金刚石中氮空位中心附近的核自旋退相干

Mykyta Onizhuk[1] 和 Giulia Galli[1,2,3,*]
[1] *Department of Chemistry, University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA*
[2] *Pritzker School of Molecular Engineering, University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA*
[3] *Materials Science Division and Center for Molecular Engineering, Argonne National Laboratory, Lemont, IL 60439, USA*
（日期：2023年2月8日）

固体中电子自旋缺陷附近的核自旋能够在极长时间内保持量子态，因此是量子信息处理的理想平台。在此，我们系统研究了金刚石中氮空位（NV）中心附近的核自旋退相干过程。我们基于第一性原理模拟了核自旋动力学随距离以及NV中心状态的变化，并利用实验数据验证了我们的结果。模拟揭示了哈恩回波信号中非平凡的振荡，表明动态去耦光谱学是一种新的传感模式；同时还显示，电子态杂化会抑制强耦合核自旋的相干时间。我们在本研究中建立的计算框架具有普适性，可广泛用于预测核自旋的动力学性质。

arXiv:2302.03257v1 [quant-ph] 7 Feb 2023

I. 引言

固体和分子中的核自旋能够将其量子态保持相当长的时间，超过数秒 [1, 2] ，甚至数小时 [3, 4], ；相比之下，电子自旋缺陷的典型时间尺度为毫秒 [5, 6], ，这是由于核自旋的磁矩较小。因此，核自旋是量子信息处理的重要资源，可用于量子网络中的存储寄存器 [2, 7–9]、核自旋辅助量子传感器 [10, 11]以及容错量子处理器的组成部分 [12, 13]。尤其是在半导体和绝缘体中存在电子自旋量子比特时，电子自旋与核自旋之间的超精细相互作用可实现电子自旋辅助的初始化和读出 [14–16], ，从而能够全面控制核自旋态。

本文研究一种最先进的自旋量子比特平台附近核自旋的相干寿命：金刚石中的带负电的氮空位 [17, 18]（NV）。尽管人们已通过实验 [19–25] 和理论 [26–30], 对NV中心的相干特性进行了广泛研究，但我们对NV中心存在时核自旋量子比特动力学的理解仍十分有限。除零星的实验数据外，文献中仅针对硅中的自旋量子比特进行了定性分析 [31], ，因此对于决定核自旋退相干的主要物理机制及其控制方法，尚未形成共识。

深入了解电子自旋量子比特附近的核自旋相干性至关重要，例如，这有助于指导核自旋环境的设计，从而使存储寄存器在量子网络应用中达到最佳性能 [2, 32]。

第一性原理模拟是研究固体中自旋量子比特退相干的有前景方法。从预测自旋浴诱导弛豫[33, 34], 、识别新型宿主材料 [35, 36], 和传感模式 [37–40], 到设计自旋环境 [41–43], ，模拟已被证明对于理解真实系统中的自旋-自旋浴相互作用至关重要。然而，迄今为止，还没有人尝试使用精确的计算方法，刻画自旋缺陷存在时的核自旋相干过程。这种刻画颇具挑战，因为需要考虑众多浴自旋的微弱相关涨落，其中占主导地位的相互作用源于电子-核自旋耦合。

本文中，我们结合密度泛函理论（DFT），采用簇相关展开（CCE）方法，对 NV中心附近金刚石中的核自旋相干动力学进行从头算 计算。我们对核自旋Hahn回波和拉姆齐相干时间的计算结果与实验数据高度吻合，弥合了理论与实验之间的差距。这些计算使我们能够将相干时间精确归因于核自旋相对于自旋缺陷的几何位置，并确定广泛条件下核自旋退相干的主要来源。总体而言，我们的工作为预测多种系统中的核自旋相干性提供了一种稳健的方法。

II. 结果

A. 自旋浴中的核自旋

首先，我们研究在不存在任何电子自旋的情况下，天然同位素丰度金刚石中 ^{13}C 核自旋在 ^{13}C 核自旋浴中的相干性性质

* gagalli@uchicago.edu.

（图 1a）。我们采用两种理论框架——CCE方法 [44], 假设退相干仅由退相位引起，而广义CCE方法（gCCE） [45], 则同时考虑中心自旋的弛豫和退相位（见方法）。

图1b显示了与拉姆齐和Hahn回波测量相对应的核自旋相干时间。我们发现理论与实验之间具有极好的一致性 [46]。拉姆齐计算（图1c）在簇相关展开的第2阶（CCE2）处收敛，而Hahn回波结果（图1d）在第4阶处收敛（见补充信息）。在第1阶和第2阶计算得到的拉姆齐信号之间的差异很小，表明单浴自旋动力学主导着退相位过程，这与预期一致 [27]。Hahn回波信号的收敛阶数显著高于研究电子自旋相干时间通常所需的阶数（CCE2）[47–49], ，这凸显了必须考虑自旋浴动力学的高阶关联，才能准确预测核自旋相干时间。

我们注意到，图1b中非均匀T_2^*和均匀自旋退相位时间 T_2 的分布彼此重叠，并且重新聚焦脉冲带来的相干性增强平均而言较小，这是宽噪声谱的典型特征 [50]。

然而，相干函数的行为事实证明远比经典随机噪声模型所预期的复杂；在经典随机噪声模型中，核间相互作用仅被简单地视为有效的核自旋场 [51]。只有通过完整的量子力学处理，我们才能揭示 Hahn回波信号复杂的振荡动力学（图1d）；此前在固态自旋量子比特中尚未报道过这种现象。这些振荡源于与环境中单自旋之间的直接自旋交换相互作用：如果忽略自旋交换（簇相关展开框架），Hahn回波信号中便不会出现相干振荡（图1d）。在有机分子中的电子-自由基对的电子自旋回波包络调制（ESEEM）中，也观察到了类似效应 [52, 53]。与由垂直超精细耦合 [47]，引起的 ESEEM 不同，这些振荡特征不会随磁场增强而消失。

可以利用自旋回波序列提取核自旋之间的自旋交换耦合。在这里，我们
推导中心自旋与单个浴自旋耦合时的 Hahn 回波相干函数 $\mathcal{L}(t) = \frac{1}{\mathcal{L}_{0()}}\left(\langle \hat{}I_{x,\overline{0}}(t)\rangle + i\langle \hat{}I_{y,\ 0}(t)\rangle\right)$ 的解析表达式。我们考虑系统的以下简化哈密顿量：

$$\hat{H} = w_0\hat{I}_{z,0} + w_1\hat{I}_{z,1} + \frac{1}{2}\sigma(\hat{I}_{+,0}\hat{I}_{-,1} + h.c.) \qquad (1)$$

^ ^其中 $I_{i,\ 0}$ 和 $I_{i,\ 1}$ 分别是中心自旋和浴自旋的自旋算符， w_0, w_1 是拉莫尔频率， σ 是自旋交换耦合。哈密顿量中存在 $I_{z,\ 0}I_{z,\ 1}$ 型耦合会产生相同的自旋磁化表达式（见

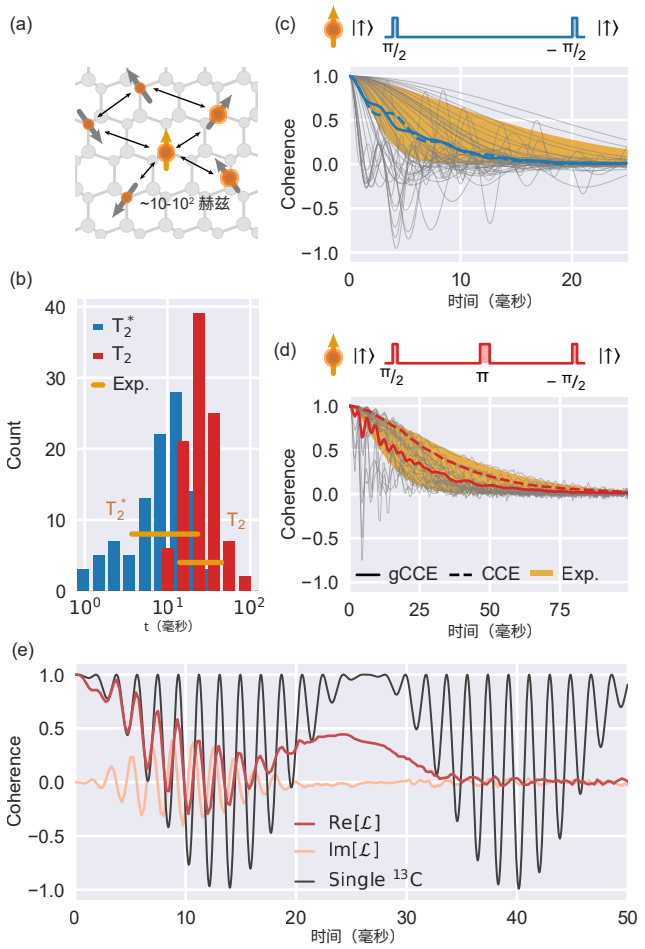

图 1。（a）核自旋处于核自旋浴中的示意图。（b）采用广义簇相关展开方法计算得到的核自旋拉姆齐（T_2^*）和 Hahn 回波（T_2）相干时间分布（见方法）。横线表示实验值的范围[46]。（c、d）计算得到的核自旋拉姆齐（Hahn 回波）信号。上方示意图表示每种实验的脉冲序列。每条灰色曲线对应一个随机构型，并在广义簇相关展开理论层级下计算得到。彩色曲线表示采用簇相关展开（虚线）和广义簇相关展开（实线）方法计算得到的系综平均相干曲线。所施加的磁场为 50 毫特斯拉。（e）在磁场为 0.05 毫特斯拉时，随机自旋浴构型中 Hahn 回波相干函数的实部（红色）和虚部（橙色）；该构型中有一个浴自旋与中心自旋以 $\sigma = 151$ Hz 耦合（式 1）。仅含中心自旋和单个浴自旋的系统中 $\langle \hat{}I_x\rangle$ 的解析表达式以黑色表示（式 2）。

