利用非弹性中子散射实验定量研究分子量子比特中的自旋-声子耦合

Stefan H. Lohaus[1], Kay T. Xia[1], Yongqiang Cheng[2], Ryan G. Hadt[1,*]

[1]加州理工学院化学与化学工程系，美国加利福尼亚州帕萨迪纳，邮编 91125。[2]橡树岭国家实验室中子散射部．美国田纳西州橡树岭．邮编 37831。

*通讯作者：rghadt@caltech.edu

摘要

电子自旋叠加态可利用其对局部环境的敏感性实现纳米尺度传感，但它们对振动运动的敏感性也会限制其相干时间。在分子自旋体系中，化学可调性和原子尺度分辨率伴随着密集且热可及的声子谱，从而形成高效的自旋弛豫通道。尽管已有大量理论研究，但对于哪些振动能量主导自旋弛豫，以及分子结构如何调控自旋-声子耦合（SPC），实验上仍缺乏共识。我们提出一种完全基于实验的方法，将非弹性中子散射获得的温度依赖振动光谱与电子顺磁共振测得的自旋弛豫速率相结合，从而定量确定自旋-声子耦合系数。我们将这一框架应用于两种模型S = 1/2 体系：酞菁铜(II)（CuPc）和八乙基卟啉铜(II)（CuOEP）。结果显示存在两种截然不同的弛豫机制：在 40 K 以下，低于 50 cm^{-1} 的弱耦合晶格模占主导；而在 40 K 以上，高于 ~185 cm^{-1} 的光学声子开始热激发，并驱动弛豫，其自旋-声子耦合系数几乎高出三个数量级。CuOEP 中破坏平面对称性的结构畸变会使晶格软化并增强非谐散射，但也会提高分子核心处（自旋所在位置）伸缩振动模式的能量。这使振动能量重新分布至分子外围和面外方向，最终使其自旋-声子耦合弱于 CuPc，并使 CuOEP 能够实现室温自旋相干。尽管我们的方法无法提供特定振动模式的自旋-声子耦合系数，但能够量化不同谱区的贡献，并确立晶体结构、晶格动力学与自旋弛豫之间一种普遍适用、完全基于实验的联系。

引言

将量子比特用作纳米尺度传感器，实现了前所未有的空间分辨率和灵敏度测量，应用范围涵盖检测单神经元动作电位（1）、绘制亚细胞温度变化图谱（2），以及单蛋白核磁共振波谱（3）。这些实验通过制备自旋态的叠加态，并利用其对环境的高灵敏度而得以实现。对于位于金刚石晶格氮空位缺陷中的自旋，室温相干时间最高达 1.8 ms，创下纪录（4）；然而，其庞大的碳骨架限制了

化学可调性，并将空间分辨率限制在数纳米。另一种分子方法采用顺磁性配合物中的未成对电子自旋。分子不仅有助于进一步缩小量子传感器的尺寸，还能适用于多种物理和生物环境（5），并具有高度可调的结构，使化学家能够调节其电子跃迁和振动光谱（6–8）。

对于量子传感器而言，自旋必须对外部信号灵敏响应，同时充分屏蔽环境噪声，以保持较长的相干时间(9)。通过尽量减少附近会经由偶极-偶极相互作用和超精细相互作用引发退相干的电子自旋和核自旋，实现了这一目标 (4, 10)。然而，与晶格振动的相互作用不可避免，并且随着热占据的声子模越来越多，其影响也日益显著。在室温下，自旋-声子耦合 (SPC) 成为主要的弛豫通道，限制相干性并破坏自旋叠加态(11)。 如下文所述，近期许多研究采用从头算和配体场框架对自旋弛豫进行建模，以确定耦合最强的振动模式。然而，预测结果仍不一致，且尚未实现对各个耦合系数的实验定量。分子量子比特的声子数据也十分稀少，因为大多数实验工作都聚焦于自旋动力学。

在此，我们采用完全实验的方法，通过非弹性中子散射 (INS) 测量振动光谱，并将其与脉冲电子顺磁共振 (EPR) 测定的自旋弛豫相关联。我们选取了酞菁铜(II) (CuPc) 和八乙基卟啉铜(II) (CuOEP) 这两种模型体系，它们的 Cu(II)中心各有一个未成对电子（S = 1⁄2），见图 1a、b。置于磁场中时，S = 1⁄2 塞曼子能级发生分裂，形成一个二能级系统。在电子顺磁共振波谱仪中，可通过微波脉冲激发自旋至较高能态，从而生成相干自旋叠加态。与晶格振动的相互作用会通过弛豫破坏这一叠加态，其特征时间尺度定义为自旋-晶格弛豫时间 T_1。

许多研究致力于确定在S= 1⁄2 系统中，哪些声子模对自旋弛豫的贡献最大。配体场模型预测，涉及金属–配体对称伸缩的高能光学模具有所需的对称性，能够引起电子塞曼劈裂（g 值）的最大变化 (12–14)。SPC源于自旋–轨道耦合介导的配体场基态和激发态之间的混合，而晶格振动会调制这一过程。拉曼光谱确实将这类对称伸缩振动（200–300 cm^{-1}）与 Cu(II) 卟啉中 40 K 以上 T1 的温度依赖性联系起来（15）。分子对称性降低时，这一选择定则会放宽，使其他振动模式也能与自旋发生线性耦合（14）。

除了这些基于对称性的模型之外，从头算计算对于哪些振动主导弛豫仍存在分歧，有时甚至相互矛盾。一项研究报告称，低能模和高能模的耦合强度相当（16）；另一项研究则认为，最强效应来自高于 200 cm^{-1} 的振动模式（17），而其他研究发现，只有最低能的光学声子（< 50 cm^{-1}）对弛豫有显著贡献（18, 19）。对 Cu(acac)2 进行的单晶电子顺磁共振测量表明，高能光学振动和低能晶格振动都会在不同温度下对自旋弛豫产生贡献。数据揭示，随着温度降低，弛豫张量轴发生旋转，这标志着主导 SPC机制从分子内光学振动转变为低温下的集体晶格模式（20）。

另一个关键因素是光学特征和声学特征振动模式之间的混合。长波长的声学模式几乎不会使单个分子发生形变，也无法直接与自旋耦合 (21)。然而，当它们与分子内振动模式混合时，便可能参与自旋弛豫 (22, 23)。这一认识促成了相应的设计策略：减少低能模的数量，并使用刚性配体来限制分子核心的运动 (23–25)，同时将高能

分子内振动模式与较弱的分子间相互作用相结合，以尽量减小光学模式与声学模式之间的耦合 (26)。

尽管声子是自旋-晶格弛豫的核心，但对 $S = 1/2$ 分子中的声子光谱进行直接实验观测仍极为罕见。光学光谱技术（拉曼光谱、红外光谱、太赫兹光谱）受选择定则限制，只能探测布里渊区中心；而目前仅有两种体系的声子色散通过实验获得了映射：采用非弹性中子散射（INS）研究的 VO(acac)2 (22)，以及采用非弹性 X 射线散射（IXS）研究的 VO(TPP) (27)。这些研究凸显了低能模在自旋弛豫中的重要性，并揭示了由于卟啉晶格较为柔软，光学振动的频率低至 10 cm^{-1}。这两种技术都耗时较长，且面临重大的实验挑战和复杂的数据处理，阻碍了对分子体系开展系统的、依赖温度的研究。例如，单晶非弹性中子散射需要尺寸较大且取向良好的分子晶体，并需通过繁琐的旋转操作探测不同取向；而化合物在非弹性 X 射线散射实验中往往容易受到 X 射线辐射损伤。

采用另一种仪器设计，我们使用非弹性中子散射直接探测$S= 1/2$ 配合物的完整振动谱，范围最高达 8000 cm^{-1}（最高能量的声子特征出现在 3100 cm^{-1}）。橡树岭国家实验室的 VISION 光谱仪采用倒置几何设计（28, 29），对动量进行积分，以牺牲动量分辨率为代价，实现快速、高通量地采集完整光谱。每条光谱均使用 ~500 mg 粉末，在 30 分钟内完成测量。借助这一能力，我们能够在 5–300 开尔文范围内进行温度依赖测量，通过谱线展宽和频移捕捉非谐性。结合这些振动光谱与脉冲电子顺磁共振自旋-晶格弛豫测量，我们提出了一个用于阐释自旋-声子耦合的完整实验框架。该方法可识别与自旋弛豫最相关的谱区，并首次提供低能模和高能模的实验自旋-声子耦合系数，从而弥合理论驱动模型与实验之间的差距。

