

单自旋量子精密测量 ——基于钻石量子传感器的微观磁共振

程春阳, 张琪, 石发展

(中国科学技术大学近代物理系, 中国科学院微观磁共振重点实验室, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 安徽合肥 230026)

摘要:量子精密测量作为基于量子力学原理发展起来的精密测量技术,正成为各学科发展的重要推动力.此处所谓的单自旋量子精密测量一层含义是指以金刚石中的一类点缺陷——氮-空位色心单自旋为量子信息载体,通过光探测磁共振方式对其进行检测;另一层面是指通过微波射频的操控将氮-空位色心单自旋制备成量子传感器,实现高灵敏度、高空间分辨率的微观磁共振,甚至可以达到对单电子/单核自旋检测的水平.这一技术用量子传感代替电学探测模式,将传统磁共振的检测能力在空间上从毫米推进到纳米尺度,分子数从数十亿推进到单个分子水平.基于氮-空位色心的量子精密测量技术仍处于快速发展阶段,其正在被应用于二维材料磁性研究、超导、单分子结构、单细胞磁检测等方向,有望为物理、化学、生命科学甚至医学等领域的发展提供重要支撑.本文首先介绍单自旋量子精密测量的基本概念和原理,接着着重介绍本课题组近年基于氮-空位色心的量子精密测量相关实验研究,包括单分子顺磁共振、纳米核磁共振、基础物理等方面的相关进展及未来研究展望.

关键词:量子精密测量;氮-空位色心;量子传感器;单自旋;微观磁共振

中图分类号: TP391 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2019.11.001

引用格式:程春阳,张琪,石发展.单自旋量子精密测量——基于钻石量子传感器的微观磁共振[J].中国科学技术大学学报,2019,49(11):861-872.

CHENG Chunyang, ZHANG Qi, SHI Fazhan. Single spin quantum metrology: Microscopic magnetic resonance based on quantum diamond sensor[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2019, 49(11): 861-872.

Single spin quantum metrology: Microscopic magnetic resonance based on quantum diamond sensor

CHENG Chunyang, ZHANG Qi, SHI Fazhan

收稿日期: 2019-05-10; **修回日期:** 2019-06-12

基金项目:国家重点研发计划(2016YFA0502400),国家自然科学基金重大研究计划(91636217),国家自然科学基金优秀青年科学基金项目(11722544),中国科学院青年创新促进会优秀会员基金(2015370),中央高校基本科研业务费专项资金资助.

作者简介:程春阳,男,1994年生,硕士生.研究方向:量子精密测量. E-mail: ccy2012@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:石发展,中国科学技术大学物理学院特任教授,国家自然科学基金委优秀青年科学基金和国家“万人计划”青年拔尖人才项目获得者.2007年在中国科学技术大学物理系取得理学学士学位,电子信息工程系取得工学学士学位;2013年获中国科学技术大学粒子物理与原子核物理专业博士学位,并获得中国科学院院长特别奖,次年获中国科学院优秀博士学位论文奖;2012年至今历任中国科学技术大学物理学院助理研究员、特任副研究员、特任研究员、特任教授.立足国内,一直以来致力于单自旋量子精密测量科学研究及相关技术的发展和运用.因在此领域系统性的实验研究,获2017年国际顺磁共振学会青年研究学者奖、中国生物物理学会贝时璋青年生物物理学家奖、2014年亚太电子顺磁共振学会青年科学家奖等.目前已在 Science, Nature Physics, Nature Methods, Nature Communications, Physical Review Letters 等高水平国际学术期刊发表实验论文 30 余篇,他引 900 余次. E-mail: fzshi@ustc.edu.cn



(Department of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Microscale Magnetic Resonance, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: As a precision measurement technology based on the principle of quantum mechanics, quantum metrology is becoming an important driving force for the development of various disciplines. The so-called single-spin quantum metrology here has two connotations. One is to use nitrogen-vacancy (NV) center, a kind of point defect in diamond, as single spin quantum information carrier, which could be accessed by optically detected magnetic resonance (MR). The other aspect refers to utilizing NV center as a single-spin quantum sensor through the manipulation of microwave/radio frequency, achieving microscopic MR with high sensitivity and high spatial resolution, and even reaching the level of single electron/nuclear spin detection. This technology replaces the traditional coil detection with quantum sensing, pushing MR study from macroscale to nanoscale, and the sample requirement from billions to single molecule level. Quantum metrology based on NV center is still in the stage of rapid growth. It has been applied in the research of two-dimensional material magnetism, superconductivity, single molecular structure and single cell magnetic detection. It is expected to provide significant support for the development of physics, chemistry, life science and even medicine. In this review, the basic concept and principle of single spin quantum metrology were introduced, and then the recent experimental progress of our group was elaborated on, including single molecule MR, nanoscale nuclear magnetic resonance, and quantum control works related to fundamental physics. A brief prospect of the future researches was given in the last part.

Key words: quantum metrology; nitrogen-vacancy center; quantum sensor; single spin; microscopic magnetic resonance

0 引言

几百年来,人们为了研究物质的本质,从细胞到分子到原子,不断朝向微观世界探索,为现代科学奠定了基础.费曼在演讲《底部还有很大空间》中说到:“物理学规律不排除一个原子一个原子地制造物品的可能性”,“当我们能够在细微尺寸上对物体加以控制的时候,我们获得物性的范围也将得到极大扩充”^[1].要实现这个理想,精密的测量和操控技术必不可少.X射线晶体衍射技术、电子显微镜、扫描隧道显微镜等应运而生,使人们可以在单分子甚至单原子水平上对物质进行观察和操控.

本文主要讲述的是新兴的微观磁共振技术.磁共振技术的鲜明特色是对被研究对象没有苛刻的要求,在室温、溶液甚至活体中都可以进行,其能够准确、快速和无破坏地获取物质的组成和结构信息.正是这些优势使得磁共振谱学和磁共振成像已经分别成为结构生物学和医学临床应用的主要手段之一.当前通用的磁共振谱仪受制于电学的探测方式,其研究对象通常为数十亿个分子,成像分辨率仅为毫米量级,无法观测到单个分子的独特信息.此前的研究显示,基于钻石的新型磁共振技术则既能保留磁共振的优势,同时又能将研究对象推进到单分子,成

像分辨率提升至纳米量级.此微观磁共振技术是以钻石中的氮-空位(nitrogen-vacancy, NV)色心为量子传感器,实现对单分子单自旋的磁共振检测,其磁探测的空间分辨率可达纳米量级.

金刚石中的 NV 色心是目前最成功的单自旋磁共振体系之一.其在室温下有毫秒量级的相干时间,并且可以通过光探测磁共振的方式进行自旋的极化、操控和读出,使得 NV 色心成为实现量子计算和量子精密测量的重要平台.对单个金刚石 NV 色心的磁共振谱学检测要追溯到 20 年前^[5],经过近 7 年的积累,才在实验上实现对 NV 单自旋的量子操控^[6],这些奠定了 NV 色心用作量子精密测量的技术基础.将 NV 色心用作磁量子传感器实现高灵敏度高空间分辨的磁探测则是 10 年前才由德国的 Wrachtrup 和美国的 Lukin 组同时提出^[7-9],又经过近 5 年的努力,两篇《科学》的实验文章^[10-11]同时分别实现了 5nm 和 24nm 尺度的质子核磁共振,开启了基于金刚石 NV 量子传感器进行微观磁共振广泛研究的序幕.同年和接下来的几年间,一系列相关科研成果涌现,包括:趋磁细菌的磁共振成像^[12];活细胞中的温度探测^[13];高分辨率磁畴成像^[14];约翰逊噪声的探测^[15];室温大气环境中单分子顺磁共振谱^[16]及核磁共振谱^[17]被中国及美国研究组相继测

得;二维材料的磁共振探测^[18].近期的四项工作^[19-22]又把微观磁共振谱学分辨率提升到 1 Hz 甚至更好的水平.

