

基于金刚石 NV 色心的超分辨成像技术

杜 博, 陈向东, 孙方稳

中国科学技术大学量子信息重点实验室, 安徽 合肥 230026

摘要 光学显微镜的出现为细胞等微观结构的研究打开了新的大门,然而衍射极限的限制使得更加精细的结构难以探测。近年来,一些充满创造性的方法突破了衍射极限,达到纳米级分辨率。氮-空位(NV)色心是金刚石中一种常见的发光缺陷,由于其具有明亮而稳定的发光性质和较长的电子自旋相干时间而被广泛应用于量子计算与量子测量中;同时,NV色心在超分辨成像技术中也发挥着巨大作用,通过与各种超分辨成像显微镜的结合,实现了对NV色心的纳米级分辨率成像,而且进一步实现高空间分辨率的量子传感。本文简单介绍了NV色心的结构与性质,以及各类成像技术的基本原理;对NV色心与超分辨成像结合的各项技术实验成果进行了归纳与比较,并对其应用进行了总结与展望。

关键词 成像系统; 超分辨成像; 衍射极限; NV色心; 荧光显微镜

中图分类号 O439 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.030003

Super-Resolution Microscopy Using NV Center in Diamond

Du Bo, Chen Xiangdong, Sun Fangwen

Key Laboratory of Quantum Information, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Abstract The emergence of optical microscopes opens new doors for the study of cell structures. However, the diffraction limit restricts the detection of fine structures. Recent years, a variety of methods are proposed to overcome the diffraction limit and reach the nanoscale resolution. The nitrogen-vacancy (NV) color center, an important defect in diamond with bright and stable luminescence and long electron spin coherence time, is widely used in quantum computation and quantum measurement. At the same time, it also plays a significant role in super-resolution microscopies. The NV center nanoscale resolution imaging is realized with the combination of all kinds of super resolution imaging microscope, and further the quantum sensor of high spatial resolution is realized. A brief introduction to the structure and the property of NV centers and basic principles of the imaging techniques are given simply. The experimental results of the super-resolution imaging with NV centers are summarized and compared, and finally its applications are summarized and prospected in the future.

Key words imaging systems; super-resolution microscopy; diffraction limit; NV center; fluorescence microscopy

OCIS codes 110.0180; 100.6640; 170.2520

1 引言

传统光学显微镜的分辨率受到衍射极限的限制,对于成像波长为 λ 、数值孔径为NA的成像系统,阿贝-瑞利公式 $d = \lambda/2(NA)$ 指出当两个发光点距离小于 d 时,将无法分辨。在可见光范围内, d 为200~300 nm。因此,在常温常压下为了达到纳米级分辨率的同时不会对样品产生破坏,结构光照明显微镜(SIM)、受激发射损耗显微镜(STED)、光激活定位显微镜(PALM)和随机光学重构显微镜(STORM)等超分辨成像技术应运而生^[1-2]。

SIM显微技术通过使用空间调制的结构光照明样品,将高空间频率的信息编码,从而反演出其精细结构^[3]。STED成像技术通过加入一束空心光束将成像中心外围的荧光通过受激辐射而耗尽,达到几纳米的分辨率^[4-5]。另

收稿日期: 2016-09-12; **收到修改稿日期:** 2016-11-22

基金项目: 国家自然科学基金(11374290,91536219,61522508,11504363)、中国博士后科学基金会(2016T90565)

作者简介: 杜 博(1995—),女,硕士研究生,主要从事量子光学方面的研究。E-mail: dubo@mail.ustc.edu.cn

导师简介: 孙方稳(1979—),男,博士,教授,主要从事量子光学方面的研究。E-mail: fwsun@ustc.edu.cn(通信联系人)

一方面, PALM 和 STORM 使用了一些光活化和光转换的荧光分子, 通过对每次成像时处在亮态的分子用点扩展函数(PSF)拟合进行定位, 最终将大量分子定位信息进行叠加即可实现高精度的成像还原^[6-7]。除此之外, 还有许多超分辨成像技术, 例如使用荧光涨落进行成像的随机光学涨落成像(SOFI)技术等^[8-9], 在此不一一列举。

氮-空位(NV)色心是金刚石中最普遍的一种发光缺陷, 它由一个氮原子取代和一个空穴组成(图 1)。实验室通常采用将高纯度金刚石进行离子束注入后退火的方法获得。近年来, 随着对其结构与性质的研究越发深入, 它在量子计算与量子测量中的重要作用也逐渐显现^[10]。NV 色心具有两种电荷态: NV^0 和 NV^- 。其中 NV^- 的荧光更易被探测从而有更广泛的应用, 本文不加特殊说明的 NV 色心均指 NV^- 。NV⁻ 的能级结构如图 2 所示, 可以看到, 其基态与激发态均是自旋三态。在无外磁场的环境下, 磁量子数 $m_s = \pm 1$ 的两个能级是简并; 施加外磁场后, 两能级劈裂, 因此 NV 色心也被用于高精度的磁场测量。室温下, NV⁻ 的零声子线位于 637 nm 附近, 在 700 nm 处荧光最强, 吸收最强则处于绿光波段^[11]。NV 色心具有亚纳米级尺寸, 稳定的发光特性, 通过光学调控和滤波技术, 可以实现 NV 色心内部光学亮态和暗态的相互转换和探测。

