arXiv:2611.32739v1 [cond-mat.mtrl-sci] 24 Nov 2026

中子光谱学焕新：氘代 ZIF-8 与机器学习势捕捉氮穿行其窗口

Jeff Armstrong[1, 2, *], Hamish Cavaye[1], Pankaj Sharma[3] 和 Matthew E. Potter[2]

[1]ISIS 中子与 μ 子源，STFC，Rutherford Appleton 实验室，Harwell 校区，Didcot OX11 0QX，英国[2]化学系，巴斯大学，巴斯 BA2 7AY，英国[3]英国原子能管理局，Culham 校区，阿宾顿，牛津郡 OX143DB，英国

摘要

我们通过将机器学习原子间势（MLIPs）与样品的有意氘代相结合，展示了非弹性中子散射（INS）所能揭示内容的一次跨越式提升。在原位加气过程中，INS 擅长描绘多孔材料中骨架和客体分子的运动，但长期以来存在一个限制：代价高昂的密度泛函理论计算严重制约了分析的速度和深度。我们证明，快速的前沿机器学习原子间势从这两个方面消除了瓶颈：既能与实验同步，又带来全新的洞察层次。对 ZIF-8 的连接体进行氘代，可以分离含氢框架中相互重叠的振动带；我们还针对 77 K 下氮气加气的八个阶段测试了四种机器学习原子间势。在装载后，270 cm^{-1} 处出现了一条此前未观测到的谱带，并在整个加料序列中逐渐增强。模拟表明，这条谱带源于单个 N_2 分子沿端向穿过四元环窗口；每个分子都会使其连接体环发生转向，并将窗口撑开。无偏动力学捕捉到分子自行穿入窗口的过程，并发现了一个由分子群稳定的自由能陷阱。这是穿入态的首个振动特征；更为关键的是，在气体吸附的缓慢宏观时间尺度上，该特征的强度可直接定量原位穿线程度。从更广泛的意义上说，模拟解释了每条骨架谱带如何响应其客体分子，确立了机器学习原子间势辅助的非弹性中子散射作为通向机制解析、而不仅仅是归属判定的一条途径。

非弹性中子散射（INS）能够详细地逐一描述多孔材料及其客体分子的振动，涵盖材料逐步装载客体分子的过程，从小型气体分子到较大的有机分子。[1–3] 它没有选择定则：每种振动模式都会出现，其强度仅由原子的运动决定，因此可以直接根据振动计算光谱。中子具有很强的穿透能力，能够穿过样品池并进入体相的

粉末，因此可以对骨架进行剂量处理并原位测量；而且该技术对氢尤其敏感，因此有机材料和杂化材料能迅速产生强烈的光谱信号。传统上，非弹性中子散射的解析依赖密度泛函理论（密度泛函理论），而密度泛函理论则依赖非弹性中子散射进行验证。薄弱环节在于时间：对一个含数百个原子的单个客体分子负载晶胞进行密度泛函理论晶格动力学计算，需要耗费数天至数周的超级计算机时间，因此分析结果通常远远滞后于测量。系统研究多种气相负载量的成本高得令人望而却步，尤其是因为每种负载量都需要探索大量客体分子构型，才能找到全局最小值，或至少有把握地接近它；而相关时间尺度上的分子动力学模拟实际上也遥不可及。机器学习原子间势彻底改变了这一局面。[4–10] 它们以快几个数量级的速度提供接近密度泛函理论精度的力：同一个客体分子负载晶胞可在单个图形处理器上约一小时内完成弛豫并计算出完整的力常数矩阵；对于如此大小的晶胞，还可以进行纳秒级分子动力学模拟，这远远超出了

*通讯作者： jeff.armstrong@stfc.ac.u k

密度泛函理论的能力范围。更难的考验在于势能面的曲率，包括主体、客体分子及它们之间的耦合；非弹性中子散射谱可直接探测这一曲率，而仅仅使能量和力与密度泛函理论相匹配并不能保证这一点。[11, 12] 如果机器学习原子间势确实达到了这样的精度，那么计算就不再是缓慢的一环，模拟也将成为实验的积极伙伴，在实验进行期间协助引导实验。

第二个范式转变在于样品本身。振动中子光谱学一直固守含氢样品，因为氢的截面很大（82 靶恩，而氘为 7.6[13]），这正是信号强的原因；在中子衍射中常规使用的氘代，却很少被采用。然而，用氘替换氢，带来的远不只是光谱减弱。由于骨架振动模式之间存在很强的耦合，它们并不会简单地按质量平方根的倒数缩放：振动特征会在这些模式之间重新分配，峰也会以复杂的方式位移，而计算可以预测这一点，正如我们最近在 ZIF-8 中所展示的那样。[14] 这正是氘代的强大之处。在含氢材料中重叠、但与氢原子耦合方式不同的两个振动模式，在氘代后会产生不同的位移，从而彼此分开。有意运用氘代，就能将其从信号损失转变为一种工具，分辨出原本会继续隐藏的振动带。[15]

ZIF-8 是检验这两者的理想对象。在压力作用下以及 77 K 氮气吸附过程中，其 2-甲基咪唑酸酯连接体会摆动着打开笼之间的窗口，形成阶梯式吸附量，而这种现象的分子起源长期以来一直存在争议。[16–21] 模拟[17, 22] 和衍射[20, 23] 表明，在高装载量下，客体分子位于小型四元环窗口内及其旁侧；甲基转子非弹性中子散射则提示，位于这些位置的客体分子会阻止连接体转回原位，[24]而原位非弹性中子散射已经追踪了氮气和二氧化碳作用下的闸门开启过程。[25, 26]窗口中的分子会对骨架产生什么影响，以及这种影响如何体现在振动光谱中，仍是未知的：在含氢 ZIF-8 中，中能骨架谱带彼此重叠，因此氮气条件下的非弹性中子散射虽能显示它们发生变化，却无法说明变化的方式或原因。[25, 27] 在这里，我们对氘代 ZIF-8 进行氮气加量序列实验，证明四种前沿机器学习原子间势均未针对这些数据进行拟合，却能够在无需频率缩放的情况下逐谱带复现其光谱；随后利用这些势，将一个新谱带追溯至单个氮分子：每个氮分子都穿过一个窗口，并将一圈连接体保持在打开状态。这个在含氢 ZIF-8 中被掩盖的谱带，是通过衍射发现的窗口位点的首个振动特征；而峰强度则直接反映了穿入四元环的氮分子数量。接着，无偏动力学表明，分子能够自行穿过由两个连接体守护的闸门，进入自由能陷阱并穿入窗口；这种缓慢且逐个窗口发生的捕获过程，解释了为什么随着谱带增强，吸附量本身也会变慢。因此，单个客体分子撬开一圈连接体的过程，最终成为光谱可以测量的对象。这种吻合本身就是对前沿机器学习原子间势的严格验证：由于每种振动模式都会在非弹性中子散射中出现，且其强度仅由原子运动决定，因此该光谱检验了主体、客体及其耦合的完整力常数矩阵；这是能量、力或带有选择定则的光学光谱无法提供的检验。

在 77 K 下，氮分六个步长装入完全氘代 ZIF-8，并在 TOSCA 上测量非弹性中子散射[28–30] 每次添加剂量后进行测量，覆盖所报告吸附量步长中每个晶胞 11 至 50 N_2 的表观负载量[20] （图 1a、b；补充信息第 S1.1节）。光谱在每个剂量下都会响应（图 1c、d）。靠近 250、550 和 566cm^{-1}的三条连接体振动带会随着客体分子逐渐拥挤而变硬，这基本符合预期。第四条，即 283cm^{-1}处的 Zn–N 伸缩振动则表现相反：随着负载量升高，它持续软化。骨架并非只是受到挤压而变得更硬，而是在发生重组。最引人注目的是，约 270cm^{-1}处出现了一条新的谱带，并逐渐增强，位于两者之间的谷区，直至承载该区域一半的强度。随着骨架被填满，吸附本身也改变了特征：前四个剂量下压力呈指数衰减，但最后两个剂量并非如此（图 1a），这是一个我们将在下文回到的线索。

我们请四种前沿机器学习原子间势来解释这些变化，它们均未针对这些数据进行拟合：uMOF-MH（一种针对气相载气金属有机框架的 r^{2}SCAN-D4 数据微调的 MACE模型），[5, 10] 以及三种 UMA 基础模型[6] （UMA-D4rev、未经修饰的 UMA-r^{2}SCAN 和 UMA-r^{2}SCAN+D3(BJ)[31, 32]）。在未进行频率缩放或任何形式调整的情况下，这四种模型都能再现骨架光谱

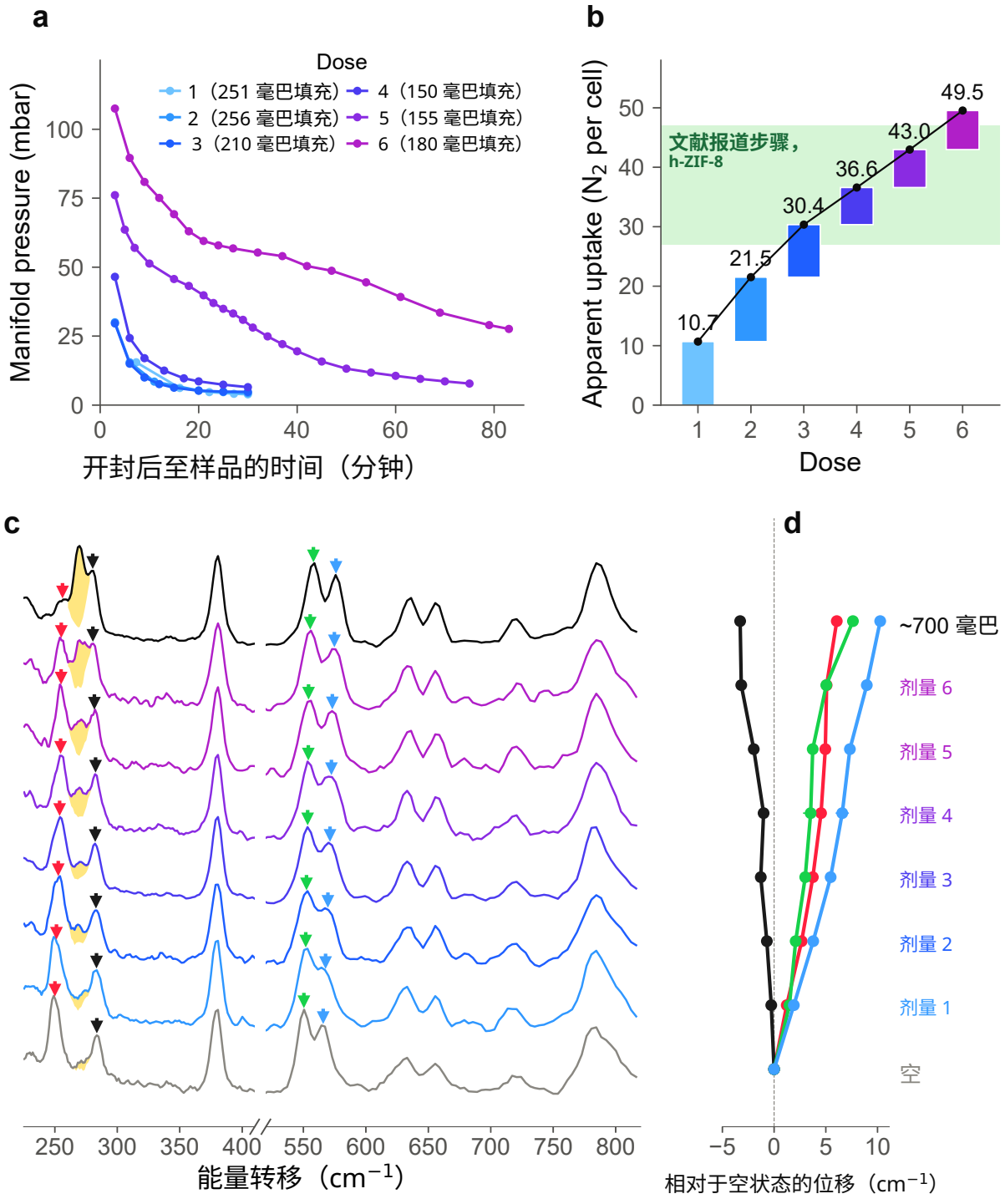


图 1： 在 77 K 下向氘代 ZIF-8 中定量加入氮气。(a) 六次加气过程中各次的歧管压力。(b) 每次的表观吸附量（柱）和累积吸附量（线）；绿色表示含氢 ZIF-8 报道的吸附量步长范围。[20] (c) 从空框架到约 700 毫巴的非弹性中子散射谱；三角形表示拟合谱带；黄色表示约 270 cm^{-1}处的新谱带。(d) 各谱带相对于空框架的位移。