下文的式 2 和式 3），因此在式 1 中省略了它们。假设中心自旋的初态为$|+X\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$，且 π 脉冲施加绕 x 轴的旋转，则可得自旋磁化的下列表达式：

$$\langle \hat{I}_{x,0}(t) \rangle = \frac{1}{2} - \frac{\sigma^2}{4\Omega^2}(1 - \cos(\frac{\Omega t}{2}) - \cos(\frac{(w_0 + w_1)t}{2}) + \cos(\frac{(w_0 + w_1)t}{2}) \cos\frac{\Omega t}{2})), \quad (2)$$

and

$$\langle \hat{I}_{y,0}(t) \rangle = \frac{\sigma^2}{2\Omega^2} \sin^2(\frac{\Omega t}{4}) \sin((w_0 + w_1)\frac{t}{2}), \quad (3)$$

其中 $\Omega = \sqrt{(w_1 - w_0)^2 + \sigma^2}$。对于 ^{13}C 自旋浴中的 ^{13}C 核自旋，拉莫尔频率相等，即 $w_0 = w_1 = -\gamma_n B_z$；自旋交换耦合源于偶极相互作用 $\sigma = -P_{zz}$（见方法）。

因此，可以观察到强烈的反相信号 $\hat{\langle} I_y(t) \rangle$（公式（3）和图1e），这在实验中应该很容易检测到，为直接测量固体中自旋之间的自旋交换耦合提供了一种新方法。与现有利用传感器自旋探测核自旋对动力学的方法相比 [54, 55]，这里所描述的回波振荡需要选择性π-脉冲，并读出其中一个自旋，但不需要辅助探测量子比特。

此外，我们的计算表明，纵向弛豫在决定退相干过程中的作用高度依赖于给定的核自旋构型。对于某些核自旋，弛豫可以忽略不计；而对于另一些核自旋，弛豫则完全决定了退相干率（示例见补充信息）。平均而言，与环境的自旋交换对核自旋系综的退相干率贡献约为 40%（广义簇相关展开系综 T_2 22.4(2) 毫秒，而簇相关展开为 36.66(9) 毫秒），对单个核自旋的贡献则为 30%。因此，对于固体中存在的每一种特定电子自旋缺陷，都应在所有实验上可用的核自旋中进行详细筛选，以确定最适合用作量子存储器的核自旋。

B. 存在电子自旋时计算方案的实验验证

现在我们来关注金刚石中存在 NV中心时核自旋的性质。NV中心的总自旋为 1，可初始化为三个本征态；这些态的区别在于磁矩沿金刚石 [111] 轴的投影（$m_s = -1$，0，1）。将 NV 初始化为 $m_s = 0$ 态后，从一阶近似来看，可以消除电子自旋与自旋浴的耦合，并恢复核自旋在纯核自旋浴（即自由核自旋）中表现出的相同相干时间。在 $m_s = -1$，1 态下，NV中心会在核自旋上产生强超精细场，该场占主导地位，超过核间相互作用。超精细场梯度会极大地抑制不同原子核之间的极化转移，从而导致显著的

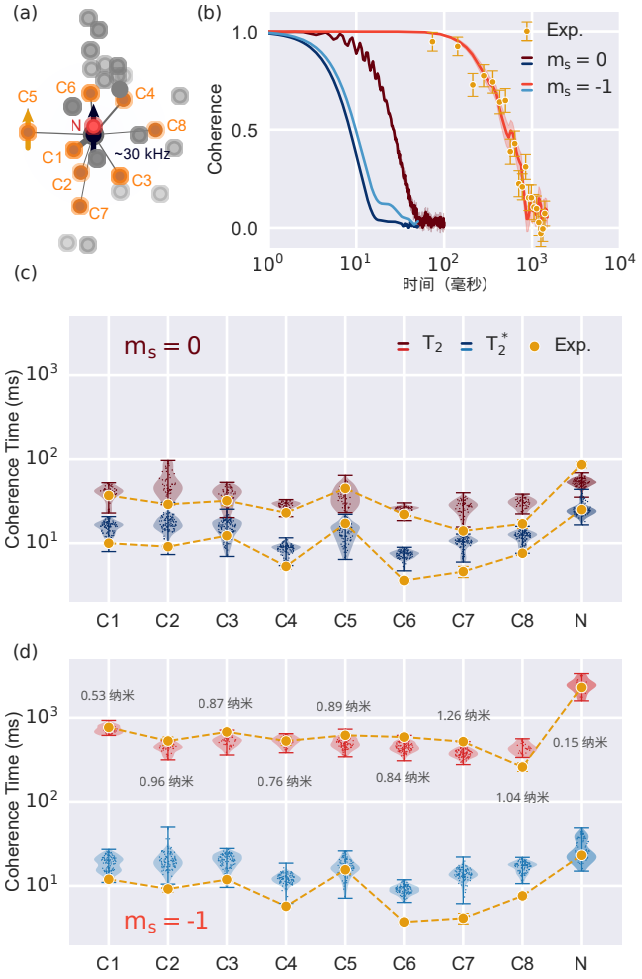

图2。（a）根据文献 [56]，以图示方式表示在金刚石中NV中心附近实验确定的27个$_{13}$C核自旋的位置。橙色圆圈表示测得相干时间的核自旋。（b）核自旋C5的相干信号。实线表示理论预测；黄色点表示实验数据。（c（d））由Bradley等人测量的九个核自旋寄存器的 T_2 和T_2^*，当NV处于 $m_s = 0$（$m_s = -1$）态时以黄色线条表示。分布对应于围绕实验确定的27个核自旋，在50种随机核自旋构型中计算得到的相干时间（见正文）。对于 ^{13}C（^{14}N）核自旋，哈恩回波分别在簇展开的第4（第5）阶进行计算。

核自旋动力学的变化——一种称为冻结核的效应 [31, 57]。

我们通过将计算结果与 T. H. Taminiau 及其同事报告的相干时间实验测量结果进行比较，验证了计算预测 [16, 46, 56]。$m_s = 0$ 中的氮空位数据集是全新且此前未发表的，采集自这些研究所用的同一个 NV中心（C. E. Bradley 和 T. H. Taminiau，个人通信，2023）。要在实验中对不同的核自旋施加 π脉冲，必须加入一段较短的时间，在此期间

