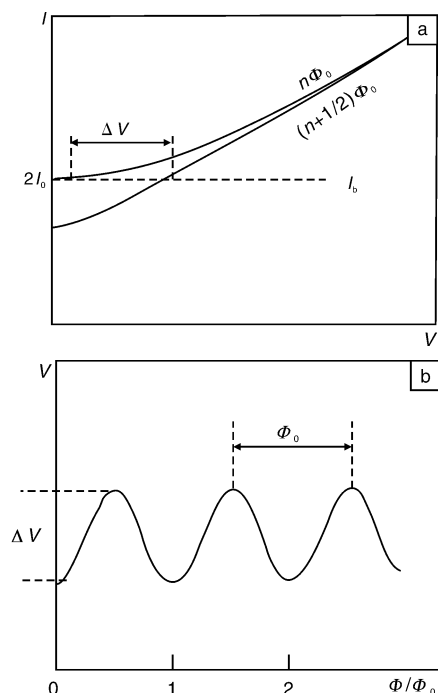


图3 受磁通调制的 dc-SQUID I-V 曲线(a) 及在恒定偏流下的  $V - \phi_a$  曲线(b)<sup>[2]</sup>

Fig. 3 I-V characteristics modulated by external flux (a) and Output volt. vs. flux under fixed offset current(b)<sup>[2]</sup>

不过上述  $V - \phi_a$  关系并非线性的,在实际应用中无法构成动态范围较大的放大器,需要采用一定的电路来将这一关系线性化。目前最常用的电路为磁通锁定环(Flux Locked Loop),它使用磁通负反馈技术使 SQUID 的输出电压与通过 SQUID 环的磁通变化成线性关系,如图4所示。在 SQUID 旁边设置一个调制线圈,并通过振荡器(频率  $f_m$ ) 给 SQUID 环孔施加一个调制磁通。SQUID 两端电压耦合到前置放大器之后通过相敏检波,调制频率同时作为相敏检波的参考频率。检波过后的信号积分之后再通过反馈电阻反馈到调制线圈上。当存在外加磁通  $\phi_a$  时,反馈回路正好通过调制线圈给 SQUID 施加  $-\phi_a$  磁通,使得 SQUID 始终锁定在“零磁通”状态,而反馈电阻两端的电压则反映了外磁通的变化。这一磁通锁定技术很好的实现了  $V - \phi_a$  线性化,将 SQUID 动态范围扩展到多个量子磁通,其代价则是牺牲一定的带宽。

## 1.2 低场核磁共振/成像简介

核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, 简记为 NMR)技术及核磁共振成像(Magnetic Resonance Imaging, 简记为 MRI)技术目前已经成为研究物质分子结构和组织成像最重要手段之一,广泛应用于物理、化学、生物和医学等领域。传统 NMR 技术中采用法拉第电磁

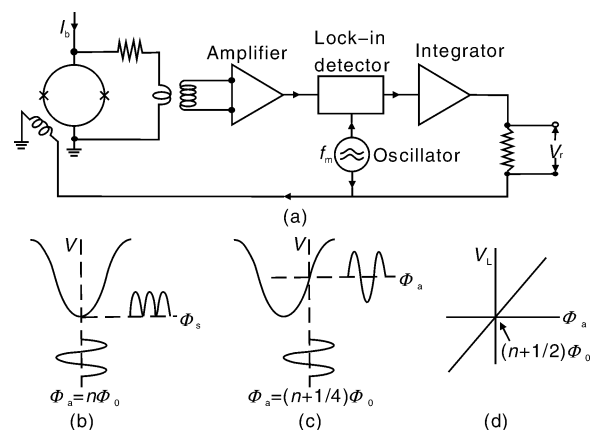


图4 dc-SQUID 读出电路原理图: (a) 读出电路, (b) 和 (c) 不同外加磁通下的调制电压输出, (d) 锁相后的输出信号<sup>[2]</sup>

Fig. 4 A schematic of flux-locked loop readout circuit of dc-SQUID: (a) the readout circuit, (b, c) output voltage under modulation with different bias flux, and (d) readout signal after the lock-in detector<sup>[2]</sup>

感应方法获得的 NMR 信号正比于磁场的平方,在过去的几十年里,主流的 NMR 和 MRI 技术一般都是朝着越来越高的磁场方向发展——尽管磁场的增强会带来更短的  $T_1$ 、更高的 RF 功率积累等后果。目前商用 NMR&MRI 系统往往需要特斯拉(T)量级的磁场。而 NMR 的线宽和磁场的绝对不均匀度成正比,所以传统的 NMR 需要很高的相对均匀度,导致了传统 NMR 系统造价非常昂贵(1 T 造价 100 万美元)。降低测量磁场可以有效的降低 NMR 系统的成本,但是需要以损失信噪比为代价。高场下核磁共振频率很高(1T 磁场对应 42.576 MHz),所以探测物质中如果含有金属会对测量产生很大的干扰,甚至导致无法测量;并且在高场情况下由于化学位移比较大而探测不到纯的 J-耦合谱。考虑到以上几点因素,极低测量场( $\mu\text{T}$  量级)NMR 可以有效的补充高场 NMR 的缺点。但是低场情况下其信号幅值非常小,其共振频率很低,传统的电磁感应方法已经不再适用。SQUID 在测量极其微小的磁信号方面具有巨大优势,它直接探测磁通而非磁场的变化量,因此信号强度正比于磁场而非磁场平方。此外,其频响在几个 Hz 到几 MHz 几乎不变<sup>[16]</sup>,这使得低场( $\mu\text{T}$  到 mT) NMR 的测量成为了可能。低场 NMR 在以下几个方面具有很大的优势:①对磁场不均匀度要求较低,使得磁场系统可以做得比较简单。并且由于磁场的绝对不均匀度比较小,使得共振线宽比较窄,可以用来测量共振峰的自然展宽。②纯 J-耦合谱的测量。J-耦合强度与测量

