将自旋-晶格弛豫理论扩展至三声子过程

NilanjanaChanda，AlessandroLunghi*
School of Physics, AMBER and CRANN Institute, Trinity College, Dublin 2, Ireland

自旋-晶格弛豫理论已发展近一个世纪，但对于其中相互作用本质的一些关键假设，始终未得到充分验证。这些假设包括弱耦合近似；该近似使得以微扰方式描述自旋动力学成为可能，并由此形成了以单声子和双声子过程描述自旋弛豫的经典理论。在此，我们将自旋弛豫的第一性原理理论扩展至三声子过程，并将其应用于一种自旋-1/2 氮化铬配合物的范德华晶体。结果表明，对于这种分子，三声子过程对自旋弛豫的贡献只有在实验无法达到的温度下才会变得显著，从而为自旋弛豫理论中弱自旋-声子耦合假设的有效性提供了前所未有的证据。同时，我们通过数值计算表明，自旋-声子耦合只需略微增强，三声子过程与双声子过程的效率便会在室温下发生交叉。这既展现了分子材料中出现三声子效应的可能性，也为系统探索自旋系统中的强耦合铺平了道路。

arXiv:2603.05393v1 [quant-ph] 5 Mar 2026

引言

在固体中，电子自旋与晶格振动（即声子）之间的能量交换过程近一个世纪以来一直十分重要，尤其是在磁共振实验中研究恢复热平衡的过程中；这一过程称为自旋-晶格弛豫或自旋-声子弛豫。近年来，随着量子信息科学和量子技术的发展，对自旋-声子弛豫进行定量理解，也已成为研究广泛磁性材料和量子架构的关键，包括分子纳米磁体[1],过渡金属 [2], 稀土离子 [3]和固态量子比特，例如例如氮-空位（NV）中心（金刚石中的缺陷）[4, 5], 量子点 [6], 以及二维材料中的缺陷 [5, 7]。

固体中自旋-晶格弛豫的首个理论处理由 Waller 于 1932 [8]提出。他首次计算了声子调制偶极-偶极相互作用时的弛豫时间，并讨论了自旋通过单声子直接过程以及双声子拉曼过程向晶格传递能量的过程。然而，Waller 发现低温下的弛豫时间非常长，这与 Gorter 在 1936 [9]获得的实验结果不符。大约在同一时期，Heitler 和 Teller（1936） [10] 以及 Fierz（1938） [11] 考虑了声子对晶体电场的调制，并指出晶体电场的调制所产生的自旋-晶格相互作用，远强于磁偶极相互作用调制所产生的相互作用。Kronig（1939） [12]和 Van Vleck（1939、1940）[13, 14] 定量计算了晶体电场调制对铁族矾的影响，所得结果与 Gorter（1936）以及 Teunissen 和 Dijkstra（1938）在高温范围内的实验结果定量吻合，但未能解释他们在液氦温区的许多实验结果。在这些早期成果的基础上，Orbach 后来提出以唯象方式运用自旋-晶格弛豫理论 [3] ，而非试图从第一性原理作出预测；最终形成了自旋弛豫的经典图景：它可由交换一个共振声子（直接弛豫）、多个单声子过程（Orbach 弛豫）或同时发生的双声子过程（拉曼弛豫）来介导。

在这些早期尝试预测固态磁性系统中自旋-晶格弛豫的同时，开放量子系统的一般理论也逐渐形成。1946年，Bloch提出了一组以磁化为变量的现象学方程，即广为人知的布洛赫方程，用以解释核磁共振（NMR）中的弛豫过程 [15]。在这一形式体系中，热平衡的建立由两个时间常数决定，分别是自旋-晶格弛豫时间 T_1 和自旋-自旋弛豫时间 T_2。受此启发，Redfield于1957年提出了对弛豫过程的微观描述，并推导出自旋系统密度算符的运动方程，即量子主方程（QME） [16]。弛豫过程在数学上表示为一个超算符，该超算符通过对一般形式的系统-环境相互作用进行二阶微扰处理而计算得到。因此，Redfield理论可被视为研究开放量子系统动力学（包括相干过程）的首个形式化理论。几年后，在1976年，Gorini、Kossakowski、Sudarshan [17] 以及同时独立开展研究的Lindblad [18] ，分别提出了量子动力半群生成元的最一般形式，即定义马尔可夫量子主方程的GKSL形式。这一结果已成为开放量子系统微观研究和现象学研究的标准结论

* lunghia@tcd.ie

。 [19–22]

然而，在许多实际情形中，Born-Markov近似或弱耦合近似可能会失效，例如 系统与环境之间的时间尺度分离失效、系统-环境耦合较强、初始系统-环境关联较大、储库具有结构或有限，或温度较低等 [23]。在这类情形下，需要更通用的方法。开放量子系统动力学的形式精确描述通常通过两种不同的方法进行研究：含时非局域的 Nakajima-Zwanzig量子主方程（NZ量子主方程） [24, 25]；以及无卷积或含时局域的量子主方程（TCL量子主方程） [26–28]，其表达式为

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \hat{\hat{R}}(t,t_0)\hat{\rho}(t)\,. \tag{1}$$

即使不离开马尔可夫区间，也可以利用TCL形式的量子主方程，通过对生成元 $\hat{R}(t,\ t_0)$ 关于系统-环境耦合进行微扰展开，研究开放量子系统动力学。采用这种方法，可以解释任意量子系统中的弛豫和退相干过程，而该系统不一定与环境弱耦合。 [29] 借助阻尼 Jaynes-Cummings模型，详细讨论了这种方法广泛的有效范围。特别是，研究表明，对于很大范围内具有物理意义的参数，TCL量子主方程的四阶近似与精确解相当接近 [30]。这种微扰处理常用于研究与谐振子浴相互作用的自旋系统，这类系统称为自旋-玻色子模型 [31]，因而为讨论分子晶体或其他固态系统（如缺陷或杂质）中的自旋-声子弛豫提供了理想的理论基础。

近年来，类似于 TCL 的方法确实已被用于系统地整合开放量子系统理论与第一性原理方法，旨在完成近 100 年前由 Waller、Kronig 和 Van Vleck 开启的这一进程 [32–35]。这种称为 T 矩阵形式主义的理论框架，相当于对完整 TCL 量子主方程 [36] 的简化，只保留以广义费米黄金定则形式出现的项 [37]。将这些量子主方程与电子结构方法相结合后，便可确定针对特定分子实现前者所需的全部系数，从而确保对所有相关相互作用进行完全非参数化的处理，其中包括自旋和声子谱，以及自旋-声子耦合系数。经二阶和四阶微扰处理的单声子过程和双声子过程现已得到充分表征 [32–35]。

