借助3D打印准光学样品架，使高场电子顺磁共振波谱仪的信噪比提升一个数量级

Anton´ın Sojka、Brad D. Price、Mark S. Sherwin

arXiv:2305.01820v1 [physics.ins-det] 2 May 2023

摘要—**本文介绍一种快速原型制造、成本低廉的3D打印准光学样品架，可提高现代无谐振腔高场电子顺磁共振（EPR）波谱仪的信噪比（SNR）。这类波谱仪通常工作于感应模式：检测到的EPR（“交叉偏振”）信号与入射（“同偏振”）辐射的偏振方向正交。该样品架可在三种模式下提高信噪比：连续波、脉冲和快速扫描。可调式样品定位器能够优化样品位置，以最大化240GHz磁场 B_1；屋脊镜则可使交叉偏振信号发生小幅旋转，从而最大化信号并尽量减小同偏振背景信号。优化后，同极化隔离度（入射同偏振信号与检测到的同偏振信号之比）为 ~ 50 分贝，提升了 > 20分贝。这种高隔离度尤其有助于最大化快速扫描EPR的信噪比，同时也能提高脉冲和连续波电子顺磁共振实验的信噪比。只需稍作改动，该样品架即可集成到多种自制感应模式高频电子顺磁共振波谱仪中，大幅提升信噪比（约 6×），进而将采集时间缩短30倍以上。**

索引词—**高场/高频电子自旋共振/电子顺磁共振、快速扫描电子自旋共振、准光学、高斯光束**

I. 引言

ELECTRON 子顺磁共振（EPR）是一种基于塞曼效应的波谱技术。外部磁场中未成对电子自旋具有两个本征态，即“自旋向上”和“自旋向下”；用能量等于这两个态之间能量差的光子照射自旋向上的电子，会导致光子吸收[1]。电子顺磁共振波谱仪利用塞曼效应探测电子自旋的局域环境，在许多化学和材料科学实验室中都能见到，常用于研究各种环境（生物、溶液、粉末、晶体等）中的自由基物种，或表征电子材料 [2]–[11]。如今，电子顺磁共振还用于开发单分子磁体 [12]–[16], 、单离子磁体 [17]–[21],和量子比特 [22]等新型材料，因此日益受到关注。

EPR 波谱仪通常在 10 至 100 GHz 的频率范围内工作（对于 $g \approx 2$，磁场为 0.35 至 3.5 T），样品置于谐振腔中以提高信噪比（SNR）。高频（频率高于 100 GHz，磁场高于 3.5 T）的 EPR（hfEPR）则有助于提高分辨率；对于零磁场下激发谱存在能隙的系统，尤其能提供重要信息，包括具有 $S > 1/2$ 和较大零场分裂 [16], [23]–[25], 集体自旋激发的分子与反铁磁体 [26], [27], , 以及受挫自旋系统 [28], [29]。hfEPR 波谱仪对于测量自由基的自旋动力学也至关重要；这些自由基用作动态核极化（DNP）增强型 NMR 波谱仪中的极化剂，而这类波谱仪在高于 7 T 的磁场下工作 [30], [31]。

受巨大科学机遇的推动，高场电子顺磁共振波谱仪的开发是一个活跃的研究领域 [32]–[36]。众所周知，在 $100-1000$GHz 频段产生强大电磁辐射面临诸多挑战，这导致高频电子顺磁共振的发展相较于低场电子顺磁共振和核磁共振有所滞后。此外，更高频率还会带来额外挑战：谐振腔变得更小，而在 200GHz 以上，大多数系统根本不使用谐振腔，这使其无法获得谐振腔通常能够提供的显著信噪比提升[37]–[39]。值得注意的是，高频电子顺磁共振波谱仪通常以感应模式运行，这意味着仅检测与激发偏振正交的偏振。尽管通常能够以约 30 分贝的程度隔离激发偏振，感应模式架构仍会给电子顺磁共振实验带来显著背景信号，因为激发功率通常远大于正交感应模式信号；因此，提高高场高频实验中的感应模式隔离度，可能是提升高频电子顺磁共振分辨率的一条途径，也是许多研究人员感兴趣的领域[40]–[45]。

大多数电子顺磁共振系统采用三种模式中的一种（或多种）：连续波（cw）模式，通过缓慢改变频率或磁场扫过共振；脉冲模式，在固定的磁场和频率下测量电子自旋-晶格（T_1）或自旋-自旋（T_2）弛豫时间；或快速扫描模式，通过快速改变磁场或频率扫过共振，使电子顺磁共振线形发生畸变，并可通过后处理获得慢扫描线形以及T_2 弛豫时间（见图1）。

本文报告了一种与频率无关的高场样品架，可显著提高高频电子顺磁共振波谱仪的信噪比，且易于设计、制作原型和实施。本文介绍的准光学样品架（QSH）设计用于三种工作模式（连续波、脉冲和快速扫描），并进行了改装，以安装到太赫兹科学与技术研究所（ITST）电子顺磁共振波谱仪所用的EPR探头上。细微调整

本工作由美国国家科学基金会（NSF）通过 NSF 研究基金 DMR 2117994 以及 MCB 2025860 资助。作者隶属于加利福尼亚大学圣塔芭芭拉分校，圣巴巴拉，加利福尼亚州 93106，美国（电子邮件：antonin sojka@ucsb.edu；sher- win@ucsb.edu）。

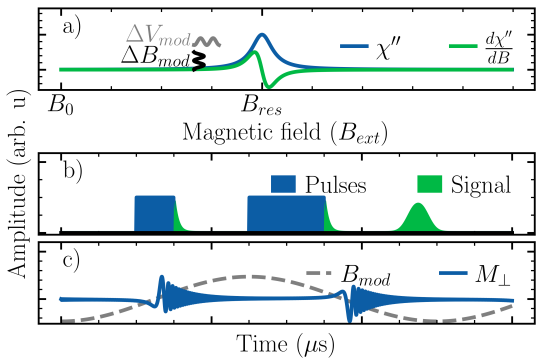

图1. 连续波、脉冲和快速扫描电子顺磁共振的模拟信号。(a) 在连续波电子顺磁共振中，线圈对外磁场进行调制（B_{mod}），锁相放大器检测电子顺磁共振信号（得到的调制信号为 V_{mod}）。得到的电子顺磁共振信号（绿色）是复磁化率虚部（χ''，蓝色）的导数。(b) 脉冲电子顺磁共振使用短驱动脉冲（蓝色）使自旋偏离平衡态并探测其动力学；在此处所示的Hahn回波实验中，第一个脉冲使自旋的总磁化强度发生旋转，第二个脉冲则在旋转坐标系中重新聚焦其进动，从而产生自旋回波（绿色）。(c) 快速扫描电子顺磁共振通过共振区进行快速、大幅度调制（黑色虚线），并直接检测感应模式信号，以记录自旋的响应（蓝色和绿色实线）。快速重复和连续信号平均可使信噪比显著提高，且采集时间比传统连续波电子顺磁共振更短 [46]。

3D打印模型（补充信息中包含.stp文件）即可轻松应用于其他探头设计。除直径为1/2英寸的抛物面镜（$f = 1$英寸）外，QSH完全采用3D打印制作，以便快速制作原型；该抛物面镜由Thorlabs, Inc.购得。 [47],屋脊镜则由直径7毫米的铝棒端铣加工而成（见补充信息图**??**）。

II. 实验细节

ITST 的波谱仪已在其他文献中详细介绍过 [34], [48], ，采用扫场方式，在一台 Oxford Instruments© 超导磁体中以感应模式运行，磁场强度为 12.5 T。连续波或低功率脉冲运行时，使用定制的低功率信号源（60 mW，240 GHz；Virginia Diodes, Inc.）。或者，也可以使用 ITST 的自由电子激光器作为信号源，产生 kW 级功率、 μs 长的脉冲。准光桥末端的金属丝栅偏振器将偏振的 240 GHz 辐射反射至一根 1.2 m 长的镀金波纹波导，该波导与样品空间耦合。在共振时，样品反射的辐射会产生一个微小的正交偏振分量（“交叉极化”），这就是所关注的电子顺磁共振信号。该信号透过桥末端的金属丝栅偏振器，由基于 WR3.4 肖特基二极管的次谐波混频器（Virginia Diodes, Inc.）接收，随后下变频至 10 GHz（见图 2）。为避免中频级混频器饱和并导致产生的电子顺磁共振信号失真，10 GHz 信号必须限制在不超过 -35 dBm。理想情况下，所有偏振方向与入射辐射相匹配的微波（mw）（“同偏振”）都会被反射回信号源，不会到达接收器。然而，如果没有屋脊镜，到达接收器的同偏振辐射会多到必须用可变衰减器同时衰减信号和同极化泄漏。这种衰减会降低信噪比，尤其是在后续中频放大器的噪声系数高于衰减后中频信号的噪声时。使用屋脊端镜时， [40], 交叉极化隔离度（所需交叉极化信号与非所需同偏振信号之比）会显著提高，可变衰减器因而可以少衰减许多中频功率，同时仍将其限制在 -35 dBm，从而改善信噪比。