场强度无关,高场下由于共振线宽在 kHz 量级,所以看不到几十 Hz 劈裂的 J-耦合谱。而低场 NMR 谱线宽仅 Hz 量级,可以清晰分辨较弱的耦合结构。此外,低场 NMR 化学位移完全可以忽略,使得观察无化学位移的纯 J-耦合谱成为可能。③低场核磁共振的共振频率比较低,所以它对金属有较深的趋肤深度,可以用来探测金属容器内部的物质的特性,这在传统的高场 NMR 中是实现不了的。

当然,低场 NMR 系统也有它自己的局限性,由于磁场较小,所以产生的信号非常小,除了用非常灵敏的 SQUID 作为探测器件以外,通常还用个预极化场对核自旋系统进行预极化来对信号进行增强。

SQUID 应用于低场核磁共振在最近 20 年来发展很快,并逐步演化为一个非常特别的实验物理学分支<sup>[17]</sup>。在前期工作中,大多数的样品被置于液氦温区(4.2 K),但早在 1972 年 Day 的实验就表明<sup>[18]</sup>了可以用 SQUID-NMR 探测室温下的样品。最近的研究表明,现有的技术使得 SQUID NMR 可以测量很宽温区范围内的样品(从理论上讲,4.2 K 到室温)。SQUID NMR 另外一个比较有趣的方向是低场磁共振成像,这是由 Bergman 在 1981 年首次提出来的<sup>[19]</sup>。随后的实验表明目前的 SQUID 技术完全可以满足对室温样品多通道的磁共振成像。

## 2 实验装置

为了有效避免外界磁扰动对低场 NMR 谱和 SQUID 造成影响,低场 NMR 的线圈系统和 SQUID 探头安置在磁屏蔽间中,而电源、脉冲序列发生器、信号测量与数据采集、SQUID 控制电路等电子系统则安置在屏蔽间外。实验采用的屏蔽间由厚度分别为 1 mm, 4 mm, 10 mm 的单层坡莫合金、单层铜和单层软铁所组成,内部尺寸为 2.4 m × 2.4 m × 2.4 m,外部尺寸为 3 m × 3 m × 3 m,在 0.01 Hz 频率下屏蔽间的屏蔽因子约为 12,在 100 Hz 以上可以达到  $\geq 2 \times 10^3$ <sup>[20]</sup>。

目前,建立低场 NMR&MRI 实验装置是在以前的直接耦合系统<sup>[10]</sup>基础上改进而来的。改进中我们参考了台湾 H. C. Yang 研究组<sup>[21]</sup>的实验方法,并针对我们的系统进行了新的尺寸设计和参数优化。改进后的装置如图 5 所示<sup>[22]</sup>。系统的改进主要包括 3 个方面:①NMR 信号的耦合/拾取方式由原来的 SQUID 直接耦合改为由接收线圈(Pick-Up Coil),输入线圈(Input Coil)和电容组成的 LCR 回路来传递信号。而且 SQUID 与 Input 线圈被放置在一个多层坡莫合金的屏蔽桶内,在无磁杜瓦中进行冷却,以防止外加磁场对其进行干扰。与以前采用

SQUID 直接耦合测量信号的方式比较起来优势在于增加了信号的耦合效率,而且减小了极化场对 SQUID 的干扰,降低了噪声。②为了进行二维和选层 MRI 实验,在原来 Z 方向梯度线圈基础上加入了 X、Y 方向的梯度线圈,同时还增加了一对交流脉冲线圈用于对核磁矩进行再聚焦。③为了获得更高的谱信噪比,还重新绕制了一个更大的螺线管用于产生极化磁场。改进后系统的信噪比有了显著的提高,相同条件下提高约 15 倍左右。表 1 给出了屏蔽间中磁场系统所用线圈的类型和详细尺寸<sup>[23]</sup>。

