

金刚石表面纳米尺度水分子的相变观测

杨志平 孔熙 石发展 杜江峰

Phase transition observation of nanoscale water on diamond surface

Yang Zhi-Ping Kong Xi Shi Fa-Zhan Du Jiang-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067601 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211348

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211348>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金刚石氮空位中心自旋量子调控

Quantum control of nitrogen-vacancy center in diamond

物理学报. 2018, 67(12): 120302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180755>

基于金刚石体系中氮-空位色心的固态量子传感

Solid quantum sensor based on nitrogen-vacancy center in diamond

物理学报. 2018, 67(16): 160301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180788>

基于金刚石氮-空位色心的精密磁测量

High-resolution magnetometry based on nitrogen-vacancy centers in diamond

物理学报. 2018, 67(16): 167601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181084>

金刚石氮-空位色心的原子自旋声子耦合机理

Atomic spin and phonon coupling mechanism of nitrogen-vacancy center

物理学报. 2021, 70(6): 068501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201848>

基于金刚石固态单自旋的纳米尺度零场探测

Nanoscale zero-field detection based on single solid-state spins in diamond

物理学报. 2021, 70(21): 213301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211363>

基于金刚石NV色心的纳米尺度磁场测量和成像技术

Nanoscale magnetic field sensing and imaging based on nitrogen-vacancy center in diamond

物理学报. 2018, 67(13): 130701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180243>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

金刚石表面纳米尺度水分子的相变观测*

杨志平¹⁾²⁾ 孔熙^{3)†} 石发展^{1)2)4)‡} 杜江峰¹⁾²⁾⁴⁾

1) (中国科学技术大学物理学院, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

2) (中国科学技术大学, 中国科学院微观磁共振重点实验室, 合肥 230026)

3) (南京大学物理系, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

4) (中国科学技术大学, 中国科学院量子信息与量子科技创新研究院, 合肥 230026)

(2021 年 7 月 22 日收到; 2021 年 8 月 17 日收到修改稿)

水是自然界中最重要的物质之一, 研究界面或受限体系的水分子动力学具有重要的科学意义. 近些年新兴的基于氮-空位 (NV) 色心的纳米磁共振技术可以同时观测纳米尺度的核磁信号和温度. 本文利用单个 NV 色心成功探测到金刚石表面纳米尺度水分子分别在固态和液态条件下的核磁信号, 并通过改变温度成功观测到该纳米尺度水层的固-液相变. 实验结果表明, 基于 NV 色心的核磁共振技术可以有效地探测纳米尺度物质的结构和动力学行为, 为纳米尺度受限体系相关科学的研究提供新的探测手段.

关键词: 氮-空位色心, 量子传感, 纳米核磁共振, 水分子固-液相变**PACS:** 76.70.Hb, 32.30.Dx, 85.35.Gv, 03.67.Ac**DOI:** 10.7498/aps.71.20211348

1 引言

水是自然界中最重要的物质之一, 在许多生物和化学体系都发挥着重要的作用, 然而人们至今都未能完全理解水分子结构的多样性及其动力学的复杂性. 水周围的环境会影响水的某些物理化学性质, 如扩散系数、相变温度等. 处于界面或受限环境中的水, 有很强的尺寸效应, 表现出与体相水完全不同的结构和动力学行为, 可以引起许多新奇的现象, 如水中氢核的量子效应^[1], 温度导致纳米管道亲疏水性的变化^[2], 水分子在高度亲水表面上的有序排列行为^[3]等. 近些年微观尺度上水的行为受到了广泛关注, 然而能够在室温大气条件下直接研究纳米尺度水结构和行为的方法却亟待发展. 传统

的方法, 如 X 射线衍射^[4]或电子显微镜技术^[5], 很难观测到水的信号; 传统核磁共振 (NMR)^[6]和介电光谱^[7]由于灵敏度受限需要宏观的样品量, 因而无法观测到纳米尺度的信号; 原子力显微镜^[8]、扫描隧道显微镜^[9]可以实现高空间分辨率的探测, 但需要超高真空或超低温环境等苛刻条件.