总之,金刚石 NV 量子传感器在微观磁共振领域体现出独特的优势,此外,其还对温度和电场信号敏感,只是应用领域的拓展还不像磁这么广泛.其正在为物理、化学、材料、生命等领域的研究提供新技术、新方法的支撑.

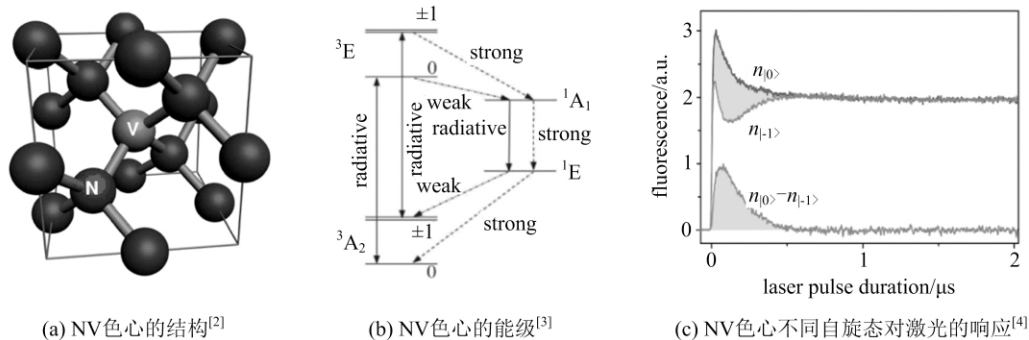


图 1 NV 色心
Fig.1 NV center

NV 色心的未成对电子构成了自旋三重态-单态体系,基态 3A_2 和第一激发态 3E 都是自旋三重态,能级差 1.945eV,基态 $m_s = 0$ 和 $m_s = \pm 1$ 之间有 2.87GHz 的零场劈裂,另有 1A_1 和 1E 两个中间的暗态^[23](图 1(b)).在激光照射下,NV 基态处于 $m_s = 0$ 和 $m_s = \pm 1$ 所产生的荧光强度是不同的.基态 $m_s = \pm 1$ 时,由于自旋-轨道耦合导致的三重态与单重态之间的 ISC (intersystem crossing) 占主导作用,电子更倾向于从激发态经过单重态再到基态 $m_s = 0$,该过程为无荧光辐射的弛豫过程;基态 $m_s = 0$ 时,ISC 作用较弱,电子更倾向于从激发态通过辐射光子回到基态 $m_s = 0$,产生荧光.两方面对比,可知 $m_s = 0$ 对应较强的荧光强度,这使得我们可以实现 NV 自旋态的光读出,而且在持续的激光照射后(μs 量级),两态的布局度都会被泵浦到 $m_s = 0$ 上,实现 NV 自旋态的初始化和检测^[24](图 1(c)).

1.2 哈密顿量资源

NV 色心基态的哈密顿量为

$$H = D \cdot S_z^2 + E \cdot (S_x^2 - S_y^2) - \gamma_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \sum_i \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_i.$$

式中, $D = 2.87\text{GHz}$ 为电子自旋在 NV 轴方向(z 方向)上的零场劈裂,其大小在一定温区与温度呈线性关系^[25],可以用来探测温度^[13,26-27].第二项为零场劈裂的非对角项,通过测得 E 的改变,可以得知应力和电场的变化^[28].第三项为静磁场的塞曼项,可以用来探测磁场.最后一项是 NV 电子和其他自旋的

1 NV 色心

1.1 原子结构和荧光的自旋依赖性质

NV 色心是金刚石晶格中的一种点缺陷,由一个替位的氮原子和一个邻位的空穴组成(图 1(a)),形成 C_{3v} 对称结构.NV 色心通常处于电中性 NV^0 或负电性 NV^- 状态,本文中说的 NV 色心皆指的是 NV^- .

相互作用,包括与自身 N 核自旋、环境中的核自旋和电子自旋的相互作用等,可以用来实现对其他自旋的探测和操控,以及量子比特拓展.

1.3 基于 NV 色心的弱磁探测

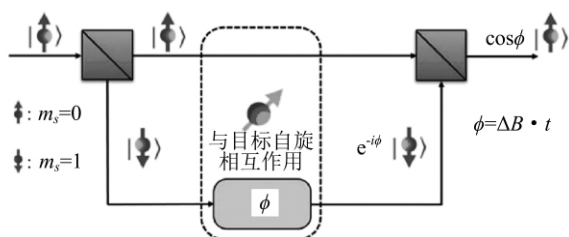
利用 NV 色心作为磁信号传感器,其主要原理^[7-9]如图 2 所示,首先通过激光照射将 NV 电子自旋态极化,接着以微波 $\pi/2$ 脉冲作用于 NV 自旋,将其制备到量子叠加态.此时 NV 自旋因与外磁场或者被测自旋相互作用而积累相位,相位的大小依赖于相互作用的强度和相位积累的时间.最后施加 $\pi/2$ 脉冲,将相位信息转化到 NV 自旋布局度上,实现对被测微弱磁场的测量.理想状况下,受量子投影噪声极限的限制,最小可探测磁场^[7]为

$$\delta B_{\min} \approx \frac{\hbar}{2\pi g \mu_B \sqrt{T_2 T}}.$$

式中, T_2 为电子自旋的相干时间, T 是总测量时间,正比于 T_2 和总测量次数, μ_B 是波尔磁矩, \hbar 是普朗克常量, $g \approx 2$ 为电子的朗德因子.对目前 NV 色心 0.1~1ms 的 T_2 典型值,测磁灵敏度可以达到 nTHz^{-1/2}级别.而且,NV 色心可以在纳米金刚石中稳定存在,使得其作为探头可以限制在 10 nm 量级的空间尺度内,这是传统方法无法实现的.

1.4 自主设备建设

为开展 NV 色心相关研究,我们自主搭建了实验平台,平台上主要包括光学共聚焦系统、可调磁场系统、微波和射频系统以及电子学控制系统(图 3).

图 2 NV 色心弱磁探测原理^[29]Fig.2 Principle of detection of weak magnetic field by NV center^[29]

为了满足不同的实验条件,我们研制了不同条件的平台,包括能够高保真度操控的量子计算平台、单分子磁共振实验平台、高真空低温平台、高场平台、扫描成像平台等。

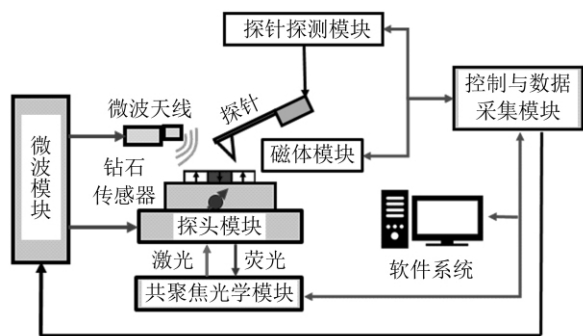


图 3 光探测磁共振谱仪框架图

Fig.3 Frame diagram of spectrometer of optically detected magnetic resonance

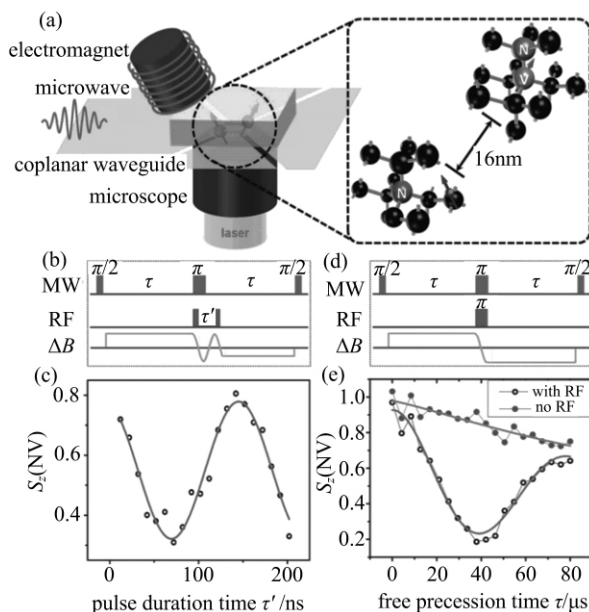
2 单分子顺磁共振

电子自旋有着比核自旋更高的磁矩,相比于单核自旋磁共振,单电子自旋的探测更易实现.单分子顺磁共振通过探测单分子上自旋标记的电子顺磁共振信号来获得单分子的结构和动力学信息,是实现单分子成像这一目标的重要手段.利用 NV 色心作为单自旋探针,我们在这个方向上先后实现了金刚石体内^[30]、体外^[16]、溶液中^[31]的单电子自旋探测,并且提出了一种零场顺磁共振新方法^[32],近期实现了细胞原位的铁蛋白分子成像^[33].

