

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J2312027

高频高场电子顺磁共振技术在 自旋量子态研究中的应用*

袁嘉悦^{1,2}, 付鹏翔³, 高松³, 蒋尚达², 周坤¹

(1. 国防科技大学理学院量子信息研究所 长沙 410073; 2. 华南理工大学自旋科技研究院 广州 511442;
3. 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要:电子顺磁共振(EPR)技术是研究具有未成对电子的顺磁性物质的电子结构与动力学信息的有效分析方法,广泛应用于生物医药、化学、材料科学、辐射检测与量子信息处理等领域。与传统的X波段(9.5 GHz)EPR相比,高频EPR具有更高的分辨率、灵敏度与初始化效率等诸多优势,在研究分子中电子自旋的量子性质方面具有重要应用价值。简要介绍了高频高场电子顺磁共振技术的发展、原理、特点与仪器构造等,重点介绍了其在自旋量子态研究中的应用,并对其未来进行了展望。高频高场电子顺磁共振技术可详细表征分子中电子自旋的磁能级结构并对其进行高效精准的量子相干操控,进一步可演示量子算法与逻辑门等。

关键词:电子顺磁共振;电子自旋;量子相干操控;分子自旋量子位

中图分类号: TH841 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 530.14

The application of high-frequency/high-field electron paramagnetic resonance in the research on spin qubits

Yuan Jiayue^{1,2}, Fu Pengxiang³, Gao Song³, Jiang Shangda², Zhou Shen¹

(1. Institute for Quantum Information Science and technology, College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. Spin-X Institute, South China University of Technology, Guangzhou 511442, China;
3. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Electron spin resonance (EPR) is a powerful technique to study the electron structure and dynamics of many materials with unpaired electrons (paramagnetic materials). Nowadays, EPR has been widely applied in chemistry, material, radiation detection, biology, and quantum information processing. Compared with the X-Band EPR, the high frequency/field EPR (HF-EPR) has the advantages of resolution, sensitivity, and initialization. This article is a concise introduction to the history, basic theory, instrumentation, and characteristics of the HF-EPR, and the emphasis on the application of HF-EPR in the research on spin qubits. The progress and future prospects of this analysis technique are also outlined. The HF-EPR could be used as a tool to implement the coherent manipulation of spin qubits, further paving the way toward quantum logic gate operation and quantum algorithm.

Keywords: electric spin resonance; electron spin; quantum coherent manipulation; molecular spin qubits

0 引言

电子顺磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR) 技术是研究具有未成对电子 (如配合物、自由基和含奇数电子的分子等) 的顺磁性物质的组成结构、动力学

信息与空间分布的谱学方法,是直接检测自由基的独一无二的测试方法与研究工具。其发展可追溯至 1895 年 Zeeman 效应的发现,1945 年,前苏联物理学家 Zavoisky 首次在实验室观测到“电子顺磁共振”现象,Frenkel 进一步阐明了该实验结果,标志着“电子顺磁共振”正式诞生。1952 年,第 1 个有机自由基的 EPR 谱图被报道,自

收稿日期:2023-10-16 Received Date: 2023-10-16

* 基金项目:国家自然科学基金(22271311)项目资助

此,电子顺磁共振作为一种崭新的实验技术与研究手段,引起了科学家们的广泛兴趣^[1]。近年来,基于电子顺磁共振技术操控与读出的分子自旋量子位应用于量子信息处理的研究发展迅速,2022年,首次以电子顺磁共振方法在氮内嵌富勒烯分子体系中展示了电子自旋旋度行为^[2]。同年,进一步基于该分子中的超精细能级实现了量子误差校正与并行信息处理^[3]。此外,还可探索电子顺磁共振技术与激光、电场等外场激励结合的实验方法,2021年,将 C_{70} 分子通过光激发与系间窜跃得到初始化的磁量子态作为分子基三能级量子位,使用EPR观测到新奇的叠加态量子相位干涉现象^[4]。2020年,在具有较大旋轨耦合的稀土离子Ce:YAG中,实现了通过外部电场控制电子自旋叠加态进行周期性演化^[5]。2022年,进一步在弱旋轨耦合的分子铁电体中实现了强烈的自旋-电场耦合,量子相位的操控效率达到 $0.68 \text{ Hz} \cdot \text{m}/\text{V}$ ^[6]。以及电子顺磁共振技术与扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)、原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)、微波光子检测等其他先进表征技术联用,2023年,基于STM-EPR,实现了单原子构建、相干操作与耦合电子自旋量子比特的读出^[7]。通过泵浦探针EPR-AFM检测了单个并五苯分子的非平衡三重态之间的电子自旋跃迁^[8]。在毫开尔文温度下,利用EPR结合微波光子计数器,通过自旋荧光检测实现了单个电子自旋探测。与传统测量方法相比,分辨率约提高10个数量级^[9]。

常见的EPR谱仪为X波段EPR,其微波频率为9~10 GHz,高频EPR指微波频率在W波段(95 GHz)及以上的EPR谱仪,一般在远超传统电磁铁工作点的强磁场中运行,因此也称为高场EPR(hgh frequency/field-EPR, HF-EPR)^[10]。1989年,莱顿大学开发了第1台94 GHz高频脉冲EPR谱仪^[11],随后,苏联科学院化学物理研究所^[12]、麻省理工学院^[13]与柏林自由大学^[14]等也相继研制出一系列94~140 GHz的高频脉冲EPR谱仪,1996年,布鲁克公司推出了第1台94 GHz的商用W波段脉冲EPR谱仪^[15],目前,该公司的商用毫米波EPR波谱仪ELEXSYS E780磁场与微波频率分别可达12 T与263 GHz。

与传统的X波段EPR相比,HF-EPR使用更大的磁场与更高的微波频率,因此具有更高的波谱分辨率、灵敏度与初始化效率等诸多优势,可详细表征分子中电子自旋的磁能级结构并对其进行高效精准的量子相干操控,进一步演示量子算法与逻辑门等,在化学、材料科学与量子信息处理等领域具有重要的应用价值,本文将简要介绍高频电子顺磁共振技术的发展、基本原理、仪器构造与特点等,并重点介绍其在自旋量子态研究中的应用。

1 电子顺磁共振技术原理

EPR技术的原理是基于如图1所示电子的磁共振现象——自旋量子数 $S=1/2$ 的自由电子在外磁场作用下,产生塞曼(Zeeman)分裂,自旋能级从简并态逐渐分裂为两个能级,两能级之差 $\Delta E=g\mu_B B$,其中 g 为朗德因子, μ_B 为玻尔磁子, B 为外磁场强度,当在垂直于外磁场 B 的方向施加中心频率为 ν 的电磁波且满足 $h\nu=\Delta E=g\mu_B B$ (h 为普朗克常数)时,处在低能级上的粒子吸收能量向高能级跃迁,产生顺磁共振吸收^[16]。

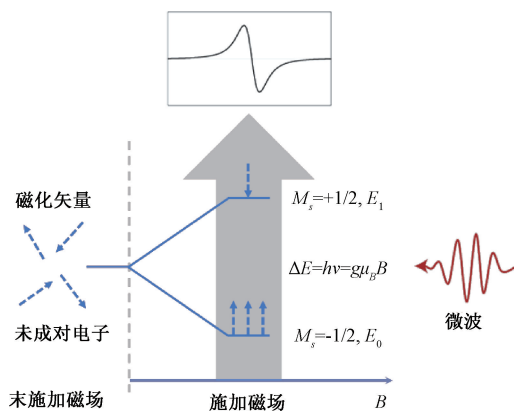


图1 顺磁共振吸收原理与连续波EPR谱图

Fig. 1 The principle of paramagnetic resonance absorption and the EPR spectra

EPR测试分为连续波(continuous wave EPR, CW-EPR)与脉冲(pulsed EPR)两种模式,在连续波模式中,通过固定射频频率 ν 改变外磁场 B 使电子自旋产生共振吸收跃迁,当自旋体系 $S>1/2$ 或 $I>0$ 时,可能出现零场分裂与超精细耦合等相互作用,导致能级进一步裂分,在相应磁场处出现各能级之间的共振吸收跃迁,产生的吸收信号经电子学系统处理后获得其二次微分谱图,结合自旋哈密顿量进行拟合,可表征该体系的磁能级结构,获得因子、超精细分裂常数 A 与零场分裂数值等信息,并进一步解析被测样品的弛豫特性、自旋含量、运动状态、配位结构与电荷密度分布等。