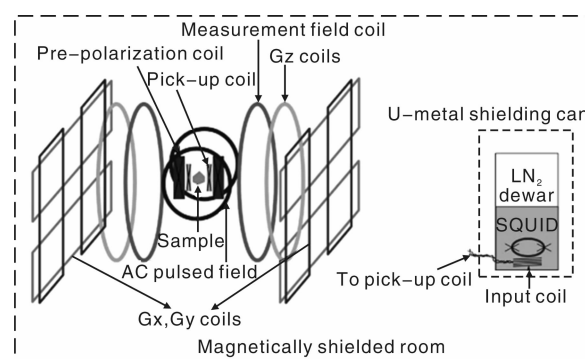


图 5 线圈耦合低场 NMR 系统装置结构示意图

Fig. 5 Low-field NMR&MRI system with coil-coupled scheme

系统的时序控制、测量和数据采集都是通过计算机控制完成。计算机控制两台仪器:SQUID 电路和多路触发器(SRS DG645),在信号产生并进行数据采集的时候由计算机控制 SQUID 电路进行 reset 的操作,另外计算机控制多路触发器的多个通道输出矩形脉冲,然后这些脉冲再去触发信号发生器(NF WF1974)、数据采集卡(DAQ)、MOS 开关和多个继电器进行工作。在信号传递回路中串联有两个继电器,其目的是隔绝极化场开关时耦合到 pick-up 线圈的信号对 SQUID 的干扰。在不进行信号测量时断开回路,当测量开始时联通。其它的继电器和 MOS 开关的作用都是控制加场和撤场时间。

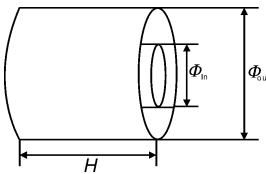
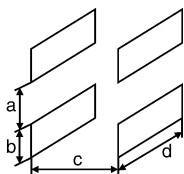
## 3 实验结果与讨论

### 3.1 核磁共振谱及回波测量

获得高信噪比的低场核磁共振谱,是进行其他后续实验的基础。经过多次反复测试后,在改进之后的线圈耦合系统上,我们获得了信噪比较高且稳定的水样品<sup>1</sup>H 质子谱,如图 6 所示为 18 ml 水样品的单发及 10 次时域平均后的自由感应衰减(Free Inductive Decay,简称 FID)信号,单发测量的信噪比达到 ~40,谱线线宽 ~2 Hz。

表 1 各线圈详细参数列表

Table 1 Detailed parameters of all kinds of coils used in our system

Role of coil	Type of coil	Wire diameter/mm	Num. of windings	Dimension, Inductance, Resistance
Pre-polarization coil		0.8	2 800	$H=52\text{ mm}$ , $\Phi_{\text{in}}=55\text{ mm}$ , $\Phi_{\text{out}}=90\text{ mm}$ , $L=26\text{ mH}$ , $R=9.6\ \Omega$
Pick-up coil		0.8	870	$H=30\text{ mm}$ , $\Phi_{\text{in}}=35\text{ mm}$ , $\Phi_{\text{out}}=54\text{ mm}$ , $L=6.3\text{ mH}$ , $R=2.2\ \Omega$
Input coil		0.2	700	$H=2\text{ mm}$ , $\Phi_{\text{in}}=5\text{ mm}$ , $\Phi_{\text{out}}=10\text{ mm}$ , $L=27\text{ mH}$ , $R=12.7\ \Omega$
Measurement coil	Helmholtz coils	0.5	60	$\Phi=600\text{ mm}$
AC Pulse coil		0.5	40	$\Phi=280\text{ mm}$
Gradient coil ( $\partial B_z/\partial z$ )	Maxwell coil	0.5	20	$\Phi=600\text{ mm}$
Gradient coil ( $\partial B_z/\partial x$ , $\partial B/\partial y$ )		0.5	20	$a=310\text{ mm}$ , $b=155\text{ mm}$ , $c=590\text{ mm}$ , $d=580\text{ mm}$