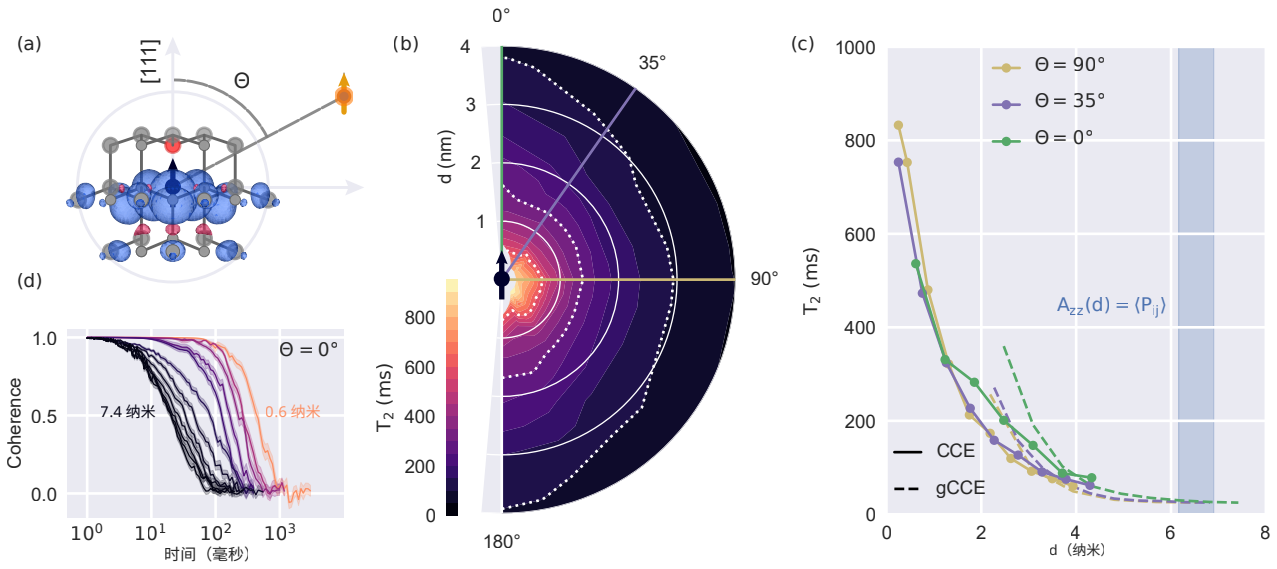

图3。（a）使用DFT和PBE泛函计算得到的金刚石中NV中心周围的自旋密度分布。 d 表示距NV中心的距离，极角 Θ 表示NV轴与原子核位置之间的夹角。（b）计算得到的系综平均 T_2，其为距NV中心的距离 d 和极角 Θ的函数。在1 T磁场下计算得到的、距离为 ≤ 0.5 纳米的核自旋的相干时间，用于解耦电子自旋和核自旋；对于其他所有距离，磁场为 $B = 50$ 毫特斯拉。白色虚线表示 T_2 分别为（从左到右）600、300和100毫秒时的距离。（c）计算得到的三个极角 $\Theta = 0°$下核自旋的 T_2， $35°$， $90°$。广义簇展开（gCCE）模拟（虚线）使用了比CCE更少的簇，并针对自由核自旋进行了收敛（见补充信息）。该值

其中，d表示平均超精细耦合等于平均核间耦合时的距离， $A_{zz}\,(d) = \langle P_{ij} \rangle$ 的计算结果为 $\left|\frac{\gamma_e}{\gamma_n} r_{ij}^3\right|/3$，其中 r_{ij} 为平均核间距（[1] 0.45-0.5 纳米）。（d）计算得到的系综平均哈恩回波随核自旋与NV中心之间的距离变化，核自旋沿 [111] 方向排列。

电子自旋处于 $m_s = -1$ 态（见方法），这可能导致理论预测与实验数据之间出现细微差异。

我们围绕一个由27个核自旋组成、位置已通过实验确定的簇，构建了一组核自旋随机构型 [56]，并计算了九个选定核自旋（图2a中的C1-C8和N）的相干性。利用从头算 得到的随机放置核自旋的超精细参数（见方法），我们获得了全部九个核自旋寄存器的哈恩回波和拉姆齐相干时间。

我们的计算表明，在动态解耦方案下，电子缺陷中心的存在会显著影响核自旋量子比特动力学。例如，在图2b中，我们展示了当电子自旋处于 $m_s = -1$态时，C5核自旋寄存器的哈恩回波相干时间提高了18倍。我们还发现，核自旋与氮空位的距离和其 T_2 之间存在明显关联。T_2 的最大值出现在 ^{14}N核自旋上，该核自旋位于冻结核中心，其旋磁比低于 ^{13}C的旋磁比。

电子-核自旋相互作用主导着核自旋浴的动力学；因此，准确描述核自旋的退相干过程，需要考虑大量微弱且相关的波动——

——这些波动来自浴自旋。为了使 CCE 计算收敛，在针对 ^{13}C 核自旋的 Hahn回波计算中，必须纳入约 10^6 个由三个和四个核自旋构成的簇；对于 ^{14}N，还需额外纳入 10^6 个由五个核自旋构成的簇。与自由核自旋浴的结果（$m_s = 0$）不同，处于 $m_s = -1$ 态的 NV中心的哈恩回波在 CCE 和广义簇相关展开方法下完全相同（见补充信息），这表明自旋弛豫过程被完全抑制。

与哈恩回波不同，与自由核自旋的情况相比，当电子处于 $m_s = -1$时，Ramsey信号基本保持不变。 T_2^*受限于与少数最近邻浴自旋 [27]的相互作用。我们注意到，每个实验数据点都完全落在计算分布范围内（图1b）；然而，对于某些特定核自旋，计算得到的 T_2^* 被高估了，这可能是由于用于建立模型的实验簇周围设置了排除半径（见方法）。我们的结果表明，每个寄存器附近的核自旋数量多于预期；这一预期是根据实验识别出的位置数量 [56]得出的。

总体而言，我们发现实验值与计算值高度吻合，从而验证了我们的计算框架的适用性和准确性，即使在...

...占主导地位的超精细场存在的情况下也是如此

电子自旋。

C. 氮空位中心附近核自旋的相干时间

在验证了我们的计算框架后，我们现在转而研究氮空位中心冻结核内核自旋的位置和取向（图3a）对核自旋相干时间的影响。

在图 3b 中，我们给出了核自旋系综平均 T_2的完整分布图；对于处于 $m_s = -1$ 态的 NV中心，该分布是根据极角 Θ 和距电子自旋的距离 d计算得出的。我们发现，在高磁场极限下， T_2 的范围从距电子自旋 0.5 纳米以内的核自旋的 600 毫秒以上，到距离超过 4 纳米的核自旋的 50 毫秒以下。图 3c 展示了沿若干极角方向的剖面，表明相干时间强烈依赖于核自旋相对于 NV中心的取向。在 (111) 平面内的赤道核自旋具有最长的相干时间， $\Theta = 90°$。在 NV中心附近，计算得到的 T_2 值分布与缺陷的自旋密度分布（图 3a）一致；自旋密度最高处的核自旋具有最长的相干时间。相比之下，沿 [111]轴的轴向核自旋在较远距离处具有更长的 T_2 时间。有趣的是，我们的计算表明，距 NV中心约 4 至 5 纳米处， T_2 与不存在电子自旋时相同。这个距离小于平均核间相互作用强度（~ 60 千赫）超过平均超精细耦合强度时对应的距离（$d \geq 6$ 纳米）。

接下来，我们重点研究与自旋缺陷强耦合的核自旋，其相互作用值处于兆赫范围。作为示例，我们考虑属于第一壳层的 ^{13}C（图4a）。中心自旋哈密顿量可写为：

$$\hat{H}_{en} = D\hat{S}_z^{\,2} + \gamma_e B_z \hat{S}_z + \gamma_n B_z \hat{I}_z + A_{zz}\hat{S}_z\hat{I}_z + A_{xx}\hat{S}_x\hat{I}_x + A_{yy}\hat{S}_y\hat{I}_y + A_{xz}(\hat{S}_x\hat{I}_z + \hat{S}_z\hat{I}_x) \quad (4)$$

ˆ ˆ其中， S_i和 I_i 分别为电子和核自旋算符， $D =$ 2.88 GHz为NV中心的零场分裂， γ_e和 γ_n 分别为电子的旋磁比， ^{13}C的核自旋旋磁比（详见方法）。 $A_{xx} = 99.8$ 兆赫、$A_{yy} = 176.8$ 兆赫、 $A_{zz} = 108.0$ 兆赫和 $A_{xz} = 25.5$ 兆赫为通过密度泛函理论计算获得的超精细耦合值，与实验数据 [58]吻合良好。电子-核自旋复合系统的能级如图4b所示。

我们发现，要使第一壳层 ^{13}C的相干时间达到饱和，需要更高的磁场——
比自由核自旋的情况所需的更多（图4c）。值得注意的是，在低外加磁场下，核自旋 T_2 会