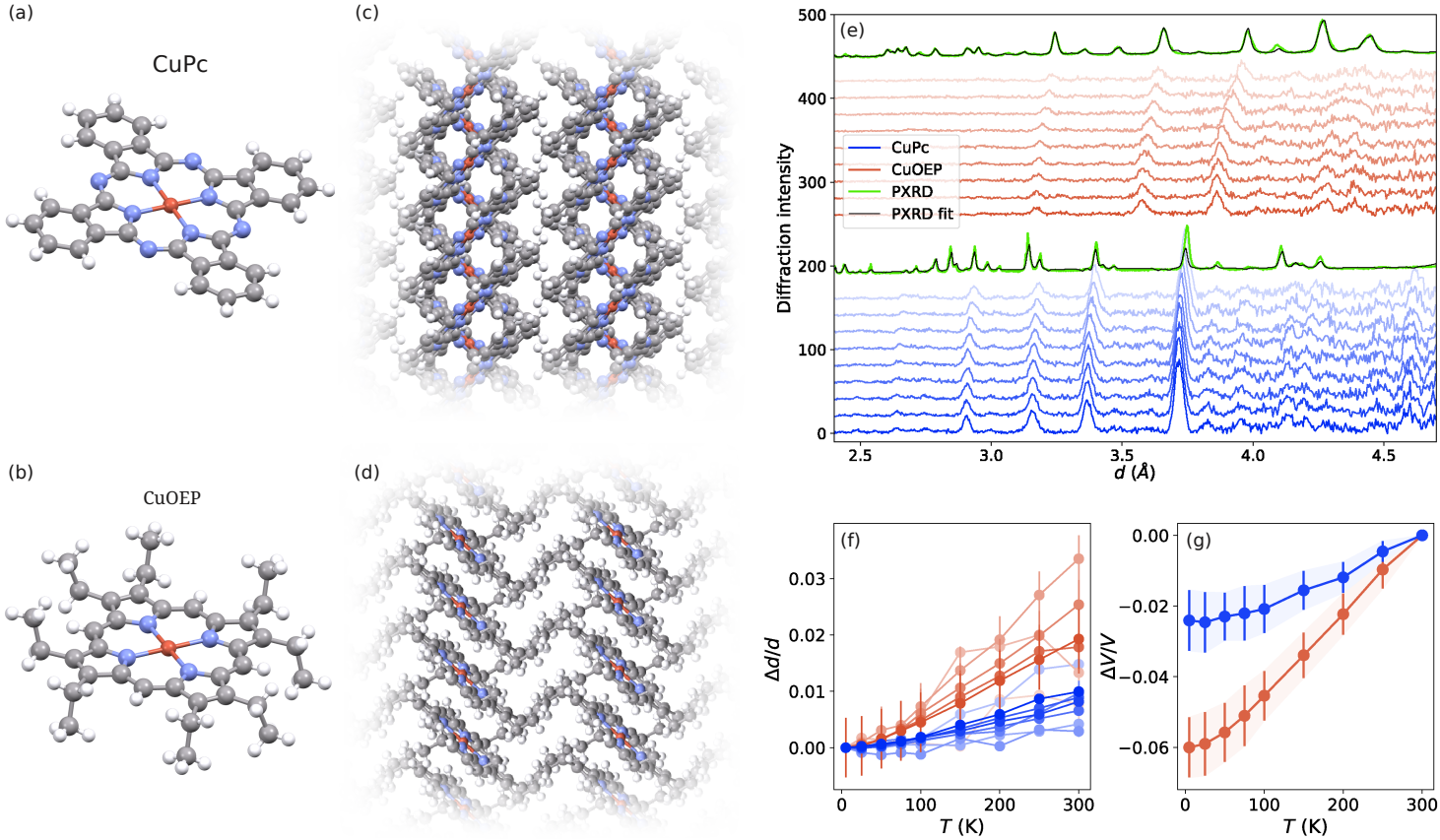

图**1.** 结构表征. *CuPc*与*CuOEP*的分子结构（*a*、*b*）及晶体结构（*c*、*d*）。（*e*）在*5–300*开尔文之间采集的中子衍射图谱（色调由深至浅），并与*300*开尔文下的*PXRD*进行比较。（*f*）沿不同晶体学方向（不同色调）的温度相关晶面间距变化，由对（*e*）图中各峰的拟合得到，误差棒表示一倍西格玛拟合不确定度。（*g*）假设各向同性晶格膨胀时的分数体积变化（见补充信息第*2*节）。误差表示各向同性预测值与测得的各向异性晶面间距之间的标准差。

分子与晶体结构

CuPc 是一种平面分子，具有四个配位氮原子以及由稠合吡咯环和苯环构成的配体，形成 $D4_h$ 框架（图 1a）。CuOEP 具有相同的 CuN_4 配位结构，但外围苯环打开，形成伸出平面外的 β-乙基（图 1b）。由此形成具有平面正方形核心的鞍形大环（15, 30）。Cu–N 键在 CuPc 中略短（1.934 Å（31）），而在 CuOEP 中略长（1.998 Å（32））。

这些结构差异导致形成了不同的晶体（图1c、d）：CuPc 属于单斜晶系，而 CuOEP 属于三斜晶系。CuPc 最稳定的多晶型（β-相）结晶时，每个晶胞中含有两个分子，二者几乎相互垂直（91.6°）。分子沿 b方向形成人字形（交叉）堆叠，相距 3.34 Å，并发生横向错位，使一个分子的 Cu 位于下方分子的外侧 aza（桥）氮原子上方（31）。CuOEP 中呈鞍形的 β-乙基阻碍了人字形结构的形成。相反，其晶胞中只有一个分子，所有分子均以 Cu 原子位于吡咯环上方的方式堆叠（30，32）。与 CuPc 不同，晶体中的分子并非相互垂直，

层间相互作用由面外的 β-乙基以及 π-π 相互作用促进。分子层之间的平均垂直距离为 3.33 Å，与 CuPc 中的几乎相同。

通过X射线和中子衍射对CuPc和CuOEP的晶格结构进行了表征（图1e）。使用GSAS-II将两者不同的粉末X射线衍射（PXRD）图谱（绿色曲线）进行指标化，并与图1c、d所示的相应晶体结构进行Rietveld精修（黑色曲线）。原位中子衍射能够对两种化合物的热膨胀进行定量分析，但由于氢的非相干散射截面较强，仅能观察到少数布拉格反射。通过高斯拟合追踪了各个峰在*d*空间中的位置（图1f）。以室温下测得的PXRD数值作为参照，在假设各向同性热膨胀的情况下确定晶格体积的变化（图1g）。对于CuPc，完整的单斜拟合得到的体积膨胀与各向同性模型相当（见SI第2节）。CuOEP的膨胀量超过CuPc的两倍，这反映出其晶格较为柔软；其原因在于面外的β-乙基基团削弱了分子间相互作用。所有拟合、模型和峰指标化的详细信息均见SI第2节。

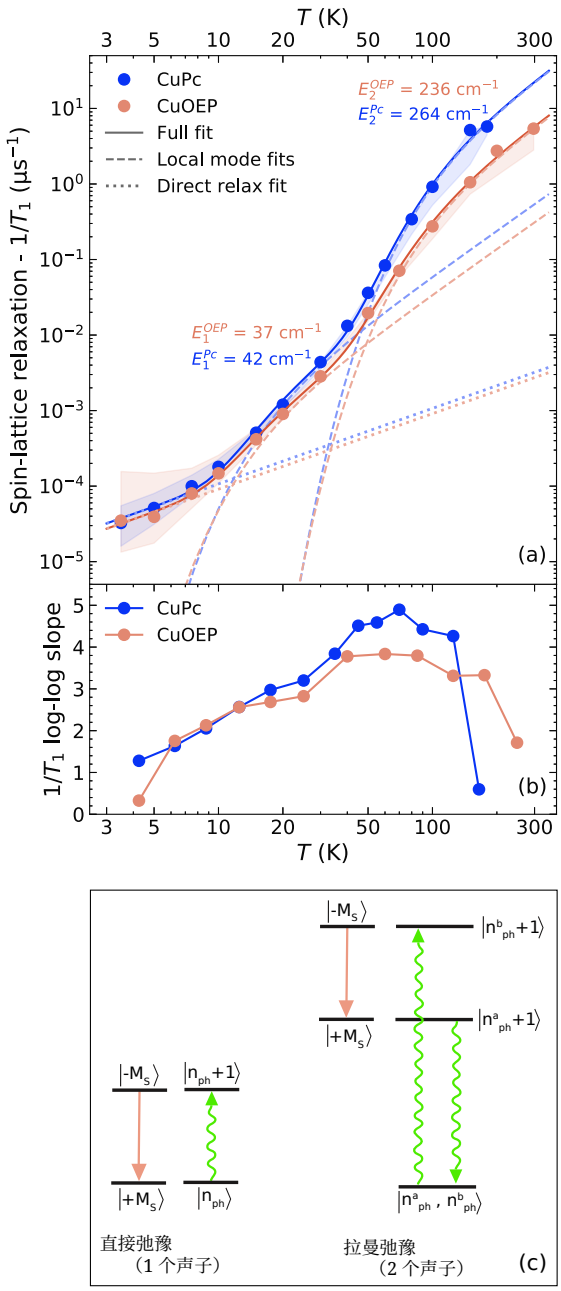

图*2*。自旋动力学表征。（*a*）在垂直磁场取向下，通过脉冲电子顺磁共振测量*CuPc*和*CuOEP*的自旋-晶格弛豫率（$1/T_1$）。*30 K*以下通过饱和恢复采集数据，以上则通过反转恢复采集数据。阴影区域表示在平行和垂直磁场取向下，结合反转恢复与饱和恢复实验所获得数据的完整范围（见方法和补充信息第*3*节）。虚线表示局域模拟合（方程*1*），点线表示单声子项，实线表示联合拟合。虚线表示使用方程*1*进行的局域模拟合，点线表示单声子贡献，实线表示联合拟合。（*b*）面板（*a*）中数据的对数斜率，给出$1/T_1$温度依赖性中的幂律指数。（*c*）涉及单声子（直接）过程和双声子（拉曼）过程的自旋弛豫机制示意图。