在获得自旋体系的磁能级结构信息后,可通过如图2所示脉冲电子顺磁共振技术对电子自旋施加高功率的微波脉冲——等效于一个与外加恒定磁场 B_0 垂直的 B_1 场,改变其磁化矢量状态,如自旋态布居与相位等,采集由样品磁化产生的微波发射信号并进行傅里叶变换,分析所得EPR频谱获得脉冲模式下自旋体系的磁能级结构、自旋-自旋与自旋-晶格弛豫时间等动力学信息,以表征其量子相干性质。进一步可设计复合脉冲序列,

操控特定能级跃迁,演示量子算法与逻辑门操作等。此外,电子自旋回波包络调制(electron spin echo envelope modulation, ESEEM)与脉冲电子-核双共振(electron nuclear double resonance, ENDOR)等测试还可揭示电子自旋与周围核自旋的相互作用。与连续波 EPR 相比,脉冲 EPR 在测量与操控电子自旋方面具有更高的精度与灵活性,是研究自旋量子态的重要方法与表征技术,在量子信息处理领域具有重大的应用价值。

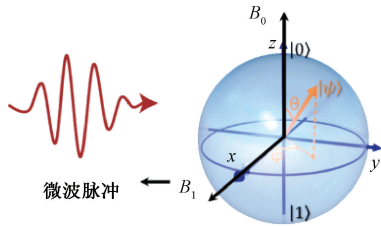


图2 脉冲电子顺磁共振技术原理
Fig. 2 The principle of Pulsed EPR

2 电子顺磁共振波谱仪构造

电子顺磁共振波谱仪包括微波模块、磁场、谐振腔与信号检测系统等,其中,磁场系统用于提供稳定的磁场,并可进行匀速扫场,通常使用电磁铁,5 T 以上的强磁场需使用超导线圈,同时配置反馈系统以稳定磁场。微波模块包括微波源与微波桥等,微波源以高功率脉冲形式发射频率与振幅稳定的微波,后将其切割为纳秒精度,由微波桥(波导管或光路)传输,经高功率放大器与微波衰减器后输入谐振腔。使用任意波形发生器(arbitrary wave generator, AWG)可调控微波脉冲的波形与频率,可产生正弦钟型、方波、高斯与洛伦兹线型等多种波形的微波,提高激发跃迁的选择性,且可设置复合频率脉冲,同时操控多个跃迁。谐振腔将输入的微波脉冲转化为均匀的微波强磁场激发电子自旋跃迁,连续波模式采用高 Q 因子腔,使微波在腔内振荡形成驻波被样品充分吸收;而脉冲模式采用低 Q 因子腔,防止高功率脉冲损坏检测器。信号检测系统用于信号的采集与处理,通过内部时钟纳米级精确触发,完成调制与信号接收等复杂工作,并结合参考路分析,输出最终谱图结果。

1994 年柏林自由大学研发的 W 波段(95 GHz)脉冲 EPR 波谱仪结构示意图如图 3 所示,由电磁超导磁体、附加扫描线圈、高频(95 GHz)速调管源与中频(4 GHz)介电振荡器等部分组成^[14,17]。

随着商业超导磁体、微波与计算机技术的不断提高,电子顺磁共振仪器蓬勃发展,2005 年,为研究复杂的蛋白质结构与动力学,柏林自由大学研发了 360 GHz 的 EPR/ENDOR 光谱仪,其与 W 波段 EPR 的区别是使

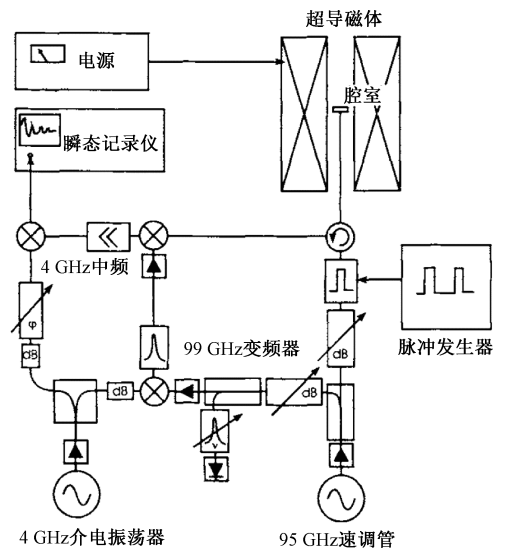


图3 W 波段脉冲 EPR 波谱仪结构示意图^[17]

Fig. 3 Diagram of the Berlin pulsed heterodyne detection EPR spectrometer working at W-band frequency (95 GHz)^[17]

用高斯光束传输微波,以降低能量损耗且有利于信号检测^[18]。2010 年,法国强磁场实验室的 Barra 团队^[19]报道了一种适用于宽频带高频准光学 EPR 的新型 Fabry-Pérot 谐振腔与适用于单晶测量的旋转样品架,在 283 GHz 频率下运行,精度较高频单模腔明显提高。还详细介绍了一台 285 GHz 的 EPR 谱仪的研发,包括 PIN 二极管微波源系统、准光学传导微波桥系统、超外差检测系统、超导磁体与低温恒温器,以及 Fabry-Pérot 谐振腔等^[20]。

3 高频高场电子顺磁共振技术特点

高频电子顺磁共振技术使用更大的磁场与更高的微波频率,如图 4 所示,各电磁波段定义及其对应频率与磁场如表 1 所示。

表 1 电磁波段定义及其对应频率与磁场

Table 1 The electromagnetic spectrum frequency band								
波段	L	S	C	X	P	K	Q	U
波长/mm	300	100	75	30	20	12.5	8.5	6
频率/GHz	1	3	4	10	15	24	35	50
磁场/T	0.03	0.11	0.14	0.33	0.54	0.86	1.25	1.8
波段	V	E	W	F	D	-	J	-
波长/mm	4.6	4	3.2	2.7	2.1	1.6	1.1	0.83
频率/GHz	65	75	95	111	140	190	285	360
磁场/T	2.3	2.7	3.5	3.9	4.9	6.8	10.2	12.8

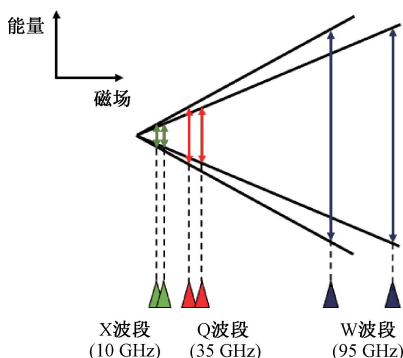


图 4 X、Q 与 W 波段 EPR 波谱仪激发跃迁对应磁场位置

Fig. 4 The corresponding magnetic field for X, Q, and W-band EPR spectroscopy

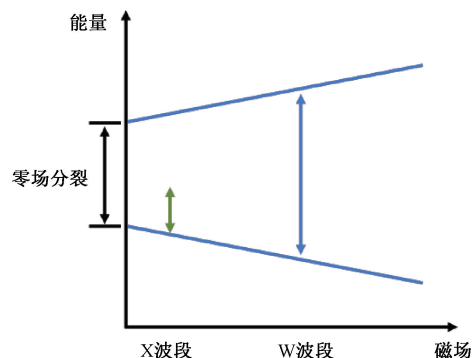


图 6 不同波段微波激发具有较大零场分裂体系效果示意图

Fig. 6 Compound with significant zero-field-splitting energy excited by various microwave band

1) 根据 $\frac{\Delta B}{B \uparrow} = \frac{\Delta g}{g} \downarrow$, 磁场 B 越大, g 因子相对误差越小, 因此具有更高的波谱分辨率与更精确的 g 值, 进一步可分辨各向异性 g 因子在各个方向上的值如图 5 所示, 获得更为清晰丰富的磁结构信息。

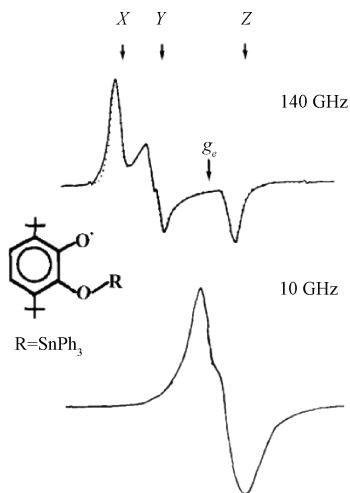


图 5 苯酚氧自由基 10 GHz 与 140 GHz 的 EPR 谱图^[23]

Fig. 5 140 GHz and 10 GHz EPR spectrum of oxyphenoxyl free radicals^[23]