从 200 到 900 的谱带cm^{-1}，空载和装载状态（图2）。应用于实验数据的三带拟合（图1c）在四种情况中都发现了新谱带，位于 265–275cm^{-1}（图2d，黄色）：在 uMOF-MH 中是一个独立峰，在其他样品中则是一个肩峰。对于空框架，计算结果与实验以及 DFT晶格动力学（PBE-D3(BJ)；图2a、b）相符，[14] 其计算成本已限制了该框架可进行的计算；[26] 对于装载晶胞，机器学习原子间势则是唯一可用的手段。对于低能区宽阔的氮信号，吻合度较低；该信号源自强烈的非谐客体运动，计算可能无法很好地描述这一运动。这些计算的突出优势在于速度。使用 uMOF-MH，在一块图形处理器上约一小时即可弛豫一个装载晶胞并计算其完整的力常数矩阵，耗时不超过测量一张光谱所需的时间；随后只需几分钟即可得到两种同位素体的光谱（补充信息第S2.2节）。这类计算在束流时间内即可完成。如此高的速度使经过验证的势能能够开展探索性研究：针对每种装载量测试许多构型，正如下文所示。

为什么有些振动带变硬，而有一条变软？从可视化的特征向量（图 3a）可以看出，变硬的振动带对应于朝向孔隙的连接体表面的面外弯曲振动，而变软的振动带对应于 Zn–N 伸缩振动。为更详细地解释这些位移，我们每次只改变力常数矩阵中的一个因素，将每个位移精确分解为三部分（补充信息图 S1 和章节 S3）。固定氮原子可消除其运动，但保留其与骨架之间的弹簧（动力学项）；切断这些弹簧后，骨架仍保持应变的受载几何结构（客体接触项）；用空骨架替换该应变骨架，则得到骨架项。四种势函数的结果都相同（图 3b）。客体运动几乎无关紧要，而氮原子挤压孔隙侧的氘原子会使每条振动带略微变硬，但决定每个位移方向的是骨架本身。吸附会在局部挤压连接体表面，同时拉伸整个网络：装载时晶胞膨胀的情况下，Zn–N 键会伸长，283 厘米$^{-1}$ 振动带会变软；而晶胞收缩的那种势函数则使位移朝错误方向变化（图 3c；补充信息章节 S3.5）。光谱揭示了哪些势函数能够同时捕捉这两种效应。

随着剂量增加，新谱带的出现是最引人注目的结果。采用 uMOF-MH 在 77 K 下进行的分子动力学（MD）模拟显示，氮气达到每个晶胞 30 N_2 时，连接体几乎没有响应，平均连接体角度保持在 $10°$ 附近；随后连接体迅速转向：在 43 N_2,$22°$ 时转至 $14°$，在 50 时转至 $22°$，在 55 时转至 $35°$（图 4a）。超过 30 N_2 后，结果还取决于分子的初始位置：填入骨架分子动力学快照的晶胞，其转向程度高于填入空框架极小值的晶胞（在 43 N_2时最高约为 $20°$，而后者为 $14°$）；因此，三个 50 N_2 运行编号的结果分布在 17–26°之间，这表明在拥挤的骨架中，所达到的极小值取决于连接体是否发生转向。转向是协同发生的：一个四元环 Zn_4 窗口周围的四个连接体会一同转向，角度达到 29–$38°$，而其余连接体不到 $23°$，没有任何环停留在两者之间。转向使连接体上的氘原子摆出四元环窗口，从而在其中打开一个孔洞（图4b，插图）；同样的摆动也打开了相邻的六元环闸门。正是这些发生转向的环产生了新谱带。对于转向后的连接体，250 cm^{-1} 的面外弯曲振动移至约 270 cm^{-1}；四种势函数均如此，使每个转向连接体的角度达到 31–$39°$（图4b）。因此，该谱带的强度直接反映发生转向的环的数量。在从 2 到 55 N_2, 的 27 个弛豫晶胞中，270 cm^{-1} 谱带所占比例随翻转连接体比例成比例上升（$r = 0.98$）；而没有翻转连接体的晶胞，无论装载量如何，都保持在空水平（补充信息图 S5）。在单一装载量下，这种关联一目了然：43 N_2 的晶胞中，含有翻转环的晶胞出现 270 cm^{-1} 谱带，不含翻转环的则没有（图 4c）。将这一对峰的理解应用于实验光谱可见，到第三次剂量时约有八分之一的连接体已经转向，到第六次时则超过一半。

氘代使这一计数成为可能。使用氢质量和相同的力常数计算时，翻转连接体产生的强度会与约 295cm^{-1}（补充信息图 S6）处的 Zn–N 振动带合并；而在完全翻转的骨架中，这两个振动带会合并为一个，正如对充满氮的含氢 ZIF-8 的测量结果所显示的那样——这一结果被不同研究组反复观测到（补充信息图 S7）。[25, 27] 在氘代框架中，相同的强度则独立地出现在谷区中，

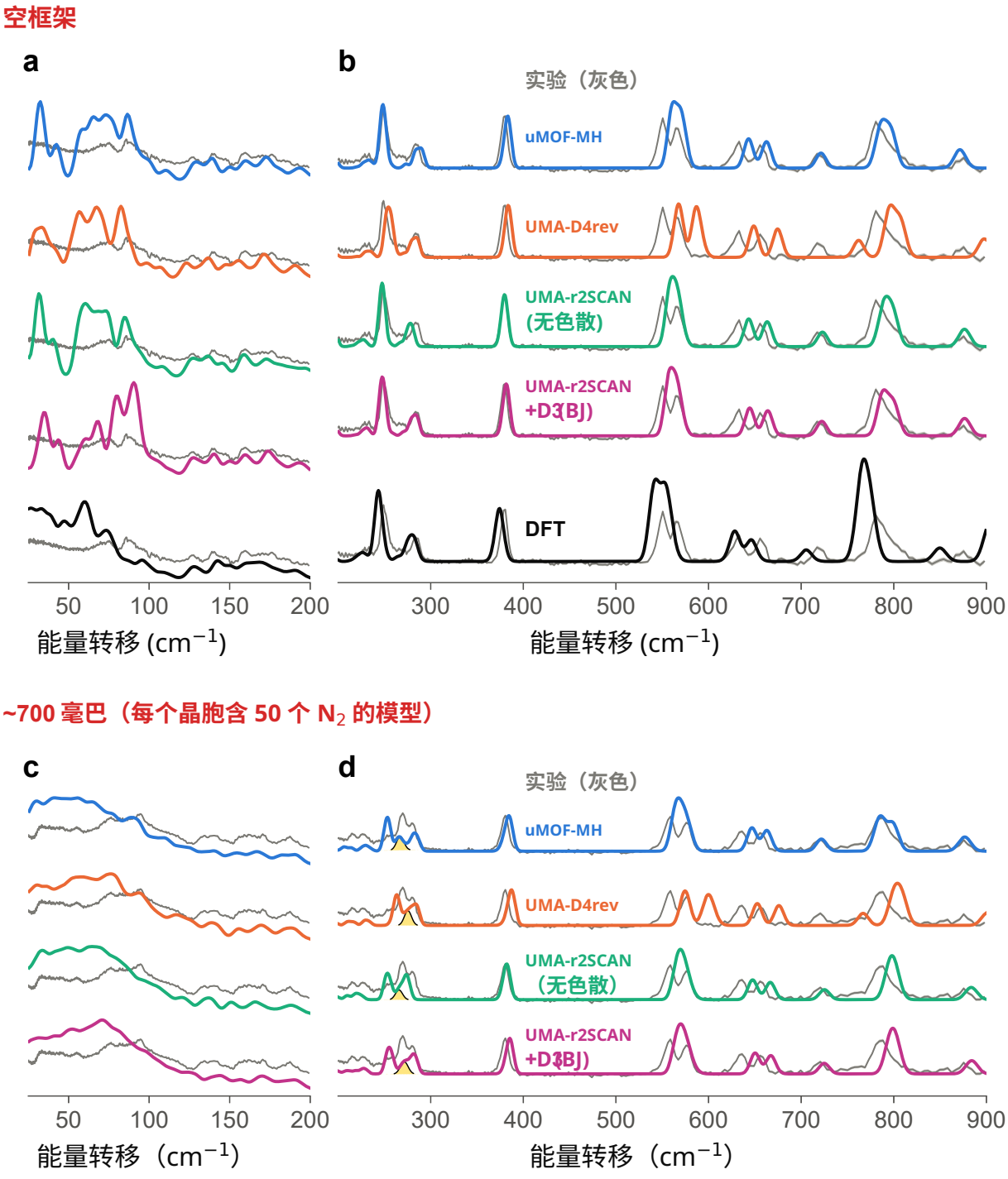


图2： 四种机器学习原子间势与实验结果（灰色）的对比，未对数据或频率缩放进行调整。（a、b）空框架，并以DFT晶格动力学（黑色）作为比较；[14]（c、d）约700毫巴状态下，各模型在每个晶胞50 N_2；黄色部分为实验所采用的三带拟合中的270 cm^{-1} 分量（图1c）。（a、c）25–200 cm^{-1}；（b、d）200–900 cm^{-1}。