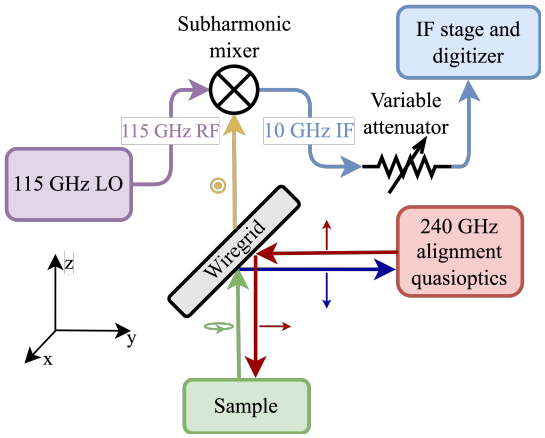

图 2. 展示 ITST 感应模式电子顺磁共振外差检测方案的示意图。 $\vec{z}$偏振的 240 GHz 微波（红线）经金属丝栅偏振器（灰色矩形）在垂直平面内反射后进入波导，并以 $\vec{y}$偏振（红线）沿波导传播。反射的微波在 xy平面内呈轻微椭圆偏振（绿线）。交叉极化的 $\vec{x}$偏振微波（黄线）透过金属丝栅偏振器，由 WR3.4肖特基二极管次谐波混频器（Virginia Diodes, Inc.）接收；而同偏振的 $\vec{y}$偏振微波（蓝线）则被金属丝栅偏振器反射至吸收器。交叉极化微波经 115 GHz 本地振荡器（紫色矩形和线条）混频，下变频至 10 GHz（蓝线）。可变衰减器将中频（IF）功率限制在适当水平，使约 -35 dBm 的 10 GHz 信号传输至中频级，以进行滤波、放大、进一步混频和数字化。图中用小箭头表示各路径中波束的偏振状态。

样品架设计

准光学样品架（QSH）的设计充分考虑了广泛的应用范围和易用性。对于简易样品架（其与许多高频电子顺磁共振波谱仪中使用的样品架类似），样品放置在调制线圈顶部的波纹波导输出端附近（图 3，“SSH-T”），或放置在调制线圈中心的一面镜子上（图 3，“SSH-M”）。对于脉冲电子顺磁共振，采用 SSH-T 位置，以尽量减少入射高斯光束发散造成的微波损耗。对于快速扫描和连续波电子顺磁共振，采用 SSH-M 位置，以便在样品空间获得强度最大且均匀性最高的调制场。

我们为 QSH 设计的频率无关方案采用聚焦准光学系统，确保束腰保持在样品架规定的光路范围内，从而减少波导孔径造成的微波光束截断。此外，该准光学设计无需在调制线圈内设置波导或端镜，因此可消除线圈内部的涡流，并提升磁场调制幅度和均匀性。它还能够提高交叉极化隔离度，从而降低

中频级所需的衰减，进而改善信噪比。QSH 包含一个 $f = 1$” 聚焦抛物面镜（MPD019- M03，Thorlabs Inc.，美国），安装在波纹波导的轴线上。受先前研究启发，该研究表明，将屋脊端镜精确旋转不到一度可额外提升 30 分贝的交叉极化隔离度 [40]，我们还在抛物面镜的焦点处安装了一面机加工铝制屋脊镜。图 4 展示了抛物面镜和屋脊镜的高斯束腰模拟 [49]。

QSH还可通过旋转直齿轮组件，将样品中心定位在所施加微波（B_1）磁场的最大值处。样品置于厚度为12.7 μ 米的聚酯薄膜上，该薄膜粘接在槽导向螺纹轴上。直齿轮的旋转会转化为螺纹轴沿所施加微波轴向的直线运动。

交叉极化隔离度的提高与 B_1 最大化相结合，可提升信噪比，尤其适用于多层样品；这类样品的主体部分可能位于磁场最小值处，导致信噪比不够理想（例如 [50], [51]）对于SSH，无需沿微波轴向平移，因为驻波条件可确保镜面表面出现电场节点（以及磁场波腹）。

QSH专为3D打印而设计；测试原型和齿轮采用聚乳酸（PLA），由Original Prusa i3 MK3S+ （Prusa Research s.r.o.，CZ）进行3D打印。样品架通过螺钉固定在EPR探头上；打印后对所有螺纹进行了攻丝。该样品架最初是为室温实验设计的，但如果使用不同的打印基材（例如尼龙基耗材），则应可轻松实现液氮温度。

调制线圈由铜 32 AWG线绕制而成。我们采用亥姆霍兹调制线圈，以便直接接触样品空间。对于类似于参考文献 [51] 中所述的实验，接触样品空间是进行光激发的必要条件，也可能为未来设计中的快速样品装载提供便利。线圈使用LiPc参考样品进行了校准（见补充信息图**??**）。

III. 实验结果

我们使用三种不同的样品和电子顺磁共振模式测试了QSH（见表I）：通过连续波电子顺磁共振测试浓度为 100 μM的氯化钆D_2O溶液，通过脉冲电子顺磁共振测试含氮替位缺陷（金刚石中的P1中心）的金刚石晶体，以及通过快速扫描电子顺磁共振测试LiPc单晶。测量结果与使用SSH进行的测量结果进行了比较，后者分别处于SSH-M和SSH-T位置。为便于比较，QSH实验分别采用平面端镜（QSH-FM）和屋脊端镜（QSH-RM）进行。

A. 连续波电子顺磁共振

在溶于 D_2O 的 100 μM $GdCl_3$ 中进行了连续波电子顺磁共振测量。为最大化表面积与厚度之比，将 $GdCl_3$ 溶液注入厚度为 100 μm、尺寸为 2-by- 5mm 的硼硅酸盐玻璃毛细管（VitroCom，新泽西州芒廷莱克斯）中，并用蜡 [50] 密封。调制信号经过放大

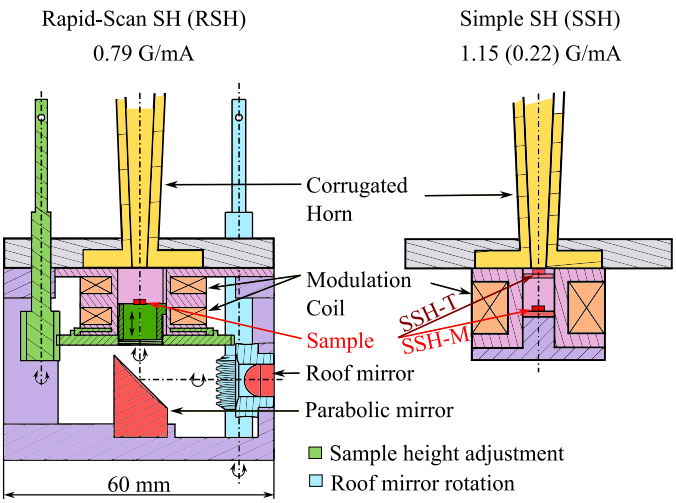

图 3. 准光学样品架（QSH）和简易样品架（SSH）的示意图。SSH 此前已在 ITST 中使用，具有两个样品位置：线圈中部，以最大化调制幅度（SSH-M）；以及线圈顶部，以最小化 240 GHz 高斯光束发散造成的损耗（SSH-T）。QSH 采用两个机械调节旋钮：一个用于沿光轴优化样品位置（绿色），另一个用于旋转屋脊镜以优化交叉极化隔离度（蓝色）。样品通过正齿轮组件定位；大齿轮有 85 个齿，小齿轮有 20 个齿。屋脊镜通过蜗轮蜗杆组件旋转，其齿轮传动比为 30:1。

