

# КВАНТОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ АЗОТ-ВАКАНСИЯ В АЛМАЗЕ

## **Александр Низовцев,**

главный научный сотрудник Центра «Квантовая оптика и квантовая информатика» Института физики им. Б.А. Степанова НАН Беларуси, доктор физико-математических наук

## **Александр Пушкарчук,**

старший научный сотрудник лаборатории ионного обмена и сорбции Института физико-органической химии НАН Беларуси, кандидат физико-математических наук

## **Дмитрий Филимоненко,**

научный сотрудник Центра «Квантовая оптика и квантовая информатика» Института физики им. Б.А. Степанова НАН Беларуси

## **Сергей Килин,**

заведующий Центром «Квантовая оптика и квантовая информатика» Института физики им. Б.А. Степанова НАН Беларуси, академик

**В** современном мире все более широкое применение находят квантовые технологии второго поколения [1], основанные на практическом использовании *индивидуальных квантовых систем* – атомов, молекул, примесных центров, фотонов и т.п., являющихся физическими носителями *квантовых бит (кубит)*, которые, в отличие от обычных бит  $|0\rangle$  и  $|1\rangle$ , могут находиться в *суперпозиционных состояниях*  $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ , а также, в случае нескольких квантовых бит, в *перепутанных состояниях*, которые с учетом принципиально вероятностного характера квантовых измерений и обеспечивают качественно новый уровень квантовых технологий. В ходе их разработки продемонстрированы принципиально новые методы обработки

информации и безопасной ее передачи на большие расстояния, созданы метрологические и сенсорные системы для потребностей нанотехнологий и биомедицины на уровне индивидуальных клеток, мембран, нервных волокон и т.д.

Перспективные объекты для этих целей – одиночные квантовые системы в твердых телах, поскольку для них применим обширный технологический потенциал, накопленный в современной микроэлектронике. В частности, кубитами здесь могут быть *электронные и ядерные спины*, методы управления и манипулирования которыми с помощью микроволновых (МВ) и радиочастотных (РЧ) полей хорошо отработаны в области физики, изучающей электронные парамагнитный и ядерный магнитный резонансы (ЭПР и ЯМР). В системах

взаимодействующих электронных и ядерных спинов электроны играют роль быстрых кубит, а ядерные спины могут хранить квантовую информацию в течение долгого времени, благодаря их исключительно высокой изоляции от окружения. Кроме того, электронные кубиты могут использоваться в качестве интерфейсов с «летающими» кубитами – фотонами. В этом контексте интерес представляют парамагнитные *центры окраски* в твердых телах, которыми, в частности, являются различные дефекты в кристаллах, имеющие локализованные на них электронные состояния с энергетическими уровнями, лежащими в запрещенной зоне, что делает их подобными изолированным атомам или молекулам.

Наиболее известный и активно изучаемый в последние десятилетия представитель таких систем – центр окраски *азот-вакансия* (NV-центр) в алмазе, который состоит из замещающего атома азота (N) и вакансии (V), расположенной в соседнем узле решетки алмаза [2] (рис. 1А). В нем электронным кубитом является спин  $S=1$  NV-центра в основном триплетном электронном состоянии, а ядерными спинами – спин  $I^{(N)}=1$  атома  $^{14}\text{N}$ , принадлежащего NV-центру, и – потенциально – ядерные спины  $I^{(C)}=1/2$  изотопических атомов  $^{13}\text{C}$ , распределенных случайно в решетке алмаза и замещающих бесспиновые атомы  $^{12}\text{C}$  с вероятностью 1,1% (в природных образцах алмаза).

Центр обладает уникальным набором взаимосвязанных фотофизических и спиновых свойств, обеспечивающих оптическую инициализацию элек-