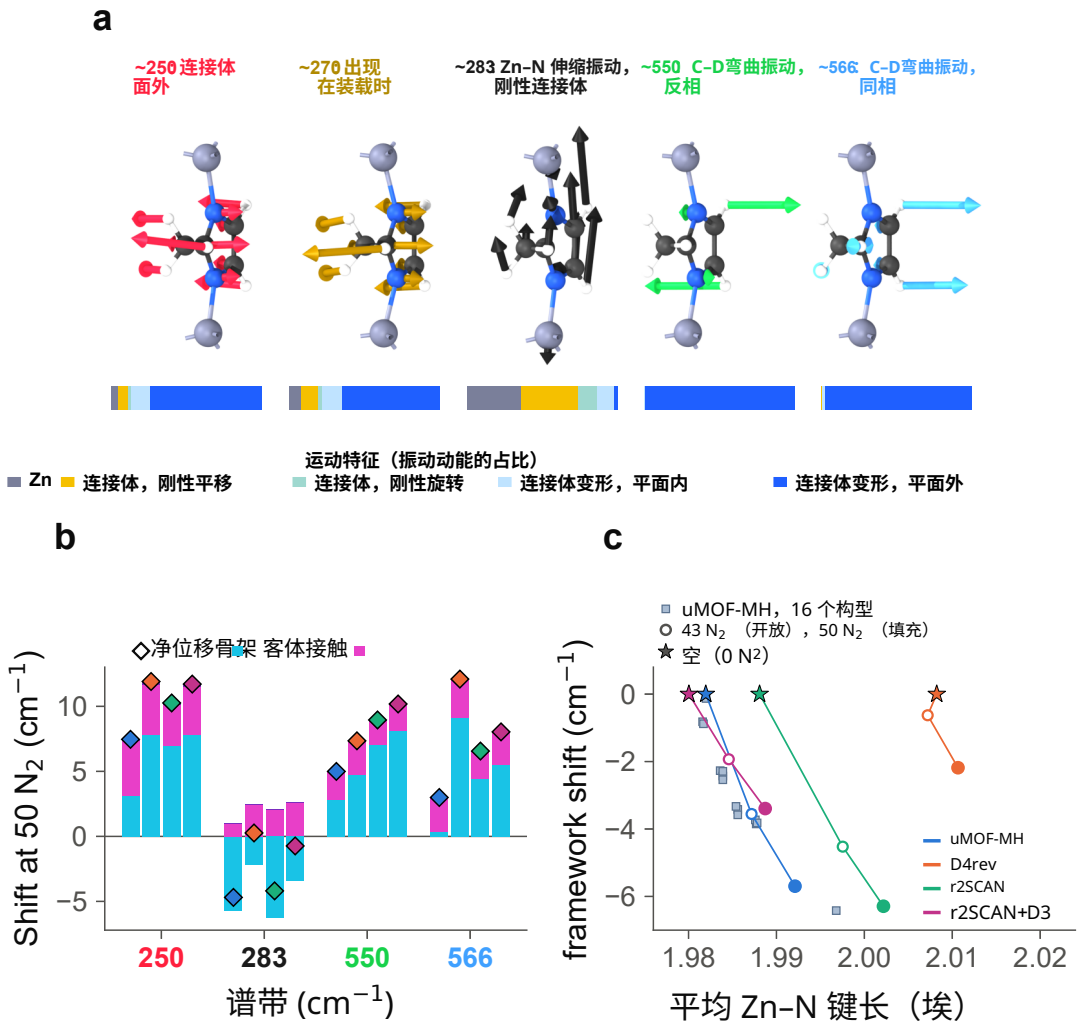


图3： 谱带为何发生位移。（a）在 50 N_2 晶胞（uMOF-MH；每个振动模式中的骨架部分，不显示氮）；巴表示同一晶胞中各谱带的运动特征。（b）通过每次改变力常数矩阵的一个部分，将每个位移分解为动态项（紫色）、客体接触项（洋红色）和骨架项（青色）（补充信息图 S1），适用于 50N_2的每个模型；菱形表示净位移，颜色按 c 中的模型标示。（c）283 cm^{-1} 振动带的骨架项与平均 Zn–N 键长的关系。

可计数之处。

但为什么环会在这些负载量下突然翻转？答案是一个沿端向穿过窗口的氮分子（SI 图 S8a）。在 55N_2, 以下的 41 条轨迹中，每次检查时，每个翻转环的窗口内都捕获了一个分子（395 次中为 395 次），而未翻转环中从未出现这种情况（17 989 次中为 0 次）；在未翻转环中，窗口被环自身的氘原子封闭。删除该分子后，在测试的三种势函数中，环都会立即弹回；而删除笼壁上的分子则毫无影响（SI 图 S8b）。该分子将窗口撑开（SI 图 S8c 和第 S6.2节）。在 77 K 下，穿线窗口中心处的自由直径保持在 2.7–3.0 Å；在我们采样的 250 个空窗口快照中，最宽的开口在 30 N_2 时为 2.2 Å，在 50 N_2, 时为 2.6 Å，尽管更罕见的涨落会使开口进一步扩大，正如下文所述。该分子使窗口更持久地保持开放。从光谱学角度看，穿入分子无所不在。正如上文所述，在 43 N_2 下的十个晶胞中，只有四个含有穿入分子的翻转环的晶胞出现了 270cm^{-1} 谱带（图 4c），但十个晶胞中的 Zn–N 振动带软化程度大致相同（SI 图 S8e）。一个谱带反映骨架的填充程度；另一个则反映有多少窗口捕获了分子。这正是通过 77 K 下的原位衍射[20] 以及压力下的晶体学确定的位置，[23] 接近由甲基转子推断的“闸门阻塞”状态

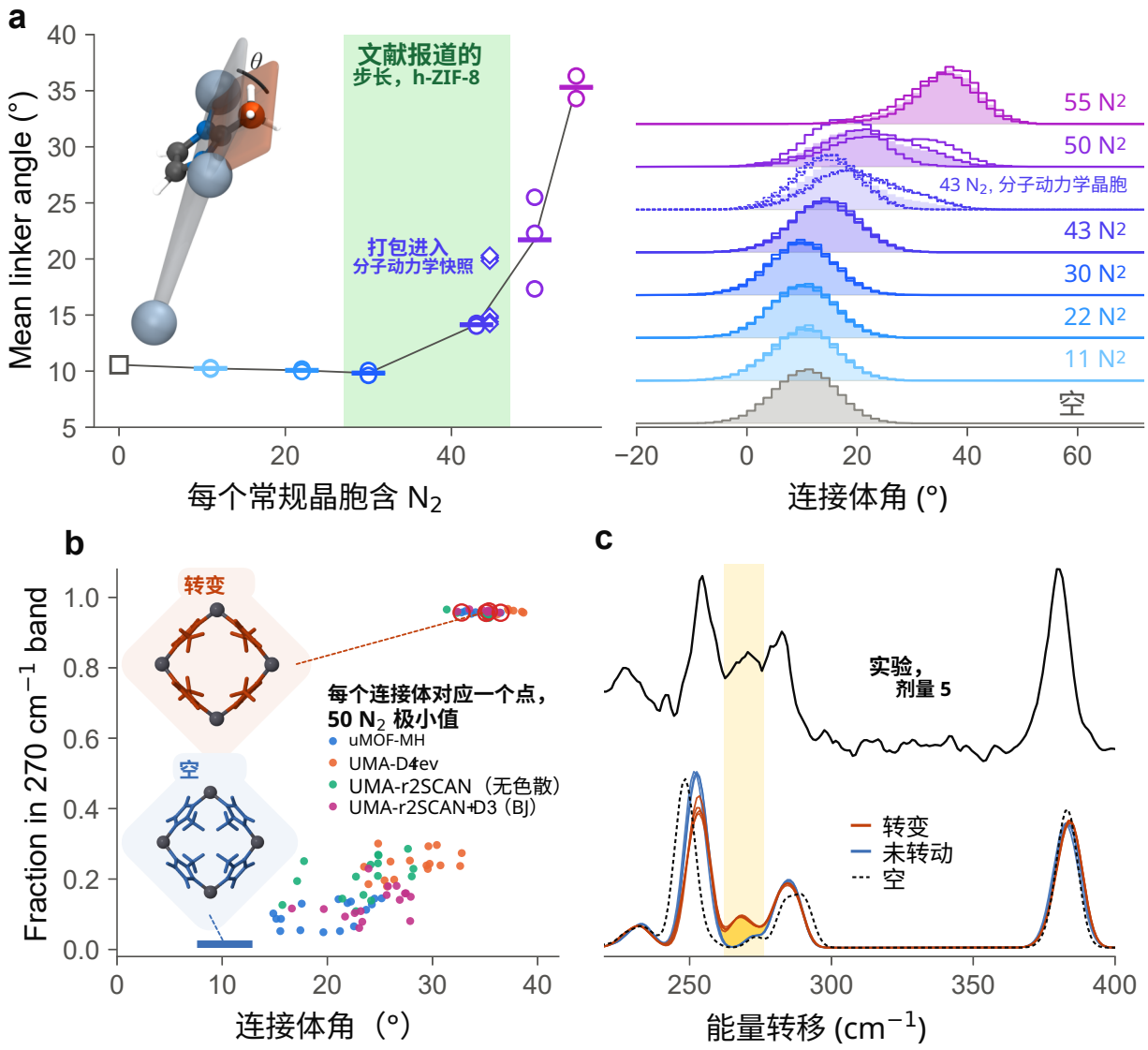


图4： 270 cm^{-1} 谱带统计翻转连接体（uMOF-MH）。(a) 77 K 下平均连接体角度随装载量的变化（左图；插图为角度 θ）及其分布（右图）；分子填入空框架中的晶胞，但不包括 43 N_2 分子动力学框架晶胞。(b) 在每种势能下，每个连接体在 50 N_2 时其 270 而非 250 cm^{-1}谱带强度所占比例与其角度的关系；插图为空环和翻转四元环（带环圈标记的点）；巴表示空框架范围。(c) 43 N_2 晶胞的光谱，其中有翻转环（红色）和没有翻转环（蓝色），以及空框架和实验结果（剂量 5）；黄色表示 270 cm^{-1}附近的新强度。

光谱。[24]

在这些时间尺度上，分子穿过四元环中心的情况相当罕见。闭合窗口会完全排斥氮：环与旁边等待分子形成的分子壳层之间从未有分子停留（SI 第 S6节）。随着笼腔内分子群变得拥挤，分子壳层逐渐填满并靠近窗口，移至其轴线上（SI 图 S12 和 S14b），窗口也进一步张开；但空窗口从未像穿线窗口那样张得那么开。等待分子被卡在原位，横跨窗口而非朝向窗口内（SI 图 S14），就像推动“酒吧门”的客体分子——这种门曾由 ^{2}H NMR[33] 观察到。因此，穿线需要多个条件恰好同时满足：面向等待分子的连接体必须恰在分子转为端向时摆开。

在 77 K 下，这种巧合发生得太慢，无法在模拟中捕捉到，因此我们将晶胞加热至 200 K。在一次运行中，随后有两个分子自行穿入窗口：第一个在 36皮秒后（图 5a–c；补充信息第 S6.4节），第二个则从相反一侧穿入另一个窗口，发生在 269皮秒后（补充信息