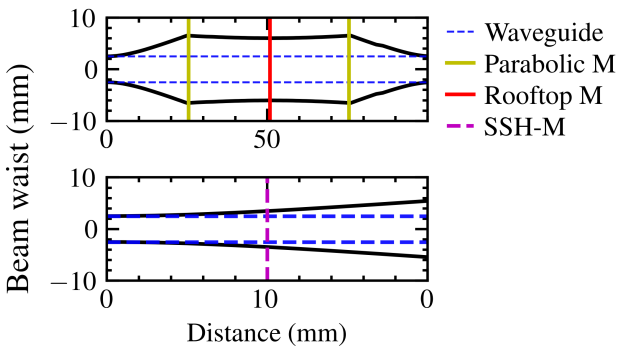

图 4. 高斯光束传播经过两个样品架的模拟 [49]。蓝色细点线表示输入波导的直径。光束在各自传播路径的中间位置被镜面反射。（上）在 QSH 中，光束离开波导末端（位于 $x = 0$ mm）后扩展，并由抛物面镜（黄色实线）聚焦到屋脊镜（位于 $x = 51.8$ mm，红色实线），随后返回波导。（下）在 SSH-M 中，光束经平面镜（位于 $x = 10$mm，紫色虚线）反射后，扩展至大于波导的尺寸，从而导致微波损耗。

使用锁相检测器（SR830，斯坦福研究系统公司）进行测量，结果如图 5 所示。QSH-RM 的信噪比最高（信噪比 $= 292$），这是因为我们能够通过优化样品位置，在最大化自旋响应的同时，将同极化基线降至最低。其次是 SSH-T（信噪比 $=$ 53），这是由于将镜子直接放置在波导末端，几乎没有微波损耗。SSH-M 的信噪比最低（信噪比 $= 14$），这是因为高斯光束发散导致了微波损耗。QSH-FM（信噪比 =37）的信噪比高于 SSH-M，因为它通过聚焦准光学系统减少了发散损耗；但正如预期的那样，其发散损耗仍高于 SSH-T，而后者

没有自由空间传播。

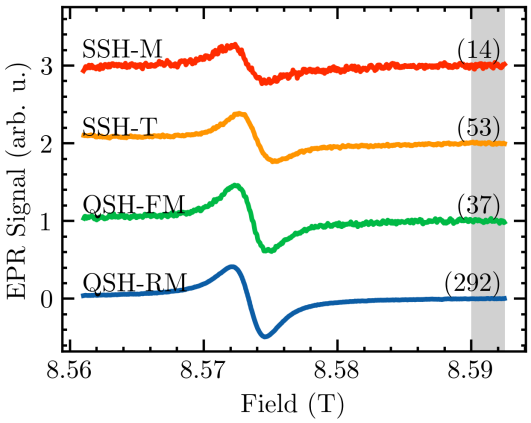

图 5. 100 μM $GdCl_3$ 的连续波电子顺磁共振。锁相放大器检测到的信号强度（锁相时间常数为 100 ms）随磁场的变化。施加的磁场以调制线圈和配套的 10 nF 电容器的谐振频率进行调制（SSH 情况下为 33 kHz、$B_{mod} = 14.8$ G；QSH 情况下为 23 kHz、 $B_{mod} = 7.9$ G）。QSH-RM 的信噪比最高，因为它能够降低同偏振噪声，并能将装有 $GdCl_3$ 的细毛细管置于受照射 B_1 磁场的最大值处。通过减去垂直灰色列内各点的平均值来去除基线。信噪比（括号内）通过将基线校正后的峰值信号除以垂直灰色列内基线校正点的标准差计算得出。

B. 脉冲电子顺磁共振

使用连续波 60 mW 的 Virginia Diodes Inc. 信号源，在 240 GHz 下对金刚石晶体中的 P1氮空位中心进行了脉冲电子顺磁共振测量；该信号源通过快速 PIN二极管开关（SWM-0JV-1DT-2ATT，American Microwave Corporation，美国）进行脉冲调制。采用 Hahn回波脉冲序列产生自旋回波，该序列由一个 600ns 激发脉冲、1.2 μs 延迟时间和一个 800 ns 重聚焦脉冲组成。脉冲序列以 1 kHz 的频率重复，并在每个磁场位置平均 512 次重复测量。记录积分回波强度随磁场的变化，并绘于图 6 中。各样品架的结果相当相似。SSH-M 的表现最差（信噪比 $= 178$），因为其较长的光程和光束发散会导致波导孔径处出现截光（见图 4）。SSH-T 没有受到这种截光影响，因此表现第二好（信噪比 $= 472$）。QSH-FM（信噪比 $= 219$）和 QSH-RM（信噪比 $= 524$）的表现本应相近，因为脉冲序列结束后，同偏振背景信号无法遮蔽交叉极化信号。然而，将屋脊镜角度优化至使 Hahn 回波最大，提高了信噪比，使 QSH-RM 总体表现最佳。

C. 快速扫描电子顺磁共振

在三个样品架（SSH-M、QSH-FM、QSH-RM）中，使用 240 GHz 对一根 LiPc 针进行了快速扫描电子顺磁共振实验。未进行快速扫描 SSH-T 实验，因为调制场强度（峰峰值约为 16 G，见补充信息图 **??**）不足以完全

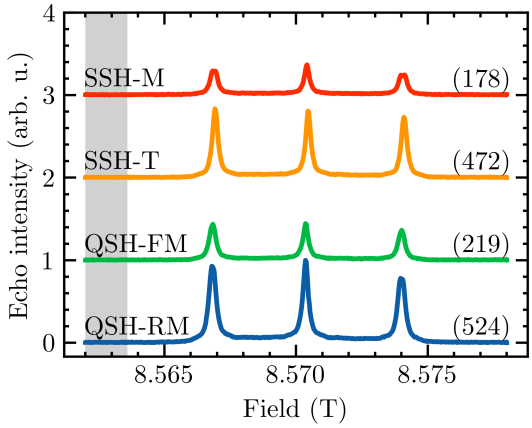

图6. 金刚石中P1中心的扫场回波。对于每种样品架配置，绘制积分回波幅度随磁场的变化曲线（1 kHz重复频率，每个磁场位置平均512次）。SSH-M（红色）的表现最差（信噪比 $= 178$）。SSH-T（橙色）的表现相当不错——光程最短，因此传播造成的损耗也最小（信噪比 $= 472$）。QSH-FM（绿色）的表现倒数第二（信噪比 $= 219$）。QSH-RM（蓝色）的表现最佳，这得益于聚焦光学元件以及最大化所需交叉极化信号的能力（信噪比 $= 524$）。信噪比通过峰值信号除以垂直灰色列内各点的标准差计算得出。

扫描 LiPc 共振。为了最大限度地提高性能，在使用 QSH-FM 时，调整样品位置，直至信号与基线之比达到最大。对于 QSH-RM，进行了两步优化：首先，在将磁场调谐至共振时，调整样品位置，直至信号与基线之比达到最大；接着，在磁场偏离共振时，旋转屋脊镜，使感应模式探测器接收到的功率最小。此过程使基线最小化，并使交叉偏振信号与同偏振信号之比最大化。屋脊镜将交叉极化隔离度从 ~30dB 提高至 $\gtrsim$ 50dB。

如表I和图7所示，QSH的信噪比相较于SSH有所提升。在QSH-FM中，信噪比相较于SSH提升了约 $3\times$ （$278 \rightarrow 788$）。将端镜替换为屋脊镜后（QSH-RM），信噪比进一步提升了 $2\times$（$788 \rightarrow 1620$），总提升幅度达到 $6\times$ （$278 \rightarrow 1620$）。

IV. 讨论

QSH 在所有三种电子顺磁共振实验技术中均提高了信噪比：连续波、快速扫描和脉冲。在连续波和快速扫描电子顺磁共振中，降低基线对于提高信噪比至关重要。在这种情况下，屋脊镜带来了显著优势。与使用 SSH 的最佳可能配置相比，它能够将同极化隔离度提高 $\gtrsim$ 20分贝（从 ~30 分贝提高到 $\gtrsim$ 50 分贝），并将信噪比提高约 6 倍。值得注意的是，此处所展示的结果是使用从铝棒上端铣加工而成的屋脊镜获得的。对屋脊镜表面进行精密加工或镀金，可能会提高反射率，从而减少散射；这或许能进一步提升同极化隔离度和信噪比。此外，