在近年来的研究中, NV 色心作为高精度的量子传感器, 被广泛用于电磁场、温度等物理量的测量。结合光学远场超分辨成像技术, 可以实现基于 NV 色心的纳米尺度量子测量。另一方面, NV 色心可作为生物细胞中的荧光标记, 用于生物细胞成像和细胞内的电磁场、温度测量。因此光学超分辨成像技术对 NV 色心的实际应用有着重要的意义。目前, 多种基于 NV 色心的光学超分辨成像不断发展, 这其中包括 STED、电荷态耗尽(CSD)、STORM 等。这些成像技术可实现对 NV 色心自旋、电荷等的高空间分辨率测量, 能够在将来的研究中得到广泛应用。本文将介绍利用金刚石 NV 色心实现 STED、基态耗尽(GSD)、CSD 等确定性显微成像术, 以及随机成像技术 STORM 和量子成像技术(QSI)。除了本文介绍的超分辨成像技术之外, NV 色心在量子测量与计算领域中也发挥着巨大作用, 可用作室温下的固态量子寄存器^[12], 高分辨率高精度的纳米测磁仪等^[13]。

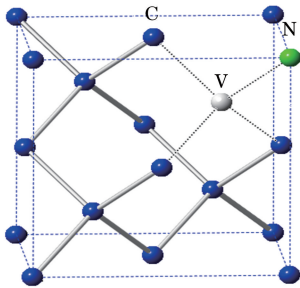


图 1 金刚石晶格中 NV 色心结构示意图

Fig. 1 Schematic of the NV center structure in diamond lattice

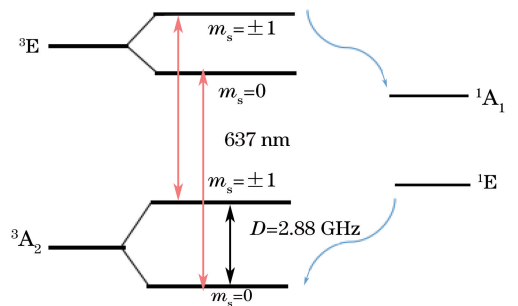


图 2 NV⁻ 色心的能级结构图

Fig. 2 Energy level scheme of NV⁻ center

2 基于 NV 色心的超分辨成像技术

2.1 STED 显微镜

在突破衍射极限的各种远场光学技术中, STED 显微镜对 NV 色心成像可达到小于 10 nm 的分辨率^[4-5, 14], 通过与固体浸没透镜相结合, 分辨率甚至可达到 2.4 nm^[5]。实验中使用波长 λ 的激光将 NV 色心激发到寿命约为 11 ns 的激发态, 当叠加另一束空心的耗尽光时, 受激辐射过程将有效地耗尽激发态, 使得除了中心点之外的荧光被关闭, 有效地降低了发光点的 PSF(图 3)。其分辨率表示为

$$\Delta r = \frac{\lambda}{2n \sin \theta \sqrt{1 + I_{\text{STED}}/I_s}}, \quad (1)$$

式中 I_{STED} 是 STED 光强度最大值, I_s 是饱和光强。可以看到, 当增大空心光的功率, 就可以在理论上无限地提高分辨率, 但同时强光带来的光损伤也是不可忽略的, 在一定程度上限制了 STED 技术在生物成像中的应用。

仅使用上述空心光束可以在 X-Y 平面达到纳米级的分辨率, 然而对于轴向分辨率却毫无帮助, 在对三维的生物样本进行成像时会受到阻碍。通过添加一个特殊的相位板, 其中心的圆柱形凸起可产生 π 相位的相移。通过该相位板将一束光聚焦于光路中, 将会在焦点及焦平面上两个旁瓣产生破坏性的干涉, 类似于 X-Y 平面的耗尽效果^[15], 即可实现对光轴方向分辨率的有效提升(图 4)。