得益于金刚石中氮-空位 (NV) 色心^[10]在室温大气环境下的优越性质, 科研人员已经分别实现了纳米尺度的 NMR 探测^[11,12]、单分子的磁共振实验^[13,14]、纳米 NMR 化学位移以及 J 耦合的测量^[15]. 在之前的工作中^[16], 我们利用 NV 色心探测到纳米尺度冰晶中质子之间的磁偶极相互作用, 实验中还观测到液态水和固态冰中质子的 NMR 谱峰有着不同的展宽. 事实上纯水的扩散速率 ($D_{\text{water}} = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 较快, 而近表面浅 NV 色心由于

* 国家自然科学基金 (批准号: 81788101, 11722544, 91636217)、国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0306600, 2016YFA0502400)、中国科学院 (批准号: GJJSTD20170001, QYZDY-SSW-SLH004) 和量子通信与量子计算机重大项目安徽省引导性项目 (批准号: AHY050000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kongxi@nju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: fzshi@ustc.edu.cn

探测范围比较小, 谱线信号受到扩散影响很大, 因此很难探测到液态自由水产生的信号. 为了能够探测到水中氢核信号, 对金刚石表面进行了三酸 (浓硫酸、浓硝酸、高氯酸 1:1:1 混合) 清洗及食人鱼洗液 (浓硫酸、双氧水 3:1 混合) 处理, 使得金刚石表面基团氧化为羟基, 具有亲水性, 水在金刚石表面会形成一个吸附层, 其扩散速度远低于非受限状态的纯水. 文献 [17] 在理论上研究了水在金刚石界面的行为, 预测即使在零度以上, 固态冰也有可能稳定地存在于金刚石表面. 金刚石中的 NV 色心系统很适合进行界面水的测量, 它作为一个快速无损的量子传感器, 可以非侵入性地探测纳米尺度的核磁信号, 不会干扰水中发生的物理和化学过程. 此外, 由于 NV 色心的零场劈裂值会随着温度的变化而改变 [18], 因此 NV 色心也可以作为一个温度传感器 [19,20], 直接探测温度的变化. 本文利用 NV 色心探测到金刚石表面纳米尺度水的 NMR 信号, 同时测量了不同温度下水分子核磁信号谱峰展宽和关联谱信号衰减时间, 并测量到了金刚石表面纳米区域水分子的固-液相变.

2 实验方法

NV 色心是金刚石中的一种点缺陷, 由一个替代碳原子的氮原子 (N) 以及紧邻的一个空位 (V) 组成. 作为一个原子尺度的点缺陷, 在室温大气下可以通过 532 nm 激光进行初始化和荧光读出, 因而能够非常方便地读取 NV 电子的自旋状态并进行精确定位. 此外, NV 色心具有非常好的相干性质, 在室温环境下相干时间可以达到 2.4 ms [21], 可以利用量子相干实现高灵敏度的磁场测量. 本文实验中使用的是一块 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 0.05\text{ mm}$ 的金刚石薄膜, 通过能量为 5 keV 的 $^{14}\text{N}^+$ 离子注入, 并在真空下 800 °C 退火得到近表面 NV 色心, 其平均深度在 6—7 nm. 实验装置如图 1 所示, 金刚石和石英玻璃片粘在一起, 并倒扣在共面波导上, 金刚石含有 NV 色心的这一面与共面波导近距离接触, 中间存在一个约 10 μm 的空隙. 在空隙及周围充满样品水, 并用石蜡滴在周围进行密封, 防止水蒸发. 两个半导体制冷器安装在与共面波导相连的铜制导热板上, 用于冷却整个样品, 可以将样品区域的温度降至零下 10 °C 以下, 整个区域处于氮气环境中进行保护.

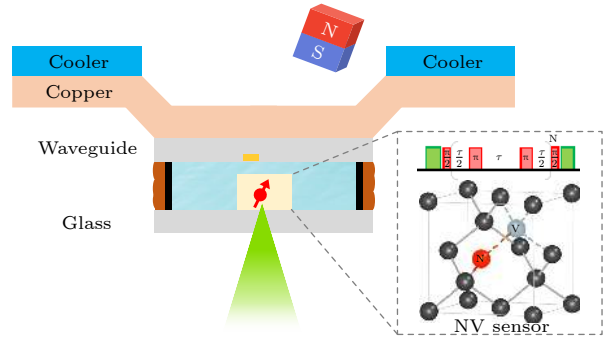


图 1 实验装置示意图. 从上到下分别为半导体制冷片、铜制导热板、共面波导、封装好的样品水、含有 NV 色心的金刚石薄膜、玻璃片, 插图为 NV 色心的结构和基本的动力学去耦序列

Fig. 1. Schematic of the experimental setup. From top to bottom are semiconductor cooler, copper plate, waveguide, sample water, diamond film with NV center and glass sheet. The inset shows the structure of the NV center and the dynamic decoupling pulse sequence.