тронного спина  $S=1$  в состоянии с определенной проекцией  $m_S=0$  и считывания его посредством измерения интенсивности испускаемой центром флуоресценции, которая в состоянии  $m_S=0$  на ~30% больше, чем с проекциями  $m_S=\pm 1$ . Сверхтонкие взаимодействия (СТВ) электронного спина NV-центра с ядерными спинами, используемыми в качестве дополнительных кубит, обеспечивают возможность выполнения многокубитных операций с помощью последовательности оптических, МВ- или РЧ-импульсов для инициализации, манипулирования и считывания состояний электронно-ядерных спиновых систем NV- $^{13}\text{C}$ . Стандартно для этих целей применяется конфокальная микроскопия в комбинации с методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), повышающего чувствительность на ~7 порядков в сравнении с ЭПР, что и делает возможным наблюдение одиночных систем NV- $^{13}\text{C}$  и их применение в квантовой информатике в качестве квантовых регистров и квантовой памяти, реализации квантовой коррекции ошибок при квантовых вычислениях и т.п. Концептуально такие перспективы гибридных систем NV- $^{13}\text{C}$  в алмазе были предсказаны в нашей работе [3]. В настоящее время можно счи-

тать хорошо отработанными методы экспериментальной работы с ними [4]. В частности, недавно была продемонстрирована [5] возможность визуализации, идентификации и когерентного манипулирования 27 различными ядерными спинами  $^{13}\text{C}$ , составляющими специфическое окружение некоторого одиночного NV-центра.

В последние годы активно развивается еще одна область работы с одиночными NV-центрами и их комплексами с ядерными спинами, связанная с их использованием в качестве сенсоров для измерения магнитных и электрических полей, а также температуры и давления с *нанометровым пространственным разрешением* [6]. Физически такие нанометрولوجические применения основаны на изменении расщепления состояний NV-центра с проекциями электронного спина  $m_S=\pm 1$  (рис. 1Б), величина которого напрямую связана с напряженностями действующих на центр полей. Для биологических приложений исключительно важным является то обстоятельство, что такие измерения можно проводить при комнатных температурах. Кроме того, использование одиночных NV-центров в качестве сенсоров позволяет идентифицировать ядерные спины одиночных молекул, расположенных на поверхности алмаза,

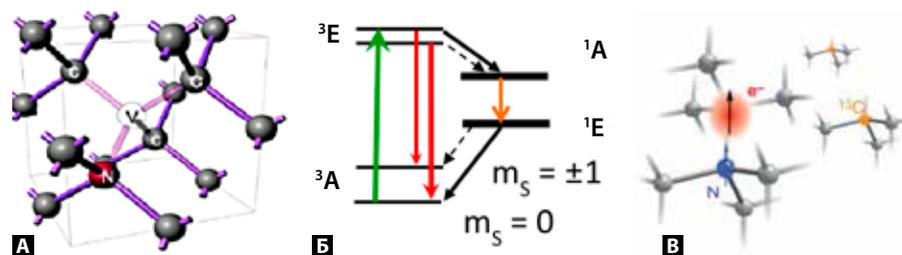


Рис. 1. Структура NV-центра в алмазе (А), энергетические уровни и переходы NV-центра (Б), сверхтонкое взаимодействие NV-центра с ядерными спинами  $^{13}\text{C}$  (В)

что открывает новое чрезвычайно перспективное направление магнитно-резонансной томографии наноразмерных объектов для широкого круга задач (от определения молекулярной структуры неорганических и биологических молекул до визуализации биопроцессов и терапии в медицине) [7].