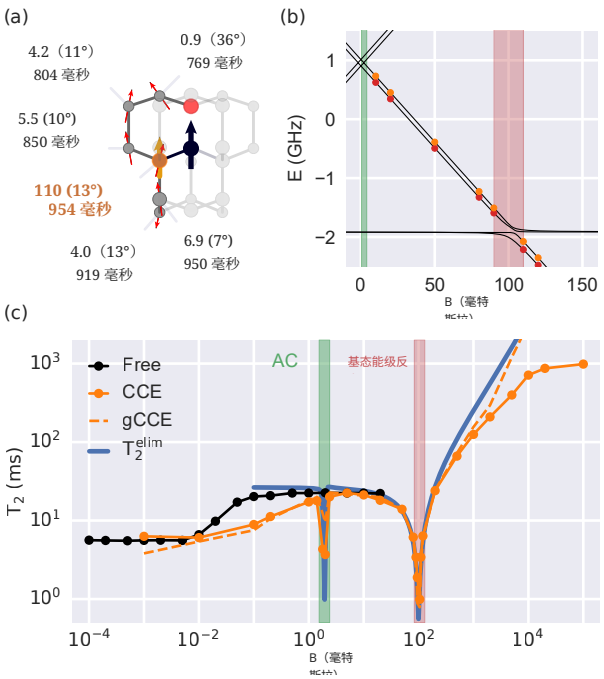

图4。(a) 计算得到的第一壳层和第二壳层核自旋系综平均相干时间。对于每个核自旋，我们还报告了以兆赫为单位的超精细耦合 $\tilde{A}_{zz} = \sqrt{A_{xz}^2 + A_{zz}^2}$、金刚石的 [111] 轴与超精细量子化轴之间的夹角 Θ_A，以及在强磁场极限下计算得到的 T_2。对于第一壳层核自旋（橙色标出），相干时间是在 10 T 下计算的；对于其他所有核自旋，则是在 1 T 下计算的。红色箭头表示超精细量子化轴。(b) 氮空位与第一壳层核自旋构成的电子-核自旋杂化系统的能级随沿 [111] 方向施加的磁场变化。橙色和红色圆点分别对应 $|0_a\rangle$ 和 $|1_a\rangle$ 能级（见正文）。(c) 第一壳层 ^{13}C 的相干时间随沿 [111] 轴施加的磁场变化，其中相干时间由簇相关展开（橙色实线）、广义簇相关展开（橙色虚线）以及杂化受限的 T_2^{elim}（蓝线，见正文）计算得到。还展示了自由核自旋的 T_2 （黑色）作为比较。绿色阴影区域表示由超精细相互作用导致的电子能级避免交叉（交流）；红色阴影区域表示电子能级的基态能级反交叉。

受到超精细耦合引起的电子自旋能级部分杂化的严重影响。为分析这一效应，我们将杂化电子自旋-核自旋系统的两个能级 $|0_a\rangle$和 $|1_a\rangle$ 表示为：

$$|1_a\rangle = |-1\uparrow\rangle + \alpha_{-1\downarrow}^{1a}|-1\downarrow\rangle + \alpha_{0\uparrow}^{1a}|0\uparrow\rangle + \alpha_{0\downarrow}^{1a}|0\downarrow\rangle \quad (5)$$

$$|0_a\rangle = |-1\downarrow\rangle + \alpha_{-1\uparrow}^{0a}|-1\uparrow\rangle + \alpha_{0\uparrow}^{0a}|0\uparrow\rangle + \alpha_{0\downarrow}^{0a}|0\downarrow\rangle \quad (6)$$

在 $B \to \infty$的极限下，振幅 α_i 消失。后者可通过直接对角化

哈密顿量或利用微扰理论（见补充信息）计算得出，且预计远小于 1。如果电子自旋处于状态 $|0_a\rangle$ 和 $|1_a\rangle$ 时的约化密度矩阵差异显著，我们预计电子自旋能级混合会显著影响核自旋相干时间。为估算 $|0_a\rangle$ 和 $|1_a\rangle$ 能级之间的杂化差异对 T_2 的影响，我们采用了文献 [59] 中首次提出的一种改进的近似模型。该模型旨在预测高场区域中磁化相近的两个电子自旋态的 T_2，此时核自旋对的缓慢振荡主导退相干过程。利用该模型，仅由电子杂化引起的核自旋相干时间贡献（记为电子限制（elim））可表示为：

$$T_2^{\text{elim}}(B) \approx \mathcal{C}\frac{||P_{0a}(B)|| + ||P_{1a}(B)||}{||P_{0a}(B) - P_{1a}(B)||}, \tag{7}$$

其中，$P_{0a}(B) = \langle 0_a|\,\mathbf{S}\,|0_a\rangle$和 $P_{1a}(B) = \langle 1_a|\,\mathbf{S}\,|1_a\rangle$ 分别表示电子自旋在$|0_a\rangle$ 态和 $|1_a\rangle$ 态的有效磁化；$\mathcal{C}$ 是一个与磁场无关、特定于给定系统的常数。对于所研究系统的适用参数范围，我们发现$\mathcal{C}$ 等于 0.31 毫秒（见补充信息）。该模型得到的电子限制相干性在很宽的磁场范围内与完整量子力学处理的预测结果吻合良好，从而证实了电子自旋能级杂化对核自旋相干时间有显著影响。

利用微扰理论，我们得到电子自旋限制相干时间的近似表达式（见补充信息）：

$$T_2^{\text{elim}}(B) \approx \frac{4\mathcal{C}(D+\gamma_e B)(A_{zz}+\gamma_n B)}{A_{xz}(A_{xx}+2A_{zz}+2\gamma_n B)} \tag{8}$$

我们发现，在中等磁场下，T_2^{elim}与 $\tan^{-1}(\Theta_A)$ 成正比，其中 Θ_A 是超精细量子化轴 $\mathbf{n} = A_{xz}\mathbf{i} + A_{yz}\mathbf{j} + A_{zz}\mathbf{k}$ 与金刚石晶格的 [111]方向之间的夹角。因此，我们的结果表明，当氮空位处于 $m_s = -1$态时，任何具有显著超精细耦合垂直分量的核自旋，其 T_2 达到饱和都需要显著更高的磁场。可以利用式 8 估算电子自旋能级杂化对核自旋 T_2 的影响变得可以忽略时的条件。

电子自旋能级的部分杂化在能级避免交叉附近影响最大。对于电子自旋，避免

由超精细相互作用引起的交叉会形成退相干保护子空间 [60]。相反，这些跃迁对核自旋 T_2 的影响极其不利。在每个避免交叉处，我们的计算都显示，强耦合

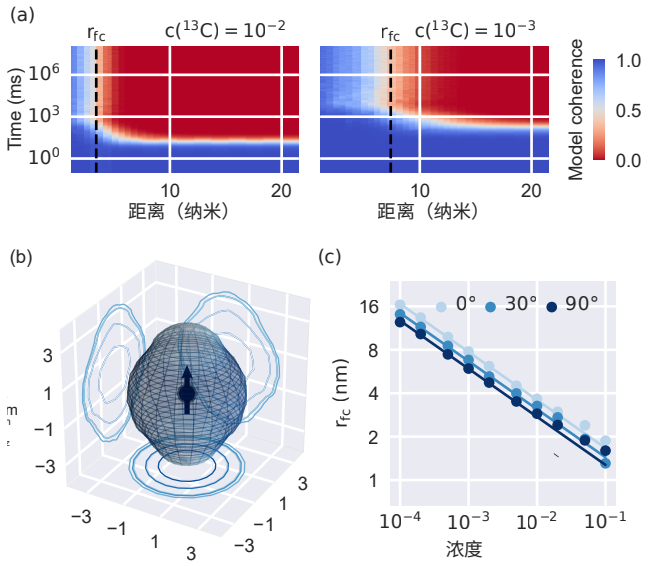

图 5. (a) 两种不同同位素浓度下，自旋对相干函数随距氮空位的距离变化的情况。冻结核半径 r_{fc} 定义为：模型相干函数在时间 $\geq 10^6$ 毫秒时下降至 $1/e$ 所对应的距离。(b) 天然同位素浓度下氮空位冻结核的形状。(c) 不同极角 Θ 下，r_{fc} 随 ^{13}C 浓度的标度关系（见图 3）。实线表示对函数 $r_{fc} = Ac^{-1/3}$ 的拟合。

核自旋的相干时间会急剧下降，这凸显了在避免交叉处利用核自旋作为存储量子比特所面临的重要权衡 [14]。

本节最后，我们提出一个冻结核模型，以理解其空间范围。我们采用简化的仅自旋对模型，其中自旋浴的大小和自旋对截断半径是在不存在电子自旋的情况下确定的（见方法）。我们发现，在这一近似下，氮空位中心附近核自旋的哈恩回波会无限期持续。在另一极限下，当核自旋与电子自旋之间的距离很大时，模型给出的相干函数会如预期那样衰减至零（图 5a）。模型相干函数由恒定转为衰减时对应的距氮空位距离，决定了冻结核的边界。具体而言，我们将冻结核半径（r_{fc}）定义为：模型相干函数在无限长时间时下降至 $1/e$所对应的距离。

根据这个定义，我们发现 NV中心的冻结核呈不对称形状，并沿 z 轴延伸（图 5b）。半径 r_{fc} 从 $\Theta = 55°$处的 2.7 纳米变化到 $\Theta = 180°$处的 3.8 纳米，这与图 3c 所示的相干时间行为相符：对于轴向和赤道核自旋，计算得到的 T_2 在半径分别为 3.8 纳米和 2.9 纳米时衰减至 100 毫秒以下。相比之下，其对方位角的依赖性可以忽略不计。总体积为