NV 色心和水分子内氢核自旋系统综相互作用的哈密顿量为

$$H_0 = H_{\text{NV}} + \mathbf{S} \cdot \sum_{m=1}^N \mathbf{A}_m \cdot \mathbf{I}_m + \gamma_{\text{H}} \mathbf{B} \cdot \sum_{m=1}^N \mathbf{I}_m + \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^{m-1} \mathbf{I}_m \cdot \mathbf{J}_{mn} \cdot \mathbf{I}_n, \quad (1)$$

其中, 第一项 $H_{\text{NV}} = D\mathbf{S}_z^2 + \gamma_{\text{e}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$ 是 NV 电子的哈密顿量, $D = 2.87\text{ GHz}$ 为 NV 电子自旋的零场劈裂值, 会随环境温度变化 [18], $\gamma_{\text{e}} = 2.803\text{ MHz/G}$ ($1\text{ G} = 10^{-4}\text{ T}$) 是 NV 电子自旋旋磁比. 第二项是 NV 和核自旋间的耦合项, \mathbf{A}_m 为 NV 电子自旋 \mathbf{S} 与核自旋 \mathbf{I}_m 的超精细耦合张量. 最后两项为核自旋的哈密顿量, 分别为塞曼项和核自旋间的相互作用项, $\gamma_{\text{H}} = 4.25\text{ kHz/G}$ 为氢核的旋磁比, \mathbf{J}_{mn} 为核自旋 \mathbf{I}_m 和 \mathbf{I}_n 之间的磁偶极相互作用张量.

为了检测水分子中质子的核磁信号, 采用了周期性动力学去耦方法和关联谱方法. 以动力学去耦序列为例, 序列如图 1 中插图所示, 首先利用 532 nm 激光将 NV 色心初始化到量子态 $|m_s = 0\rangle$ 上, 经过一个共振微波 $\pi/2$ 脉冲之后, NV 自旋态转变为叠加态 $(|m_s = 0\rangle + |m_s = -1\rangle)/\sqrt{2}$. 接下来, 一串周期性的 $2N$ 个微波 π 脉冲施加到 NV 色心电子自旋上, NV 电子自旋将在哈密顿量 (1) 的作用下演化并积累一定的相位, 通过另一个 $\pi/2$ 脉冲可以读出 NV 的自旋状态. 当 π 脉冲的扫频间隔 τ 等

于 $1/(2\omega_L)$ 时, NV 电子的相干会转移到核自旋上, 电子相干减少, 对应出现一个信号共振峰. 通过 $f = 1/(2\tau)$ 将频谱从时域转换为频域, 就可以得到核自旋的 NMR 频谱.

通过观测质子的 NMR 谱线展宽便可以区分水处于固态还是液态. 当水在金刚石表面处于液态时, 水分子快速运动, 其中水分子间的转动使得核自旋间的偶极相互作用被平均掉, 但是水分子的平动扩散会导致核自旋离开探测区域, 致使信号变弱, 谱线增宽. 扩散导致的谱线展宽^[22] 满足 $\omega_{\text{diffu}} = 6D_{\text{water}} [3/(4d)]^2$, 色心越浅, 探测灵敏度越高, 但是 ω_{diffu} 展宽越大. 以自由状态的纯水为例, 当 NV 深度为 6 nm 时, 探测区灵敏度达到了 2.2×10^{-22} L (含约 7000 个水分子), 但谱线展宽 $\omega_{\text{diffu}} = 187$ MHz, 这在本文的实验条件下是很难观测的. 不过由于金刚石的表面亲水效应, 界面水的扩散系数降低, 使得表面的吸附水层能被观测到, 如图 2(a) 所示. 当温度降低, 液态水结晶变成固体后, 水分子间不发生相对运动, 此时扩散作用消失, 之前由于分子快速运动而被削弱的核自旋磁偶极相互作用占主导, 其哈密顿量可写为

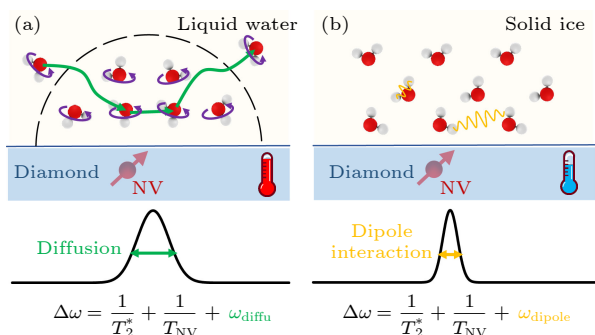


图 2 利用 NV 色心测量水分子的示意图, 该方法得到的氢核共振谱线展宽受限于核自旋的弛豫时间 T_2^* 、NV 色心的相干时间 T_{NV} 以及分子扩散或磁偶极相互作用 (a) 测量液态水示意图, 扩散会导致待测分子离开探测区域, 信号变弱, 谱线增宽; (b) 测量固态水示意图, 扩散作用消失, 核自旋间的偶极相互作用会引起谱线的展宽