自旋-晶格弛豫

图 2a 展示了通过脉冲电子顺磁共振测得的 CuPc 和 CuOEP 的自旋-晶格弛豫速率（1/*T*1），测量温度范围为 3.5–300 开尔文。为尽可能减小自旋-自旋相互作用并分离出本征自旋-晶格弛豫，将粉末样品以 1:1000 的摩尔比稀释到同构抗磁基质（ZnPc 和 ZnOEP）中。将金属由 Cu 取代为 Zn 仅会使晶格参数发生细微变化：Pc 的最大相对变化为 1.24%，OEP 为 2.41%（见补充信息第 1 节）。我们采用反转恢复和饱和恢复序列，在对应于分子取向平行和垂直于外加磁场的不同磁场方向采集电子顺磁共振数据。饱和恢复测量中谱扩散效应较小，该效应仅在低温下较为明显。因此，图 2 展示了 30 开尔文以下的饱和恢复数据，以及更高温度下（磁场方向垂直时）的反转恢复数据。完整数据集见图 5，并在补充信息第3节中讨论。我们的测量结果与此前高温下的脉冲电子顺磁共振研究（11, 15）一致，并将其结果扩展至更低温度，同时具有更高的温度分辨率。

随着温度升高，声子布居数增加，从而加速自旋弛豫。两种分子在低温下表现出相近的弛豫速率，但在较高温度下 CuPc 弛豫更快。到 180 开尔文时，其激发自旋寿命变得过短，无法被脉冲电子顺磁共振检测到，而 CuOEP 直至室温仍保持相干（CuOEP 在 300 开尔文时的 *T*1 取自 1:100 稀释数据 (15)，因为 1:1000 样品信号过弱）。1/*T*1(*T*) 斜率的变化表明额外弛豫机制开始出现（图 2b 显示了分图 a 的对数导数）。两次此类转变出现在约 7 开尔文和 40 开尔文附近。在 7 开尔文以下，近线性依赖关系（1/*T*1 ∝ *T*）对应于直接过程，即自旋通过发射一个能量匹配的单个声子而弛豫（见图 2c）。CuPc 和 CuOEP 对该过程的贡献相当。然而，直接途径效率很低，因为在自旋跃迁能量处声子态密度极低（0.3 T 下为 ~0.14 cm^{-1}）。

高于 7 K 时，双声子拉曼过程主导自旋弛豫。在这些过程中，一个声子被吸收，另一个声子被发射，从而介导自旋跃迁（图 2c）。两个声子之间的能量差必须与自旋分裂相匹配，因此整个热可及声子谱都能参与其中。由于必须有一个声子受到热激发，拉曼弛豫的起始温度反映了参与过程的声子模能量。为了提取这些特征能量，我们使用局域模模型拟合数据，该模型明确考虑了双声子过程的概率。声子是玻色准粒子，其占据数遵循玻色–爱因斯坦分布，$n(E,T) = 1\,./\,e^{E/} \quad -1)_{kBT}$。对于拉曼弛豫，一个声子被热激发并吸收，同时另一个声子产生。假设这两个声子的能量相同（因为自旋跃迁能量远小于声子能量），则弛豫概率为（19）：

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{2-ph} \propto n\left(E_{ph},T\right)\cdot\left(n\left(E_{ph},T\right)+1\right)=\frac{e^{E_{ph}/k_BT}}{(e^{E_{ph}/k_BT}-1)^2} \qquad (1)$$

该函数具有与广泛使用的德拜模型相同的T^2 高温极限。相比之下，局域模模型可以直接提取参与自旋弛豫的声子能量，并且在德拜（二次）声子区间之外的所有能量范围内仍然适用；而该区间在分子体系中仅延伸至~15 cm^{-1}。补充信息第 3 节提供了其他德拜模型拟合结果。

图 2a 中的弛豫数据采用两个局域模和线性直接过程进行拟合。CuPc 在 7–40 K 范围内的弛豫由约 42.5 ± 5.7 cm^{-1} 的声子介导，而 CuOEP 的弛豫则由约 37.1 ± 4.8 cm^{-1} 的声子介导

；而高温弛豫分别涉及约 264.8 ± 14.4 cm^{-1} 和 236.2 ± 12.9 cm^{-1} 的振动模式（误差表示拟合不确定度的一个标准差）。如果没有直接的声子测量，这就是从自旋弛豫拟合中能够推断出的全部振动信息。在下一节中，我们将展示实验声子数据如何为自旋-晶格弛豫提供关键见解，并使耦合强度得以量化。