在本工作中，我们采用 T-矩阵形式体系，该体系系统地纳入所有可能阶次的自旋-声子跃迁，并扩展现有工作，以纳入三声子过程对自旋-晶格弛豫的贡献。为量化这些项的相关性，我们

基于从头算方法近期在预测固态自旋-1/2分子材料中自旋-声子弛豫方面取得的成功，并对一种Cr(V) 配位化合物 [35]数值实现该理论。此类分子作为分子量子比特正受到密切关注，其室温弛豫机制的关键问题在文献中仍存在争议[38, 39], ，从而为检验理论与计算工作提供了良好机会。结果表明，对于此类系统，双声子弛豫理论是合理的，但自旋-声子耦合相对较小的增强就可能使强耦合效应变得有效。

T 矩阵自旋弛豫理论

一般理论

传递矩阵或 T-矩阵形式最初是在散射理论中提出的，后来发展为用于描述隧穿过程。该框架定义了一个算符 T，可将自由散射态变换为相互作用散射态。多年来， T-矩阵理论已广泛应用于凝聚态物理 [40, 41] 和核物理 [42, 43] 领域。此后， T-矩阵形式被扩展用于解释分子系统 [44, 45]中发生的隧穿和弛豫过程。这里，我们简要概述如何利用含时微扰理论推导 T-矩阵公式，以计算该框架下的跃迁率，并说明它与精确 TCL 生成元之间的联系。

考虑一个由以下总哈密顿量描述的量子系统，

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \hat{H}(t) \tag{2}$$

其中 H_0 表示未受微扰系统的哈密顿量，而 $H(t)$ 表示在遥远过去绝热开启的微扰，即 $t_0 \to -\infty$，使得

$$\hat{H}(t) = \hat{H}e^{\eta t}\,, \tag{3}$$

其中速率 η 是一个很小的正数。选择这种绝热开启方式意味着，在初始时刻 $t_0 = -\infty$，系统与环境彼此解耦。

量子系统从时刻 t_0 到 t 的时间演化由幺正传播子 $U(t,t_0)$定义，

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)\ |\psi(t_0)\rangle. \tag{4}$$

将方程 4 代入薛定谔方程（用相互作用绘景表示），可得:

$$\frac{d}{dt}\hat{U}(t,t_0) = -\frac{i}{\hbar}\ \hat{H}^I(t)\ \hat{U}(t,t_0). \tag{5}$$

其中 $\hat{H}^I(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar}\hat{H}(t)\ e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}$。方程 5 可在区间 $[t_0, t]$ 内通过迭代求解 $U(t, t_0)$，从而得到传统的戴森级数，

$$\hat{U}(t,t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t} dt_n \, \mathcal{T}[\hat{H}^I(t_1)\hat{H}^I(t_2)\ldots\hat{H}^I(t_n)]\,, \tag{6}$$

其中 $\mathcal{T}$ 表示时间排序算符。式6中 $U(t, t_0)$的这一表达式被视为无穷阶微扰理论的出发点。

在时刻 t观测到从初态 $|i\rangle$ 跃迁到末态 $|f\rangle$的概率可表示为（详细推导见补充材料），二者均为 H_0的本征态，

$$P_{fi} = |\langle f|i(t)\rangle|^2 = = \frac{e^{2\eta t}}{[(E_f - E_i)^2 + (\eta\hbar)^2]}\left|\langle f|\hat{T}|i\rangle\right|^2, \tag{7}$$

其中算符 T 定义为，

$$\hat{T} = \sum_{n=1}^{\infty} \hat{H}\left[\frac{1}{(E_i - \hat{H}_0 + i\hbar\eta)}\hat{H}\right]^{n-1} = \sum_{n=1}^{\infty}\hat{T}^{(n)}. \tag{8}$$

根据式7，态$|i\rangle$ 与 $|f\rangle$ 之间对应于 $\eta \to 0^+$ 的跃迁率可表示为

$$R_{fi} = \frac{dP_{fi}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\hat{T}|i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i)\,, \tag{9}$$

其中 E_i 和 E_f 分别是态 $|i\rangle$和 $|f\rangle$的本征能量。式9所示表达式将密度矩阵对角元的一个与时间无关（马尔可夫）生成元定义为

$$\dot{\rho}_{ff} = R_{fi}\,\rho_{ii}(0) \sim R_{fi}\,\rho_{ii}(t)\,, \tag{10}$$

其中，式10右端所作的近似恰好是开放量子系统动力学的 T矩阵近似与精确TCL形式 [46]之间的差别。对此类近似有效性的讨论超出了本工作的范围，将另行论述。

式9给出的表达式反映了广义费米黄金定则，可用于定义任意微扰阶下量子主方程的生成元，即

$$R_{fi} = \sum_{n=1}^{\infty} R_{fi}^{(2n)}\,. \tag{11}$$

我们注意到，公式 11 中生成元只出现在偶数阶，这是因为假设微扰的期望值为零；线性自旋-声子相互作用便属于这种情形。前两个阶的表达式 $n = 1$,2 已经推导出来 [32, 34], ，此处我们将探讨 $n = 3$ 的情形。

自旋-声子耦合

现在，我们明确考察范德华分子晶体的热动力学所产生的电子自旋与其周围声子浴之间的相互作用。下文中，我们将该系统称为自旋，但这一形式体系实际上适用于任何与玻色环境相互作用的量子系统。总哈密顿量表示为

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + e^{\eta t}\hat{H}_{\rm sph}\,, \tag{12}$$

其中 $\hat{H}_0 = \hat{H}_s + \hat{H}_{\rm ph}$ 表示解耦的自旋-声子系统，自旋哈密顿量 $\hat{H}_s$ 描述分子系统的低能电子态，而声子哈密顿量 $\hat{H}_{\rm ph}$ 被视为一组量子谐振子。自旋与声子浴之间的耦合 $\hat{H}_{\rm sph}$表示系统中的微扰；在弱耦合近似下，它被视为 $\hat{H}_s$ 相对于与声子 $\hat{Q}_\alpha = (a_\alpha^\dagger + a_\alpha)$ 相关联的原子位移的泰勒展开，并取至一阶，如下所示，

$$\hat{H}_{\rm sph} = \sum_\alpha \left(\frac{\partial \hat{H}_s}{\partial \hat{Q}_\alpha}\right)\hat{Q}_\alpha = \sum_\alpha V^\alpha \hat{Q}_\alpha\,. \tag{13}$$

