arXiv:2302.12401v1 [physics.ins-det] 24 Feb 2023

使用飞特斯拉金刚石磁力计进行核四极共振光谱学

Yaser Silani, [1,*] Janis Smits, [1] Ilja Fescenko, [1,2] Michael W. Malone, [3] Andrew F. McDowell, [4] Andrey Jarmola, [5,6] Pauli Kehayias, [7] Bryan Richards, [1] Nazanin Mosavian, [1] Nathaniel Ristoff, [1] 和 Victor M. Acosta[1,†]

[1] *Center for High Technology Materials and Department of Physics and Astronomy, University of New Mexico, Albuquerque, NM, USA*
[2] *Laser Center, University of Latvia, Riga, Latvia*
[3] *Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA* [4] *NuevoMR, Albuquerque, NM, USA* [5] *ODMR Technologies Inc., El Cerrito, CA, USA* [6] *Department of Physics, University of California, Berkeley, CA, USA* [7] *Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA*

能够探测飞特斯拉水平振荡磁场的高灵敏度射频（RF）磁力计，是核四极共振（NQR）光谱学等高要求应用所必需的。基于金刚石中氮-空位（NV）中心的射频磁力计预计可提供飞特斯拉灵敏度，但已发表的实验大多仅达到皮特斯拉水平。本文展示了一种基于NV掺杂金刚石膜的飞特斯拉射频磁力计，该薄膜插入两个铁氧体磁通集中器之间。该器件在2-10 μT偏置磁场下工作，并在0.07-3.6兆赫范围内的射频磁场下，使金刚石内部的振幅增强达到 ∼300倍。磁力计在0.35兆赫时的灵敏度为 ∼70 飞特斯拉·秒$^{1/2}$，经过1小时采集后，噪声底降至低于2飞特斯拉。我们使用该传感器在室温下探测亚硝酸钠粉末中 ^{14}N的3.6兆赫核四极共振信号。谐振射频线圈缠绕在样品周围，可放大核四极共振信号，从而实现更高信噪比的探测。强射频脉冲后，金刚石射频磁力计的恢复时间为∼35 μ秒，受线圈振铃时间限制。亚硝酸钠核四极共振频率随温度线性移动，变化率为-1.00 ± 0.02 千赫//开尔文；磁化退相时间为 $T_2^* = 887 \pm 51$ μ秒；自旋锁定自旋回波脉冲序列将信号寿命延长至 332 ± 23 毫秒，这些结果均与基于线圈的核四极共振研究一致。我们的结果将金刚石磁力计的灵敏度前沿拓展至飞特斯拉范围，并有望应用于安保、医学成像和材料科学。

I. 引言

基于金刚石中带负电的氮-空位（NV中心）的磁力计，是一种很有前景的室温传感器，可用于检测宽频率范围内的磁现象 [1]。过去十年间，人们开发了多种传感协议和制备方法，以提高金刚石磁力计在低于 10 千赫兹 [2–5], 的射频（RF） [6–8], 和微波（MW） [9, 10] 频段的灵敏度。然而，目前报道的最佳灵敏度∼1 pT s$^{1/2}$ [3]仍逊于基于碱金属蒸气 [11–17] 和超导量子干涉器件 [18–20]的磁力计所能达到的水平。

近年来，磁通集中器已被用于提升金刚石磁力计的性能 [3, 5, 21, 22], ，通过将掺杂 NV中心的金刚石薄膜置于两个铁氧体锥体之间，已在低频（$\lesssim$ 1千赫）下实现亚皮特斯拉灵敏度 [3]。我们推测，如果磁通集中器的磁性在射频范围内不会退化，同样的方法也可用于提升射频范围（千赫至兆赫）的灵敏度。事实上，射频范围内的灵敏度可能更高，因为金刚石射频磁力计可在脉冲模式下运行，而 NV 自旋相干时间显著更长 [23]。

具有飞特斯拉灵敏度的金刚石射频磁力计，或可立即应用为核四极共振（NQR）光谱学的非感应式探测器 [24–26]。核四极共振光谱学是一种固态分析技术，可通过核四极矩与其局部电场梯度的耦合，提供独特的化学指纹 [27, 28]。核四极共振光谱学用于在环境条件下识别粉末物质，应用于安保 [29–31] 和制药领域 [32–34] ，也用于研究单晶材料中随温度变化的性质 [35–39]。这些应用通常需要在低偏置磁场（ $\lesssim$ 1 毫特斯拉）下，以飞特斯拉灵敏度 [40]探测千赫至兆赫频率。此前，研究人员曾利用 NV中心探测来自与金刚石直接接触的纳米尺度氮化硼层中统计偏振的核四极共振信号 [41, 42]。然而，由于需要高灵敏度 [43]，利用 NV中心远程探测粉末仍是一项尚待解决的挑战。

本文展示了一种频率可调的金刚石射频磁力计，在 0.35 兆赫下，借助铁氧体磁通集中器 [3] 和多脉冲同步读出方案 [7, 8]，其灵敏度达到 ∼70 飞特斯拉 秒$^{1/2}$。在 0.07−3.6 兆赫频率范围内，灵敏度始终保持在该数值三倍以内。我们使用该磁力计探测了亚硝酸钠粉末样品中的 3.6 兆赫 NQR信号 ^{14}N [44, 45]。我们的工作将金刚石磁力学的灵敏度前沿拓展至飞特斯拉范围

* yaser.silani@gmail.com
† vmacosta@unm.edu

，并引入了一种远程探测固态磁共振的新方法。

II. 实验设计

金刚石射频磁力计的示意图如图 1(a) 所示。该装置与此前用于低频磁力测量的装置相似 [3], ，但针对射频磁力测量和核四极共振光谱学进行了修改（附录 A）。例如，为抑制射频干扰，使用铝屏蔽罩替代坡莫合金屏蔽罩。在屏蔽罩外加设带热电温控的隔热外壳，以提高热稳定性。利用一对低电感矩形线圈，沿磁力计敏感轴（z轴）施加幅值为 B_{test} 、频率为 f_{test} 的校准射频测试场。

使用永磁体补偿环境磁场，并施加一个较弱的偏置磁场， B_0 =2-10 μT，方向大致沿 z 轴。磁通集中器增强了锥尖间隙内磁场的 z 分量。将一片 NV 掺杂金刚石膜置于间隙中，使其 (100) 晶面垂直于 z 轴。这种几何结构产生两个 NV 自旋跃迁频率 $f_{\pm} \approx D \pm \epsilon\gamma_{\text{nv}} B_0/\sqrt{3}$, 其中 $D = 2.87$ GHz 为氮-空位零场劈裂， ϵ 为磁通集中器增强因子（对于直流磁场为 $\epsilon \approx 300$ ） [3], $\gamma_{\text{nv}} = 28$ GHz/T 为氮-空位旋磁比，而因子 $\sqrt{3}$ 源自各 NV 轴与 z 轴之间的 55° 夹角。

图1(b) 展示了用于金刚石射频磁力测量的 XY8-N 同步读出脉冲序列 [8]。该脉冲序列包含一系列相位交替的短微波脉冲（10–70 纳秒），这些脉冲调谐至 2.7–3.0 赫兹范围内的某个共振。每个 XY8-N 序列后都会接一个 12-μ秒激光脉冲（0.2 瓦，532 纳米），该脉冲由声光调制器产生，用于光学读出和 NV 中心的自旋极化。该序列连续重复，所得 NV 荧光读出时间轨迹近似正比于所施加射频场的混叠版本，其采样时刻为每个 XY8-$\pi/2$ 序列中第一个N脉冲的时刻（附录B1）。对于频率为 f的振荡磁场，NV 荧光信号以混叠频率 $f_{\text{alias}} = f - f_{\text{ref}}$振荡。参考频率 f_{ref}取决于采样率 $1/\tau_{\text{sample}}$，采样率通过改变每个 XY8-μ序列后的亚秒死区时间N [8]进行调节。

金刚石射频磁力计的理论界灵敏度由光电子散粒噪声决定，如下所示：

$$\eta_{\text{psn}} \approx \frac{\sqrt{3}\,\xi}{\epsilon\sqrt{\delta}} \frac{1}{4\,\gamma_{\text{nv}}\,C\sqrt{n_{\text{nv}}\,V_{\text{sen}}\,\phi\,\tau_{\text{tot}}}}. \qquad (1)$$

在公式1的第一项中， $\sqrt{3}$ 因子源于每条 NV 轴与 z轴之间的 55° $\xi = 1.6$ 则考虑了平衡探测和归一化过程中产生的额外光电子噪声（附录B1），而 $\delta = \tau_{\text{tot}}/\tau_{\text{sample}} \approx 0.75$ 是占空

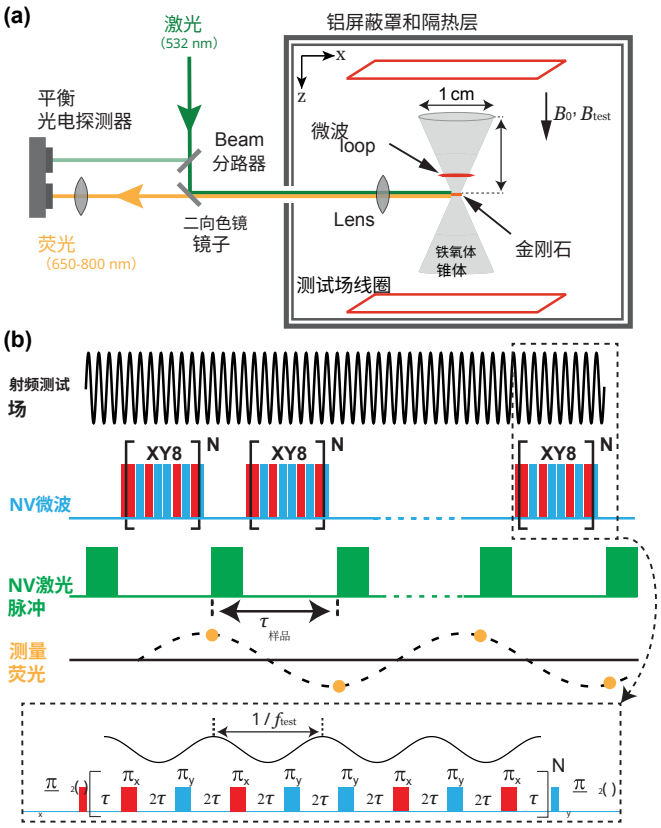


图 1。 **实验装置和射频探测方案**。(a) 用于探测射频测试场的实验装置示意图。在铝制屏蔽层外部设置了一个永磁体（图中未示出），用于沿z轴施加弱偏置磁场， $B_0 = 2$-10 μT。有关该装置的更多细节参见附录 A 和参考文献 [3]。（b）金刚石射频磁测量通过在 NV 电子自旋上连续重复施加 XY8-N 脉冲序列来实现 [8]。每个 XY8-N 序列均以一个共振微波（MW） $\pi/2$ 脉冲开始和结束。在各个 $\pi/2$ 脉冲之间， $8N$ 共振 π-脉冲以 $2\tau = 1/(2f_{\text{test}})$为间隔交替施加相位。每个 XY8-$N$ 序列之后，施加一个持续 12-μs 的激光脉冲（0.2 W，532 nm），用于对 NV 中心进行光学读出和重新极化。由此产生的 NV 荧光读出时间轨迹与射频测试场的混叠版本成正比。

比，其中 τ_{tot} 是 NV 相位累积时间，τ_{sample} 是序列重复时间。在第二项中， C 是 XY8-N 荧光对比度（附录 B 1），n_{nv} 是 NV 浓度， V_{sen} 是受照明的 NV 传感器体积，而 ϕ 是单次读出时每个 NV 中心探测到光电子的概率。

本研究所使用的天然同位素丰度单晶金刚石薄膜，其初始氮浓度为 ~20 ppm。通过电子辐照和退火（附录 A）在金刚石中掺入NV中心，使NV浓度达到 $n_{\text{nv}} \approx 3$ppm，采用XY8-4序列时，横向NV自旋相干时间为 ~50 μs。随后将金刚石切割并抛光成(100)取向的

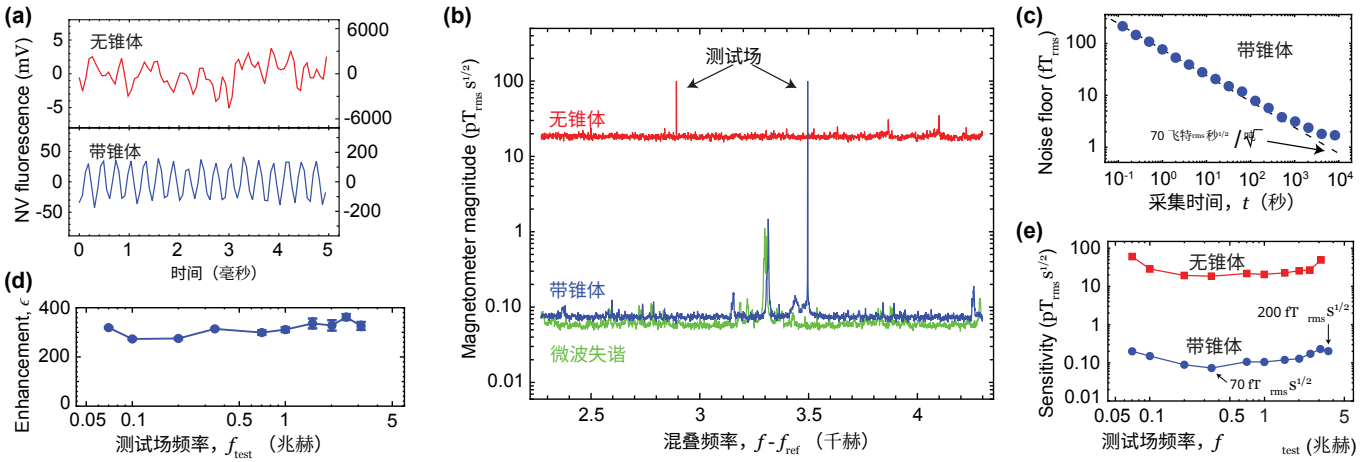


图 2. **飞特斯拉金刚石射频磁测**。 (a) 磁力计组件中有（蓝色）和无（红色）铁氧体锥体时的实时 NV 荧光信号。两种情况下均使用 XY8-4同步读出序列，并施加了一个 0.35 兆赫的测试场，其振幅为 100 pT$_{rms}$ 。使用 附录C1中所述的方法，将 NV 荧光光电探测器电压转换为磁场单位。施加相同振幅的磁场时，带锥体的光电探测器电压信号比不带锥体时大 ∼220 倍，这主要归因于磁通集中器增强（以及在较小程度上归因于光子收集效率的差异）。为便于观察，对不带锥体的数据应用了数字 4.5 千赫低通滤波器。(b) 带锥体和不带锥体时 NV 信号的傅里叶变换频谱。未应用数字滤波。带锥体时，噪声底达到 ∼70 飞特斯拉秒$^{1/2}$ ；不带锥体时达到 ∼18 皮特斯拉秒$^{1/2}$ 。通过将微波频率调离 NV 共振 200 兆赫而获得的参考谱（绿色）显示，有效噪声底为 ∼60 飞特斯拉秒$^{1/2}$。(c) 存在锥体时，噪声底随采集时间 t 的变化。(d) 铁氧体锥体增强因子随测试场频率的变化（附录 C2）。(e) 带（蓝色圆圈）和不带（红色方块）铁氧体锥体时，金刚石射频磁力计灵敏度随测试场频率的变化（附录 D）。除 (b) 中的“微波失谐”频谱外，本图所有数据的微波频率均调谐至某个 NV $f_{\pm}$ 共振。

薄膜，尺寸为 $\sim 300 \times 300 \times 35\ \mu\text{m}^3$。NV传感器体积由照明激光束的面积及其在金刚石中的路径长度确定，为 $V_{\text{sen}} \approx 2 \times 10^5\ \mu\text{m}^3$。检测到的峰值光电子电流通常为 ~ 0.17 mA，读出窗口为 2 μs，这表明我们的装置检测效率为 $\phi \approx 0.02$。我们发现，在$f_{\text{test}} = 0.35$MHz处采用XY8-4序列时，装置可获得最佳灵敏度，此时 $\tau_{\text{tot}} = 44\ \mu\text{s}$且 $C \approx 0.01$。取这些数值，并假设磁通集中器增强因子 $\epsilon \approx 300$ 与直流磁场下相同，式（1）预测出受光电子散粒噪声限制的灵敏度为 $\eta_{\text{psn}} \approx 30\ \text{fTs}^{1/2}$。