2) 由于微波频率更高, 可激发在 X 波段无法发生的跃迁, 如图 6 所示, 研究具有较大零场分裂的自旋系统, 如二卤代-(三苯基氧膦) 锰配合物, 当卤素 X 分别为氯、溴或碘时, 零场分裂逐渐增大, 因此氯代配合物可在 95 GHz 条件下测试, 而溴或碘代配合物需在 250 GHz 条件下测试, 才可观察到更全面的跃迁, 如图 7 所示^[21]。进一步还可确定零场分裂参数的正负等, 获得更多的细节信息。

3) 根据玻尔兹曼分布, 以 $S = 1/2$ 的二能级体系为例, 假设 $M_s = -1/2$ 能级的能量为 $E_0 = 0$, $M_s = +1/2$ 能级的能量为 $E_1 = hv$, 其中 h 为普朗克常数, X 与 W 波段

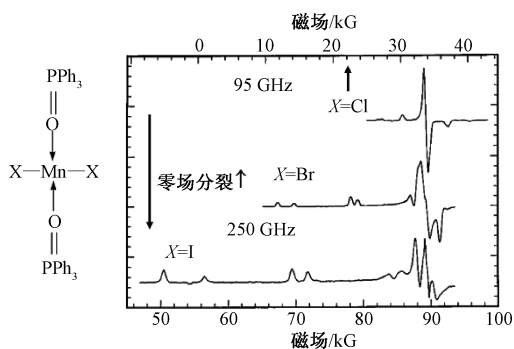


图 7 使用 95 GHz 与 250 GHz EPR 分别测试具有不同零场分裂大小的配合物^[21]

Fig. 7 EPR spectra of compounds with varying zero-field-splitting energy at 95 GHz and 250 GHz^[21]

EPR 的 v 分别为 9.5、95 GHz, 两能级间布居差

$$\Delta Percentage\% = \frac{1 - \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)}$$

布居差随温度变化情况如图 8 所示, 显然, 在相同温度下, W 波段 EPR 的布居差更大, 使用 X 波段 EPR 时, 温度需低至 0.5 K 才可将绝大部分自旋布居至最低能级, 而 W 波段 EPR 仅需 4.5 K 即可实现初始化。同时, 跃迁信号强度与能级间的布居差成正比, 因此, 使用 W 波段 EPR 在低温下测试可获得更好的初始化效果与更高的信噪比, 可初始化是 DiVincenzo 提出的量子比特五条判据之一^[22], 对电子自旋纯态的制备具有重大意义, 在量子信息处理中, 量子比特通常从纯态出发制备叠加态、纠缠态与演示量子算法等, 因此, 纯态的制备至关重要, 后者则有助于提高检测灵敏度与降低检测限。

此外, 还可提高电子-核双共振探测能力, 改善低频核自旋, 更好地分辨不同原子核的 ENDOR 波谱; 且由于

高场时二阶效应的减少,可简化谱图;以及增强对无序样品的方向选择性等。综上, HF-EPR 有助于实现更精确高效的量子相干操控与测量,在量子信息处理领域发挥重要作用。

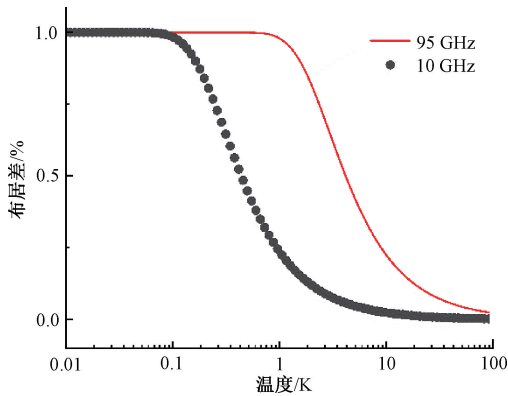


图8 $S=1/2$ 的二能级体系布居差随温度变化
Fig. 8 The temperature dependence of population difference in a two-level system ($S=1/2$)

4 高频高场电子顺磁共振技术应用

电子顺磁共振技术提供了一种可直接检测顺磁性物质的非破坏性分析技术,从化学结构到分子间相互作用,从细胞膜到纳米钻石,应用遍及化学、材料研究、生命科学、量子物理与质量控制等各个领域。EPR 可在固体、液体、气体、细胞与体内等多种环境中进行自由基与过渡金属离子的鉴定与定量,以研究电化学、氧化还原化学、光化学与催化过程中涉及的金属中心与自由基^[24-30]。在材料科学的众多领域中应用场景包括:聚合物合成、太阳能电池中硅的纯度检测、纳米钻石的表征与钻石分级等。在工业中, EPR 可用于监测产品的稳定性、杂质概况、降解、风味稳定性与保质期,以进行质量与过程控制^[31-33]。在结构生物学方面,可以深入了解酶、膜蛋白、RNA 与 DNA 的结构、功能与反应机制^[34-36]。以及在生物医学领域可检测自由基,如 ROS^[37-40] 与 RNS 等,以观察与评估氧化应激与细胞损伤^[41-42]。类似的,辐射影响生物体后亦会伴随着自由基的形成,可通过检测自由基,获得损伤位置与程度等信息,实现剂量重建,并进一步研究相关效应与机理。综上, EPR 技术可为相关各领域研究者提供大量丰富多彩的微观信息。本文主要介绍脉冲与连续波高频电子顺磁共振技术在量子信息处理领域自旋量子态研究中的应用。

2009 年, Van 等^[43] 使用 HF-EPR 研究了一系列氮/磷掺杂的 SiC/Si 晶体或 NV 色心自旋体系,展示了高频率与强磁场在实现量子比特系统的初始化、操控与读出

等研究中发挥的关键作用。首先,分别测试了在 9.7 和 336 GHz 时氮掺杂的 4H-SiC 晶体的连续波 EPR,在 9.7 GHz 时,处于六方晶系与立方晶系中心的氮原子 N_h 与 N_c 以及由于 N_h-N_c 间交换耦合相互作用产生的跃迁信号重叠,而在 336 GHz 时可清晰分辨上述几种跃迁如图 9 所示,使得选择性激发不同种类缺陷的跃迁成为可能。此外,在 240 GHz 时进行 Mims ENDOR 测试,观察到其 ^{29}Si 与 ^{13}C 核自旋跃迁可被良好区分,如图 10 所示。

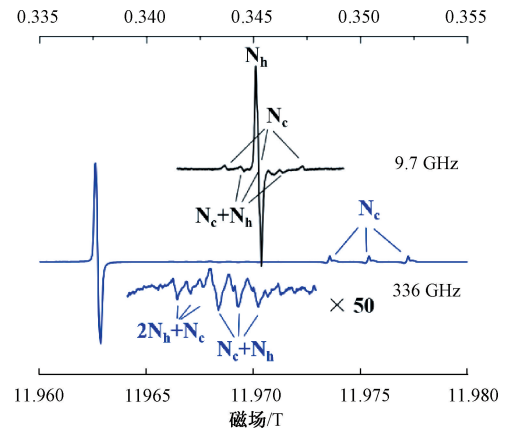


图9 4H-SiC:N 在 9.7 和 336 GHz 中的连续波 EPR 谱图^[43]
Fig. 9 Continuous-wave (cw) EPR spectra of nitrogen dopants in 4H-SiC at 9.7 and 336 GHz^[43]

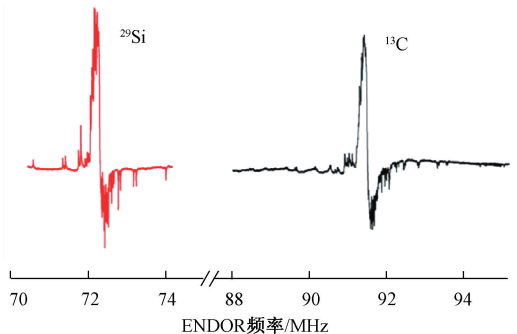


图10 4H-SiC: N 在 240 GHz 时的脉冲 Mims ENDOR 测试谱图^[43]

Fig. 10 Pulsed Mims ENDOR spectra of the N_h center in 4H-SiC at 240 GHz^[43]

进一步测试其在 9.7、120、240 与 336 GHz 时 4~20 K 下的自旋-晶格弛豫时间 T_1 ,在 9.7 GHz 时, T_1 为秒量级,而在 336 GHz 时可控制至 100 μs 以内,如图 11 所示,有效了缩短测试时间。关于自旋-自旋弛豫时间 T_2 ,作者在 2008 年时报道,使用 240 GHz 高频 EPR 在低温下可实现 NV^- 色心 ($S=1$) 与金刚石中的氮杂质 ($S=1/2$) 体系的自旋浴完全极化,有效抑制由于“flip-flop”效应与偶极耦合相互作用引起的自旋浴波动导致的量子退相