$\hat{H}_s$ 的本征态假定为非简并，并记为 $|a\rangle$，而 $\hat{H}_{\rm ph}$ 的本征态记为 $|v\rangle$，对应于每个振动自由度的任意可能占据 $|n_\alpha\, n_\beta \ldots\rangle$。因此，复合系统（自旋 + 声子）的 $\hat{H}_0$ 的本征态将表示为 $|i\rangle = |a\ n_\alpha\, n_\beta \ldots\rangle$。结果可推广至完整密度矩阵以及简并的 [47], ，但此处我们将重点研究张成 H_0各态的密度矩阵对角元的时间演化，遵循上一节详述的 T矩阵形式，并假定 $\hat{H}_{\rm sph}$ 起微扰作用。

二阶生成元

现在，我们将 $n = 1$ 代入公式 8 中的 T 矩阵表达式，并推导出公式 11 中给出的生成元的二阶贡献表达式。对于 $n = 1$, T 矩阵可简单写为

$$\hat{T}^{(1)} = \hat{H}_{\rm sph}\,, \tag{14}$$

从而得到二阶生成元:

$$R_{fi}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\hat{H}_{\rm sph}|i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i). \tag{15}$$

由于湮灭（产生）算符 a_α ($a_\alpha^\dagger$) 在态 $|i\rangle$ 和 $|f\rangle$ 之间只作用一次，跃迁将

仅发生在占据数相差一个 α 声子的态之间。因此，我们将考虑一个初态

$$|i\rangle = |a\ n_\alpha\rangle. \tag{16}$$

和末态

$$|f^+\rangle = |b\ (n_\alpha + 1)\rangle \tag{17}$$
$$|f^-\rangle = |b\ (n_\alpha - 1)\rangle\,, \tag{18}$$

但不包括 $i = f$，该情形将单独处理。

我们首先考虑情形 $|f^+\rangle = |b\,(n_\alpha + 1)\rangle$。与该末态相关的 $H_{\rm sph}$ 的唯一非零贡献是 $V^\alpha a^\dagger_\alpha$。将式 17 和 16 代入式 15，并对所有可能的初始声子态 $|n_\alpha\rangle$进行统计平均，可得末态 $|f^+\rangle$ 的跃迁率为

$$R^+_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\sum_\alpha |V^\alpha_{ba}|^2\, G_+(\omega_{ba}, \omega_\alpha)\,, \tag{19}$$

其中，V^α_{ba} 表示线性耦合算符在声子模 α 下、$|b\rangle$ 和 $|a\rangle$ 这两个ˆ H_s的本征态之间的矩阵元，$G_+(\omega_{ba}, \omega_\alpha) = (\bar n_\alpha + 1)\ \delta(\omega_{ba} + \omega_\alpha)$，其中 $\hbar\omega_{ba} = (E_b - E_a)$ 为自旋态之间的能级间距，而 $\bar n_\alpha = [\exp(\hbar\omega_\alpha/{\rm k_B}T) - 1]^{-1}$ 表示遵循玻色-爱因斯坦分布的热声子占据数。跃迁率表达式中狄拉克δ函数的存在，证实了该过程满足能量守恒。式 19 所示跃迁率对应的物理图像在图 1 中作了示意：自旋从较高能态 $|a\rangle$ 跃迁至较低能态 $|b\rangle$，同时向晶格中发射一个声子。

同样，对于情形 $|f^-\rangle = |b\,(n_\alpha - 1)\rangle$，我们注意到，$H_{\rm sph}$ 对应跃迁的唯一非零贡献是 $V^\alpha a_\alpha$。将公式 17 和 16 代入公式 15，并进行与之前相同的平均，得到跃迁率

$$R^-_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\sum_\alpha |V^\alpha_{ba}|^2\, G_-(\omega_{ab}, \omega_\alpha)\,, \tag{20}$$

其中 $G_-(\omega_{ab}, \omega_\alpha) = \bar n_\alpha\ \delta(\omega_{ab} - \omega_\alpha)$。

由二阶生成元引起的自旋从状态 $|a\rangle$ 跃迁到状态 $|b\rangle$ 的总跃迁率，可通过对所有单声子过程求和来确定，即

$$R^{(2)}_{ba} = R^+_{ba} + R^-_{ba}. \tag{21}$$

四阶生成元

现在，我们将 $n = 2$ 代入公式 8 中的 T 矩阵表达式，并推导出四阶

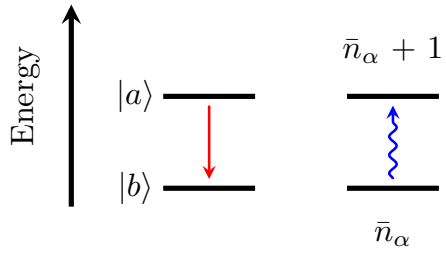


图 1. 由生成元 $R^{(2)}_{ba}$ 所规定的共振单声子发射（蓝色波浪线）过程引起的自旋从状态 $|a\rangle$ 跃迁到状态 $|b\rangle$（红色实线）。

对公式 11 中给出的生成元的贡献。对于 $n = 2$，T 矩阵可计算为

$$\hat T^{(2)} = \sum_l \hat H_{\rm sph}\left[\frac{|l\rangle\langle l|}{(E_i - E_l + i0^+)}\hat H_{\rm sph}\right], \tag{22}$$

其中在算符之间引入完备基 $\{|l\rangle\}$（如补充材料所示），从而得到由下式给出的四阶生成元

$$R^{(4)}_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\sum_l \frac{\langle f|\hat H_{\rm sph}|l\rangle\langle l|\hat H_{\rm sph}|i\rangle}{(E_i - E_l + i0^+)}\right|^2 \delta(E_f - E_i). \tag{23}$$

ˆ由于 $H_{\rm sph}$ 现在在初态与末态之间作用两次，我们将考虑涉及两个声子 α 和 β占据数变化的跃迁。因此，对于一般的初态

$$|i\rangle = |a\ n_\alpha n_\beta\rangle\,, \tag{24}$$

将有四种可能的末态：$|f^{++}\rangle$、$|f^{--}\rangle$、$|f^{+-}\rangle$、$|f^{-+}\rangle$（详见补充材料）。

让我们考虑情形 $|f^{-+}\rangle = |b\,(n_\alpha - 1)(n_\beta + 1)\rangle$。对于 $\alpha \neq \beta$，对 l求和时只有两个可能的中间态具有非零贡献，

$$|l\rangle = |c\ (n_\alpha - 1)n_\beta\rangle\,, \tag{25}$$
$$|l\rangle = |c\ n_\alpha(n_\beta + 1)\rangle\,. \tag{26}$$

将式24代入式23，并对所有可能的初始声子态 $|n_\alpha n_\beta\rangle$取统计平均，我们得到末态 $|f^{-+}\rangle$ 的跃迁率为

$$R^{-+}_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\sum_{\alpha<\beta}\left|T^{\beta\alpha,-}_{ba} + T^{\alpha\beta,+}_{ba}\right|^2\ G_{-+}(\omega_{ba}, \omega_\alpha, \omega_\beta). \tag{27}$$