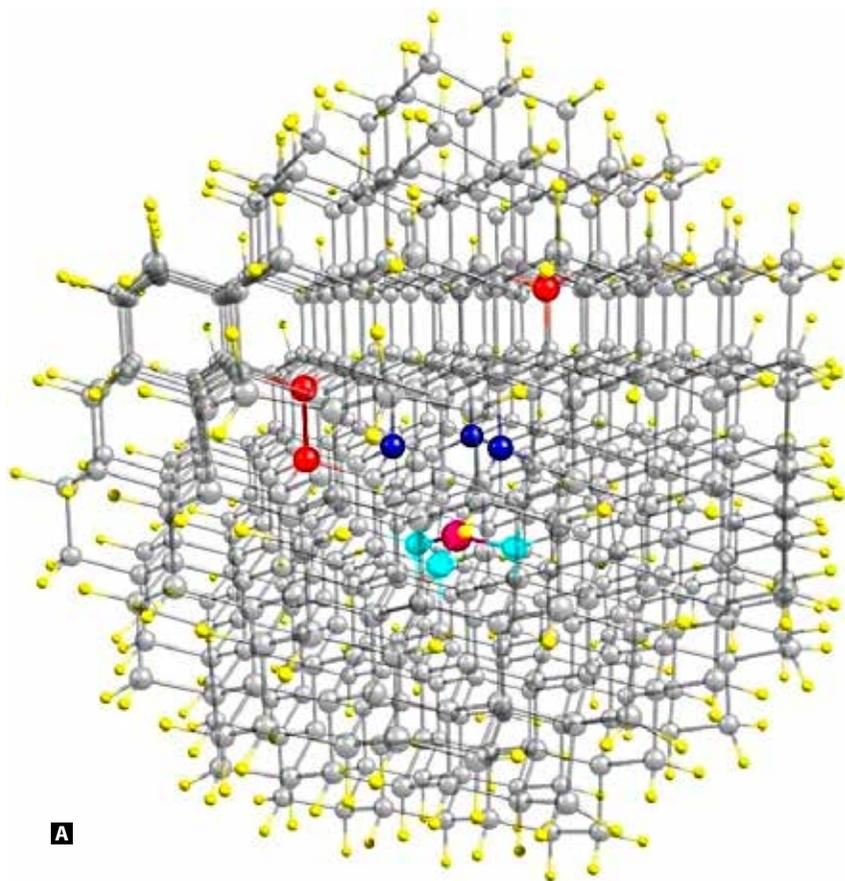
Для всех этих приложений необходимо детально знать характеристики электронно-ядерных спиновых систем  $NV^{13}C$ , их изменений под влиянием внешних воздействий, понимать их динамику под влиянием постоянных или

импульсных оптических, МВ- и РЧ-полей. Наряду с экспериментальным их изучением для этих целей широко применяются современные методы компьютерного моделирования, позволяющие с высокой точностью рассчитывать пространственные, электронные и спиновые характеристики наноразмерных кластеров/суперъядер алмаза, содержащих NV-центры.

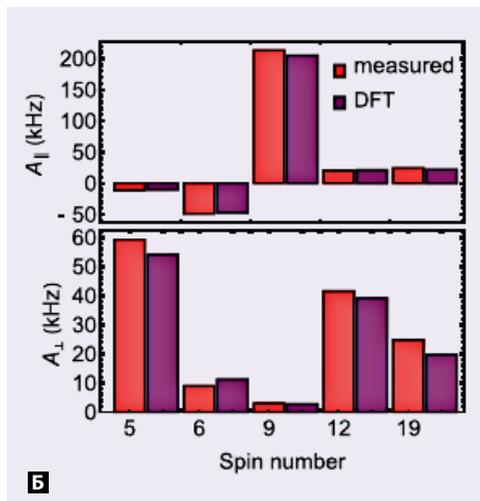
В частности, недавно нами был выполнен [8] систематический расчет матриц  $A_{kl}$ , описывающих СТВ электронного спина NV-центра с различным образом расположенными ядер-

ными спинами  $^{13}C$  посредством моделирования методом функционала плотности пассивированного водородом и содержащего NV-центр кластера алмаза  $C_{510}[NV]-H_{252}$  (рис. 2А). Результаты расчетов хорошо согласуются с данными, полученными экспериментально (рис. 2Б). Используя полученные в [8] расчетные данные в спин-гамльтонианах конкретных систем  $NV^{13}C$ , можно получить практически без подгоночных параметров различные экспериментально наблюдаемые характеристики и зависимости, а также предсказывать оптимальные условия для получения нужных результатов при постановке планируемых экспериментов. Примеры и результаты нашей деятельности в этом направлении кратко представлены ниже.

Для большинства приложений желательно использовать системы  $NV^{13}C$ , в которых ядерные спины имеют большое



**А**



**Б**

Рис. 2А. Изученный в [8] кластер  $C_{510}[NV]-H_{252}$  (А). Атомы углерода показаны серым цветом, атом N-азота NV-центра – фиолетовым, ближайшие к нему атомы углерода – голубым, а ближайшие к вакансии V – синим. Красным цветом выделен некоторый произвольно выбранный одиночный атом  $^{13}C$ , а также димер  $^{13}C-^{13}C$ , входящий в состав изучаемых экспериментально систем. Атомы водорода, пассивирующие оборванные связи на поверхности кластера, показаны желтым цветом

Рис. 2Б. Сравнение экспериментально измеренных в [6] значений элементов  $A_{kl}$  матриц, описывающих СТВ в 5 различных системах  $NV^{13}C$  с соответствующими значениями, предсказанными теоретически в [8]