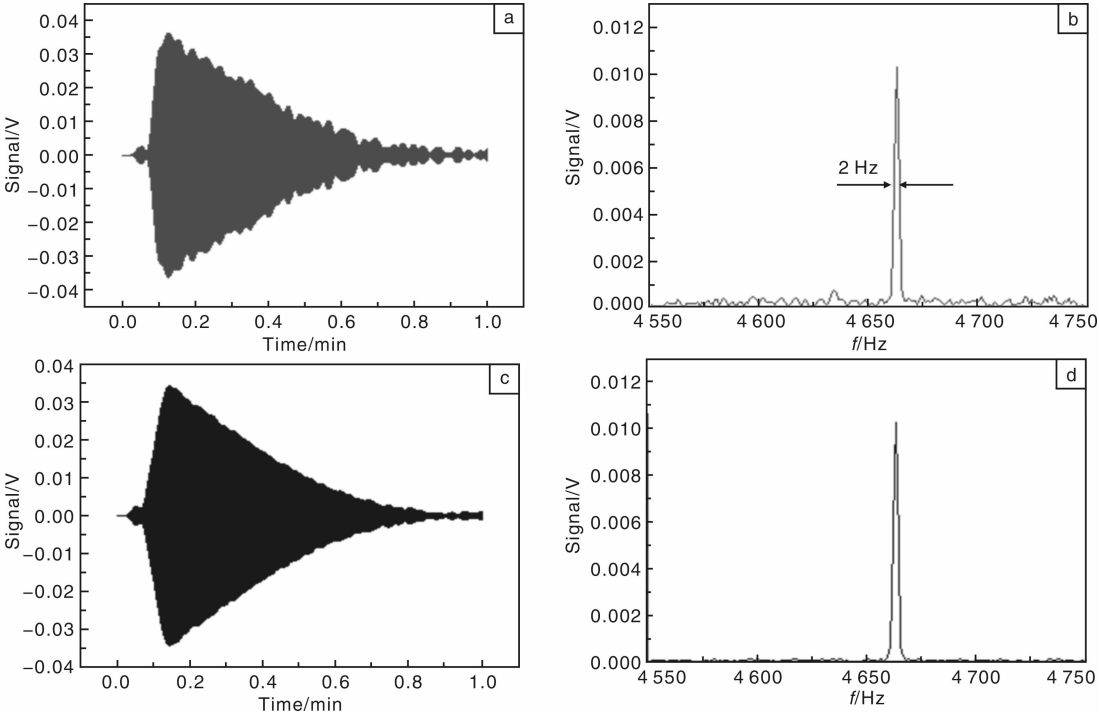


图 6 测量的 FID 信号：(a) 单次测量时域信号，(b) 单次测量的频域信号，(c) 平均 10 次的时域信号，(d) 平均 10 次的频域信号

Fig. 6 FID signal of 18 ml distilled water: (a) single-shot measurement, (b) single-shot FID spectrum, (c) ten times averaged FID signal in time domain and (d) ten times averaged FID spectrum

进一步我们尝试获得自旋回波信号。核自旋在外场下演化过程中，由于自旋-自旋相互作用及外界磁涨落的影响而逐渐散相，导致信号衰减直至淹没于噪声中。通过在垂直测量场方向施加一个“ $\pi$  脉冲”，可将核自旋相位  $\phi$  操纵至  $(\pi - \phi)$ ，再经过相同演化时间，所有核自旋将重新回到其初始相位（附加一个  $\pi$ ），实现“聚

相”，这一过程被称之为自旋回波 (Spin Echo)。回波是 NMR&MRI 技术的另一基本信号。我们通过一组 Helmholtz 线圈来施加  $\pi$  脉冲，信号源为 NF WF1974 任意波形发生器，脉冲间隔为 20 ms。图 7 显示了时域的 FID 与自旋回波信号。

核磁共振谱本身是研究分子结构的一个重要工具，

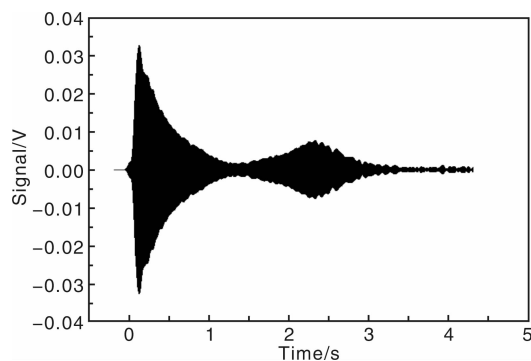


图 7 时域上的 FID 信号和自旋回波信号(分开测量之后合成得到)

Fig. 7 FID signal and spin-echo signal in time domain (measured individually and merged together)

利用 J-耦合谱可以获得很多关于分子结构的信息。J-耦合谱中包含 3 个重要信息: 中心谱峰的劈裂数量, 小峰高度及小峰相对中心峰的偏移量, 据此可推知耦合中心近邻原子数、非等价键位、二面角信息等。在上文中已提到低场核磁共振技术在 J-耦合谱测量上的优势。这里我们选择一种较为典型的有机分子: 2, 2, 2-三氟乙醇, 分子式为  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。三氟乙醇中的 3 个氟原子与 3 个氢原子之间存在异核自旋耦合, 耦合模型为  $\text{A3B2B}'$ 。其中, A 代表氟原子, B 代表与另外一个碳原子相连接的两个氢原子, B' 代表构成羟基 ( $-\text{OH}$ ) 的氢原子。其 J-耦合谱测量结果如图 8 所示。谱中  $^1\text{H}$  和  $^{19}\text{F}$  谱带的所有小峰均可清晰分辨, 小峰高度及位置与高场核磁共振结果符合很好。

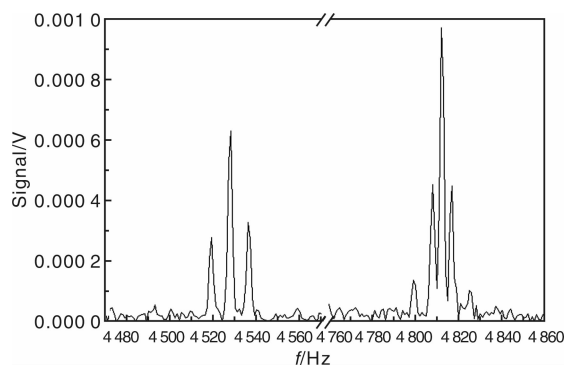


图 8 2, 2, 2-三氟乙醇 J-耦合谱测量结果, 左边一组为  $^{19}\text{F}$  谱带, 右边为  $^1\text{H}$  谱带

Fig. 8 Measurement result of 2, 2, 2-trifluoroethanol's J-coupling spectrum. Left side band is  $^{19}\text{F}$  band and right side is  $^1\text{H}$  band