III. 磁力计表征

我们测量了磁力计灵敏度随测试场频率和采集时间的变化。首先，我们施加了一个频率为 $f_{\text{test}} = 0.35$ 兆赫、幅值为 $B_{\text{test}} = 100$ 皮特$_{\text{rms}}$ (附录C1) 的测试场，并在有铁氧体锥体和无铁氧体锥体两种情况下，使用 XY8-4 同步读出序列记录磁力计信号 100 秒。图 2(a) 显示了每条时间轨迹中一段实时 NV 荧光信号。无铁氧体锥体时，磁力计信号主要由噪声构成；安装锥体后，则观察到频率为 $f_{\text{test}} - f_{\text{ref}} = 3.5$ 千赫的明显振荡。

为确定磁力计灵敏度，将每条 100 s 的 NV时间轨迹分成一百个 1 s 的片段，对每个片段进行傅里叶变换并取其绝对值，得到一条谱，再将这 100 条谱取平均。图 2(b) 展示了使用和未使用铁氧体锥体进行记录所得到的磁谱。此处将磁场灵敏度定义为：在信号频率附近几百赫兹的频带内，以 1 s 采集时间测得的平均噪声底（附录 D）；使用铁氧体锥体时为 ∼70 fT$_{\text{rms}}$s$^{1/2}$ ，未使用时为 ∼18 pT$_{\text{rms}}$s$^{1/2}$ 。通过将微波频率调离 NV共振 200 MHz，获得了使用铁氧体锥体时的参考谱，测得有效噪声底为 ∼60 fT$_{\text{rms}}$s$^{1/2}$。虽然使用铁氧体锥体测得的 ∼70 fT$_{\text{rms}}$s$^{1/2}$ 噪声底比光电子散粒噪声估算值（附录 B2）高 ∼2 倍，但实验灵敏度较先前的金刚石磁力学研究提高了 ≳10 倍 [3]，较先前在射频范围内开展的金刚石研究提高了 ≳100 倍 [6–8]。

为表征时间稳定性，我们连续数小时记录铁氧体锥形金刚石射频磁力计信号。图 2(c) 显示了磁噪声底随平均时间 t 的变化。我们发现，噪声底在长达 ∼70 fTs$^{1/2}/\sqrt{t}$的范围内符合预期的 $t \gtrsim 10^3$ 秒尺度关系。采集 1 小时后，噪声底降至 2 fT 以下，随后趋于平稳。

我们使用了由锰锌材料（MN60）制成的铁氧体锥体，这种材料通常被认为更适合低频（≲1 兆赫）应用 [46],，而且起初尚不清楚在更高频率下是否能够实现较大的增强因子

。为探究频率依赖性 [47]，我们记录了不同 $f_{\rm test}$值下金刚石射频磁力计的信号。铁氧体锥体提供的增强因子定义为 $\epsilon = B_{\rm gap}/B_{\rm test}$，其中 $B_{\rm gap}$ 是存在锥体时金刚石内部的磁场振幅。对于每个 $f_{\rm test}$值，我们通过记录（不含锥体时）NV信号幅度随施加到测试场线圈上的电流幅度的变化，对 $B_{\rm test}$ 进行校准。随后在存在锥体的情况下重复该过程，以校准 $B_{\rm gap}$。在每个频率下，ϵ 均根据响应曲线的比值进行估算（附录 C2）。结果如图2（d）所示。令人惊讶的是，我们发现增强因子几乎保持不变（$\epsilon \approx 300$），在0.07−3.12兆赫频率范围内均如此。

我们还使用图 2(a,b) 所述的方法，测定了磁灵敏度随频率的变化。图 2(e) 展示了灵敏度随 $f_{\rm test}$ 的变化。对于每个频率，我们都调整了微波脉冲的持续时间和间隔，以及 XY8-N 序列的长度，以使灵敏度达到最大（见附录 D 中的表 A2 ）。使用锥体时，最佳灵敏度为 ~70 f $\mathrm{Ts}^{1/2}$，对应频率 $f_{\rm test} = 0.35$ MHz；在 0.07-3.62 MHz 的整个范围内，灵敏度与该值的差距不超过 3 倍。使用氮浓度较低、因而相干时间较长的金刚石，可将频率范围向下扩展至 ~1 kHz [1]。若采用更强的微波场，并结合氮浓度较高的金刚石（以减少微波脉冲数量而不牺牲灵敏度），则可将频率上限扩展至 $\gtrsim$10 MHz，前提是铁氧体的磁导率和相对损耗因子不发生劣化 [3]。

IV. $NaNO_2$ 粉末的核四极共振光谱学

A. 实验设计与理论估算

在射频范围内实现飞特斯拉灵敏度后，我们接下来将铁氧体锥形金刚石射频磁力计用作核四极共振光谱学中的探测器。我们选用的研究样品是亚硝酸钠（$NaNO_2$）粉末（附录 E2），它是研究 ^{14}N NQR 光谱学 [48, 49]的成熟标准样品。图3(a) 展示了核四极共振检测装置的示意图。谐振射频线圈缠绕在 $NaNO_2$ 粉末样品周围，样品放置在 ~4 毫米高于铁氧体锥形金刚石射频磁力计的位置。我们使用了两组线圈组件：一组用于 4 克样品，另一组用于 21 克样品。电容调谐电路和 π 型网络用于传统的感应检测（附录 E5).

核四极哈密顿量为 [51]:

$$H_{\rm Q} = f_{\rm Q}\,[I_{\rm z'}^2 + \frac{\eta}{3}(I_{\rm x'}^2 - I_{\rm y'}^2)], \qquad (2)$$

其中 $f_{\rm Q}$ 为四极耦合频率，η 为不对称参数，且 $\{I_{\rm x'}, I_{\rm y'}, I_{\rm z'}\}$ 为给定微晶主轴方向上的自旋分量。如图3(b)所示，在低磁场（$B_0 \lesssim 1$ 毫特斯拉）下，NaNO ^{14}中的 $_2$ N 核I=1($f_{\rm Q}$=4.1 ，兆赫，η=0.38）具有三个非简并能级

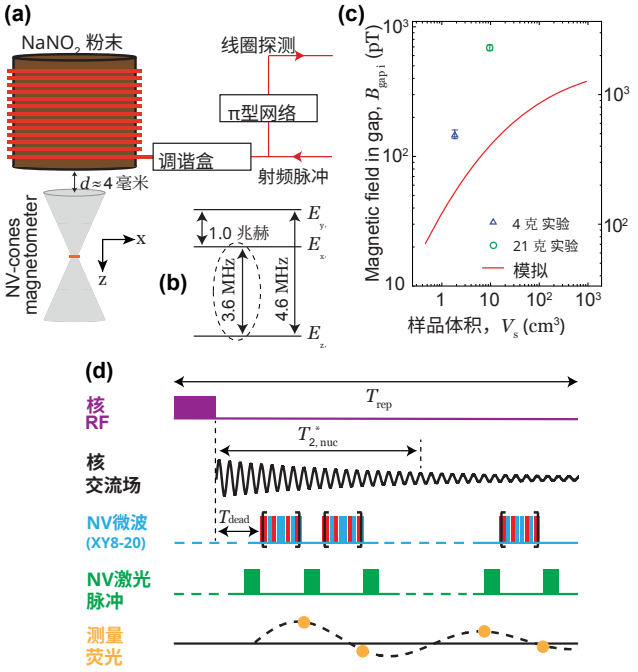


图 3. NQR 装置。(a) 用于核四极共振光谱学的装置示意图。沿 z 轴施加 $B_0 \approx 10$ μT 的偏置磁场。$NaNO_2$ 样品置于塑料圆柱形容器中，并放置在铁氧体锥形金刚石射频磁力计上方 $d \approx 4$ mm 处。谐振射频线圈缠绕在样品容器周围。通过沿 z 轴施加射频脉冲，激发 $NaNO_2$ 中 ^{14}N 原子的 3.6 MHz 核四极共振跃迁。产生的振荡核磁场也沿 z轴方向，并由铁氧体锥形金刚石射频磁力计和谐振射频线圈同时探测（见附录 E5）。(b) 室温和低磁场（$\lesssim$ 1 mT）下 $NaNO_2$ 中 ^{14}N 的能级和核自旋跃迁。(c) 金刚石内部的初始磁场幅度 $B_{\rm gap,\,i}$（左轴）以及等效磁场 $B_{\rm equiv,\,i} = B_{\rm gap,\,i}/300$（右轴）随样品体积的变化。expt. – 实验。(d) 用于 NV 核四极共振探测的脉冲序列（附录 E1）。射频激发脉冲之后，使用 XY8-20 同步读出脉冲序列探测核交流磁场的混叠版本。整个序列每隔 $T_{\rm rep} = 0.5$ s 重复一次。

，$\{E_{\rm z'}, E_{\rm x'}, E_{\rm y'}\}$，且各能级之间均允许发生磁偶极跃迁 [44]。我们使用传感器检测了 $E_{\rm z'} \leftrightarrow E_{\rm x'}$ 跃迁，频率为 $f_{\rm nqr} = f_{\rm Q}(1-\eta/3)$ =3。6 兆赫。对于粉末样品，由于其中许多微晶取向随机，沿 z轴施加谐振射频脉冲会产生沿 $f_{\rm nqr}$轴振荡的净磁化强度（频率为 z） [52], , 参见 附录 F。因此，为使核四极共振信号最大化，射频线圈轴与磁力计检测轴对齐，见图 3(a)。

我们进行了模拟，以估算在施加最优射频激励脉冲后，圆柱形 $NaNO_2$样品在 3.6 MHz 跃迁上产生的振荡磁场幅度。振荡样品磁化强度的初始幅度估计为 $M_0 =$ 3.3 μA/m，沿着 z-轴（见 附录 F）。采用有限元

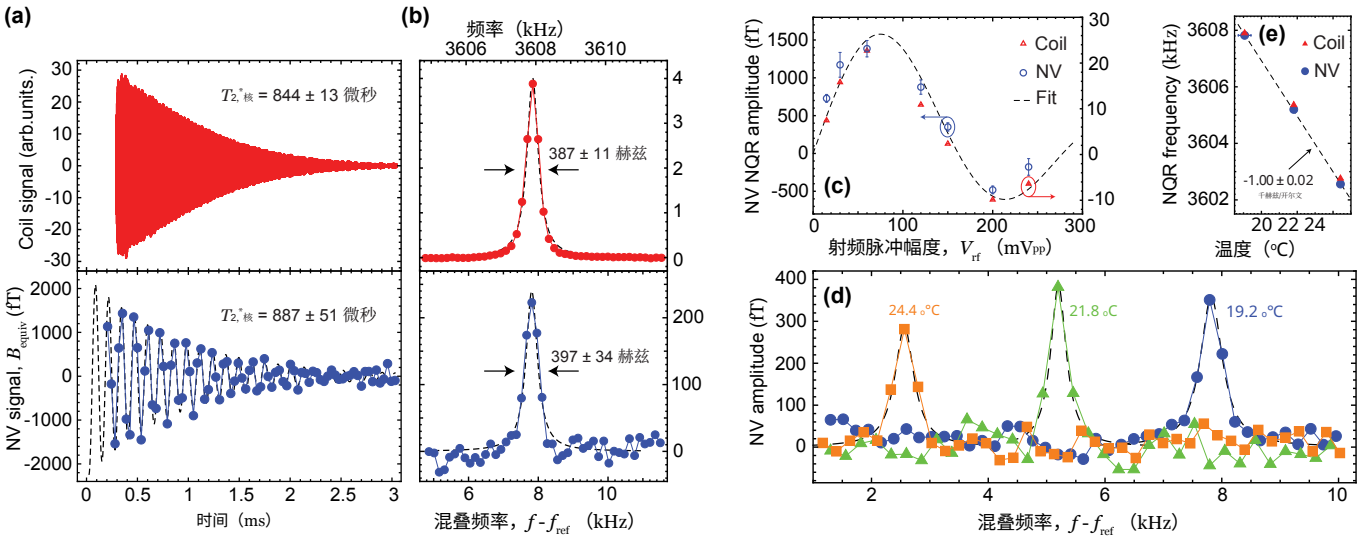


图4。 **NaNO ^{14}中的核四极共振光谱**$_2$。 (a) $^{14}NaNO_2$粉末样品的室温时域核四极共振信号，该信号由谐振射频线圈（上）和金刚石射频磁力计（下）采集。通过谐振射频线圈以 3605 千赫兹的频率施加 50-μ秒射频脉冲激发样品，加载品质因数为 $Q \approx 23$（见 附录 E5）。序列每 500 毫秒重复一次，信号经过 86000 次重复后取平均。为便于观察，应用了数字带通滤波器：线圈信号为 3.58–3.63 兆赫，NV信号为 4.6–11.7 千赫。对 NV信号进行衰减正弦函数拟合，得到初始振幅 $B_{\mathrm{equiv,\,i}} = 2300 \pm 115$ fT 和核自旋退相干时间 $T_{2,\,核}^{*} = 887 \pm 51$ μ秒。(b) (a) 中所示时域核四极共振信号的傅里叶变换虚部，以及洛伦兹拟合。(c) 核四极共振信号幅度随射频脉冲幅度的变化， V_{rf}（以伏特为单位，在放大前测量），射频脉冲施加频率为 3607.5 千赫，持续 300 μ秒。对于每个射频脉冲幅度，计算信号前 810 μ秒的傅里叶变换虚部，使核四极共振包含在单个频率点中。将该频率点的值作为核四极共振幅度，误差线为共振附近 5 千赫带宽内各点的标准差。黑色虚线为函数 $J_{3/2}(\alpha)/\sqrt{\alpha}$ 的拟合，其第一个峰出现在章动角 $\alpha = 119^{\circ}$ [50]处。(d) 三种不同环境温度下获得的氮空位核四极共振谱（傅里叶变换虚部），以及洛伦兹拟合。射频脉冲施加频率为 3605 千赫，持续 50-μ秒。(e) 核四极共振频率随环境温度的变化，以及线性拟合。

模型初步估算了存在铁氧体锥体时金刚石中的初始磁场幅度$B_{\mathrm{gap,\,i}}$。对于这项及所有后续核四极共振测量，B_{gap} 被转换为等效磁场 $B_{\mathrm{equiv}} = B_{\mathrm{gap}}/\epsilon$，使用 $\epsilon = 300$ （见 附录 C2），以便与均匀磁场的情况进行比较。

对于给定的样品体积 V_s，我们扫描了圆柱体的长径比，以估算可能达到的最大核磁场幅度（附录 G）。图 3(c) 展示了模拟得到的最大$B_{\mathrm{equiv,\,i}}$ 随样品体积变化的情况。估算得到的 $B_{\mathrm{equiv,\,i}}$ 在 $V_s = 1\text{-}10^3$ 厘米^3 范围内为数百飞特斯拉。图 3(c) 还展示了对两种样品质量进行实验测得的核四极共振信号（下文将介绍这些测量）。尽管采用了若干乐观假设，例如粉末完美填充、最优射频激励脉冲以及理想样品长径比，实验值仍比模拟估算值高出 3 至 6 倍。如下文所述，这一差异源于实验中使用的谐振射频线圈带来的信号放大。

图 3（d）展示了用于核四极共振光谱学的脉冲序列。射频激励脉冲（通常为 50-200 μ秒）施加到谐振射频线圈上，振荡的核磁场由金刚石射频磁力计利用一系列重复的 XY8-20脉冲序列进行探测，序列间隔为 $f_{\mathrm{ref}} = 3600.07$ 千赫兹。在持续时间$T_{\mathrm{rep}} \approx 0.5$ 秒、选取为与 ^{14}N 核弛豫时间相当的情况下，$T_{1,\,\mathrm{nuc}} \approx 0.3$ 秒后 [45]，，整个序列会重复执行。为与传统NQR检测进行比较，还使用同一个线圈，在信号通过π型网络并由低噪声前置放大器放大后，对其进行电感式探测（见图 3（a）、附录 E5）。

B. 单个射频脉冲下的实验结果

图4(a) 展示了谐振射频线圈和铁氧体锥形金刚石射频磁力计检测到的 21 克 $NaNO_2$ 粉末样品的核四极共振信号。信号采用指数衰减正弦函数进行拟合，拟合得到的 $1/e$ 衰减时间为 $T_{2,\,核}^{*} = 844 \pm 13$ μ 秒（线圈信号）和 $T_{2,\,核}^{*} = 887 \pm 51$ μ 秒（NV信号）。这些数值彼此吻合良好，并且与文献值 [45] 一致。

图中 NV信号4(a) 的初始振幅为$B_{\mathrm{equiv,\,i}} = 2300 \pm 115$ fT，比图中模拟结果高 6 倍。3(c)。这种差异源于实验中缠绕在样品周围的谐振射频线圈产生的感应 [53, 54]。振荡的样品磁化强度会在线圈中感应出振荡电流。该电流经谐振放大，并产-