干,如图 12 所示,使其 T_2 时间显著增长,在 2 K 以下可达 $250 \mu\text{s}$,如图 13 所示^[44]。低温条件与 HF-EPR 技术相结合为固体中自旋退相干提供了新的机制,同时,结合 Overhauser 技术甚至可实现磷掺杂的硅半导体 Si:P 中 ^{31}P 核自旋的有效初始化,在 3 K 时,核自旋的极化时间可保持约 30 min。

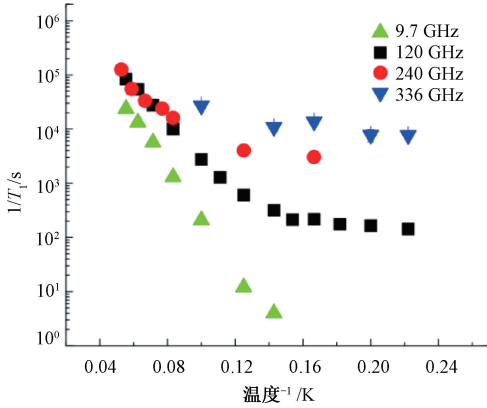


图 11 4H-SiC:N 在不同频率中自旋-晶格弛豫时间 T_1 与温度的关系^[43]

Fig. 11 Spin-relaxation rate T_1^{-1} for the hexagonal nitrogen center in 4H-SiC as a function of temperature at various frequencies^[43]

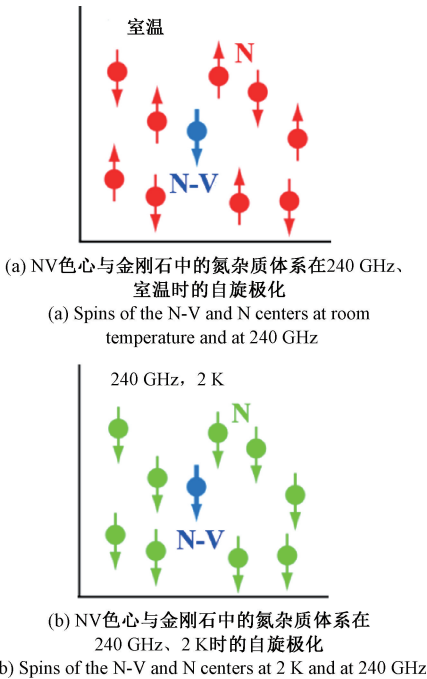
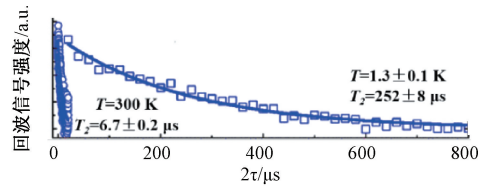
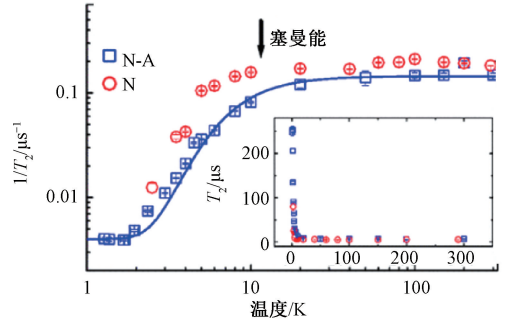


图 12 NV 色心与金刚石中的氮杂质体系在 240 GHz 时室温与 2 K 下的自旋极化示意图^[44]

Fig. 12 Spins of the N-V and N centers at (a) room temperature and at 240 GHz and (b) 2 K^[44]



(a) NV 色心与氮杂质在 300 和 1.3 K 时的自旋-自旋弛豫时间(T_2)
(a) T_2 for the N-V and N centers at 300 and 1.3 K



(a) NV 色心与氮杂质的自旋-自旋弛豫时间 $1/T_2$ 与温度的关系
(a) $1/T_2$ for the N-V and N centers versus temperature

图 13 NV 色心与氮杂质的自旋-自旋弛豫时间 T_2 及其与温度的关系^[44]

Fig. 13 T_2 and $1/T_2$ for the N-V and N centers versus temperature^[44]

在 240 GHz 时,使用电探测磁共振 (electrically detected magnetic resonance, EDMR) 技术读出,相干时间可保持 $100 \mu\text{s}$,并可观察到 Rabi 振荡现象,如图 14 所示,为电读出实现单自旋检测奠定基础^[43]。

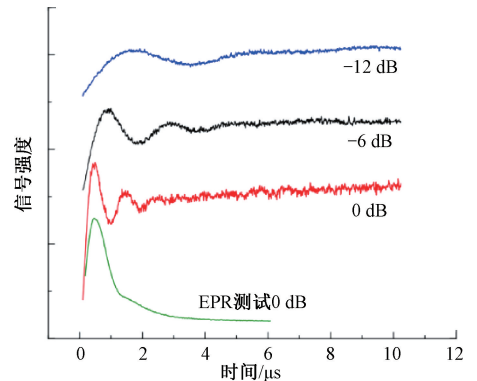


图 14 Si:P 在 240 GHz 下的 EDMR 与 EPR Rabi 振荡测试谱图^[43]

Fig. 14 EDMR and EPR-detected Rabi oscillations in P:Si at 240 GHz^[43]

此外,光读出是实现单自旋检测的另一潜在方案,2020 年,Freedman 团队^[45]使用高频 EPR 研究了两种高度对称且具有宽发射光谱范围 λ_{max} 在 983 ~ 944 nm 的 Ni(II) 配合物的零场分裂参数与量子相干性质,指出结

合光学读出技术有望将其作为可寻址的分子自旋量子位,为单分子读出开辟新道路。

除高频与强磁场外,脉冲 EPR 还可结合高微波功率的优势,在确定的几何形状中将自旋旋转一个确定角度(如 $\pi/2$)所需时间(即脉冲长度)与微波磁场 B_1 强度成正比,即与微波功率平方根成正比。较短的脉冲可有效缩短测试时间且具有较高的信噪比。目前,高频高功率脉冲 EPR 的发展主要受到微波源的制约,图 15 所示为 $S=1/2$ 、 $g=2$ 的电子自旋共振频率随磁场的变化,白色区域是目前商用 EPR 光谱仪可覆盖范围,然而,现有商用磁体已达 25 T,并无微波源可与其匹配。1992 年,加州大学圣塔芭芭拉分校(UCSB)发明了一种自由电子激光器(free-electron laser, FEL)^[46],可调至远超 1 THz 的频率,可覆盖图中粉色区域,匹配现有最高磁场的工作范围,且具有高微波功率的优势。

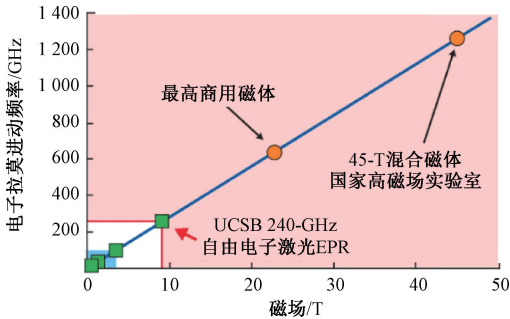


图 15 $S=1/2$ 、 $g=2$ 的电子自旋共振频率随磁场变化与高频高场 EPR 谱仪的发展情况^[47]

Fig. 15 Electron Larmor precession frequencies of existing high-power EPR spectrometers and their corresponding magnetic fields^[47]

2012 年, Tahahashi 等^[47]使用上述自由电子激光器作为微波源研发了一台 240 GHz 的高功率脉冲 EPR 谱仪(FEL-powered 240 GHz pulsed EPR),最高功率可达 1 kW,可将 $\pi/2$ 脉冲长度从 30 mW 时的 300 ns 缩短至 6 ns。自由电子激光驱动的 240 GHz 脉冲 EPR 谱仪由自由电子激光器、脉冲切割器与信号检测 3 部分组成,如图 16 所示。首先,结合注入锁定与腔倾倒耦合技术,自由电子激光器通过 6 MeV 的回流束静电加速器发射长度为数微秒、频率稳定在 240 GHz 与功率高达 1 kW 的电子束,输出至脉冲切割器部分,通过设计光路与激光控制光敏开关等将微秒级电子束切割为一或两个纳秒级别的脉冲,输出的脉冲经过一个线偏振器后经波导管传输至 12.5 T 超导磁体中心,即样品放置处,产生的信号再次经过线偏振器与硅隔离开关后进入超外差探测系统,进行将 240 GHz 信号转换为 10 GHz 再与参考信号混合至 500 MHz 等处理后输出结果谱图。