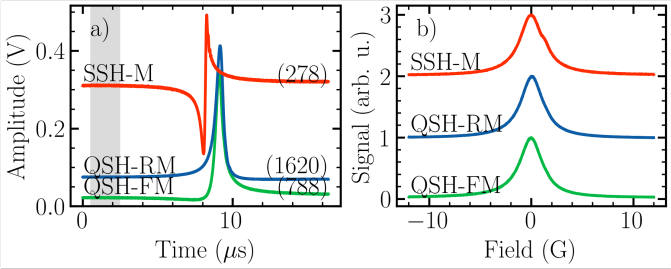

图7. LiPc 针状样品的快速扫描电子顺磁共振，直接检测并取平均。(a) 取平均 10,000 次的 LiPc 时间分辨快速扫描电子顺磁共振谱。SSH-M（蓝色）（B_{mod} = 144 G，33 kHz，A_{var} = 25.5 分贝，信噪比 = 278）；QSH-FM（绿色），使用光轴定位螺纹调整样品位置，以获得最大共振信号幅度（B_{mod} = 75 G，23 kHz，A_{var} = 20.5 分贝，信噪比 = 788）；QSH-RM（红色），调整样品位置以获得最大共振信号幅度，并通过屋脊镜旋转将基线降至最低（B_{mod} = 75 G，23 kHz，A_{var} = 5.75 分贝，信噪比 = 1620）。信噪比通过将峰值幅度除以垂直灰色条内各点偏差的均方根计算得出。(b) 应用参考文献 [52] 中的驱动函数傅里叶去卷积算法后得到的 LiPc 去卷积谱图。

QSH 通过使样品能够置于调制线圈中央（在此处可实现最佳性能），使连续波和快速扫描实验受益。

在脉冲电子顺磁共振中，通常在激发关闭后检测信号，因此同极化泄漏不像在另外两种模式中那样值得担忧。因此，在此模式下，样品应尽可能靠近波导放置，以限制高斯光束传播造成的损耗。在QSH-FM/RM中，这类损耗无法避免，但可通过抛物面聚焦镜部分减轻。尽管如此，即使对于本文所展示的Hahn回波实验，QSH-RM仍能将信噪比提高 ∼15%。为实现这一提升，稍微旋转了回波的偏振，使其与感应模式准光学系统更好地耦合，并将样品放置在磁场最大值处。

QSH-RM 的未来工作包括提高端铣屋脊镜的反射率、引入快速装载样品设计，以及寻找并优化一种能够承受低温实验所需液氮温度的新型 3D打印基底。此外，可以考虑采用压电旋转器替代手动旋转旋钮，以便重复且自动地优化样品位置和屋脊镜角度。此外，QSH 还可能为利用高功率微波源（例如 ITST 的自由电子激光器（FEL））大幅缩短脉冲电子顺磁共振的死时间提供一种途径。

表I 各SH配置的信噪比和插入损耗

SH配置	CW	脉冲	RS	插入损耗（分贝）
样品	Gd(III)	P1金刚石	LiPc	–
SSH-M	14	178	278	4.18±0.2
SSH-T	53	472	–	2.67±0.4
QSH-FM	37	219	788	1.84±0.6
QSH-RM	292	524	1620	1.53±0.4

V. 样品详情

P1 金刚石

金刚石样品是一块尺寸为5mm×5mm×1mm的1b型金刚石晶体，含有替位氮（“P1”）缺陷。估计的P1浓度约为 62±5 ppm [50]。晶体使用Apiezon©真空润滑脂粘附在支架上（对于简单SH，样品支架为平面镜；对于QSH，样品支架为一块12.7 μm的Mylar®薄膜）。

氯化钆*(III)*

氯化钆购自 Sigma Aldrich，溶解于 D_2O 中，浓度为 1mM，随后稀释至 100 μM。图 5 所示的谱图是在未进行样品脱气的情况下记录的。毛细管置于其样品支架上，并因重力作用保持在原位（对于 SSH，样品支架为一面平面镜；对于 QSH，则为一片 12.7 μm 厚的 Mylar® 薄膜）。

锂酞菁 *(LiPc)*

微晶形式的 LiPc 按照文献 [53],[54] 中所述的方法进行电化学制备。晶体样品由 Mark Tseytlin（西弗吉尼亚大学）提供。使用 Apiezon© 真空润滑脂将一根尖锐的单针晶体粘附在其样品支架上（对于简单 SH，样品支架为一面平面镜；对于 QSH，则为一片 12.7 μm 厚的 Mylar® 薄膜）。

VI. 结论

本文展示了一种可快速制作且经济高效的3D打印样品架。通过减少同偏振泄漏，并将样品位置优化至 a B_1 波腹处，该样品架能够显著提高连续波和快速扫描电子顺磁共振的信噪比。同极化隔离度提高了 $\gtrsim$ 20 分贝，信噪比提高了约 6 倍；在信噪比相当的情况下，信号采集时间可缩短 36×。对于自旋浓度较低的连续波或快速扫描实验，所需采集时间的缩短或可使原本无法开展的实验成为可能。

本文介绍的样品架是一种易于实施的解决方案，可通过定制适配的修改来改善多种自制电子顺磁共振谱仪设计的信噪比。补充信息中包含的 .stp 文件可用于这些修改。3D打印组件便于集成到多种感应模式的高频电子顺磁共振波谱仪中，并可为提升实地测量的信噪比提供一种方法。