生出更大的振荡场，并伴有相移。这种交流磁场可描述为由谐振射频线圈内部的有效磁化强度产生：

$$M_{\text{eff}} \approx Q \frac{m_s}{V_c \rho_s} M_0, \tag{3}$$

其中 $Q \gg 1$ 为线圈的品质因数，V_c 为线圈体积，m_s 为样品质量，ρ_s 为样品的晶体密度，而 M_0 为振荡样品磁化强度的初始振幅。采用图 4 中的实验参数（$Q = 23$, $V_c = 20\ \text{cm}^3$, $m_s = 21\ \text{g}$, $\rho_s = 2.17 \text{g/cm}^3$），并假设初始磁化强度达到最大值 $M_0 = 3.3\ \mu\text{A/m}$（附录 F），可得 $M_{\text{eff}} \approx 37\ \mu\text{A/m}$。我们使用有限元模型评估金刚石内部的磁场，并假设激励线圈体积内的 M_{eff} 均匀（附录 G）。换算为有效磁场后，估算的初始振幅为 $B_{\text{equiv, i}} \approx 3100\ \text{fT}$。这仅比实验值大 ~1.35 倍，剩余差异可能是由于射频激励不完善所致。

图 4(b) 显示了由线圈和 NV传感器检测到的核四极共振频谱及其洛伦兹拟合。对于 NV NQR频谱，拟合得到的共振频率为 $f_{\text{nqr}} = f_{\text{alias}} + f_{\text{ref}} = 3607.883 \pm 0.013$ 千赫兹，与线圈检测到的拟合核四极共振频率 3607.908 ± 0.004 千赫兹较为一致。

图 4(c) 显示了脉冲长度为$t_{\text{rf}} = 300\ \mu$秒时，核四极共振信号幅度随射频脉冲幅度 V_{rf} 的变化。信号幅度可由函数 $S_{\text{nqr}}(V_{\text{rf}}) = S_{\max} J_{3/2}(\alpha)/(0.436\sqrt{2\alpha/\pi})$ 很好地描述（参见文献 [50] 和附录 F），其中 $J_{3/2}$ 为 3/2 阶贝塞尔函数，$\alpha = 2\pi\gamma_{\text{n}} K V_{\text{rf}} t_{\text{rf}}$ 为章动角，γ_{n} 为核自旋旋磁比，$KV_{\text{rf}} = B_{\text{rf}}$ 为施加的射频磁场幅度，拟合得到的转换因子为 K（附录 E4）。最大信号幅度 $S_{\max}$ 出现在施加射频激励脉冲且 $\alpha \approx 2.08\ \text{rad} = 119^\circ$ [50] 时。

C. 核四极共振频率的温度依赖性

核四极共振频率的温度依赖性有助于深入了解晶体结构 [35–39]，还可用于验证对谱的解释。我们通过使用珀尔帖元件控制装置温度，并用位于样品附近的热敏电阻测量环境温度（附录 E3），研究了室温附近 3.6 兆赫 $NaNO_2$核四极共振跃迁的温度依赖性。图 4(d) 显示了三种不同温度下的 NV NQR频谱。每升高 ~2.6 K，温度都会使共振发生数个线宽的偏移。核四极共振

图中绘出了中心频率随温度的变化关系。4(e)。线性拟合得到的系数为 -1.00 ± 0.02 千赫兹/K，与此前在室温附近进行的测量结果一致 [44, 45]。

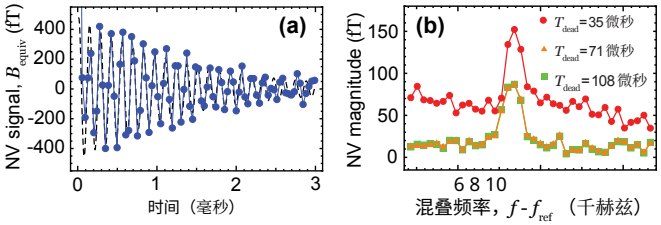


图 5. **NV NQR恢复时间**。 (a) 4 克 NaNO 的时域NV NQR信号 $_2$粉末被封装在 $Q \approx 8$ 谐振射频线圈中。射频脉冲以 3608 千赫兹施加，持续 200 μ秒。为便于观察，应用了数字带通滤波器（4。7-10。8 千赫兹）。(b) 三种不同死区时间下的NV NQR频谱（傅里叶变换的绝对值）。T_{dead} 定义见图 3(d)。

D. 射频脉冲后的传感器恢复时间

要探测相位弛豫时间较短的样品所产生的核四极共振信号 [25, 55]，，需要使用在射频激励脉冲后恢复时间较短的传感器。对于感应式探测，恢复时间由谐振射频线圈的振铃衰减决定；对于低品质因数线圈，恢复时间可以达到 ≪100 μ秒Q 。然而，一些非感应式探测器（例如碱金属蒸气磁力计）的恢复时间要长得多，达 ≳1 毫秒 [15, 26]。我们推测，NV传感器的恢复时间应由线圈振铃衰减或NV极化时间（在我们的实验中为12 μ秒）中较长者决定。为测量恢复时间，我们使用了 4 克 $NaNO_2$ 粉末样品和加载品质因数为 $Q \approx 8$ (附录 E5）的谐振射频线圈。选择较小的样品和较低的 Q，是为了测试本装置的质量灵敏度和恢复时间极限。图5(a)显示了施加200μ秒射频脉冲（$\alpha \approx 119^\circ$）后的时域 NV NQR 信号。图5(b)显示了三种不同“死区时间”下的傅里叶变换谱；这些谱是通过从图5(a)的时域数据中去除相应数量的初始数据点计算得出的。死区时间为 ~35 μ秒时，核四极共振峰仍明显高于背景。线圈探测到的信号表现出相似的恢复时间，这表明该时间尺度受线圈振铃衰减时间限制，而非由NV中心的特性决定。

图中的初始振幅5(a)，$B_{\text{equiv, i}} = 495 \pm 38\ \text{fT}$，与谐振射频线圈带来的适度放大一致。使用公式 3，并校正线圈与传感器之间的间距后，4 克样品产生的初始信号幅度上限为 $B_{\text{equiv, i}} \approx 760$ fT（附录 G），仅比实验值大 ~1.5 倍。

E. 自旋锁定自旋回波光谱学

大多数室温固体中的核自旋具有 $T_{2,\ \text{核}}^* \ll T_{1,\ \text{nuc}}$ 的特性。这意味着核四极共振读出占空比较低，因为 $T_{2,\ \text{核}}^*$ 限制了自旋进动采集时间，而 $T_{1,\ \text{nuc}}$ 则限制了重复该脉冲序列所需的再热化时间。提高核四极共振读出占空比的一种方法是施加自旋锁定自旋回波（SLSE）脉冲序列 [56]。在

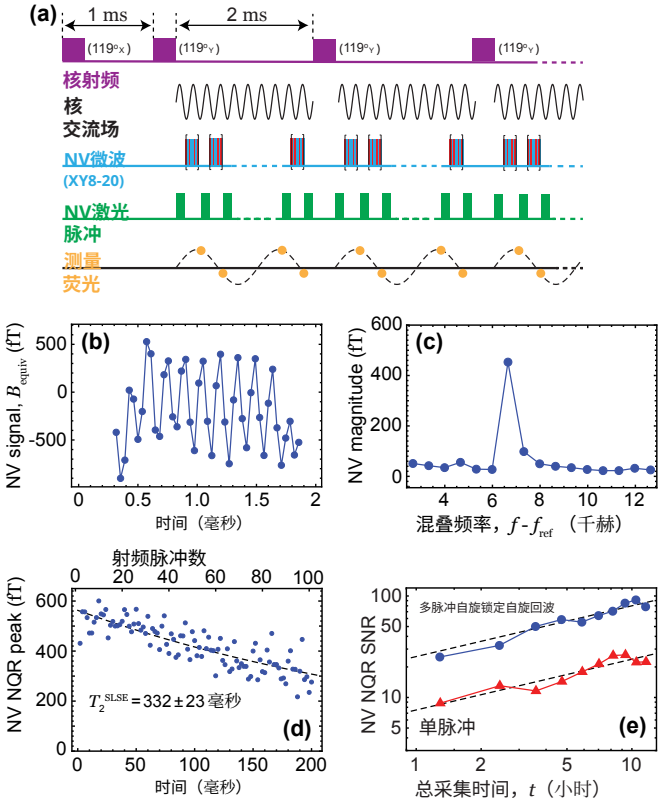


图 6. **SLSE NV 核四极共振信号**。(a) 自旋锁定自旋回波（SLSE）脉冲序列。施加初始射频脉冲后，每隔 2 毫秒施加一百个回波脉冲。所有射频脉冲均以 3608 千赫兹施加，持续 50 μ秒（$\alpha \approx 119^{\circ}$）；初始脉冲相对于所有回波脉冲有 90° 相移。同时，对 NV中心施加同步的 XY8-20 微波脉冲序列，频率为 $f_{\rm ref} = 3600.07$ 千赫兹。整个序列每秒重复一次。(b) 来自 21 克样品的时域 NV SLSE 信号（前 20 个回波的相干平均）。(c) 根据 (b) 中数据的傅里叶变换绝对值获得的 SLSE 核四极共振谱。(d) SLSE 信号幅值随距第一个射频脉冲经过的时间变化。拟合得到的指数衰减常数为 $T_2^{\rm SLSE} = 332 \pm 23$ 毫秒。(e) 对于 SLSE 和单射频脉冲方案，NV 核四极共振信号的信噪比随总采集时间 t 的变化。黑色虚线为对 $\sqrt{t}$ 依赖关系的拟合。

SLSE 中，图 6（a）中施加了一系列相位同步射频脉冲，以将核四极共振信号的寿命延长至 $T_{\rm SLSE2} \gg T_2^*$，核。每个回波脉冲都会重置核自旋进动的相位，因此每个脉冲之后的核四极共振信号可以进行相干平均 –58]。图 6（b、c）显示了对 21 克样品前 20 个回波进行平均后，由 NV中心探测到的时域和频域 SLSE 信号。观测到预期核四极共振频率（$f_{\rm alisas} + f_{\rm ref} = 3606.7$ 千赫兹）处的清晰共振。图 6（d）显示了 SLSE 信号幅度随首个射频脉冲发出后时间的变化。对单指数衰减进行拟合得到 $T_{\rm SLSE_2} = 332 \pm 23$ 毫秒，这一时间尺度与先前的研究结果一致 [56, 59]。图 6（e）显示 SLSE信噪比（SNR）随实验总采集时间的变化关系，t。图 4 中还展示了单射频脉冲测量的信噪比，以供比较。在这两种情况下，信噪比均按 $\sqrt{t}$ 的规律变化，但 – SLSE 信噪比高出 ∼ 3 倍。这是多种因素共同作用的结果：SLSE 数据的核四极共振信号幅度小 ∼3 倍，但其读出占空比高出一个数量级以上；此外，单脉冲数据中还存在一些 SLSE 测量中没有的额外射频噪声（附录 H）。

V. 讨论与结论

尽管本研究在金刚石量子传感器的发展方面实现了多项基准，但目前的射频磁力测量和核四极共振探测实现方式仍远未达到基本极限。通过照亮更多金刚石区域 [60]，提高荧光收集效率 [61, 62]，优化微波脉冲序列 [63, 64]，并提高磁通集中器增强因子 [3]，可以提升金刚石射频磁力计的灵敏度。上述每项改进都有望使灵敏度提高 $\gtrsim 3$ 倍，综合起来或可达到 $\lesssim 1$ fT s$^{1/2}$ 的灵敏度，前提是磁通集中器的磁噪声足够低 [65]。此外，采用闭合圆柱体或 C形铁氧体夹具提供额外的磁通回路，也可能进一步增强局部样品产生的磁场 [66]。

为了提高核四极共振探测，不妨利用此处介绍的共振感应放大法，并增大线圈 Q，见式（3）。不过，线圈中的约翰逊噪声也会被共振放大，因此必须加以考虑。阻抗匹配螺线管线圈在共振时内部的均方根约翰逊磁噪声 [53] 为：

$$\eta_{\rm J} \approx \sqrt{\frac{2\,k_{\rm B}\,T\,\mu_{\rm c}\,Q}{\pi\,f_0\,V_{\rm c}}}, \tag{4}$$

其中，$k_{\rm B}$ 为玻尔兹曼常数，T 为温度，$\mu_{\rm c}$ 为线圈内部的磁导率，f_0 为线圈的共振频率。使用缠绕在样品周围的高品质因数射频线圈时，无论采用何种检测模式，核四极共振探测的信噪比都从根本上受到约翰逊噪声的限制。假设 $f_0 = f_{\rm nqr}$且 $\mu_{\rm c} = \mu_0$，其中 μ_0 为真空磁导率，并忽略核自旋退相干和实验死时间，根据式（3）、（4），约翰逊噪声限制的信噪比为 [67]:

$$\mathrm{SNR_J} \approx \sqrt{\frac{\pi\mu_0\,Q\,f_{\rm nqr}}{4V_{\rm c}\,k_{\rm B}\,T}}\,\frac{m_{\rm s}}{\rho_{\rm s}}\,M_0. \tag{5}$$

根据实验中的参数（附录 E5），我们得到信噪比 $_{\rm J} \approx 210$ 赫兹$^{1/2}$ 对应 4 克线圈，以及信噪比$_{\rm J} \approx$1020 赫兹$^{1/2}$ 对应 21 克线圈。这些数值 ∼2比我们实验中的信噪比高出数个数量级（附录 I1），但它们代表了上限

未来优化。无论哪种情况，提高 Q 都能改善核四极共振实验中的信噪比。对于受约翰逊噪声限制的探测，信噪比$_{\mathrm{J}} \propto \sqrt{Q}$，公式（5）。如果噪声底尚未受约翰逊噪声限制，如我们的实验中（附录 I2），信噪比 $\propto Q$，因为 M_{eff} 仍随 Q线性变化，公式（3）。然而，在这两种情况下，较高的 Q 都可能导致更长的恢复时间，这对某些应用而言是个问题 [25, 31, 55]。归根结底，共振感应放大法的优势有限，因为金刚石射频磁力计和感应线圈探测的信噪比上限相同，而且该方法可能不适用于远程探测。

对于远程核四极共振检测，经过优化的金刚石射频磁力计相较于感应线圈探测更有可能展现出明显优势。考虑这样一种情况：低Q 射频激励环距离样品足够远，因此可以忽略共振感应放大（附录 I3）。假设本实验中的铁氧体锥体金刚石射频磁力计被一个等效体积（$V_c = 1.5$ 立方厘米^3）的约翰逊噪声限制线圈取代，且 $Q = 10$。这种传感器的等效磁灵敏度为 $\eta_{\mathrm{J}}/Q = 8$ 飞特斯拉$_{\mathrm{rms}}$赫兹$^{-1/2}$，见式（4）。只要金刚石射频磁力计灵敏度提高一个数量级，便足以获得更优的信噪比。这种装置可用作药物化合物的非接触式探测器，例如芬太尼等合成阿片类药物的探测器；这类探测需要较高的灵敏度和较短的恢复时间 [31]。除了核四极共振光谱学之外，我们的装置还可应用于磁感应断层成像、 [68, 69]，水下通信 [70, 71],或奇异自旋相互作用的搜寻 [72–74]。

总之，我们展示了一种宽带（0.07−3.62 兆赫）铁氧体锥体金刚石射频磁力计，其在 0.35 兆赫下的灵敏度为 $\sim$70 fTs$^{1/2}$ 。该磁力计用于检测室温 $NaNO_2$ 粉末样品中 ^{14}N 的 3.6 兆赫核四极共振信号。射频激励脉冲后，我们的设备恢复时间较短，为 $\sim$35 μs，这可能使其在核四极共振光谱学应用中优于其他高灵敏度磁力计。

致谢

作者感谢 J. Damron、M. Aiello、A. Berzins、M. Saleh Ziabari、A. M. Mounce、D. Budker、I. Savukov 和 M. Conradi 提供建议与支持。本研究由美国国家科学基金会资助（奖项编号 CHE-1945148），并获得美国国立卫生研究院资助（奖项编号 DP2GM140921、R41GM145129 和 R21EB027405）。本报告介绍的研究还部分获得洛斯阿拉莫斯国家实验室实验室主任研究与开发计划的支持，项目编号为 20220086DR。洛斯阿拉莫斯国家实验室由 Triad National Security, LLC 代表美国能源部国家核安保管理局运营（合同编号 89233218CNA000001）。I. F. 感谢拉脱维亚科学委员会项目 lzp-2021/1-0379 的支持。