冻结核为 165 纳米[3]，，相当于平均约 300 个$_{13}$C核自旋。

冻结核大小与超精细相互作用平行分量的强度以及电子自旋相关。在线偶极近似下，该相互作用可写为 [61]:

$$A_{zz} = -\frac{\mathcal{G}}{r^3}(3\cos^2\Theta - 1) \tag{9}$$

其中，对于 ^{13}C 原子核自旋，$\mathcal{G} = \frac{\mu_0\gamma_e\gamma_n\hbar}{4\pi} = 7.60$ Hz nm^3 。我们注意到，对于不同的系统（例如 Si [31] 中的量子点），其他项可能会主导超精细相互作用，因此可以预期冻结核会呈现不同的形状。有趣的是，在偶极耦合消失的角度 arccos(1/√3) 处，$r_{fc} = 2.7$ nm 的值仅略小于针对 $\Theta = 90°$ 所得到的 2.8 nm。

我们发现，系统的同位素纯化会导致冻结核大小增加；在很大范围的自旋密度内，r_{fc} 随同位素浓度的立方根变化（图 5c）。不同极角下的 r_{fc} 之比也保持不变。只有在浓度非常高时，这种标度关系才会偏离立方关系；此时应将实际的电子自旋密度分布和离散的晶格位点位置纳入考虑。

D. 电子自旋控制对核自旋相干性的影响

在分析了NV中心附近核自旋相干时间随中心自旋态变化的特性后，我们现在研究电子自旋态的变化 如何影响核自旋相干性。研究表明，动态改变NV的状态是改善核自旋相干性的有效手段。例如，可以通过对电子自旋施加控制脉冲来实现不平衡回波 [62]，从而增强核自旋系综抵御晶格应变噪声的能力。

我们通过对NV中心施加一系列π_e脉冲（此处，索引 e 表示电子自旋），分析中心自旋相干控制对核自旋相干性的影响，并计算核自旋随其与NV中心距离变化的动力学。

图6a显示了在总时间 $0 \le \delta \le 1$的不同比例处对电子自旋施加单个 π_e脉冲时的核自旋相干性。电子自旋初始化为 $m_s = 0$ 态；施加 π_e脉冲后，电子自旋旋转至 $m_s = -1$态。在 π_e 脉冲施加之前，核自旋以频率 $w_L^{(0)} = -\gamma_n B$进动；脉冲施加后，频率为

$w_L^{(-1)} = -\gamma_n B - A_{zz}$，从而使 Hahn回波信号出现非零相位。在我们的计算中，我们得到了

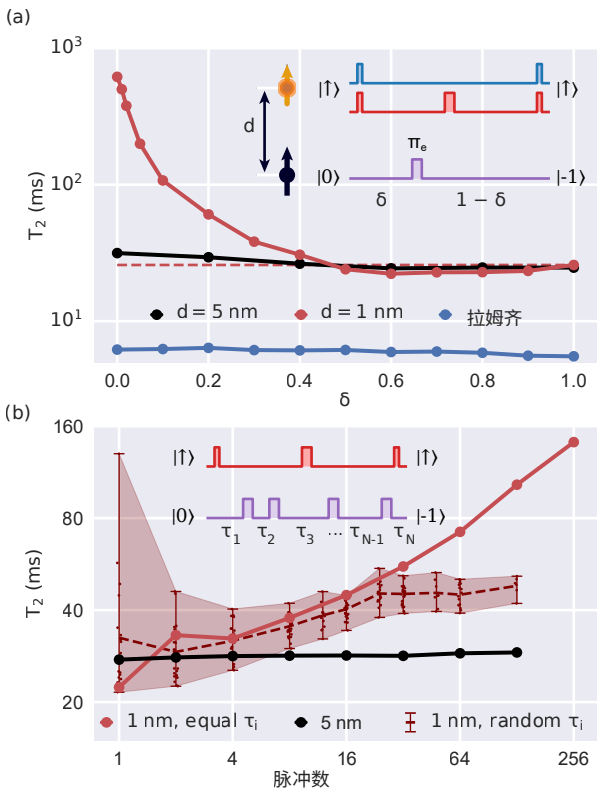

图6. (a) 对电子自旋施加单个 π_e 脉冲时，距氮空位中心 1 纳米和 5 纳米处单个核自旋的脉冲序列及相应计算得到的核自旋 T_2 (黑色和红色)与 T_2^* (蓝色)。深蓝色(橙色)箭头表示电子(核)自旋。对于 d = 1 纳米，T_2^*如图所示。(b) 对电子自旋施加多个 π_e 脉冲时的脉冲序列和核自旋 T_2。红色表示 1 纳米处核自旋的 T_2。脉冲间隔(τ_i)可以是随机的(阴影区域内的点)，也可以是恒定的(实线)。黑线表示 5 纳米处核自旋的 T_2。

根据相干函数 $|\mathcal{L}|$ 的绝对值计算出的相干时间衰减。

我们发现，冻结核外部核自旋的相干时间不会随中心自旋的状态显著变化。然而，在冻结核内部，这种变化十分显著：当 $\delta > 0.5$ 时，核自旋相干时间达到局部最小值，与自旋处于 $m_s = 0$ 状态时相比，我们观察到 T_2 下降了 15%，这表明核自旋与电子控制脉冲之间存在相消干涉。

图 6b 展示了核自旋的 T_2 随施加的 π_e 脉冲数量的变化。电子自旋被初始化为 $m_s = 0$ 态。在这种情况下，可以实现超精细场 [14]的所谓运动窄化：随着 π_e 脉冲数量增加，电子诱导场快速振荡，其整体效应可用一个平均场来描述。运动窄化显著延长了相干时间。对于$_2$，我们获得了最大的提升

脉冲之间的固定间隔；然而， T_2 仍远小于电子自旋保持在 $m_s = -1$ 态时所达到的相干时间（620 毫秒）。

III. 讨论与展望

在这项工作中，我们提出并验证了一种稳健的计算方案，用于估算核自旋相干时间。在不存在电子自旋的情况下，我们发现核自旋相干时间几乎同等程度地受到退相位和弛豫过程的限制。然而，这两个过程之间的相互作用会随核自旋的具体空间构型而显著变化。这一发现表明，应仔细表征自旋缺陷的核自旋环境的几何排布 [56], ，以便找出最适合存储核量子态、且能使其存储时间尽可能长的核自旋。我们的计算表明，核自旋的哈恩回波呈现复杂的振荡特征，这些特征源于与自旋浴的自旋交换相互作用。这些振荡由单个浴自旋与中心自旋之间的直接相互作用引起，可用于识别和表征与自旋浴中单个自旋之间的自旋交换相互作用。

在存在电子自旋的情况下，我们利用自旋对模型表征了缺陷周围核自旋冻结核的形状。结果表明，冻结核呈长椭球状，沿 z轴延伸，这与超精细耦合对极角的依赖关系相符。我们发现，冻结核的体积与核自旋浓度成反比；因此，冻结核内核自旋的总数保持恒定，约为 300 ^{13}C，不受同位素纯化的影响。我们分析了冻结核效应对相干时间的影响，发现当电子处于 $m_s = -1$ 态时，最近邻核自旋的哈恩回波相干时间最多可提高36倍。在NV中心附近，赤道核自旋具有最高的 T_2，这与NV中心的自旋密度分布高度吻合。远离电子自旋缺陷时，保持最高 T_2的则是极向核自旋。我们的计算揭示了电子轨道杂化对核自旋相干时间的显著影响，以及避免交叉带来的负面效应。我们还表明，要抑制电子自旋能级部分杂化对相干时间的影响，强耦合核自旋需要更高得多的磁场。

最后，我们发现，导致电子磁态发生变化的相干NV中心控制会严重影响核自旋相干时间。即使没有噪声影响 NV态，一旦 NV中心的状态发生变化，我们发现冻结核内部的核自旋 T_2 就会显著降低。

总之，本文提出并验证的用于研究核自旋寄存器的计算框架具有通用性，适用于广泛的系统和问题——例如，可以利用所提出的平台研究电子量子比特的总自旋对核自旋冻结核的影响。特别是，可以考察电子自旋-$1/2$ 量子比特与NV中心存在时相干时间的差异：前者在任意态下都呈现超精细场，而NV中心的不同磁态具有不同的超精细耦合。重要的是，利用我们的计算平台，还可以筛选材料，以获得最佳的核自旋相干时间[35]。

另一条有趣的研究方向，是将预测得到的冻结核大小和形状作为一种工程工具，用于自底向上设计分子系统中的自旋量子比特 [63]。每个冻结核都对应于特定电子自旋的一个计算域，因此可以设想构建一个纳米尺度网络，其中电子自旋充当处理单元，核自旋则充当存储量子比特。