Fig. 2. Schematic of measuring water molecules by NV center. The hydrogen NMR spectra line broadening obtained is limited by the relaxation time T_2^* of nuclear spins, the coherence time T_{NV} of NV center and the diffusion or magnetic dipole interactions: (a) Schematic of measurements of liquid water, where diffusion causes the signal molecule to leave detection region, weakening the signal amplitude and broadening the spectral line width; (b) schematic of measurements of solid water, where dipole interactions between the nuclear spins cause the broadening of the spectra.

$$H = \sum_{\text{intra}} \delta (1 - 3 \cos^2 \theta_i) (3I_m^z I_n^z - \mathbf{I}_m \cdot \mathbf{I}_n) / 2,$$

其中 $\delta = 30.5$ kHz. 由于冰晶中存在多种方向的质子对, 这些质子对的叠加信号也会引起谱线增宽 ω_{dipole} , 但其影响要小于扩散, 如图 2(b) 所示. 此外核自旋的弛豫时间 T_2^* 和 NV 色心的相干时间 T_{NV} (采用关联谱方法测量时为 NV 的自旋晶格弛豫时间 T_{NV}^1) 也会影响谱线的线宽, 但该影响要远小于分子扩散或磁偶极相互作用.

3 实验结果

采用周期性动力学去耦脉冲序列^[23] 得到质子自旋的 NMR 频谱如图 3(a) 所示. 实验中磁场为 42.2 mT, 对应的氢核共振峰位置为 1.8 MHz. 在不同温度下测量了水分子中质子的 NMR 谱, 当温度计显示温度为 11.1 °C 时, 水分子处于液态, 质子的 NMR 共振谱线宽为 53(9) kHz; 而温度降低到 -8.8 °C 时, 水分子凝结成固态冰, 其谱线展宽只有 33(5) kHz. 液态谱中的信号峰比固态谱中的有更大的展宽, 与传统 NMR 的结果相反 (文献^[16] 的补充材料给出了室温和 -20 °C 时水的 NMR 谱图, 线宽分别为 0.021 和 27 kHz). 传统 NMR 技术探测的是毫米尺度的质子极化信号, 液体扩散不影响信号的展宽; 而基于 NV 色心的纳米 NMR 技术探测的是纳米尺度的质子涨落信号, 扩散会导致 NMR 信号峰展宽的增加. 对于固态冰, 传统 NMR 和 NV 色心测量的 NMR 信号展宽都主要决定于水分子中氢核之间的磁偶极相互作用, 信号峰展宽都在 30 kHz 左右. 因此可通过测量氢核 NMR 共振峰展宽的不同来区分水分子处于液态还是固态.

NV 色心的自旋晶格弛豫时间 T_{NV}^1 要远大于的其相干时间 T_{NV}^2 , 利用关联谱测量方法^[24,25] 可以更明显地区分水分子中氢核处于液态还是固态环境, 如图 3(b) 所示. 该方法由两段动力学去耦序列夹杂着一段等待时间 t 组成, 第一段去耦序列用于产生 NV 色心与核自旋之间的关联, 接着核自旋在时间 t 内自由演化, 最后另一个去耦序列将核自旋状态进行关联读出, 实验中改变时间间隔 t 即可记录质子的关联演化. 对于近表面 NV 色心, 长时间激光照射会使得其性质变差, 为了减少实验时间, 本文采用欠采样方法并只探测了较短时间的关联谱信号, 统一用正弦指数二次衰减曲线对实验数据