其中

$$T^{\alpha\beta,\pm}_{ba} = \sum_c \frac{V^\alpha_{bc}V^\beta_{ca}}{(E_c - E_a \pm \hbar\omega_\beta)} \tag{28}$$

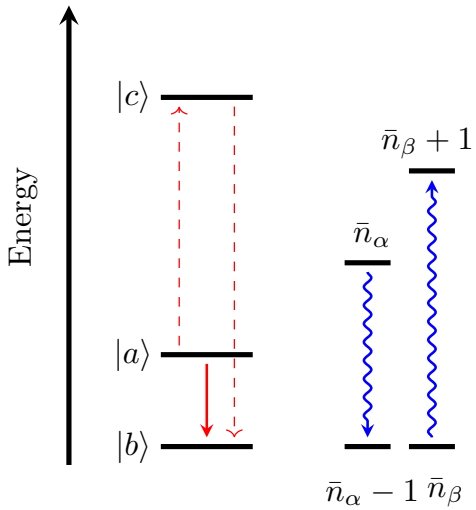


图 2。由于超算符 $R_{ba}^{(4)}$ 所决定的双声子过程，状态 $|a\rangle$ 到 $|b\rangle$ 发生自旋跃迁（红色实线）；在该过程中，一个声子被吸收、另一个声子同时被发射（蓝色波浪线），且整个过程通过到达激发自旋态 $|c\rangle$ 的中间虚跃迁（红色虚线）介导。

其中 $G_{-+}(\omega_{ba},\omega_\alpha,\omega_\beta) = \bar{n}_\alpha(\bar{n}_\beta+1)\ \delta(\omega_{ba}-\omega_\alpha+\omega_\beta)$。

图 2 示意性地表示了公式 27 所述过程的基础机制：状态 $|a\rangle$ 到 $|b\rangle$ 的自旋跃迁由向中间态 $|c\rangle$ 的虚跃迁和从该中间态出发的虚跃迁，以及对两个不同声子的同时吸收与发射所介导。需要特别指出的是，这是一个不可约的双声子拉曼过程，这意味着尽管中间态 $|c\rangle$ 是 $H_{\rm s}$ 的一个真实本征态，但它从未被布居。

最后，自旋从状态 $|a\rangle$ 跃迁至 $|b\rangle$ 的总跃迁率可通过对所有双声子过程求和来确定，该跃迁由四阶生成元导致，即

$$R_{ba}^{(4)} = R_{ba}^{++} + R_{ba}^{--} + R_{ba}^{+-} + R_{ba}^{-+}\,, \tag{29}$$

分别表示双声子吸收、双声子发射以及吸收/发射过程。$R_{ba}^{(4)}$ 的完整表达式见补充材料。

六阶生成元

现在，将 $n=3$ 代入公式 8 中的 T-矩阵表达式，并推导公式 11 中生成元的六阶贡献表达式。对于 $n=3$，T-矩阵可计算如下：

$$\hat{T}^{(3)} = \sum_{ln} \hat{H}_{\rm sph}\left[\frac{|l\rangle\langle l|}{(E_i-E_l+i0^+)}\hat{H}_{\rm sph}\right]\left[\frac{|n\rangle\langle n|}{(E_i-E_n+i0^+)}\hat{H}_{\rm sph}\right] \tag{30}$$

从而得到如下六阶生成元：

$$R_{fi}^{(6)} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\sum_{ln}\frac{\langle f|\hat{H}_{\rm sph}|l\rangle\langle l|\hat{H}_{\rm sph}|n\rangle\langle n|\hat{H}_{\rm sph}|i\rangle}{(E_i-E_l+i0^+)(E_i-E_n+i0^+)}\right|^2\delta(E_f-E_i). \tag{31}$$

遵循前几节相同的思路，我们现在选取一个包含三个不同声子的通用初态，

$$|i\rangle = |a\ n_\alpha n_\beta n_\gamma\rangle\,, \tag{32}$$

这将导致跃迁至占据数分别相差一个 α声子、一个 β声子和一个 γ声子的状态。按照前文引入的记号，这类末态共有八种可能：$|f^{+++}\rangle$、$|f^{---}\rangle$、$|f^{+--}\rangle$、$|f^{-+-}\rangle$、$|f^{--+}\rangle$、$|f^{-++}\rangle$、$|f^{+-+}\rangle$、$|f^{++-}\rangle$，详见补充材料。

让我们考虑情形 $|f^{-++}\rangle = |b\,(n_\alpha-1)(n_\beta+1)(n_\gamma+1)\rangle$。对于 $\alpha\neq\beta\neq\gamma$，态 $|l\rangle$ 和 $|n\rangle$ 有六种可能的组合，它们构成对 l,n求和时具有非零贡献的世俗对，即

$$\begin{aligned}
|l\rangle &= |c\ (n_\alpha-1)(n_\beta+1)n_\gamma\rangle, \quad |n\rangle = |d\ n_\alpha(n_\beta+1)n_\gamma\rangle\\
|l\rangle &= |c\ (n_\alpha-1)(n_\beta+1)n_\gamma\rangle, \quad |n\rangle = |d\ (n_\alpha-1)n_\beta n_\gamma\rangle\\
|l\rangle &= |c\ (n_\alpha-1)n_\beta(n_\gamma+1)\rangle, \quad |n\rangle = |d\ (n_\alpha-1)n_\beta n_\gamma\rangle\\
|l\rangle &= |c\ (n_\alpha-1)n_\beta(n_\gamma+1)\rangle, \quad |n\rangle = |d\ n_\alpha n_\beta(n_\gamma+1)\rangle\\
|l\rangle &= |c\ n_\alpha(n_\beta+1)(n_\gamma+1)\rangle, \quad |n\rangle = |d\ n_\alpha(n_\beta+1)n_\gamma\rangle\\
|l\rangle &= |c\ n_\alpha(n_\beta+1)(n_\gamma+1)\rangle, \quad |n\rangle = |d\ n_\alpha n_\beta(n_\gamma+1)\rangle.
\end{aligned}$$

将式32代入式31，并对所有可能的初始声子态 $|n_\alpha n_\beta n_\gamma\rangle$ 取统计平均，我们得到末态 $|f^{-++}\rangle$ 的跃迁率为

$$R_{ba}^{-++} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\sum_{\alpha<\beta<\gamma}\left|T_{ba}^{\gamma\beta\alpha,+-}+T_{ba}^{\gamma\alpha\beta,-+}+T_{ba}^{\beta\gamma\alpha,+-}+T_{ba}^{\beta\alpha\gamma,-+}+T_{ba}^{\alpha\gamma\beta,++}+T_{ba}^{\alpha\beta\gamma,++}\right|^2 G_{-++}(\omega_{ba},\omega_\alpha,\omega_\beta,\omega_\gamma) \tag{33}$$