最后，我们的结果为核自旋在量子技术中的应用敲响了一系列警钟。从外加磁场到 NV控制，我们阐明了可能对核自旋量子态产生不利影响的各种噪声通道。

IV. 方法

复合电子自旋-核自旋寄存器的量子演化由以下模型哈密顿量描述:

$$\hat{H} = \hat{H}_{en} + \hat{H}_{en\text{-}b} + H_b. \tag{10}$$

ˆ 中心自旋哈密顿量 H_{en} 包括:

$$\hat{H}_{en} = D\hat{S}_z + \gamma_e \mathbf{B}\cdot\mathbf{S} + \gamma_n \mathbf{B}\cdot\mathbf{I}_0 + \mathbf{S}\cdot\mathbf{A}_0\cdot\mathbf{I}_0. \tag{11}$$

其中， D 是电子自旋的零场劈裂， $\mathbf{B} = (B_x, B_y, B_z)$ 是磁场， γ_n 是 ^{13}C 核自旋的旋磁比， $\mathbf{S} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$ ˆ ˆ ˆ 和 $\mathbf{I}_i = (I_{x,i}, I_{y,i}, I_{z,i})$ 分别表示电子自旋算符和第 i 个核自旋算符。零索引表示选定为量子比特的某个核自旋。

ˆ 自旋浴-中心自旋哈密顿量 $H_{en\text{-}b}$ 和自旋浴哈密顿量 H_b 定义如下:

$$\hat{H}_{en\text{-}b} = \sum_i \mathbf{S}\cdot\mathbf{A}_i\cdot\mathbf{I}_i + \mathbf{I}_0\cdot\mathbf{P}_{0i}\cdot\mathbf{I}_i, \tag{12}$$

and

$$\hat{H}_b = \sum_i -\gamma_n \mathbf{B}\cdot\mathbf{I}_i + \sum_{i\geq j} \mathbf{I}_i\cdot\mathbf{P}_{ij}\cdot\mathbf{I}_j. \tag{13}$$

其中， $\mathbf{A}_i$ 是第 i 个核自旋的超精细耦合张量， $\mathbf{P}ij$ 是自旋 i 与 j之间的偶极-偶极耦合。

我们使用簇关联展开（CCE）计算核自旋的相干函数，定义如下：

$$\mathcal{L}(t)=\frac{\langle \hat{I}_{-}(t)\rangle}{\langle \hat{I}_{-}(0)\rangle}=\frac{\langle\uparrow|\,\hat{\rho}(t)\,|\downarrow\rangle}{\langle\uparrow|\,\hat{\rho}(0)\,|\downarrow\rangle}, \tag{14}$$

其中，$|\uparrow\rangle$ 和 $|\downarrow\rangle$ 分别表示核自旋向上态和核自旋向下态，I_{-} 表示核自旋降算符，$\hat{\rho}(t)$是中心自旋的密度矩阵。在存在NV中心的情况下，我们定义 H_{en} 的本征态之间的非对角元：对于 $m_s=0$，对应于绝热能级 $|\uparrow 0\rangle$和 $|\downarrow -1\rangle$；对于 $m_s=-1$ 情况，则对应于 $|\uparrow -1\rangle$和 $|\downarrow -1\rangle$。

此前，二阶簇相关展开（CCE）方法曾被用于定性研究硅中浅施主附近核自旋的性质 [31]。在此，我们采用完全收敛的CCE和广义CCE方案，并结合“外部感知”的簇修正[64]，以定量重现实验数据。

在CCE方案中，相干函数 $\mathcal{L}(t)$被分解为具有不同大小 [44]的浴自旋簇的贡献：

$$\mathcal{L}(t)=\prod_{i}\tilde{L}^{\{i\}}\prod_{i,j}\tilde{L}^{\{ij\}}\ldots \tag{15}$$

各项贡献通过中心自旋的相干函数递归计算，其中中心自旋仅与给定簇 C 相互作用，形式为 $\tilde{L}_C=\prod_{C'}^{L_C}\tilde{L}_{C'\subset C}$，下标 C' 表示 C的所有子簇。

根据所采用的框架，L_C 按如下方式计算。在传统 CCE [44, 65]（下文简称 CCE）中，忽略中心自旋的弛豫过程，并将相干函数计算为簇演化的重叠，该演化取决于中心自旋的状态：

$$L_C=\langle C|\,\hat{U}_C^{(0)}(t)\hat{U}_C^{(1)\dagger}(t)\,|C\rangle\,, \tag{16}$$

其中，$|C\rangle$ 是簇 C的初态。$\hat{U}_C^{(\alpha)}(t)$ 是时间传播子，其定义基于由量子比特能级决定的有效哈密顿量 $\hat{H}_C^{(\alpha)}$。在微扰理论的二阶近似下，它可写为：

$$\hat{H}_C^{(\alpha)}=\langle\alpha|\,\hat{H}_C\,|\alpha\rangle+\sum_{i\neq\alpha}\frac{\langle\alpha|\,\hat{H}_b\,|i\rangle\,\langle i|\,\hat{H}_b\,|\alpha\rangle}{E_\alpha-E_i}, \tag{17}$$

其中，$|\alpha\rangle$、$|i\rangle$ 是中心自旋哈密顿量的本征态，H_{en}、H_C 是公式（11）中仅包含簇内浴自旋的哈密顿量 C：

$$\hat{H}_C=\hat{H}_{en}+\hat{H}_{en\text{-}b}^{(i\in C)}+\hat{H}_b^{(i,j\in C)} \tag{18}$$

相比之下，在广义CCE（gCCE）中，我们根据中心自旋约化密度矩阵的相应元素计算簇贡献，如下 [45]：

$$L_C=\langle a|\,\mathrm{Tr}_C[\hat{\rho}_{en\otimes C}(t)]\,|b\rangle\,, \tag{19}$$

其中，$\rho_{en\otimes C}(t)$ 是系统的密度矩阵，其中包含簇 C 中的浴自旋以及所有中心自旋。演化采用完整的簇哈密顿量 H_C计算。

我们采用蒙特卡罗浴态采样 [45]，这种方法已被证明可提高全偶极自旋系统 [64]中簇相关展开方法的收敛性。

我们使用 PyCCE 模块 [66] 执行所有 CCE 模拟。为近似计算偶极耦合参数，我们采用金刚石中 NV 中心的实际自旋密度，该密度通过 Quantum Espresso 软件包 [68]，在 1000 原子超胞中以 PBE [67] 级别的密度泛函理论计算得到。随后，偶极耦合按如下方式计算 [69]：

$$A_{ab}=\frac{1}{2}\frac{\mu_0}{4\pi}\gamma_e\gamma_n\hbar^2\int\frac{|\mathbf{r}|^2\delta_{ab}-3\mathbf{r}_a\mathbf{r}_b}{|\mathbf{r}|^5}\rho_s(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \tag{20}$$

其中，$\mathbf{r}$ 是相对于给定核自旋的位置，ρ_s 是电子自旋密度。

距离小于 1 nm 的核自旋的接触项通过 Quantum Espresso 的 GIPAW 模块计算。对于其他核自旋，我们假设其接触项为零。

为近似模拟实验中的核自旋浴，我们在实验团簇周围生成了 50 个随机浴构型。假设实验已识别出所有最近邻核自旋，我们在每个已识别的核自旋周围设定 0.56 nm 的截断半径。选择这一截断半径，使排除体积平均包含 27 个核自旋。

为表征冻结核的范围，我们采用 CCE2（自旋对近似），并在不存在电子自旋的情况下使自旋对数量收敛。使用相同数量的自旋对，我们计算了距 NV中心不同距离处的假想相干信号。

在模拟中，所有 π-脉冲均假设为理想、瞬时，且仅作用于选定为中心自旋的自旋。

在实验中，为了使 π脉冲能够选择特定的核自旋，无论关注的是哪种NV态，都必须先将NV旋转到 $m_s=-1$态并保持一小段时间。这意味着，即使是 $m_s=0$态的数据，也包含一小段NV处于 $m_s=-1$ 态的时间。根据核自旋的不同，这段时间为0.3–1.6毫秒（具体门时间见参考文献[46] 表S3），这可能导致核自旋获得额外的相位，而模拟中并未包含这一相位。

