arXiv:2301.03143v1 [quant-ph] 9 Jan 2023

冠醚功能化纳米金刚石离子传感器

Changhao Li, [1, 2, *] Shao-Xiong Lennon Luo, [3, †] Daniel M. Kim, [1] Guoqing Wang, [1,2] 和 Paola Cappellaro[1, 2, 4, ‡]

[1] *Research Laboratory of Electronics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA*

[2] *Department of Nuclear Science and Engineering,Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA*

[3] *Department of Chemistry and Institute for Soldier Nanotechnologies,Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA*[4] *Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA*

钠和钾等碱金属离子在生物学中发挥着基础性作用。开发高灵敏度、高选择性的方法来检测并定量这些离子，对于医学诊断和生物成像具有重要意义。荧光纳米颗粒已成为纳米尺度成像的有力工具，但要进一步获取有关生物过程的信息，还需要使其光学特性具备针对特定化学和生物信号的选择性。金刚石中的氮-空位（NV）中心尤其适合作为荧光标记物，这得益于其光学稳定性、生物相容性，以及在环境条件下用作温度、磁场和电场高灵敏度量子传感器的能力。在本研究中，我们将冠醚结构共价接枝到纳米金刚石（ND）的表面，构建了能够检测特定碱金属离子（如钠阳离子）的传感器。我们将展示，这些金属离子的存在会改变ND内部NV中心的电荷态，进而可通过测量其光致发光光谱进行读出。本研究为设计基于金刚石中NV中心的选择性生物传感器开辟了道路。

I. 引言

钠和钾等碱金属离子在生物系统中发挥着重要作用，其浓度受到严格调控，并且在不同体液中有所变化。例如，钠离子和钾离子负责维持体液与电解质平衡：人血中的典型 Na^+ 浓度为 135-150 mM，而细胞内液中仅低于 30 mM；相比之下，K^+ 的情况正好相反——血液中低于 5 mM，而细胞内液中约为 150 mM [1, 2]。它们浓度的波动通常会带来问题，并可能导致各种生理紊乱和疾病，包括心血管疾病和高血压 [3, 4]。因此，测量其浓度将具有重要意义：既有助于理解这些离子在研究细胞生理学中的功能，也有助于临床检查。

临床实验室通常使用离子选择电极 [5] 或火焰光度法 [6] 进行测量，但这些技术所需的样品体积可达数毫升。为了克服这一问题，同时实现较高的空间分辨率和时间分辨率，采用小分子荧光传感器将更为理想。近年来，用于检测钠离子或钾离子的小分子或纳米粒子探针取得了显著进展 [1, 2, 7, 8]。与临床实验室中的仪器分析方法不同，这些探针不仅可以提供良好的时空分辨率，还可能穿过细胞膜，用于细胞内测量。

设计此类离子传感器的一项关键挑战，是将目标离子与其他常见金属离子区分开来。例如，钠传感器应能区分钠（Na^+）与生物系统中的其他高浓度离子，例如钾（K^+）、镁（Mg^{2+}）和钙（Ca^{2+}）离子。在此背景下，冠醚类凭借选择性结合碱金属离子的能力，已被广泛用于设计碱金属传感器[9]。冠醚是环状化合物，由含有多个醚基的环构成，能够在环内结合特定阳离子。例如，18-冠-6对钾阳离子具有很强的亲和力，而15-冠-5对钠阳离子、12-冠-4对锂阳离子具有很强的亲和力。将冠醚与荧光基团结合，便可制成高灵敏度的金属离子传感器[9, 10]。然而，现有的大多数金属离子传感器所用的荧光染料分子容易发生光漂白，并且在装载后会迅速从细胞中外排。另一方面，纳米颗粒可能提供稳定的荧光信号，并能在细胞中长时间留存 [11, 12]。尤其是纳米金刚石（ND）具有生物相容性，并且可因其内部的自旋缺陷而呈现稳定荧光，其中研究最深入的是氮-空位（NV）中心。NV中心是金刚石晶格中的一种点缺陷，由一个替位氮原子及其相邻的一个空位构成。带负电的NV^- 缺陷具有三重态基态能级，其零场劈裂为（2π）2.87 GHz，即使在室温下也能呈现量子效应。近年来，氮-空位系统已广泛应用于各种量子应用，例如量子传感器[13–18] 和量子信息