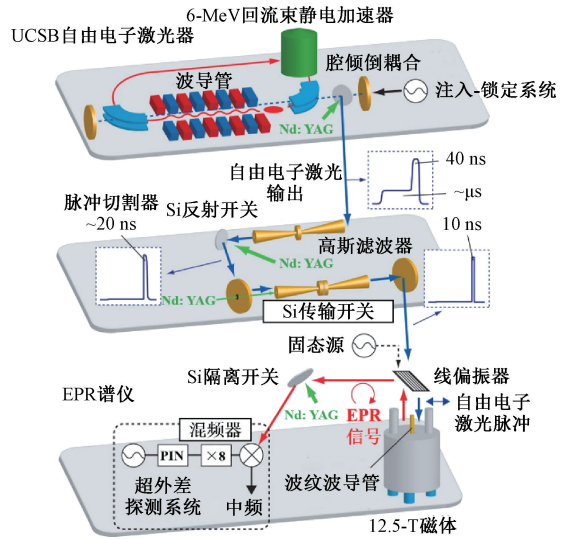
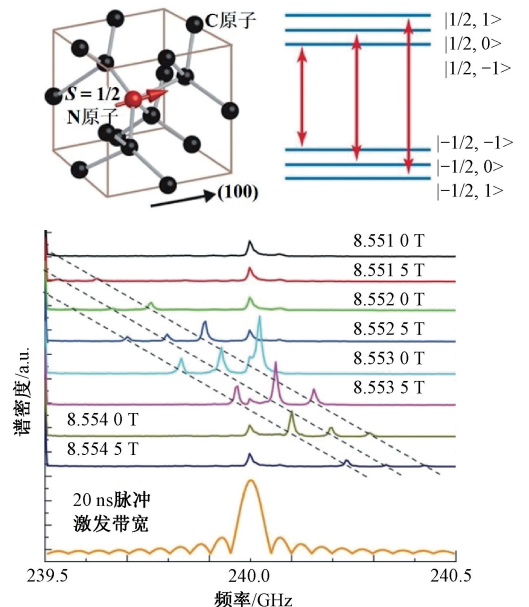


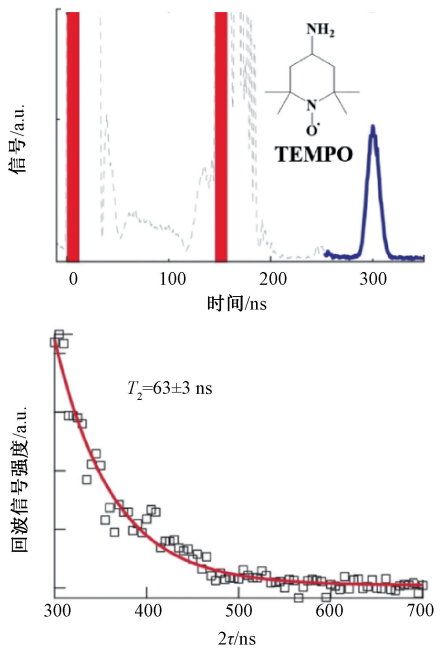
图 16 自由电子激光驱动的 240 GHz 脉冲 EPR 谱仪结构示意图^[47]

Fig. 16 Schematic overview of the FEL-powered pulsed EPR system^[47]

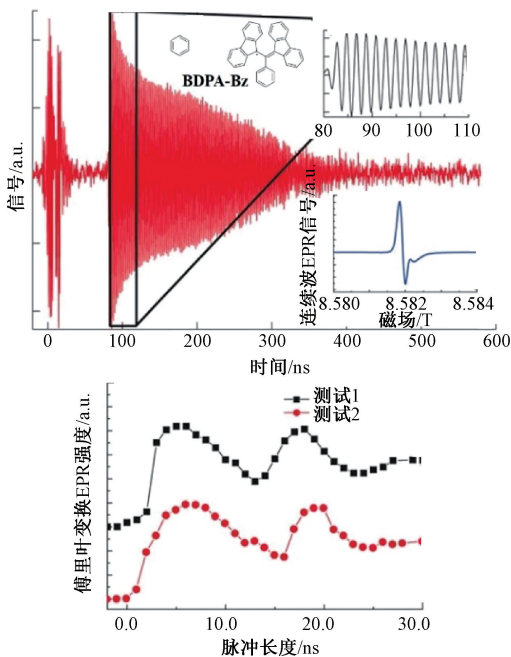
为检验该谱仪的测试效果,分别进行了金刚石中氮杂质($S=1/2$, $I=1$)的傅里叶变换 EPR、190 K 时 TEMPO 自由基($S=1/2$)的自旋-自旋弛豫时间 T_2 与 BDPA-Bz 晶体($S=1/2$)的自由感应衰减(free induction decay, FID)信号与 Rabi 振荡等测试,如图 17 所示。1)施加长度为 20 ns 的脉冲可同时激发金刚石中氮杂质的 3 个超精细能级跃迁,且跃迁频率与磁场变化相对应,表明该谱仪具有大的激发与检测带宽;2) TEMPO 自由基在 190 K 时 $T_2=63$ ns,在低功率脉冲 EPR 中,脉冲长度将增加,导



(a) 金刚石中氮杂质的傅里叶变换 EPR
(a) Fourier-transform EPR measurements with diamond



(b) 190 K时TEMPO自由基的自旋-自旋弛豫时间 T_2
(b) Hahn echo measurements with TEMPO



(c) BDPA-Bz晶体的自由感应衰减信号与Rabi振荡
(c) FID signal and Rabi oscillation measurements with BDPA-Bz

图 17 自由电子激光驱动 的 240 GHz 脉冲 EPR 谱仪的应用^[47]

Fig. 17 The application examples of the FEL-powered pulsed EPR spectrometer^[47]

致仪器死时间超过 T_2 , 无法测试, 而高功率 EPR 谱仪具有短死时间与高灵敏度, 可测试 T_2 时间较短的样品; 3) 施加长度为 10 ns 的脉冲, 在 80 ns 时可观察到 BDPA-Bz 晶体的 FID 信号, Rabi 振荡测试表明其 $\pi/2$ 脉冲长度为

6 ns, 与使用功率为 30 mW 的固态源相比, 有效地缩短了脉冲长度。然而, 在 BDPA-Bz 晶体的 Rabi 振荡测试中观察到一个反常的现象——在施加 π 脉冲时, 信号未回到原点, 即自旋布居反转不完全。理论上, 在基于 FID 信号的 Rabi 振荡测试中, 当施加 $\pi/2$ 脉冲时, 信号将出现最大值, 施加 π 脉冲时, 信号回到原点。

该现象是由于样品的抗磁效应引起的非线性自旋-自旋相互作用导致的, 在 Rabi 振荡过程中, 不同长度脉冲激发的 FID 信号频率不同, 使自旋无法从布洛赫球的一个极点完全翻转至另一极点, 如图 18 所示, 被称为“修饰的 Rabi 振荡”。为解决自旋在布洛赫球中运动轨迹偏移问题, 选择几何形状接近轴对称椭球形、纵横比约为 7:1 的 BADP-Bz 晶体进行频率与脉冲长度同时变化的二维 Rabi 振荡实验, 如图 19 所示, 选择施加 $\pi/2$ 脉冲时对应 FID 信号强度最大处的磁场位置作为平均磁场, 在该磁场下进行 Rabi 振荡实验, 可以观察到施加 π 脉冲时, 可实现近乎完全的磁矩反转, 如图 20 所示。进一步从理论上解释该现象, 提出在 Bloch 方程中引入抗磁张量对 BADP-Bz 晶体进行建模以计算理论 FID 信号频率偏移量 ΔF , 发现其与样品的磁化强度与几何形状相关, 并且计算结果与实验一致(图 20)。此外, 还研究了温度对频率偏移量的影响, 根据玻尔兹曼分布, 温度越低, 能级间布居差越大, 磁化强度也越大, 导致频率偏移量增大, 因此, 可通过改变样品的几何形状与温度调控频率偏移大小。值得一提的是, 通过选取平均磁场改善偏移现象的方法, 需满足窄的线宽、大的 Rabi 振荡频率与磁化强度等条件, 磁化强度与线宽通常由样品性质与温度等决定, 而 Rabi 频率由微波磁场 B_1 的大小决定, 在以往使用低功率 EPR 谱仪时, 难以同时实现这 3 个条件的组合, 而自由电子激光驱动的高功率 EPR 谱仪可满足大的 Rabi 振荡频率条件, 结合合适的样品与温度, 使本团队^[48]得以对此常见却具有深刻物理内涵的自旋现象进行研究。