2.1 金刚石体内单电子自旋探测

金刚石中,除了 NV 色心外,还有众多不具有发光性质的缺陷^[34],通常称这些不发光的自旋为“暗自旋”^[35].对这些暗自旋进行探测及调控,既可以为体外单自旋探测提供可行性验证,又可以探索其用作量子寄存器的可拓展性^[30].

我们采用自旋回波探测双电子共振(又称为 SEDOR 或 DEER)技术对金刚石体内单个暗自旋(单电子自旋缺陷、N2 中心、自旋 1/2)进行了探测



(a) 实验装置示意图,探测到距 NV 色心 16nm 的暗自旋;(b)(c) 固定 τ 变化 τ' 测得了暗自旋的拉比振荡;(d)(e) 固定 τ' 为 π 脉冲,变化 τ ,在与自旋耦合处产生振荡。

图 4 金刚石体内暗自旋探测^[30]Fig.4 Detection of dark spin in diamond^[30]

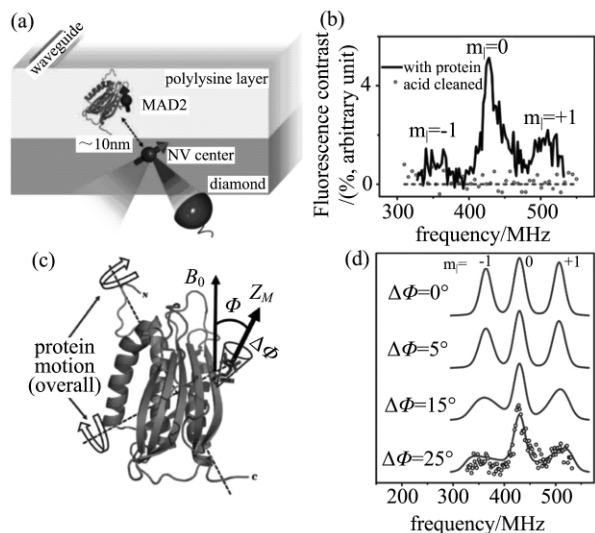
(图 4(a)).在 NV 的 Hahn 回波脉冲序列中间插入射频脉冲用来翻转暗自旋在 NV 处产生的等效磁场 ΔB ,从而在 NV 的相干态中产生相位.固定 τ ,逐步改变射频脉冲作用时间 τ' (图 4(b)),我们成功测得了暗自旋的 Rabi 振荡(图 4(c)).为了证明所测的是单电子自旋,我们固定 τ' 的时间长度为 π 操作,逐步改变 τ (图 4(d)),得到了单一的等于耦合强度的调制频率(图 4(e)).同时我们也成功通过量子逻辑门对暗自旋进行了操控,说明将金刚石体内的暗自旋用于可拓展的量子计算是可能的^[3].

2.2 室温下单个蛋白质分子磁共振谱

有了金刚石体内单电子自旋探测的基础,我们开始尝试体外单电子自旋探测.在此之前,有研究小组尝试探测金刚石表面的氮氧自由基信号^[36-37],但却没有测到标志性的三条超精细峰(¹⁴N 核自旋为 1).

我们通过分析认为,这可能是由于氮氧自由基在金刚石表面的光化学性质不稳定,在得到谱线之前很快就被降解,所以尝试将带有氮氧自由基标记(MTSSL)的 MAD2(mitotic arrest deficient-2)蛋白质分散在多聚赖氨酸中,冻干覆盖在金刚石表面,起到与表面隔离和固定的作用(图 5(a)).而为了得到足够长的相干时间,我们使用¹³C 同位素(核自旋为 1/2)纯化的金刚石探针,以降低 NV 周围¹³C 的核自旋噪声,同时在操控上应用高阶动力学解耦技

术,对 NV 和被探测自旋同时进行量子调控,对信号进行特异性滤波,进一步抑制噪声对 NV 相干性质的破坏.最终,我们成功得到了单分子磁共振谱^[16](图 5(b)).



(a) 实验装置示意图,多聚赖氨酸将 MAD2 蛋白分子保护并固定在金刚石表面;(b) 单分子磁共振谱,谱上显示出清晰的三条超精细峰(黑线),酸洗去除掉金刚石表面的蛋白质分子之后,谱线消失(红线),证明信号来自金刚石体外;(c) 分子运动模型,主轴方向和外磁场夹角 ϕ 存在一定分布;(d) 通过谱模拟,得到分子的运动信息。

图 5 单蛋白质分子磁共振谱^[16]

Fig.5 Single-protein magnetic resonance spectroscopy^[16]

观察所得谱线,发现其呈中间峰高瘦、两边峰矮胖的特点,我们分析认为这是由分子运动造成的.根据计算,氮氧自由基的超精细结构会随着分子与外磁场夹角的不同而显著变化,而在多聚赖氨酸中蛋白质的运动受到限制,应当会在某一夹角附近抖动(图 5(c)).依此模拟出的谱形和实验结果吻合得很好,同时我们也得到了分子的运动信息——根据实验结果反推出了分子大约在 25° 范围内抖动(图 5(d)).另外,我们成功测到了氮氧自由基的拉比振荡,说明其具备足够长的弛豫时间,可以实现相干的量子操控^[29].

2.3 溶液环境中单个 DNA 分子磁共振谱

在上节的工作中,我们将蛋白质分子用多聚赖氨酸固定在金刚石表面,探测单个蛋白质分子的磁共振谱.然而,水溶液环境是生物分子保持生物活性并进行生命活动所必需的环境,在水溶液环境中进行单分子的磁共振探测是研究其生物功能的必经之路.我室与南加州大学覃智峰教授合作,以双链 DNA 分子作为探测对象,首次在室温水溶液环境中

探测到单个 DNA 分子的磁共振谱^[31].

我们将 DNA 分子放置在钻石表面并填充水溶液以保持其生理状态(图 6(a)).一方面,为了防止 DNA 分子在溶液中的扩散,我们设计了一套化学反应流程:将 DNA 分子的一条链(图 6(a)下图红色虚线示意)一端通过氨基修饰,化学键合“拴”在钻石表面,这也保证了 DNA 分子在钻石表面的均匀分布;同时将一种常用的氮氧自由基顺磁标签标记到 DNA 的另一条链(图 6(a)下图蓝色实线示意),其可以在水溶液中与键合链自由的复合-解链.另一方面,得益于钻石微纳技术的发展,加工得到钻石纳米柱^[38](pillar),同时改进微波操控技术,使得探测效率大幅提升,能够快速测得单分子磁共振谱,信号获取时间从小时量级缩短到数分钟.两方面结合,我们成功地获取了水溶液环境下单个 DNA 分子的磁共振谱(图 6(c)和(d)),并通过谱分析展宽和超精细分裂大小得到其动力学和环境特征信息。