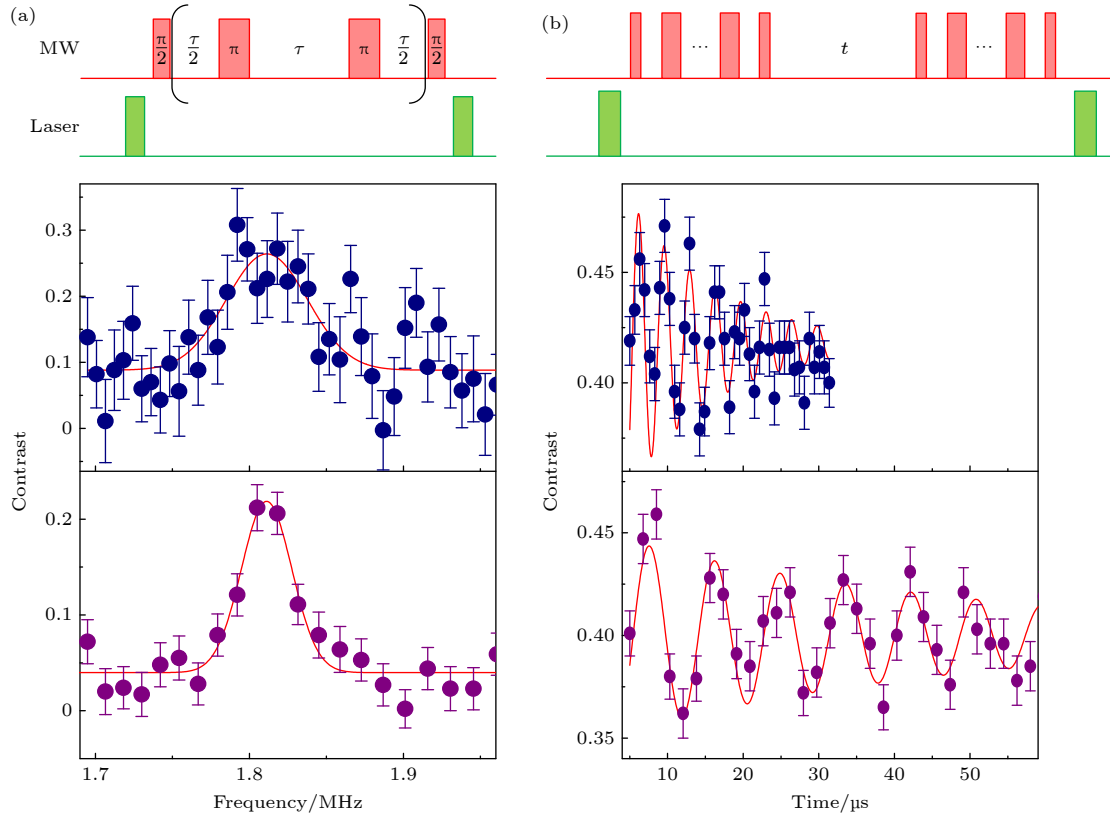


图3 固-液环境下水分子的NMR谱和关联谱信号 (a)上: 周期性动力学去耦脉冲序列; 中: ΔD 值为1.27 MHz (11.1 °C)的液态环境下水分子中质子的纳米NMR谱, 线宽为53(9) kHz; 下: ΔD 值为3.18 MHz (-8.8 °C)的固态环境下水分子中质子的纳米NMR谱, 线宽为33(5) kHz; (b)上: 关联谱脉冲序列; 中: ΔD 值为1.27 MHz的液态环境下水分子中质子的时域关联谱信号, 其衰减时间为12(3) μ s; 下: ΔD 值为3.18 MHz的固态环境下水分子中质子的时域关联谱信号, 其衰减时间为46(11) μ s

Fig. 3. NMR spectra and correlation spectroscopy signals of water molecules in a solid and liquid environment. (a) Top: periodic dynamic decoupling pulse sequence; middle: nano-NMR spectrum of protons in water molecules with a linewidth of 53(9) kHz in a liquid environment at ΔD value of 1.27 MHz (11.1 °C); bottom: nano-NMR spectrum of protons in water molecules with a linewidth of 33(5) kHz in a solid environment at ΔD value of 3.18 MHz (-8.8 °C); (b) top: correlation spectroscopy pulse sequence; middle: time-domain correlation spectroscopy signal of protons in water molecules with a decay time of 12(3) μ s in a liquid environment at ΔD value of 1.27 MHz; time-domain correlation spectroscopy signal of protons in water molecules with a decay time of 46(11) μ s in a liquid environment at ΔD value of 3.18 MHz.

拟合, 得到关联衰减时间. 实验中观测到温度为11.1 °C时, 质子关联演化的衰减时间为12(3) μ s; 而温度降低到-8.8 °C时, 该衰减时间为46(11) μ s. 当水分子处于液态时, 前面与NV色心产生关联的水分子在自由演化时间 t 内会扩散远离NV色心的探测区域, 而新进入探测区域的质子没有与NV产生关联, 导致NV探测到的质子演化衰减较快, 30 μ s时核自旋的关联谱信号就基本消失. 而当水分子变成固态后, 关联的质子几乎固定在NV色心的探测区域内, 其关联演化的时间延长, 在60 μ s时还有振荡. 事实上, 由于核自旋的耦合, 关联信号将出现明显的调制信号, 后面振幅还会变大, 可以用于解析固态冰的具体结构^[16].