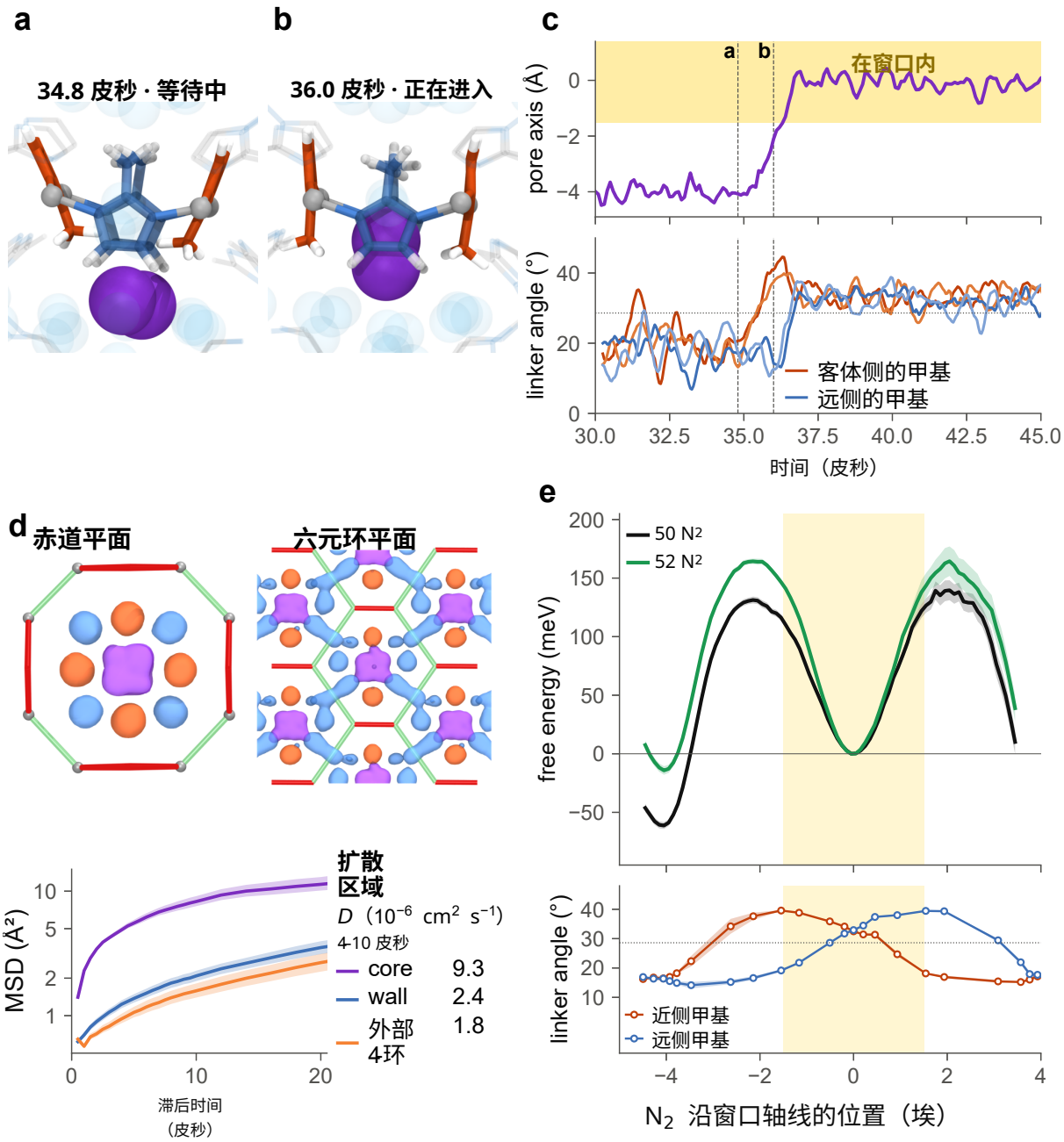


图 5：一个分子自行穿过窗口（uMOF-MH，每个晶胞含 50 个 N_2，200 K，无偏分子动力学；影片 S1，辅助文件）。（a、b）四元环和穿线的 N_2（紫色）在闭合窗口旁等待；当两个甲基朝向窗口的连接体（橙色）摆开后，N_2 进入；蓝色表示远侧的一对连接体；窗口轴线竖直。（c）分子沿窗口轴线的位置（黄色，位于窗口内）以及四个连接体角度（0.5 皮秒滑动平均；虚点线表示转动阈值）；虚线标示 a 和 b 中的时刻。（d）笼腔内其他分子在两个切片中的密度，按区域划分：四元环口袋区（橙色）、核心（紫色）和壁（蓝色）；四元环窗口为红色，六元环窗口为绿色。下方按起始区域展示其均方位移，以及由 4–10 皮秒区间得到的表观扩散系数。（e）200 K 下通过伞形采样得到的沿窗口轴线的自由能，以穿入分子为参照，分别对应 50 个 N_2（黑色）以及在远离四元环处额外加入两个分子的情况（52 个 N_2，，绿色）；下方为 50 个 N_2 时，朝向窗口的一对（橙色）和远侧一对（蓝色）连接体的平均角度。谱带：自由能的谱带为分块自助法得到的 ±1 标准差；连接体角度的谱带表示采样前半段与后半段之间的差异。

章节 S6.5）。两次事件都遵循相同的路径。由于甲基基团在每个四元环周围交替指向，每个窗口的两侧各有一对甲基门控基团。在这两次事件中，这一对门控基团都在一次大振幅涨落中同时大幅张开，等待分子转为端向，并在约 1 ps 内滑入，远侧的一对门控基团随后也张开，使该环发生转动。两个分子都没有离开：第一个分子在此次模拟剩余的 270 ps 内一直停留在其中，并且在将一个晶胞副本冷却至 77 K 后又停留了 50 ps；第二个分子自进入以来的近 40 ps 内也一直停留其中。这些时间取决于我们能够承担的模拟时长，而不是由逸出决定。其余分子群说明了穿线为何具有如此强的选择性（图 5d）。客体分子占据四元环前方的口袋位点、包含六元环窗口的壁层，以及每个笼腔中心的核心。核心分子活动性最高，但仍停留在自己的笼腔内；只有壁面分子会通过六元环在笼腔之间穿行；而口袋位点中的分子活动性最低，只能通过穿线穿过四元环。

沿窗口进行伞形采样（图 5e）揭示了分子为何会停留在其中：穿入态是一个自由能极小值，两侧均有 0.13–0.16 eV 的能垒守护；分子接近时，朝向它的连接体对会打开，而随着分子继续前进，远端连接体对则会打开（补充信息第 S6.6 节）。窗口是否更倾向于处于穿入态，则是一个更难判断的问题。在 200 K 下，在 50 N_2，时，穿入分子的自由能比等待中的分子高 0.06 eV；当在远离四元环的位置加入两个分子时，这一差值为 0.01 eV（52 N_2）。将自由能拆分为能量和熵（补充信息图 S18）后，原因便很清楚了：在 50 N_2 时，穿线几乎不需要付出能量代价；而在 52 N_2，时，能量反而降低了约 0.07 eV。但将分子固定在窗口中会损失熵，在 200 K 下代价为 0.07–0.09 eV，其中约三分之一来自将分子锁定为端向姿态（补充信息图 S17）。因此，分子群拥挤会促进穿线，而降温会减弱熵惩罚：外推至 77 K 时，平衡偏向穿入态；这与 55N_2 晶胞中的结果一致——每个环都发生翻转的晶胞，其能量比未翻转的晶胞低 0.24–0.42 eV（补充信息第 S5.4 节）。如此微小的差异低于当前机器学习原子间势的精度，但实验解决了这一问题：270cm^{-1} 谱带会随装载量增加而增强，因此在真实粉末中，平衡确实会发生偏移。

每个环都在等待属于自己的穿线事件；一旦完成穿线，便会保持转动后的状态，因为在 77 K 下，周围的分子群几乎不动（补充信息图 S14a），无法将其释放。这就是为什么谱带会逐渐增长而不是突然跃升，也解释了为什么在谱带增长最快的那些剂量下，吸附量会转变为非指数行为：骨架围绕其客体分子缓慢重组，一次打开一个窗口。

快速机器学习原子间势和氘代样品，将中子谱转变为对柔性框架中气体吸附量逐分子追踪的记录，无需拟合，且计算速度足以与测量同步。含氢 ZIF-8 中隐藏的一条谱带，记录了单个分子穿入并撬开的窗口数量：一个通过衍射早已知晓的位点，如今在振动光谱中得以观察和计数。穿入态产生了这条谱带，是由两侧共同守护的自由能陷阱，并且分子能够自行到达该状态。同样的组合，即氘代主体与速度足以在束流开启期间进行探索的势函数，应能揭示其他柔性骨架对客体分子产生的隐藏结构响应；而以这种速度进行的增强采样成本可承受，也为研究与气相交换分子的分子群打开了道路。

相关内容

支持信息。 方法；实验数据、加料平衡和谱带跟踪；计算、低能描述符和计时；力常数分解的推导；谱带特征和 Zn–N 键；连接体角度、四元环分析、270 cm^{-1} 校准和含氢光谱，包括氮气饱和的含氢 ZIF-8；受载晶胞的构建；窗口占据率和孔口、删除和卸载测试，以及三种势函数中转向的起始；穿线为何罕见（接近窗口、窗口开启、等待分子的迁移性和取向）；两次穿线事件、自由能、穿入的能量和熵，以及氮气迁移性。

作者贡献

J.A.：概念化、方法学、调查、软件、形式分析、数据管理、可视化、验证、项目管理、撰写初稿、撰写审阅与编辑。H.C.：概念化（实验方案）、撰写审阅与编辑。P.S.：概念化（实验方案）、资源（氘代 ZIF-8 样品的合成）、经费获取、撰写审阅与编辑。M.E.P.：概念化（实验方案）、经费获取、撰写审阅与编辑。

人工智能工具的使用

人工智能助手（Claude，Anthropic；Codex，OpenAI）用于协助准备图、编写数据分析部分所需的脚本，以及起草大部分支持信息。作者核查了所有结果和文本，并对内容承担全部责任。

致谢

我们感谢 ISIS 中子与 μ 子源为 TOSCA 提供束流时间（实验 RB2610641）。[34] 我们感谢 STFC ScientificComputing 的 SCARF集群提供的计算资源。[35] 本研究得到 EPSRC Fusion Grant 2022/27[EP/W006839/1]的支持。

数据可用性

加料实验中的中子散射数据可通过 ISIS 数据目录获取。[34] 结构、力常数、模拟光谱和分析脚本可根据合理请求向作者索取。

参考文献

[1] Easun, T. L.; Moreau, F.; Yan, Y.; Yang, S.; Schröder, M. 多孔金属有机框架中底物结合的结构与动力学研究。《Chem. Soc. Rev.》2017, 46, 239–274。DOI: 10.1039/C6CS00603E。[2] Morton, K. S. C.; O'Malley, A. J.; Armstrong, J. 结合振动光谱学与从头算计算探究工业沸石催化剂中木质素衍生物的吸附相互作用。《RSC Sustainability》2025, 3, 2938–2951。DOI: 10.1039/D5SU00024F。[3] O'Malley, A. J.; Sarwar, M.; Armstrong, J.; Catlow, C. R. A.; Silverwood, I. P.; York, A. P. E.; Hitchcock, I. 比较 NH_3-SCR 沸石催化剂中的氨扩散：准弹性中子散射与分子动力学模拟研究。《Phys. Chem. Chem. Phys.》2018, 20, 11976–11986。DOI: 10.1039/C8CP01022F。[4] Batatia, I.; Kovács, D. P.; Simm, G. N. C.; Ortner, C.; Csányi, G. MACE：用于快速、精准力场的高阶等变消息传递神经网络。《Advances in Neural Information Processing Systems》2022, 35, 11423–11436。DOI: 10.52202/068431-0830。[5]Batatia, I.; Lin, C.; Hart, J.; Kasoar, E.; Elena, A. M.; Norwood, S. W.; Wolf, T.; Csányi, G. 在电子结构理论之间进行交叉学习，以统一分子、表面和无机晶体基础力场。《arXiv》2025, 2510.25380。DOI: 10.48550/arXiv.2510.25380。