[1] P. C. Maurer, G. Kucsko, C. Latta, L. Jiang, N. Y. Yao, S. D. Bennett, F. Pastawski, D. Hunger, N. Chisholm, M. Markham, D. J. Twitchen, J. I. Cirac, and M. D. Lukin, 《室温量子比特存储时间超过一秒》, 《科学》**336**, 1283 (2012)。[2] C. E. Bradley, S. W. de Bone, P. F. W. M¨oller, S. Baier, M. J. Degen, S. J. H. Loenen, H. P. Bartling, M. Markham, D. J. Twitchen, R. Hanson, D. Elkouss, and T. H. Taminiau, 《基于同位素工程金刚石中自旋量子比特的稳健量子网络存储器》, npj Quantum Information **8**, 10.1038/s41534-022-00637-w (2022)。[3] K. Saeedi, S. Simmons, J. Z. Salvail, P. Dluhy, H. Riemann, N. V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, J. J. L. Morton, and M. L. W. Thewalt, 《利用硅-28中的电离施主实现超过39分钟的室温量子比特存储》, 《科学》**342**, 830 (2013)。[4] M. Zhong, M. P. Hedges, R. L. Ahlefeldt, J. G. Bartholomew, S. E. Beavan, S. M. Wittig, J. J. Longdell, and M. J. Sellars, 《具有六小时相干时间的固体中可光学寻址的核自旋》, 《自然》**517**, 177 (2015)。[5] A. Bourassa, C. P. Anderson, K. C. Miao, M. Onizhuk, H. Ma, A. L. Crook, H. Abe, J. Ul-Hassan, T. Ohshima, N. T. Son, G. Galli, and D. D. Awschalom, 《同位素工程碳化硅中单个核自旋的纠缠与控制》, 《自然·材料》10.1038/s41563-020-00802-6 (2020)。[6] G. Wolfowicz, F. J. Heremans, C. P. Anderson, S. Kanai, H. Seo, A. Gali, G. Galli, and D. D. Awschalom, 《固态自旋缺陷的量子指南》, Nature Reviews Materials **6**, 906 (2021)。[7] M. Pompili, S. L. N. Hermans, S. Baier, H. K. C. Beukers, P. C. Humphreys, R. N. Schouten, R. F. L. Vermeulen, M. J. Tiggelman, L. dos Santos Martins, B. Dirkse, S. Wehner, and R. Hanson, 《远程固态量子比特多节点量子网络的实现》, 《科学》**372**, 259 (2021), https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.abg1919

[8] M. Ruf、N. H. Wan、H. Choi、D. Englund 和 R. Hanson, 《基于金刚石中色心的量子网络》, 《应用物理学杂志》**130**，070901（2021年），https://doi.org/10.1063/5.0056534。[9] S. L. N. Hermans、M. Pompili、H. K. C. Beukers、S. Baier、J. Borregaard 和 R. Hanson, 《量子网络中非相邻节点之间的量子比特隐形传态》, 《自然》**605**，663（2022年）。[10] Y. Matsuzaki、T. Shimo-Oka、H. Tanaka、Y. Tokura、K. Semba 和 N. Mizuochi, 《金刚石中电子自旋与核自旋的混合量子磁场传感器》, 《物理评论 A》**94**，052330（2016年）。[11] Z. Qiu、U. Vool、A. Hamo 和 A. Yacoby, 《核自旋辅助磁场角度传感》, npj Quantum In- formation**7**, 10.1038/s41534-021-00374-6（2021年）。[12] X. Rong、J. Geng、F. Shi、Y. Liu、K. Xu、W. Ma、F. Kong、Z. Jiang、Y. Wu 和 J. Du, 《环境条件下利用固态自旋实现实验性容错通用量子门》, 《自然·通讯》**6**，10.1038/ncomms9748（2015年）。[13] J. Casanova、Z.-Y. Wang 和 M. B. Plenio, 《基于氮空位中心和核自旋的抗噪量子计算》, 《物理评论快报》**117**, 130502（2016年）。[14] A. Ruskuc、C.-J. Wu、J. Rochman、J. Choi 和 A. Faraon, 《用于固态量子比特的核自旋波量子寄存器》, 《自然》**602**，408（2022年）。[15] M. T. Madzik、S. Asaad、A. Youssry、B. Joecker、K. M. Rudinger、E. Nielsen、K. C. Young、T. J. Proctor、A. D. Baczewski、A. Laucht、V. Schmitt、F. E. Hudson、K. M. Itoh、A. M. Jakob、B. C. Johnson、D. N. J amieson、A. S. Dzurak、C. Ferrie、R. Blume-Kohout 和 A. Morello, 《硅中三量子比特施主量子处理器的精密层析》, 《自然》**601**，348（2022年）。[16] M. H. Abobeih、Y. Wang、J. Randall、S. J. H. Loenen、C. E. Bradley、M. Markham、D. J. Twitchen、B. M. Ter- hal 和 T. H. Taminiau, 《金刚石量子处理器中逻辑量子比特的容错运行》, 《自然》**606**，884（2022年）。[17] M. W. Doherty、N. B. Manson、P. Delaney、F. Jelezko、J. Wrachtrup 和 L. C. Hollenberg, 《金刚石中的氮空位色心》, 《物理学报告》**528**，1 2013( )，金刚石中的氮空位色心。[18] J. F. Barry、J. M. Schloss、E. Bauch、M. J. Turner、C. A. Hart、L. M. Pham 和 R. L. Walsworth, 《氮空位金刚石磁力测量的灵敏度优化》, 《现代物理评论》**92**，015004（2020年）。[19] L. Childress、M. V. G. Dutt、J. M. Taylor、A. S. Zibrov、F. Jelezko、J. Wrachtrup、P. R. Hemmer 和 M. D. Lukin, 《金刚石中耦合电子自旋与核自旋量子比特的相干动力学》, 《科学》**314**，281（2006年），https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1131871

[20] N. Mizuochi, P. Neumann, F. Rempp, J. Beck, V. Jacques, P. Siyushev, K. Nakamura, D. J. Twitchen, H. Watanabe, S. Yamasaki, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, 《不同密度核自旋浴耦合单自旋的相干性》, 《物理评论B》**80**，041201（2009）。[21] P. L. Stanwix, L. M. Pham, J. R. Maze, D. Le Sage, T. K. Yeung, P. Cappellaro, P. R. Hemmer, A. Ya- coby, M. D. Lukin, and R. L. Walsworth, 《金刚石中氮空位电子自旋系综的相干性》, 《物理评论B》**82**，201201（2010）。[22] E. Bauch, S. Singh, J. Lee, C. A. Hart, J. M. Schloss, M. J. Turner, J. F. Barry, L. M. Pham, N. Bar-Gill, S. F. Yelin, and R. L. Walsworth, 《金刚石中氮空位中心系综的退相干》, 《物理评论B》**102**，134210（2020）。[23] P. Jamonneau, M. Lesik, J. P. Tetienne, I. Alvizu, L. Mayer, A. Dr´eau, S. Kosen, J.-F. Roch, S. Pezzagna, J. Meijer, T. Teraji, Y. Kubo, P. Bertet, J. R. Maze, and V. Jacques, 《金刚石单自旋退相干中电场噪声与磁场噪声的竞争》, 《物理评论B》**93**，024305（2016）。[24] J. R. Maze, A. Dr´eau, V. Waselowski, H. Duarte, J.- F. Roch, and V. Jacques, 《金刚石中单自旋的自由感应衰减》, 《新物理学杂志》**14**，103041（2012）。[25]N. Bar-Gill, L. Pham, C. Belthangady, D. L. Sage, P. Cappellaro, J. Maze, M. Lukin, A. Yacoby, and R. Walsworth, 《抑制自旋浴动力学以改善多自旋量子比特系统的相干性》, 《自然·通讯》**3**, 10.1038/ncomms1856（2012）。[26] J. R. Maze, J. M. Taylor, and M. D. Lukin, 电子

自旋退相干：金刚石中单个氮空位缺陷，《物理评论B》**78**，094303（2008）。[27] N. Zhao, S.-W. Ho, and R.-B. Liu，《核自旋浴中氮空位中心电子自旋的退相干与动力学解耦调控》，《物理评论B》**85**，115303（2012）。[28] Z.-H. Wang and S. Takahashi，《金刚石中氮空位中心的自旋退相干与电子自旋浴噪声》，《物理评论B》**87**，115122（2013）。[29] S. Ajisaka and Y. B. Band，《三能级系统的退相干：在表面附近金刚石中氮空位中心上的应用》，《物理评论B》**94**，134107（2016）。[30] H. Park, J. Lee, S. Han, S. Oh, and H. Seo，《金刚石中氮电子—核自旋浴内氮空位自旋系综的退相干》，npj Quantum Information **8**，10.1038/s41534-022-00605-4（2022）。[31] R. Guichard, S. J. Balian, G. Wolfowicz, P. A. Morte- mousque, and T. S. Monteiro，《电子自旋冻结核中的核自旋退相干》，《物理评论B》**91**，214303（2015）。[32] S. Wehner, D. Elkouss, and R. Hanson，《量子互联网：未来发展愿景》，《科学》**362**，10 1126 9288 2018 . /science.aam（）。[33] V. Iv´ady，《应用于点缺陷量子比特系统的纵向自旋弛豫模型》，《物理评论B》**101**，155203（2020）。[34] O. Bulancea-Lindvall, N. T. Son, I. A. Abrikosov, and V. Iv´ady，《碳化硅中双空位量子比特的偶极自旋弛豫》，npj《计算材料》**7**，10.1038/s41524-021-00673-8（2021）。[35] S. Kanai, F. J. Heremans, H. Seo, G. Wolfowicz, C. P. Anderson, S. E. Sullivan, M. Onizhuk, G. Galli, D. D. Awschalom, and H. Ohno，《逾12,000种宿主材料中自旋量子比特相干性的一般化标度关系》，美国国家科学院院刊**119**，10 1073 2121808119 2022 . /pnas.（）。[36] M. Ye, H. Seo, and G. Galli，《二维材料中的自旋相干性》，npj《计算材料》**5**，44（2019）。[37] N. Zhao, J.-L. Hu, S.-W. Ho, J. T. K. Wan, and R. B. Liu，《利用金刚石中氮空位自旋对远距离核自旋簇进行原子尺度磁测量》，《自然·纳米技术》**6**，242（2011）。[38] D. Kwiatkowski, P. Sza´nkowski, and L. Cywi´nski，《核自旋极化对NV中心量子比特自旋回波信号的影响》，《物理评论B》**101**，155412（2020）。[39] W.-L. Ma, G. Wolfowicz, N. Zhao, S.-S. Li, J. J. Mor- ton, and R.-B. Liu，《通过中心自旋退相干揭示纳米尺度核自旋浴中的多体关联》，《自然·通讯》**5**，4822（2014）。[40] E. T. G¨uldeste and C. Bulutay，《热核自旋系综Overhauser场中的小波分辨相干拍频》，《物理评论B》**105**，075202（2022）。[41] M. Onizhuk and G. Galli，《低维范德华材料中自旋量子比特的衬底调控动力学》，《应用物理快报》**118**，154003（2021）。[42] S. L. Bayliss, P. Deb, D. W. Laorenza, M. Onizhuk, G. Galli, D. E. Freedman, and D. D. Awschalom，《通过宿主基质调控增强光学可寻址分子量子比特的自旋相干性》，《物理评论X》**12**，031028（2022）。[43] J. Lee, H. Park, and H. Seo，《六方氮化硼中延长自旋量子比特相干时间的第一性原理理论》