致谢

作者感谢 Nikolay Agladze 博士在准光学设计方面提出的宝贵见解，并感谢他协助进行高斯光束传播模拟。

参考文献

[1] A. J. Weil 和 J. Bolton，《电子顺磁共振：基础理论与实际应用》，第 2 版。John Wiley & Sons，2006。[2] J. H. Freed，“电子自旋共振”，《物理化学年度评论》，第 23 卷，第 1 期，第 265–310 页，1972，电子版：https://doi.org/10.1146/annurev.pc.23.100172.001405。 [在线]。可访问：https:#doi.org/ 10 1146 23 100172 001405 。/ annurev.pc. . . [3] F. J. Owens，“凝聚态材料相变的顺磁共振研究”，《相变》，第 5 卷，第 2 期，第 81–137 页，1985 年 7 月，出版商：Taylor & Francis，电子版：https://doi.org/10.1080/01411598508219149。 [在线]。可访问：https://doi.org/ – 10 1080 01411598508219149 。/ M. Farle 和 K. [4] Baberschke，“Gd 单层膜的铁磁有序与临界指数 γ：电子自旋共振研究”，《物理评论快报》，第 58 卷，第 5 期，第 511–514 页，1987 年 2 月，出版商：美国物理学会。[在线]。可访问：https://link.aps.org/doi/ 10 1103 58 511 。/PhysRevLett. . M. Che 和 E. [5] Giamello，“章节：电子顺磁共振”，载于《表面科学与催化研究》丛书《非均相催化剂的光谱表征》，J. L. G. Fierro 编。Elsevier，1990 年 1 月，第 57 卷，第 B265–B332 页。 [在线]。可访问：https:// www.sciencedirect.com/science/article/pii/S 0167299108615165 [6] J. H. Freed，“电子自旋共振新技术”，《物理化学年度评论》，第 51 卷，第 1 期，第 655–689 页，2000,_电子版：https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.51.1.655。 [在线]。可访问：https://doi.org/ 10 1146 51 1 655 。/ annurev.physchem. . . [7] B. Gallez、C. Baudelet 和 B. F. Jordan，“通过电子顺磁共振评估肿瘤氧合：原理与应用”，《生物医学核磁共振》，第 17 卷，262，2004，5，240 10 1002 900 期，第 – 页，电子版：https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/ . / nbm. .[在线]。可访问：https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ nbm.900[8] L. M. B. Napolitano、O. R. Nascimento、S. Cabaleiro、J. Castro 和 R. Calvo，“双核 Cu(II) 化合物中的各向同性与各向异性自旋-自旋相互作用及量子相变”，《物理评论 B》，第 77 卷，第 21 期，第 214423 页，2008 年 6 月，出版商：美国物理学会。 [在线]。可访问：https: //link.aps.org/doi/ 10 1103 77 214423 。/PhysRevB. . M. J. Davies，“利用 [9] 电子顺磁共振（EPR）自旋捕获及相关方法检测和表征自由基”，《Methods》，第 109 卷，第 21–30 页，2016 年 10 月。 [在线]。可访问：https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S 1046202316301438 [10] K.-u.-R. Naveed、L. Wang、H. Yu、R. Summe Ullah、M. Haroon、S. Fahad、J. Li、T. Elshaarani、R. Ullah Khan 和 A. Nazir，“聚合物电子顺磁共振研究的最新进展”，《聚合物化学》，第 9, 24, 3306 3335，卷，第 期，第 – 2018, [ ] 页，出版商：英国皇家化学会。在线。可访问：https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/py/c8py00689j [11] S. A. Bonke、T. Risse、A. Schnegg 和 A. Br¨uckner，“用于催化的原位电子顺磁共振波谱”，《自然综述：方法导论》，第 1 卷，第 1 期，第 1–20 页，2021 年 5 月，期号：1，出版商：自然出版集团。 [在线]。可访问：https://www.nature.com/articles/s 43586 021 00031 4 - - - S. Hill、S. Maccagnano、 [12] K. Park、R. M. Achey、J. M. North 和 N. S. Dalal，“单分子磁体 Fe_8Br 和 Mn_{12}-乙酸盐的详细单晶 EPR 线形测量”，《物理评论 B》，第 65 卷，第 22 期，第 224410 页，2002 年 5 月，出版商：美国物理学会。 [在线]。可访问：https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB. 65.224410[13] A. Schnegg、J. Behrends、K. Lips、R. Bittl 和 K. Holldack，“利用相干同步辐射对单分子磁体进行频域傅里叶变换太赫兹 EPR”，《物理化学化学物理》，第 11 卷，第 31 期，第 6820–6825 页，2009，出版商：英国皇家化学会。 [在线]。可访问：https://pubs.rsc.org/ en/content/articlelanding/2009/cp/b905745e [14] S. Datta、E. Bolin、R. Inglis、C. J. Milios、E. K. Brechin 和 S. Hill，“高自旋与低自旋 Mn^6 单分子磁体的 EPR 比较研究”，《多面体》，第 28 卷，第 9 期，第 1788–1791 页，2009 年 6 月。 [在线]。可访问：https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0277538108006785 [15] S. Ghosh、S. Datta、L. Friend、S. Cardona-Serra、A. Gaita- Ari¯no、E. Coronado 和 S. Hill，“基于多金属氧酸盐 [$Ho^{III}(W_5O_{18})_2]^{9-}$ 的单核钬单分子磁体的多频 EPR 研究”，《道尔顿汇刊》，第 41 卷，第 44 期，第 13 697–13 704 页，2012，出版商：英国皇家化学会。[在线]。可访问：https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/ dt/c2dt31674a[16] M. S. Fataftah, S. L. Bayliss, D. W. Laorenza, X. Wang, B. T. Phelan, C. B. Wilson, P. J. Mintun, B. D. Kovos, M. R. Wasielewski, S. Han, M. S. Sherwin, D. D. Awschalom, and D. E. Freedman，《三角双锥 V^{3+} 配合物作为光学可寻址分子量子比特候选物》，美国化学会志，第 142 卷，第 48 期，第 20 400–20 408 页，2020 年 12 月，出版商：美国化学会。 [ ] 10 1021 0 08986 在线。可访问：https://doi.org/ 。 /jacs. c L. Sun, S. Zhang, S. Chen, B. Yin, Y. Sun, Z. Wang, Z. Ouyang, J. Ren, W. Wang, Q. Wei, G. Xie, and S. Gao，《具有显著正轴向各向异性参数并表现出场诱导单离子磁体行为的二维钴(II)网络》，《材料化学杂志 C》，第 4 卷，第 33 期，第 7798–7808 页，2016 年，出版商：英国皇家化学会。 [在线]。可访问：https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/tc/c6tc02234k [18] S. Realista, A. J. Fitzpatrick, G. Santos, L. P. Ferreira, S. Barroso, L. C. J. Pereira, N. A. G. Bandeira, P. Neugebauer, J. Hrub´y, G. G. Morgan, J. v. Slageren, M. J. Calhorda, and P. N. Martinho，《具有三齿席夫碱配体的 Mn(III) 单离子磁体》，《道尔顿汇刊》，第 45 卷，第 31 期，第 12 301–12 307 页，2016 年，出版商：英国皇家化学会。 [在线]。可访问：https: // pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/dt/c6dt02538b [19] K. S. Pedersen, A.-M. Ariciu, S. McAdams, H. Weihe, J. Bendix, F. Tuna, and S. Piligkos，《迈向分子 4f 单离子磁体量子比特》，美国化学会志，第 138 卷，第 18 期，第 5801–5804 页，2016 年 5 月，出版商：美国化学会。 [ ] 10 1021 6 02702 在线。可访问：https://doi.org/ 。 /jacs. b M. D. Jenkins, Y. Duan, B. Diosdado, J. J. Garcıa-Ripoll, A. Gaita-Ari¯no, C. Gim´enez-Saiz, P. J. Alonso, E. Coronado, and F. Luis，《分子单离子磁体中三量子比特态的相干操控》，《物理评论 B》，第 95 卷，第 6 期，第 064423 页，2017 年 2 月，出版商：美国物理学会。 [在线]。可访问：https://link.aps.org/doi/ 10 1103 95 064423 。 /PhysRevB. 。 G. Handzlik, M. Magott, M. Arczynski, A. M. Sheveleva, F. Tuna, S. Baran, and D. Pinkowicz，《一类单离子磁体具有相同的异常拉曼弛豫指数：迈向可靠的拉曼弛豫测定？》，《道尔顿汇刊》，第 49 卷，第 34 期，第 11 942–11 949 页，2020 年，出版商：英国皇家化学会。[在线]。可访问：https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ dt/d0dt02439b[22] E. Coronado，《分子磁性：从化学设计到分子、材料和器件中的自旋调控》，《自然评论：材料》，第 5 卷，第 2 期，第 87–104 页，2020 年 2 月，期号：2，出版商：自然出版集团。 [在线]。可访问：https: // www.nature.com/articles/s41578-019-0146-8[23] K. A. Earle, D. E. Budil, and J. H. Freed，《慢运动区中氮氧自由基的 250-GHz 电子顺磁共振：旋转扩散模型》，《物理化学杂志》，第 97 卷，第 50 期，第 13 289–13 297 页，1993 年 12 月。 [ ] 10 1021 100152 037 在线。可访问：https://pubs.acs.org/doi/abs/ 。 /j a Y. S. Lebedev，《超高场电子顺磁共振及其应用》，《应用磁共振》，第 7 卷，第 2 期，第 339–362 页，1994 年 10 月。 [在线]。可访问：https://doi.org/ 10 1007 03162619 。 /BF K. K. [25] Andersson, P. P. Schmidt, B. Katterle, K. R. Strand, A. E. Palmer, S.-K. Lee, E. I. Solomon, A. Gr¨aslund, and A.-L. Barra，《生物无机化学中高频电子顺磁共振研究的实例》，《JBIC 生物无机化学杂志》，第 8 卷，第 3 期，第 235–247 页，2004 年 2 月。 2003 [ ] 10 1007 00775 002 0429 0 在线。可访问：https://doi.org/ 。 /s - - - S. Foner，《Cr o 中的高场反铁磁共振》，《物理评论》，第 130 卷，第 1 期，第 183–197 页，1963 年 4 月，出版商：美国物理学会。[在线]。可访问：https: //link.aps.org/doi/ 10 1103 130 183 。 /PhysRev. 。 J. Li, C. B. Wilson, R. [27] Cheng, M. Lohmann, M. Kavand, W. Yuan, M. Aldosary, N. Agladze, P. Wei, M. S. Sherwin, and J. Shi，《亚太赫兹激发的反铁磁磁振子产生的自旋流》，《自然》，第 578 卷，第 7793 期，第 70–74 页，2020 年 2 月，期号：7793，出版商：自然出版集团。 [在线]。可访问：https://www.nature.com/articles/s 41586 020 1950 4 - - - S. B. Oseroff，《浓缩自旋 [28] 玻璃中的磁化率与电子顺磁共振测量：$Cd_{1-x}mn_xte$ 和 $cd_{1-x}mn_xse$》，《物理评论 B》，第 25 卷，第 11 期，第 6584–6594 页，1982 年 6 月，出版商：美国物理学会。[在线]。可访问：https://link.aps.org/doi/ 10 1103 25 6584 。 /PhysRevB. 。 H. Martinho, N. O. Moreno, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, A. J. Garc´ıa-Adeva, D. L. Huber, S. B. Oseroff, W. Ratcliff, S.-W. Cheong, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, and G. B. Martins，《受挫反铁磁尖晶石 $ZnCr_2O_4$ 以及自旋玻璃的磁性 [29]