其中

$$T_{ba}^{\alpha\beta\gamma,\pm\pm} = \sum_{cd}\frac{V_{bc}^{\alpha}V_{cd}^{\beta}V_{da}^{\gamma}}{(E_c-E_a\pm\hbar\omega_\beta\pm\hbar\omega_\gamma)(E_d-E_a\pm\hbar\omega_\gamma)}, \tag{34}$$

and

$$G_{-++}(\omega_{ba},\omega_\alpha,\omega_\beta,\omega_\gamma) = \bar{n}_\alpha(\bar{n}_\beta+1)(\bar{n}_\gamma+1)\ \delta(\omega_{ba}-\omega_\alpha+\omega_\beta+\omega_\gamma)\,. \tag{35}$$

R_{ba}^{-++} 的表达式描述了自旋态 $|a\rangle$ 到 $|b\rangle$的跃迁，该跃迁由自旋与处于 $|n_\alpha\rangle$、$|n_\beta\rangle$和 $|n_\gamma\rangle$态的三个声子同时相互作用所引发，其中一个声子被自旋吸收（n_α），另外两个被发射（n_β、 n_γ）。三个声子之间的能量差与自旋态之间的能级间距相同，这由狄拉克δ函数的出现体现。图3示意性地展示了这一三声子过程，其中包括三次中间虚跃迁，涉及$\hat{}H_s$、 $|c\rangle$ 和 $|d\rangle$的一对本征态。

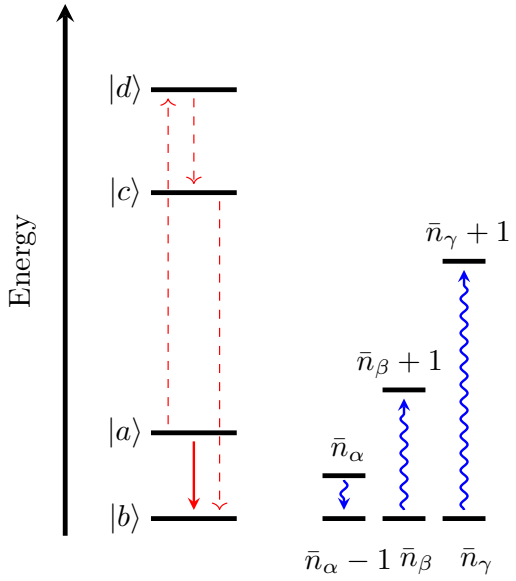


图3. 从态 $|a\rangle$到 $|b\rangle$ 的自旋跃迁（红色实线），由超算符 $R_{ba}^{(6)}$ 所规定的三声子过程引起，其中一个声子被吸收、两个声子同时被发射（蓝色波浪线），整个过程通过通向激发自旋态 $|c\rangle$ 和 $|d\rangle$的中间虚跃迁（红色虚线）介导。

态 $|a\rangle$ 与 $|b\rangle$之间跃迁的总六阶生成元随后通过对所有三声子过程求和来确定（所有可能的 $|f\rangle$态详见补充材料），即

$$R_{ba}^{(6)} = R_{ba}^{+++} + R_{ba}^{---} + R_{ba}^{+--} + R_{ba}^{-++} + R_{ba}^{-+-} + R_{ba}^{+-+} + R_{ba}^{--+} + R_{ba}^{++-}. \quad (36)$$

磁性分子晶体的从头算实现

上一节得到的理论结果在此通过第一性原理数值实现，应用于氮化双（吡咯烷二硫代氨基甲酸酯）铬（V）[$CrN(pyrdtc)_2$] [48]晶体。该分子结构如图4所示，其中Cr(V)离子呈方锥形配位几何构型；由于Cr的d_{xy} 轨道上存在一个局域化的未成对电子，该化合物表现为自旋-1/2。由于Cr的d轨道受到强配体场作用，最低的d-d电子激发能约为30,000 cm^{-1}，因此该分子的自旋-1/2基态具有较强的各向同性特征 [35]。遵循先前的研究 [35], ，我们在此将系统哈密顿量 H_s 解释为完整的分子电子哈密顿量，而非有效自旋-1/2哈密顿量。在这些条件下，系统的希尔伯特空间包含十个电子态，每个电子态对应一个位于Cr五个d轨道之一、具有自旋向上或向下的单电子；系统-环境耦合则由振电耦合表示 [49]。$CrN(pyrdtc)_2$ 的电子结构、声子及振电耦合系数已在先前的一项研究中通过从头计算得到[35], ，本文采用该数据集进行模拟。

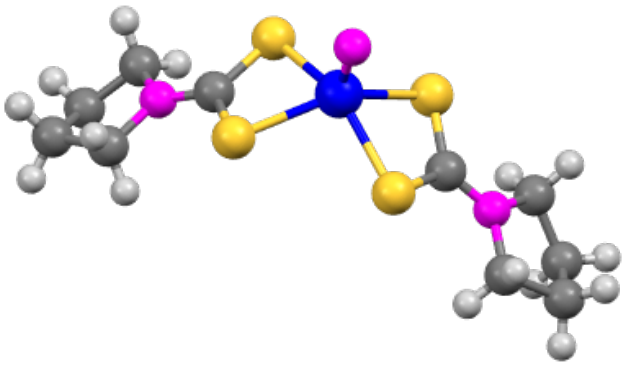


图4. $CrN(pyrdtc)_2$的分子结构。颜色代码：蓝色表示铬，品红色表示氮，深灰色表示碳，黄色表示硫，浅灰色表示氢

在转向自旋弛豫的模拟之前，我们首先必须指出，由$R^{(2)}$ 介导的单声子过程与此类系统无关。能量守恒要求声子的能量要么与基态双重态的塞曼分裂相当（仅为几个 cm^{-1}），要么与电子基态和电子激发态之间的能量差相当（高于 30,000 cm^{-1}）。对于后一种情形，由于振动光谱的范围不会超过约 3,000 cm^{-1}，因此不存在能量如此高的声子。原则上，晶体中存在能量极低的声子，它们对应于波长极长的声学模 [32]。然而，只有在极低温度下，这些声子才会对自旋弛豫产生显著贡献 [33]。本文转而关注高温，此时可能出现强耦合效应；我们采用Γ点近似，因此在模拟中仅保留光学声子。