[6] Wood, B. M.; Dzamba, M.; Fu, X.; Gao, M.; Shuaibi, M.; Barroso-Luque, L.; Abdelmaqsoud, K.; Gharakhanyan, V.; Kitchin, J. R.; Levine, D. S.; 等。UMA：原子通用模型家族。《arXiv》2025, 2506.23971。DOI: 10.48550/arXiv.2506.23971。[7] Barroso-Luque, L.; Shuaibi, M.; Fu, X.; Wood, B. M.; Dzamba, M.; Gao, M.; Rizvi, A.; Zitnick, C. L.; Ulissi, Z. W. 开放材料 2024（OMat24）无机材料数据集与模型。《arXiv》2024, 2410.12771。DOI: 10.48550/arXiv.2410.12771。[8] Levine, D. S.; Shuaibi, M.; Spotte-Smith, E. W. C.; Taylor, M. G.; Hasyim, M. R.; 等。开放分子 2025（OMol25）数据集、评估与模型。《arXiv》2025, 2505.08762。DOI: 10.48550/arXiv.2505.08762。[9] Elena, A. M.; Kamath, P. D.; Jaffrelot Inizan, T.; Rosen, A. S.; Zanca, F.; Persson, K. A. 用于金属有机框架高通量声子计算的机器学习势。《npj Comput. Mater.》2025, 11, 125。DOI: 10.1038/s41524-025-01611-8。[10] Jaffrelot Inizan, T.; Kamath, P. D.; Elena, A. M.; Persson, K. A. uMOF：面向金属有机框架的通用数据库、基准测试与机器学习原子间势。《arXiv》2026, 2608.28100v2（预印本）。DOI: 10.48550/arXiv.2608.28100。[11] Kraß, H.; Huang, J.; Moosavi, S. M. MOFSimBench：评估金属有机框架分子建模中的通用机器学习原子间势。《npj Comput. Mater.》2026, 12, 4。DOI: 10.1038/s41524-025-01872-3。[12] Armstrong, J. 中子光谱学作为经典力场参数化方法：以往方法、当前成果与未来挑战。《J. Phys. Commun.》2022, 6, 102002。DOI: 10.1088/2399-6528/ac9728。[13] Sears, V. F. 中子散射长度与截面。《Neutron News》1992, 3 (3), 26–37。DOI: 10.1080/10448639208218770。截面表： https://ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/list.html （访问于2026年10月）。[14] Armstrong, J.; Cavaye, H.; Sharma, P.; Potter, M. E. 同位素取代下的集体声子混合与特征向量输运。《Phys. Rev. B》2026, 113, 214325。DOI: 10.1103/pz75- kvfy。[15] Armstrong, J.; Banerjee, S.; Schünemann, V.; Wolny, J. A.; Sadler, P. J. 振动运动对有机金属配合物中的连续甲基 C–H 活化作出重要贡献。《J. Phys. Chem. Lett.》2021, 12, 658–662。DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c03292。[16] Moggach, S. A.; Bennett, T. D.; Cheetham, A. K. 压力对 ZIF-8 的影响：压力增大导致孔径增加，并在 1.47 GPa 下形成高压相。《Angew. Chem. Int. Ed.》2009, 48, 7087–7089。DOI: 10.1002/anie.200902643。[17] Fairen-Jimenez, D.; Moggach, S. A.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Parsons, S.; Düren, T. 开启闸门：通过实验与模拟探究 ZIF-8 中的框架柔性。《J. Am. Chem. Soc.》2011, 133, 8900–8902。DOI: 10.1021/ja202154j。[18] Zhang, L.; Hu, Z.; Jiang, J. 沸石咪唑酯骨架-8 的吸附诱导结构转变：混合分子模拟研究。《J. Am. Chem. Soc.》2013, 135, 3722–3728。DOI: 10.1021/ja401129h。[19] Ania, C. O.; García-Pérez, E.; Haro, M.; Gutiérrez-Sevillano, J. J.; Valdés-Solís, T.; Parra, J. B.; Calero, S. 理解 ZIF-8 的气体诱导结构变形。《J. Phys. Chem. Lett.》2012, 3, 1159–1164。DOI: 10.1021/jz300292y。

[20] Tian, T.; Wharmby, M. T.; Parra, J. B.; Ania, C. O.; Fairen-Jimenez, D. ZIF-8 中晶体尺寸对摆动效应和吸附诱导结构转变的作用。《Dalton Trans.》2016, 45, 6893–6900. DOI: 10.1039/C6DT00565A.[21] Coudert, F.-X. 沸石咪唑酯骨架 ZIF-8 中摆动效应的分子机制：吸附过程中的连续变形。《ChemPhysChem》2017, 18, 2732–2738. DOI: 10.1002/cphc.201700463.[22] Fairen-Jimenez, D.; Galvelis, R.; Torrisi, A.; Gellan, A. D.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Mellot-Draznieks, C.; Düren, T. 柔性与摆动效应对 ZIF-8 吸附能量相关气体的影响：实验与模拟相结合的研究。《Dalton Trans.》2012, 41, 10752–10762. DOI: 10.1039/c2dt30774j.[23] Hobday, C. L.; Woodall, C. H.; Lennox, M. J.; Frost, M.; Kamenev, K.; Düren, T.; Mor- rison, C. A.; Moggach, S. A. 利用高压晶体学和计算建模理解 ZIF-8 中的吸附过程。《Nat. Commun.》2018, 9, 1429. DOI: 10.1038/s41467-018-03878-6.[24] Titov, K.; Ryder, M. R.; Lamaire, A.; Zeng, Z.; Chaudhari, A. K.; Taylor, J.; Mahdi, E. M.; Rogge, S. M. J.; Mukhopadhyay, S.; Rudić, S.; Van Speybroeck, V.; Fernandez-Alonso, F.; Tan, J.-C. 量子隧穿转子作为探测金属有机框架中客体分子的灵敏原子尺度探针。《Phys. Rev. Mater.》2023, 7, 073402. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.7.073402.[25]Mor, J.; Sharma, S. K.; Bahadur, J.; Kancharlapalli, S.; Armstrong, J. 杂化沸石咪唑酯骨架-8 中门开启的精细调控：非弹性中子散射与密度泛函理论研究。《Langmuir》2025, 41, 26770–26778. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5c03280.[26] Bahadur, J.; Sharma, S. K.; Kancharlapalli, S.; Mor, J.; Armstrong, J.; Sen, D. 竞争性主客体与客体-客体相互作用对晶体尺寸工程化 ZIF-8 柔性的影响：非弹性中子散射研究。《J. Phys. Chem. Lett.》2025, 16, 5496–5505. DOI: 10.1021/acs.jpclett.5c00078.[27] Casco, M. E.; Cheng, Y. Q.; Daemen, L. L.; Fairen-Jimenez, D.; Ramos-Fernández, E. V.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Silvestre-Albero, J. ZIF-8 中的门开启效应：利用非弹性中子散射首次实验证明。《Chem. Commun.》2016, 52, 3639–3642. DOI: 10.1039/C5CC10222G.[28] Parker, S. F.; Fernandez-Alonso, F.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Tomkinson, J.; Rudić, S.; Pinna, R. S.; Gorini, G.; Fernández Castañon, J. ISIS 的 TOSCA 近期及未来发展。《J. Phys.: Conf. Ser.》2014, 554, 012003. DOI: 10.1088/1742-6596/554/1/012003.[29] Pinna, R. S.; Rudić, S.; Parker, S. F.; Armstrong, J.; Zanetti, M.; Škoro, G.; Waller, S. P.; Zacek, D.; Smith, C. A.; Capstick, M. J.; McPhail, D. J.; Pooley, D. E.; Howells, G. D.; Gorini, G.; Fernandez-Alonso, F. TOSCA 谱仪的中子导管升级。《Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A》2018, 896, 68–74. DOI: 10.1016/j.nima.2018.04.009.[30] ISIS 中子与 μ 子源。TOSCA 非弹性中子散射仪器，2025。DOI: 10.5286/isis.instrument.2527.[31] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. 针对氢至钚 94种元素的密度泛函色散校正（DFT-D）一致且准确的从头算参数化。《J. Chem. Phys.》2010, 132, 154104. DOI: 10.1063/1.3382344.[32] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. 阻尼函数对色散校正密度泛函理论的影响。《J. Comput. Chem.》2011, 32, 1456–1465. DOI: 10.1002/jcc.21759.

[33] Kolokolov, D. I.; Stepanov, A. G.; Jobic, H. 通过 ^{2}H NMR 探测 ZIF-8 中 2-甲基咪唑酸酯连接体的活动性：宾客沙龙门。《物理化学杂志 *C*》**2015**，*119*，27512–27520。DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09312。[34] Armstrong, J.; 等。能否利用同位素效应调控多孔吸附？ISIS 中子与 μ 子源实验 RB2610641，TOSCA，2026。DOI: 10.5286/ISIS.E.RB2610641。[35]STFC科学计算。SCARF集群。 https://www.scarf.rl.ac.uk （访问于2026年11月）。

支持信息

中子光谱学变革：氘代 ZIF-8 与机器学习势捕捉氮穿行其闸门

目录

S1 实验数据 15
S1.1 加料平衡 .15S1.2 谱带跟踪 .15

S2 模拟过程 16
S2.1 势函数.16S2.2 计时.16S2.3 构建模拟.16S2.4 两类装载池.17S2.5 光谱与归一化.17

S3 谱带特征和位移分解 17
S3.1 运动特征.17S3.2 跟踪谱带.18S3.3 分解.18S3.4 Zn–N 键.20S3.5 晶胞体积与装载量的关系.20

S4 连接体旋转与270cm^{-1} 谱带 21
S4.1 轨迹与坐标 .21S4.2 转向逐环发生 .21S4.3 270cm^{-1} 谱带统计翻转的连接体 .21S4.4 氘代分离翻转连接体谱带 .22

S5 窗口分子使环转向 23
S5.1 氮的位置 .23S5.2 删除窗口氮原子.23S5.3 卸载与渐进加料 .25S5.4 三种势函数中的转向起始 .25

S6 穿入：为何罕见以及它是如何发生的 27
S6.1 接近窗口 .27S6.2 窗口打开了多大？ .27S6.3 等待分子 .28S6.4 自发穿入事件 .29S6.5 第二次穿线事件 .30S6.6 穿线自由能 .31S6.7 孔隙区域和笼腔之间的通道 .33

S7 数据和代码 33

S1 实验数据

完全氘代 ZIF-8（1.517 g）在约 120 °C 下于动态真空中干燥，然后从 568.0 mL 歧管中在 77 K 下加入氮气，并在 TOSCA 上进行测量[28–30] 在 ISIS 的15 ± 2 K 下每次加料后进行测量。使用 Mantid 6 对数据进行处理。11[36] （石墨 002 分析器、监视器归一化；每种状态均使用相同的 36 根探测器管掩膜）在 TOSCA 原生能量分箱上进行。每个光谱均减去了空样品罐（ TSC33878–33886）的相同测量结果作为背景，因此不同状态的背景误差具有相关性。骨架本身在无氮气条件下测量了两次：一次较长的测量（TSC33670–33682）用于四模型比较，另一次较短的测量在加料序列开始时进行，用作各剂量的参考（序列运行编号 TSC36917–37040；表S1）。

状态	运行编号（TSC）
无氮气	36917–36924 (8)
剂量 1	36927–36937 (11)
剂量 2	36939–36947 (9)
剂量 3	36949–36991 (43)
剂量 4	36993–37001 (9)
剂量 5	37003–37014 (12)
剂量 6	37016–37024 (9)
约 700 毫巴	37032–37040（9）