$Zn_{1-x}Cd_xCr_2O_4$ (x=0.05,0.10)》，《物理评论 B》，第 64 卷，第 2 期，第 024408 页，2001 年 6 月，出版商：美国物理学会。 [在线]。可访问：https://link.aps.org/doi/ 10 1103 64 024408 。 /PhysRevB. 。 B. D. [30] Armstrong, D. T. Edwards, R. J. Wylde, S. A. Walker, and S. Han, 《一台 200 GHz 动态核极化波谱仪》，《物理化学化学物理》，第 12, 22, 5920 5926, 卷，第 期，第 – 页，出 2010, [ ] 版商：英国皇家化学会。在线。可访问：https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cp/c002290j [31] S. A. Walker, D. T. Edwards, T. A. Siaw, B. D. Armstrong, and S. Han, 《35 开尔文以下三苯甲基自由基高场13C动态核极化过程的温度依赖性》，《物理化学化学物理》，第 15 卷，第 36 期，第 15106 页，2013 年。 [在线]。可访问：http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp51628h [32] G. R. Eaton and S. S. Eaton, 《高场和高频电子顺磁共振》，《应用磁共振》，第 16 卷，第 2 期，第 161–166 页，1999 年 2 月。 [ ] 10 1007 03161931 在线。可访问：https://doi.org/ 。 /BF J. van Tol, L.-C. Brunel, and R. J. Wylde, 《一台工作于 120 和 240 GHz 的准光学瞬态电子自旋共振波谱仪》，《科学仪器评论》，第 76 卷，第 7 期，第 074101 页，2005 年 7 月，出版商：美国物理联合会。 [在线]。可访问：https://aip.scitation.org/doi/full/ 10 1063 1 1942533 。 / 。 [33] S. Takahashi, L.-C. Brunel, D. T. Edwards, J. van Tol, G. Ramian, S. Han, and M. S. Sherwin, 《由自由电子激光器驱动的脉冲电子顺磁共振波谱》，《自然》，第 489 卷，第 7416 期，第 409–413 页，2012 年 9 月，期号：7416，出版商：自然出版集团。 [在线]。可访问：https://www.nature.com/articles/ nature11437 [34] P. Neugebauer, D. Bloos, R. Marx, P. Lutz, M. Kern, D. Aguil`a, J. Vaverka, O. Laguta, C. Dietrich, R. Cl´erac, and J. v. Slageren, 《场域和频域中的超宽带电子顺磁共振波谱》，《物理化学化学物理》，第 20, 22, 15 528 15 534, 卷，第 期，2018, [ ] 第 – 页，出版商：英国皇家化学会。在线。可访问：https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/cp/c7cp07443c [36] A. Sojka, M. ˇSediv´y, O. Laguta, A. Marko, V. T. Santana, and P. Neugebauer, 《高频电子顺磁共振：现状与展望》，载于《电子顺磁共振：第 27 卷》，V. Chechik, D. M. Murphy, and B. E. Bode 编，英国皇家化学会，2020 年 11 月，第 27 卷，第 0 页。 [在线]。可访问：https://doi.org/ 10 1039 9781839162534 00214 。 / - W. Froncisz and J. S. Hyde, 《环隙谐振器：一种新型微波集总电路电子自旋共振样品结构》，《磁共振杂志》（1969），第 47 卷，第 3 期，第 515–521 页，1982 年，出版商：学术出版社。 [37] [38] W. M. Walsh and L. W. Rupp, 《使用介质谐振器提高电子自旋共振灵敏度》，《科学仪器评论》，第 57 卷，第 9 期，第 2278–2279 页，1986 年 9 月。 [在线]。可访问：http://aip.scitation.org/doi/ 10 1063 1 1138697 。 / 。 R. [39] Tschaggelar, F. D. Breitgoff, O. Oberh¨ansli, M. Qi, A. Godt, and G. Jeschke, 《高带宽 Q 波段电子顺磁共振谐振器》，《应用磁共振》，第 48 卷，第 11 期，第 1273–1300 页，2017 年 12 月。[在线]。可访问：https://doi.org/10.1007/s00723-017-0956-z [40] P. A. S. Cruickshank, D. R. Bolton, D. A. Robertson, R. I. Hunter, R. J. Wylde, and G. M. Smith, 《一台千瓦级脉冲94 GHz电子顺磁共振波谱仪，具有高浓度灵敏度、高瞬时带宽和短死时间》，《科学仪器评论》，第 80 卷，第 10 期，第 103102 页，2009 年 10 月，出版商：美国物理联合会。 [在线]。可访问：https://aip.scitation.org/doi/abs/ 10 1063 1 3239402 。 / 。 E. J. Reijerse, 《高频电子顺磁共振仪器》，《应用磁共振》，第 37 卷，第 1 期，第 795 页，2009 年 11 月。 [在线]。可访问：https://doi.org/10.1007/s00723-009-0070-y [41] [42] V. Stepanov, F. H. Cho, C. Abeywardana, and S. Takahashi, 《金刚石中氮-空位中心的高频、高场光学检测磁共振》，《应用物理快报》，第 106 卷，第 6 期，第 063111 页，2015 年 2 月，出版商：美国物理联合会。 [ ] 10 1063 1 4908528 在线。可访问：https://aip.scitation.org/doi/full/ 。 / 。 [43] A. Sojka, M. ˇSedivy, O. Laguta, A. Marko, V. T. Santana, and P. Neuge-bauer, 《高频电子顺磁共振：现状与展望》，《电子顺磁共振》，第 27 卷，第 214–252 页，2021 年 11 月，ISBN：9781839161711，出版商：英国皇家化学会。[44] M. Schubert, S. Knight, S. Richter, P. K¨uhne, V. Stanishev, A. Ruder, M. Stokey, R. Korlacki, K. Irmscher, P. Neugebauer, and V. Darakchieva, 《太赫兹电子顺磁共振广义光谱椭偏术：4H-SiC 中氮缺陷的磁响应》，《应用物理快报》，第 120 卷，第 10 期，第 102101 页，2022 年 3 月，出版商：美国物理联合会。 [在线]。可访问：https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/5.0082353

[45] N. Abhyankar、A. Agrawal、J. Campbell、T. Maly、P. Shrestha 和 V. Szalai，“电子顺磁共振波谱微谐振器及配套仪器的最新进展”，《科学仪器评论》，第 93 卷，第 10 期，页码 101101，2022年10月，出版商：美国物理联合会。 [在线]。可访问：https://aip.scitation.org/doi/ 10 1063 5 0097853 。 / 。S. S. Eaton、R. W. [46] Quine、M. Tseitlin、D. G. Mitchell、G. A. Rinard 和 G. R. Eaton，“快速扫描电子顺磁共振”，载于多频电子顺磁共振。约翰·威立父子有限公司，2014年，第 3–67 页。 [在线]。可访问：https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/ 10 1002 9783527672431 2 。 / 。ch “ [47] Thorlabs - MPD -M Ø / ” ° 离轴抛物面镜，未镀膜金，RFL = l”.” [在线]。可访问：https://www.thorlabs. com/thorproduct.cfm?partnumber = 019 03 MPD -M D. T. Edwards、 [48] Z. Ma、T. J. Meade、D. Goldfarb、S. Han 和 M. S. Sherwin，“在高磁场下使用钆$^{3+}$ 自旋探针，通过连续波电子顺磁共振扩展可测距离范围”，《物理化学化学物理》，第 15 卷，第 27 期，页码 11313，2013年。 [在线]。可访问：http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp43787f [49] P. F. Goldsmith 等，《准光学系统》。Chapman & Hall，美国纽约州纽约市，1998年。[50] C. B. Wilson，“高场电子顺磁共振的探索——ProQuest”，物理学，加利福尼亚大学圣塔芭芭拉分校，圣巴巴拉，加利福尼亚州，2019年9月。 [在线]。可访问：https: // www.proquest.com/openview/7a9f56291f699aaa88219f5f7bb920df/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750&diss=y [51] S. Maity、B. D. Price、C. B. Wilson、A. Mukherjee、M. Starck、D. Parker、M. Z. Wilson、J. E. Lovett、S. Han 和 M. S. Sherwin，“通过高磁场时间分辨电子顺磁共振研究 AsLOV2 的触发功能动力学”，《应用化学国际版》，第 62 卷，第 13 期，页码 e202212832，2023年。 [在线]。可访问：https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.202212832 [52] M. Tseytlin，“快速扫描电子顺磁共振解卷积问题的一般解”，《磁共振杂志》，第 318 卷，页码 106801，2020年9月。 [在线]。可访问：https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S 1090780720301191 [53] P. Turek、J.-J. Andre、A. Giraudeau 和 J. Simon，“锂酞菁自由基的制备与研究：光学和磁性”，《化学物理快报》，第 134 卷，第 5 期，第 471–476 页，1987年。[54] M. Afeworki、N.-R. Miller、N. Devasahayam、J. Cook、J.-B. Mitchell、S. Subramanian 和 M.-C. Krishna，“锂酞菁自由基的制备及其作为氧测量探针的电子顺磁共振研究”，《自由基生物学与医学》，第 25 卷，第 1 期，第 72–78 页，1998年。