2.4 纳米尺度零场顺磁共振谱学

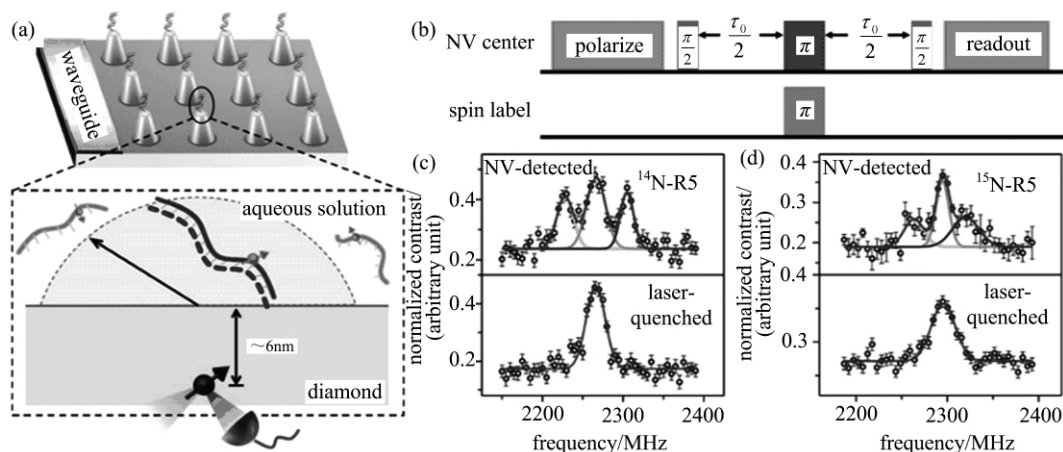
电子顺磁共振是当代重要的物质科学研究手段.人们可以根据顺磁共振谱中电子自旋的精细和超精细结构获取被测样品的动力学、结构等重要信息.但是由于磁场的存在,不同取向的分子会有不同的共振峰,从而不可避免地会引起谱线的非均匀展宽,使信息的获取变得困难.目前技术发展的一个方向是通过不断提高的强磁场来部分去除这种展宽的影响^[39],但存在技术挑战且成本高昂.而另一种简单直接的方式是不加磁场,此时自旋系统的能级结构只取决于系统的内禀相互作用,不再与分子取向有关,原则上可以完全移除非均匀展宽^[40-43].这种称之为零场顺磁共振的方法在几十年前就已经提出,但是受探测原理限制,传统顺磁共振谱仪的探测灵敏度依赖于磁场大小,在零场下的探测灵敏度极低,往往需要厘米尺寸的样品量来累积足够大的热极化下的磁信号,极大地限制了零场顺磁共振方法的应用.这导致该方法几十年来止步不前,并未获得广泛应用。

我们针对零场顺磁共振目前的困境,采用了高灵敏度的金刚石 NV 色心量子传感器和新颖的量子探测方法,来实现零场顺磁共振.以往使用的基于 NV 色心的顺磁共振技术并不能直接应用到零场情形,因为它需要对目标自旋进行精确操控,这在零场下十分困难.为了解决这一难题,我们用精心设计的微波脉冲连续驱动 NV 色心(图 7(c)),通过改变驱动功率可以连续调控 NV 的能级劈裂,当其和目标

自旋的能级劈裂匹配时会产生共振信号(图 7(b)),过程中并不涉及对目标自旋的任何操控^[32].实验上,我们成功实现了对 NV 色心周围 15 nm 范围内的约 4 个金刚石内部电子自旋的零场检测(图 7(a)),获得了清晰的零场顺磁共振谱,并从中直接提取了目标自旋的超精细常数(图 7(e)).

这种新方法避开了非零场下谱线展宽的干扰,可以直接在纳米尺度研究待测目标的能级结构,使

得零场顺磁共振技术在单分子尺度上的应用成为可能.之前已经有研究表明,电子自旋标签的超精细常数对分子所处的局域环境的电学性质十分敏感,使用这一方法未来有望在单个分子尺度研究这种局域性质.另外该方法也可以用于解析电子-电子相互作用,如果在单个分子上标记多个自旋标签,可以实现单分子的结构解析.



(a) 实验装置示意图, 钻石纳米柱可以大幅提高荧光收集效率, 通过“拴”在纳米柱顶端的 DNA 单链复合溶液中标记有氮氧自由基的 DNA 互补链, 来测得单 DNA 分子信号; (b) 探测序列; (c) (d) 单 DNA 分子磁共振谱, 将氮氧自由基标记中的 ^{14}N 替换成 ^{15}N , 发现超精细峰位置相应改变, 证明信号来自氮氧自由基标记.

图 6 单 DNA 分子磁共振谱^[31]

Fig.6 Single-DNA magnetic resonance spectroscopy^[31]

2.5 细胞原位铁蛋白分子成像

在细胞原位实现纳米级分子成像是生物学研究的重要目标之一.在众多成像技术中,磁共振成像技术能够快速、无破坏地获取样品体内的自旋分布图像,已经广泛应用在多个科学领域中.特别是在临床医学中,因其对生物体几乎无损伤,对疾病的机理研究、诊断和治疗起着重要的作用.然而,传统的磁共振成像技术使用磁感应线圈作为传感器,空间分辨率极限在 1 000 nm 量级,无法进行细胞内分子尺度的成像.

为突破传统磁共振成像的分辨率极限,我们使用 NV 色心作为磁敏感单元(以下简称“钻石传感器”),自主研制了纳米磁共振成像实验平台.激光、微波对 NV 进行操作形成一个量子传感器,能够将细胞内的分子的微弱磁信号转换为光信号从而能够使用单光子探测器进行读出.自制的原子力显微镜实现细胞样品的定位和扫描,首先将样品中的分子靠近钻石传感器至 10 nm 以内,进而通过空间上的纳米级位置移动实现对细胞内分子的成像^[33](图 8(a)).

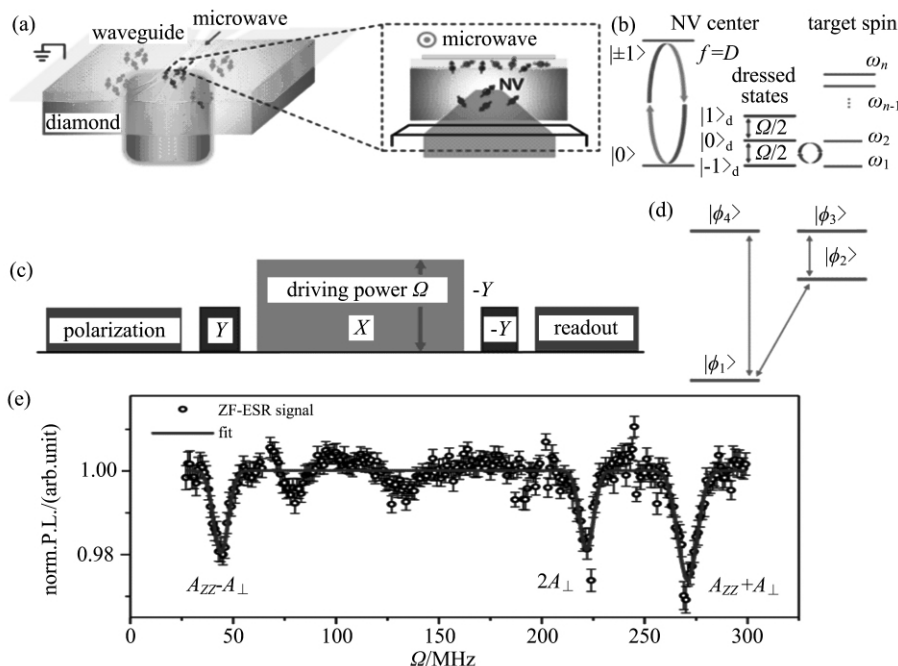
我们使用铁代谢和铁蛋白功能研究中的模式细

胞——人的肝癌细胞株(HepG2)进行纳米磁成像实验研究(图 8(b)).磁性信号来源于铁蛋白分子内的铁离子,在室温下具有顺磁性.首先我们使用高压冷冻-冷冻替代方法将活细胞瞬间固定并包埋,然后用切片的方法将细胞剖开,并用基于钻石刀的超薄切片技术将表面修整成纳米级平整度(图 8(c)).这时,存在于细胞内部的蛋白质暴露在细胞剖面上,可以与钻石传感器近距离接触.通过对样品进行扫描,我们观测到了细胞内部存在于细胞器中的铁蛋白,分辨率达到了 10nm(图 8(g)).为了拓展成像功能,实验小组还发展了电镜-磁关联成像技术,同时使用两种不同的技术手段实现了对同一铁蛋白团簇的观测(图 8(d)~(f)).