表 S1： 剂量序列中各状态合并的运行编号（等权平均值；括号内为运行次数）。

各状态间的比较采用局部归一化（谱带跟踪，见第S1.2节），或将每个负载光谱按 200–900cm^{-1} 范围内无氮光谱的强度进行缩放。

S1.1 加料平衡

剂量 j 后表观累积装载量（以每个常规晶胞中的 $\mathrm{N_2}$ 计）为

$$L_j^{\mathrm{app}} = \frac{V_{\mathrm{w}}}{R\, n_{\mathrm{cell}}} \sum_{i=1}^{j} \frac{P_{i,\mathrm{fill}} - P_{i,\mathrm{close}}}{T_i}, \tag{S1}$$

其中， $V_{\mathrm{w}} = 0.568$ L 为室温下歧管的体积， $n_{\mathrm{cell}} = 0.532$ mmol 为样品中常规晶胞的物质的量， R 为气体常数，$P_{i,\ \mathrm{fill}}$ 为打开通向样品的阀门、加入剂量 i 前的歧管压力，$P_{i,\ \mathrm{close}}$ 为关闭阀门时的压力， T_i 为剂量 i期间歧管的温度。由此得到每个晶胞中 10.7、21.5、30.4、36.6、43.0 和 49.5 个 $\mathrm{N_2}$ 。压力下降量测得的是离开歧管的气体，其中包括位于晶胞自由体积、外表面及介孔中的气体，因此这些数值是孔占据率的上限。关闭时的压力（剂量 1–4 在 30 分钟后为 3.9–6.5 毫巴，剂量 5 和 6 分别为 7.8 和 27.6 毫巴）是操作终点，而非平衡压力。压力计、体积和温度的不确定度尚未确定。约 700 毫巴的状态是通过持续通入氮气直至压力基本稳定而达到的。

S1.2 谱带跟踪

在空谱上定义了六个谱带族（238–300 cm^{-1} ，包含三个组分；365–398、536–590、617–672、706–738 和 760–812 cm^{-1}），并在基线上采用共享宽度的非负高斯函数，通过对未平滑数据进行加权最小二乘拟合。按剂量顺序拟合各状态，每次均以前一次拟合结果为起点，并允许组分每步最多移动 7 cm^{-1} 。误差根据协方差乘以 $\sqrt{\chi^2_\nu}$ 进行缩放计算，且不包含归约误差和

背景不确定性。中心占比为 238–300 cm^{-1} 谱带族的 $A_2/(A_1 + A_2 + A_3)$；其自助法不确定性（400 次重新拟合）为 0.013–0.023。将窗口边缘移动 ± 3 cm^{-1} 并将起始位置移动 ± 2 cm^{-1}，其变化幅度最大为 0.019。从剂量 2（0.143）开始，该占比高于空水平（0.068），且剂量 3 之后的每个步长均可分辨。从剂量 2 起，与两个组分相比，采用该谱带族中的第三组分更受支持（Δ贝叶斯信息准则由 -22 降至 -290）；在剂量 3 光谱中注入 ± 1 和 ± 3 cm^{-1}的位移后，恢复值与之相差不超过 0.5 cm^{-1}。

S2 模拟的执行方式

所有计算均使用 ZIF-8 的常规晶胞（276 个骨架原子），并在 SCARF 集群的单张 A100 图形处理器上以双精度运行；[35]分子动力学使用 ASE。[37]

S2.1 势函数

使用了四种机器学习原子间势：MACE模型 uMOF-MH 和三个 UMA模型（UMA-D4rev、纯 UMA-r^{2}SCAN 和 UMA-r^{2}SCAN+D3(BJ)）。除非另有说明，载气晶胞、分子动力学和自由能采样均使用 uMOF-MH；在注明之处，将 UMA模型与其进行比较。uMOF-MH 未针对本文的光谱进行训练或拟合；其训练数据包括载气金属有机框架。[10] UMA模型分别为 `uma-s-1p2p1-ft-d4rev` (`omol`任务)和 `uma-s-1p2p1-ft-r2scan`(`omat` 任务)。

uMOF-MH 由 MACE-MH-1 在 r^{2}SCAN-D4 能量、力和应力数据上微调而成，[10]因此其训练目标包含 D4 色散。纯 UMA-r^{2}SCAN 与 UMA-r^{2}SCAN+D3(BJ) 两者仅在是否加入色散（D3(BJ)，$s_9 = 0$）上有所不同；但每个结构都使用各自的模型进行弛豫，因此比较结果也包含色散对极小值的影响。UMA-D4rev 是另一个检查点，并非 D4 色散开关对照。

S2.2 计时

计时数据来自 15 个 uMOF-MH 构型（11–55 N_2），每个构型均在 77 K 下进行 30 ps 的分子动力学模拟、弛豫和 $6n_a$ 中心位移力评估，使用一块 A100 GPU（表S2）。所有这些极小值结构的残余力均低于 10^{-4} $eVÅ^{-1}$，且不存在虚频模；除三个平移模外，其最低振动模式位于 5.0–14.5cm^{-1}。每个构型的累计有效时间为 3.3–5.2 小时；从分子动力学模拟开始到光谱计算完成（包括排队间隔）共需 3.7–6.4 小时；仅弛豫和力常数计算就需 0.8–2.4 小时（中位数为 1.3 小时）。

S2.3 构建模拟

每次模拟都是表 S3中各项操作的序列。负载量为每个N_2 常规晶胞。

表 S3： 构成每个模拟的操作。

操作	含义
填充	分子逐个插入，每个分子均取 16 个随机试探 位置中的最低能量位置；骨架和晶胞固定；每次插入后仅对客体分子进行 弛豫。（较早的加载扫描运行和 49 N_2 晶胞在每次插入后都会对所有原子进行 弛豫。）
添加	将一个分子插入正在运行的分子动力学状态中的最空位置，什么也 没有松弛（仅限渐进加料）。

操作	含义
删除	已移除指定分子。
完全弛豫	原子，随后是原子以及零压下的所有晶胞参数，达到 10^{-4} eV 埃$^{-1}$。用于每个与实验光谱进行比较的极小值。
NVT分子动力学	固定晶胞，Nosé–Hoover 链，除非另有说明，温度为 77 K；步长为 0.25 fs，持续 2 ps，然后 0.5 fs。
声子和光谱	Γ点位移得到的力常数（中心位移为 ± 0.005 埃）；AbINS TOSCA 10 K 下的光谱，采用氘质量。[38, 39]光谱从不根据分子动力学帧计算。

S2.4 两类装载晶胞

每个受载晶胞都以相同方式构建：将氮装入固定骨架，在 77 K 下以新的速度进行 30 ps 的 NVT分子动力学，随后对其进行弛豫。这些晶胞分为两个系列，区别仅在于装入氮时所采用的骨架不同。空框架晶胞装入的是弛豫空框架。分子动力学框架晶胞装入的是从已容纳 38 或 39 个 N_2, 的晶胞进行分子动力学时所获取的骨架快照，并在移除其中的氮后使用这些快照，因此其连接体起始位置适应于拥挤孔道。在 43 个 N_2, 晶胞中，有一半的分子动力学框架晶胞含有一个翻转四元环，而空框架晶胞中没有。在比较这四种势函数时，从每个系列中各选取一个晶胞：一个含有一个翻转四元环的 43 个 N_2 分子动力学框架晶胞，以及一个含有两个翻转四元环的 50 个 N_2 空框架晶胞；随后每种势函数都从完全相同的这些结构开始进行弛豫。

S2.5 光谱与归一化

光谱为用于 TOSCA、10 K 条件下且仅包含基频的 Γ点 AbINS 光谱；[38] 对于氘代框架，在力常数不变的情况下，将框架中的 120 个氢的质量替换为氘质量。低于 200 cm^{-1} 时，每条曲线均在 25–200 cm^{-1}范围内归一化至单位面积。高于 200 cm^{-1} 时，对每个模型仅进行一次缩放，使其在约 380 cm^{-1}处的谱带高度与扣除局部基线后的实验高度相匹配；不进行频率缩放或位移。在正文图 2 和图 4 中，高于 200 cm^{-1} 的模型光谱由 Γ振动模式的谱线棒重新构建，分辨率与测得的谱带宽度相匹配（高斯半峰全宽为 3.5 cm^{-1} 加上能量转移的 1.25%）；在 AbINS 宽度下，这些谱线棒可重现 AbINS 曲线（$r = 0.993$–0.998），且 270 cm^{-1} 的拟合不变（265.7–275.4 cm^{-1}）。

S3 谱带特征与位移分解

S3.1 运动特征

对于空晶胞的 INS加权带模，每个连接体的动能被分为刚体部分（按连接体拟合，包括平移，以及绕 N$\cdots$N 轴线、环法线和面内垂线的旋转）和内部形变；内部形变又按相对于环平面的方向分为面内和面外部分；其余动能由锌承担。四种势函数的这一划分基本相同，差异不超过 0.03。正文图3a展示了 50 N_2 晶胞受载后振动带的相同划分（每个图示振动模式周围 ± 6 cm^{-1} 范围内的振动模式，按 INS 权重加权）。它与空晶胞振动带几乎没有差异；新的 270 cm^{-1} 振动带具有 250 cm^{-1} 面外弯曲的特征（65% 为面外形变），同时包含更多锌和连接体刚体运动；氮所占动能最多为 0.3%。

每个晶胞的 N_2	Cell	分子动力学（小时）	弛豫 + 声子（小时）	光谱（秒）	总计（小时）	实际耗时（小时）
11	2	1.901	1.956	57	3.873	4.553
22	2	2.087	1.299	54	3.401	3.720
30	1*	3.168	1.461	57	4.645	6.352
30	2	2.229	2.444	58	4.690	5.404
30	3	2.224	1.346	97	3.598	4.354
37	1*	3.244	1.441	60	4.702	6.353
37	3	2.353	1.349	59	3.718	3.903
43	1	3.763	1.044	62	4.823	6.353
43	2	2.517	1.301	109	3.848	5.864
43	3	2.480	0.820	101	3.328	4.138
50	1	3.893	1.051	64	4.961	6.354
50	2	2.706	2.107	65	4.831	4.880
50	3	2.630	0.831	104	3.490	4.163
55	1	4.006	1.166	66	5.190	6.354
55	2	2.927	1.080	113	4.038	5.744

表 S2：每个受载晶胞（uMOF-MH，单块 A100 GPU）所需时间。分子动力学：77 K 下运行 30 ps；光谱：在 CPU 上计算两种同位素体。总计为三个步骤的时间之和；实际耗时从分子动力学开始到光谱计算完成，包含排队等待时间。 *晶胞准备工作由之前的一次运行恢复，其耗时未计入。

S3.2 跟踪一个谱带

通过集体特征向量跟踪，追踪了从空晶胞到受载晶胞、以及从氘代到质子化框架的振动带。[14] 一个振动带是指空晶胞中位于模型自身拟合振动带位置$\pm 6\ \mathrm{cm}^{-1}$ 范围内的振动模式集合，并按非弹性中子散射权重 $w_j = \sum_a \sigma_a |e_{aj}|^2/m_a$加权。受载后的位置为受载晶胞中 $\pm 40\ \mathrm{cm}^{-1}$范围内振动模式的重叠加权质心，重叠值为 $O_{jk} = (e_j \cdot e_k)^2$；计算时使用骨架原子，并去除刚性平移，同时重新标记甲基氘原子（甲基会在极小值结构之间旋转）。改变振动带半宽（4–8 cm^{-1}）和搜索窗口（30–50 cm^{-1}）后，位移最多变化 1.5 cm^{-1}；改为拟合各模型的模拟光谱后，24 种情况的位移符号仍然一致（表 S4）。