* 作者贡献均等；现任职单位：全球技术应用研究，摩根大通，纽约，NY 10017，美国

† 作者对本研究贡献相同。

‡ pcappell@mit.edu

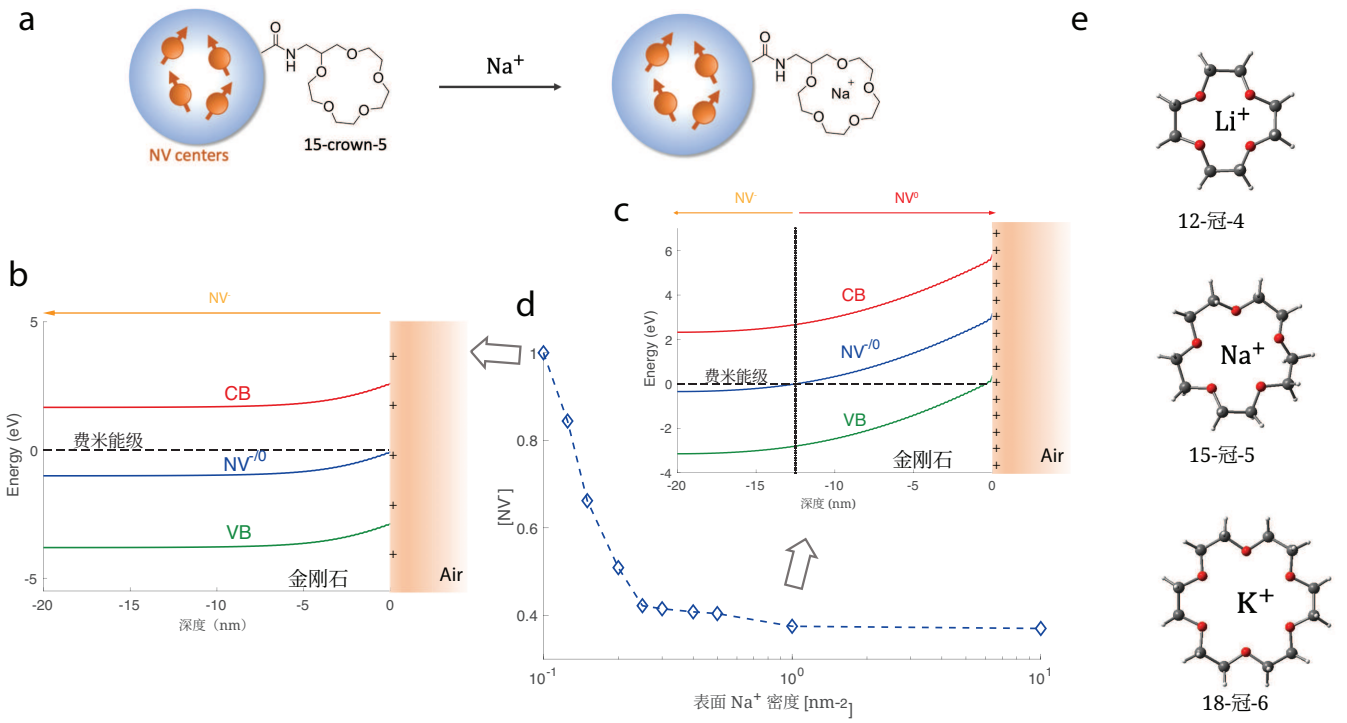

图 1. a. 离子传感器示意图。首先用冠醚包覆含有 NV 中心的纳米金刚石。引入钠阳离子后，它们会被 15-冠-5 化合物捕获。b. 金刚石-空气界面的能带示意图。金刚石表面的正电荷会导致导带（CB）、价带（VB）以及 $NV^{-/0}$ 跃迁能级向上弯曲。虚线表示费米能级。当 $NV^{-/0}$ 跃迁能级高于费米能级时，NV^0 是主要的 NV 电荷态；反之则以 NV^- 为主。此处 Na^+ 的表面密度取为 0.1 nm^{-2} 。c. Na^+ 表面密度为 1 nm^{-2} d 时的能带结构。模拟的负电态 NV 态所占比例随表面 Na^+ 密度的变化。e. 推广至其他类型的冠醚；这些冠醚能够选择性地结合特定阳离子并形成络合物。

处理器 [19, 20]。尤其是，NV缺陷对某些外部信号（如磁场和周围电荷环境）具有很高的敏感性。根据局部电荷分布和外部电操控，NV的电荷态可在广泛研究的负电态NV^- 态与中性态NV^0 [21]态之间发生动态转变。因此，NV中心的电荷态可作为测量环境信息的指标[18, 22–25]。

在这项工作中，我们设计并展示了一种基于冠醚功能化纳米金刚石中NV中心的碱金属离子传感器。作为原理验证示例，我们使用15-冠-5检测钠离子。在纳米金刚石表面形成15-冠-5-Na^+ 络合物，将充分改变内部NV中心的电荷环境，从而改变NV缺陷的电荷态。因此，我们在连续绿光激发下测量纳米金刚石中NV缺陷的光致发光（PL）发射光谱，并据此提取各NV电荷态所占的比例。我们发现，NV的电荷态既受表面电荷分布影响，也受激发激光功率影响。为展示该传感器检测离子存在的能力，我们利用了独特激光功率依赖性的出现样品中引入钠阳离子后，NV^- 比例呈现出一种明显不同于纯纳米金刚石的功率依赖性。我们还通过若干对照实验进一步证明了基于NV的传感器具有特异性。尽管我们在原理验证实验中使用了15-冠-5，但我们指出，也可以采用其他类型的冠醚结构来探测其他碱金属离子，包括锂、钾和铯离子。

II. 结果

A. 传感器的原理

我们首先介绍传感器的基本检测机制。如图 1(a) 所示，首先通过共价键将冠醚包覆在初始带有羧基末端的荧光纳米金刚石上。由此形成中性表面层，与羧基导致的负电层形成对比。由于螯合效应和大环效应，冠醚会根据其空腔尺寸，对特定碱金属离子表现出强亲和力 [9, 10]。引入这些离子后，会形成稳定络合物，进而使纳米金刚石表面带上正电荷。