利益冲突A. Jarmola 是 ODMR Technologies 的共同创始人，并在该公司拥有经济利益。A.F.M. 是 NuevoMR LLC 的创始人，并在该公司拥有经济利益。其余作者声明不存在竞争性经济利益。

作者贡献V. M. Acosta、Y. Silani 和 I. Fescenko 在与 A. Jarmola、P. Kehayias 和 M. Malone 磋商后，提出了这项研究的构想。Y. Silani 在 J. Smits 和 V. M. Acosta 的指导下进行了模拟、开展了实验并分析了数据。I. Fescenko、M. Malone、A. F. McDowell、A. Jarmola、B. Richards、N. Mosavian 和 N. Ristoff 对实验设计和数据分析作出了贡献。所有作者均讨论了研究结果，并协助撰写论文。

附录 A.实验装置

此处使用的装置如图1(a) 所示，改编自参考文献 [3]。本文将补充相关信息，重点介绍为射频磁力测量所做的改动。由射频信号发生器（RF- Consultant TPI-1001-B）以 81 兆赫驱动的声光调制器（Brimrose TEM-85-10-532），用于对连续波 532 nm 绿光激光束（Lighthouse Photonics Sprout D-5W）进行门控，从而产生 12-μs 激光脉冲。声光调制器之后，使用半波片（Thorlabs WPH10ME- 633）调节激光束的偏振。随后，使用直径为 1 英寸的非球面聚光透镜（NA $=0.79$，Thorlabs ACL25416U-B）将激光束聚焦到金刚石薄膜的边缘刻面上。同一聚光透镜还用于收集 NV中心荧光。荧光经二向色镜（Thorlabs DMLP567R）和 650 nm 长通滤光片（Thorlabs FELH0650）进行光谱滤波。最后，使用直径为 2 英寸的透镜（Thorlabs ACL50832U-B）将其聚焦到光电探测器的“荧光通道”上。

使用一台双通道平衡光电探测器（Thorlabs PDB210A），其固定增益为 $G = 175$ kV/A $\approx 1.1 \times 10^{24}$ V/(光电子/秒)，3分贝带宽为 DC-1 兆赫，用于记录 NV 荧光信号。激光束的一小部分在聚光透镜前被分出，并导入光电探测器的“激光通道”进行平衡探测。

在聚光透镜前（但在分光之后）测得激光束的峰值功率为 $\sim$250 毫瓦。考虑到非球面聚光镜在 532纳米波长下的透射率为 $\sim$80%，我们估算进入金刚石的峰值功率为 $\sim$200 毫瓦。使用相机成像系统，估算激光束在金刚石表面上的半峰全宽光斑直径为 $\sim$35 μ米。有效传感体积 V_{sen} 取激发光束面积 $\sim\pi \times$(35 μ米/2)^2 与金刚石内光程 $\sim$300 μ米的乘积。

此处使用的金刚石薄膜由天然同位素丰度金刚石衬底制成。该衬底通过化学气相沉积生长，初始氮浓度为 [N] ≈ 20 ppm。金刚石经剂量为 $\sim 10^{18}$ cm^{-2} 的 2兆电子伏特电子辐照，随后在真空炉中于 800-1100 ℃ 退火，以形成NV中心。金刚石的性质、辐照和退火流程与参考文献 [8]所述相似。之后，将金刚石切割并抛光成尺寸为 $\sim 300 \times 300 \times 35$ μm^{3}的(100)取向薄膜。

一个厚度为 A $\sim$1 厘米、尺寸为 18.4×18.4×30.8 厘米的矩形铝屏蔽罩罩在磁力计装置周围，以减少射频干扰。将一块永磁体放置在铝屏蔽罩外、铁氧体锥体上方 $\sim$65 厘米处，用于补偿实验室环境磁场，并施加约沿 $B_0 =$ 2-10 μ T 方向的弱偏置磁场，z 轴。使用矢量磁力计（Twinleaf VMR018）测绘锥体位置处的偏置磁场。通过移动永磁体，将沿 x 轴和 y 轴的磁场分量降至最低。

使用 I/Q 调制微波（MW）信号发生器（Rohde & Schwarz SMU200A）驱动 2.7-3.0 GHz 频率范围内的NV电子自旋跃迁。通过一对 TTL控制开关门控的直流电压，经由信号发生器的模拟I/Q调制端口调制微波载波相位。第三个开关用于在 $\sim$10 ns 的时间尺度上门控微波振幅。随后，微波脉冲经过放大器（Mini-Circuits ZHL-16W-43-S+）和环行器，输出端连接到一个绕制一圈半的铜线圈（AWG38）。该线圈绕在其中一个铁氧体锥体上，位于锥体间隙上方 $\sim$100 μm 处。对于不使用锥体的测量，则将一根铜线放置在金刚石上方、与激发光束平行，以驱动NV自旋跃迁。

波形信号发生器（Teledyne LeCroy Wavestation 2012）用作低频射频信号源。其中一个通道用于生成正弦射频测试信号。该通道的输出连接到一对矩形线圈，线圈尺寸为 $\sim$1.5×3.0×1.6厘米^3，并环绕在金刚石-锥体组件周围。这对矩形线圈的阻抗足够低，因此在 0–4 兆赫范围内，能够产生振幅相对恒定的射频磁场（在施加电压振幅恒定时；见 附录C1）。这对矩形线圈的尺寸仍足够大，因此其在两个铁氧体锥体所在区域内产生的磁场近似均匀。

整个实验由一张带有板载恒温晶体振荡器的 TTL脉冲卡（SpinCore PBESR-PRO-500）控制。差分光电探测器信号通过数据采集（DAQ）卡（NI USB-6361）的模拟输入端进行数字化。数据采样通过 TTL脉冲卡发出的触发脉冲，与整体脉冲序列保持同步。外部恒温晶体振荡器用于稳定数据采集卡和射频信号发生器的内部时钟。

附录 B. 金刚石射频磁力计灵敏度

1. 平衡探测中的光电子散粒噪声

磁力计可检测到的最小磁场可定义为:

$$\delta B_{\min} = \frac{\delta S_{\min}}{\frac{\partial S}{\partial B}}, \tag{AII-1}$$

其中，S 是磁力计测得的随磁场变化的信号，$\delta S_{\min}$ 是单次测量的最小噪声。在我们的金刚石射频磁力计中，S是平衡光电探测器在两个时间窗口（“读出窗口”和

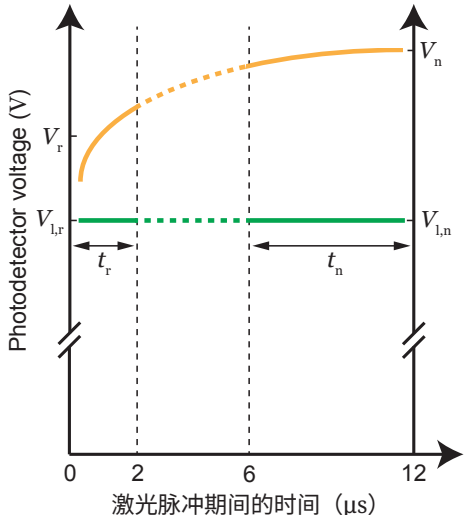


图 A7. **平衡探测与归一化变量的定义**。单个激光脉冲期间，荧光通道（橙色线）和激光通道（绿色线）中光电探测器电压迹的示意图。 V_r 和$V_{l,r}$是读出窗口（持续时间： t_r）内的平均电压，而 V_n 和$V_{l,n}$是归一化窗口（持续时间： t_n）内的平均电压。

“归一化窗口”，见图A7。其定义为：

$$S = V_r(B,t) - V_{l,r} - (V_n - V_{l,n}) = G\left[\frac{N_r(B,t)}{t_r} - \frac{N_{l,r}}{t_r} - \frac{N_n}{t_n} + \frac{N_{l,n}}{t_n}\right]. \quad \text{(AII-2)}$$

在式（AII-2）中，量 V_r（B， t）$- V_{l,r}$ 是持续时间为 t_r 的读出窗口内光电探测器的平均电压， N_r 是读出窗口内荧光通道检测到的等效光电子数，而$N_{l,r}$ 是激光通道上相应的光电子数。量$V_n - V_{l,n}$ 是持续时间为 t_n的归一化窗口内光电探测器的平均电压， N_n 是归一化窗口内荧光通道检测到的等效光电子数，而$N_{l,n}$ 是激光通道上相应的光电子数。近似而言，唯一依赖于磁场的光电探测器电压是 V_r（B， t）——构成 S 的其他电压均不依赖于磁场。

在同步读出方案中，图1(b) 中，信号在以下时刻采样 $t = P\,\tau_{\text{sample}}$，其中 P 为非负整数，而 t 定义为首个 $\pi/2$ XY8-N 序列中第一个 $\pi/2$ 脉冲开始时的时间。若在我们的 NV锥体磁力计中，沿感测轴施加振幅为 B、频率为 f 的交流余弦磁场，则 $V_r(B,t)$ 的调制形式为：

$$V_r(B,t) = V_0\left[1 + C\,\sin\left(\frac{4}{\sqrt{3}}\,\epsilon\,\gamma_{nv}\,B\,\tau_{\text{tot}}\right)\times \cos\left(2\pi(f - f_{\text{ref}})\,t + \phi_0\right)\right]. \quad \text{(AII-3)}$$

在公式（AII-3）中， $V_0 \approx 30$V 是平均荧光通道电压， C 是有效荧光对比度

在 XY8-N 序列中， ϵ 是磁通集中器的增强因子， τ_{tot} 是 XY8-N 序列期间 NV中心相位累积的总时间， f_{ref} 是参考频率， ϕ_0 是余弦交流场在$t = 0$ 处的相位（即第一个 XY8-N 序列中的第一个 $\pi/2$ 脉冲处）。

对于 $f = f_{\text{ref}}$ 和 $\phi_0 = 0$，直接检查式（AII-3）可知，磁力计对小振幅射频场（$\gamma_{nv} B \tau_{\text{tot}} \ll 1$）的响应为：

$$\frac{\partial S}{\partial B} = \frac{\partial V_r}{\partial B} \approx \frac{4}{\sqrt{3}} V_0\, C\, \epsilon\, \gamma_{nv}\, \tau_{\text{tot}}. \quad \text{(AII-4)}$$

事实证明，只要（$f - f_{\text{ref}}$）$\tau_{\text{sample}} < 0.5$，式（AII-4）对 ϕ_0 和f的所有取值均成立。由于 f_{ref}定义中的限制，这等价于说，式（AII-4）对测试场频率落在 XY8-N 序列的频域滤波函数响应范围内时成立 [7, 8]。

处理后信号中的噪声 S 理论上受光电子散粒噪声限制。根据S 在式（AII-2）中的定义，单次读出的最小可检测噪声 δS_{min}可用均方根（rms）电压表示为：

$$\delta S_{\text{min}} = G\sqrt{\frac{N_r}{t_r^2} + \frac{N_{l,r}}{t_r^2} + \frac{N_n}{t_n^2} + \frac{N_{l,n}}{t_n^2}}. \quad \text{(AII-5)}$$

在我们的实验所处的小对比度范围内， $C \ll 1$，荧光通道和平衡探测激光通道中的光电子探测速率在读出窗口和归一化窗口中近似相同：

$$\frac{N_n}{t_n} \approx \frac{N_{l,r}}{t_r} \approx \frac{N_{l,n}}{t_n} \approx \frac{N_r}{t_r} = \frac{n_{nv} V_{\text{sen}} \phi}{t_r} = \frac{V_0}{G}, \quad \text{(AII-6)}$$

其中， n_{nv} 是 NV 浓度， V_{sen} 是受照明的 NV 传感器体积， ϕ 是单次读出中每个 NV 中心探测到光电子的概率。将式（AII-6）代入式（AII-5），噪声变为：

$$\delta S_{\text{min}} = \frac{G}{t_r}\sqrt{2\,(1 + \frac{t_r}{t_n})\, n_{nv} V_{\text{sen}} \phi} = \frac{G\xi}{t_r}\sqrt{n_{nv} V_{\text{sen}} \phi}, \quad \text{(AII-7)}$$

其中， $\xi = \sqrt{2\,(1 + t_r/t_n)}$ 表示平衡探测和归一化过程导致的额外光电子噪声。

将式（AII-4）、（AII-6）和（AII-7）代入式（AII-1），可得单次读出可检测到的最小射频磁场：

$$\delta B_{\text{min}} \approx \frac{\sqrt{3}\,\xi}{\epsilon} \frac{1}{4\,\gamma_{nv}\, C\, \tau_{\text{tot}} \sqrt{n_{nv}\, V_{\text{sen}}\, \phi}}. \quad \text{(AII-8)}$$

对于重复时间为 τ_{sample}、占空比为 $\delta = \tau_{\text{tot}}/\tau_{\text{sample}}$的连续 NV 读出，金刚石射频磁力计的光电子散粒噪声极限灵敏度为：

$$\eta_{\text{psn}} = \delta B_{\text{min}} \sqrt{\tau_{\text{sample}}} \approx \frac{\sqrt{3}\,\xi}{\epsilon\,\sqrt{\delta}} \frac{1}{4\,\gamma_{nv}\, C \sqrt{n_{nv}\, V_{\text{sen}}\, \phi\, \tau_{\text{tot}}}}, \quad \text{(AII-9)}$$

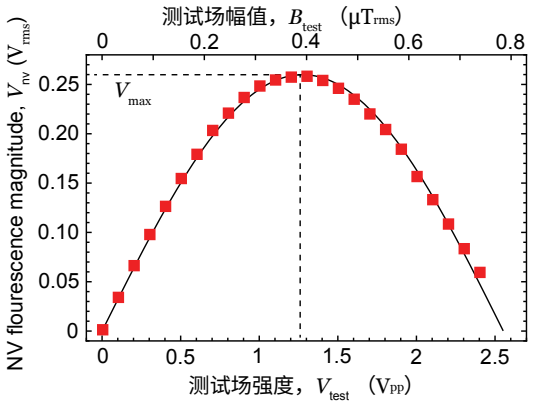


图 A8。 **NV测试场饱和曲线**。 不含锥体时的NV测试信号荧光幅度 V_{nv} 随施加到测试线圈上的射频电压的变化关系， V_{test}。射频测试场的频率为0。35 兆赫，其沿 z轴的投影由金刚石中的NV中心检测。此处使用了XY8-4 脉冲序列，微波π脉冲长度为76 ns，并使用 $\tau = 684$ ns 来检测测试信号。垂直虚线表示在单个XY8-4序列期间使NV总相位累积达到 $\pi/2$ 弧度的磁场幅度。黑色实线是对正弦绝对值函数（式（AIII-1）的拟合。根据拟合结果，施加的射频电压与NV检测到的沿 z轴的磁场之间的缩放因子为 $\kappa = 0.307 \pm 0.004$ μT$_{rms}$/V$_{pp}$。

这是正文公式（1）中给出的表达式。

图2中的灵敏度测量采用的读出窗口时长为 $t_r = 2$ μ秒，归一化窗口时长为 $t_n = 6$ μ秒。所有核四极共振测量均采用 $t_r = 1.5$ μ秒和 $t_n = 5$ μ秒。在这两种情况下，$\xi \approx 1.6$ 而 η_{psn} 的计算值相近。

2. 与实验灵敏度比较

公式（1）和（AII-9）中给出的光电子散粒噪声极限灵敏度公式，描述的是连续进行 1 秒测量时，磁力计信号在时域中的标准差。在实验中，磁场灵敏度被报告为频域中 NV 荧光信号的平均噪声底。该值通过对由 1 秒 NV 信号的傅里叶变换绝对值计算得到的谱中的平均噪声底取平均而获得。对于白噪声，可以证明，时域中的标准差（理论方法）比傅里叶变换绝对值的平均值（实验方法）小 ~1.25 倍。将这一因素代入公式（1），采用频域分析方法时，我们的铁氧体锥体-金刚石磁力计的光电子散粒噪声极限灵敏度将为 ~38 fT$_{rms}$s$^{1/2}$。

附录 C. 射频测试场校准 brati在一个d f铁氧体增强

1. 射频测试场校准

在正文中，NV荧光处理后的信号（式AII-2）通过已知施加的交流磁场进行了校准。我们采用两种方法进行测试场校准：（i）使用 NV中心自身的理论信号响应，分别测量有无锥体的情况；（ii）独立测量频率依

导线线圈中感应拾取的依赖关系。

对于方法 (i)，将峰峰值电压为 V_{test} 、频率为 f_{test} 的射频测试信号施加到金刚石周围的矩形导线线圈上，此时铁氧体锥体未安装（$\epsilon = 1$）。对于每个 f_{test}值，改变振幅 V_{test} ，并在每个 V_{test}值处记录 NV 信号。根据公式（AII-3），NV测试信号荧光幅度 V_{nv} （以均方根电压为单位）为：

$$V_{nv} = V_{max} \left| \sin\left(4\sqrt{\frac{2}{3}}\,\kappa\, V_{test}\, \gamma_{nv}\, \tau_{tot}\right)\right|, \qquad \text{(AIII-1)}$$