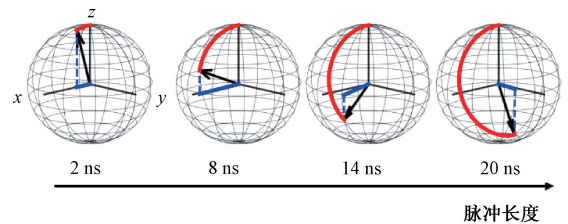


图 18 演化时长为 2~20 ns“修饰的 Rabi 振荡”现象: 球面上曲线为磁化矢量在布洛赫球上的运动轨迹, x-y 平面上直线为其在 x-y 平面上的投影^[48]

Fig. 18 The dressed Rabi oscillation in 2-20 ns: the trajectory taken by the sample magnetization on the Bloch sphere and the magnetization vector projected onto the x-y plane^[48]

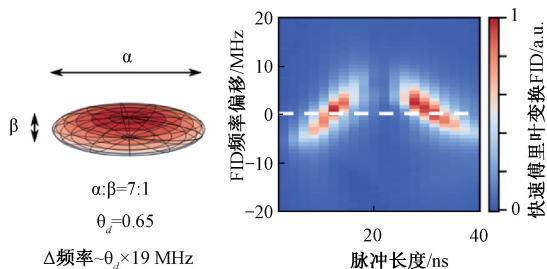
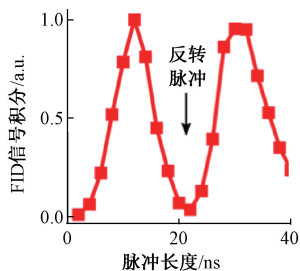
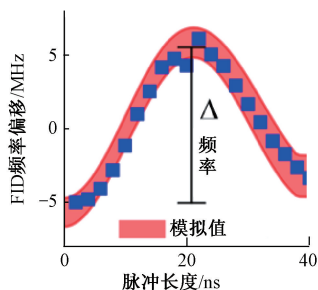


图 19 轴对称椭球形 BADP-Bz 晶体及其共振频率与脉冲长度同时变化的二维 Rabi 振荡实验,颜色代表 FID 信号强度^[48]

Fig. 19 Schematic representation of a BDPA-Bz crystal as an oblate spheroid and contour plot of the FT-EPR absorption lineshape as a function of pulse length as BDPA-Bz magnetization undergoes Rabi oscillations^[48]



(a) BADP-Bz 晶体在平均磁场下进行 Rabi 振荡实验
(a) Rabi oscillation measurements with BDPA-Bz in the mean magnetic field



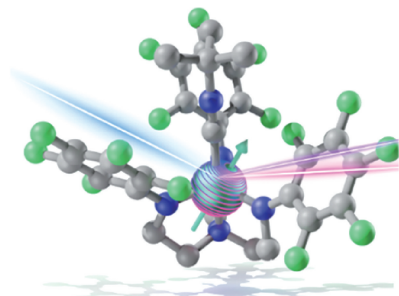
(b) BADP-Bz 晶体在平均磁场下进行 Rabi 振荡实验时频率偏移量随脉冲长度的变化
(b) The mean FID frequency as a function of pulse length as BDPA-Bz magnetization undergoes Rabi oscillations

图 20 BADP-Bz 晶体在平均磁场下进行 Rabi 振荡实验及其频率偏移量随脉冲长度的变化^[48]

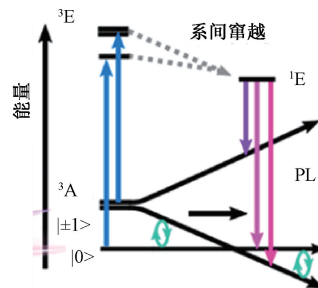
Fig. 20 The integrated FID intensity and mean FID frequency as a function of pulse length as BDPA-Bz magnetization undergoes Rabi oscillations^[48]

基于该高功率 EPR 谱仪强大的初始化能力,结合光致发光与瞬态吸收等光谱技术,对一种 $S=1$ 、具有较小的零场分裂与窄近红外发射线宽的 V(III) 配合物 - $(C_6F_5)_3trenVCN^iBu$ 进行了光初始化与读出研究。首先,得益于高功率 EPR 谱仪可产生较短的脉冲,测得该配合

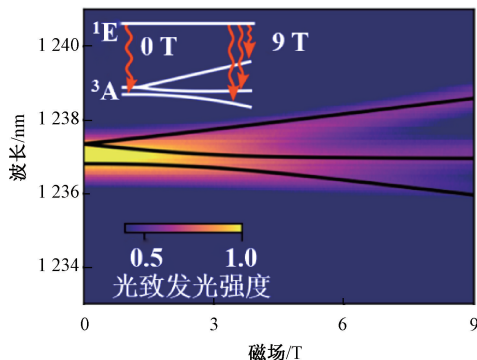
物在 5、7 与 10 K 下的量子相干时间分别为 427、252 与 137 ns。进一步使用瞬态吸收光谱获得了其激发态能级图,在掌握其基本的量子相干性质、激发发射光谱与能级结构等信息后,进行变磁场的 photoinduced emission spectroscopy 测试,随着磁场从 1 到 9 T 逐渐增加,可观察到原本简并的 $m_S = \pm 1$ 量子态发生 Zeeman 分裂,最终获得 3 个清晰可分辨的能级,在光谱中实现了能级信息的直接读出,如图 21 所示,为进一步实现对更多量子态信息(如布居数等)的光读出奠定基础^[49]。



(a) $S=1$ 的配合物 $(C_6F_5)_3trenVCN^iBu$ 的分子结构
(a) Molecular structure of $(C_6F_5)_3trenVCN^iBu$



(b) $(C_6F_5)_3trenVCN^iBu$ 的能级图
(b) Electronic structure of $(C_6F_5)_3trenVCN^iBu$



(c) $(C_6F_5)_3trenVCN^iBu$ 变磁场的光致发光光谱图
(c) Variable-field PL spectra of $(C_6F_5)_3trenVCN^iBu$

图 21 $S=1$ 的配合物 $(C_6F_5)_3trenVCN^iBu$ 的分子结构、能级图与变磁场的光致发光光谱^[49]

Fig. 21 Molecular structure, electronic structure, and variable field PL spectra of $(C_6F_5)_3trenVCN^iBu$ ^[49]

HF-EPR 可研究具有大零场分裂的自旋系统,2020年,Hill 团队^[50]报道了一系列具有单铁中心或金属-金属键的高自旋铁配合物,此类物质存在较大的零场分裂,超出 X 波段 EPR 测试范围,使用 HF-EPR 波谱仪详细研究了它们在不同温度下的电子结构,拟合得到零场分裂与⁵⁷Fe 的超精细分裂大小,与穆斯堡尔谱、理论计算等结果互为佐证,证明了 Fe-Fe 金属键的存在,该工作发展了一种基于金属-金属键的高自旋单分子磁体的设计策略。

HF-EPR 高灵敏度与分辨率的特点有利于精细表征物质的电子结构。2020年,Andrew Ozarowski 等^[51]使用 HF-EPR(280 GHz)对第 1 个 Ru(II)/Ru(III) 化合物进行变温测试,清晰地观察到在 X 波段 EPR 中无法观测到的跃迁信号的精细结构,且发现在 5 K 时出现布居极化现象,拟合得到其电子自旋 $S=1$,证明两自旋中心存在电子耦合作用。