время когерентности. Одним из важных механизмов нарушения когерентности ядерных спинов выступают их стохастические перевороты, инициируемые анизотропной составляющей СТВ, описываемой недиагональными элементами матриц  $A_{KL}$  СТВ. Экспериментальный поиск стабильных спиновых систем  $NV^{13}C$  осуществляется обычно рутинным перебором большого количества различных систем  $NV^{13}C$ . До недавнего времени считалось, что стабильны только  $NV^{13}C$  системы с расположением ядерного спина  $^{13}C$  на оси симметрии  $C_{3v}$  NV-центра, поскольку матрица СТВ является диагональной, и ось квантования ядерного спина всегда параллельна оси NV-центра. В [8] на основе использования найденных матриц СТВ был выполнен систематический расчет индуцированных СТВ скоростей переворотов ядерных спинов в кластере  $C_{510}[NV]-H_{252}$  и впервые было предсказано наличие большого количества неосевых стабильных систем  $NV^{13}C$ , в которых ядерные спины  $^{13}C$  расположены в бислое алмаза, перпендикулярном оси NV-центра.

Согласно сделанным в [8] предсказаниям, для большинства систем  $NV^{13}C$  анизотропная составляющая СТВ не является малой. Это обстоятельство можно использовать для управления состояниями ядерных спинов  $^{13}C$  в системах  $NV^{13}C$ , в которых обычно манипулирование электронным спином NV-центра осуществляется с помощью коротких импульсов МВ-излучения, а ядерным спином  $^{13}C$  – с помощью РЧ-импульсов, вынужденно имеющих существенно большую длительность вследствие малости

магнито-дипольного переходного момента ядерного спина. В [9] на основе численного моделирования нестационарной динамики систем  $NV^{13}C$  под действием МВ-импульсов было показано, что можно эффективно манипулировать ядерными состояниями системы с помощью только МВ-импульсов, обладающих характеристиками (отстройка частоты и частота Раби), при которых имеют место резонансы в спиновой системе, «одетой» микроволнами. На основе рассчитанных в [8] матриц СТВ мы численно проанализировали динамику ряда конкретных спиновых систем  $NV^{13}C$  и нашли оптимальные характеристики МВ-импульсов, выполняющих с высокой вероятностью (~1) переворот ядерного спина  $^{13}C$ .

Недавно была реализована [10] идея получения наноразмерных алмазов с NV-центрами в результате роста из затравки, в качестве которой используются алмазоподобные молекулы азаадамантана  $C_9H_{15}N$ . Химическими методами можно создавать такие прекурсоры с замещением в них в определенных позициях обычных бесспиновых атомов  $^{12}C$  изотопическим углеродом  $^{13}C$ . Это позволит выращивать нанокристаллы алмаза, содержащие спиновые системы  $NV^{13}C$  с заданным расположением ядерных спинов  $^{13}C$  относительно NV-центра. Контролировать результаты такого роста и устанавливать корреляции полученных спиновых систем  $NV^{13}C$  с исходным прекурсором можно посредством измерения спектров ОДМР. При этом в качестве индикатора для идентификации различных систем  $NV^{13}C$  может применяться величина индуцирован-

ного СТВ расщепления подуровней  $m_s = \pm 1$  NV-центра в нулевом магнитном поле, которая зависит от взаимного расположения атома  $^{13}C$  и атома N в прекурсор. Очевидно, для этих целей желательно знать эти величины заранее. Такой предсказательный расчет характерных величин индуцированного СТВ расщепления подуровней  $m_s = \pm 1$  NV центра в нулевом магнитном поле выполнен нами в [11, 12] на основе расчетных данных о характеристиках СТВ, полученных в [8] для кластера  $C_{510}[NV]-H_{252}$ .