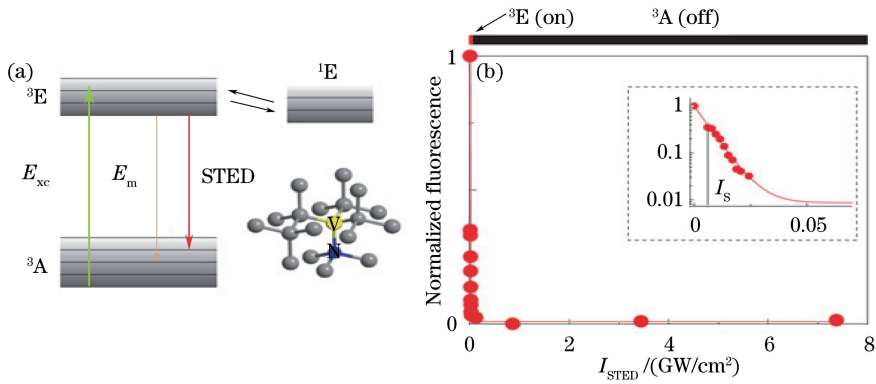


图3 NV色心激发态的光致STED^[4]。(a) NV色心STED能级示意图；(b) STED光激光强度增加时荧光耗尽曲线

Fig. 3 STED of the excited state of charged NV center by light^[4]. (a) Energy level diagram of STED in NV center; (b) fluorescence depletion curve when the intensity of STED beam increases

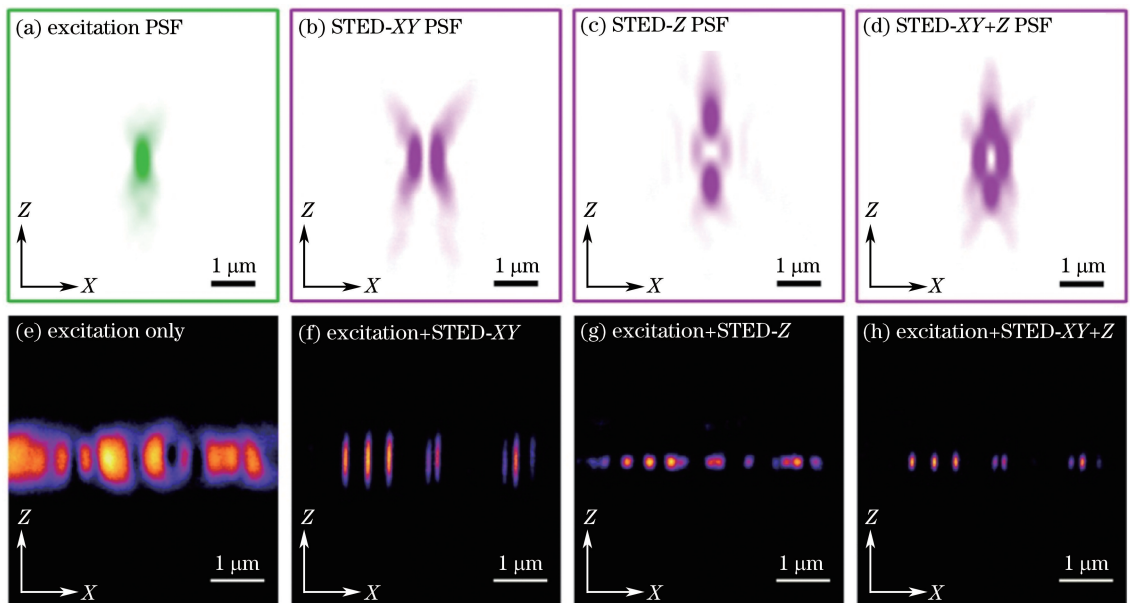


图4 3D-STED实验测得激发光与耗尽光在各个平面上的(a)~(d)PSF及(e)~(h)对应的荧光图像^[15]

Fig. 4 Experimentally measured (a)-(d) PSF of excitation and depletion patterns and (e)-(h) corresponding fluorescence images in 3D-STED^[15]

STED显微镜还可对纳米金刚石颗粒中的NV进行成像,即使一个颗粒中有数个NV色心,通过每个NV不同的电子自旋共振谱线也可分别进行区分^[14]。在生命科学研究中,可将含有NV色心的纳米金刚石用牛血清白蛋白包裹后通过细胞的胞饮或内吞导入细胞内部进行成像。Chang等使用尺寸约30 nm,含有大量NV色心的荧光纳米金刚石颗粒,酸洗后与牛血清白蛋白的酸溶液混合,经过物理吸收过程后纳米金刚石便可包裹上蛋白外壳。经由胞饮或内吞进入细胞内部的纳米金刚石由STED显微镜成像,最终在HeLa细胞内达到了约40 nm的横向分辨率^[16]。这为细胞内部生命活动的研究提供了高分辨率高精度的成像方法。

2.2 GSD显微镜

与STED技术的原理相似,GSD成像同样使用空心光束将荧光团中心点外围的荧光关闭。不同之处在于,初始化时,GSD通过将NV转移到其暗态的亚稳态上,则其基态的激发饱和,NV通过无辐射跃迁回到暗态,即荧光被关闭。GSD显微技术可达到的分辨率与STED相似,与空心光束光强相关。一些实验已经展示若利用NV长寿命的暗态来实现开关,GSD技术使用的激光光强只需STED显微镜的千分之一便可达到10 nm以下的分辨率^[17-18],有效地缓解了光漂白与光损伤。