NV色心的本征零场劈裂值 D 受温度影响, 可

以通过对其测量实现对温度的监测. 在外磁场的作用下, NV色心的电子能级发生塞曼劈裂, 当外磁场沿NV主轴时, 通过测量电子自旋态 $m_s = 0, -1$ 及 $m_s = 0, +1$ 之间的跃迁频率并取平均, 可得到该NV色心的零场劈裂值. 如图4所示, 当环境为室温(19 °C)条件时, 该色心 D 值约为2870.26 MHz; 利用半导体制冷器制冷, 可以将温度降低, 图4给出了温度计显示温度为11.1 °C时该色心的 D 值, 为2871.53 MHz, 其变化值 ΔD 为1.27 MHz. 不同的制冷功率下, NV色心零场劈裂的变化值 ΔD 与温度计显示温度之间的关系如图4(c)所示, ΔD 与温度在0 °C附近呈负相关的关系, 对应的 $dD/dT = -87(12)$ kHz/K. 值得注意的是, 不同的NV色心零场劈裂值对温度的响应可能不同, 在利用其对温

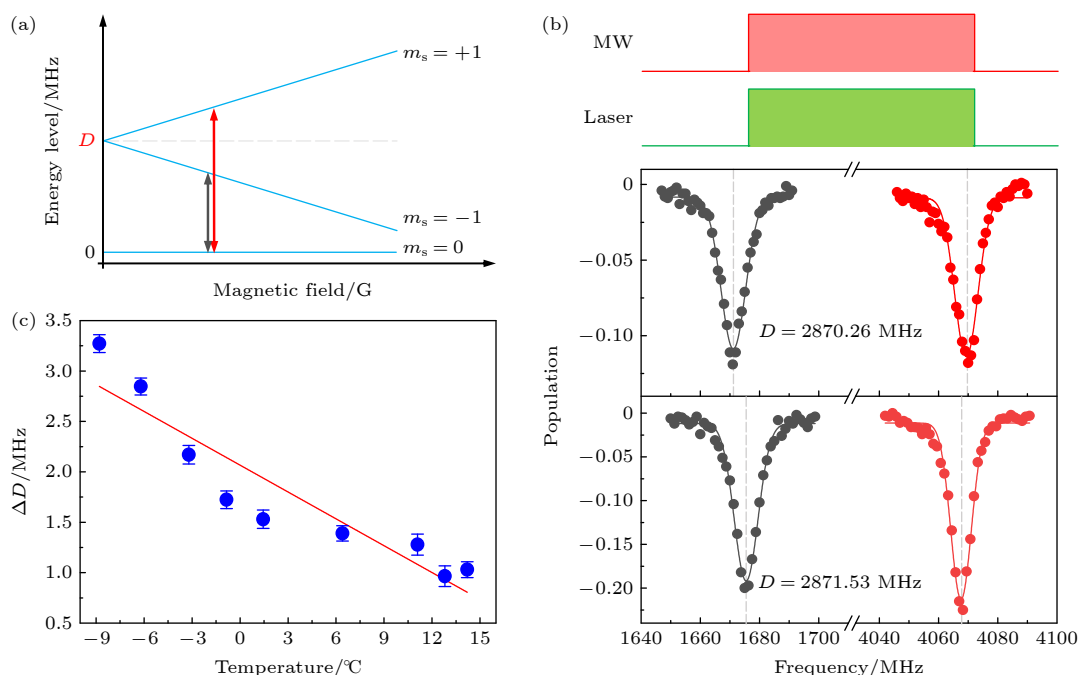


图 4 (a) NV 色心的基态能级的塞曼劈裂; (b) 利用 ODMR 共振波谱技术, 可以得到 NV 色心电子自旋态 $m_s = 0, -1$ 以及 $m_s = 0, +1$ 之间的跃迁频率, 进而测量出 D 值. 上、中、下图分别为连续波谱序列、室温 (19 °C) 和温度为 11.1 °C 时测量得到的共振波谱; (c) NV 色心零场劈裂变化值 ΔD 随温度的变化关系, 对应的 $dD/dT = -87(12)$ kHz/K

Fig. 4. (a) Zeeman splitting of the ground state energy level of the NV center. (b) Using ODMR spectroscopy technique, we can obtain the frequencies between electron spin states $m_s = 0, -1$ and $m_s = 0, +1$, then the zero splitting D is measured. From top to bottom are the sequence of ODMR spectroscopy, and two spectra at room temperature (19 °C) and low temperature (11.1 °C), respectively. (c) The variation of zero-field splitting variation ΔD as a function of temperature, with $dD/dT = -87(12)$ kHz/K.

度进监测前需要先进行标定. 后文中以 NV 色心的零场劈裂值的变化作为温度参考.