其中 $V_{max} = V_0\, C/\sqrt{2}$ 是 NV测试信号幅值的最大值，τ_{tot} 是 NV 相位累积时间，$\kappa = B_{test}/V_{test}$ 是用于校准的缩放因子。请注意， τ_{tot} 有两种合理的定义，每种定义得出的 κ略有不同。假设 τ_{tot} 是 XY8-N 序列中相邻 $\pi/2$ 脉冲之间的时间间隔，不包括 π脉冲所用的时间 [8],，则 $\tau_{tot} = 16N\tau$，并用变量 κ 表示缩放因子。若 τ_{tot} 是 XY8-N 序列中相邻 $\pi/2$ 脉冲之间的完整时间间隔 [7], ，则

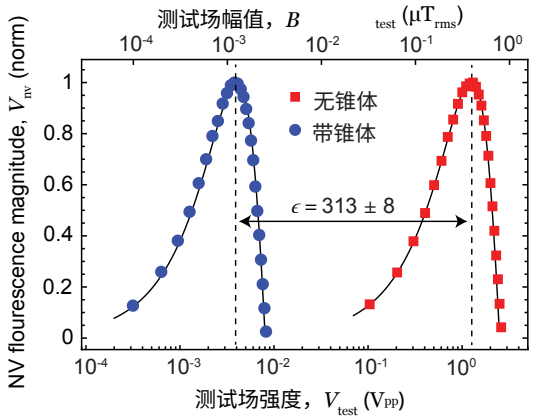


图 A9. **有锥体和无锥体时的射频校准**。 施加到测试线圈的射频电压与归一化 NV测试信号荧光幅度之间的关系，蓝色圆圈表示有锥体，红色方块表示无锥体。射频测试场的频率为 0.35 兆赫，分别使用 $\tau = 698$ 纳秒和 684 纳秒的 XY8-4 读出序列，检测金刚石内部有锥体和无锥体时沿 z 轴的投影。将 NV测试信号幅度拟合到公式（AIII-1）（黑色实线），得出有锥体时的缩放因子 $\kappa = 96 \pm 2$ μT$_{rms,gap}$/V$_{pp}$，以及无锥体时的 $\kappa = 0.307 \pm 0.004$ μT$_{rms}$/V$_{pp}$。根据这些缩放因子的比值，估算出铁氧体锥体在 0.35 兆赫频率下提供的射频场增强为 $\epsilon = 313 \pm 8$。

测试频率-率 （兆赫）	τ（纳秒）	N	π-脉冲长度 （纳秒）	τ_{sample} （μs）	κ带锥体 （$\mu\mathrm{T}_{\mathrm{rms,gap}}/\mathrm{V}_{\mathrm{pp}}$）	κ_{m} 带锥体 （$\mu\mathrm{T}_{\mathrm{rms,\ gap}}/\mathrm{V}_{\mathrm{pp}}$）	κ无锥体 （$\mu\mathrm{T}_{\mathrm{rms}}/\mathrm{V}_{\mathrm{pp}}$）	κ_{m} 无锥体 （$\mu\mathrm{T}_{\mathrm{rms}}/\mathrm{V}_{\mathrm{pp}}$）	增强，ϵ
0.07	3548	1	44	73.07	101	101	0.318	0.315	319 ± 3
0.10	2478	1	44	60.61	84	84	0.310	0.306	273 ± 4
0.20	1226	2	48	55.28	82	81	0.300	0.292	275 ± 4
0.35	698	4	48	60.93	96	92	0.307	0.291	314 ± 3
0.70	332	7	48	55.69	102	95	0.346	0.313	299 ± 9
1.00	224	8	52	47.09	110	98	0.359	0.310	311 ± 10
1.51	140	8	52	35.90	128	108	0.393	0.312	336 ± 20
2.02	96	10	56	34.75	138	107	0.435	0.316	328 ± 21
2.50	68	13	64	35.62	173	118	0.486	0.321	362 ± 12
3.12	48	16	64	35.22	184	111	0.578	0.332	326 ± 16
3.62	56	20	26	36.73	∼130	∼106			

表 A1. **不同测试场频率下的校准因子和增强**。 当锥体组装在金刚石周围时， τ、 N、 π-脉冲长度和 τ_{sample} 的取值适用。所报告的 κ 和 κ_{m}值存在 ∼1%的拟合不确定度，以及 ∼8%的日间系统变化。对于每个测试频率，增强因子（ϵ）通过将装有锥体时的缩放因子除以未装锥体时的数值来估算。

$\tau_{\mathrm{tot}} = 8N(2\tau + t_{\pi,\mathrm{mw}}) = 4N/f_{\mathrm{test}}$，其中 $t_{\pi,\mathrm{mw}}$ 是微波 π脉冲长度，缩放因子则用 κ_{m} 表示。

图 A8 显示了无锥体时 NV 荧光信号幅值随 V_{test}的变化。此处， $f_{\mathrm{test}} = 0.35$ 兆赫，并使用 XY8-4 脉冲序列（$t_{\pi,\ \mathrm{mw}} = 76$ 纳秒，$\tau = 684$ 纳秒）检测测试信号。将数据拟合到公式（AIII-1）可得缩放因子 $\kappa = 0.307 \pm 0.004\ \mu\mathrm{T}_{\mathrm{rms}}/\mathrm{V}_{\mathrm{pp}}$。对装有锥体的装置（$\kappa = B_{\mathrm{gap}}/V_{\mathrm{test}}$）也采用了相同的步骤，装有和未装锥体时的结果如图 A9所示。装有锥体时，NV信号的峰值出现在测试场振幅低 ∼313 倍的位置。这是由于射频测试场的磁通集中器增强作用，而拟合响应曲线之比可用于测量 ϵ，见 附录 C2。

我们针对不同的测试场频率重复了相同的过程。对于每个频率， τ、 $t_{\pi,\ \mathrm{mw}}$和 N 均经过调整，以使 NV测试信号最大化。表A1 展示了所得的校准因子， κ 和 κ_{m}，以及带锥体和无锥体时的校准因子。图A10(a) 展示了带锥体和无锥体时， κ 和 κ_{m} 的拟合值随 f_{test}变化的曲线。对于 $f_{\mathrm{test}} \lesssim 1$ 兆赫，两种校准定义的值都近似恒定，且与 $\epsilon \approx 300$。对于更高频率，无论是否使用锥体， κ 都会开始增加。场强随 f_{test} 增加而增大出乎意料——如果一定要说，我们原本预计由于测试环线圈的有限电感，场强会减小。虽然完整的自旋动力学模拟超出了本研究的范围，但这一行为可能意味着，在估算NV相位累积时，不应忽略微波 π脉冲期间的NV自旋进动。为了独立验证测试场对频率的依赖性，我们采用了校准方法（ii）。

对于校准方法（ii），我们使用感应拾取环研究了矩形测试环的频率响应。我们施加了振幅为5 V_{pp} 的射频载波，施加到测试线圈上，在金刚石-锥体组件就位后，射频载波频率 f_{test} 以 $\alpha_{\mathrm{s}} \approx 200$ 兆赫/秒的速率从 1 千赫线性扫描至 5 兆赫。缠绕在其中一个锥体周围的小型导线线圈（通常用于传送微波）中的振荡拾取电压由示波器（Yoko- gawa DL9140L）记录。图 A10（b，上图）显示了微波环电压 V_{emf} 随 f_{test} 的变化。如法拉第定律所预期， V_{emf} 在 $f_{\mathrm{test}} \lesssim 3$ 兆赫以内，随频率线性增加。在更高频率下，斜率逐渐减小，这可能是由于

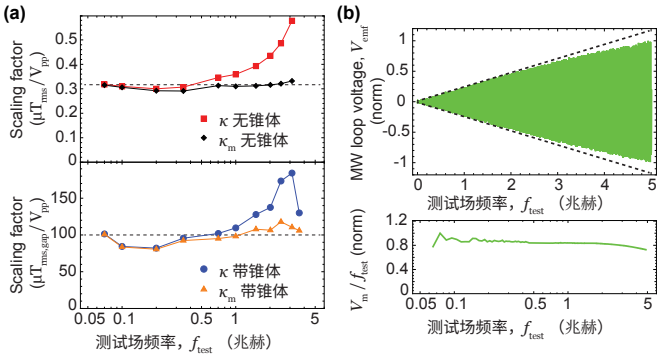


图 A10. **测试场的频率相关校准**。(a) 有（下方）和无（上方）锥体时，缩放因子 κ 及其修正版本 κ_{m} 随测试场频率的变化。黑色虚线表示我们在正文中对所有频率的金刚石射频磁力计进行校准时所采用的缩放因子。(b) 微波线圈中的归一化感应电压随施加到矩形测试线圈的射频载波频率的变化。感应电压幅度随频率线性增加，这与法拉第定律一致（黑色虚线），直至 ∼3 兆赫。该测量是在测试线圈内放置金刚石-锥体组件的情况下完成的。绿色实线（下方）表示微波线圈中的频率归一化感应电压幅度。

感应式测试场线圈的阻抗升高所致。

图 A10(b，上图)中的数据集被划分为 10 kHz 区段，并对每个区段拟合函数$V_{\mathrm{emf}} = V_{\mathrm{m}} \sin(2\pi f_{\mathrm{test}}^2/\alpha_{\mathrm{s}} + \phi_{\mathrm{i}})$，以提取振幅$V_{\mathrm{m}}$ 和振荡的 ϕ_{i} 初始相位。将感应电压的振幅除以频率得到的数值 $V_{\mathrm{m}}/f_{\mathrm{test}}$ 随测试场频率的变化关系绘于图 A10(b，下图)。在我们的实验所研究的 0.07-3.6 兆赫频率范围内，响应近似平坦。

结合两种校准方法的观测结果可知，在合理近似下，射频测试场振幅在此处研究的 0.07-3.6 兆赫范围内与频率无关。因此，对于正文中所有频率的数据，我们均采用恒定的缩放因子，$\kappa_{\mathrm{m}} = 0.316\ \mu\mathrm{T_{rms}/V_{pp}}$ 用于不带锥体的数据，以及 $\kappa_{\mathrm{m}} = 100\ \mu\mathrm{T_{rms,\ gap}/V_{pp}}$ 用于带锥体的数据 f_{test}。这些值在图 A10(a) 中以黑色虚线表示。唯一的例外是图 2(d) 中的数据，我们使用表 A1 中的测量值，以明确展示增强因子随频率变化的小幅波动（$\lesssim 10$ %）。

2. 铁氧体射频场增强测量 ent

对于每个测试频率，铁氧体锥体提供的射频场增强量估算为有锥体时的缩放因子与无锥体时的值之比。每个频率下均得到两个增强因子，一个来自 κ-比值，另一个来自 κ_{m}-比值；其平均值以及相对于平均值的偏差列于表 A1 中，并绘于图 2(d)中。

附录 D. 磁力计灵敏度的频率依赖性

正文图 2(e)展示了金刚石射频磁力计的灵敏度随测试频率的变化，分别给出了有铁氧体锥体和无铁氧体锥体时的情况。在这些测量中，向测试场线圈施加了一个振幅较小的正弦射频载波，其电压振幅为 $V_{\mathrm{test}} \approx 316\ \mu\mathrm{V_{pp}}$。该小电压通过在射频信号发生器的输出端串接一个 30 dB 衰减器产生。根据校准测量（附录 C），这在 $B_{\mathrm{test}} \approx 100\ \mathrm{pT_{rms}}$ 沿 z-轴的方向产生了均匀的测试磁场，适用于 0.07-3.6 MHz 的频率范围。

表A2 总结了N 将锥体布置在金刚石周围时，各测试频率对应的 XY8- 设置参数，以及有锥体和无锥体时实验测得的灵敏度。对于每个频率设置，τ，N，并对微波 π脉冲长度进行了优化，以获得最佳灵敏度。随后，使用和不使用铁氧体锥体时，分别记录磁力计信号 100 秒。每组 100 秒的数据被划分为一百个 1 秒的片段，并通过取傅里叶变换的绝对值，为每个片段获得一个频谱。随后，提取 NV 测试信号的荧光幅度（V_{nv}）以及平均噪声底

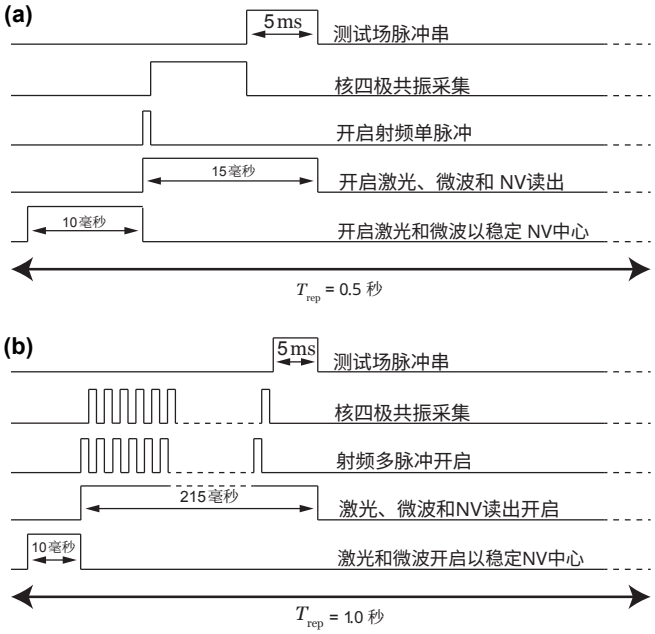


图 A11。**NV NQR测量的时序协议**。用于 (a) 单个射频脉冲核四极共振实验和 (b) SLSE核四极共振实验的NV NQR测量协议。

。对于每个频谱，均在无尖峰的 100 赫兹宽频带内选取噪声频带。通常，我们选择相对较高混叠频率处的频带，以避免拾取 NV 荧光信号的任何低频漂移。每个频率的灵敏度报告为一百个片段的平均噪声底的平均值，见图 2（e）和表 A2。所报告灵敏度的误差线为 100 次灵敏度测量的标准差。

正文图 2（b）中，用于计算噪声的频带为 3.0−3.7 千赫兹，对应不带锥体的磁谱（红色）；2.85−3.10 千赫兹，对应带锥体的磁谱（蓝色）；以及 2.8−3.0 千赫兹，对应微波频率失谐时带锥体的磁谱（绿色）。每组数据用于计算噪声的频带各不相同，以避免将不时出现在谱线不同区域的小尖峰（推测由射频干扰引起）纳入计算。

在小场近似下，对比度可由公式（AII-3）推导为：

$$C \approx \frac{\sqrt{3}\, V_{\mathrm{nv}}}{4\,\epsilon\, B_{\mathrm{test}}\, \gamma_{\mathrm{nv}}\, \tau_{\mathrm{tot}}\, V_0}. \qquad \text{(AIV-1)}$$

对于每个测试频率，我们使用观测到的 V_{nv}值和公式（AIV-1）来估算 C 在每个测试频率下的值，见表A2，假设 $B_{\mathrm{test}} = 100$ 皮特斯拉$_{\mathrm{rms}}$ 且 $\epsilon = 316$。在我们的装置中，对于$f_{\mathrm{test}} = 0.35$ 兆赫，所得对比度的典型值为 $C \approx 0.01$。

附录 E.NQR 装置

测试频率（兆赫）	τ（纳秒）	N	π 脉冲长度（纳秒）	τ_{sample}（μs）	C	灵敏度与锥体(飞特斯拉$_{\mathrm{rms}}$ 秒$^{1/2}$)	灵敏度（无锥体(皮特斯拉$_{\mathrm{rms}}$ 秒$^{1/2}$)
0.07	3548	1	44	73.07	0.002	200 ± 13	60.4 ± 3.6
0.10	2478	1	44	60.61	0.004	150 ± 8	28.6 ± 1.6
0.20	1226	2	48	55.28	0.006	89 ± 4	19.3 ± 1.2
0.35	698	4	48	60.93	0.009	73 ± 4	18.5 ± 0.9
0.70	332	7	48	55.69	0.007	106 ± 6	21.7 ± 1.4
1.00	224	8	52	47.09	0.008	105 ± 5	20.6 ± 1.1
1.51	140	8	52	35.90	0.010	119 ± 8	22.6 ± 1.2
2.02	96	10	56	34.75	0.009	128 ± 6	25.6 ± 1.4
2.52	86	13	26	35.27	0.013	172 ± 8	26.7 ± 1.5
3.09	68	16	26	35.34	0.009	229 ± 8	49.3 ± 3.2
3.62	56	20	26	36.73	0.010	202 ± 8	