GSD通常有两种模式:direct-GSD与negative-GSD,两种模式的区别是中心点分别为亮斑和暗斑,并且分别可以达到7.6与12 nm的分辨率。对于direct-GSD模式(图5),可仅使用一种波长的激光,因为只需

要将 NV 激发,也就是说只需要其“on”态的转换。虽然光路搭建方便,但其缺点是在周围荧光点的噪声中难以区分微弱的荧光^[18]。另一方面,GSD 技术引入亚稳态降低了耗尽光的饱和光强,但却增加了单点记录所需时间,也就是说成像的速度降低。

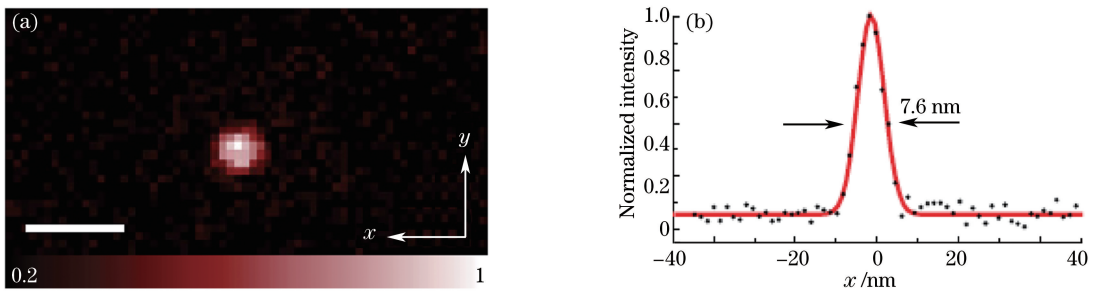


图 5 Direct-GSD 成像金刚石中 NV 色心^[18]。(a)单个 NV 色心成像;(b)单个 NV 色心的 PSF 图像

Fig. 5 Direct-GSD microscopy imaging a single NV center^[18]. (a) Image of a single NV center; (b) effective PSF of a single NV center

2.3 CSD 显微镜

除了上述两种扫描式超分辨成像技术之外,还有一种同样利用空心光束的成像技术。由于 NV 色心存在两种电荷态:电中性的 NV^0 态和电负性的 NV^- 态。通过对 NV 色心荧光的分析可区分这两种电荷态,并且可以通过对 NV 的光学操控实现其电荷态转换,因此电荷态转换的过程也可用于超分辨成像技术。通过电荷态转换的操控可以实现 CSD 显微成像技术,并且达到了 4.1 nm 的超高分辨率^[19]。

在实验中,共使用三种不同波长的激光,637 nm 和 532 nm 的激光用于初始化以及转换电荷态,其中一束为高斯光束,另一束为空心光;589 nm 的激光用于对电荷态的探测。两个可移动的相位板用于产生空心光束。在实验中选择合适的激光功率以及测量时间以达到最好的对比度。使用不同的高斯光-空心光束的组合,会有两种不同的 CSD 图像产生(图 6),分别称为 iCSD (ionization-CSD)和 rCSD (recharge-CSD),在相同的环境下 iCSD 分辨率更高。CSD 显微镜使用的激光功率远低于 STED 技术,还可以通过选取适当的激光脉冲时间进一步优化分辨率^[19]。

CSD 技术能够对 NV 的电荷态进行高空间分辨率的操控与探测,结合光学探测磁共振(ODMR)技术,能够对临近的 NV 色心的共振信号进行区分。因为 CSD 只对 NV^- 的 ODMR 信号进行探测,故相邻的 NV 色心也只有处在负电荷态的信号才可以被探测。

近期的一些实验结果表明,NV 色心的电荷态转换会引起金刚石中一些可探测的局域场的变化,从而导致与 NV 耦合的自旋动力学演化^[20]。今后,可以利用 CSD 技术对电荷态的操控帮助研究 NV 色心之间的自旋态动力学。

2.4 STORM

NV 色心的电荷态在一定波长的激光激发下可相互转换,这种随机的荧光转换便可用于 STORM 成像。通过改变激发光的波长与功率,可以调制合适的参数,例如荧光脉冲宽度,一个脉冲的光子数等。

实验中,使用波长为 594 nm,光强远小于饱和光强的激光激发。由于荧光转换是随机的,故将 CCD 帧频设置为荧光“on”态的平均时间 τ_{on} ,并对每个 NV 记录数个脉冲。最终 STORM 对 NV 色心成像的结果是其位置拟合函数的半峰全宽(FWHM)为 27 nm^[21],突破了衍射极限(图 7)。作为一个并行数据获得技术,STORM 成像 NV 既不需要大功率激光,也不需要脉冲激光器。在成像速度较快的同时还可以达到较好的分辨率,这项技术在生物成像中可发挥巨大作用。