还可使用 HF-EPR 精密测量分子中自旋中心间距离,根据超精细相互作用大小与距离的三次方成反比,2020年,Bennati 等^[52]使用 W 波段 EPR/ENDOR 测试了一系列含氟模型化合物中氮氧自由基与¹⁹F 核之间的距离,进一步将此方法应用于测量自旋标记的 RNA 双链,可测量距离达 15 Å,精度为 0.1~1 Å。与结构生物学中的其他方法相比,HF-EPR/ENDOR 的优点是高分辨率与灵敏度,以及不受生物分子大小的限制,且引入¹⁹F 标记蛋白质/核酸已十分成熟,因此该方法具有普适性。在此基础上,2021年,本人分别使用 3.4 T/94 GHz 与 9.4 T/263 GHz 的 EPR 测试了一系列含 1~3 个氟原子的模型化合物^[53],在 9.4 T 时,由于¹⁹F 化学位移各向异性引起的谱图不对称特征更为明显,高频 EPR/ENDOR 技术有望与核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)技术结合,开发基于化学位移各向异性信息测量生物大分子距离的新型方法。2022年,Bagryanskaya 等^[54]使用类似的 W 波段 EPR/Endor 方法,将氮氧自由基替换为尺寸更大的三苯甲基自由基,测试了¹⁹F 标记的人体血清蛋白的距离以及分子间硫醇的交换过程,结果表明三苯甲基自由基同样适用于生物大分子测距,拓展了标记化合物的选择范围。除脉冲模式外,还可使用连续波模式测量两个自由基之间的距离,2013, Sherwin 等^[55]使用 8.6 T/240 GHz EPR 测试了一系列 50~0.1 mM 浓度的 GdCl₃ 冻溶液,根据 $| -1/2 \rangle \leftrightarrow | +1/2 \rangle$ 之间跃迁的偶极展宽作工作曲线,可测量最长距离达 3.8 nm。2017,作者^[56]进一步选取了一系列距离为 1.2~4.3 nm 的 Gd³⁺-Gd³⁺ 螯合物固定于玻璃状的海藻糖中进行测试,从低温到室温信号峰展宽遵循超精细相互作用大小与距离呈 $1/r^3$ 规律,证明 Gd³⁺ 有望作为测试复杂生物系统距离的自旋探针。相比脉冲模式,连续波模式具有更高的信噪比,操作更简单,且有望将测试温度区间拓展至室温范围。

HF-EPR 可实现原位测试,2016年,Freund 团队^[57]首次使用 W 波段 EPR 原位研究了 MgO 催化剂薄膜中的催化位点,可观察到 MgO 薄膜中存在明确的顺磁中心, g 因子接近 2,且在薄膜厚度为 10 ML 以上出现信号,至 20 ML 以上信号强度不再增加,推测缺陷中心源自晶体位错。

5 结 论

综上所述,基于具有低死时间、大激发带宽与高灵敏度的脉冲 EPR 光谱仪发展了大量对电子自旋进行精确量子相干操控的研究。回顾电子顺磁共振技术与量子信息处理技术的发展历史,二者相互促进,相辅相成,尤其是关于分子自旋量子位的操控与读出等研究,往往是通过电子顺磁共振技术实现的。然而,目前电子顺磁共振技术存在微波源频率与可使用的最高磁体不匹配与低微波功率等问题,且在自旋量子态研究方面仍处于较为初步的阶段,多为测试弛豫时间、Rabi 振荡与连续波谱等基础表征类型的研究,关于利用高频高场 EPR 可初始化与高灵敏度等优势,实现量子算法、验证 Bell 不等式与量子模拟等复杂量子功能应用的研究尚未报道,相应基于分子自旋的量子信息处理亦处于起步阶段,因此该领域仍具有很大的发展空间。“工欲善其事,必先利其器”,随着量子信息处理技术的发展,对电子顺磁共振技术提出了新的要求,展望未来,在仪器方面,EPR 技术将向着高频率、高磁场与高功率脉冲等方向发展,自由电子激光器将成为未来 EPR 谱仪微波源一个较为理想的选择,作为目前发射功率最高的微波源,其频率从 120 GHz~4.7 THz 广泛可调,可匹配任何现有磁体,且在更高频率下可更好地发挥其高功率的优势,进一步将结合电子自旋回波包络调制(ESSEM)、电子-核双共振(ENDOR)与电子-电子双共振(DEER)等方法以及与 STM、AFM、微波光子计数等先进技术联用,并引入激光、电场等外场激励,以丰富仪器的功能、扩大适用范围与提升测试能力等。在面向量子信息应用方面,将充分利用 HF-EPR 高频率、强磁场与高功率等优势,探索更丰富的测试体系与更有效的操控手段,以实现量子算法与逻辑门等演示,在自旋量子态研究中发挥更为重要的作用。仪器技术与应用研究相互促进,共同发展,进一步促使基于分子自旋量子位的量子信息处理技术迈入实用化阶段。

参考文献

- [1] WEIL J A, BOLTON J R. Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications[M]. Newyork: John Wiley & Sons, 2007.
- [2] ZHOU S, YUAN J, WANG Z Y, et al. Implementation of quantum level addressability and geometric phase

- manipulation in aligned endohedral fullerene qubits[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, DOI: 10.1002/anie.202115263.
- [3] FU P X, ZHOU S, LIU Z, et al. Multiprocessing quantum computing through hyperfine couplings in endohedral fullerene derivatives [J]. *Angewandte Chemie*, 2022, DOI:10.1002/ange.20212939.
- [4] WANG Y X, LIU Z, FANG Y H, et al. Coherent manipulation and quantum phase interference in a fullerene-based electron triplet molecular qubit[J]. *NPJ Quantum Information*, 2021, 7(1): 32.
- [5] LIU Z, WANG Y X, FANG Y H, et al. Electric field manipulation enhanced by strong spin-orbit coupling: promoting rare-earth ions as qubits[J]. *National Science Review*, 2020, 7(10): 1557-1563.
- [6] FANG Y H, LIU Z, ZHOU S, et al. Spin-electric coupling with anisotropy-induced vanishment and enhancement in molecular ferroelectrics[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(19): 8605-8612.
- [7] WANG Y, CHEN Y, BUI H T, et al. An atomic-scale multi-qubit platform[J]. *Science*, 2023, 382(6666): 87-92.
- [8] SELLES L, SPACHTHOLZ R, BLEHER S, et al. Single-molecule electron spin resonance by means of atomic force microscopy [J]. *Nature*, 2023, 624(7990): 64-68.
- [9] WANG Z, BALEMBOIS L, RANČIĆ M, et al. Single-electron spin resonance detection by microwave photon counting[J]. *Nature*, 2023, 619(7969): 276-281.
- [10] SMITH G M, CRUICKSHANK P A S, BOLTON D R, et al. High-field pulse EPR instrumentation [J]. *Electron Paramagnetic Resonance*, 2008, DOI:10.1039/B807958G.
- [11] WEBER R T, DISSELHORST J, PREVO L J, et al. Electron spin-echo spectroscopy at 95 GHz[J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 1989, 81(1): 129-144.
- [12] BRESGUNOV A Y, DUBINSKII A A, KRIMOV V N, et al. Pulsed EPR in 2 mm band[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 1991, 2: 715-728.
- [13] FUHS M, MÖBIUS K. Pulsed-High Field/High-Frequency EPR Spectroscopy [M]. *High Magnetic Fields: Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002: 476-493.
- [14] PRISNER T F, ROHRER M, MÖBIUS K. Pulsed 95 GHz high-field EPR heterodyne spectrometer with high spectral and time resolution [J]. *Applied Magnetic Resonance*, 1994, 7: 167-183.
- [15] SCHMALBEIN D, MARESCH G G, KAMLOWSKI A, et al. The Bruker high-frequency-EPR system [J]. *Applied Magnetic Resonance*, 1999, 16(2): 185-205.
- [16] EATON G R, EATON S S, BARR D P, et al. *Quantitative EPR [M]*. Berlin: Springer Science & Business Media, 2010.
- [17] PRISNER T F. *Pulsed high-field/high-frequency EPR[D]*. Berlin: Free University of Berlin, 1995.
- [18] MÖBIUS K, SAVITSKY A, SCHNEGG A, et al. High-field EPR spectroscopy applied to biological systems: Characterization of molecular switches for electron and ion transfer [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7(1): 19-42.
- [19] NEUGEBAUER P, BARRA A L. New cavity design for broad-band quasi-optical HF-EPR spectroscopy [J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2010, 37(1): 833-843.
- [20] NEUGEBAUER P. Développement d'un spectromètre de résonance paramagnétique électronique haute fréquence/haut champ hétérodyne fonctionnant autour de 285 GHz [D]. St. Andrews: University of St. Andrews, 2010.
- [21] FREED J H. New technologies in electron spin resonance[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2000, 51(1): 655-689.
- [22] DIVINCENZO D P. The physical implementation of quantum computation [J]. *Fortschritte der Physik: Progress of Physics*, 2000, 48(9-11): 771-783.
- [23] LEBEDEV Y S. Very-high-field EPR and its applications[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 1994, 7(2-3): 339-362.
- [24] CAO W, ZHOU X, MCCALLUM N C, et al. Unraveling the structure and function of melanin through synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(7): 2622-2637.
- [25] WANG X, WANG X, HUANG J, et al. Interfacial chemical bond and internal electric field modulated Z-scheme $S_{\nu}\text{-ZnIn}_2\text{S}_4/\text{MoSe}_2$ photocatalyst for efficient hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4112.
- [26] CHERUVATHOOR POULOSE A, ZOPPELLARO G, KONIDAKIS I, et al. Fast and selective reduction of nitroarenes under visible light with an earth-abundant plasmonic photocatalyst [J]. *Nature Nanotechnology*, 2022, 17(5): 485-492.
- [27] SATHIYA M, LERICHE J B, SALAGER E, et al. Electron paramagnetic resonance imaging for real-time monitoring of Li-ion batteries [J]. *Nature Communi-*