S3.3 分解

受载力常数矩阵 Φ 分为骨架（f）块和客体（g）块。骨架原子 a 上的客体弹簧为 $\mathbf{K}_a = \mathrm{sym}(-\sum_g \Phi_{ag})$，这是声学求和规则置于骨架对角项上的框架–客体耦合部分。通过四个矩阵跟踪该谱带（图 S1）：（a）完整的受载 Φ；（b）单独的骨架块 Φ_{ff}，这恰好对应于氮原子质量无限大且固定的极限；（c） Φ_{ff} 从其对角项中减去客体弹簧后的矩阵，即单独的受应变负载框架；以及（d）空框架，其中原子逐一匹配。动态项、客体接触项和骨架项分别是（a）–减（b）、（b）–减（c）和（c）–减（d），三者之和恰好等于总位移。对角化前先投影去除三个刚性平移模。

动力学项很小，因为骨架带（250–570 cm^{-1}）远高于氮频率（低于 120 cm^{-1}）：在所有四种势函数中，该项至多为 0.3 cm^{-1}。对于每条振动带，客体接触项均为正（1–4 cm^{-1}），因为抵抗运动的弹簧会使振动模式变硬。一阶近似下，该项为 $\sum_a \mathbf{e}_a^{\mathsf{T}} \mathbf{K}_a \mathbf{e}_a / m_a$，因此，对于那些使朝向孔道的环上氘原子沿氮施压方向运动的振动模式，该项较大：在面外连接体带（250、550、566 cm^{-1}）中，氘原子贡献了该项的 63–80%。Zn–N 伸缩振动几乎不会使这些原子移动，因此其客体接触项仅为 $+1.0$ cm^{-1}（uMOF-MH）；骨架自身 Zn–N 弹簧的软化（-5.7 cm^{-1}）决定了其位移的正负。骨架项包括任何

Band	模型	43 N_2 总位移	50 N_2 总位移	骨架	客体接触	动态	Zn–N 部分 50 N_2 位移的拆分
250 cm^{-1} （实验值 +6.1）	uMOF-MH	+6.1	+7.5	+3.1	+4.2	+0.1	+0.0
	UMA-D4rev	+9.1	+11.9	+7.8	+3.8	+0.3	+0.8
	裸 UMA-r^{2}SCAN	+8.2	+10.3	+7.0	+3.1	+0.2	+0.3
	UMA-r^{2}SCAN+D3	+9.2	+11.7	+7.8	+3.7	+0.2	+0.4
283 cm^{-1} (实验值 −3.3)	uMOF-MH	−2.9	−4.7	−5.7	+1.0	+0.0	−4.5
	UMA-D4rev	+1.0	+0.3	−2.2	+2.4	+0.1	−2.4
	裸 UMA-r^{2}SCAN	−2.9	−4.2	−6.3	+2.1	+0.0	−5.6
	UMA-r^{2}SCAN+D3	+0.3	−0.7	−3.4	+2.6	+0.1	−3.3
550 cm^{-1} (实验值 +7.6)	uMOF-MH	+2.8	+5.0	+2.8	+2.2	+0.0	+0.1
	UMA-D4rev	+4.9	+7.3	+4.7	+2.6	+0.0	+0.0
	裸 UMA-r^{2}SCAN	+5.9	+9.0	+7.1	+1.8	+0.0	+0.1
	UMA-r^{2}SCAN+D3	+6.7	+10.2	+8.2	+2.0	+0.0	+0.1
566cm^{-1} (实验值 +10.3)	uMOF-MH	+1.3	+3.0	+0.3	+2.6	+0.0	+0.0
	UMA-D4rev	+8.5	+12.1	+9.1	+3.0	+0.0	+0.0
	裸 UMA-r^{2}SCAN	+3.6	+6.6	+4.4	+2.1	+0.0	+0.1
	UMA-r^{2}SCAN+D3	+4.7	+8.0	+5.5	+2.5	+0.0	+0.0

表 S4： 沿特征向量的谱带位移（cm^{-1}），来自各模型的空晶胞，以及 50 N_2 位移（第 S3 节）的精确分解。骨架项和客体接触项取两个评估顺序的平均值；二者的划分误差至多为 0.3 cm^{-1} （对于 250 cm^{-1} 谱带为 cm^{-1} ）。Zn–N 部分是仅由 48 个 Zn–N 弹簧块重现的骨架项部分。实验位移：空晶胞至约 700 毫巴。

由氮通过多体势引起的骨架–框架耦合变化，以及几何结构的变化。

应变和客体弹簧也可以按相反的顺序施加：先将弹簧（旋转至每个连接体的空晶胞取向）添加到空框架中，再对其施加应变。我们报告两种顺序的平均值；在 50 N_2 时，两者相差最多 0.3 cm^{-1} （对于 250 cm^{-1} 谱带为 0.6 cm^{-1} ）。

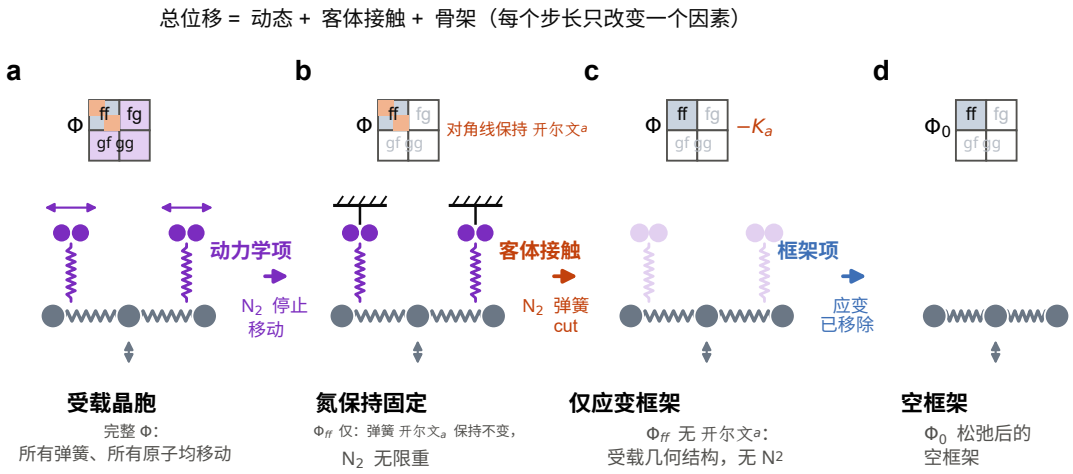


图 S1： 分解得到的四个力常数矩阵：（a）受载晶胞；（b）固定氮，从而移除动力学项；（c）移除客体弹簧，从而移除客体接触项并留下应变框架；（d）空框架。相邻矩阵之间的差异给出了正文图 3b 中的各项。

S3.4 Zn–N 键

ˆˆ对晶胞中 48 个 Zn–N 键取平均后，Zn–N 伸缩振动的力常数 $k = -b \cdot \Phi_{\mathrm{Zn,N}} \cdot b$ 在装载量达到 50 N_2 时分别下降了 5.6%（uMOF-MH）、2.4%（UMA-D4rev）、6.7%（裸 UMA-r^{2}SCAN）和 3.4%（UMA-r^{2}SCAN+D3(BJ)）；与此同时，平均键长分别增加了 10.1、2.4、14.1 和 8.7 mÅ。在所有模型和晶胞中，该力常数每增加 1 mÅ 分别下降 0.4–0.55%。仅在空框架与装载框架之间交换 48 个 Zn–N 弹簧块，即可重现 50 N_2 时 283 cm^{-1} 框架项的 78–100%，而其他振动带的变化最多为 0.1 cm^{-1} （图 S2）。在 33–39 N_2（uMOF-MH）时，283 cm^{-1} 框架项（-0.8至 -2.5 cm^{-1}）尚未由 Zn–N 部分（$+0.3$ 至 $-0.7$$cm^{-1}$）承载，因此在中等负载下，其他框架变化占主导地位。

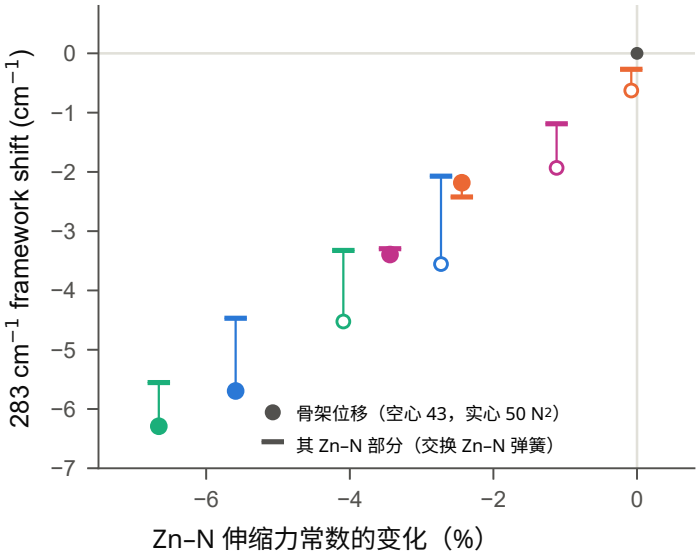


图 S2： 对于四种势函数，283 cm^{-1} 谱带的位移框架项（圆圈；空心 43 N_2, 实心 50 N_2）及其 Zn–N 部分（条形）随 Zn–N 伸缩力常数变化的关系。

S3.5 晶胞体积与装载量的关系

四种势函数的比较对于每种装载量均采用一个弛豫结构，而装载后的 UMA-D4rev 晶胞比其空晶胞更小。为检验这究竟源于势函数本身，还是源于晶胞的构建方式，我们在 UMA-D4rev 自身的空框架极小值中逐个添加氮分子；每次均从 16 个试探位置中选择最低能量位置，并在每次添加后于零压下对原子和晶胞进行完全弛豫，共进行三组独立序列（图 S3）。从最初几个分子开始，晶胞便发生收缩，每个分子收缩 1–3 埃^3 （从 4919.5 降至 4871–4897 埃^3，在 15–25 N_2时），且平均 Zn–N 键持续缩短；没有环发生翻转。将此前来自 uMOF-MH 体积或经缩放至 UMA-D4rev 空体积的 0、43 和 50 N_2 结构进行弛豫后，均达到相同的极小值（误差在 1.3 埃^3 和 0.02 eV 以内）。因此，收缩是 UMA-D4rev 的性质，这与其 283 cm^{-1} 谱带相对于其他势函数向相反方向位移的现象一致。经过 77 K 分子动力学弛豫的 uMOF-MH 晶胞在 43 N_2 之前始终保持在空体积的约 1% 以内，超过该装载量后则发生膨胀。