另一方面由于光子计数率与电子自旋相关,STORM 结合 ODMR 技术可以在高空间分辨率下读出 NV 自旋。并且可以将 NV 用作微感应器,结合 STORM-ODMR 技术对磁场、电场、核自旋等进行探测。

2.5 量子统计成像技术

基于量子反聚束效应,国内外的研究小组展示了一种根据量子统计特性进行成像的方法,成功地突破了衍射极限。NV 色心由于具有良好的单光子辐射特性而被用于成像中,通过探测其单光子计数与符合计数,达到了小于 10 nm 的分辨率^[22]。

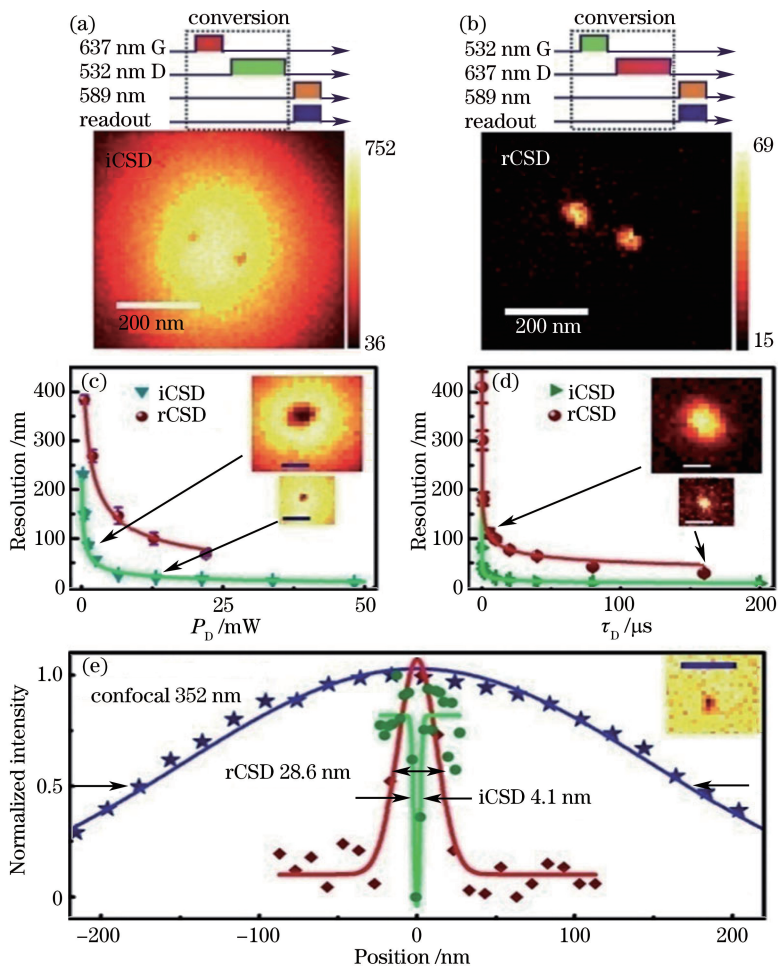


图 6 (a) iCSD 与 (b) rCSD 激光脉冲序列与荧光图像; CSD 显微技术分辨率与 (c) 激光功率和 (d) 脉冲宽度的关系; (e) 共聚焦显微镜与 CSD 显微镜的 PSF 图像^[19]

Fig. 6 Laser sequences and fluorescence images for (a) iCSD and (b) rCSD; CSD microscopic resolution vs (c) laser power and (d) duration; (e) PSF profiles of confocal microscope and CSD microscope^[19]

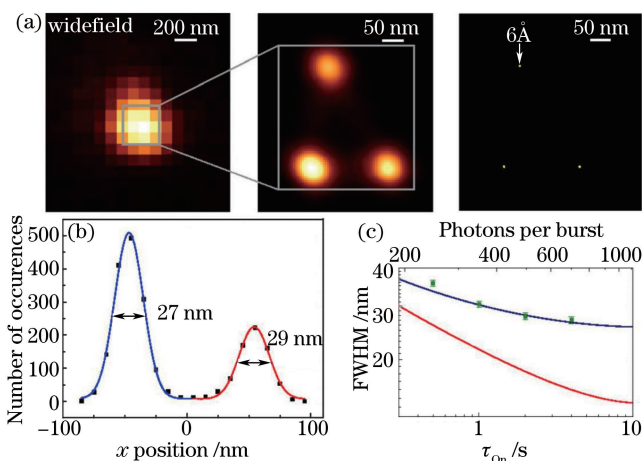


图 7 NV 色心的 STORM 成像定位示意图^[21]. (a) CCD 成像, STORM 成像及对 NV 的位置定位; (b) 一维位置分布图; (c) 分辨率与亮态时间及每个脉冲所含光子数的函数关系示意图