该工作将细胞内蛋白质分子磁成像的空间分辨率提高了近 2 个数量级,为未来实现细胞原位蛋白质磁共振成像打下了良好的技术基础,也为开展细胞原位分子尺度的磁共振谱学研究提供了可能.

3 纳米尺度核磁共振

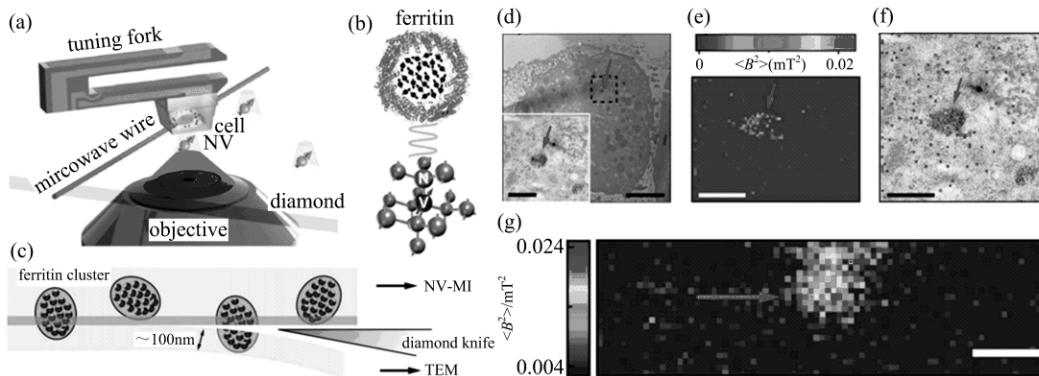
系综核磁共振(NMR)技术已经成熟,在物理、医



(a) 实验装置示意图, 利用 NV 色心测其附近目标自旋; (b) NV 自旋缀饰态与目标自旋能级劈裂匹配产生共振; (c) 探测序列; (d) ^{15}N P1 中心能级结构; (e) ^{15}N P1 中心零场顺磁共振谱。

图 7 纳米尺度零场顺磁共振谱^[32]

Fig.7 Nanoscale zero-field magnetic resonance spectroscopy^[32]



(a) 实验装置示意图, 利用浅层 NV 探测细胞内铁自旋信号, 细胞嵌入树脂中固定在音叉上, 并可以在 NV 上方扫描, 从而实现磁成像; (b) NV 和 Ferritin 结构示意图, 黑色箭头表示 Fe^{3+} 电子自旋; (c) 电镜-磁关联成像切片示意图, 两部分分别用作电镜成像和磁成像, 蓝色条带表示磁成像深度 $\sim 10\text{ nm}$, 而在电镜成像中, 成像深度 $\sim 100\text{ nm}$; (d) 电镜成像; (e) 磁成像; (f) 电镜-磁关联成像; (g) 高分辨率磁成像, 像素大小 8.3 nm 。

图 8 细胞原位铁蛋白分子成像^[33]

Fig.8 Magnetic imaging of ferritins in a single cell^[33]

学、材料等领域获得巨大成功. 为了最终通向单分子成像, 人们继续探索单核磁共振技术. 相比于单电子自旋探测, 单核自旋探测需要将灵敏度提高 3 个数量级, 而 NV 色心是目前为止最可能实现该目标的测磁手段. 2012 年, 3 个研究组同时测到了金刚石体内单个 ^{13}C 核自旋^[44-46], 展示了基于 NV 色心探针的单核自旋探测的可行性. 我室在该方向上先后实现了金刚石体外纳米尺度核磁共振^[11]、体内核自旋簇探测^[47]、

纳米尺度水的核磁共振^[48]等, 下面具体介绍.

3.1 纳米尺度核自旋磁共振

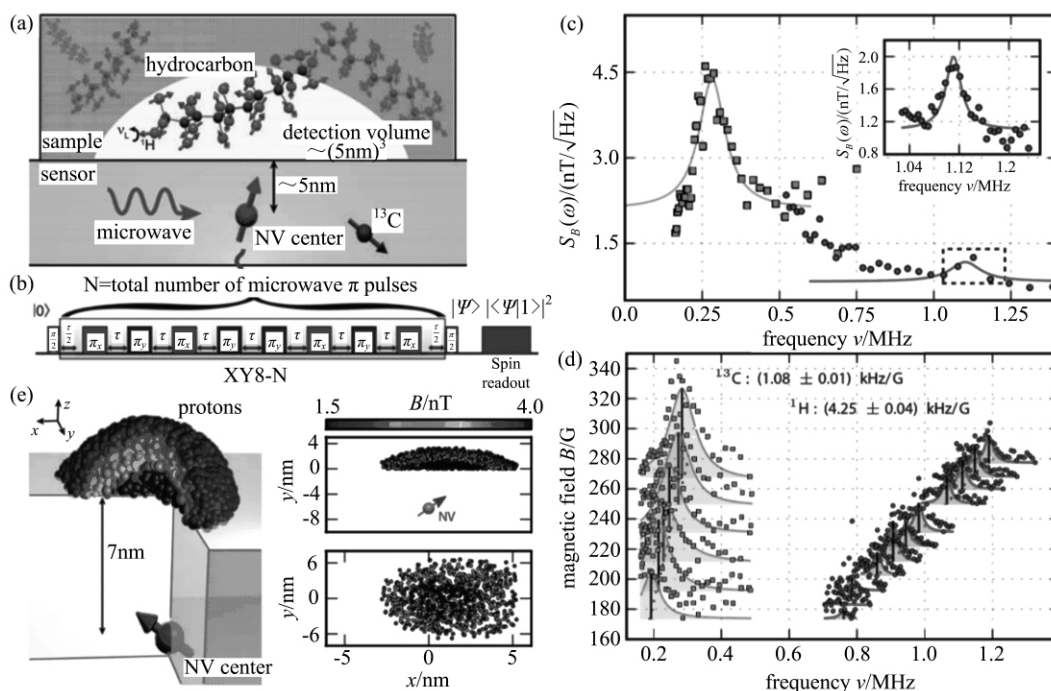
在金刚石体内单核自旋探测已经实现的基础上, 2013 年, 我们与德国斯图加特大学 Wrachtrup 组合作, 实现了对 $(5\text{ nm})^3$ 体积液体和固体有机样品中质子信号的检测^[11].

我们用近表面 NV 色心作为探针, 探测金刚石表面液体和固体中质子的信号(图 9(a)). 小系综质

特
约
评
述

子在外磁场中进行 Larmor 进动会产生幅度和相位统计涨落的信号,而在 NV 上施加典型的动力学去耦序列 XY8-N 可用于探测此自旋噪声(图 9(b)).N 个 π 脉冲像滤波器一样,会对特定频率噪声进行放大,而抑制其他频率噪声分量,故可以通过变化脉冲间的演化时间 τ 测量自旋噪声谱.所得 NMR 谱如图 9(c)所示,较强的信号来自于金刚石体内的 ^{13}C 核自旋(方块点,用 CPMG6 序列测得);较弱的信号

为表面镜头油中的质子产生(圆点,用 XY8-160 序列测得).两种信号的频率正比于外磁场,斜率即为各自的旋磁比(图 9(d)).我们根据实验数据对探测到样品的体积进行数值仿真,三维图形象地显示了不同位置质子对信号的贡献,其中最近邻 104 个质子对信号的贡献约为 70%,不同颜色表示贡献大小不同^[3](图 9(e)).