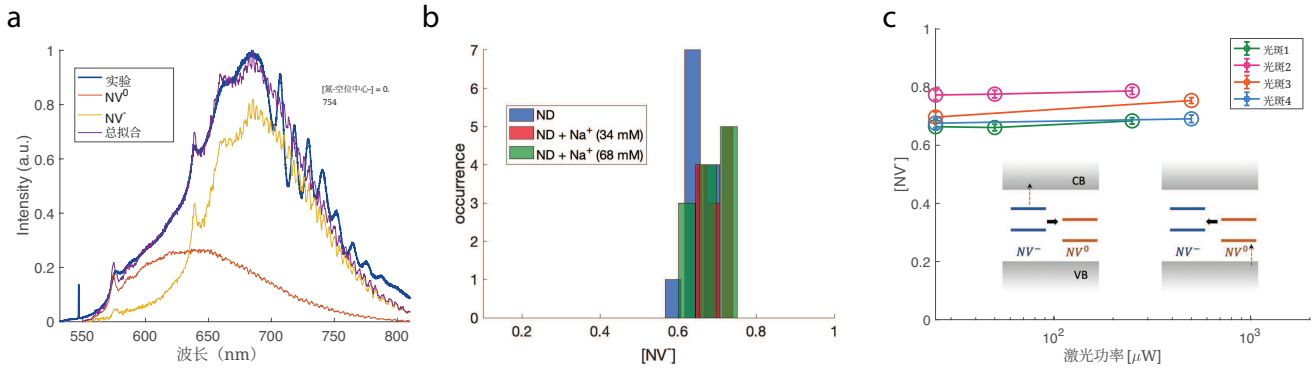

图 2. **a.** 在 532 nm 激光照射下采集的未功能化纳米金刚石（羧基封端）的典型光致发光光谱。我们对光谱进行线性拟合，以提取 NV^- 电荷态的比例。峰值归一化的 $NV^{-(0)}$ 光谱引自参考文献 [26]。约 547 nm 处的拉曼峰归因于承载样品的硅晶圆。700 nm 之后光致发光强度的振荡是由 CCD相机中的法布里–珀罗效应造成的。**b.** 无钠离子和有钠离子时羧基封端纳米金刚石的 NV^- 比例分布。激光功率固定为 0.5 mW。下文中，钠阳离子通过将氯化钠溶液与相应样品混合加入。**c.** 四个不同光斑处羧基封端纳米金刚石的 NV^- 比例的典型激光功率依赖性。误差棒表示拟合误差（5%）。插图展示了两种 NV 电荷态之间的复合和电离过程。

例如，我们在本研究中考察的 15-冠-5 结构能够与 Na^+ 强烈结合并形成络合物，而其与 K^+ 的相互作用和亲和力较弱。虽然本研究聚焦于 15-冠-5 和钠阳离子，但这一方案具有普适性，可采用不同类型的冠醚扩展至检测其他碱金属离子或碱土金属离子。例如，图 1(e) 展示了检测 Li^+ 和 K^+的情形。

纳米金刚石表面累积的电荷可有效导致金刚石晶格中的价带和导带发生弯曲[18, 25, 27]。与氢终止金刚石类似 [27, 28], ，如图1(b-c)所示，表面的正电荷层会使两条能带向上弯曲，并使 $NV^{-/0}$ 能级发生弯曲。该能级表示 NV 缺陷失去或获得一个电子时的能量。换言之，这一跃迁能级对应于 NV 从中性态转变为负电态。当其相对于费米能级的位置较低（较高）时，缺陷倾向于吸收（失去）一个电子。由于表面的正电荷层，当 NV 缺陷靠近表面时，这一跃迁能级会移至费米能级之上（图 1(b-c)中的虚线），随后 NV 缺陷会从 NV^- 转变为 NV^0。这一效应对于浅层 NV 中心或纳米金刚石中的 NV 中心尤为重要；而在较深处，能带弯曲效应较弱，费米能级高于 $NV^{-/0}$ 能级，因此占主导地位的电荷态为 NV^-。值得注意的是，NV^0 还可能进一步失去一个电子，成为非荧光态 NV^+ [21]，这种情况在此处不会发生。

为定量表征上述模型，我们进行了数值模拟，以研究不同 NV 态的相对比例（详细信息见方法）。$NV^{-/0}$ 能级对应于 NV^-的基态。预测该能级位于带隙内，且比价带顶高 2.8 eV [21]。在图 1（c）展示了直径为 40 nm、表面离子密度为 1 nm^{-2}的纳米金刚石表面钠阳离子所导致的模拟能带弯曲效应。在深度为 12.5 nm 处，我们观察到 NV缺陷的主要物种从中性态切换为带负电态。值得注意的是，靠近表面时，价带上移至费米能级之上，表明二维空穴气的形成导致了 p型表面电导。利用费米-狄拉克分布，可以进一步提取 NV^- 占比随表面阳离子密度变化的关系（此处以钠离子为例）。正如预期，在图 1（d）中，我们观察到纳米金刚石表面更高的阳离子密度会充当电子受体，从而使金刚石晶格中的 NV^- 占比降低。