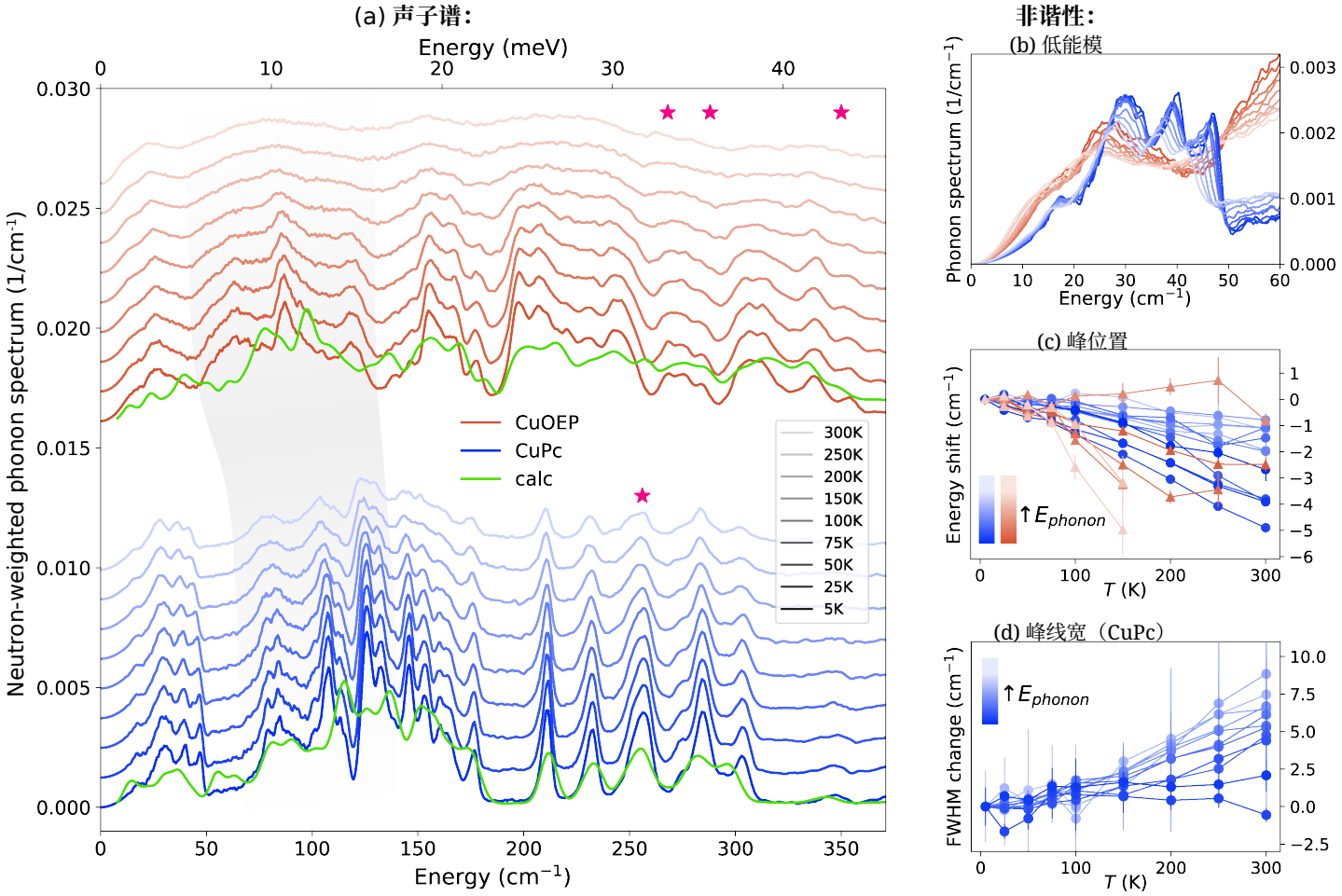

图**3**。 *CuPc* 和 *CuOEP* 的声子行为。*(a)* 通过非弹性中子散射测得的 *5–300* 开尔文范围内的归一化声子谱（经《方法》和《补充信息》第*4*节所述校正）。绿色曲线表示 *DFT* 计算的声子谱。星号标示 *CuPc* 的对称伸缩振动以及 *CuOEP* 中对称伸缩特征最显著的三个振动模式的计算能量。灰色阴影显示 *CuOEP* 相较于 *CuPc* 的红移谱。*(b)* 低能声子区域的放大图。*(c) CuPc*（蓝色）和 *CuOEP*（橙色）的非谐能量位移，较浅的色调对应较高的声子能量。误差棒表示一个标准差的峰拟合不确定性。*(d) CuPc* 随温度变化的声子展宽，以高斯拟合得到的半峰全宽变化量化。

声子谱

我们采用非弹性中子散射测量 CuPc 和 CuOEP 在 5–300 K 范围内的完整振动光谱，其中图3a展示了大部分热可及区域。VISION 沿固定的 Q–E 轨迹测量自动态结构因子$S(Q,E)$，因此若不借助计算，就无法严格提取声子态密度（详见补充信息第 4.6 节）。测得的中子散射强度反映了相同的振动激发，但其谱权重与态密度略有不同。由于中子与不同原子种类的相互作用取决于各自的散射截面，有机配合物的光谱通常以氢运动为主。然而，在这一热可及区域内，振动涉及所有原子的集体运动，因此本文所示数据代表完整的振动谱，其强度按氢的参与程度加权。

为尽量减少计算工作，本文展示中子加权的 VISION 谱，并在下文的 SPC 分析中讨论采用声子态密度的影响。对光谱进行了激发概率（玻色修正）、多声子激发和仪器背景校正（详见补充信息第 4 节及完整数据集）。所有光谱均归一化至 600 cm⁻1，本文将其视为 300 K 下热可及范围的阈值。绿色曲线所示的 DFT 计算的声子谱（见方法）捕捉到了大部分实测特征，并用于指认观测到的振动模式（见下文）。

CuPc 具有一直延伸至室温的尖锐声子模，并且在约 50 cm^{-1}以内有一组明显的低能平移模和弯曲模，其中检测到的最低峰位于 17 cm^{-1}。图 3b 对这些振动模式进行了详细说明，其中包括声学晶格声子和光学振动。后者通常被称为赝声学模，因为它们具有非平坦色散，并能在晶体中传输能量。25–60 cm^{-1} 之间的此类振动模式被认为是导致 $S > 1/2$ 单分子磁体发生自旋弛豫的主要贡献者（8，24）。10–15 cm^{-1} 以下的二次能量依赖性来自用于去除实验弹性线的德拜模型。

CuPc 在 70–200 cm^{-1} 之间的下一组振动模式包括高阶弯曲模（拱曲、鞍形振动、起伏畸变）以及约 175 cm^{-1} 处的一个不对称伸缩（计算值）。200 cm^{-1}以上开始出现一组较为稀疏的振动模式，其中包括额外的高阶弯曲模，还包括扭转（212 cm^{-1}）、剪式振动（229 cm^{-1}）和对称伸缩（256 cm^{-1}，以星号标记）等面内模；后者被认为是自旋弛豫的关键振动模式。由于一个晶胞中包含两个分子，这些计算得到的振动模式因轻微的结构不对称性而成对出现，并具有近简并频率。CuPc 和 CuOEP 的振动模式归属与先前的计算结果及共振拉曼测量一致（14，15，33，34）。

CuOEP 具有相似的声子谱，但线宽明显更宽，且在室温下的谱几乎没有显著特征。与 CuPc 相比，其大部分谱移向了较低能量。低于 50 cm^{-1} 的振动模式相较于 CuPc 红移约 5 cm^{-1} ，而 50–130 cm^{-1} 之间的振动模式位移则更为显著，最高可达 20 cm^{-1} （如图3a中的灰色带所示）。这些对应于不同的弯曲模；与 CuPc 的平面苯环相比，β- 乙基外围柔性较大，因此这些弯曲模尤其容易受到影响。

计算结果还揭示了另一个显著差异：CuOEP 的简正模式呈现出强烈混合的振动特征，融合了面内与面外运动（动画见补充信息）。在 CuPc 中，$D4_h$ 对称性使伸缩振动模式与面外模式大体上彼此分离；而在 CuOEP 中，鞍形大环（~$D2_d$）消除了这些简并，使本征矢量能够成为此前因对称性而彼此独立的运动的线性组合。因此，CuOEP 显示出多个混合伸缩振动模式

伴有显著的面外运动，而非单一的特征伸缩频率，这与此前的密度泛函理论和共振拉曼研究结果一致（15）。与相较于 CuPc 发生红移的低能模式不同，CuOEP 的主要伸缩振动模式出现在更高能量处（268、288 和 350 cm^{-1}；图3a 中以星号标出）。这表明，与 CuPc 相比，CuOEP 分子核心的键更为刚硬，同时其分子几何构型带来了较软的面外模式。

声子非谐性

在低温下，原子位移很小，振动可由谐势很好地描述，此时声子表现为彼此独立的振子，具有无限长的寿命和固定的频率。准谐模型则纳入了热膨胀的影响：随着晶格体积增大，恢复力减弱，声子能量随之软化。势能仍为二次函数，但振动模式的频率会通过其格吕奈森参数 γ_i发生重整化：

$$\frac{\Delta E_i}{E_i} = \gamma_i \frac{\Delta V}{V} \qquad (2)$$

超出这一近似后，势能中的三次项和四次项使振动模式之间能够交换能量，并使振动与电子或自旋自由度耦合。这些纯非谐相互作用会缩短声子寿命并使光谱特征展宽，而三次项的不对称性还会在振幅较大时进一步软化频率。

对于 CuPc 和 CuOEP，声子能量随温度升高而软化、线宽展宽，表明其行为偏离谐性。为量化这些效应，我们使用高斯和沃伊特线型拟合声子峰（详情见补充信息第6节）。在 CuPc 中（图 3c、d），低能模（<150cm^{-1}）在 300 K 时最多软化 ~5 cm^{-1}，而线宽几乎没有变化；相比之下，较高能量的光学模（>200 cm^{-1}）能量几乎不变，但展宽显著，表明其寿命缩短。在 CuOEP 中，严重的光谱重叠使得难以可靠地拟合各个振动模式，因此相关趋势主要是定性的。不过，低能模和高能模都表现出明显软化（尤其是接近 240 cm^{-1} 的特征），这表明其非谐性更强。

利用原位中子衍射测得的热膨胀（图1g），通过准谐关系（式2）对这些频率位移进行建模。在两种体系中，低能模的软化与晶格膨胀近似呈线性关系，表明格吕奈森参数γ_i 能够捕捉大部分温度依赖行为（见图S42、S45）。对于低能模，CuPc的γ_i 值（$\gamma_i \approx 4$）显著大于CuOEP（$\gamma_i \approx 2$）。由于CuPc与CuOEP在这些能量处表现出相近的绝对频率位移，但CuOEP的膨胀要大得多，因此其振动谱对晶格膨胀的敏感性较低。CuOEP的β-乙基取代基削弱了分子间相互作用，使晶格软化，同时也使其振动模式与晶格应变部分解耦。铜八乙基卟啉晶体中分子的这种振动隔离，可能是其1/$T1$相较于CuPc更低的原因之一。

在 CuPc 中，低能量处出现软化而无展宽的趋势表明，这些声子可由准谐晶格膨胀模型很好地描述；而其高能光学模的谱线展宽则意味着纯非谐散射导致寿命缩短。CuOEP 的光谱比 CuPc 宽得多。两种样品均形成了良好的晶体（图 1e），因此我们排除了无序引起的展宽。对称性降低可通过开启在高对称性结构中原本被禁阻的额外散射通道来缩短声子寿命（35, 36）。CuOEP 本征矢量的结构畸变与混合特征可能激活此类额外的声子-声子过程。