对自旋弛豫的双声子贡献，如-

由 $R^{(4)}$提出，针对铬氮(pyrdtc)$_2$ 此前已通过电子顺磁共振和从头算模拟进行了研究，并发现二者总体吻合良好 [35]。在此我们重现了后一结果，并将其报告于图5

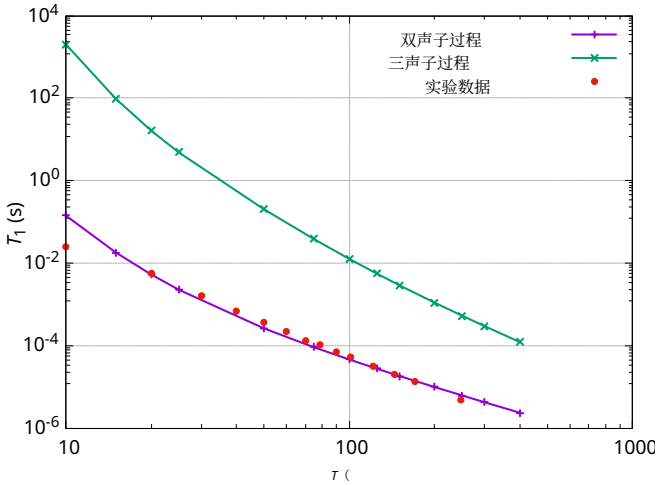


图 5. T_1 展示了在 $T = 5$-400 K温度范围内，采用三声子过程（绿色线条）和双声子过程（紫色线条）计算得到的结果。双声子贡献与实验数据（红色点）吻合良好。

我们现在可以将注意力转向 $R^{(6)}$的实现，该实现计入三声子过程。后者现已在软件MolForge [34]的开发分支T4中实现。在此类贡献对自旋弛豫的影响下所获得的 T_1 值作为温度的函数示于图5。在高温极限下， T_1 对温度呈幂律依赖，形式为 T^{-3}，这与三个玻色-爱因斯坦因子乘积的预期相符。尽管弛豫效率随温度迅速提高，双声子效应在远高于室温时仍是最主要的贡献，从而证实了先前模拟 [35]的准确性。

尽管如此，我们仍对三声子贡献进行了更深入的分析，并在模拟 T_1 时纳入能量截断 $\hbar\Omega_c$以内的全部声子。图6给出了由 $R^{(6)}$计算得到的 T_1 随Ω_c 变化的依赖关系，并表明：纳入50-100 cm^{-1}范围内的声子会导致急剧下降，但只有引入能量至少达到300 cm^{-1}的声子才能实现完全收敛。这与双声子过程形成对照，后者被发现由较低能量窗口[35]中的声子所主导。

接下来，我们将进一步厘清究竟是哪一种（如果有的话）特定三声子过程决定了 $R^{(6)}$。图 7 给出了八种贡献中每一种对 $R^{(6)}$ 的预测值 T_1 ，并显示，双发射/单吸收（$++-$）和双吸收/单发射（$--+$）在 $\hbar\omega_\alpha < \hbar\omega_\beta < \hbar\omega_\gamma$ 的情况下，是

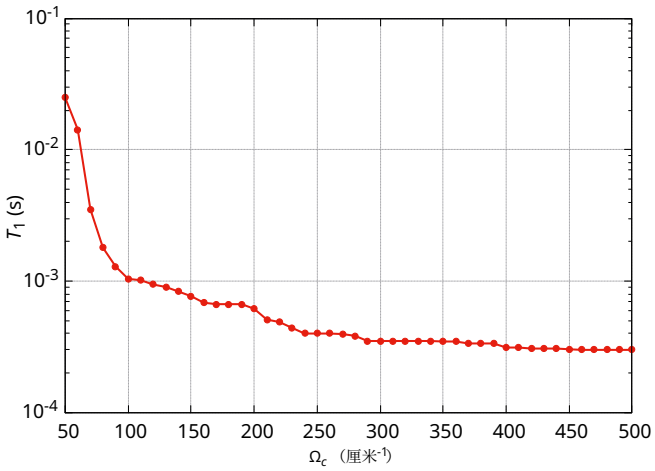


图 6. 声子能量收敛。以红线和圆点表示在 300 K 下通过三声子过程计算得到的 T_1 值，并展示其随声子高能截断 $\hbar\Omega_c$ 的变化。

对弛豫贡献最大且同等重要的两种过程。在第一种过程中，一个高能声子被吸收，同时发射两个能量较低的声子。在第二种情形中，情况正好相反：吸收两个低能声子，并发射一个高能声子。这一发现与基于能量守恒的简单推断一致。由于塞曼能量相较于振动能量可以忽略，三个声子之间交换的总能量需要近似为零。这立即排除了三重吸收/发射作为可能机制。另一方面，由于式 36 是对 $\hbar\omega_\alpha < \hbar\omega_\beta < \hbar\omega_\gamma$ 取平均的，因此条件 $\pm\hbar\omega_\alpha \pm \hbar\omega_\beta \mp \hbar\omega_\gamma = 0$ 最有可能满足能量守恒。

最后，我们探讨在室温下三声子过程可能成为主导弛豫机制的条件。为此，我们将 CrN(pyrdtc)$_2$ 的振电耦合均匀缩放 λ 倍，并计算 300 K 下的 T_1 随该参数的变化。图 8 所示结果表明， $R^{(4)}$ 与 $R^{(6)}$ 的效率会在 $\lambda \sim 8.37$ 处发生交叉，这是因为前者按 λ^4 缩放，而后者按 λ^6 缩放。

讨论与结论

对双声子过程和三声子过程中的自旋弛豫温度依赖性进行模拟后发现，实验数据与双声子理论吻合良好 [35]，，而在温度大幅超过 300 K 之前，三声子过程的效率明显较低。这一结果前所未有地证实了弱耦合近似在自旋-

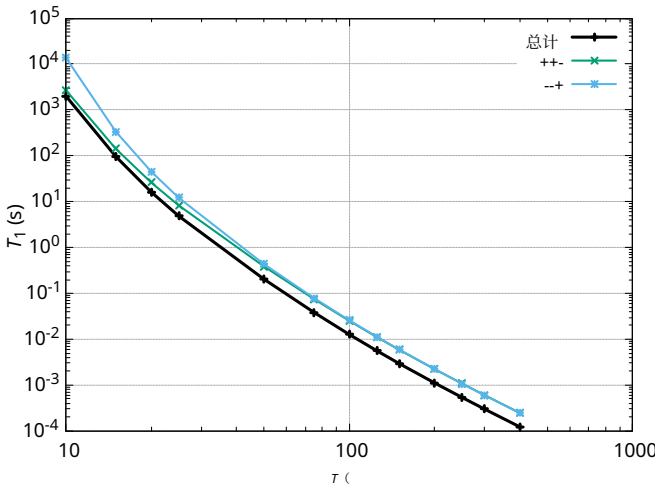


图 7. 图中给出了三声子过程的两个主要贡献：由R^{++-}（绿色线）表示的双发射/单吸收，以及由 R^{--+}（青色线）表示的双吸收/单发射；同时还给出了式 36 中所示的全部八项贡献之和，即 $R^{(6)}$（粗黑线）。