B. 实验

为验证所提出的离子传感机制，我们通过 EDC偶联将 15-冠-5 涂覆在纳米金刚石上（详情见方法部分），并使用该传感器检测钠阳离子。为测量表面电荷引起的氮-空位中心$^-$比例变化，我们使用拉曼光谱测量纳米金刚石集合体的光谱（详情见方法部分）。氮-空位中心$^-$ 和氮-空位中心^0 具有不同的光致发光光谱 [26, 29], ，特别是，氮-空位中心$^-$ 的零声子线（ZPL）位于 637 nm，而氮-空位中心^{0}的零声子线位于 575 nm。为近似确定氮-空位中心$^-$ 的比例，我们将样品采集到的光谱 $I(\lambda)$ 拟合为氮-空位中心$^-$ 和氮-空位中心^{0}光谱的线性组合：

$$I(\lambda) = a\{[NV^-]I_- + (1-[NV^-])I_0\}, \qquad (1)$$

其中 $I_{-(0)}$ 表示氮-空位中心的峰值归一化光谱$^{-(0)}$，而 a 是归一化因子。图 2（a）

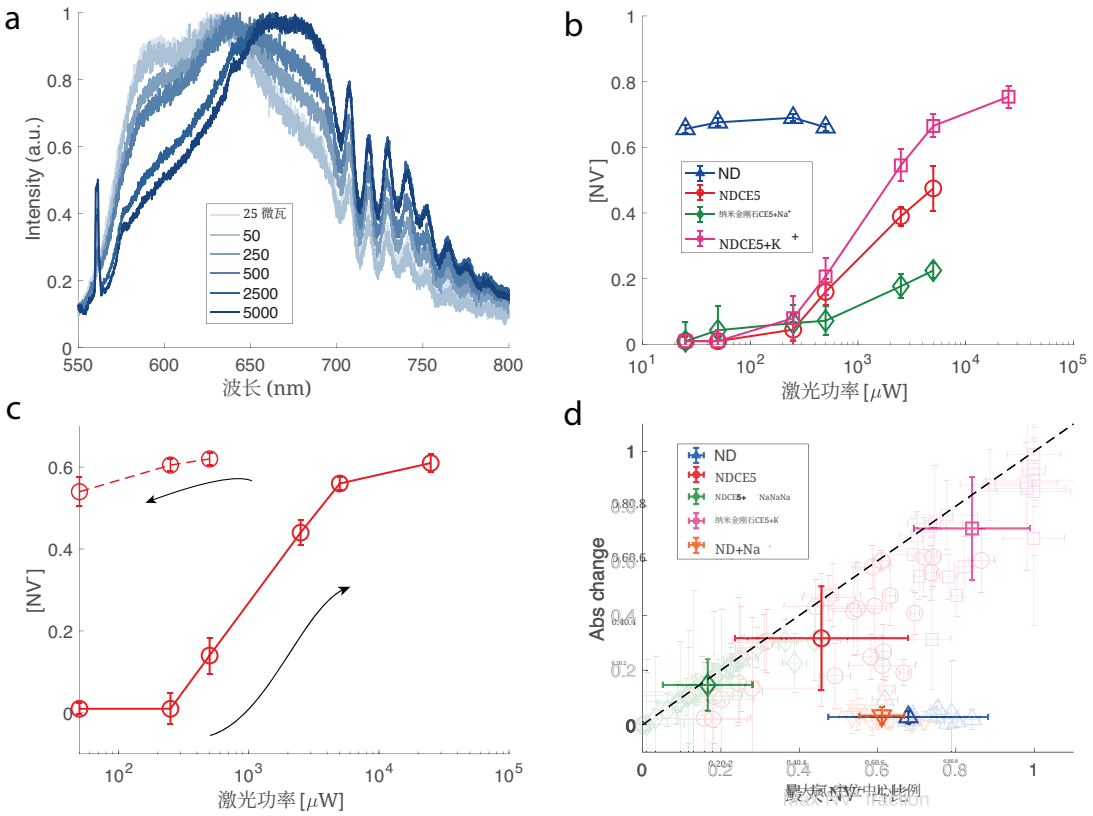

图 3. a. NDCE5 在不同照明功率下的光致发光光谱。b. 不同样品中氮-空位中心⁻ 比例典型的激光功率依赖性。测量按功率递增的顺序进行。c. NDCE5 样品的记忆曲线。实线为先按功率递增顺序测得的结果，随后我们将功率调回较低值（虚线，按功率递减顺序）。d. 使用不同样品中可达到的最大氮-空位中心⁻ 比例以及改变照明功率时氮-空位中心⁻ 比例的绝对变化量的坐标进行比较。较浅的数据点表示各个测量点的结果，不透明数据表示不同样品的平均结果。虚线表示氮-空位中心⁻ 比例的变化等于其最大值的情况，即从低功率下的 [氮-空位中心⁻]=0 开始时的情况。

我们给出了一个典型光谱示例：该光谱是在连续 532 nm 激光照射下测得的羧基封端纳米金刚石光谱。此处的拟合结果表明，氮-空位中心的比例为 $^-$ [氮-空位中心$^-$] = 0.754，与块体金刚石中观察到的数值相当 。