通过改变制冷器的制冷功率, 在不同温度下得到了氢核自旋的关联衰减时间与 NV 色心的零场劈裂变化值 ΔD 的关系, 如图 5 所示. 当 ΔD 低于 1.40 MHz 时, 质子信号的关联衰减时间普遍只有 20 μ s 左右; 而当 ΔD 大于 1.54 MHz 时, 该衰减时

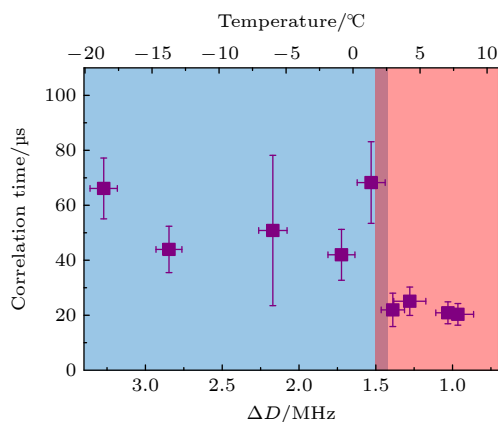


图 5 利用关联谱方法探测金刚石表面水分子的相变
Fig. 5. Phase transition of water on diamond surfaces using correlation spectroscopy method.

间在 50 μ s 左右, 中间存在一个很明显的固-液相变. 采用公式 $T = T_{\text{room}} + \frac{\Delta D}{dD/dT}$ 将其转化为衰减时间与温度的关系, 其中 T_{room} 为室温温度 (19 °C), $dD/dT = -87(12)$ kHz/K 为前面拟合得到的变化因子. 结果显示该相变点的温度略高于正常大气环境下的相变温度 (0 °C), 这可能与温度探头与 NV 样品附近温度存在偏差有关, dD/dT 的测量值不够精确; 当然也可能与水在金刚石表面的受限环境有关, 使得该相变点温度升高, 这还需进一步的研究来确认.

4 总结与展望

综上所述, 本文利用金刚石近表面 NV 色心同时实现了对温度的监测以及对金刚石表面纳米尺度区域水分子的 NMR 信号的测量, 观测到水分子信号在液态和固态环境中不同的动力学行为. 通过改变温度, 观测到纳米尺度水分子的固-液相变, 该相变点的温度要高于 0 °C. 当然, 实验中由于温度测量不够精确, 对相变点的测量可能存在一定的偏差, 这可以用更精确的测温方法进行矫正 [26]. 还可

以通过更高效的读出方法来提高探测灵敏度,如核辅助重复读出^[27]、自旋电荷态读出^[28]等,以实现更加快速准确的测量. 基于 NV 色心的 NMR 技术还可以研究纳米尺度水或其他物质在受限环境下的动力学行为,如扩散、化学反应过程等,在生物、材料、化学等领域都具有重要的意义. 此外, NV 色心的能级也会受到电场、应力等多种环境因素的影响,通过观测 NV 的能级变化可以反推出这些物理量. 本文方法提供了一套工具,可以在纳米尺度下同时观测多个物理量,研究它们之间的相关性,为揭示相关新的物理和物理现象提供一条新的道路.

感谢中国科学技术大学李志杰和沈梦泽同学的讨论.