Fig. 7 Imaging localization of NV centers by STORM^[21]. (a) CCD image, STORM image, NV position localization; (b) one-dimensional location distribution; (c) resolution as a function of the on time and the number of photons per burst

在实验中,对于 A、B 两个 NV 色心进行分辨,如图 8 所示。使用共聚焦扫描光路,通过单光子计数器探测一阶光强,并使用 Hanbury-Brown-Twiss(HBT)实验得到二阶相关函数。由于 A、B 是单光子源,在量子条件下对得到的一阶与二阶光强函数进行分析,即可得到两发光点各自的光强分布,实现对距离远小于衍射极限的两个 NV 色心的分辨。分辨率受光子计数率及实验光路的影响。由于不同空间取向的 NV 色心在抽运光的极化下会有不同的荧光强度,故亦可用量子统计的方法区分 NV 色心的轴向^[22]。

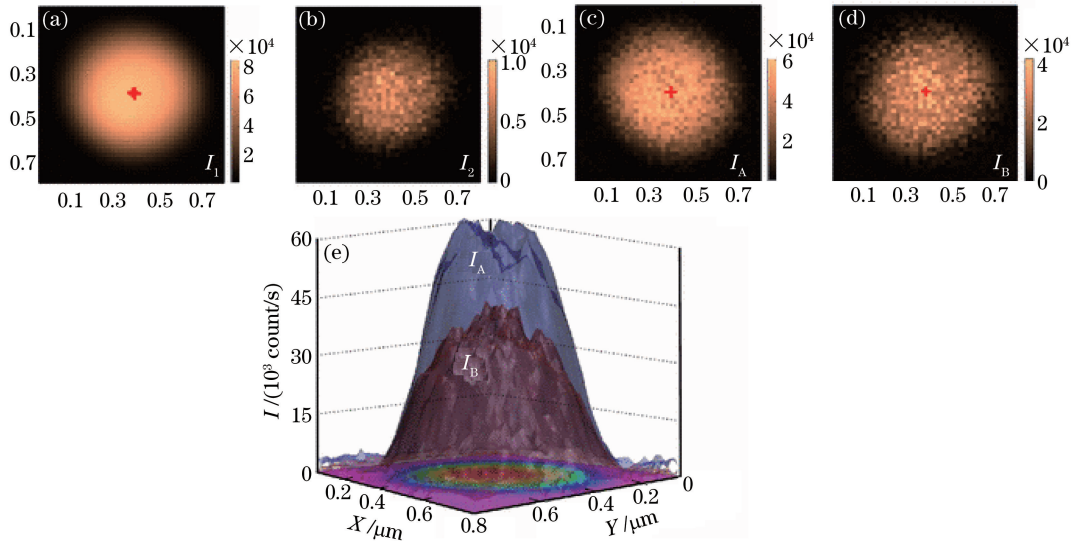


图 8 光学成像两个毗邻的 NV 色心^[22]。(a)单光子计数;(b)双光子计数;

(c)(d) A、B 两 NV 色心荧光图像;(e)两 NV 色心的 3D 图像

Fig. 8 Optical imaging of two NV centers with a small separation^[22]. (a) Single photon counts;

(b) two-photon counts; (c)(d) fluorescence images of A, B NV center; (e) 3D image of two NV centers

理论上可以利用高阶自相关函数 $g^{(k)}$ 实现多个 NV 的高空间分辨率的荧光成像。随着函数阶数 k 的提高,分辨率将获得 $1/\sqrt{k}$ 的提升。在实验上,需添加树状结构排列的单光子探测器收集。如图 9 所示,对三个