作为对照实验，我们首先证明，羧基封端纳米金刚石（图中标记为 ND）中 NV中心的电荷态对钠阳离子不敏感。首先，该离子本身在 532 nm 激光照射下不显示荧光。接着，如图 2(b) 所示，[NV$^-$] 的分布几乎不受钠离子浓度影响。此处激光功率固定为 0.5 mW。我们还展示了在不存在外部离子的情况下，这些未功能化纳米金刚石中 [NV$^-$] 典型的照明功率依赖曲线（图 2(c)）。绿光激发会在中性态和负电态之间动态调节 NV 电荷态。由于 NV 连续吸收两个波长小于 637 nm（对应 1.946 eV）的光子，NV$^-$ 的一个额外电子可以被激发到导带。第一个光子将 NV$^-$ 从基态激发到激发态，而第二个光子则将该电子带入导带。相反，中性带电的 NV缺陷可以通过吸收能量大于 2.156 eV（波长为 575 nm）的光子，从金刚石价带中获取一个电子。在此处的 532 nm 照明下，电子与 NV 的复合以及 NV$^-$ 电离过程都可能发生，从而使 NV$^-$ 占比达到约 0.7 的平衡状态。同样，这与块体金刚石中的 NV中心相似。若要进一步分别研究复合或电离过程的功率依赖性，则需要使用另一台波长较长的激光器（例如 632 nm），以诱导单向电荷转换过程，同时抑制逆向过程。

接着，我们换用冠醚功能化纳米金刚石样品，并在相同的 532 nm 激光照射下测量其荧光光谱。测量按时间顺序从低激光功率逐步进行到高功率。图 3(a) 清楚地表明，15-冠-5 涂覆的纳米金刚石（下文称为 NDCE5）的发射光谱现在依赖于激光功率。随着激光功率增大，光谱向右移动，对应于氮-空位中心$^-$ 占比的增加。

我们注意到，即使在激光功率较高时，NDCE5 中负电荷态的总体占比仍低于未功能化纳米金刚石。这可能是因为 NDCE5 表面应呈中性，而羧基封端纳米金刚石的表面则往往带负电。

作为比较，我们随后展示了不同样品中 $[NV^-]$ 对功率的依赖关系，见图3(b)。对于未功能化纳米金刚石，我们观察到其不依赖于照明功率；而对于本研究中考察的所有冠醚包覆样品，我们发现，功率较低时，NV^- 比例近似为零，随后随着照明功率的增加而不断升高。在近表面浅层NV中心中也观察到了类似现象[22] ，这与某些块体样品中的NV中心形成对比[29], ，在那些样品中，NV^--与NV^0 的比值随着激光强度的增加而降低。这里观察到的功率依赖性源于电离和复合速率与从NV^- 到邻近陷阱的电荷转移速率之间的相互作用 [22, 31]。这些陷阱态可能源自空位复合体等邻近缺陷。

虽然NDCE5曲线通常显示饱和比例约为0.5，但加入钠阳离子后，即使在较高激光功率下，NV^- 比例也明显低于0.5（通常低于0.4）。我们认为，这是纳米金刚石表面的正电荷造成能带弯曲效应所致。我们还展示了存在钾离子时NDCE5的数据。与钠离子不同，15-冠-5 对钾阳离子的亲和力较低，因此样品在较高激光功率下显示出较高的 $[NV^-]$ 。

需要指出的是，我们在上述研究的 NDCE5 样品中观察到了记忆效应。也就是说，在高激光功率下完成光谱测量后，我们将功率调低，并重新评估光谱特性。图3(c)显示，即使将激光功率调至低至 50 μW，NV^- 比例仍保持在较高水平（高于 0.5）。记忆效应至少持续数小时。虽然还需要对电荷动力学和电子转移过程进行详细研究，但我们推测，高激光功率会优先将过量电子从局域陷阱转移至 NV 缺陷[22]。

最后，在图 3(d) 中，我们总结了所评估的各种样品的结果。这里绘制了 $[NV^-]$ 绝对变化量与 $[NV^-]$ 样品在高照明功率下可达到的最大值之间的关系。值得注意的是，在存在钠离子的情况下，最大比例明显低于其他样品，包括 NDCE5 和未功能化纳米金刚石。同样，这是因为 15-冠-5 可以与钠阳离子形成络合物，从而在纳米金刚石表面形成正电荷层。这进而导致能带弯曲效应，因此即使激光照明功率较高，NV^- 比例仍然较低。令人惊讶的是，我们发现存在 K^+时，在高功率下，大多数NV缺陷都可以转化为 NV^-。还需要进一步研究 15-冠-5 与钾阳离子之间的相互作用。

III. 讨论

尽管我们的结果表明，NV 电荷比可用于检测目标阳离子的存在，但纳米金刚石性质存在较大的不均匀性，使我们无法获得关于 $[NV^-]$ 密度的定量结果。由于我们的实验装置无法反复测量同一个纳米金刚石，我们不得不在许多空间位置进行测量，以平均纳米金刚石之间的不均匀性，并提取随样品性质变化的显著差异。荧光强度、初始电荷比以及电离（去电离）速率的不均匀性由多种因素造成，包括冠醚表面涂层效率低、NV中心和氮原子的空间密度分布，以及不同的局部电荷环境。经过良好校准的单个纳米金刚石传感器无需通过这种耗时的重复测量过程来提取行为分布，并能大幅提高传感器的灵敏度。具有预先表征的局部电荷环境和表面电荷密度的NV中心，或可用于减少对多个空间位置进行测量所需的工作量。