安东宁·索伊卡于2016年和2018年分别获得捷克布尔诺理工大学的学士和硕士学位。在此期间，他设计并开发了一台新型超高真空扫描隧道显微镜，用于原位测量分子在各种表面上的沉积情况。自2018年起，他在中央欧洲理工学院攻读哲学博士学位，师从彼得·诺伊格鲍尔，加入磁光与太赫兹光谱学（MOTES）研究组，主要研究兴趣是高研究方向为场宽频率电子自旋共振弛豫研究，重点关注快速扫描技术。目前，他正在加利福尼亚大学圣塔芭芭拉分校从事由自由电子激光器驱动的新型高场电子顺磁共振波谱仪的研发工作。



Brad D. Price 于2019年获得北不列颠哥伦比亚大学物理学理学学士学位。在Matt Reid博士的指导下，他致力于开发工程木制品无损分析技术，以及用于亚太赫兹高斯光束到平顶光束整形的3D打印光学器件。2022年，他在Mark Sherwin博士的指导下，凭借运用高场电子顺磁共振对光激活蛋白的触发功能动力学进行成像的研究，获得加利福尼亚大学圣塔芭芭拉分校物理学文学硕士学位。目前，他正在继续从事蛋白质成像工作

以及开发高场电子顺磁共振仪器和技术，其中包括自由电子激光器和快速扫描电子顺磁共振。



Mark S. Sherwin 于1988年在美国加利福尼亚州的加利福尼亚大学伯克利分校获得实验固体物理学哲学博士学位。随后，他加入了美国加利福尼亚州加利福尼亚大学圣塔芭芭拉分校物理系，担任教职。他是加利福尼亚大学圣塔芭芭拉分校太赫兹科学与技术研究所的主任，该研究所拥有加利福尼亚大学圣塔芭芭拉分校自由电子激光器。他的研究组专注于驱动量子物质与生物物质。目前的研究兴趣包括太赫兹混频器、半导体对强

太赫兹辐射的非线性响应、高 h-field pulsed el场电子顺磁共 i振，以及 d蛋白质触发功能动力学。Sherwin博士是美国物理学会会士。

补充信息：通过3D打印准光学样品架实现高场电子顺磁共振波谱仪信噪比的数量级提升

Antonín Sojka、Brad D. Price、Mark S. Sherwin

arXiv:2305.01820v1 [physics.ins-det] 2 May 2023

I. QSH样品架详情

A. 屋脊镜

准光学设计的一项优势是样品空间与端镜之间在空间上彼此分离。得益于这额外的空间，可以轻松地在样品架中集成屋脊镜。屋脊镜是众所周知的偏振旋转器[1]–[7], ，能够显著降低感应模式电子顺磁共振波谱仪中的非期望同偏振噪声 [8]：许多高场电子顺磁共振波谱仪采用感应模式（见图**??**），这意味着微波接收机 [9]¸[10]只关注并检测与照射偏振正交的偏振。屋脊端镜能够通过校正准光学装置中因耦合不完善而产生的微小偏振旋转，以及微波透过样品时产生的偏振旋转，来降低感应模式下的同偏振信号。

屋脊镜的琼斯矩阵为

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ -\sin 2\theta & \cos 2\theta \end{pmatrix} \tag{1}$$

其中， θ 为入射偏振与屋脊镜轴线 [11]之间的夹角。该矩阵展示了因相对于y轴的角偏移α而产生的 2θ偏振旋转，如xy基底所示：

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(\theta)\vec{E} &= \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ -\sin 2\theta & \cos 2\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{R}(-\alpha/2) \begin{pmatrix} \sin\alpha \\ \cos\alpha \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

其作用是将所有同极化辐射旋转到被y轴感应模式线栅滤除的方向。

B. 3D打印优化设计

本节介绍样品架的组装，以及3D模型的打印方法。此处讨论的打印设置针对Prusa MK3+ 3D打印机进行了优化。最终组装效果如图1所示，3D STEP文件作为补充文件提供。

所有部件（抛物面镜和屋脊镜除外）均使用直径为 1.75 mm 的 Prusament PLA长丝打印。（Prusa Research s.r.o.，捷克）。为确保打印结构坚固，模型采用竖直方向打印，并使用支撑结构，z步距为 0.1 mm。打印 PLA 时使用了打印机的默认设置。

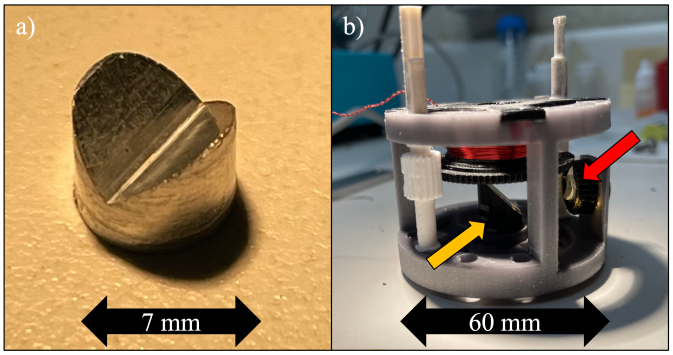

图1. 快速扫描样品架组件。(a) 从直径7 mm的铝棒上端铣加工而成的偏振旋转屋脊镜。(b) 快速扫描样品架组件。除1/2英寸抛物面镜（橙色箭头）和屋脊镜（红色箭头）外，所有部件均采用3D打印，以便快速制作原型并降低实现成本。

除图1所示的组件外，还需要另外两根刚性旋转杆，以便用户将磁体孔外部的旋转传递到样品空间。图中所示的样品架是为60 mm磁体孔设计的，但经过小幅修改后，也可用于更小的磁体孔。唯一需要购买的部件是镀金抛物面镜、涂层铜线和聚酯薄膜。根据具体使用场景，聚酯薄膜也可以替换为其他毫米波透明材料。这里使用薄聚酯薄膜是为了最大限度地减少散射、吸收损耗和驻波。

C. QSH机械可调性

RSH样品架具有两个机械自由度：沿光轴移动，以及旋转屋脊镜。对于厚样品或多层样品，沿光轴方向（z方向）调整样品位置至关重要，因为用户可以确保在目标样品中部的 B_{ext} 达到最大值。图 2 显示，对于毛细管中的薄液体样品，调整样品位置可使信噪比提高多达 24×。不过，这两个自由度并非完全独立，改变其中一个会影响另一个的

最佳位置：改变样品位置可能会略微改变输出偏振，而改变不完美屋脊镜的角度或位置，则可能改变 B_{ext} 波腹的位置。这使信号优化颇具挑战，但仍可通过反复试验实现。

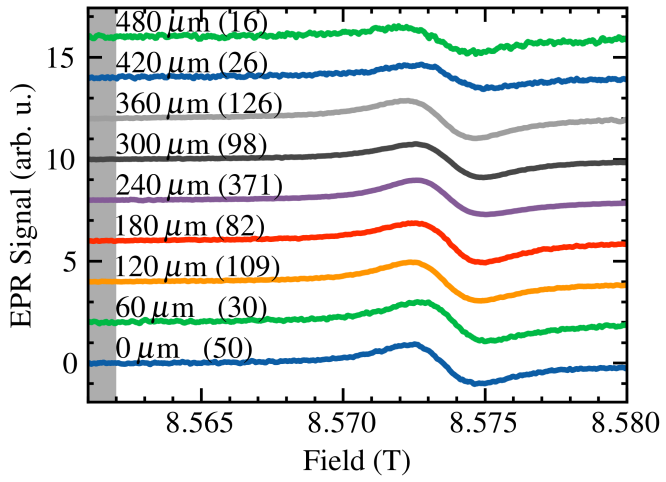

图 2. 使用平面端镜测量信号对样品架中样品位置的依赖性。 100 μM 溶于 D_2O 中的钆被放置在一根细长的硼硅酸盐玻璃毛细管（2 × 5 mm，VitroCom，新泽西州芒廷莱克斯）中，毛细管位于聚酯薄膜（厚 12.7 μ m）上，并置于调制线圈 $z = 0\,\mu$m 的中部。以 6 μm 为步长进行测量。图中展示了各位置的线形，括号内为相应的信噪比。信噪比通过将峰值信号除以垂直灰色栏内各点的标准差计算得出。