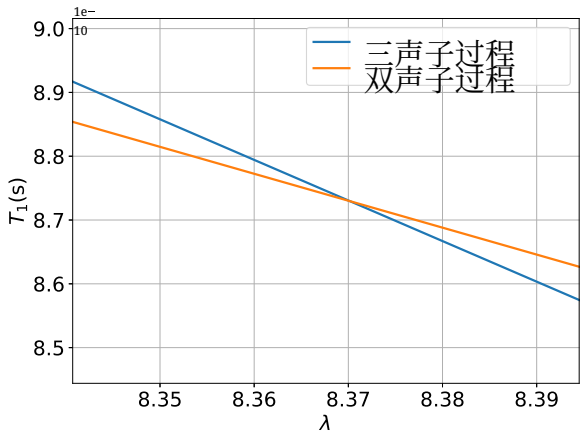


图 8. T_1 随缩放因子 λ变化。在 300 K 时，双声子（橙色线）与三声子（蓝色线）过程之间的交叉发生在 $\lambda \sim 8.37$。

晶格弛豫中的有效性，这意味着对这类自旋系统的弛豫动力学进行建模时，微扰展开中仅需考虑最低阶项。有趣的是，结果还表明，只需将自旋-声子耦合提高一个相对较小的倍数 ~ 8，双声子与三声子介导的弛豫便会在 300 K 时发生交叉。考虑到鉴于像本文讨论的这类分子在室温下具有最长的 T_1 之一，这种交叉或许能在T_1较短、预期系统-环境耦合更强的配合物中观测到。除了验证弱耦合假设的有效性，并建立一种定量估算强耦合效应起始点的方法外，我们还预期，当前结果将补充非微扰方法 [50, 51] ，用于模拟强自旋-声子耦合状态下的自旋动力学。已知当自旋系统与腔和纳米结构相互作用时，会出现后者所描述的情形。例如，与碳纳米管耦合的单分子磁体（SMM）是纳米机电系统的一种潜在构件，已有证据表明其中存在强自旋-声子耦合 [52]。强耦合的其他突出实例包括具有氮空位中心的自旋-纳米机械混合器件 [53], 、嵌入电子自旋的光机械晶体腔 [54] 以及二维磁性材料 [55, 56]。

总之，我们将自旋-晶格弛豫理论扩展至六阶，并纳入了三声子过程。该形式体系的从头算实现证实了弱耦合近似对于各向同性自旋-1/2分子的范德华晶体中的自旋-声子相互作用是有效的。另一方面，该形式体系具有普适性，适用于任何与马尔可夫声子浴相互作用的量子系统，为探索更复杂的自旋、电子和量子系统中的强耦合效应铺平了道路。

致谢与经费支持
本项目获得欧洲研究理事会（ERC）通过欧盟地平线2020研究与创新计划提供的资助（资助协议编号： [948493]）。计算资源由三一学院研究信息技术和爱尔兰高端计算中心（ICHEC）提供。

数据可用性
本文讨论的所有自旋动力学模拟均使用软件 MolForge 完成，该软件可从 *github.com/LunghiGroup/MolForge*获取。评估论文结论所需的所有数据均已包含在论文和/或补充材料中。如需与本文相关的其他数据，可向作者索取。

利益冲突
作者声明不存在利益冲突。

[1] Affronte, M. 面向信息技术的分子纳米磁体。 *Journal of Materials Chemistry* **19**, 1731–1737（2009）。[2] Moseley, D. H. *et al.* 过渡

具有慢磁弛豫的金属配合物。 *Nature Communications* **9** 2572 2018 , ()。

[3] Orbach, R. 稀土盐中的自旋-晶格弛豫。 *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **264** 458 484 , –

（1961）。[4] Gugler, J. *et al.* 金刚石中氮空位中心自旋-晶格弛豫时间 t 1 的从头算。 *Physical Review B* **98**, 214442（2018）。[5] Mondal, S. & Lunghi, A. 基于第一性原理的固态顺磁缺陷中的自旋-声子退相干。 *npj Computational Materials* **9** 120 2023 , ()。

[6] Khaetskii, A. V. & Nazarov, Y. V. 半导体量子点中的自旋弛豫。 *Physical Review B* **61**, 12639 2000（）。[7] Gong, C. & Zhang, X. 二维磁性晶体与新兴异质结构器件。 *Science* **363**, eaav4450（2019）。[8] Waller, I. ¨交变场中顺磁晶体的磁化。 *Zeitschrift für Physik* **79**, 370 388 1932–（）。[9] Gorter, C. 第九章 顺磁弛豫。载于 *Progress in Low Temperature Physics*, 第2卷，266–291（爱思唯尔，1957）。[10] Heitler, W. & Teller, E. 磁冷却法中的时间效应。 *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* **155** , 629

639 1936–（）。[11] Fierz, M. 过渡场中顺磁性明矾磁化率的理论。 *Physica* **5**, 433（1938）。[12] Kronig, R. d. L. 关于顺磁弛豫机制。 *Physica* **6**, 33–43（1939）。[13] Van Vleck, J. 形式为 xy 6 *The Journal of* 的团簇 *Chemical Physics* **7** 72 84 1939 的 Jahn-Teller效应与晶体斯塔克分裂。, –（）。[14] Van Vleck, J. 钛和铬明矾的顺磁弛豫时间。 *Physical Review* **57**, 426（1940）。[15] Bloch, F. 核感应。 *Physical review* **70**, 460（1946）。[16] Redfield, A. G. 关于弛豫过程的理论。 *IBM Journal of Research and Development* **1**, 19–31（ 1957）。[17] Gorini, V., Kossakowski, A. & Sudarshan, E. C. G. n能级系统的完全正动力半群。 *Journal of Mathematical Physics* **17**, 821–825（1976）。[18] Lindblad, G. 关于量子动力半群的生成元。 *Communications in mathematical physics* **48** 119 130 1976 , –

（）。[19] Alicki, R. & Lendi, K. *Quantum dynamical semigroups and applications* 2007 （施普

林格，）。[20] Kraus, B. *et al.* 通过量子马尔可夫过程制备纠缠态。 *Physical Review A—Atomic, Molecular* 042307 2008 , *and Optical Physics* **78**, （）。[21] Sieberer, L. M., Buchhold, M. & Diehl, S. 驱动开放量子系统的 Keldysh场论。 *Reports on Progress in Physics* **79** 096001 2016 , ()。