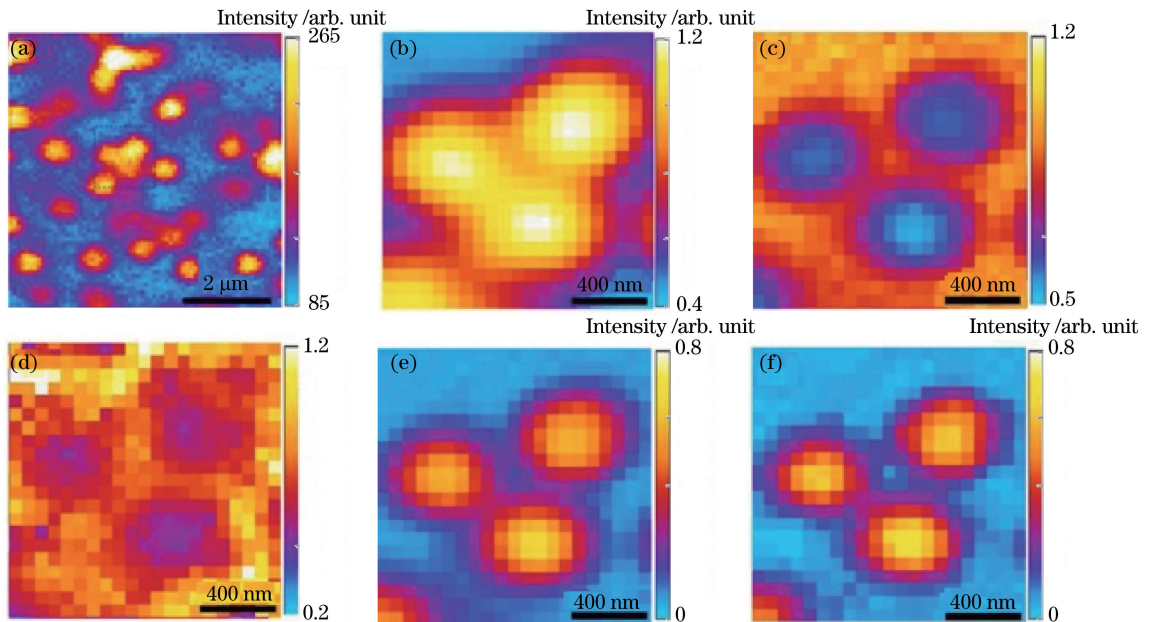


图 9 (a)共聚焦显微镜成像 NV 样品;(b)图(a)中正方形部分荧光图像的放大;(c) $g^{(2)}$ 函数及(d) $g^{(3)}$ 函数图像;

(e)阶数 $k=2$ 及(f) $k=3$ 时的超分辨成像图^[23]

Fig. 9 (a) NV sample obtained via confocal microscope; (b) magnification of the square area in Fig. (a);

map of (c) $g^{(2)}$ and (d) $g^{(3)}$ function; super resolution map for (e) $k=2$ and (f) $k=3$ ^[23]

邻近 NV 色心的共聚焦荧光进行处理,通过对 $g^{(2)}$ 、 $g^{(3)}$ 函数图像的处理有效地提高了分辨率^[23]。

量子统计特性成像的优点在于不需要复杂的光路与控制系统成像分辨率即可突破衍射极限,但光子的收集效率将是限制其应用的重要因素^[22]。要得到更高级数的相关函数需增加 HBT 干涉仪的端口,不仅能提高分辨率,还将使其成为诊断量子源的有力工具^[23]。

表 1 基于 NV 色心的各类超分辨成像技术的相关属性

Table 1 Properties of super-resolution imaging techniques based on NV center

Technique	Resolution /nm	Power /mW	Speed
STED ^[5]	2.4	5×10^3	Slow
GSD ^[18]	7.6	50	Slow
CSD ^[19]	4.1	20-50	Slow
STORM ^[21]	27	<0.1	Fast
QSI ^[22]	2.4	0.2	Slow

3 结束语

介绍了几种利用金刚石中 NV 色心进行超分辨成像的典型技术。与荧光蛋白、量子点等其他荧光分子相比,将 NV 色心用于超分辨成像的优势在于其明亮而稳定的发光特性,即使在光强很大或高温状态下也不会漂白或闪烁。另外,NV 色心的能级结构与磁场、温度场等相关,为精细的物理场探测提供了便利。

在超分辨成像技术中,如表 1 归纳所示 STED 成像使用的激光功率远大于其他技术,在进行生物样品成像时会对样品产生损伤;而 GSD、CSD、STORM 等技术使用较小功率的激光,更适合生物样品的成像。另一方面,STED、GSD、CSD 此类扫描式显微技术通常可达到极好的分辨率,可达 10 nm 以下;但在获得高空间分辨率的同时又会消耗大量的时间,故难以进行实时成像。与之相比,随机激发光场成像的 STORM 技术因不需要逐点扫描,可实现快速成像。总而言之,各类技术在空间分辨率与成像获得时间之间均存在平衡关系,对光路的优化以及实现在轴向及截面方向均达到极高的分辨率的 3D 成像依然是重要的课题。

未来,基于 NV 色心的超分辨成像技术不仅能够生命科学中对活细胞内部反应及神经纤维活动进行成像^[16,24],还可以作为一个物理场的量子探针,对磁场、电场、温度场、应力场等进行同步高空间分辨率的感应。在高空间分辨率的高精度量子传感的应用中,除了需要对 NV 色心进行超分辨成像以外,还需进行内部电子自旋量子态确定性的操控和检测。因此 STED、GSD、CSD 等确定性的成像技术将显得更加重要。接下来,利用金刚石 NV 色心实现超分辨成像以及应用的研究发展方向将一方面深入研究 NV 色心的特性,结合各种超分辨成像技术的特点(包括多光子激光扫描、结构光照明显微技术等),使用电磁场对 NV 色心电子自旋进行操控,提出并实现新型超分辨成像技术;另一方面,结合先进的光场调控技术进一步降低抽运激光功率,提高成像速度,使得基于金刚石 NV 色心的超分辨成像技术更加适合生物、材料等学科实用化的要求。