参考文献

- [1] Guo J, Lü J T, Feng Y, Chen J, Peng J, Lin Z, Meng X, Wang Z, Li X Z, Wang E G, Jiang Y 2016 *Science* **352** 321
- [2] Wang H J, Xi X K, Kleinhammes A, Wu Y 2008 *Science* **322** 80
- [3] Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, Nair R R, Kaiser U, Wu H A, Geim A K, Grigorieva I V 2015 *Nature* **519** 443
- [4] Amann-Winkel K, Bellissent-Funel M C, Bove L E, Loerting T, Nilsson A, Paciaroni A, Schlesinger D, Skinner L 2016 *Chem. Rev.* **116** 7570
- [5] Dubochet J, Lepault J, Freeman R, Berriman J A, Homo J C 1982 *J. Microsc.* **128** 219
- [6] Sotak C H 2004 *Neurochem. Int.* **45** 569
- [7] Marcus Y, Hefter G 2006 *Chem. Rev.* **106** 4585
- [8] Shiotari A, Sugimoto Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 14313
- [9] Guo J, Bian K, Lin Z, Jiang Y 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 160901
- [10] Childress L, Dutt M V G, Taylor J M, Zibrov A S, Jelezko F, Wrachtrup J, Hemmer P R, Lukin M D 2006 *Science* **314** 281
- [11] Staudacher T, Shi F, Pezzagna S, Meijer J, Du J, Meriles C A, Reinhard F, Wrachtrup J 2013 *Science* **339** 561
- [12] Mamin H J, Kim M, Sherwood M H, Rettner C T, Ohno K, Awschalom D D, Rugar D 2013 *Science* **339** 557
- [13] Shi F, Zhang Q, Wang P, Sun H, Wang J, Rong X, Chen M, Ju C, Reinhard F, Chen H, Wrachtrup J, Wang J, Du J 2015 *Science* **347** 1135
- [14] Lovchinsky I, Sushkov A O, Urbach E, Leon N P d, Choi S, Greve K D, Evans R, Gertner R, Bersin E, Müller C, McGuinness L, Jelezko F, Walsworth R L, Park H, Lukin M D 2016 *Science* **351** 836
- [15] Aslam N, Pfender M, Neumann P, Reuter R, Zappe A, Fávoro de Oliveira F, Denisenko A, Sumiya H, Onoda S, Isoya J, Wrachtrup J 2017 *Science* **357** 67
- [16] Yang Z, Shi F, Wang P, Raatz N, Li R, Qin X, Meijer J, Duan C, Ju C, Kong X, Du J 2018 *Phys. Rev. B* **97** 205438
- [17] Wissner-Gross A D, Kaxiras E 2007 *Phys. Rev. E* **76** 020501
- [18] Acosta V M, Bauch E, Ledbetter M P, Waxman A, Bouchard L S, Budker D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 070801
- [19] Kucsko G, Maurer P C, Yao N Y, Kubo M, Noh H J, Lo P K, Park H, Lukin M D 2013 *Nature* **500** 54
- [20] Neumann P, Jakobi I, Dolde F, Burk C, Reuter R, Waldherr G, Honert J, Wolf T, Brunner A, Shim J H, Suter D, Sumiya H, Isoya J, Wrachtrup J 2013 *Nano Lett.* **13** 2738
- [21] Herbschleb E D, Kato H, Maruyama Y, Danjo T, Makino T, Yamasaki S, Ohki I, Hayashi K, Morishita H, Fujiwara M, Mizuochi N 2019 *Nat. Commun.* **10** 3766
- [22] McGuinness L P, Hall L T, Stacey A, Simpson D A, Hill C D, Cole J H, Ganesan K, Gibson B C, Prawer S, Mulvaney P, Jelezko F, Wrachtrup J, Scholten R E, Hollenberg L C L 2013 *New J. Phys.* **15** 073042
- [23] Taminiau T H, Wagenaar J J T, van der Sar T, Jelezko F, Dobrovitski V V, Hanson R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 137602
- [24] Laraoui A, Dolde F, Burk C, Reinhard F, Wrachtrup J, Meriles C A 2013 *Nat. Commun.* **4** 1651
- [25] Staudacher T, Raatz N, Pezzagna S, Meijer J, Reinhard F, Meriles C A, Wrachtrup J 2015 *Nat. Commun.* **6** 8527
- [26] Wang N, Liu G Q, Leong W H, Zeng H, Feng X, Li S H, Dolde F, Fedder H, Wrachtrup J, Cui X D, Yang S, Li Q, Liu R B 2018 *Phys. Rev. X* **8** 011042
- [27] Neumann P, Beck J, Steiner M, Rempp F, Fedder H, Hemmer P R, Wrachtrup J, Jelezko F 2010 *Science* **329** 542
- [28] Shields B, Unterreithmeier Q, de Leon N, Park H, Lukin M 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 136402

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Phase transition observation of nanoscale water on diamond surface^{*}

Yang Zhi-Ping¹⁾²⁾ Kong Xi^{3)†} Shi Fa-Zhan^{1)2)4)‡} Du Jiang-Feng¹⁾²⁾⁴⁾

1) (*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

2) (*CAS Key Laboratory of Microscale Magnetic Resonance, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

4) (*CAS Center for Excellence in Quantum Information and Quantum Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 22 July 2021; revised manuscript received 17 August 2021)

Abstract

Water is one of the most important substances in the world. It is a crucial issue to study the dynamics of water molecules at interfaces or in the confined systems. In recent years, the emerging magnetic resonance technique based on nitrogen-vacancy (NV) center has allowed us to observe the nanoscale nuclear magnetic signal and temperature simultaneously. Here we succeed in measuring the nuclear magnetic resonance (NMR) signals of nanoscale solid and liquid water on diamond surface by NV center, and observing the solid-liquid phase transition of these nano-water by temperature control. This work demonstrates that the nano-NMR technique based on NV centers can probe the dynamics behavior of nanoscale materials effectively, providing a new way for studying the nanoscale confined systems.

Keywords: nitrogen-vacancy center, quantum sensing, nanoscale nuclear magnetic resonance, solid-liquid phase transitions of water

PACS: 76.70.Hb, 32.30.Dx, 85.35.Gv, 03.67.Ac

DOI: 10.7498/aps.71.20211348

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 81788101, 11722544, 91636217), the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2018YFA0306600, 2016YFA0502400), the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. GJJSTD20170001, QYZDY-SSW-SLH004), and the Anhui Initiative in Quantum Information Technologies, China (Grant No. AHY050000).

[†] Corresponding author. E-mail: kongxi@nju.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: fzshi@ustc.edu.cn