### 3.2 二维 MRI 实验

MRI 是核磁共振技术的最重要应用之一。我们分别尝试了水样品和生物样品的二维 MRI, 在这之前, 为了

验证梯度编码的线性度, 首先进行了一维 MRI 实验, 图 9a 为双水柱样品在不同梯度下的 NMR 谱, 图 9b 则为频谱两峰分离间隔与梯度强度的关系。可以看到,  $\Delta f$  随  $G_z$  的变化成很好的线性关系, 表明我们的系统在成像实验上满足线性梯度效应, 这为二维成像实验的进行提供了支持。

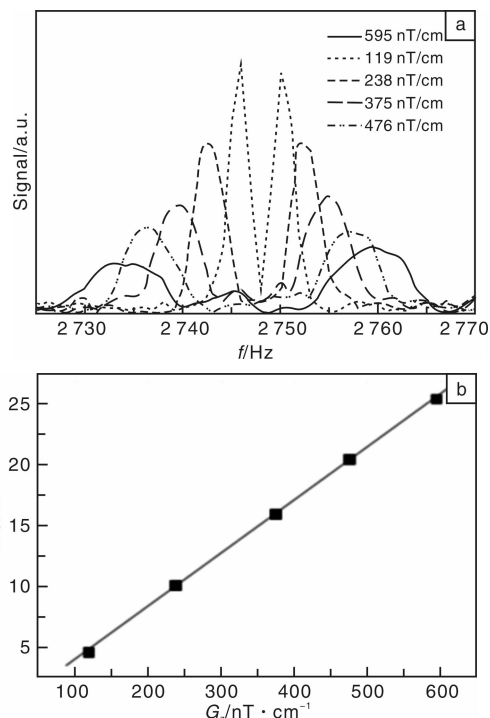


图 9 一维成像实验结果: (a) 在不同梯度场大小时代表两个水柱样品的峰的距离和峰的宽度变宽, (b) 样品两个峰的展宽与所加梯度场大小呈线性关系

Fig. 9 1D-imaging results: (a) spectrum of a 2 column water phantom varying with gradient strength and (b) peak splitting width vs. gradient strength, clear linear relationship was shown

在上述一维 MRI 实验基础上, 我们进一步开展二维 MRI 实验。由于背投影成像方法在算法上较为简单, 我们首先选择它来实现二维成像。为此, 我们需要获得等角度间隔的不同投影方向的一维成像谱, 然后将这些谱做背投影叠加<sup>[15]</sup>:

$$\rho(x, y) = \sum_{i=1}^m P(r_i, \phi_i) \Delta\phi$$

这里  $\rho(x, y)$  表示核磁矩密度,  $P(r_i, \phi_i)$  表示在  $\phi_i$  方向上的投影,  $\Delta\phi$  为投影角度间隔。背投二维成像的脉冲序列与一维成像基本相同, 不同之处在于二维成像需要同时施加两个方向的梯度  $G_y, G_z$ , 通过调节二者的强度来形成不同的投影方向:

$$G(\phi) = G_z \cos\phi + G_y \sin\phi$$

我们选择在半圆周上做 12 个投影方向,即投影角度间隔  $\Delta\phi = \pi/12$ , 分别尝试了 3 种不同的水样品分布情况, 并成功获得了对应的背投影成像, 如图 10 所示。

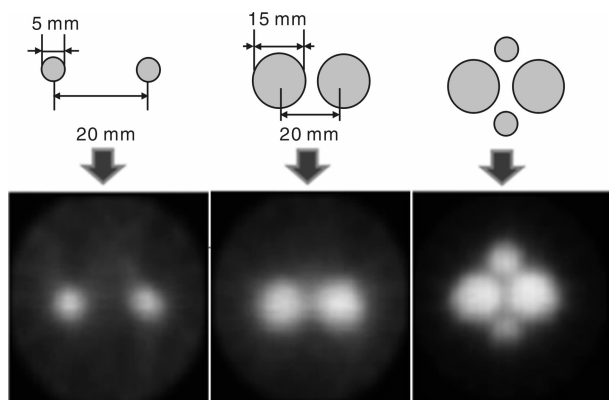


图 10 二维背投影成像实验结果, 样品位置示意图和背投影图像对比  
Fig. 10 2D back projection reconstruction images (lower side) of different water phantoms sketched in the upper side