这也解释了其高能模相对于 CuPc 更为显著的能量软化。局域伸缩模与面外运动的混合，可能将弯曲模通常更强的体积依赖性（更高的 γ_i）传递给伸缩振动模式。

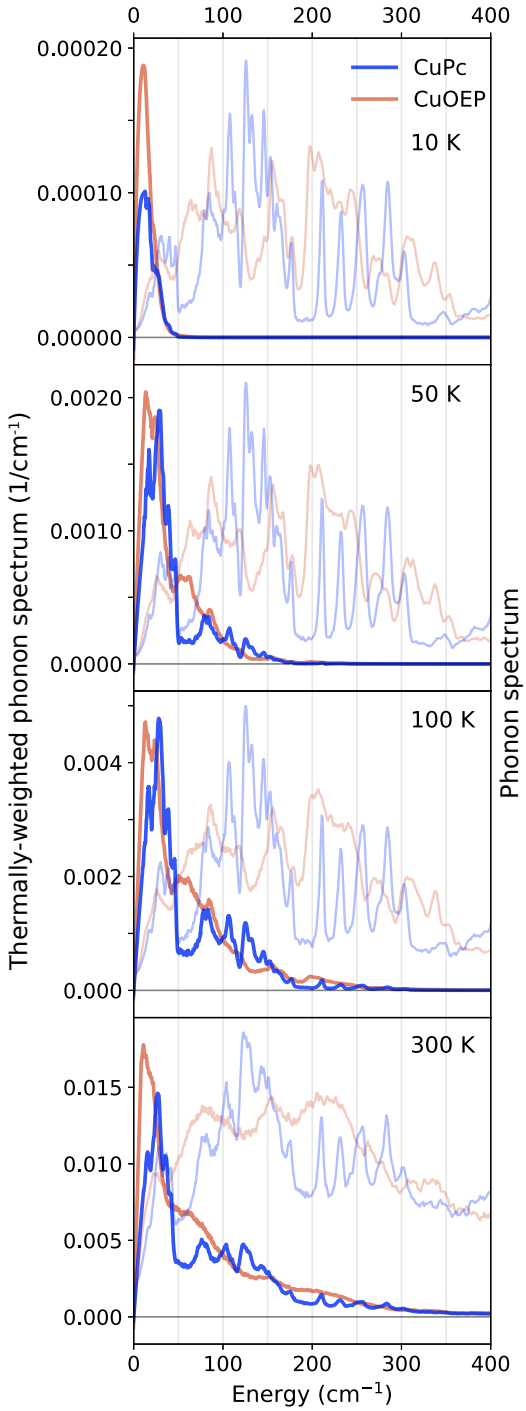

图***4***。*CuPc* 和 *CuOEP* 的热声子布居。不同温度下的玻色加权声子谱，并叠加实测声子谱以供参考（右侧坐标轴，浅色曲线）。*10*开尔文下的光谱是根据 *5–25*开尔文测量进行的线性插值。

热声子布居

除振动能和非谐性外，理解声子行为还需考虑其热布居。这与自旋-晶格弛豫相关，因为拉曼过程取决于声子模的初始占据数。通过用玻色-爱因斯坦占据数 $n(E,T)$ 对声子谱加权，可以直观呈现各温度下的声子模占据数，如图 4 所示。尽管 CuOEP 在 50 cm⁻1 以下的声子态密度较低，但与 CuPc 相比，其振动能较低，因此在 10开尔文以下的热布居更大。在此温度下，约 40 cm⁻1 的振动模式开始能够被热激发，这与图 2a 中的局域模拟合结果一致；该拟合将 CuPc 和 CuOEP 的自旋-声子耦合分别归因于约 42 cm⁻1 和 37 cm⁻1 的振动模式。到 40 开尔文时，所有低于 200 cm⁻1 的振动模式都已被占据。然而，10–40 开尔文之间没有出现新的弛豫通道，这表明该范围内的振动模式对自旋弛豫贡献很小。超过 40 开尔文后，高于 200 cm⁻1 的声子开始能够被激发。尽管其占据数仍低于低能模，但它们在较高温度下主导弛豫过程，说明其耦合强度更大。

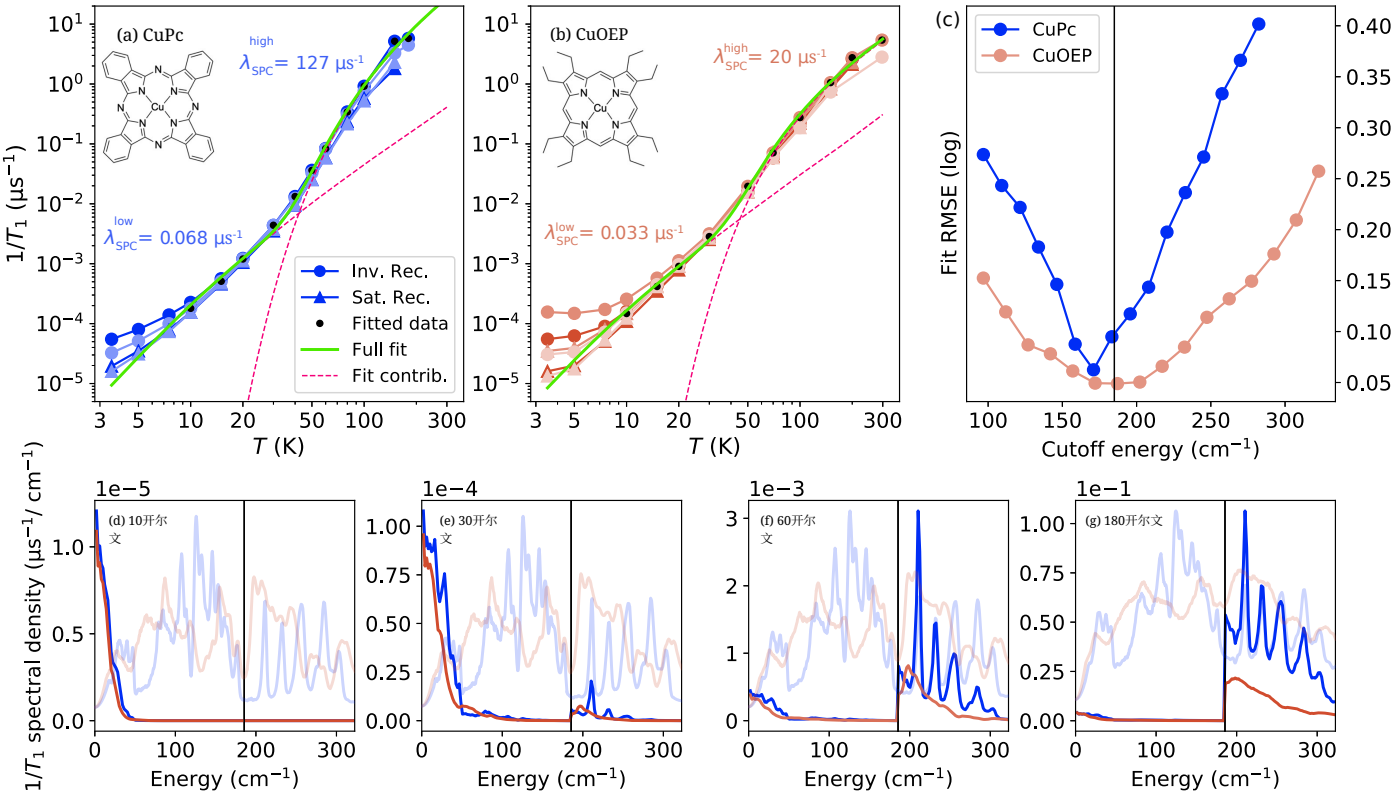

图 **5**。*CuPc* 和 *CuOEP* 中的自旋-声子耦合。*(a,b)* 使用反转恢复和饱和恢复序列，通过脉冲电子顺磁共振测量 *CuPc* 和 *CuOEP* 的自旋-晶格弛豫。不同深浅的颜色表示在不同磁场下的测量结果。绿色曲线表示对公式 *3* 的拟合，粉色虚线表示低能和高能声子的贡献。*(c)* 均方根拟合误差，以对数标度计算，随区分低能与高能声子区域的截止能量变化。*(d–g)* 不同温度下的自旋-晶格弛豫谱密度，展示参与弛豫过程的声子谱部分。

自旋-声子耦合

为超越对自旋-声子耦合的定性讨论，我们扩展了式 1 的局域模拟合模型。通过纳入实测声子谱 $G_T(E)$，我们可以对所有能量进行积分，并从中提取耦合强度 $\lambda_{S,\ c}(E)$，而非拟合声子能量。给定温度 T 下，双声子拉曼弛豫速率 $1/T_1$为：