表 A2. **XY8-N 灵敏度与测试场频率的关系**。 通过施加幅值为 $B_{\mathrm{test}} \approx 100$ 皮特斯拉$_{\mathrm{rms}}$、沿 z轴方向的均匀射频测试场，获得有锥体和无锥体时的灵敏度。 C有锥体时的有效荧光对比度由公式（AIV-1）计算，假设 $\epsilon = 316$ 适用于所有测试频率。对于每个测试频率，从频谱中一段宽度为 ∼100赫兹且不含杂散噪声尖峰的区域提取绝对值傅里叶变换谱的平均噪声底。

1. 时序图

图A11（a）展示了单射频脉冲实验（正文中的图4、5）所采用的 NV 核四极共振测量协议。为稳定 NV荧光响应，在采集核四极共振信号前，先将激光和微波脉冲开启 10毫秒。随后施加射频激励脉冲，并采集同步的 XY8-20 NV信号，持续 15毫秒。之后，在序列剩余的 475 毫秒内关闭微波和激光脉冲。我们这样做是因为发现，若在整个重复时间 $T_{\mathrm{rep}} = 500$ 毫秒内始终开启微波和激光脉冲，几分钟后核四极共振信号会变宽、偏移，最终消失。这可能是因为激光和微波脉冲的热耗散使NQR样品升温，并在样品中产生温度梯度。幸运的是，在总计 500 毫秒的序列时间内，仅开启脉冲 25 毫秒，占空比足够低，能够消除这一效应，同时仍可采集完整的核四极共振瞬态信号。

在 NV 读出的每次重复过程的最后 5毫秒内，施加一个频率比核四极共振频率高几千赫兹、幅值为 100 皮特斯拉$_{\mathrm{rms}}$ 的射频测试场；此时核四极共振信号已衰减。加入这一“测试场脉冲”是为了监测数小时平均测量期间磁力计的灵敏度，并确保 NV 测试信号不会降至阈值以下。分析核四极共振信号时，剔除了测试场数据。对于使用 4 克样品进行的核四极共振实验（图5），NV 测试信号荧光的平均值为 $V_{\mathrm{nv}} \approx 7$ 毫伏$_{\mathrm{rms}}$，在整个测量过程中，信号始终处于该值的 1.3 倍范围内。对于使用 21 克样品进行的核四极共振实验（图 4和 6），NV 测试信号荧光的平均值为 $V_{\mathrm{nv}} \approx 6$ 毫伏$_{\mathrm{rms}}$，在整个测量过程中，信号始终处于该值的 1.15 倍范围内。

图 A11（b）显示了用于射频多脉冲 SLSE 实验的 NV 核四极共振测量方案（正文中的图 6）。NV 中心 XY8-20 序列与 SLSE 射频激励脉冲同步，两个脉冲序列在每次重复中均施加 ∼215ms。为避免样品升温，SLSE 实验中的重复时间设为单射频脉冲实验的两倍，即 $T_{\mathrm{rep}} = 1$ s。

为了交替改变射频激励脉冲的相位，我们将两台 Teledyne LeCroy 波形信号发生器的输出合并。将一台发生器的 10 兆赫频率参考输出连接到另一台的频率参考输入，以同步它们的内部时钟。两个射频源设为相同频率，且彼此相差 90° 相位。每个信号源均由 TTL 脉冲卡上的独立通道触发；一个触发信号每隔 $T_{\mathrm{rep}} = 1$秒重复一次，另一个每隔 ∼2 毫秒重复一次（相对于第一个信号源，初始延迟 1 毫秒），这对应于回波脉冲之间的时间延迟。

2. 亚硝酸钠样品

亚硝酸钠 ($NaNO_2$) 粉末样品购自 Sigma-Aldrich（批号：MKBX1577V）。我们组装了壁厚为 ∼1 毫米的塑料圆筒容器，用于在装置中盛放粉末样品。

3. 隔热外壳

为了提高核四极共振测量期间的温度稳定性，在铝屏蔽罩外壳的外壁上粘贴了一层厚度为 0.5 英寸的隔热片。使用温度控制装置（Thorlabs ITC4005）控制珀尔帖元件的温度，该元件借助硅酮导热膏与铝屏蔽罩热连接。

4. 射频脉冲放大

射频脉冲在进入缠绕于塑料圆柱形容器周围的谐振多匝线圈之前，由一个 250 W 射频功率放大器（Tomco BT00250-AlphaS）进行放大，见图 A12。为抑制放大器

Coil	规格	匝数 D	H	V_c	电感, L Q	
小型 21	美国线规 20	23.1 毫米	14.0 毫米	5.9 厘米^3	8.3 μH	∼8
Big	美国线规 20	58 21.6 毫米	53.2 毫米	19.5 厘米^3	23.5 μH	∼23

表 A3。 **核四极共振实验中使用的射频线圈参数。** 电感由 RLC 测量仪测得。品质因数 Q，采用 附录 E5 中讨论的方法测得。

噪声，将两对最低击穿电压为 100 V 的交叉二极管（onsemi 1N4446）串联连接至放大器的输出端。此外，通过向放大器的 TTL 消隐端口施加门控直流电压，在每个射频脉冲之前和之后对放大器进行消隐。根据图 4（c）中的拟合，施加到放大器的射频脉冲电压与线圈内部产生的射频磁场幅度之间的转换因子为 $K = B_{\mathrm{rf}}/V_{\mathrm{rf}} = 5.01 \pm 0.05\ \mathrm{mT/V_{PP}}$。

5. 谐振射频线圈调谐电路与 π型网络

环绕亚硝酸钠粉末样品、用于激发 3.6 兆赫核四极共振跃迁的谐振射频线圈参数见表A3。小线圈用于 4 克样品（正文中的图 5 ），大线圈用于 21 克样品（正文中的图 4 和 6 ）。两个线圈都没有完全装满粉末，因此线圈体积大于实际样品体积。一个电容为 $C_{\mathrm{m}} = 9$-200 pF 的可变电容器（Sprague-Goodman GZN20100）与射频线圈串联（图 A12）。对于两个射频线圈，可变电容器与线圈寄生电容的组合使电路能够调谐至 3.6 兆赫

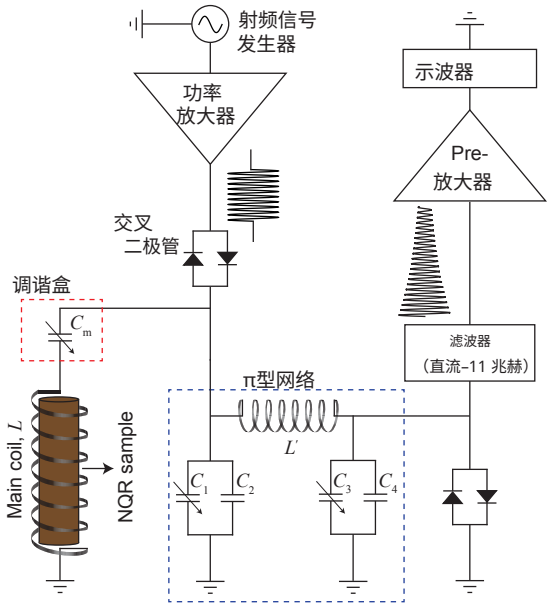


图 A12。 **用于核四极共振线圈激励与检测的装置框图。** C_{m}，C_1，以及 C_3：可变（9–200 pF）电容器； L：主线圈的电感（见表 A3）； $C_2 = 0.9$ nF， $C_4 = 0.22$ nF， $L' \approx 1.7$ μH。

核四极共振跃迁。添加常用的并联调谐电容器后，电路无法调谐至 3.6 兆赫，这表明每个线圈的自谐振频率已接近 3.6 兆赫。即使不使用并联调谐电容器，阻抗匹配也足以有效激发核四极共振信号并通过感应方式检测这些信号。

激励和检测核四极共振信号均使用同一个谐振射频线圈。为此，谐振射频线圈拾取的信号电压经过定制的 π 型网络和低通滤波器（Mini-Circuits BLP-10.7），由低噪声前置放大器（NF CMP61665-2）放大，并由示波器记录。

定制的 π 型网络，图 A12 （蓝色虚线框），起到限幅器的作用，可防止高功率射频激励脉冲使前置放大器饱和，同时仍能通过微弱的感应式核四极共振信号 [49]。π 型网络必须满足“反共振”条件 $f_0 = 1/(2\pi\sqrt{L'(C_1 + C_2)})$，其中$L'$， C_1， C_2 是图 A12中定义的 π 型网络元件。在 π 型网络之后插入三对交叉二极管，以完成电路。当三对二极管均短路时，我们调节 C_1 和 C_3，使输入阻抗最大；而在未短路时，使反射最小。

为表征谐振射频线圈的频率响应，将正弦射频载波施加到一个 ∼5.8厘米直径的单匝环路上，该环路置于谐振射频线圈上方。扫描载波频率，并使用示波器按照图A12所示的装置记录线圈中的振荡感应电压。通过调节电容 C_{m}，将线圈共振频率调谐至核四极共振频率（$f_0 = 3.6$ 兆赫）。图 A13 显示了两种线圈的感应电压振幅随频率的变化。按照图 A10(b)所述的类似步骤，从振荡信号中提取振幅。根据这些数据，我们估算出，用于 4 克样品的小型线圈的加载品质因数为 $Q \approx 8$，用于 21 克样品的大型线圈的加载品质因数为 $Q \approx 23$ 。

6. 正文中的核四极共振傅里叶变换谱

对于核四极共振实验，NV中心和线圈读出均由 TTL 脉冲卡发出的触发脉冲同步。在正文图 4(b,c,d) 中，采用了时域核四极共振信号的傅里叶变换的虚部，因为谱的对称线形使我们能够以足够的精度确定信号的相位。在正文图 5(b) 和图 6(c) 中，傅里叶变换的绝对值

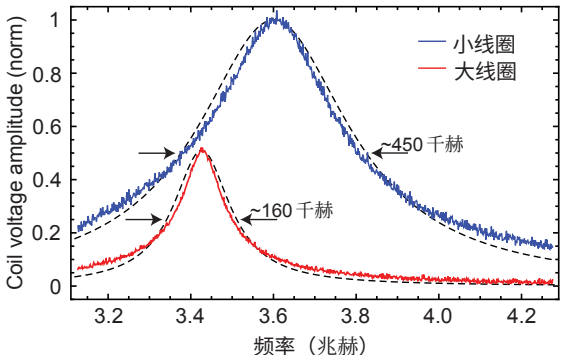


图 A13。**线圈品质因数**。通过扫描施加到单匝环路上的射频信号的频率，并用谐振射频线圈拾取振荡的感应电压，测量谐振射频线圈的负载品质因数。与图 A10(b) 类似，提取每个 1。66 千赫频段内振荡电压的振幅，并绘制两个谐振射频线圈的振幅随频率变化的曲线。“小线圈”用于 4 克样品，“大线圈”用于 21 克样品。使用洛伦兹函数（黑色虚线）拟合谱，以提取中心频率 f_0和半峰全宽 Δf。品质因数估算为 $Q = f_0/\Delta f$，列于表 A3。尽管图中大线圈的共振频率偏离了核四极共振共振，但在进行核四极共振光谱学测量之前，它始终调谐至 3。6 兆赫的核四极共振频率。

被用于时域核四极共振信号，因为不对称线形使我们无法确定精确的相位。

附录 F. 核四极共振和射频激发哈密顿量作用下的自旋动力学

施加共振射频磁场即可激发核四极共振跃迁。在粉末样品中，沿 z 轴（实验室坐标系）施加射频脉冲，可诱导沿 z 轴、以核四极共振频率振荡的磁化强度，其表达式为：

$$M_{\mathrm{z}}^{\mathrm{lab}} = n_{\mathrm{n}}\,\gamma_{\mathrm{n}}\,h\,\langle I_{\mathrm{z}}^{\mathrm{lab}}\rangle, \tag{AVI-1}$$

其中，n_{n} 是样品中的核自旋浓度，γ_{n} 是核自旋旋磁比，h 是普朗克常数，而 $\langle I_{\mathrm{z}}^{\mathrm{lab}}\rangle$ 是沿 z轴的核自旋投影期望值。在热平衡下，核四极哈密顿量 H_{Q}作用下的密度算符（式（2））为：

$$\rho_0 = \frac{e^{-hH_{\mathrm{Q}}/(k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{s}})}}{\mathrm{Tr}[e^{-hH_{\mathrm{Q}}/(k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{s}})}]}, \tag{AVI-2}$$

其中，Tr 表示算符的迹，k_{B} 表示玻尔兹曼常数，且 T_{s} 表示样品温度。在高温近似下，式（AVI-2）变为：

$$\rho_0 \approx \frac{\mathbb{1} - hH_{\mathrm{Q}}/(k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{s}})}{2I+1}, \tag{AVI-3}$$

其中，$\mathbb{1}$ 是恒等算符，$2I+1$ 是核自旋能级的数量。

描述核自旋与沿 z 轴施加的射频激发场相互作用的哈密顿量可写为（以频率为单位）：

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{rf}}(t) &= -\gamma_{\mathrm{n}}B_{\mathrm{rf}}I_{\mathrm{z}}^{\mathrm{lab}}\cos(2\pi\, f_{\mathrm{rf}}\,t) \\ &= -\gamma_{\mathrm{n}}B_{\mathrm{rf}}\cos(2\pi\, f_{\mathrm{rf}}\,t)\times \\ &\quad \left[I_{\mathrm{x}'}\sin\theta\cos\varphi + I_{\mathrm{y}'}\sin\theta\sin\varphi + I_{\mathrm{z}'}\cos\theta\right], \end{aligned} \tag{AVI-4}$$

其中，B_{rf} 和 f_{rf} 分别是射频磁场的振幅和频率。在式（AVI-4）中，$\{I_{\mathrm{x}'}, I_{\mathrm{y}'}, I_{\mathrm{z}'}\}$ 是给定微晶各主轴方向上无量纲的核自旋算符，θ 是极角，φ 是所施加射频场矢量相对于主轴的方位角。对于自旋-1系统（$I = 1$，$\eta \neq 0$），存在三个核四极共振跃迁，其频率为：$f_{\mathrm{x}'} = f_{\mathrm{Q}}(1+\eta/3)$ 对应 $E_{\mathrm{z}'} \leftrightarrow E_{\mathrm{y}'}$跃迁，$f_{\mathrm{y}'} = f_{\mathrm{Q}}(1-\eta/3)$ 对应 $E_{\mathrm{z}'} \leftrightarrow E_{\mathrm{x}'}$跃迁，而 $f_{\mathrm{z}'} = 2\,f_{\mathrm{Q}}\,\eta\,/3$ 对应$E_{\mathrm{x}'} \leftrightarrow E_{\mathrm{y}'}$跃迁，见图 3（b）。在四极哈密顿量的旋转坐标系中，与某一核四极共振跃迁共振的时间平均射频哈密顿量可简化为：

$$\overline{\widehat{H}}_{\mathrm{rf}} = -\frac{\gamma_{\mathrm{n}}B_{\mathrm{rf}}}{2}\times \begin{cases} (I_{\mathrm{x}'}\sin\theta\cos\varphi) & \text{if} \quad f_{\mathrm{rf}} = f_{\mathrm{x}'} \\ (I_{\mathrm{y}'}\sin\theta\sin\varphi) & \text{if} \quad f_{\mathrm{rf}} = f_{\mathrm{y}'} \\ (I_{\mathrm{z}'}\cos\theta) & \text{if} \quad f_{\mathrm{rf}} = f_{\mathrm{z}'}. \end{cases} \tag{AVI-5}$$

密度算符的时间演化可由刘维尔方程描述。经过长度为 t_{rf} 的射频激发脉冲后，旋转坐标系中的密度算符变为：

$$\hat{\rho}_1 = e^{-i\,2\pi\overline{\widehat{H}}_{\mathrm{rf}}t_{\mathrm{rf}}}\hat{\rho}_0 e^{i\,2\pi\overline{\widehat{H}}_{\mathrm{rf}}t_{\mathrm{rf}}}. \tag{AVI-6}$$