Недавние эксперименты [13, 14] на димерах  $^{13}C-^{13}C$  в алмазе с NV-центрами, а также впечатляющий прогресс в увеличении (до ~ Гц) спектрального разрешения односпинового сенсора на основе NV-центра [15] создали запрос на расчет полных тензоров  ${}^nJ_{KL}(K, L=X, Y, Z)$  непрямого, через электроны связей, взаимодействия (так называемый *J-coupling*) ядерных спинов  $^{13}C$  в алмазе. Недавно такой расчет был впервые выполнен нами [16] посредством моделирования пассивированного водородом кластера алмаза  $C_{35}H_{36}$ , а также аналогичного кластера  $C_{33}[NV]H_{36}$ , содержащего NV-центр. Согласно полученным результатам, центр влияет на ближайшие к нему ядра  $^{13}C$ , что приводит к существенному изменению характеристик их непрямого взаимодействия со своими соседями. Расчетные данные о тензорах  ${}^nJ_{KL}$ , дополненные данными работы [8] о характеристиках СТВ различных ядерных спинов  $^{13}C$  с NV-центром, а также о пространственном расположении ядерных спинов  $^{13}C$  относительно NV-центра (рис. 1А),

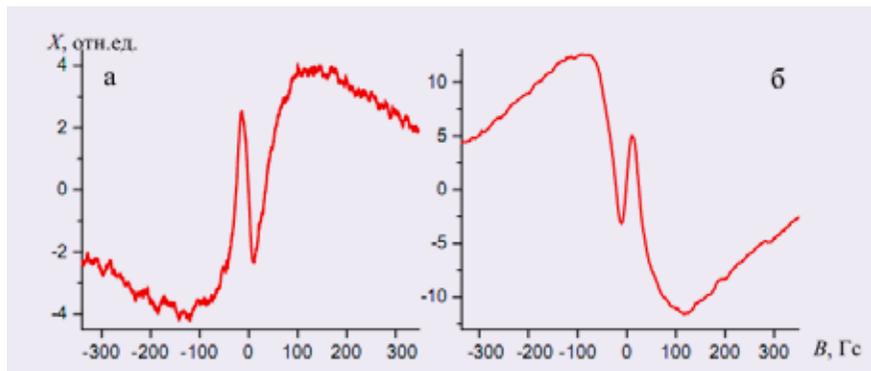


Рис. 3. Магнитные спектры ансамбля NV-центров в микрокристалле алмаза в инфракрасном (ИК) (а) и видимом диапазоне (б)

были использованы нами [17] в спин-гамилтониане конкретной тестовой системы NV-<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C для анализа возможности создания димера <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C в синглетном состоянии, которое перспективно в качестве долгоживущей квантовой памяти [14, 18]. Для рассмотренной системы найдены характеристики МВ и РЧ-импульсов, обеспечивающие перевод димера <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C в синглетное состояние.

Как отмечалось выше, обычно магнитометрические измерения с помощью NV-центров выполняются на основе измерения и последующего анализа спектров ОДМР. В случае использования в качестве сенсоров одиночных NV-центров вследствие симметрии C<sub>3v</sub>-центра теряется информация об азимутальном угле вектора магнитного поля. Недавно нами был проанализирован [19] метод полной векторной магнитометрии, реализуемой с помощью одиночной спиновой системы NV-<sup>13</sup>C, имеющей более высокую симметрию C<sub>s</sub>. Метод основан на экспериментальном измерении положений линий в спектре ОДМР и их анализе с учетом априорного знания характеристик СТВ

в такой системе, полученных в [8]. В [19] метод экспериментально апробирован на системе NV-<sup>13</sup>C, в которой атом <sup>13</sup>C был расположен в третьей координационной сфере NV-центра.

Наряду с одиночными NV/NV-<sup>13</sup>C центрами, позволяющими получать сверхвысокое пространственное разрешение благодаря нанометровым размерам сенсора, активно ведутся разработки [20] датчиков, в которых в качестве сенсора используются ансамбли NV-центров, поскольку последние обеспечивают лучшее отношение «сигнал – шум» (правда, за счет пространственного разрешения) благодаря статистическому усреднению по многим спином. Кроме того, поскольку типично в ансамбле NV-центры равномерно распределены по четырем возможным кристаллографическим ориентациям так, что каждая их группа «чувствует» различные проекции магнитного поля, то такие «ансамблевые» сенсоры автоматически обеспечивают измерение всех векторных характеристик внешнего магнитного поля.