虽然我们采用全光学方法，通过测量光致发光光谱来读取 NV 缺陷的电荷态信息，但我们指出，鉴于 NV^0 和 NV^- 具有不同的基态自旋构型，也可以从光学探测磁共振（ODMR）的信号对比度中提取相同的信息。较高的 NV^- 比例会在共振频率处带来更好的信号对比度（无外部磁场时为 2.87 GHz）。在这种情况下，ODMR 实验需要使用微波脉冲。借助微波，还可以通过监测 NV^- 电荷态的横向弛豫时间来探测表面电荷层，因为表面电荷层会产生波动电场，该电场可与 NV 中心相互作用，从而缩短其弛豫时间 [32, 33]。

总之，我们设计了一种基于冠醚功能化纳米金刚石中NV中心的钠离子传感器。NV中心的电荷态强烈依赖于表面电荷分布，可通过测量NV中心的光致发光光谱进行检测。虽然本文重点研究的是钠阳离子，但通过改变表面冠醚结构，这种传感机制也可扩展到检测其他离子，例如K^+ 。这些基于NV的传感器具有稳定的光致发光信号，并能提供出色的空间分辨率，从而为监测生物系统中的离子浓度以及研究细胞生理学开辟了新的途径。

致谢

本研究部分得到美国陆军研究办公室通过资助项目W911NF-15-1-0548以及美国国家科学基金会的支持。

D.K. 感谢美国国家普通医学科学研究所通过编号为

T32GM007753 的资助。本文内容完全由作者负责，并不一定代表美国国家普通医学科学研究所或美国国立卫生研究院的官方观点。

利益冲突声明

作者声明不存在任何利益冲突。

作者贡献

C.L. 和 S.-X. L. L. 提出了传感器方案并设计了实验。P.C. 负责监督该项目。S.-X. L. L. 开展了传感器的合成与表征。C.L. 完成了光致发光光谱测量和数据分析，G.W. 也提供了部分意见。数值模拟由 C.L. 和 D.K. 使用 nextnano 软件完成。C.L. 在所有作者的共同贡献下撰写了论文。所有作者均讨论了研究结果。

附录A：实验详情

1. 纳米金刚石样品

本研究中的纳米金刚石（Adamas Nanotechnologies，NDNV40nmHi10ml）平均尺寸为 35–40 nm，由高压高温（HPHT）微米级颗粒研磨制得。研磨前，先用 2–3 MeV 电子辐照这些颗粒，随后在 850°C 下退火 2 小时。起始微米级材料中的替位氮含量约为 100 ppm，而 NV 缺陷浓度为 1–2 ppm，相当于每个 40 nm 纳米颗粒中约有 12–14 个色心 [34]。

2。化学合成与表征 ion

除非另有说明，所有商业试剂均购自 Sigma-Aldrich 和 TCI，并按原样使用。按照已报道的方法[35, 36], ，首先用混合酸处理纳米金刚石，以去除表面石墨污染物和金属杂质，并生成羧基，以便后续进行 EDC偶联功能化。具体而言，将纳米金刚石分散在浓硫酸和硝酸按 3:1 配制的混合液中，并在室温下搅拌过夜。用氢氧化钠水溶液（1 M）中和后，通过多次离心、清洗和用 Milli-Q水重新分散，对所得纳米金刚石进行纯化。将氨基冠醚与纳米金刚石分散液进行 EDC偶联，方法为向纳米金刚石分散液中加入过量的 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐和 2-氨甲基-15-冠-5，并将反应混合物在室温下搅拌过夜，随后用 Milli-Q水进行多次离心、清洗和重新分散。使用配备金刚石晶体衰减全反射附件（衰减全反射）的 Bruker Alpha II傅里叶变换红外光谱仪，以及配备 Al K 的 K-alpha X 射线光电子能谱系统（Thermo Scientific），对所得纳米金刚石进行表征（图 + X射线光电子能谱系统（Thermo Scientific），使用 Al Kα 辐射源（图 4）。

3. 光谱测量与拟合

在室温下，使用共聚焦拉曼显微镜（配备 1024×256 像素 CCD 相机的 Renishaw inVia 显微镜）采集 532 nm 激光激发下氮-空位中心的光致发光（PL）光谱。我们将样品放置在硅晶圆上，以避免不需要的拉曼峰。

为近似提取 NV^- 电荷态的占比，我们首先对测量曲线进行峰值归一化，然后根据单个 NV^- 和 NV^0 参考光谱 [26]，对 560 nm 至约 750 nm 范围内的光谱进行线性拟合。

附录B：模拟

为定性了解表面电荷存在时 NV 电荷态的变化，我们进行了数值模拟。首先假设 NV中心光激发过程后迅速达到热平衡态 [25, 27]。随后，NV中心的电荷态完全由 $NV^{-/0}$ 电荷跃迁能级相对于费米能级的位置决定，而忽略所有缺陷态复杂的基态、激发态和亚稳态。我们首先使用 nextnano 软件 [37]，（一种用于模拟电子半导体纳米器件的工具）对能带弯曲效应进行数值模拟。采用现实参数，可以利用该软件计算多维器件的能带结构。