(a) 实验装置示意图,利用浅层 NV 探测到 $(5\text{nm})^3$ 体积的核自旋;(b) XY8-N 探测序列;(c) 核磁共振谱,黄线来自金刚石体内 ^{13}C ,蓝线来自镜头油中质子;(d) 两种信号频率正比于外磁场,斜率为各自旋磁比;(e) 模拟不同位置处质子对信号的贡献。

图 9 纳米尺度核磁共振^[11]

Fig.9 Nanoscale nuclear magnetic resonance^[11]

3.2 单核自旋簇结构分析

核磁共振在物理、生物及化学材料等领域具有重要的应用,而当前实现单分子核磁共振是此领域的一大挑战.我们基于钻石量子传感器,成功地在室温大气环境下实现了单核自旋对的探测及其原子尺度的结构分析.具体而言,我们将动力学解耦序列作用在 NV 上,成功探测到距离其约 1 nm 处的单 ^{13}C - ^{13}C 对,刻画出两个核自旋的相互作用,并且以原子尺度分辨率解析出自旋对的空间取向^[47](图 10(a)和(b)).这些结果表明动力学解耦结合 NV 单自旋探针,是核磁共振实现单分子结构解析的切实可行的手段.

在 NV 本征态 $|m_s = 0, +1\rangle$ 基矢下, NV 与 ^{13}C - ^{13}C dimer 耦合哈密顿量^[49-50]为

$$H = \omega_0 |0\rangle\langle 0| + \omega_1 |1\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 1| \otimes$$

$(A_1 \cdot I_1 + A_2 \cdot I_2) + I_1 \cdot \mathcal{D}_{12} \cdot I_2 + \omega_C (I_{1,z} + I_{2,z})$. 式中, ω_C 为核自旋塞曼频率, $A_{1,2}$ 为核自旋 $I_{1,2}$ 与 NV 自旋态 $|1\rangle$ 的耦合, \mathcal{D}_{12} 为核自旋 I_1 和 I_2 内部的偶极耦合张量.强磁场下, dimer 的动力学演化可以用赝自旋(pseudo-spin)模型描述,其动力学行为可以用 Hamiltonian 描述^[49]为

$$H_{ps}^{(m_s)} = \frac{1}{2} \mathbf{h}(m_s) \cdot \boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{2} (X\sigma_x + Z^{(m_s)}\sigma_z).$$

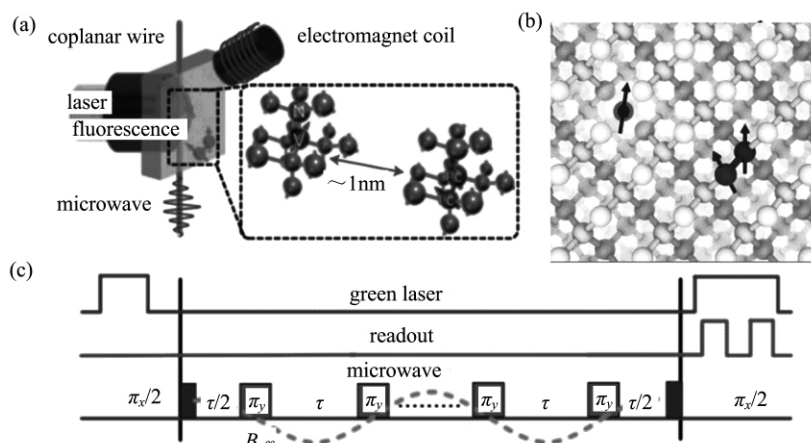
式中,赝自旋感受到的有效场 $\mathbf{h}^{(a)}$ 的 X 和 $Z^{(m_s)}$ 分量分别为两个核自旋的相互作用强度及与 NV 自旋的耦合强度之差, $|m_s\rangle$ 为 NV 的电子自旋态.在此有效场作用下, dimer 开始在两个赝自旋状态之间周期演化,从而在 NV 上产生一个周期变化的磁场.在 NV 上施加动力学去耦脉冲(图 10(c)),通过测量 dimer 有效场产生的相位积累,可以得到 dimer

的信息.通过改变静磁场和动力学解耦序列,测得 NV 在 $|m_s=0, +1\rangle$ 和 $|m_s=0, -1\rangle$ 子空间里的一系列退相干曲线,数值拟合得到 X 、 $Z_{\parallel}^{(m_s)}$ 、 $Z_{\perp}^{(m_s)}$ $\gamma_c B_0$ 的大小,进一步分析便可得到 dimer 的取向和空间位置.以上结果证明动力学解耦作用在 NV 上,是 NMR 实现单分子结构解析的切实可行的手段,为今后实现体外核自旋原子尺度的空间成像打下了基础^[3].

3.3 纳米尺度水分子的磁偶极耦合探测

金刚石体内核自旋相互作用探测以及体外纳米

尺度核磁共振都已实现,2016 年,Lukin 组实现了单分子核自旋磁共振^[17],2017 和 2018 年,Wrachtrup 与 Walsworth 组又分别实现了宏观尺度化学位移^[51]和 J 耦合^[52]的测量.然而体外纳米尺度的核自旋相互作用探测,即二维纳米级核磁共振,仍然是一个具有挑战性的难题,这对分子结构分析十分重要.2018 年,我们利用 NV 色心单自旋探针,成功测到了水分子的两个质子之间的磁偶极相互作用^[48](图 11(a)).



(a) 实验装置示意图,探测到距离 NV 约 1 nm 的 ^{13}C - ^{13}C 对;(b) 金刚石体内探测示意图;(c) 探测序列

图 10 单核自旋簇结构分析^[47]

Fig.10 Structure analysis of single nuclear-spin clusters^[47]

我们首先采用一个周期性的动力学解耦序列 XY8-K(图 11(b)),探测到了水中质子的核磁共振信号(图 11(c)).而偶极耦合一般小于 100 kHz,为了测到这么弱的信号,我们采用了关联谱的方法来探测(图 11(d)).所得信号(图 11(e))由大约 7000 个水分子贡献,相应的有效样本体积为 2.2×10^{-22} L.通过谱分析,将中心峰设为 $\Delta f_0 = 0$ kHz,可得到其他几个峰位置 $\Delta f_1 = 15.1$ kHz、 $\Delta f_2 = 33.6$ kHz(图 11(f)),我们可以推导出冰纳米晶体的取向和质子对的方向(图 11(g))——与磁场夹角 $\theta = 54^\circ$ 、 41° 、 70° 、 22° (误差在 $\pm 5^\circ$).这是迈向纳米级二维核磁共振的关键步骤,也解决了目前室温下纳米级水结构研究方法匮乏的问题.我们还需要能够测量分子中两个质子之间的距离,这在未来可以通过调节高磁场的角度实现.

4 精密测量在基础物理领域的应用

根据 NV 色心的哈密顿量资源,还可将 NV 色心用于振动测量^[53]、电场测量^[28]、温度测量^[13,25-27]等其他精密测量.我室将基于 NV 色心的精密测量

用于基础物理领域,取得了一系列进展.下面对这些工作做简单介绍.