可以看出图像与原水柱分布符合的较好, 但是边缘比较模糊。在四水柱情况下, 图像上水柱之间并没有完全分开。导致这种现象的原因首先与实验设定的空间分辨率有关, 其次与谱的噪声有关, 在本不应有信号的地方仍有噪声信号出现, 叠加之后构成一定的亮度。最后, 直接背投影方法本身无法获得清晰的像, 在投影过程中, 物体外面的区域也会出现投影强度不为零的结果。尽管如此, 作为一个探索性的实验, 背投影成像还是有意义的。它的实现表明基于 SQUID 的低场核磁共振系统在成像方面是有潜力的。目前还有很大的改善余地, 例如, 针对背投影成像方法, 还可以引入滤波函数来避免样品外区域出现投影强度不为零的情况, 提高图像的边缘分辨率; 增加投影方向的数量也能够提高图像

的分辨率。这些改进将在以后的工作中逐步开展。在成功获得水样品的二维背投影成像结果之后, 我们还尝试了对生物样品, 包括青椒、芹菜等进行成像, 结果如图 11, 图像与实物也符合的较好。

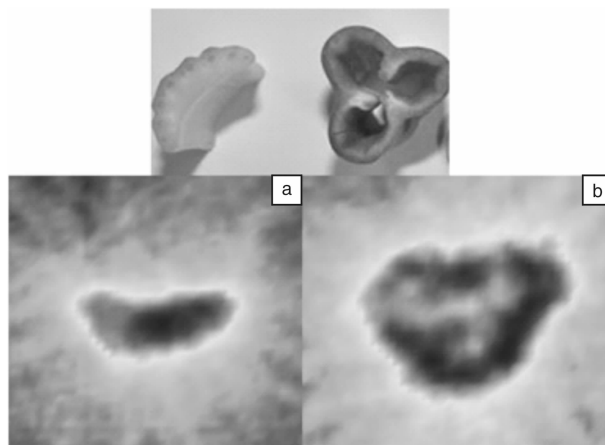


图 11 利用背投影成像对芹菜和青椒进行成像, 实物与图像对比  
Fig. 11 2D back-projection results of celery (a) and green pepper (b), on upper side is real photos as reference

### 3.3 磁性纳米粒子在核磁共振成像中的应用

磁性纳米粒子可以在核自旋附近形成一个局部磁场, 从而导致核自旋纵向弛豫时间 ( $T_1$ ) 和横向弛豫时间 ( $T_2$ ) 发生变化。利用这一原理, 可将磁性纳米粒子作为  $T_1/T_2$  加权成像的对比增强剂。为此, 我们首先测量了不同浓度磁性纳米粒子对  $^1\text{H}$  质子  $T_1$  的影响, 所采用的磁性纳米粒子为中科院化学所高明远研究组提供的 8 nm 粒径  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  超顺磁纳米粒子<sup>[24]</sup>, 其结果如图 12 所示。

根据  $T_1$  随磁性纳米粒子变化关系, 可以选择合适的极化时间来进行  $T_1$  加权对比度增强成像实验。图 13 为有无磁性纳米粒子的双水柱样品  $T_1$  加权成像结果。

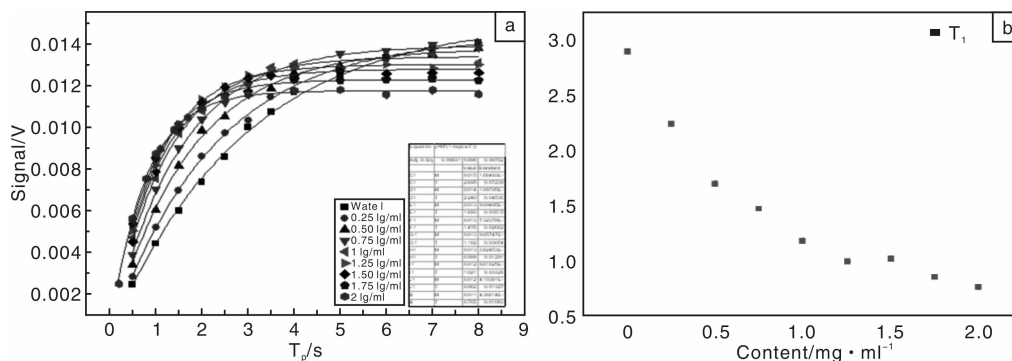


图 12 (a) 不同磁性纳米粒子浓度的水样品 FID 信号随极化时间的变化关系, (b) 拟合得到的  $T_1$  随磁性纳米粒子浓度变化关系

Fig. 12 (a) FID signal of water with different concentration  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles vs. pre-polarization time and (b) fitted  $T_1$  varying with nanoparticle concentration