在 $f_{\mathrm{y}'}$ 共振频率处施加射频激励脉冲，会在每个微晶的 y' 轴方向诱导出振荡磁化。沿 z 轴方向的自旋投影期望值为：

$$\begin{aligned} \langle I_{\mathrm{z}}^{\mathrm{lab}}(t_0,\alpha)\rangle &= \mathrm{Tr}[I_{\mathrm{z}}^{\mathrm{lab}}e^{-i\,2\pi H_{\mathrm{Q}}t_0}\hat{\rho}_1 e^{i2\pi H_{\mathrm{Q}}t_0}] \\ &= \mathrm{Tr}[(I_{\mathrm{y}'}\sin\theta\sin\varphi)e^{-i2\pi H_{\mathrm{Q}}t_0}\hat{\rho}_1 e^{i2\pi H_{\mathrm{Q}}t_0}] \\ &= \frac{h\,f_{\mathrm{y}'}}{3\,k_{\mathrm{B}}\,T_{\mathrm{s}}}\sin(2\pi f_{\mathrm{y}'}t_0)\sin(\alpha\sin\theta\sin\varphi)\sin\theta\sin\varphi. \end{aligned} \tag{AVI-7}$$

在公式（AVI-7）中，t_0 表示射频脉冲后的时间，而$\alpha = 2\pi\gamma_{\mathrm{n}}B_{\mathrm{rf}}t_{\mathrm{rf}}$ 表示以弧度为单位的射频章动角。将公式（AVI-7）代入公式（AVI-1），并对所有 θ 和 φ 取平均，以考察大量随机取向微晶的极限，实验室坐标系中的净核四极共振磁化强度

变为:

$$M_{\mathrm{z}}^{\mathrm{lab}}(t_0,\alpha) = n_{\mathrm{n}}\,\gamma_{\mathrm{n}}\,\frac{h^2 f_{\mathrm{y}'}}{3\,k_{\mathrm{B}}\,T_{\mathrm{s}}}\,\sin\left(2\pi f_{\mathrm{y}'} t_0\right)\times \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{1}{4\pi}\left[\sin\left(\alpha\sin\theta\sin\varphi\right)\sin\theta\sin\varphi\right]\sin\theta\,d\theta\,d\varphi = n_{\mathrm{n}}\,\gamma_{\mathrm{n}}\,\frac{h^2 f_{\mathrm{y}'}}{3\,k_{\mathrm{B}}\,T_{\mathrm{s}}}\,\sin\left(2\pi f_{\mathrm{y}'} t_0\right)\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}\,J_{3/2}(\alpha), \tag{AVI-8}$$

其中， $J_{3/2}$ 是阶数为 3/2 的第一类贝塞尔函数。在公式（AVI-8）中，章动函数$\sqrt{\pi/(2\alpha)}\,J_{3/2}(\alpha)$的最大值为 $\sim$0.436，对应的射频激励脉冲满足 $\alpha \approx 2.08$ 弧度 $=119^{\circ}$。因此，最优射频激励脉冲后立即产生的核四极共振磁化强度振幅可写为 [29]:

$$M_{\mathrm{z}}^{\mathrm{lab}} \approx 0.436\,n_{\mathrm{n}}\,\gamma_{\mathrm{n}}\,\frac{h^2 f_{\mathrm{y}'}}{3\,k_{\mathrm{B}}\,T_{\mathrm{s}}}. \tag{AVI-9}$$

按照上述相同步骤，可以证明，对于粉末样品，在垂直于射频场方向的平面上，核四极共振磁化强度分量的平均值为零，即 $M_{\mathrm{labx}} = M_{\mathrm{y}}^{\mathrm{lab}} = 0$。利用方程 AVI-9，对于 ^{14}室温下完美堆积的亚硝酸钠粉末中的 N 个核自旋（$n_{\mathrm{n}} = 1.89\times10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}$，$\gamma_{\mathrm{n}} = 3.077$ 兆赫/T，$f_{\mathrm{y}'} = 3.608$ 兆赫，$T_{\mathrm{s}} = 293$ K），计算得到最优射频脉冲诱导的核自旋投影为 $\langle I_{\mathrm{z}}^{\mathrm{lab}}\rangle = 8.6\times10^{-8}$ 由此，样品中的核四极共振磁化强度为 $M_{\mathrm{z}}^{\mathrm{lab}} = M_0 = 3.3\ \mu\mathrm{A/m}$。

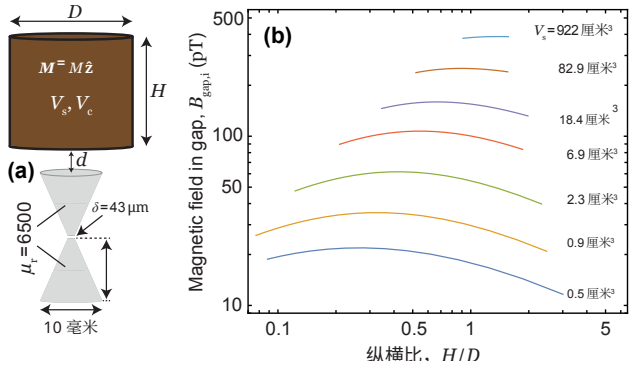


图 A14. **间隙中的磁场随样品长径比的变化**。(a) 有限元模拟所用模型示意图。样品建模为高 H、直径为 D且沿 z轴具有均匀磁化强度M 的圆柱形磁体。样品底部到锥体顶部的距离为 d。两个相对磁导率为 $\mu_{\mathrm{r}} = 6500$、长度为 10 mm、底面直径为 10 mm、截顶端直径为 370 μm 的铁氧体锥体以蝴蝶结构型排列，间隙长度为 $\delta = 43$ μm。(b) 针对不同样品体积 V_{s}，计算得到的间隙内平均磁场随圆柱纵横比 H/D 的变化。此处，$d = 4$ mm，样品磁化强度设为 $M = M_0 = 3.3\ \mu\mathrm{A/m}$。

附录 G. 铁氧体锥体与磁化圆柱的模拟

图 A14(a) 描述了我们用于正文图 3(c) 所示初始有限元模拟的模型。样品被建模为一个圆柱形磁体，体积为 V_{s}，具有均匀磁化强度$M = M_0 = 3.3\ \mu\mathrm{A/m}$，方向沿 z 轴，位于锥体上方$d = 4$ mm 处。图 A14(b) 显示了针对不同样品体积和纵横比计算得到的间隙内初始核交流磁场幅度$B_{\mathrm{gap,\,i_0}}$ 随着 V_s 增大，最优纵横比向较大值移动，且$B_{\mathrm{gap,\,i}}$的峰值增大。然而，当 $V_{\mathrm{s}} \gtrsim 100$ cm^{3}时，B_{gap}开始趋于饱和，达到实际可实现的最大值 $\sim$500 pT。正文图 3(c) 绘出了 V_s 各取值对应的$B_{\mathrm{gap,\,i}}$峰值。

实验中的若干参数与我们最初建模时采用的理想几何参数有所不同。考虑到线圈内亚硝酸钠粉末的填充率（表 A3）以及谐振射频线圈带来的磁化强度放大效应，依据式（3），估算得到 4 克和 21 克样品的有效核四极共振磁化强度分别为 $M_{\mathrm{eff}} \approx 8\ \mu\mathrm{A/m}$ 和 $M_{\mathrm{eff}} \approx 37\ \mu\mathrm{A/m}$。此外，模型中最初假设的间距为 $d = 4$ mm，而实际测得线圈底部至锥体顶部的间距，在 4 克核四极共振实验中为 $\sim$5 mm，在 21 克实验中为 $\sim$9 mm。最后，间隙长度修正为 $\delta = 40$ μm（由于存在一层较薄的胶层），模拟得到的直流增强为 $\epsilon = 300$。

根据这些实验条件，我们对 4 克和 21 克样品进行了新的模拟。在本例中，“样品”的尺寸与相应线圈的尺寸相同（表A3），磁化强度设为 M_{eff} 的计算值。经过这些调整后，计算得到间隙中的初始磁场幅度为$B_{\mathrm{gap,\,i}} \approx 230$ pT（4 克样品）和 $B_{\mathrm{gap,\,i}} \approx 930$ pT（21 克样品）。将这些数值换算为等效均匀磁场（$B_{\mathrm{equiv,\,i}} = B_{\mathrm{gap,\,i}}$ 其中 $\epsilon = 300$）后，4 克样品对应 $B_{\mathrm{equiv,\,i}} \approx 760$ fT，21 克样品对应$B_{\mathrm{equiv,\,i}} \approx 3100$ fT。这些估算值与实验观测值更加接近，偏差远小于 2 倍。

附录 H. SLSE 中的信噪比提升

在 SLSE 实验中，回波脉冲后的核四极共振信号以有效弛豫时间 T_2^{SLSE}呈指数衰减。T_2^{SLSE}通常远长于单个射频脉冲后核四极共振瞬态信号的衰减时间，且通常仅受样品中的同核偶极耦合和自旋-晶格耦合限制 [75]。因此，SLSE 常用于提高核四极共振谱的信噪比。

为了计算图中所示 SLSE 实验在各采集时间下的核四极共振信噪比，图6(e) 中将前 25

个 NV读出 ~1.65毫秒的数据在时域中取平均。随后应用截止频率为 2.6 千赫兹的数字高通滤波器，并对时间平均数据应用一个中心位于数据中点的图基窗函数。接着，对傅里叶变换取绝对值，以获得每个回波脉冲串的核四极共振谱。SLSE 信噪比通过将信号强度（包含在单个频率点内，见图6）除以 9–12千赫兹混叠频带内的平均噪声得到。SLSE 实验中的噪声底为 ~160 飞特斯拉$_{\text{rms}}$秒$^{1/2}$。

为求得单射频脉冲实验中的信噪比，选取在 ~3.85 时获得的 NV读出前 21.8 °毫秒数据（图4（d）中的绿色谱线），并应用洛伦兹-高斯窗函数$W(t) = \exp(-0.085t)\exp(-(0.04t)^2)$，然后取傅里叶变换的绝对值以获得核四极共振谱。信噪比通过将信号电平除以 8–11 千赫兹混叠频率带内的平均噪声计算得出。单射频脉冲实验中的噪声底为 ~400 飞特斯拉$_{\text{rms}}$秒$^{1/2}$。

在图6（b）中，21 克样品的 SLSE信号幅度为 $B_{\text{equiv, i}} \approx 0.5$皮特斯拉， ~3比单射频脉冲实验中得到的信号小4倍（图4（a）下图）。这可能是样品温度和热梯度变化所致，导致射频脉冲失谐，保真度降低 [59]。尽管如此，在给定的实验采集时间内，我们发现 SLSE 信噪比比单射频脉冲实验中的信噪比提高了 ~3倍，见图6（e）。这一提升源于测量占空比提高了一个数量级，以及 SLSE实验中的噪声底降低了 ~2.5倍。后一种效应出乎意料，但可能是因为单射频脉冲实验期间的射频干扰更严重。

附录 I. 共振感应放大的计算

1. 使用谐振射频线圈时约翰逊噪声限制的信噪比及与实验的比较

在正文第V 节中，我们计算了使用谐振射频线圈进行信号放大时核四极共振探测的约翰逊噪声限制的信噪比（信噪比$_{\text{J}}$）。请注意，公式（5）忽略了再热化导致的任何死区时间，因此仅适用于测量过程中核四极共振信号较大的时间区间。实际上，对于信号经过多次重复平均的单射频脉冲实验，信噪比应为

因子 $\sim(T_{1,\text{nuc}}/T^*_{2,\text{nuc}})^{1/2}$ 低于公式 (5) 中的值。另请注意，在正文的公式 (4) 中，约翰逊噪声是用磁学单位 T 推导的$_{\text{rms}}$。为了推导约翰逊噪声限制的信噪比，即公式 (5)，我们将约翰逊噪声乘以 $\sqrt{2}$,_ 转换为磁场幅度单位（T）。

我们还估算出，在我们的铁氧体锥体中，SNR$_{\text{J}}$ 比核四极共振信噪比高出 ~2 个数量级

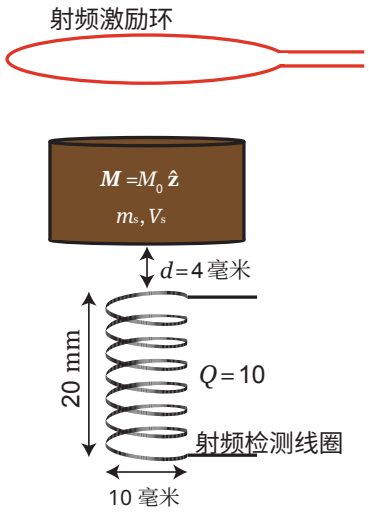


图 A15. **远程核四极共振检测**。 远程探测核四极共振光谱学装置示意图。样品的质量为 m_{s}，体积为 V_{s}，磁化强度为 M_{0}。核四极共振跃迁由一个非谐振导线环激发，该导线环与样品相距足够远，因此可以忽略谐振信号放大。检测线圈的加载品质因数为 $Q = 10$，体积为 $V_{\text{c}} = 1.5$ 立方厘米^3（与我们的铁氧体锥体-金刚石磁力计的体积相近）。

金刚石射频磁力计。此处假设金刚石射频磁力计的灵敏度为 ~200 飞特$_{\text{rms}}$秒$^{1/2}$，见图2(e)，并假设 4 克样品和 21 克样品的信号幅度分别为 500 飞特和 2300 飞特，见图3(c)。这里我们忽略了一个可能的因子 $\sqrt{2}$，该因子源于将单位为 T s$^{1/2}$ 的噪声转换为单位为 T Hz$^{-1/2}$ [3]。

2. 我们实验中的约翰逊磁噪声

直接计算谐振射频线圈的约翰逊噪声对金刚石射频磁力计的影响，以验证其是否限制了我们的灵敏度，是很有必要的。利用式 (4) 和射频线圈组件的参数（表 A3），计算得出室温下谐振射频线圈内部的均方根约翰逊磁噪声：小线圈为 $\eta_{\text{J}} \approx 35$ fT$_{\text{rms}}$Hz$^{-1/2}$，大线圈为 $\eta_{\text{J}} \approx 32$ fT$_{\text{rms}}$Hz$^{-1/2}$。然而，我们的金刚石射频磁力计位于线圈外部，采用远程检测配置。在远程检测核四极共振中，样品产生的磁场会随着间距增大而衰减，导致信号幅度损失。损失因子可定义为 $\alpha_{\text{loss}} = B_{\text{equiv,i}}/(\mu_0 M_{\text{eff}})$。根据附录 G 中的计算，我们估算 4 g 核四极共振实验的损失因子为 $\alpha_{\text{loss}} \approx 0.08$，21 g 实验的损失因子为 $\alpha_{\text{loss}} \approx 0.07$。利用这些因子，金刚石射频磁力计实际检测到的等效约翰逊噪声为：小线圈对应 ~2.8 fT$_{\text{rms}}$Hz$^{-1/2}$，大线圈对应 ~2.2 fT$_{\text{rms}}$Hz$^{-1/2}$。这些噪声水平远低于金刚石射频磁力计的光电子散粒噪声极限灵敏度，因此在当前实验中可以忽略不计。

3. 远程核四极共振检测

正文第V 节中给出的远程检测核四极共振灵敏度计算采用了图A15所示的几何结构。使用一个远离亚硝酸钠粉末样品的非谐振单匝环路来激发其 3.6 兆赫核四极共振跃迁。约翰逊噪声极限射频线圈对外部磁场的等效灵敏度为 η_{J}/Q，其中 η_{J} 由式（4）给出。该因tor of $1/Q$的出现是因为任何外部磁场都会因共振感应而被放大 $\sim Q$ 倍。对于体积为 $V_{\mathrm{c}} = 1.5\ \mathrm{cm}^3$ 、加载品质因数为 $Q = 10$的射频线圈（其体积等同于我们的铁氧体锥形金刚石射频磁力计的体积），计算得到的灵敏度为 $\eta_{\mathrm{J}}/Q \approx 8\,\mathrm{fT_{rms}\,Hz^{-1/2}}$。假设在.35 MHz下测得的灵敏度为$\sim$70 $\mathrm{fT_{rms}s^{1/2}}$，则这一灵敏度比我们的铁氧体锥形金刚石磁力计的灵敏度高 $\sim$9倍。