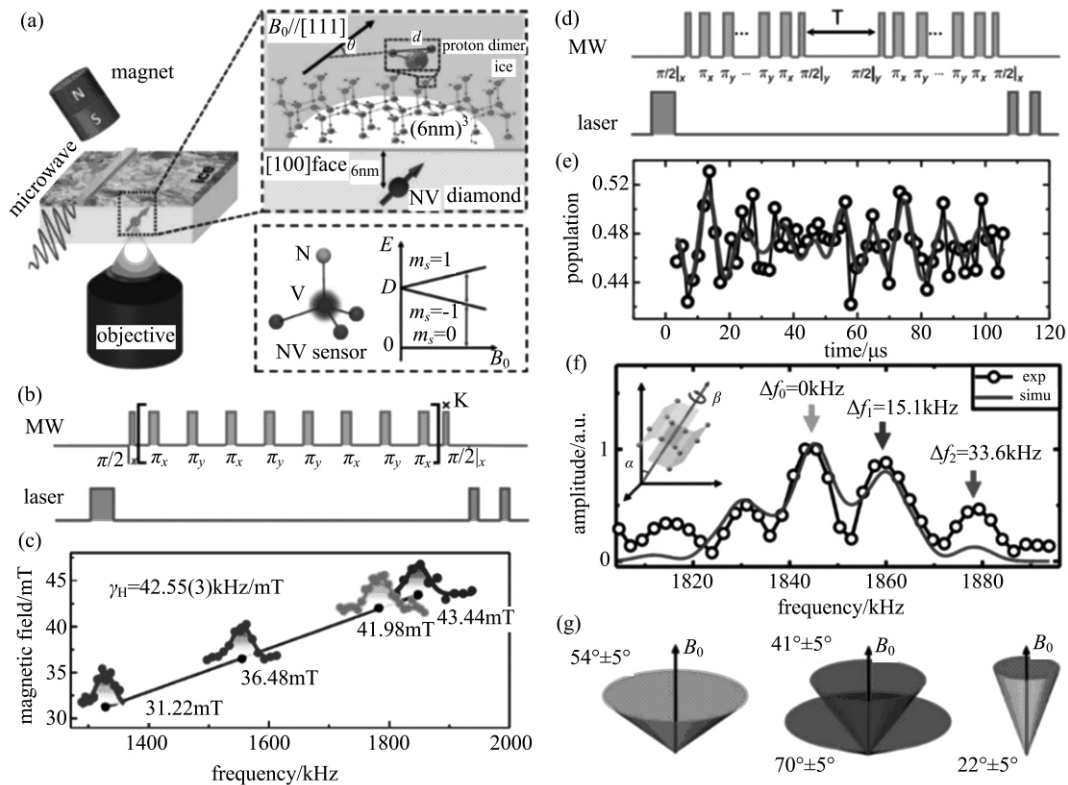
4.1 直接测量拓扑数

拓扑数可以表征不同拓扑相之间的转变,这是 Landau 的对称性破坏图像所没有描述的.自从发现量子霍尔效应以来,更多的拓扑相被理论预测并得到实验验证.然而,直接测量各种拓扑相的拓扑数仍然是实验上的难题.

我们利用金刚石中 NV 色心量子体系,通过精确调制 NV 的哈密顿量,展示了量子线拓扑相变的链子模拟,并使用了寻找特征值的量子算法,成功提取了色散关系和拓扑数^[54].这一方法可以进一步推广到更复杂的拓扑系统.

4.2 搜寻标准模型以外新粒子

寻找粒子物理标准模型之外的新粒子对于探索新物理至关重要,这些新粒子往往会被用于填补当前粒子物理学、天体物理和宇宙学等多方面的理论缺陷.近年来,人们发展了一系列精巧的实验装置,在 20 μm 以上的力程范围内开展了电子与核子相互作用的搜寻.然而,在更短的力程范围内开展实验



(a) 实验装置示意图, 利用浅层 NV 探测到 $(6 \text{ nm})^3$ 体积水中质子信号; (b) XY8-K 探测序列; (c) 核磁共振谱, 信号频率正比于外磁场, 斜率为旋磁比; (d) 关联谱序列; (e) 核自旋自由演化包络; (f) 傅里叶变换谱; (g) 冰纳米晶体取向。

图 11 纳米尺度水分子磁偶极耦合探测^[48]

Fig.11 Detection of magnetic dipolar coupling of water molecules at the nanoscale^[48]

研究面临一系列挑战。

我室提出并实现了一种崭新的探测方法^[55], 即将金刚石近表面 NV 色心的电子自旋用作传感器来搜寻小于 $20 \mu\text{m}$ 范围的电子与核子相互作用。实验表明新传感器可以探索的力程范围是 $0.1 \mu\text{m} \sim 2.3 \mu\text{m}$ 。我们在其有效力程范围尚未发现新粒子存在的证据, 为电子-核子相互作用的探索提供了新的观测约束。这一新方法也可以推广到其他自旋相关的新相互作用的研究, 从而为利用单自旋量子传感器来研究超出标准模型的新物理提供了可能性, 有望激发宇宙学、天体物理和高能物理等多个基础科学的广泛兴趣。

4.3 对新奇自旋相互作用做出新实验限定

在上节的工作中, 我室在国际上首次提出可以将 NV 色心单自旋量子传感器用于搜寻电子与核之间的新奇自旋相互作用, 并将实验搜寻的力程拓展到亚微米尺度。紧接着, 我们对自旋为 1 的轴矢量玻色子诱导的极化电子之间的相互作用展开研究^[56]。

我们首先发展了基于 NV 色心的极化电子自旋信号测量技术, 成功探测到激光极化后的并五苯样

品产生的极化电子自旋信号, 然后利用不同深度的 NV 色心测量极化电子自旋信号, 得到在力程 $500 \mu\text{m}$ 处的耦合上界为 $|g_A^e g_A^c / (4\pi\hbar c)| \leq 1.8 \times 10^{-19}$, 该结果相比针对这种相互作用的原有国际最好水平提升 50 倍左右, 并将实验数据与标准模型以内的磁偶极相互作用比较分析, 在其有效力程范围未发现新粒子存在的证据, 这为极化的电子-电子相互作用的探索提供了新的实验观测约束。

5 结论

精密的测量技术可以为新科学的发现提供机遇, 为新技术的发展提供支持, 深入微观领域的精密测量必将会促进相关领域的发展。基于此钻石传感器在技术方法上已经实现了 5 nm 空间分辨能力的核磁共振成像、达到赫兹谱线分辨能力的谱学等; 在物理应用上包括二维磁性材料纳米分辨率的磁成像; 生物应用包括单蛋白质分子磁共振谱学、细胞内温度检测等。这些进展体现出钻石量子传感器在各领域应用的潜力和前景, 这也是为什么越来越多的研究组进行这一领域的研究, 涉及的方向涵盖物理、

化学、材料、生命等,其优越的应用前景,值得我们继续为之努力。

参考文献(References)