Одним из практически важных направлений реализации «NV-ансамблевой» магнитометрии является интегрирова-

ние сенсора с другими (излучательными и регистрирующими) частями измерительной установки с помощью оптоволокна, что позволяет миниатюризировать ее и создать компактные портативные устройства, пригодные для внелабораторного применения. С использованием такого подхода был создан и апробирован [21] квантовый сенсор для высокочувствительной векторной градиентометрии магнитного поля при комнатной температуре. Разработанная методика дифференциальных пространственно-временных ОДМР-измерений позволяет эффективно подавлять шум и обеспечивает чувствительность магнитоградиентометрии на уровне 10<sup>-7</sup> нТ/(нм Гц<sup>1/2</sup>).

Во всех указанных методах магнитометрия с помощью NV-центров реализовалась посредством измерения и последующего анализа чувствительных к магнитному полю спектров ОДМР. Между тем под действием внешнего магнитного поля происходит не только зеемановский сдвиг спиновых подуровней NV-центров, но и перемешивание их спиновых состояний, которое при оптическом возбуждении приводит к перераспределению заселенностей состояний NV-центров и напрямую влияет на интенсивность фотolumинесценции, испускаемой их ансамблем. Очевидно, данный метод, в котором не используются микроволны, гораздо более практичен с точки зрения затрат, упрощения и компактизации конструкции магнитометра. Следуя этому подходу, в наших работах [22–24] экспериментально и теоретически исследовано влияние внешнего магнитного поля на интен-

сивность флуоресценции ансамбля NV-центров в алмазе.

На рис. 3 представлены магнитные спектры (производные от интенсивности люминесценции X-образца как функции магнитного поля  $B$ ) ансамбля NV-центров в алмазе для области слабых магнитных полей, полученные при регистрации люминесценции в ИК (а) и видимом диапазоне (б) при оптическом возбуждении образца: YAG-лазером с  $\lambda=532$  нм. Амплитуда и форма резонанса определяются концентрацией NV-центров в алмазе, а также мощностью и поляризацией возбуждающего лазерного излучения. Наличие линейного участка (в пределах  $\pm 4$  Гс, с переходом через 0) на дисперсионной кривой, связывающей приложенное магнитное поле с выходом фотодетектора, позволяет использовать этот сигнал для магнитных измерений. С учетом того, что магнитные спектры ансамбля NV-центров для видимого и ИК-диапазона носят противофазный характер, такие измерения можно осуществлять и путем регистрации люминесценции в области наибольшей прозрачности биологических тканей (1–1,5 мкм). Экспериментальные данные хорошо описываются в рамках 8-уровневой фотофизической модели NV-центра [22–24], в которой учтена кросс-релаксация центров с определенной пространственной ориентацией с другими электронными спинами (NV-центрами, имеющими другую ориентацию, спинами замещающих атомов азота и т.п.).

Таким образом, в данной статье представлен краткий обзор результатов компьютерного моделирования характеристик NV-центров в алмазе и их комплексов с ядерными

спинами  $^{13}\text{C}$ , а также использования полученных данных для описания экспериментов и предсказания оптимальных условий реализации различных квантовых технологий на основе алмаза с NV-центрами. Пред-

ставленные результаты получены в рамках выполнения Белорусской государственной программы научных исследований «Конвергенция-2025», задание 3.01, а также при поддержке РНФ, проект 21–42–04416. 