[1] J. F. Barry、J. M. Schloss、E. Bauch、M. J. Turner、C. A. Hart、L. M. Pham 和 R. L. Walsworth，《NV中心金刚石磁力测量的灵敏度优化》，Reviews of Modern Physics 92, 15004（2020）。[2] J. F. Barry、M. J. Turner、J. M. Schloss、D. R. Glenn、Y. Song、M. D. Lukin、H. Park 和 R. L. Walsworth，《利用金刚石中的量子缺陷对单个神经元动作电位进行光学磁检测》，Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 113，14133（2016）。[3] I. Fescenko 、 A. Jarmola 、 I. Savukov 、 P. Kehayias 、 J. Smits、J. Damron、N. Ristoff、N. Mosavian 和 V. M. Acosta，《铁氧体磁通集中器增强的金刚石磁力计》，《物理评论研究》2，23394（2020）。[4] E. R. Eisenach、J. F. Barry、M. F. O' Keeffe、J. M. Schloss、M. H. Steinecker、D. R. Englund 和 D. A. Braje，《固态自旋传感器的腔增强微波读出》，Nature Communications 12，1（2021）。[5] C. Zhang、F. Shagieva、M. Widmann、M. K¨ubler、V. Vorobyov、P. Kapitanova、E. Nenasheva、R. Corkill、O. Rhrle、K. Nakamura、H. Sumiya、S. Onoda、J. Isoya 和 J. Wrachtrup，《面向亚皮特斯拉直流磁场测量的金刚石磁力学与梯度测量》，《物理评论应用》15，1（2021）。[6] Y. Masuyama、K. Mizuno、H. Ozawa、H. Ishiwata、Y. Hatano、T. Ohshima、T. Iwasaki 和 M. Hatano，《利用共面波导谐振器进行动态解耦，延长宏观尺度金刚石磁力计的相干时间》，《科学仪器评论》89，125007（2018）。[7] D. R. Glenn、D. B. Bucher、J. Lee、M. D. Lukin、H. Park 和 R. L. Walsworth，《利用固态自旋传感器进行高分辨率磁共振谱学》，Nature 555，351（2018）。[8] J. Smits、J. T. Damron、P. Kehayias、A. F. McDowell、N. Mosavian、I. Fescenko、N. Ristoff、A. Laraoui、A. Jarmola 和 V. M. Acosta，《利用微流控金刚石量子传感器进行二维核磁共振谱学》，Science Advances 5，eaaw7895（2019）。[9] Z. Wang、F. Kong、P. Zhao、Z. Huang、P. Yu、Y. Wang、F. Shi 和 J. Du，《利用金刚石传感器进行微波场皮特斯拉级磁力测量》，Science Advances 8（2022）。[10] S. T. Alsid、J. M. Schloss、M. H. Steinecker、J. F. Barry、A. C. Maccabe、G. Wang、P. Cappellaro 和 D. A. Braje，《具有皮特斯拉级灵敏度的固态微波磁力计》，arXiv:2206.15440（2022）。[11] I. M. Savukov、S. J. Seltzer、M. V. Romalis 和 K. L. Sauer，《用于检测的可调谐原子磁力计射频磁场》，Physical Review Letters 95, 3 (2005)。[12] M. P. Ledbetter、V. M. Acosta、S. M. Rochester、D. Budker、S. Pustelny 和 V. V. Yashchuk，《利用非线性磁光旋转探测射频磁场》，《物理评论A》75, 023405 (2007)。[13] W. C. Griffith、S. Knappe 和 J. Kitching，《微加工气室中的飞特斯拉原子磁力测量》，《光学快报》18, 27167 (2010)。[14] W. Wasilewski、K. Jensen、H. Krauter、J. J. Renema、M. V. Balabas 和 E. S. Polzik，《量子噪声极限与纠缠辅助磁力测量》，Physical Review Letters 104, 133601 (2010)。[15] J. E. Dhombridge、N. R. Claussen、J. Iivanainen 和 P. D. D. Schwindt，《基于天然丰度铷、具有主动环境磁场抵消功能的光泵共磁力仪实现高灵敏度射频探测》，《物理评论应用》10, 1 (2022)。[16] W. Chalupczak、R. M. Godun、S. Pustelny 和 W. Gawlik，《室温飞特斯拉射频原子磁力计》，《应用物理快报》100, 242401 2012( )。[17] D. A. Keder、D. W. Prescott、A. W. Conovaloff 和 K. L. Sauer，《具有亚飞特斯拉灵敏度的无屏蔽射频原子磁力计》，AIP Advances 4, 127159 (2014)。[18] J. Clarke，《超导量子干涉器件磁力仪的进展》，《IEEE电子器件汇刊》27, 1896 (1980)。[19] M. Schmelz、V. Zakosarenko、A. Chwala、T. Sch¨onau、R. Stolz、S. Anders、S. Linzen 和 H. G. Meyer，《基于薄膜的超低噪声超导量子干涉器件磁力计》，《IEEE应用超导汇刊》26, 1 (2016)。[20] J.-H. Storm、P. H¨ommen、D. Drung 和 R. K¨orber，《基于超导量子干涉器件的超灵敏宽带磁力计》，《应用物理快报》110, 072603 (2017)。[21] Z.-H. Li、T.-Y. Wang、Q. Guo、H. Guo、H.-F. Wen、J. Tang 和 J. Liu，《基于磁通聚集效应的系综NV色心磁探测增强》，《物理学报》70, 147601 (2021)。[22] Y. Xie、C. Xie、Y. Zhu、K. Jing、Y. Tong、X. Qin、H. Guan、C.-K. Duan、Y. Wang、X. Rong 和 J. Du，《通过磁通调制实现受T_2限制的直流量子磁力测量》，arXiv:2204.07343 (2022)。[23] J. M. Taylor、P. Cappellaro、L. Childress、L. Jiang、D. Budker、P. R. Hemmer、A. Yacoby、R. Walsworth 和 M. D. Lukin，《高灵敏度金刚石磁力计

具有纳米尺度分辨率》，《自然·物理》4, 810 (2008)。[24] C. Connor、J. Chang 和 A. Pines，《采用直流超导量子干涉器件探测器的磁共振谱仪》，《科学仪器评论》61, 1059 (1990)。[25] M. P. Augustine、D. M. TonThat 和 J. Clarke，《超导量子干涉器件探测的核磁共振与核四极共振》，《固体核磁共振》11, 139 (1998)。[26] S. K. Lee、K. L. Sauer、S. J. Seltzer、O. Alem 和 M. V. Romalis，《用于探测核四极共振的亚飞特斯拉射频原子磁力计》，《应用物理快报》89, 23 (2006)。[27] T. Das 和 E. Hahn，*Nuclear quadrupole resonance spectroscopy* 1958（学术出版社，）。[28] D. B. Zax、A. Bielecki、K. W. Zilm、A. Pines 和 D. P. Weitekamp，《零场核磁共振与核四极共振》，《化学物理学杂志》83, 4877 (1985)。[29] A. N. Garroway、M. L. Buess、J. B. Miller、B. H. Suits、A. D. Hibbs、G. A. Barrall、R. Matthews 和 L. J. Burnett，《核四极共振遥感》，《IEEE地球科学与遥感汇刊》39, 1108 (2001)。[30] Y. J. Kim、T. Karaulanov、A. N. Matlashov、S. Newman、A. Urbaitis、P. Volegov、J. Yoder 和 M. A. Espy，《用于核四极共振探测的极化增强技术》，《固体核磁共振》61-62, 35 (2014)。[31] M. W. Malone、M. A. Espy、S. He、M. T. Janicke 和 R. F. Williams，《用于识别核四极共振参数的枸橼酸芬太尼^{1}H T_1色散曲线》，《固体核磁共振》110, 101697 (2020)。[32] E. Balchin、D. J. Malcolme-Lawes、I. J. Poplett、M. D. Rowe、J. A. Smith、G. E. Pearce 和 S. A. Wren，《核四极共振在药物分析中的潜力》，《分析化学》77, 3925 (2005)。[33] J. Luˇznik、J. Pirnat、V. Jazbinˇsek、Z. Lavriˇc、S. Srˇciˇc 和 Z. Trontelj，《压力对对乙酰氨基酚片剂压片过程中氮-14核四极共振信号的影响》，《应用磁共振》44, 735 (2013)。[34] G. Kyriakidou、A. Jakobsson、K. Althoefer 和 J. Barras，《利用核四极共振光谱学进行批次特异性判别》，《分析化学》87, 3806 (2015)。[35] D. L. Lyfar、V. E. Goncharuk 和 S. M. Ryabchenko，《层状晶体中核四极共振的温度依赖性》，《固体物理学现状（b辑）》76, 183 (1976)。[36] S. Sharma、H. Paulus、N. Weiden 和 A. Weiss，《1,2-二氯-3-硝基苯的晶体结构及单晶35 Cl核四极共振：Cl (1) Cl (2) (NO 2) (3) C 6 H 3》，《自然研究杂志A辑》41, 134 (1986)。[37] K. Horiuchi、T. Shimizu、H. I wafune、T. Asaji 和 D. Nakamura，《脉冲核四极共振技术研究2, 6-二甲基吡啶鎓四氯化碲(IV)中氯的核四极共振频率和核四极弛豫时间的温度依赖性》，自然研究杂志—物理科学A辑45, 485 (1990)。[38] M. Huebner、J. Leib 和 G. Eska，《利用镓单晶核四极共振在极低温下实现绝对测温》，《低温物理学杂志》114, 203 (1999)。[39] G. Lang、H. J. Grafe、D. Paar、F. Hammerath、K. Man- they、G. Behr、J. Werner 和 B. B¨uchner，《纳米尺度铁基砷化物中的电子有序，”Physical Review Let- ters 104, 3 (2010). [40] M. W. Malone, G. A. Barrall, M. A. Espy, M. C. Monti, D. A. Alexson, and J. K. Okamitsu, “利用原子磁力计进行偏振增强核四极共振，”收录于*Detection and Sensing of Mines Explosive Objects and Obscured Targets XXI* 9823, 第卷，由 S. S. Bishop 和 J. C. Isaacs 编辑（2016）第98230Z 页。[41] I. Lovchinsky, J. D. Sanchez-Yamagishi, E. K. Ur- bach, S. Choi, S. Fang, T. I. Andersen, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Bylinskii, E. Kaxiras, P. Kim, H. Park, and M. D. Lukin, “利用单自旋量子比特对原子级薄材料进行磁共振光谱学研究，”Science 355, 503 (2017). [42] J. Henshaw, P. Kehayias, M. Saleh Ziabari, M. Titze, E. Morissette, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. I. A. Li, V. M. Acosta, E. S. Bielejec, M. P. Lilly, and A. M. Mounce, “利用金刚石中深度优化的氮空位系综进行纳米尺度固态核四极共振光谱学研究，”《应用物理快报》120, 174002 (2022). [43] C. S. Shin, M. C. Butler, H. J. Wang, C. E. Avalos, S. J. Seltzer, R. B. Liu, A. Pines, and V. S. Bajaj, “金刚石氮空位中心中氮-14核四极相互作用的光学检测，”Physical Re- view B - Condensed Matter and Materials Physics 89, 1 (2014). [44] T. Oja, R. A. Marino, and P. J. Bray, “亚硝酸钠铁电相中的氮-14核四极共振，”Physics Letters A 26, 11 (1967). [45] G. Petersen and P. J. Bray, “亚硝酸钠的氮-14核四极共振与弛豫测量，”《化学物理学杂志》64, 522 (1976). [46] National Magnetics Group-Inc., “高磁导率锰锌铁氧体，”(2019). [47] T. Bolton, *Optimal design of electrically-small loop antenna including surrounding medium effects*，博士论文（2016）。[48] G. Fisher, E. MacNamara, R. E. Santini, and D. Raftery, “一种用途广泛的计算机控制脉冲核四极共振谱仪，”《科学仪器评论》70, 4676 (1999). [49] N. Hiblot, B. Cordier, M. Ferrari, A. Retournard, D. Grandclaude, J. Bedet, S. Leclerc, and D. Canet, “一台完全自制的氮-14四极共振谱仪，”Comptes Rendus Chimie 11, 568 (2008). [50] S. Vega, “纯核四极共振中自旋 I = 1的 T1 弛豫测量理论，”《化学物理学杂志》61, 1093 (1974). [51] B. H. Suits, “核四极共振光谱学，”收录于*Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*，D. R. Vij 编（Springer US，美国马萨诸塞州波士顿，2006）第 65–96 页。[52] M. Bloom, E. L. Hahn, and B. Herzog, “核四极共振中的自由磁感应，”Physical Re- view 97, 1699 (1955). [53] L. Qiu, Y. Zhang, H.-J. Krause, A. I. Braginski, and A. Usoskin, “采用冷却LC谐振电路的高温超导量子干涉器件：以更高信噪比测量交变磁场，”《科学仪器评论》78, 054701 (2007). [54] M. Greer, D. Ariando, M. Hurlimann, Y. Q. Song, and S. Mandal, “探头动力学效应的解析模型

对核磁共振测量的影响，”《磁共振杂志》327, 106975 (2021). [55] C. M. Verber, H. P. Mahon, and W. H. Tanttila, “合成红宝石中的铝核共振，” Physical Review 125, 1149 (1962). [56] R. A. Marino and S. M. Klainer, “纯四极共振中的多重自旋回波，”《化学物理学杂志》67, 3388 (1977). [57] R. S. Cantor and J. S. Waugh, “纯核四极共振中的脉冲自旋锁定，”《化学物理学杂志》73, 1054 (1980). [58] M. M. Maricq, “核四极共振脉冲自旋锁定中的准稳态及其向平衡态的衰减，” Physical Review B 33, 4501 (1986). [59] M. W. Malone, M. McGillvray, and K. L. Sauer, “通过核四极共振失谐脉冲自旋锁定揭示偶极耦合，” Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 84, 1 (2011). [60] H. Clevenson, M. E. Trusheim, C. Teale, T. Schr¨oder, D. Braje, and D. Englund, “利用光捕获金刚石波导实现宽带磁力测量与温度传感，”《自然·物理》11, 393 (2015). [61] L. Xu, H. Yuan, N. Zhang, J. Zhang, G. Bian, P. Fan, M. Li, C. Zhang, Y. Zhai, and J. Fang, “提高金刚石中 NV⁻中心系综的荧光收集效率，” Opt. Express 27, 10787 (2019). [62] D. Le Sage, L. M. Pham, N. Bar-Gill, C. Belthangady, M. D. Lukin, A. Yacoby, and R. L. Walsworth, “从金刚石光波导中的色心高效探测光子，” Phys. Rev. B 85, 121202 (2012). [63] H. Zhou, J. Choi, S. Choi, R. Landig, A. M. Douglas, J. Is oya, F. Jelezko, S. Onoda, H. Sumiya, P. Cappel- laro, H. S. Knowles, H. Park, and M. D. Lukin, “强相互作用自旋系统的量子计量，” Phys. Rev. X 10, 31003 (2020). [64] N. Arunkumar, K. S. Olsson, J. T. Oon, C. Hart, D. B. Bucher, D. Glenn, M. D. Lukin, H. Park, D. Ham, and R. L. Walsworth, “固态自旋系综中的量子逻辑增强传感，” arXiv:2203.12501 (2022). [65] S.-K. Lee and M. V. Ro malis, “利用简单几何形状计算高磁导率磁屏蔽及导电物体产生的磁场噪声，” Journal of 《应用物理》103, 84904 (2008). [66] Y. J. Kim and I. Savukov, “使用光泵磁力计进行超灵敏磁显微成像”，《科学报告》6, 24773 (2016). [67] D. Hoult and R. Richards, “核磁共振实验的信噪比”，《磁共振杂志》(1969) 24, 71 (1976). [68] G. Chatzidrosos, A. Wickenbrock, L. Bougas, H. Zheng, O. Tretiak, Y. Yang, and D. Budker, “利用金刚石中的氮空位中心进行涡流成像”，Phys. Rev. Appl. 11, 14060 (2019). [69] L. M. Rushton, T. Pyragius, A. Meraki, L. Elson, and K. Jensen, “用于利用涡流测量远程探测导电物体的无屏蔽便携式光泵磁力计”，《科学仪器评论》93, 125103 (2022). [70] V. Gerginov, F. C. S. da Silva, and D. Howe, “利用量子传感器进行磁场通信和定位的前景”，《科学仪器评论》88, 125005 2017( ). [71] C. Deans, L. Marmugi, and F. Renzoni, “利用原子磁力计阵列进行主动水下探测”，Appl. Opt. 57, 2346 (2018). [72] D. F. Jackson Kimball, J. Dudley, Y. Li, S. Thulasi, S. Pustelny, D. Budker, and M. Zolotorev, “磁屏蔽与奇异自旋依赖相互作用”，Phys. Rev. D 94, 82005 (2016). [73] P.-H. Chu, N. Ristoff, J. Smits, N. Jackson, Y. J. Kim, I. Savukov, and V. M. Acosta, “利用金刚石量子传感器在微米尺度搜寻新型自旋相互作用的方案”，Phys. Rev. Res. 4, 23162 (2022). [74] H. Liang, M. Jiao, Y. Huang, P. Yu, X. Ye, Y. Wang, Y. Xie, Y.-F. Cai, X. Rong, and J. Du, “利用系综氮空位金刚石磁力计对奇异自旋依赖相互作用施加新的约束”，National Science Review (2022). [75] A. Gregorovi˘c and T. Apih, “N14核四极共振中自旋锁定自旋回波脉冲序列期间的弛豫”，《化学物理学杂志》129, 214504 (2008).