- [1] FEYNMAN R P. There's plenty of room at the bottom[R]. Pasadena, CA, USA: Annual Meeting of the American Physical Society, 1959.
- [2] 孔熙.基于金刚石固态单自旋的单核自旋灵敏度磁共振实验研究[D].合肥:中国科学技术大学,2015.
- [3] 张琪,王鹏飞,石发展,等.基于室温单自旋磁共振技术的量子精密测量[J].中国科学:信息科学,2014,44(3): 329-344.
ZHANG Qi, WANG Pengfei, SHI Fazhan, et al. Quantum precision metrology based on single-spin magnetic resonance [J]. Scientia Sinica (Informationis), 2014,44(3): 329-344.
- [4] 张琪.基于金刚石氮-空位色心探针的室温单分子磁共振[D].合肥:中国科学技术大学,2017.
- [5] GRUBER A, DRÄBENSTEDT A, TIETZ C, et al. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers[J]. Science, 1997, 276:2012-2014.
- [6] J ELEZKO F, GAEBEL T, POPA I, et al. Observation of coherent oscillations in a single electron spin[J]. Phys Rev Lett,2004, 92: 076401.
- [7] MAZE J R, STANWIX P L, HODGES J S, et al. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond [J]. Nature, 2008, 455: 644-647.
- [8] BALASUBRAMANIAN G, CHAN I Y, KOLESOV R, et al. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions[J]. Nature, 2008, 455:648-651.
- [9] TAYLOR J M, CAPPELLARO P, CHILDRESS L, et al. High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution[J]. Nat Phys,2008, 4:810-816.
- [10] MAMIN H J, KIM M, SHERWOOD M H, et al. Nanoscale nuclear magnetic resonance with a nitrogen-vacancy spin sensor[J]. Science,2013, 339: 557-560.
- [11] STAUDACHER T, SHI F, PEZZAGNA S, et al. Nuclear magnetic resonance spectroscopy on a (5-nanometer)³ sample volume[J]. Science, 2013, 339: 561-563.
- [12] LE SAGE D, ARAI K, GLENN D R, et al. Optical magnetic imaging of living cells [J]. Nature, 2013, 496: 486-489.
- [13] KUCSKO G, MAURER P C, YAO N Y, et al. Nanometre-scale thermometry in a living cell [J]. Nature, 2013, 500:54-58.
- [14] TETIENNE J P, HINGANT T, KIM J V, et al. Nanoscale imaging and control of domain-wall hopping with a nitrogen-vacancy center microscope[J]. Science, 2014, 344: 1366-1369.
- [15] Z EISEL A, MUÑOZ-MANCHADO A B, CODELUPPI S, et al. Cell types in the mouse cortex and hippocampus revealed by single-cell RNA-seq[J]. Science, 2015, 347: 1138-1142.
- [16] SHI F, ZHANG Q, WANG P, et al. Single-protein spin resonance spectroscopy under ambient conditions [J]. Science, 2015, 347: 1135-1138.
- [17] LOVCHINSKY I, SUSHKOV A O, URBACH E, et al. Nuclear magnetic resonance detection and spectroscopy of single proteins using quantum logic[J]. Science, 2016, 351: 836-841.
- [18] L OVCHINSKY I, SANCHEZ-YAMAGISHI J D, URBACH E K, et al. Magnetic resonance spectroscopy of an atomically thin material using a single-spin qubit [J]. Science, 2017, 355: 503-507.
- [19] BOSS J M, CUJIA K S, ZOPES J, et al. Quantum sensing with arbitrary frequency resolution [J]. Science,2017, 356: 837-840.
- [20] ASLAM N, PFENDER M, NEUMANN P, et al. Nanoscale nuclear magnetic resonance with chemical resolution[J]. Science, 2017, 357: 67-71.
- [21] SCHMITT S, GEFEN T, STÜRNER F M, et al. Submillihertz magnetic spectroscopy performed with a nanoscale quantum sensor [J]. Science, 2017, 356: 832-837.
- [22] GLENN D R, BUCHER D B, LEE J, et al. High-resolution magnetic resonance spectroscopy using a solid-state spin sensor [J]. Nature, 2018, 555: 351-354.
- [23] DOHERTY M W, MANSON N B, DELANEY P, et al. The negatively charged nitrogen-vacancy centre in diamond: The electronic solution [J]. New J Phys, 2011, 13: 025019.
- [24] S TEINER M, NEUMANN P, BECK J, et al. Universal enhancement of the optical readout fidelity of single electron spins at nitrogen-vacancy centers in diamond[J]. Phys Rev B, 2010, 81: 035205.
- [25] ACOSTA V M, BAUCH E, LEDBETTER M P, et al. Temperature dependence of the nitrogen-vacancy magnetic resonance in diamond [J]. Phys Rev Lett, 2010, 104: 070801.
- [26] NEUMANN P, JAKOBI I, DOLDE F, et al. High-precision nanoscale temperature sensing using single defects in diamond [J]. Nano Lett, 2013, 13: 2738-2742.
- [27] TOYLI D M, DE LAS CASAS C F, CHRISTLE D J, et al. Fluorescence thermometry enhanced by the quantum coherence of single spins in diamond[J]. Proc National Acad Sci, 2013, 110: 8417-8421.
- [28] DOLDE F, FEDDER H, DOHERTY M W, et al.

- Electric-field sensing using single diamond spins [J]. *Nat Phys*, 2011, 7: 459-463.
- [29] 张琪, 石发展, 杜江峰. “钻石钥匙”开启单分子磁共振研究之门[J]. *物理*, 2015, 44: 565-575.
ZHANG Qi, SHI Fazhan, DU Jiangfeng. A “diamond key” opens the door to single-molecule magnetic resonance studies[J]. *Physics*, 2015, 44: 565-575.
- [30] SHI F, ZHANG Q, NAYDENOV B, et al. Quantum logic readout and cooling of a single dark electron spin [J]. *Phys Rev B*, 2013, 87: 195414.
- [31] SHI F, KONG F, ZHAO P, et al. Single-DNA electron spin resonance spectroscopy in aqueous solutions[J]. *Nat Method*, 2018, 15: 697-699.
- [32] KONG F, ZHAO P, YE X, et al. Nanoscale zero-field electron spin resonance spectroscopy[J]. *Nat Comm*, 2018, 9: 1563.
- [33] WANG P, CHEN S, GUO M, et al. Nanoscale magnetic imaging of ferritins in a single cell[J]. *Science Advances*, 2019, 5: eaau8038.
- [34] ZAITSEV A M. *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*[M]. Berlin: Springer, 2001.
- [35] EPSTEIN R J, MENDOZA F M, KATO Y K, et al. Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond [J]. *Nat Phys*, 2005, 1: 94-98.
- [36] GROTZ B, BECK J, NEUMANN P, et al. Sensing external spins with nitrogen-vacancy diamond[J]. *New J Phys*, 2011, 13: 055004.
- [37] MAMIN H J, SHERWOOD M H, RUGAR D. Detecting external electron spins using nitrogen-vacancy centers[J]. *Phys Rev B*, 2012, 86: 195422.
- [38] MOMENZADEH S A, STÖHR R J, DE OLIVEIRA F F, et al. Nanoengineered diamond waveguide as a robust bright platform for nanomagnetometry using shallow nitrogen vacancy centers[J]. *Nano Lett*, 2015, 15: 165-169.
- [39] SMIRNOV A I. Spin-labeling in high-field EPR [M]// GILBERT B C, DAVIES M J, MURPHY D M. *Electron Paramagnetic Resonance: Volume 18*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2002: 109-136.
- [40] BOGLE G S, SYMMONS H F, BURGESS V R, et al. Paramagnetic resonance spectrometry at zero magnetic field[J]. *Proc Phys Soc*, 1961, 77: 561-566.
- [41] COLE T, KUSHIDA T, HELLER H C. Zero-field electron magnetic resonance in some inorganic and organic radicals[J]. *J Chem Phys*, 1963, 38: 2915.
- [42] BRAMLEY R, STRACH S J. Electron paramagnetic resonance spectroscopy at zero magnetic field [J]. *Chem Rev*, 1983, 83: 49-82.
- [43] BRAMLEY R. Variable-frequency electron paramagnetic resonance[J]. *Int Rev Phys Chem*, 1986, 5: 211-217.
- [44] ZHAO N, HONERT J, SCHMID B, et al. Sensing single remote nuclear spins [J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 657-662.
- [45] K OLKOWITZ S, UNTERREITHMEIER Q P, BENNETT S D, et al. Sensing distant nuclear spins with a single electron spin[J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 137601.
- [46] TAMINIAU T H, WAGENAAR J J T, VAN DER SAR T, et al. Detection and control of individual nuclear spins using a weakly coupled electron spin[J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 137602.
- [47] SHI F, KONG X, WANG P, et al. Sensing and atomic-scale structure analysis of single nuclear-spin clusters in diamond[J]. *Nat Phys*, 2014, 10: 21-25.
- [48] YANG Z, SHI F, WANG P, et al. Detection of magnetic dipolar coupling of water molecules at the nanoscale using quantum magnetometry[J]. *Phys Rev B*, 2018, 97: 205438.
- [49] ZHAO N, HU J, HO S, et al. Atomic-scale magnetometry of distant nuclear spin clusters via nitrogen-vacancy spin in diamond [J]. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 242-246.
- [50] ZHAO N, HO S, LIU R. Decoherence and dynamical decoupling control of nitrogen vacancy center electron spins in nuclear spin baths[J]. *Phys Rev B*, 2012, 85: 115303.
- [51] ASLAM N, PFENDER M, NEUMANN P, et al. Nanoscale nuclear magnetic resonance with chemical resolution[J]. *Science*, 2017, 357: 67-71.
- [52] GLENN D R, BUCHER D B, LEE J, et al. High resolution magnetic resonance spectroscopy using solid-state spins[J]. *Nature*, 2018, 555: 351-354.
- [53] K OLKOWITZ S, JAYICH A C B, UNTERREITHMEIER Q P, et al. Coherent sensing of a mechanical resonator with a single-spin qubit[J]. *Science*, 2012, 335: 1603-1606.
- [54] KONG F, JU C, LIU Y, et al. Direct measurement of topological numbers with spins in diamond[J]. *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 060503.
- [55] RONG X, WANG M, GENG J, et al. Searching for an exotic spin-dependent interaction with a single electron-spin quantum sensor[J]. *Nat Comm*, 2018, 9: 739.
- [56] RONG X, JIAO M, GENG J, et al. Constraints on a spin-dependent exotic interaction between electrons with single electron spin quantum sensors [J]. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 080402.