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_T = \int_0^{E_{ph,max}} \lambda_{SPC}(\varepsilon) \cdot G_T(\varepsilon) \cdot \frac{e^{\varepsilon/k_B T}}{(e^{\varepsilon/k_B T}-1)^2} d\varepsilon\,, \qquad (3)$$

其中，$G_T(E)$ 归一化为 1，$E_{ph,\ max} = 600\ cm^{-1}$。我们假设 $\lambda_{S,\ c}(E)$ 不随温度变化（其对温度的依赖至多很弱（17））。为避免过度拟合，我们不纳入直接弛豫，仅使用 10开尔文以上的数据进行拟合。

主要目标是比较高占据数低能振动与强耦合光学模的贡献。因此，我们将耦合系数分为低能区和高能区：$\lambda_{S,\ c}(E) = \lambda_{S,\ }{}^{low}_{c} + \lambda_{S,\ }{}^{high}_{c}$。图 5a-b 展示了采用这两个系数对方程 3 进行的拟合，得到 CuPc 的 $\lambda_{S,\ }{}^{low}_{c}$ =0.068 μs^{-1} 和 $\lambda_{S,\ }{}^{high}_{c}$ = 127 μs^{-1}，以及 CuOEP 的 $\lambda_{S,\ }{}^{low}_{c}$ = 0.033 μs^{-1} 和 $\lambda_{S,\ }{}^{high}_{c}$ = 20 μs^{-1}。两种分子的低能耦合都比高能耦合系数低三个数量级。磁场方向（垂直或平行）和方法（反转恢复或饱和恢复）对拟合参数的影响见补充信息（SI）第 7 节。

通过最小化拟合的对数均方根误差，确定了划分低能区与高能区的截止能量（图 5c）。185 cm^{-1} 位于一个常见极小值附近，并与 CuPc 和 CuOEP 中的低强度谱隙相吻合，为这两种状态之间提供了一个自然边界。CuPc 和 CuOEP 在这两个能量区间之间的温度交叉分别出现在 42 开尔文和 45 开尔文。后者与通过对 CuOEP 进行脉冲EPR各向异性测量所确定的 47 开尔文交叉点（20）十分接近；该交叉点标志着从晶格主导的弛豫过程向更局域化弛豫过程的转变。

为检验我们方法的稳健性，我们采用不同的归一化截止能量和声子表示计算了自旋-声子耦合系数。 表1总结了主要结果，详细内容见补充信息第7节。 将归一化截断能从600 cm^{-1}降至380 cm^{-1}，会增强谱强度，并相应地使提取的自旋-声子耦合系数降低：CuOEP降低15%，CuPc降低约30%。$\lambda_{S与}{}^{high}_{c}$ 和$\lambda_{S的比值}{}^{low}_{c}$ 基本保持不变，表明相对强度得以保留。与使用VISION谱相比，采用声子态密度（并使用计算输入）对提取参数的影响更大。具体而言，$\lambda_{S约增至两倍，\ 而}{}^{low}_{c}$ 的变化不到30%，这反映了态密度中的谱权重向较高能量重新分布。在所有情况下，$\lambda_{S都}{}^{high}_{c}$ 比$\lambda_{S大近三个数量级}{}^{low}_{c}$。

表 *1*。 提取的自旋-声子耦合系数（单位：*μs⁻1*）对归一化截断能和声子表示变化的稳健性。参考值对应于图 *5* 的拟合结果。

分析条件	声子谱	E_{cutoff} (cm⁻1)	CuPc		CuOEP	
			λ_{SPC}^{low}	λ_{SPC}^{high}	λ_{SPC}^{high}	λ_{SPC}^{high}
参考文献	VISION	600	0.068	127	0.033	20
归一化	VISION	380	0.045	95	0.028	17
声子表示	DOS	600	0.135	111	0.082	26

该方法使我们能够直观呈现参与自旋弛豫的谱区。图5d–g展示了不同温度下$1/T_1$ 的谱贡献（方程3的被积函数），并叠加了相应的声子谱以供参考（浅色阴影曲线）。低温下，低于50 cm^{-1} 的低能模主导弛豫。高于185 cm^{-1} 、强耦合的光学模在30 K时便已显现其贡献，并且在更高温度下迅速增强。有趣的是，50–185 cm^{-1} 之间的振动模式在所有温度下对自旋弛豫的贡献都很弱。这是因为，与低能模式相比，它们的布居数较低；与高能声子相比，它们的耦合强度较弱。这解释了为何CuOEP在该谱区相对于CuPc红移的谱（图3a中的灰色阴影区域）对其自旋弛豫影响甚微。另一种拟合方法通过引入第三能量窗口来分离该谱区，得出的行为相同：拟合系数略有变化，但50–185 cm^{-1} 之间的振动模式对自旋弛豫的贡献仍显著低于低能和高能振动模式（见 图S52和图S53）。

在低能量/低温度范围内，自旋-晶格弛豫遵循热力学行为：所有声子模与自旋的耦合都较弱，其贡献仅取决于热布居。尽管 CuOEP 在低于 50 cm^{-1} 的范围内具有布居数更高的声子谱（图4a，10开尔文），但其耦合强度约为 CuPc 的一半（0.068 对比 0.033 μs^{-1}），因此弛豫略慢。由刚性分子平移主导的纯声学模式预计不会与自旋耦合 (21)；若拟合时排除低于 15 cm^{-1} 的此类模式，CuPc 与 CuOEP 的耦合强度差异依然存在（由于此类模式具有较大的热因子，SPC 绝对值升至 0.135 和 0.084 cm^{-1}，见图S51）。

随着温度升高，自旋弛豫偏离热驱动状态，且由高于 185 cm^{-1} 的振动模式主导。在两种分子中，这些强耦合区域包括面内剪式振动模式、扭转振动和对称伸缩振动，以及更高阶的面外起皱振动和鞍形振动。在此，CuPc 的耦合强度是 CuOEP 的 6.4 倍（127 对比 20 μs^{-1}）。自旋弛豫的配体场模型预测，对称伸缩振动会引起基态 *g* 值和少数自旋混合的最大变化，因此对 T_1 (12–14) 有显著贡献。不过，拟合得到的截止能量为 185 cm^{-1}，这表明还需要纳入能量低于对称伸缩振动的其他振动模式，才能重现数据。

在配体场理论中，电子激发态之间的能量间隔决定振动调制自旋–轨道耦合的强弱，进而影响 SPC 强度（13, 14）。然而，与 CuOEP 相比，CuPc 中更强的耦合无法归因于两者的配体场跃迁能；CuOEP 的配体场跃迁能反而略低（15, 37）。计算还表明，在单分子磁体中，较宽的声子线宽可能与较弱的拉曼弛豫相关（38），尽管 CuOEP 表现出

更慢的弛豫，尽管其振动模式更宽，这表明线宽效应并非此处的主导因素。

我们将CuOEP较弱的自旋-声子耦合归因于其较弱的分子间相互作用与第一配位层刚度增加的共同作用。这种刚度增加体现在能量更高的对称 Cu–N 伸缩振动模式上，有效地将与自旋耦合最强的局域（光学）模式同集体晶格运动隔离开来，与先前提出的振动解耦策略相一致(23–26)。我们注意到，在本研究中，低能声子的抑制不如这种解耦效应显著，因为CuOEP在20 cm^{-1}以下表现出更高的声子态密度。CuOEP较小的计算格吕奈森参数进一步支持这一解释，表明其低能声子受集体晶格膨胀的影响小于CuPc。面外 β-乙基取代基似乎起到振动阻尼器的作用，减弱了分子核心与周围晶格之间的耦合。

声子计算通过均方根位移（RMSD）证实了这一趋势；RMSD量化了单个原子的热平均振动振幅（详见补充信息第8节）。通过对300开尔文下直至400 cm^{-1}的所有振动模式贡献求和得到的逐原子RMSD，CuOEP（0.32 Å）大于CuPc（0.24 Å）。相比之下，分子核心（Cu及第一配位N原子）的逐原子RMSD，CuOEP（0.15 Å）小于CuPc（0.17 Å）。