第二个自由度采用蜗轮蜗杆系统，使垂直于波导轴的屋脊端镜旋转。反射后，偏振可以在无损耗的情况下旋转。用户旨在减少从信号源泄漏到探测器的同偏振功率，从而提高感应模式下的交叉极化隔离度。在图 3 中，我们使用准光学太赫兹探测器（3DL12C LS2500 A2，ACST gmbH，德国）测量了同偏振信号强度对屋脊镜旋转的依赖性。测量结果显示，在某些位置，微波功率几乎可以完全处于交叉极化或同偏振状态。与平面镜相比，我们实现了超过 20 分贝的额外交叉极化隔离度。

II. 调制

对于连续波和快速扫描电子顺磁共振实验，调制线圈的校准值（G/mA）至关重要。为避免信号失真（“过调制”）调制幅度不应超过电子顺磁共振线宽的 1/4。尽管在电子顺磁共振测量中不希望出现过调制，但它可用于精确校准调制线圈。因此，线宽仅为几个高斯的锂酞菁晶体是理想的候选样品。只需向线圈 [12] 通入极小电流，线形就会迅速进入过调制状态。如果过调制幅度超过信号线宽，则峰峰间距（以高斯为单位）等于调制幅度。通过对观测到的线宽与线圈幅度（以 mA 为单位）进行线性拟合，即可计算出线圈校准系数。校准

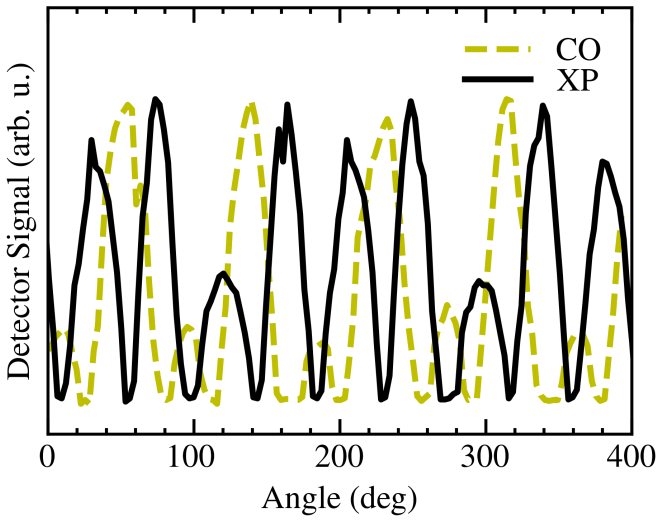

图 3. 屋脊镜旋转过程中，同偏振（CO）和交叉偏振（XP）信号功率依赖性的归一化测量结果。测量时，ACST 太赫兹探测器分别置于同偏振和交叉偏振电子顺磁共振探测器位置。理想情况下，向同偏振通道传输功率最小的位置，应向交叉偏振通道传输最大功率，反之亦然。由于该原型中的屋脊镜必须手动旋转，因此会产生角度步进误差，导致部分最大值和最小值未能完全重合。

每种样品架配置的系数如表I所示。

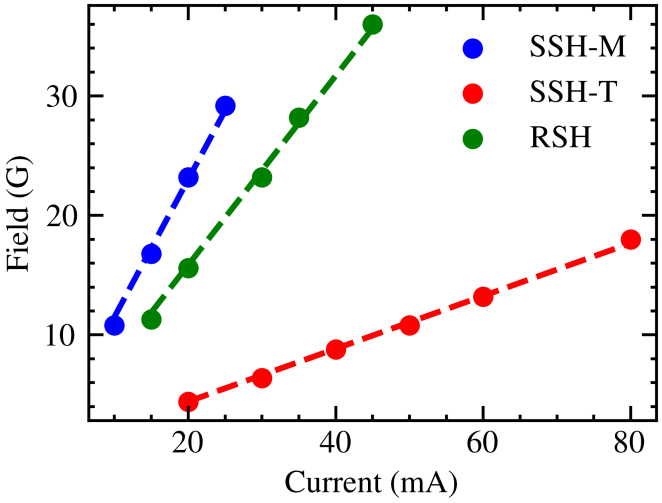

图4. LiPC样品峰峰值间距随输入调制线圈的电流变化的曲线，按样品架分别绘制。数据点经线性回归拟合，得到的转换系数列于表I。

显然，当样品放置在样品架末端、因而非常靠近波纹波导的金属法兰时，校准系数会显著降低（见图 4）。这种现象主要是由于样品位于调制线圈边缘所造成的磁场不均匀，以及 EPR 探头金属部件中涡流产生的磁屏蔽。因此，SSH-T 样品位置不能用于快速扫描

测量，因为在样品位置无法达到足够的调制幅度。

表I 各样品架的校准系数表。系数是通过对图4所示的点进行线性拟合得到的。

样品架类型	校准系数（G/mA）
SSH-M	1.15
SSH-T	0.22
RSH	0.79

参考文献

[1] G. Lapointe, Spoisial和A. 《线性或圆形雷达角反射器》，国家标准局研究期刊：无线电传播。*D*，第66卷，第23页，1962年，出版方：国家标准局。

[2] W. Challener，《消色差90°偏振旋转棱镜》，*Applied Optics*，第35卷，第34期，第6845–6846页，1996年12月，出版方：Optica出版集团。 [在线]。可访问：https: //opg.optica.org/ao/abstract.cfm?uri=ao-35-34-6845

[3] G. Riedi, Sinitsa, Z. 准光学在线波毫米波电子自旋共振波谱仪，P. 《科学仪器评论》，第69卷，第11期，第3924–3937页，1998年11月，出版商：美国物理联合会。 [在线]。网址：https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1149200

[4] D. Earl, Budil, Z. 用于准光学EPR的瑞斯矩阵形式体系，K. Smith, and A. 《磁共振杂志》，第144卷，第1期，第20–34页，2000年5月。 [在线]。可访问：https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S109078070092024X

[5] H. Bokhnidt, A. 《一种工作频率为275 GHz的连续波和脉冲电子自旋共振波谱仪》，《磁共振杂志》，第166卷，第1期，第92–99页，2004年1月。 [在线]。可访问：https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S109078070300346X

[6] D. Chuss, E. 《干涉式偏振控制》，H. Wollack, S. Moseley, 和G. Novak，《干涉式偏振控制》，*Applied Optics*，第45卷，第21期，第5107页，2006年7月。 [在线]。网址：https://opg.optica.org/abstract. cfm?URI=ao-45-21-5107

[7] A. de Bernardis, Scheinbach和P. 《倾斜屋脊反射器对Martin–Puplett光谱仪的影响》，*Infrared Physics & Technology*，第55卷，第1期，第40–44页，2012年1月。 [在线]。网址：https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135044951100106X

[8] G. M. Smith、P. A. S. Cruickshank、D. R. Bolton和D. A. Robertson，《高场脉冲EPR仪器》，载于电子顺磁共振：第*21*卷。英国皇家化学会，2008年，第21卷，第216–233页。[9] D. T. Teaney、M. P. Klein和A. M. Portis，《微波超外差感应光谱仪》，《科学仪器评论》，第32卷，第6期，第721–729页，1961年6月，出版商：美国物理联合会。 [在线]。网址：https://aip.scitation.org/doi/abs/10 1063 1 1717479 . / . M. R. Fuchs、T. F. Prisner和K. Mobius，《一种工作于360 GHz的高场/高频异频感应模式电子顺磁共振波谱仪》，《科学仪器评论》，第70卷，第9期，第3681–3683页，1999年9月，出版商：美国物理联合会。 [在线]。网址：https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1. 1149977[11] D. T. Chuss、E. J. Wollack、H. S. Moseley和G. Novak，《用于偏振控制的准光学矢量干涉仪》，*NASA*技术报告服务器，2005年1月。 [在线]。网址：https://ntrs.nasa.gov/citations/20050243457[12] A. Sojka、M. ˇSedivy、A. Lagiˇn、A. Gabriˇs、T. L´azniˇcka、V. T. Santana、O. Laguta和P. Neugebauer，《用于亚太赫兹电子自旋共振光谱学的样品架》，*IEEE*仪器与测量汇刊，第71卷，第1–12页，2022年，会议名称：IEEE仪器与测量汇刊。