在本研究中，我们对直径为$d = 40$ 纳米的球形纳米金刚石进行了三维模拟。模拟中，我们采用有限差分法，在网格尺寸为 0.5 纳米的网格上离散化泊松方程，并以自洽方式迭代求解。泊松方程通过电荷密度与单能带有效质量薛定谔方程耦合，电荷密度由金刚石中的波函数描述[25, 27]。晶格中的负电荷（电子）施主主要包括替位氮原子（电离能为 1.7 eV）；我们将其浓度设为 100 ppm（这与实验所用纳米金刚石的预期值一致），并假设其浓度随金刚石表面以下的深度均匀分布。我们

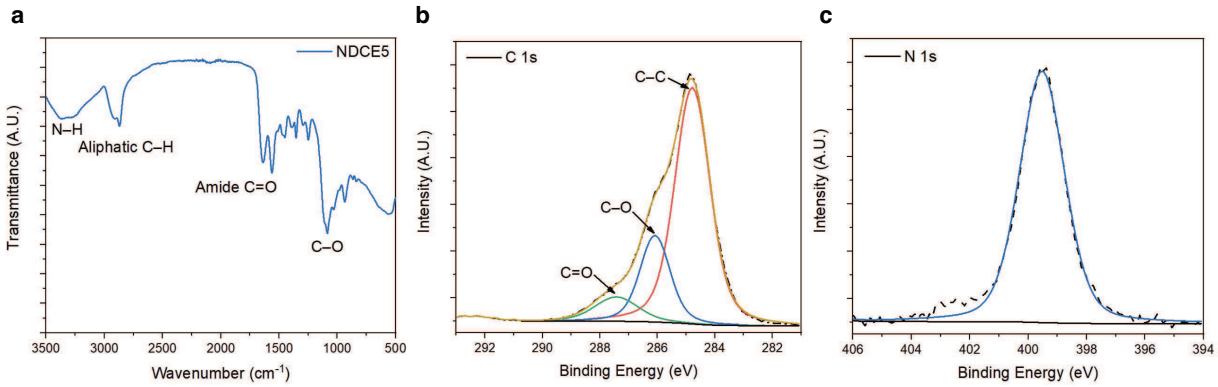

图4. NDCE5样品的表征。a. NDCE5的傅里叶变换红外光谱。b-c. NDCE5的X射线光电子能谱C 1s和N 1s光谱。

将氮到NV的转化率设为 1%，对应的NV缺陷总浓度为 1 ppm。边界条件由表面电荷（深度为 $x = 0$）决定，这些电荷来自 15-冠-5-Na^+ 络合物或 15-冠-5结构。考虑到 15-冠-5对钠阳离子的强亲和力，我们假设表面冠醚的密度与表面正离子的密度相同。

得到电荷跃迁能级 $E_{-/0}$ 相对于费米能级 E_F的位置后，我们利用费米-狄拉克分布提取平均深度为 x 处氮-空位中心$^-$ 电荷态所占的比例：

$$\langle n_-(x)\rangle = \frac{1}{1 + e^{(E_{-/0} - E_F)/k_B T}}$$

其中， k_B 为玻尔兹曼常数，T $= 300$ K为温度。随后可通过积分计算半径为 r 的整个纳米金刚石晶格中NV^-的总占比

$$[NV^-] = \int_0^r \langle n_-(x)\rangle g(x)dx$$

其中， $g(x)$是金刚石晶格中归一化的NV缺陷密度分布，即 $\int_0^r g(x)dx = 1$。在我们的模拟中，我们假设NV缺陷均匀分布。

---

[1] G. Gao、Y. Cao、W. Liu、D. Li、W. Zhou和J. Liu，Anal. Methods **9**，5570（2017）。[2] X. Zheng、W. Cheng、C. Ji、J. Zhang和M. Yin，Reviews inAnalytical Chemistry **39**，231（2020）。[3] A. Jaitovich和A. M. Bertorello，生物化学与生物物理学学报（BBA）-分子基础

动脉高血压。[4] A. J. Viera 和 N. Wouk，American family physician **92 6**，487 2015（）。[5] G. Dimeski、T. Badrick 和 A. S. John，Clinica Chimica Acta **411**，309（2010）。[6] R. B. Barnes、D. Richardson、J. W. Berry 和 R. L. Hood，*Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*，Industrial& Engineering Chemistry Analytical Edition **17**，605（1945）。

[7] B. Valeur 和 I. Leray，配位化学评论 **205**，3（2000）。[8] J. Yin、Y. Hu 和 J. Yoon，化学学会评论 **44**，4619（2015）。[9] G. W. Gokel、W. M. Leevy 和 M. E. Weber，*Chemical Reviews* **104**, 2723 2004，化学评论（）。[10] I. M´ocz´ar 和 P. Huszthy，手性 **31**，97（2019），https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/chir.23031。[11] K. Welsher、Z. Liu、D. Daranciang 和 H. Dai，《纳米快报》 **8**，586（2008）。

[12] C. M. Lamy、O. Sallin、C. Loussert 和 J.-Y. Chatton，*ACS Nano*，ACS Nano**6**，1176（2012）。[13] C. L. Degen、F. Reinhard 和 P. Cappellaro，现代物理学评论 **89**，035002（2017）。[14] R. Schirhagl、K. Chang、M. Loretz 和 C. L. Degen，物理化学年度评论 **65**，83（2014），pMID：24274702，https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-疾病**1802**，1140（2010）。