[22] Wang, H., Ashhab, S. & Nori, F. 模拟开放量子系统动力学的量子算法。 *Physical Review A—Atomic Molecular and Optical* , , , *Physics* **83** 062317 2011 （）。[23] Breuer, H.-P., Laine, E.-M., Piilo, J. & Vacchini, B. 专题综述：开放量子系统中的非马尔可夫动力学。 *Reviews of Modern Physics* **88**, 021002（2016）。

[24] Nakajima, S. 关于输运现象量子理论的研究：稳态扩散。 *Progress of Theoretical Physics* **20** 948 959 1958 , – ()。

[25] Zwanzig, R. 不可逆性理论中的系综方法。 *The Journal of Chemical Physics* **33**, 1338– 1341 (1960)。

[26] Shibata, F., Takahashi, Y. & Hashitsume, N. 广义随机李维尔方程：非马尔可夫与无记忆主方程之比较。 *Journal of Statistical Physics* **17** 171 187 1977 , – ()。

[27] Chaturvedi, S. & Shibata, F. 用于消去快速变量的时间卷积无关投影算符形式主义：在布朗运动中的应用。 *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **35** 297 308 1979 , – ()。

[28] Shibata, F. & Arimitsu, T. 非平衡统计力学中的展开公式。 *Journal of the Physical Society of Japan* **49** 891 897 1980 , – ()。

[29] Breuer, H.-P., Kappler, B. & Petruccione, F. 非马尔可夫量子主方程的随机波函数方法。 *Physical Review A* **59**, 1633 (1999)。[30] Breuer, H.-P., Kappler, B. & Petruccione, F. 耗散与退相干量子理论中的时间卷积无关投影算符技术。 *Annals of Physics* **291** 36 70 2001 , – ()。

[31] Leggett, A. J. *et al.* 耗散双态系统的动力学。 *Reviews of Modern Physics* **59**, 1 (1987)。[32] Lunghi, A. & Sanvito, S. 声子如何使分子自旋弛豫？ *Science advances* **5**, eaax7163 (2019)。[33] Lunghi, A. & Sanvito, S. 固态电子自旋自旋寿命的极限。 *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11** 6273 6278 2020 , – ()。

[34] Lunghi, A. 朝着精确预测自旋-声子弛豫时间迈进：开放量子系统理论的从头算实现。 *Science Advances* **8**, eabn7880 (2022)。[35] Mariano 等，L. A. 电子激发态在自旋- 1 2 *Sci-* /分子的 *ence Advances* **11** 0168 2025 自旋-晶格弛豫中的作用。, eadr ()。[36] Schieve, W. C. & Horwitz, L. P. *Quantum statistical mechanics* 2009 (剑桥大

学出版社，)。[37] Bruus, H. & Flensberg, K. *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction* (牛津大学出版社, 2004)。[38] Eaton, S. S., Yamabayashi, T., Horii, Y., Yamashita, M. & Eaton, G. R. 氧钒(IV)和氮化铬(V)卟啉的自旋-晶格弛豫时间 (t1) 各向异性。 *Journal of the American Chemical Society* **147** 13815 13823 2025 , – ()。

[39] Kazmierczak, N. P., Xia, K. T., Sutcliffe, E., Aalto, J. P. & Hadt, R. G. 电子自旋弛豫的光谱化学序列。 *Journal of the American Chemical Society* **147** 2849 2859 2025 , – ()。

[40] Akera, H. 量子点中的库仑阶梯与总自旋。 *Physical Review B* **60**, 10683 (1999)。[41] Golovach, V. N. & Loss, D. 顺序隧穿与协隧穿机制下的双量子点输运。 *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics* **69** 245327 2004 , ()。

[42] Gross-Boelting, T., Fuchs, C. & Faessler, A. 相对论布吕克纳T矩阵的协变表示与核物质问题。 *Nuclear Physics A* **648**, 105 137 1999– ()。[43] Soma, V. & Bo˙zek, P. 含三体力的核物质介质内T矩阵：结合能与

单粒子性质。 *Physical Review C—Nuclear Physics* **78** 054003 2008 , ( )。

[44] Koch, J., Von Oppen, F., Oreg, Y. & Sela, E. 单分子器件的热电势。*Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* **70**, 195107 (2004)。[45] Jorn, R. & Seideman, T. 分子尺度器件中电流诱导动力学理论。 *The Journal of chemical physics* **124** 2006 ( )。

[46] Timm, C. 量子点的时间卷积无关主方程：任意阶微扰展开。 *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* **83** 115416 2011 , ( )。

[47] Lunghi, A. 四阶量子主方程揭示：自旋-声子退相干会缩短单分子磁体较长的磁化弛豫时间。*arXiv preprint arXiv:2507.20716* (2025)。[48] Birk, T. & Bendix, J. 原子转移作为配位化学中的制备工具：双齿配体氮化铬(V)配合物的合成与表征。 *Inorganic chemistry* **42** 7608 7615 2003 , – ( )。

[49] Mariano, L. A., Mondal, S. & Lunghi, A. 超越自旋哈密顿形式主义的开壳层系统自旋-振电动力学。 *Journal of Chemical Theory and Computation* **20**, 323–332 (2024). [50] Anto-Sztrikacs, N. & Segal, D. 使用反应坐标方法研究量子热输运中的强耦合效应。 *New Journal of Physics* **23**, 063036 (2021). [51] McConnell, C. & Nazir, A. 热电纳米结中的强耦合：反应坐标框架。*New Journal of Physics* **24**, 025002 (2022). [52] Ganzhorn, M., Klyatskaya, S., Ruben, M. & Wernsdorfer, W. 单分子磁体与碳纳米管纳米机电系统之间的强自旋-声子耦合。 *Nature nanotechnology* **8**, 165–169 (2013). [53] Li, P.-B., Xiang, Z.-L., Rabl, P. & Nori, F. 氮空位中心与碳纳米管耦合的金刚石混合量子器件。 *Physical review letters* **117** 015502 2016 , ( ).

[54] Peng, R. *et al.* 用于可扩展固态量子节点的混合自旋-声子架构。 *npj Quantum Information* **11** 176 2025 , ( ).

[55] Tian, Y., Gray, M. J., Ji, H., Cava, R. J. & Burch, K. S. 一种潜在二维铁磁原子晶体中的磁弹耦合。 *2D Materials* **3**, 025035 (2016). [56] Pawbake, A. *et al.* 块体磁性范德华材料 CrSBr 中强自旋-声子耦合的拉曼散射特征。 *Physical Review B* **107**, 075421 (2023).