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. С.Я. Килин. Впереди времени и технологий // Наука и инновации. 2023. №8. С. 10–17.
2. M. W. Doherty. The nitrogen-vacancy color centre in diamond / M. W. Doherty [et al.] // Physics Reports. 2013. Vol. 528. P. 1.
3. J. Wrachtrup. Quantum computation using the  $^{13}\text{C}$  nuclear spins nearby the single NV defect center in diamond / J. Wrachtrup, S. Ya. Kilin, A. P. Nizovtsev // Оптика и Спектроскопия. 2001. Т. 91. №3. С. 460–467.
4. S. Pezzagna. Quantum computer based on color centers in diamond / S. Pezzagna, J. Meijer // Applied Physics Reviews. 2021. Vol. 8 (1). P. 011308.
5. M. H. Abobeih. Atomic-scale imaging of a 27-nuclear-spin cluster using a single-spin quantum sensor / M. H. Abobeih [et al.] // Nature. 2019. Vol. 576. P. 411.
6. R. Schirhagl. Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology / R. Schirhagl [et al.] // Annu. Rev. Phys. Chem. 2014. Vol. 65. P. 83–105.
7. Y. Wu. Diamond Quantum Devices in Biology / Y. Wu, F. Jelezko, M. B. Plenio, T. Weil // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55. P. 6586–6598.
8. A. P. Nizovtsev. Non-flipping  $^{13}\text{C}$  spins near NV center in diamond: Hyperfine and Spatial Characteristics by Density Functional Theory Simulation of the  $\text{C}_{510}[\text{NV}]\text{H}_{252}$  Cluster / A. P. Nizovtsev [et al.] // New J. Phys. 2018. Vol. 20. P. 023022.
9. А.П. Низовцев, С.Я. Килин. Микроволны для эффективного манипулирования ядерными спинами в системах NV- $^{13}\text{C}$  в алмазе / А.П. Низовцев, С.Я. Килин // Известия РАН, серия физическая. 2020. Т. 84. №3. С. 310–316.
10. M. Alkahtani. Growth of high-purity low-strain fluorescent nanodiamonds / M. Alkahtani [et al.] // ACS Photonics. 2019. Vol. 6. P. 1266.
11. A. P. Nizovtsev. Hyperfine Characteristics of Quantum Registers NV- $^{13}\text{C}$  in Diamond Nanocrystals Formed by Seeding Approach from Isotopic Aza-Adamantane and Methyl-Aza-Adamantane / A. P. Nizovtsev [et al.] // Semiconductors. 2020. Vol. 54. №12. P. 1689–1691.
12. A. P. Nizovtsev. Hyperfine interactions in the NV- $^{13}\text{C}$  quantum registers in diamond grown from the azaadamantane seed / A. P. Nizovtsev [et al.] // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. P. 1303.
13. M. H. Abobeih. One-second coherence for a single electron spin coupled to a multi-qubit nuclear-spin environment / M. H. Abobeih [et al.] // Nat. Commun. 2018. Vol. 9. P. 2552.
14. H. P. Bartling. Entanglement of Spin-Pair Qubits with Intrinsic Dephasing Times Exceeding a Minute / H. P. Bartling [et al.] // Phys. Rev. X. 2022. Vol. 12. P. 011048.
15. S. Schmitt. Submillihertz Magnetic Spectroscopy Performed with a Nanoscale Quantum Sensor / S. Schmitt [et al.] // Science. 2017. Vol. 356. P. 832–837.
16. A. Nizovtsev. Simulation of Indirect  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  J-Coupling Tensors in Diamond Clusters Hosting the NV Center. A. Nizovtsev [et al.] // Mater. Proc. 2022. Vol. 9. P. 4.
17. А.П. Низовцев. Квантовая память на димерах  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  в алмазе с NV-центрами: моделирование методами квантовой химии / А.П. Низовцев [и др.] // ЖПС. 2023. Т. 90. №5.
18. Q. Chen. Steady-state preparation of long-lived nuclear spin singlet pairs at room temperature / Q. Chen, I. Schwarz, M. B. Plenio // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 95. P. 224105.
19. А.П. Низовцев. Векторная магнитометрия с помощью одиночного комплекса NV- $^{13}\text{C}$  в алмазе / А.П. Низовцев [и др.] // ЖПС. 2022. Т. 89. №6. С. 807–814.
20. E. Bauch. Sensitivity optimization for NV-diamond magnetometry / E. Bauch [et al.] // Rev. Mod. Phys. 2020. Vol. 92. P. 015004.
21. S. M. Blakley. Fiber-optic vectorial magnetic-field gradiometry by a spatiotemporal differential optical detection of magnetic resonance in nitrogen-vacancy centers in diamond / S. M. Blakley [et al.] // Optics Letters. 2016. Vol. 41. P. 2057–2060.
22. D. S. Filimonenko. Weak magnetic field resonance effects in diamond with nitrogen-vacancy centers / D. S. Filimonenko [et al.] // Semiconductors. 2018. Vol. 52, №14. P. 1865–1867.
23. D. S. Filimonenko. Weak magnetic field effects on the photoluminescence of an ensemble of NV centers in diamond: experiment and modelling / D. S. Filimonenko [et al.] // Semiconductors. 2020. Vol. 54. P. 1730–1733.
24. Д.С. Филимоненко. Проявления в ИК-люминесценции процессов кросс-релаксации NV-центров в слабых магнитных полях / Д.С. Филимоненко [и др.] // ЖПС. 2021. Т. 88. №6. С. 858–871.