- cations, 2015, 6(1): 6276.
- [28] WANDT J, MARINO C, GASTEIGER H A, et al. Operando electron paramagnetic resonance spectroscopy-formation of mossy lithium on lithium anodes during charge-discharge cycling [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(4): 1358-1367.
- [29] LUND A, SHIOTANI M, SHIMADA S. Principles and Applications of ESR Spectroscopy [M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2011.
- [30] LOMNICKI S, TRUONG H, VEJERANO E, et al. Copper oxide-based model of persistent free radical formation on combustion-derived particulate matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 4982-4988.
- [31] DE ABREU C R, DE SOUZA E S, MARTINS L L, et al. Application of the electron spin resonance technique in the characterization of Brazilian oils: Correlation with their biodegradation level and polar composition [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(11): 13837-13848.
- [32] DAPPE V, BEN TAYEB K, VEZIN H, et al. Effect of thermal treatment of different petroleum fractions: Characterization by in situ EPR spectroscopy [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(10): 12026-12032.
- [33] AZMAN N A M, PEIRÓ S, FAJARÍ L, et al. Radical scavenging of white tea and its flavonoid constituents by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(25): 5743-5748.
- [34] CARRINGTON B, MYERS W K, HORANYI P, et al. Natural conformational sampling of human TNF α visualized by double electron-electron resonance [J]. *Biophysical Journal*, 2017, 113(2): 371-380.
- [35] MEYER A, DECHERT S, DEY S, et al. Measurement of angstrom to nanometer molecular distances with ^{19}F nuclear spins by EPR/ENDOR spectroscopy [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(1): 373-379.
- [36] EARLE K A, DZIKOVSKI B, HOFBAUER W, et al. High-frequency ESR at ACERT [J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2005, 43(S1): S256-S266.
- [37] JIMENEZ J L, CANAGARATNA M R, DONAHUE N M, et al. Evolution of organic aerosols in the atmosphere [J]. *Science*, 2009, 326(5959): 1525-1529.
- [38] HALLQUIST M, WENGER J C, BALTENSPERGER U, et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(14): 5155-5236.
- [39] HUNEEUS N, SCHULZ M, BALKANSKI Y, et al. Global dust model intercomparison in AeroCom phase I [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(15): 7781-7816.
- [40] TONG H, LAKEY P S J, ARANGIO A M, et al. Reactive oxygen species formed in aqueous mixtures of secondary organic aerosols and mineral dust influencing cloud chemistry and public health in the Anthropocene [J]. *Faraday Discussions*, 2017, 200: 251-270.
- [41] DING T, DEIGHTON C. Complications of anti-TNF therapies [J]. *Future Rheumatology*, 2007, 2(6): 587-597.
- [42] ALZANI R, COZZI E, CORTI A, et al. Mechanism of suramin-induced deoligomerization of tumor necrosis factor. α . [J]. *Biochemistry*, 1995, 34(19): 6344-6350.
- [43] VAN TOL J, MORLEY G W, TAKAHASHI S, et al. High-field phenomena of qubits [J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2009, 36(2-4): 259-268.
- [44] TAKAHASHI S, HANSON R, VAN TOL J, et al. Quenching spin decoherence in diamond through spin bath polarization [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(4): 1-4.
- [45] WOJNAR M K, LAORENZA D W, SCHALLER R D, et al. Nickel (II) metal complexes as optically addressable qubit candidates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(35): 14826-14830.
- [46] RAMIAN G. The new UCSB free-electron lasers [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1992, 318(1-3): 225-229.
- [47] TAKAHASHI S, BRUNEL L C, EDWARDS D T, et al. Pulsed electron paramagnetic resonance spectroscopy powered by a free-electron laser [J]. *Nature*, 2012, 489(7416): 409-413.
- [48] WILSON C B, EDWARDS D T, CLAYTON J A, et al. Dressed Rabi oscillation in a crystalline organic radical [J]. *Physical Review Letters*, 2020, 124(4): 47201.
- [49] FATAFTAH M S, BAYLISS S L, LAORENZA D W, et al. Trigonal bipyramidal V^{3+} complex as an optically addressable molecular qubit candidate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(48): 20400-20408.
- [50] GREER S M, GRAMIGNA K M, THOMAS C M, et al. Insights into molecular magnetism in metal-metal bonded

systems as revealed by a spectroscopic and computational analysis of diiron complexes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(24).

- [51] IMPERT O, KOZAKIEWICZ A, WRZESZCZ G, et al. Characterization of a mixed-valence Ru(II)/Ru(III) ion-pair complex. Unexpected high-frequency electron paramagnetic resonance evidence for Ru(III)-Ru(III) dimer coupling [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(12): 8609-8619.
- [52] BENNATI M, MEYER A, DECHERT S, et al. Measurement of angstrom to nanometer molecular distances with ^{19}F nuclear spins by EPR/ENDOR spectroscopy [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(1): 373-379.
- [53] KEHL A, HILLER M, HECKER F, et al. Resolution of chemical shift anisotropy in ^{19}F ENDOR spectroscopy at 263 GHz/9.4 T [J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2021, 333: 107091.
- [54] ASANBAEVA N B, SUKHANOV A A, DIVEIKINA A A, et al. Application of W-band ^{19}F electron nuclear double resonance (ENDOR) spectroscopy to distance measurement using a trityl spin probe and a fluorine label [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(10): 5982-6001.
- [55] EDWARDS D T, MA Z, MEADE T J, et al. Extending the distance range accessed with continuous wave EPR with Gd^{3+} spin probes at high magnetic fields [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(27): 11313-11326.
- [56] CLAYTON J A, QI M, GODT A, et al. Gd^{3+} - Gd^{3+} distances exceeding 3 nm determined by very high frequency continuous wave electron paramagnetic resonance [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(7): 5127-5136.
- [57] CORNU D, ROCKER J, GONCHAR A, et al. Location of trapped electron centers in the Bulk of epitaxial MgO

(001) films grown on Mo (001) using in situ W-band electron paramagnetic resonance spectroscopy [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(1): 1-5.

作者简介



袁嘉悦, 2019年于兰州大学获得学士学位, 2022年于国防科技大学获得硕士学位, 现为华南理工大学博士研究生, 主要研究方向为内嵌富勒烯及其高维自旋量子态操控。
E-mail: yuanjiayue22@mail.scut.edu.cn

Yuan Jiayue received her B. Sc. degree from Lanzhou University in 2019, and received her M. Sc. degree from National University of Defense Technology in 2022. She is currently a Ph. D. candidate at South China University of Technology. Her main research interest is the manipulation of spin in endohedral fullerene qudits.



付鹏翔, 2021年于北京大学获得学士学位, 现为北京大学博士研究生, 主要研究方向为基于电子顺磁共振的量子相干操控。
E-mail: pxfu@pku.edu.cn

Fu Pengxiang received his B. Sc. degree from Peking University in 2021. He is currently a Ph. D. candidate at Peking University. His main research interest is the coherent manipulation of electron spin based on electron paramagnetic resonance.



周坤(通信作者), 2012年于国防科技大学获得学士学位, 2017年于牛津大学获得博士学位, 现为国防科技大学理学院副教授, 主要研究方向为高维磁性分子量子位。

E-mail: zhoushen@nudt.edu.cn

Zhou Shen (Corresponding author) received his B. Sc. degree from the National University of Defense Technology in 2012, and received his Ph. D. degree from the University of Oxford in 2017. He is currently an associate research fellow at National University of Defense Technology. His main research interest is molecular spin qudits.