[15] T. Zhang, G. Pramanik, K. Zhang, M. Gulka, L. Wang, J. Jing, F. Xu, Z. Li, Q. Wei, P. Cigler 和 Z. Chu，*ACS Sensors*，《ACS Sensors》6，2077（2021）。[16] C. Li、R. Soleyman、M. Kohandel 和 P. Cappellaro，*Nano Letters*，《纳米快报》22，43（2022）。[17] C. Li、M. Chen、D. Lyzwa 和 P. Cappellaro，*Nano Letters* **19**, 7342 2019，《纳米快报》（）。[18] M. Kreˇcmarov´a、M. Gulka、T. Vandenryt、J. Hrub´y、L. Fekete、P. Hub´ık、A. Taylor、V. Mortet、R. Thoelen、E. Bourgeois 和 M. Nesl´adek，*ACS Applied Materials & Interfaces*，ACS应用材料与界面13，18500（2021）。[19] L. Childress 和 R. Hanson，《MRS简报》38，134（2013）。[20] S. Pezzagna 和 J. Meijer，《应用物理评论》8，011308（2021），https://doi.org/10.1063/5.0007444。[21] J. R. Weber、W. F. Koehl、J. B. Varley、A. Janotti，

B. B. Buckley、C. G. V. de Walle 和 D.D. Awschalom，美国国家科学院院刊**107**，8513
https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.1003052107。[22] S. Dhomkar、H. Jayakumar、P. R. Zangara 和 C. A. Meriles，*Nano Letters*，《纳米快报》**18**，4046 (2018)。[23] V. Petr´akov´a、A. Taylor、I. Kratochv´ılov´a、F. Fendrych、J. Vac´ık、J. Ku˘cka、J. ˘Stursa、P. C´ıgler、M. Ledv- ina、A. Fi˘serov´a、P. Kneppo 和 M. Nesl´adek，《先进功能材料》**22**，812 (2012)，
https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.20110
[24] D. J. McCloskey、N. Dontschuk、A. Stacey、C. Pattinson、A.Nadarajah、L. T. Hall、L. C. L. Hollenberg、S. Prawer 和 D. A. Simpson，《自然·光子学》**16**，730（2022）。[25] B. Grotz、M. V. Hauf、M. Dankerl、B. Naydenov、S. Pezzagna、J. Meijer、F. Jelezko、J. Wrachtrup、M. Stutzmann、F. Reinhard 和 J. A. Garrido，《自然·通讯》**3**，729（2012）。[26] S. Karaveli、O. Gaathon、A. Wolcott、R. Sakak- ibara、O. A. Shemesh、D. S. Peterka、E. S. Boy- den、J. S. Owen、R. Yuste 和 D. Englund，美国国家科学院院刊 **113**，3938
https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.1504451113。[27] M. V. Hauf、B. Grotz、B. Naydenov、M. Dankerl、S. Pezzagna、J. Meijer、F. Jelezko、J. Wrachtrup、M. Stutzmann、F. Reinhard 和 J. A. Garrido，《物理评论B》**83**，081304（2011）。[28] F. Maier、M. Riedel、B. Mantel、J. Ristein 和 L. Ley，《物理评论快报》**85**，3472（2000）。[29] S. T. Alsid、J. F. Barry、L. M. Pham、J. M. Schloss、M. F. O'Keeffe、P. Cappellaro 和 D. A. Braje，《物理评论应用》**12**，044003（2019）。[30] N. Aslam、G. Waldherr、P. Neu- mann、F. Jelezko 和 J. Wrachtrup，新物理学杂志**15**，013064（2013）。[31] "通过电荷输运操控固态自旋浓度"，准备中的手稿。[32] M. Kim、H. J. Mamin、M. H. Sherwood、K. Ohno、D. D. Awschalom 和 D. Rugar，《物理评论快报》**115**，087602（2015）。[33] F. Dolde、H. Fedder、M. W. Doherty、T. N¨obauer、F. Rempp、G. Balasubramanian、T. Wolf、F. Reinhard、L. C. L. Hollenberg、F. Jelezko 和 J. Wrachtrup，《自然·物理》**7**，459（2011）。[34] O. Shenderova、N. Nunn、T. Oeckinghaus、M. Torelli、G. McGuire、K. Smith、E. Danilov、R. Reuter、J. Wrachtrup、A. Shames、D. Filonova 和 A. Kinev，载于 *Advances in Photonics of Quantum Computing, Memory, and C*
omn
第10118卷，由Z. U. Hasan、P. R. Hemmer、H. Lee和A. L. Migdall编，国际光学与光子学学会（SPIE，2017）第1011803页。[35] T.-C. Yang、C.-Y. Chang、A. A. Yarmishyn、Y.-S. Mao、Y.-P. Yang、M.-L. Wang、C.-C. Hsu、H.- Y. Yang、D.-K. Hwang、S.-J. Chen、M.-L. Tsai、Y.- H. Lai、Y. Tzeng、C.-C. Chang和S.-H. Chiou，《生物材料学报》**101**，484（2020）。[36] S. Garg、A. Garg、N. K. Sahu和A. K. Yadav，《金刚石及相关材料》**94**，172（2019）。[37] A. Trellakis、T. Zibold、T. Andlauer、S. Birner、R. K. Smith、R. Morschl和P. Vogl，《计算电子学杂志》**5**，285（2006）。