参 考 文 献

- [1] Leung B O, Chou K C. Review of super-resolution fluorescence microscopy for biology[J]. Appl Spectrosc, 2011, 65(9): 967-980.
- [2] Heilemann M. Fluorescence microscopy beyond the diffraction limit[J]. Journal of Biotechnology, 2010, 149(4): 243-251.
- [3] Schermelleh L, Carlton P M, Haase S, *et al.* Subdiffraction multicolor imaging of the nuclear periphery with 3D structured illumination microscopy[J]. Science, 2008, 320(5581): 1332-1336.
- [4] Rittweger E, Han K Y, Irvine S E, *et al.* STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution[J]. Nature Photon, 2009, 3(3): 144-147.
- [5] Wildanger D, Patton B R, Schill H, *et al.* Solid immersion facilitates fluorescence microscopy with nanometer resolution and sub-Ångström emitter localization[J]. Adv Mater, 2012, 24(44): OP309-OP313.
- [6] Hess S T, Girirajan T P K, Mason M D. Ultra-high resolution imaging by fluorescence photoactivation localization microscopy[J]. Biophys J, 2006, 91(11): 4258-4272.

- [7] Zhuang X. Nano-imaging with STORM[J]. *Nature Photon*, 2009, 3(7): 365-367.
- [8] Dertinger T, Colyer R, Iyer G, *et al.* Fast, background-free, 3D super-resolution optical fluctuation imaging (SOFI) [J]. *Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(52): 22287-22292.
- [9] Geissbuehler S, Dellagiacomia C, Lasser T. Comparison between SOFI and STORM[J]. *Biomed Opt Express*, 2011, 2(3):408-420.
- [10] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, *et al.* The nitrogen-vacancy colour centre in diamond[J]. *Phys Rep*, 2013, 528(1): 1-45.
- [11] Jelezko F, Wrachtrup J. Single defect centres in diamond: a review[J]. *Physica Status Solidi Applications & Materials*, 2006, 203(13): 3207-3225.
- [12] Neumann P, Kolesov R, Naydenov B, *et al.* Quantum register based on coupled electron spins in a room-temperature solid[J]. *Nature Phys*, 2010, 6(4): 249-253.
- [13] Balasubramanian G, Chan I Y, Kolesov R, *et al.* Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions[J]. *Nature Letters*, 2008, 455(7213): 648-651.
- [14] Arroyocamejo S, Adam M P, Besbes M, *et al.* Stimulated emission depletion microscopy resolves individual nitrogen vacancy centers in diamond nanocrystals[J]. *Acs Nano*, 2013, 7(12): 10912-9.
- [15] Osseforth C, Moffitt J R, Schermelleh L, *et al.* Simultaneous dual-color 3D STED microscopy[J]. *Opt Express*, 2014, 22(6): 7028-7039.
- [16] Tzeng Y K, Faklaris D O, Chang B M, *et al.* Superresolution imaging of albumin-conjugated fluorescent nanodiamonds in cells by stimulated emission depletion[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(10): 2262-2265.
- [17] Han K Y, Kim S K, Eggeling C, *et al.* Metastable dark states enable ground state depletion microscopy of nitrogen vacancy centers in diamond with diffraction-unlimited resolution[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(8): 3199-3203.
- [18] Rittweger E, Wildanger D, Hell S W. Far-field fluorescence nanoscopy of diamond color centers by ground state depletion[J]. *Europhys Lett*, 2009, 86(1): 014001.
- [19] Chen X, Zou C, Sun F, *et al.* Subdiffraction optical manipulation of the charge state of nitrogen vacancy center in diamond[J]. *Light: Sci & Appl*, 2015, 4(1): e230.
- [20] Dolde F, Doherty M W, Michl J, *et al.* Nanoscale detection of a single fundamental charge in ambient conditions using the NV⁻ center in diamond[J]. *Phys Rev Lett*. 2014, 112(9): 097603.
- [21] Pfender M, Aslam N, Wrachtrup J, *et al.* Single-spin stochastic optical reconstruction microscopy[J]. *Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(41): 14669-14674.
- [22] Cui J M, Sun F W, Chen X D, *et al.* Quantum statistical imaging of particles without restriction of the diffraction limit [J]. *Phys Rev Lett*, 2013, 110(15): 153901.
- [23] Monticone D G, Katamadze K, Traina P, *et al.* Beating the Abbe diffraction limit in confocal microscopy via nonclassical photon statistics[J]. *Phys Rev Lett*, 2014, 113(14): 143602.
- [24] Hall L T, Beart G C, Thomas E A, *et al.* High spatial and temporal resolution wide-field imaging of neuron activity using quantum NV-diamond[J]. *Sci Rep*, 2012, 2: 401.