尽管分子对称性破缺可以增加与自旋耦合的声子模数量（14），但CuOEP中面内和面外伸缩振动模式的混合似乎降低了它们的SPC强度。利用计算得到的本征矢量，我们通过综合考虑Cu–N 键的面内相对位移振幅及其相对相位，量化了各个振动模式的对称伸缩特征程度。CuPc的所有显著对称伸缩振动都集中在256 cm^{-1}附近，而CuOEP则表现出许多具有相当但较弱伸缩特征的振动模式，排名最高的振动模式位于350、268和288 cm^{-1}（完整排名见补充信息第8节）。除350 cm^{-1}处能量最高的伸缩振动外，CuOEP的振动模式在Cu–N 核心处表现出增强的面外运动和减弱的面内伸缩振动，从而导致总体伸缩特征低于CuPc。与这一图景一致，已报道的自旋-声子耦合系数（$\partial g/\partial Q_i$）^{2} 表明，CuOEP的三个主要混合伸缩振动模式的耦合强度相对于CuPc的对称伸缩分别降低了10倍、1.7倍和1.4倍（14, 15）。将振动能量转移到面外运动似乎会降低自旋-声子耦合效率。再加上伸缩能量的蓝移，这导致了CuOEP中观察到的较慢的自旋-晶格弛豫速率。

结论

顺磁分子中自旋-晶格弛豫的微观机制仍存在争议，主要原因是声子谱与自旋动力学之间直接的实验关联十分有限。我们结合非弹性中子散射与脉冲电子顺磁共振，提出了首个完全基于实验的框架，用于量化 $S = 1/2$ 系统中的自旋-声子耦合系数。

对于 CuPc 和 CuOEP，自旋弛豫由振动谱中的两个不同区域介导。在低温下，弛豫通过 50 cm^{-1} 以下的弱耦合晶格模发生；而在较高温度下，~185 cm^{-1} 以上的光学声子受到热激发，并以大近三个数量级的自旋-声子耦合系数主导拉曼弛豫。在 CuOEP 中，破坏

平面对称性的畸变会使晶格和分子间相互作用软化，并使振动运动从 Cu–N 核心重新分布到外围模式和面外模式。因此，与 CuPc 相比，尽管 CuOEP 的振动谱更易受到热激发，但在测得的整个温度范围内，其 Cu 核心处的有效自旋弛豫更弱。

在 CuOEP 中，自旋–声子解耦源于平面且刚性的分子核心；这种结构既能保持高能对称伸缩振动，又允许有限的面外畸变，从而减弱分子间耦合。采用这一策略时必须谨慎，因为过度的起伏畸变（CuOEP → CuTPP →CuTiPP）会使核心伸缩振动发生红移并加快弛豫（15），而庞大的外围取代基会增加占据数较高的低能声子密度，同样可能增强自旋-声子耦合（39）。

除了 CuPc 和 CuOEP，本文提出的方法也具有广泛的适用性。它提供了一种相对快速的定量方法，无需复杂的建模或数据分析，即可将晶体结构、晶格动力学与自旋弛豫联系起来。该框架还可扩展至含有多个未成对电子的体系，例如低能振动会使其在液氮温度以上无法保持自旋相干性的体系。中子谱学能够获取完整的振动谱，而氘代则可调整其权重，使其更侧重于热力学声子态密度。尽管目前仍无法获得特定振动模式的自旋-声子耦合系数，但对不同能量范围内的耦合进行定量分析，已能提供宝贵的机理见解。这种结合非弹性中子散射和电子顺磁共振的方法提供了一条实验途径，可用于探究构效关系，并指导设计相干时间更长的分子量子比特，尤其是在与量子传感应用最相关的室温附近。

材料与方法

合成

CuPc 购自 Sigma Aldrich。CuOEP 采用改进的文献方法（40），由八乙基卟啉（H2OEP，Strem Chemicals）合成。两种材料均在束流时间之前通过 PXRD 和电子顺磁共振进行了表征。合成细节见补充信息（SI）第 1 节。

非弹性中子散射

INS 是一种成熟的技术，可用于定量测定材料的完整振动谱 (41)。中子直接与原子核相互作用，不受选择定则限制，并能传递足够的动量以探测整个布里渊区。测量在散裂中子源（橡树岭国家实验室）的 VISION 光谱仪上进行 (28, 29)，该仪器对宽范围散射角上的强度进行积分，以获得多晶样品的声子态密度。约 500 mg 的 CuPc 或 CuOEP 粉末在氦气环境下密封于薄壁钒罐（直径 6 mm）中，以达到热平衡。使用白色入射中子束，在 5–300 K 范围内采集数据；每个温度下 CuPc 测量 20 min，CuOEP 测量 30 min，对应靶上的质子电荷分别为 0.8 和 1.2 C。使用 MANTID 软件包 (42) 对数据进行处理。随后对光谱进行校正，以扣除仪器背景、玻色占据数和多声子贡献，并在 Python 中归一化前去除弹性线。更多数据分析细节见补充信息第 4 节。

衍射

在 VISION 上进行非弹性测量的同时，利用对弹性散射中子的飞行时间分析采集弹性中子散射数据。由于氢的非相干截面较大，我们的材料产生的衍射图谱较宽，但仍可在记录声子谱的同时追踪晶格随温度的膨胀。我们还对两种材料进行了粉末X射线衍射（PXRD）测量。测量使用 Rigaku SmartLab 衍射仪进行，采用 Cu Kα 辐射和 Kβ 滤波器。使用文献报道的单晶结构作为起始模型 (32, 43)，在 GSAS-II 中对衍射图谱进行 Rietveld 精修。通过拟合高斯函数获得峰位置。拟合细节和提取的参数见补充信息第 2 节。

脉冲电子顺磁共振

脉冲电子顺磁共振测量在静磁场中经短微波脉冲激发后，自旋极化恢复到平衡状态的过程。使用 Bruker ELEXSYS E580 波谱仪，在 X 波段通过反转恢复脉冲序列测定自旋-晶格弛豫时间（$T1$），测量温度范围为 3.5–300 K。在低温下，$T1$ 较长，谱扩散可能会影响表观弛豫时间；因此还使用初始饱和恢复脉冲测量了$T1$，以抑制扩散效应。为尽量减小偶极-偶极相互作用并测量声子的影响，将 CuPc 和 CuOEP 按 1:1000 的比例稀释到同构抗磁主体（ZnPc 和 ZnOEP）中。在两个磁场方向（0.317 和 0.339 T）测定了 CuPc 的$T1$值，在三个磁场方向（0.313、0.338 和 0.349 T）测定了 CuOEP 的$T1$值，分别对应于平行和垂直的g张量取向。采用拉伸指数函数拟合弛豫曲线，以提取$T1$常数。完整数据集及拟合结果见补充信息第 3 节。

声子计算

使用投影缀加波方法（45, 46），通过维也纳从头算模拟软件包（VASP）（44）进行了自旋极化密度泛函理论（DFT）计算。采用实验晶体结构作为初始模型（32, 43）。CuOEP和CuPc晶胞分别含有85个原子（一个Cu）和114个原子（两个Cu）。为处理局域化Cu 3d电子，应用了4.0 eV的Hubbard U校正。尽管Cu(II)中心之间的磁耦合很弱，

研究发现，反铁磁自旋构型可略微降低总能量并提高数值稳定性。对于 CuOEP，这需要使用 1 × 1 × 2 磁性超胞。电子结构计算采用以 Γ为中心的 k点网格，CuOEP 使用 2 × 2 × 3 ，CuPc 使用 2 × 7 × 3 。结构均经过充分弛豫，色散相互作用采用 optB86b-vdW泛函处理（47, 48）。声子计算采用 Phonopy（49）通过有限位移法进行，CuOEP 使用磁性晶胞，CuPc 使用 1 × 2 × 1 超胞。随后使用 OCLIMAX（50）将所得振动模式转换为模拟的非弹性中子散射谱。更多详情见补充信息第 8 节。

致谢

本研究使用了散裂中子源的资源。该设施是美国能源部科学办公室用户设施，由橡树岭国家实验室运营。分配给 VISION（BL-16B）的机时对应提案编号 IPTS-32795.1。本研究使用了通过 VirtuES项目提供的计算资源，该项目由实验室定向研究与开发计划和 ORNL 的科学计算与数据环境（CADES）资助；此外还使用了国家能源研究科学计算中心（NERSC）的资源。NERSC 是美国能源部科学办公室用户设施，位于劳伦斯伯克利国家实验室，根据合同编号 DE-AC02-05CH11231 运营，本研究使用了 NERSC 资助编号 ERCAP0024340。加州理工学院电子顺磁共振设施感谢贝克曼研究所和陶氏下一代教育者基金的支持。我们特别感谢 ORNL 束线科学家 Luke Daemen 博士以及加州理工学院电子顺磁共振设施经理 Paul Oyala 博士提供的实验支持。我们谨此感谢美国能源部（DOE）基础能源科学办公室量子信息科学计划（DE-SC0022920）提供的经费支持。