，npj二维材料与应用 **6**

，

10.1038/s41699-022-00336-2 (2022年). [44] W. Yang and R.-B. Liu，《有限尺寸自旋浴中量子比特退相干的量子多体理论》，《物理评论B》**78**，085315 (2008). [45] M. Onizhuk, K. C. Miao, J. P. Blanton, H. Ma, C. P. Anderson, A. Bourassa, D. D. Awschalom, 和 G. Galli，《探测避免交叉处固态量子比特的相干性》，PRX Quantum **2**，10.1103/PRXQuan- tum.2.010311 (2021年). [46] C. E. Bradley, J. Randall, M. H. Abobeih, R. C. Berrevoets, M. J. Degen, M. A. Bakker, M. Markham, D. J. Twitchen, 和 T. H. Taminiau，《具有长达一分钟量子存储能力的十量子比特固态自旋寄存器》，《物理评论X》**9**，031045 (2019). [47] H. Seo, A. L. Falk, P. V. Klimov, K. C. Miao, G. Galli, 和 D. D. Awschalom，《碳化硅中双空位自旋的量子退相干动力学》，Nature Communi- cations **7**，12935 (2016年). [48] M. ˇSim¨enas, J. O'Sullivan, O. W. Kennedy, S. Lin, S. Fearn, C. W. Zollitsch, G. Dold, T. Schmitt, P. Sch¨uffelgen, R.-B. Liu, 和 J. J. L. Morton，《近表面 ^{125}te^{+} 自旋的毫秒级相干寿命》，《物理评论快报》**129**，117701 (2022年). [49] S. M. Jahn, E. R. Canarie, 和 S. Stoll，《部分氘代玻璃基质中电子自旋退相干的机制》，The Journal of Physical Chemistry Letters **13**，5474 2022( ). [50] W. Yang, W.-L. Ma, 和 R.-B. Liu，《纳米尺度核自旋浴中电子自旋退相干的量子多体理论》，Reports on Progress in Physics **80**，016001 (2016年). [51] G. Sharma, T. Gaebel, E. Rej, D. J. Reilly, S. E. Economou, 和 E. Barnes，《通过驱动固体缺陷中心的动态核极化增强核自旋相干时间》，《物理评论B》**99**，205423 (2019). [52] K. M. Salikhov, Y. E. Kandrashkin, 和 A. K. Salikhov，《自旋相关自由基对自由感应和初级自旋回波信号的特点》，Applied Magnetic Resonance **3**，199 (1992). [53] L. Kulik, S. Dzuba, I. Grigoryev, 和 Y. Tsvetkov，《硝氧自由基双自由基ESEEM中的电子偶极-偶极相互作用》，Chemical Physics Letters **343**，315 (2001). [54] M. H. Abobeih, J. Cramer, M. A. Bakker, N. Kalb, M. Markham, D. J. Twitchen, 和 T. H. Taminiau，《与多量子比特核自旋环境耦合的单电子自旋实现一秒相干》，Nature Communi- cations **9**，10.1038/s41467-018-04916-z (2018). [55] H. P. Bartling, M. H. Abobeih, B. Pingault, M. J. Degen, S. J. H. Loenen, C. E. Bradley, J. Randall, M. Markham, D. J. Twitchen, 和 T. H. Taminiau，《本征退相位时间超过一分钟的自旋对量子比特纠缠》，《物理评论X》**12**，011048 (2022年). [56] M. H. Abobeih, J. Randall, C. E. Bradley, H. P. Bartling, M. A. Bakker, M. J. Degen, M. Markham, D. J. Twitchen, 和 T. H. Taminiau，《利用量子传感器对包含27个核自旋的簇进行原子尺度成像》，《自然》**576**，411 (2019). [57] P. Neumann 和 J. Wrachtrup, *Quantum Optical Diamond Technologies* 2013 9, 277 310

(Wiley,) 第[58] 章，第–页。[58] K. R. K. Rao 和 D. Suter，《金刚石中NV电子自旋与第一壳层^{13}C核自旋之间超精细相互作用的表征》，《物理评论B》**94**，060101 (2016年).

[59] S. J. Balian, G. Wolfowicz, J. J. L. Morton, 和 T. S. Monteiro, 《混合自旋系统的量子浴驱动退相干》, 《物理评论B》**89**, 045403 (2014). [60] K. R. K. Rao 和 D. Suter, 《金刚石中氮空位中心的能级反交叉：无退相干子空间与微波磁场三维传感器》, 《新物理学杂志》**22**, 103065 (2020年). [61] C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance* (Springer, 2011). [62] G. Wang, A. R. Barr, H. Tang, M. Chen, C. Li, H. Xu, J. Li, 和 P. Cappellaro, 《利用量子比特系综表征温度和应变变化，以实现稳健的相干性保护》(2022年). [63] D. W. Laorenza 和 D. E. Freedman, 《量子互联网能否由具有可调谐光学接口的分子自旋构成？》, Journal of the American Chemical So- ciety 10.1021/jacs.2c07775 (2022年). [64] W. M. Witzel, M. S. Carroll, L. Cywi´nski, 和 S. Das Sarma, 《稀疏偶极耦合自旋系统中中心自旋的量子退相干》, 《物理评论B》**86**, 035452 (2012). [65] W. Yang 和 R.-B. Liu, 《有限尺寸自旋浴中量子比特退相干的量子多体理论。II. 系综动力学》, 《物理评论B》**79**, 115320 (2009). [66] M. Onizhuk 和 G. Galli, 《PyCCE：用于自旋量子比特动力学簇关联展开模拟的Python软件包》, Advanced Theory and Simulations **4**, 2100254 (2021年). [67] J. P. Perdew, K. Burke, 和 M. Ernzerhof, 《简明广义梯度近似》, 《物理评论快报》**77**, 3865 (1996). [68] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococ- cioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri、R. Mazzarello、S. Paolini、A. Pasquarello、L. Paulatto、C. Sbraccia、S. Scandolo、G. Sclauzero、A. P. Seitsonen、A. Smogunov、P. Umari 和 R. M. Wentz- covitch, 《Quantum espresso：用于材料量子模拟的模块化开源软件项目》, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009). [69] K. Ghosh、H. Ma、V. Gavini 和 G. Galli, 《分子与固体中电子与核自旋相互作用的全电子密度泛函计算》, Phys. Rev. Ma- terials **3**, 043801 (2019).

V. 致谢

本研究得到“具有目标量子特性的可合成材料的设计与优化”项目（AFOSRFA9550-19-1-0358）的支持。M.O. 感谢 Google 博士奖学金提供的支持。感谢 C. E. Bradley 和 T. H. Taminiau 提供实验数据，也感谢 C.P. Anderson、M. Raha 和 Y. Wang 提出的宝贵意见。

VI. 作者贡献

G.G. 和 M.O. 构思了这项研究。M.O. 建立了理论框架、进行了模拟并分析了数据。两位作者共同参与了手稿的撰写。

VII. 竞争性利益

作者声明不存在竞争性财务或非财务利益。