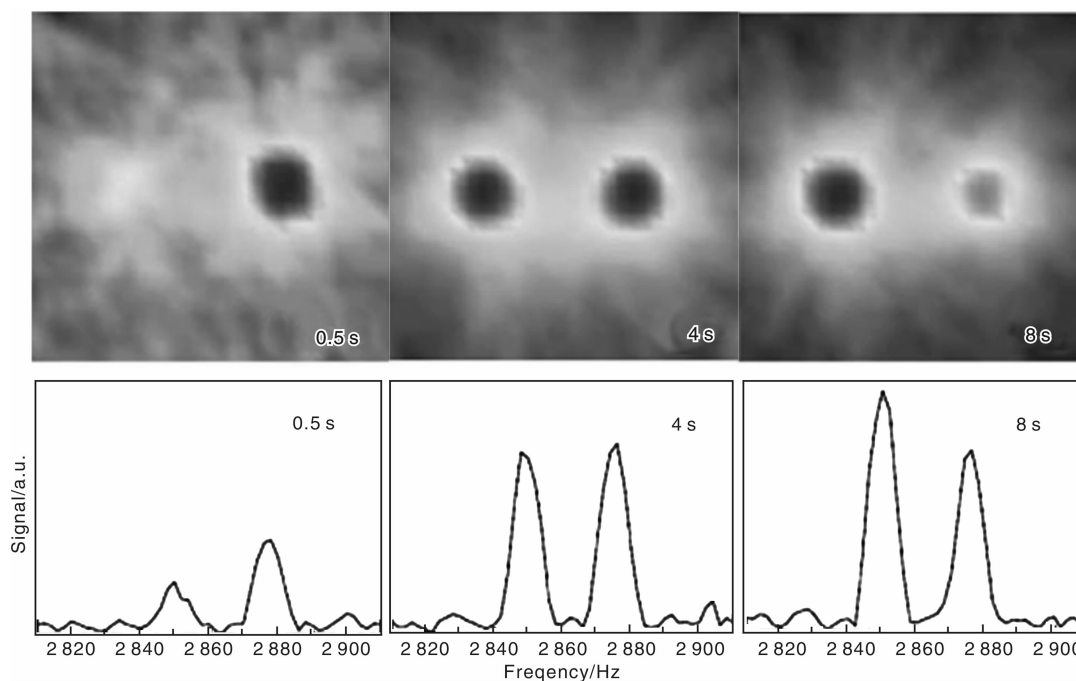


图 13  $T_1$  加权二维 MRI 演示实验。上半图中右边亮斑对应添加了  $2 \mu\text{g/ml}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子的水柱，左边亮斑则为纯水。下半图为对应的中心截面上的一维谱

Fig. 13 A demonstration of  $T_1$  contrast enhanced 2D MRI. The sample was a water phantom with right handcolumn added  $2 \mu\text{mg/ml}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in upper side figures. Lower side figures correspond to the central cross section of the images

## 4 结 论

SQUID 利用超导结中的宏观量子干涉效应，是一种灵敏度极高的磁通探测器件，非常适合作为低场 NMR 信号的探测单元。我们较为系统地进行了基于高温超导 dc-SQUID 的核磁共振谱及成像技术的研究，包括系统搭建、 $^1\text{H}$  质子谱及 J-耦合谱测量、一维及二维成像、磁性纳米粒子辅助  $T_1$  加权成像等。通过结合线圈耦合方式，较大地提高了 NMR 谱的信噪比，18 ml 水样品的 FID 谱单发信噪比可达  $\sim 40$ ，同时也得到了很好的自旋回波信号。三氟乙醇的 J-耦合谱也做了相应测量，得到了与高场结果相符的耦合谱。通过直接背投影法，成功的获得了水样品和生物样品的二维像。采用 8 nm 粒径的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子作为对比增强剂，进行了  $T_1$  加权成像实验，显示了较显著的对比度变化。上述实验作为低场 NMR&MRI 技术的一些应用实例，显示了该技术在医疗及分子结构研究方面的应用前景。

## 参考文献 References

- [1] Levenson-Falk, Vijay E M, Antler N, *et al.* A Dispersive NanoSQUID Magnetometer for Ultra-Low Noise[J]. *High Bandwidth Flux Detection*, 2013, *arXiv*: 1301. 3184.
- [2] Clarke J, Braginski A I. *The SQUID Handbook: Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems*[M]. New York: Wiley-VCH, 1st edition, 2004.
- [3] Nakaya Y, Mori H. Magnetocardiography[J]. *Clin Phys Physiol Meas*, 1992, 13: 191–229.
- [4] Koch H. Recent Advances in Magnetocardiography[J]. *Journal of Electrocardiology*, 2004, 37: 117–122.
- [5] Hämläinen M, Hari R, Ilmoniemi R J, *et al.* Magnetoencephalography-Theory, Instrumentation, and Applications to Noninvasive Studies of the Working Human Brain[J]. *Rev Mod Phys*, 1993, 65: 413–497.
- [6] Vrba J. Magnetoencephalography: Theartoffinding Aneedleinahaystack[J]. *Physica C*, 2002, 368: 1–9.
- [7] McDermott R, Trabesinger A H, Mück M, *et al.* Liquid-State NMR and Scalar Couplings in Microtesla Magnetic Fields[J]. *Science*, 2002, 295: 2 247–2 249.
- [8] Clarke J, Hatridge M, Mölle M. SQUID-Detected Magnetic Resonance Imaging in Microtesla Fields[J]. *Annu Rev Biomed Eng*, 2007, 9: 389–413.
- [9] Qiu L Q, Zhang Y, Krause H J, *et al.* High-Performance Low-Field NMR Utilizing a High-Terf SQUID[J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2009, 19: 831–834.