参考文献

1. J. F. Barry，等，利用金刚石中的量子缺陷对单神经元动作电位进行光学磁检测。*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113**，14133–14138（2016）。2. G. Kucsko，等，活细胞中的纳米尺度测温。*Nature* **500**，54–58（2013）。3. I. Lovchinsky，等，利用量子逻辑对单个蛋白质进行核磁共振检测与光谱分析。*Science* **351**，836–841（2016）。4. G. Balasubramanian，等，同位素工程金刚石中的超长自旋相干时间。*Nature Mater.* **8**，383–387（2009）。5. C.-J. Yu、S. Von Kugelgen、D. W. Laorenza、D. E. Freedman，量子传感的分子方法。*ACS Cent. Sci.* **7**，712–723（2021年）。6. J. M. Zadrozny、D. E. Freedman，无核自旋三价铁配合物中受自旋-晶格弛豫限制的量子比特控制。*Inorg. Chem.* **54**，12027–12031（2015）。7. M. J. Amdur，等，通过化学调控自旋-晶格弛豫，发现一种室温分子量子比特。*Chem. Sci.* **13**，7034–7045（2022年）。8. J. K. Staab、Md. K. Rahman、N. F. Chilton，分子内桥联策略可抑制镝茂单分子磁体中的双声子拉曼自旋弛豫。*Phys. Chem. Chem*

物理学 **26**, 17539–17548 (2024)。9. C. L. Degen, F. Reinhard, P. Cappellaro，量子传感。《现代物理评论》 **89**, 035002 (2017)。10. C. Ryan, V. Briganti, C. Hogan, M. O'Neill, A. Lunghi，分子晶体中的自旋退相干：核自旋浴与电子自旋浴。《化学物理杂志》 **163**, 134104 (2025)。

11. A. H. Follmer, R. D. Ribson, P. H. Oyala, G. Y. Chen, R. G. Hadt，温度依赖的铜酞菁和氧钒酞菁中电子自旋弛豫的共价作用与自旋–轨道耦合作用。J. Phys. Chem. A 124, 9252–9260 (2020)。12. R. Mirzoyan, R. G. Hadt，分子量子比特的动态配体场：通过自旋-声子耦合导致退相干。Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 11249 (2020)。13. R. Mirzoyan, N. P. Kazmierczak, R. G. Hadt，分子电子自旋量子比特退相干贡献的分解：动态配体场方法。Chem. Eur. J. 27, 9482–9494 (2021)。14. N. P. Kazmierczak, R. Mirzoyan, R. G. Hadt，配体场对称性对分子量子比特相干性的影响。J. Am. Chem. Soc. 143, 17305–17315 (2021)。15. N. P. Kazmierczak, N. E. Lopez, K. M. Luedecke, R. G. Hadt，通过共振拉曼光谱确定褶皱型 Cu(II) 卟啉中自旋弛豫的关键振动。Chem. Sci. 15, 2380–2390 (2024)。16. F. Santanni, 等，探究分子自旋量子比特中的振动对称性效应与核自旋经济原则。Inorg. Chem. 60, 140–151 (2021)。17. A. Albino, 等，[VO(acac) $_2$] 中自旋-声子耦合的温度依赖性：计算与光谱研究。J. Phys. Chem. C 125, 22100–22110 (2021)。18. A. Lunghi，迈向自旋-声子弛豫时间的精确预测：开放量子系统理论的从头算实现。Sci. Adv. 8, eabn7880 (2022)。19. A. Lunghi, S. Sanvito，固态电子自旋自旋寿命的极限。J. Phys. Chem. Lett. 11, 6273–6278 (2020)。20. N. Kazmierczak, P. Oyala, R. Hadt, 分子电子自旋弛豫中声子特性的光谱特征。ACS Cent. Sci. 10, 2353–2362 (2024)。21. A. Lunghi, S. Sanvito，声子如何使分子自旋弛豫？Sci. Adv. 5, eaax7163 (2019)。22. E. Garlatti, 等，利用四维非弹性中子散射和密度泛函理论揭示分子量子比特中的声子。Nat. Commun. 11, 1751 (2020)。23. M. Briganti, 等，镝配位化合物中 Orbach 和拉曼自旋-晶格弛豫的完整从头算视角。J. Am. Chem. Soc. 143, 13633–13645 (2021)。24. R. Nabi, 等，分子固体中自旋-声子耦合与自旋动力学的精确高效计算。J. Am. Chem. Soc. 145, 24558-24567 (2023)。25. A. Lunghi, F. Totti, S. Sanvito, R. Sessoli，缓慢……中自旋-声子耦合的分子内起源

-

弛豫分子磁体。*Chem. Sci.* **8**，6051–6059 (2017)。26. A. Chiesa，等，理解具有高阻塞温度的单离子磁体中的磁弛豫。物理评论*B* **101**，174402 (2020)。

27. E. Garlatti，等，超低能振动在分子量子比特弛豫动力学中的关键作用。*Nat. Commun.* **14**，1653 (2023)。28. Z. Xue，等，配位化学研究中的中子仪器。《欧洲无机化学杂志》**2019**，1065–1089 (2019)。29. A. Ramirez-Cuesta, R. Balderas Xicohtencatl, Y. Cheng，非弹性中子散射：研究材料中氢的独特工具。《材料研究杂志》 **39**，727–736 (2024)。30. W. R. Scheidt, I. Turowska-Tyrk，(八乙基卟啉根)钴(II)的晶体和分子结构。四配位 M(TPP) 和 M(OEP) 衍生物（M = Fe-Cu）结构的比较。面探测器数据的使用。*Inorg. Chem.* **33**，1314–1318 (1994)。31. C. J. Brown，β-铜酞菁的晶体结构。《化学学会志 *A* 辑》，2488–2493 (1968)。32. R. Pak, W. R. Scheidt，(2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基卟啉根)铜(II)的结构。《晶体学报 *C* 辑》 **47**，431–433 (1991)。33. T. V. Basova, B. A. Kolesov，铜酞菁的拉曼光谱：实验与计算。《结构化学杂志》 **41**，770-777 (2000)。34. L. D. Sparks, W. R. Scheidt, J. A. Shelnutt, π-π相互作用对晶态铜(II)八乙基卟啉分子结构和共振拉曼光谱的影响。*Inorg. Chem.* **31**，2191–2196 (1992)。35. A. M. A. Leguy，等，动态无序、声子寿命以及甲铵铅卤化物钙钛矿振动光谱中振动模式的归属。*Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**，27051–27066 (2016)。36. R. Yang, S. Yue, Y. Quan, B. Liao，基于群论形式体系的晶体对称性非谐声子-声子散射选择定则。物理评论*B* **103** (2021)。37. N. P. Kazmierczak, R. G. Hadt，通过T_1各向异性阐明配体场对分子量子比特自旋弛豫的贡献。*J. Am. Chem. Soc.* **144**，20804–20814 (2022)。38. R. Nabi, B. E. Atkinson, J. K. Staab, J. M. Skelton, N. F. Chilton，低能声子寿命对镝茂金属单分子磁体磁弛豫的影响。《化学通讯》**60**，13915–13918 (2024)。39. S. H. Lohaus，等，量化外围取代基对氧钒分子量子比特自旋-晶格弛豫的影响。《卟啉与酞菁杂志》 **28**，383–389 (2024)。40. H. Ogata，等，单氮杂卟啉和反式二氮杂卟啉的吸收、磁圆二色性、红外光谱、电化学性质及分子轨道计算。《欧洲无机化学杂志》(2004)。41. G. L. Squires，热中子散射理论导论，第3版（剑桥大学出版社，2012）。

42. O. Arnold 等，《Mantid——用于中子散射和μ SR实验的数据分析与可视化软件包》。核仪器与方法物理研究A 764，156–166（2014）。43. H. Jiang 等，通过改变金属–π/π–π 相互作用调控单晶金属酞菁中的空穴迁移率。德国应用化学国际版 57，10112–10117（2018）。44. G. Kresse、J. Furthmüller，使用平面波基组进行从头算总能计算的高效迭代方案。物理评论B 54，11169–11186（1996）。45. P. E. Blöchl，投影缀加波方法。物理评论B 50，17953–17979（1994）。46. G. Kresse、D. Joubert，从超软赝势到投影缀加波方法。物理评论B 59，1758–1775（1999）。47. J. P. Perdew、K. Burke、M. Ernzerhof，广义梯度近似变得简单。物理评论快报 77，3865–3868（1996）。48. J. Klimeš、D. R. Bowler、A. Michaelides，范德华密度泛函的化学精度。物理学杂志：凝聚态物质 22，022201 （ 2010 ）。49. A. Togo 、 I. Tanaka，材料科学中的第一性原理声子计算。Scripta Materialia 108，1–5（2015）。50. Y. Q. Cheng、L. L. Daemen、A. I. Kolesnikov、A. J. Ramirez-Cuesta，非弹性中子

n

使用 OCLIMAX 的散射光谱。化学理论与计算 **15**, 1974–1982（2019）。