- [10] Yang H C, Liao S H, Horng H E, *et al.* Enhancement of Nuclear Magnetic Resonance in Microtesla Magnetic Field with Pre-polarization Field Detected with High- $T_c$  Superconducting Quantum Interference Device[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 88: 252 505.
- [11] Yang H C, Horng H E, Yang S Y, *et al.* Advances in Biomagnetic Research Using High- $T_c$  Superconducting Quantum Interference Devices[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2009, 22: 093 001.
- [12] Krause H J, Wolf W, Glaas W, *et al.* SQUID Array for Magnetic Inspection of Prestressed Concrete Bridges[J]. *Physica C: Superconductivity*, 2002, 368: 91 - 95.
- [13] Hohmann R, Maus M, Lomparski D, *et al.* Aircraft Wheel Testing with Machine-Cooled HTS SQUID Gradiometer System[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 1999, 9: 3 801 - 3 804.
- [14] Kirtley J R, Ketchen M B, Tsuei C C, *et al.* Design and Applications of a Scanning SQUID Microscope[J]. *IBM Journal of Research and Development*, 1995, 39: 655 - 668.
- [15] Drung D. High- $T_c$  and low- $T_c$  dc SQUID Electronics[J]. *Supercond Sci Technol*, 2003, 16: 1 320.
- [16] Greenberg Y S. Application of Superconducting Quantum Interference Devices to Nuclear Magnetic Resonance[J]. *Rev Mod Phys*, 1998, 70: 175 - 222.
- [17] Kumar S, Avrin W F, Whitecotto B R. NMR of Room Temperature Samples with a Flux-Locked dc SQUID[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1996, 32: 5 261 - 5 264.
- [18] Bergmann W H, *Proposals for an Improvement of NMR Imaging by Low Temperature SQUID Detection Towards Molecular Kinetic Measurements Localized to a Small Sub-Region of the Sample* [C]. Berlin: Proceedings of the 3rd International Workshop on Biomagnitism, 1981: 535 - 548.
- [19] Li Shao (李 绍), Yin Yufeng (任育峰), Tian Ye (田野), *et al.* 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[J]. *Journal of Physics* (物理学报), 2009, 58: 5 744 - 5 749.
- [20] Liao S H, Yang H C, Horng H E, *et al.* Sensitive J-Coupling Spectroscopy Using High- $T_c$  Superconducting Quantum Interference Devices in Magnetic Fields as Low as Microteslas[J]. *Supercond Sci Technol*, 2009, 22: 045 008.
- [21] Wang N, Jin Y R, Li S, *et al.*, Detection of Nuclear Magnetic Resonance in the Microtesla Range Using a High  $T_c$  dc-SQUID [J]. *Journal of Physics Conference Series*, 2012, 400 (5): 052 041.
- [22] Wang Ning (王 宁), Jin Yirong (金贻荣), Deng Hui (邓辉), *et al.* 基于高温超导量子干涉仪的超低场核磁共振成像研究[J]. *Journal of Physics* (物理学报), 2012, 61 (21): 213 302.
- [23] Hu F Q, Jia Q J, Li L, *et al.*, Facile Synthesis of Ultra-Small PEGylated Iron Oxide Nanoparticles for Dual-Contrast T1-and T2-Weighted Magnetic Resonance Imaging [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22 (24): 245 604.

## 科学家用石墨烯制造出超级电容

据每日科学网站近日报道,澳大利亚科学家用石墨烯制造出了一种更致密的超级电容,其使用寿命可与传统电池相媲美,且能量密度为现有超级电容的12倍,可广泛应用于可再生能源存储、便携式电子设备以及电动汽车等领域。相关研究发表在最新一期的《科学》杂志上。

超级电容一般由多孔的碳组成,其中灌满了液体电解质(其主要作用是负责传输电荷)。超级电容的最大优势是使用寿命长和充电快捷,但其缺点也很明显,那就是能量密度比较低,目前的超级电容的能量密度仅为5~8小时瓦/升,这意味着超级电容要做得很大或者必须经常充电。

现在,莫纳什大学材料工程学教授李丹(音译)领导的研究团队研制出了一种能量密度为60小时瓦/升的超级电容,其能量密度可为目前的超级电容的12倍左右。李丹团队将目光投向了材料界的后起之秀石墨烯。因为石墨烯的化学性能非常稳定,而且导电性能卓越。

李丹团队利用他们以前研发出的一种适应性石墨烯凝胶薄膜来制造新型超级电容中的致密电极。另外,他们使用传统超级电容内的导体——液体电解质来控制亚纳米尺度的石墨烯薄片之间的间隔。这种液体电解质有两个作用:保持石墨烯薄片之间的微小间距以及导电。

与传统“硬”的多孔碳很多不必要的大“孔”浪费了不少空间不同,李丹团队使用石墨烯薄片制成的电极,在没有损害多孔性的同时也让能量密度达到了最大值。他们使用的方法与传统造纸过程中使用的方法类似,这意味着这一方法很容易进行工业升级而且也具有成本优势。

(来源:科技日报)