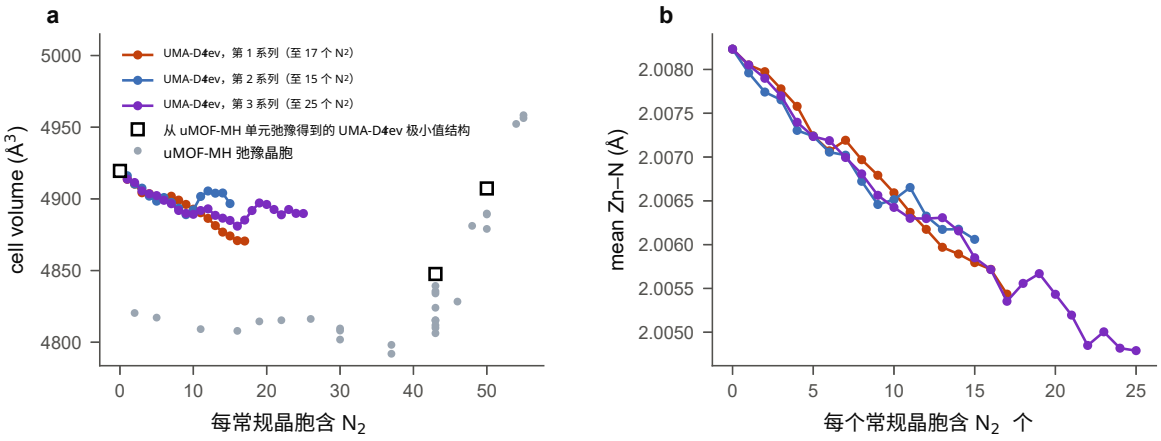


图 S3： 晶胞体积 (a) 和平均 Zn–N 键长 (b) 随装载量的变化。线条：UMA-D4rev，每次添加一个分子，并在每次添加后进行完整的零压力弛豫（三个独立序列）；方块：从 uMOF-MH 结构弛豫得到的较早 UMA-D4rev 极小值结构；灰色：在 77 K 下进行 30 ps 分子动力学后弛豫的 uMOF-MH 单元。

S4 连接体旋转与 270 cm^{-1} 谱带

S4.1 轨迹与坐标

正文图4a的装载量序列采用空框架晶胞（第 S2.4节）：在 11、22、30、43 和 50 N_2 时各进行三次，在 55 时进行两次；所有模拟均在空框架极小值的固定晶胞中以 77 K 运行，并在 $5 < t \leq 30$ 皮秒的时间范围内进行分析。空参考值来自空框架单独进行的一次 77 K 模拟（125–375 皮秒）。43 N_2 对应的八个分子动力学框架晶胞采用相同的方案；其中四个晶胞各含有一个翻转四元环。

连接体角是围绕连接体所桥接的 Zn–Zn 轴线的 Zn–Zn–Zn–甲基 C 二面角（正文图4a，插图）。每个连接体都位于两个六元环中；选取 DFT 参考结构中角度较小的那个构型作为参考，并确定其符号，角度折叠到 $[-90°, 90°)$。

S4.2 转向逐环发生

每个连接体恰好属于晶胞六个四元环中的一个，因此 24 个二面角分为六组，每组四个。在全部 42 条轨迹中（252 个环；图 S4），环平均值呈双峰分布：没有环落在 23.1 到 28.6° 之间，除非分子正在穿过该环，此时会短暂落入其中。未翻转的环随晶胞缓慢均匀旋转（约为 10°，最高至 34 N_2；14° 在 43 时为 17–19°，在 49–50 时）；翻转环则处于 29–38°。在 41 N_2, 0 或更低条件下，晶胞中没有翻转环；在 43 时有 1 个（八个分子动力学骨架晶胞中有四个如此，三个空骨架晶胞中则一个也没有）；在 50 时有 0–2 个，在 55 时则六个晶胞全都有。在 77 K 下，翻转环会在最初 0.5 皮秒内完成翻转，且其身份始终不变；而均匀旋转会在数皮秒内逐渐形成，并且是可逆的。

S4.3 270 cm^{-1} 谱带计数了翻转的连接体

每个连接体对某一谱带的占比，是其装载后振动模式的 INS 加权动能占比。在每种势能的 50 N_2 极小值处（正文图4b），每个连接体对 270 cm^{-1} 谱带的占比随其角度增大而上升（秩相关为 0.78–0.82），旋转幅度最大的六个连接体承载该谱带的 55–68%。装载后的 270 cm^{-1} 振动模式中，36–61% 的特征来自空 250 cm^{-1}谱带，2–35% 来自 283 cm^{-1} 谱带；氮仅占其动能的 0.1–0.3%。

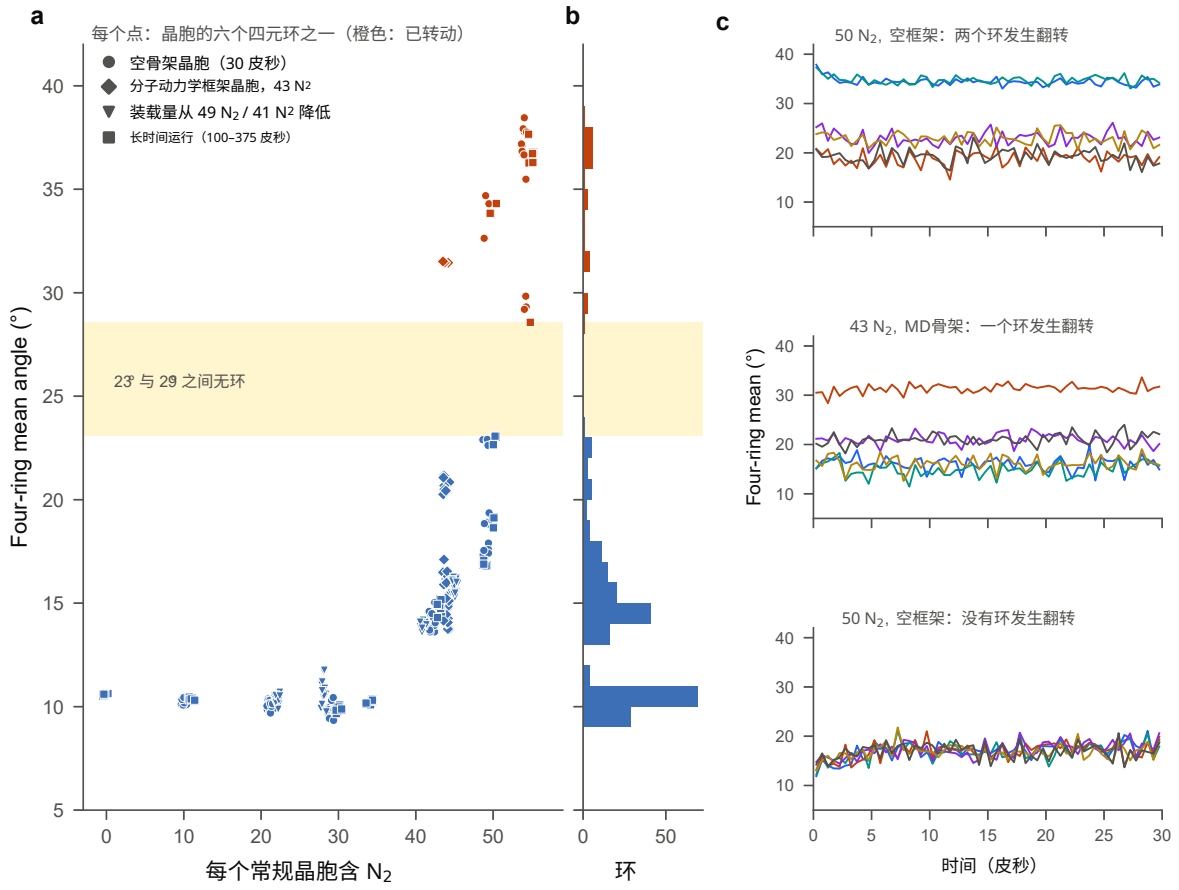


图 S4： 连接体旋转在四元环中得到解析（uMOF-MH，77 K）。（a）每条轨迹中各四元环的平均二面角（橙色：翻转；蓝色：未翻转；黄色带：23.1 至 28.6° 之间的空区间）。（b）全部 252 个环平均值的直方图。（c）环平均值随时间的变化：一个含两个翻转环的 50 N_2 晶胞、一个含一个翻转环的 43 N_2 分子动力学骨架晶胞，以及一个不含翻转环的 50 N_2 晶胞。

对于校准（图S5），将实验所用同一组三组分拟合得到的中心占比与 f 翻转连接体的分数（角度至少为 28。6°）进行比较；样本为 27 个弛豫后的 uMOF-MH 晶胞，范围从 2 到 55 N_{2}。其中 20 个晶胞的剂量不超过 50 N_2,，没有翻转连接体，并保持在空水平。拟合结果为占比 $= 0.091 + 0.408f\,(r = 0.98$，残差标准差为 0.028）。根据实测占比反推，翻转连接体的分数约为 0.04（剂量 1）、0.13（剂量 2 和 3）、0.31、0.38 和 0.60（剂量 4–6），在 700 毫巴时为 1.0，预测范围约为 ± 0.1。这些结果取决于一种势能下的强度，仅供参考。

S4.4 氘代使翻转连接体谱带分离

将骨架中的氘质量替换为氢质量，使用相同的力常数即可得到含氢骨架的光谱（图 S6）。含氘时，翻转环会在 266–269 cm^{-1}处产生独立的谱带，位于 252 和 284cm^{-1} 谱带之间的谷区，并且该谱带会随着翻转环数量增加而增强。含氢时，所有振动带均向高频移动（250cm^{-1} 弯曲振动移至约 280 cm^{-1}，Zn–N 伸缩振动移至约 295 cm^{-1}），且翻转环强度落在现有 295 cm^{-1} 谱带的高频侧：不会出现新的谱带。

含氢 ZIF-8 在 77 K 下充氮至 0.5 和 0.8 巴的实测非弹性中子散射（参考文献 25 的数据）恰好表明了这一点（图 S7）：278cm^{-1} 谱带消失，强度汇聚为位于 299.5cm^{-1} 的一条谱带。以氢质量计算时，不含翻转环的晶胞保留两条振动带，含一个或两个翻转环的晶胞开始使它们合并，而六个环全部翻转的晶胞给出位于 293.5 cm^{-1} 的单一谱带；以氘质量计算时，相同晶胞仍保留两条振动带。该

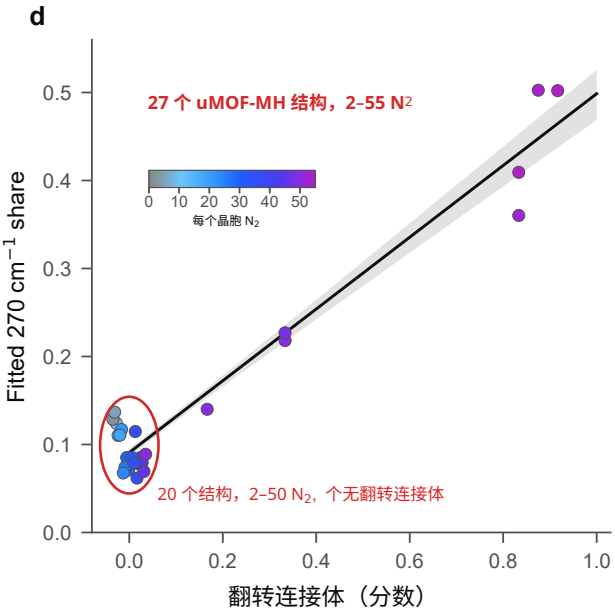


图 S5： 270 cm^{-1} 与翻转连接体比例的关系，数据来自 2 至 55 N_2，下的 27 个弛豫后的 uMOF-MH 晶胞，按装载量着色；线条为拟合（$r = 0.98$）。

饱和含氢框架因此表现为完全翻转的框架，这是对本研究其他地方均未使用的一种同位素体的独立检验。

S5 窗口分子翻转环

图 S8 汇总了正文中概述的证据：穿过四元环窗口的分子会使环保持翻转状态；下文各小节将详细说明。

S5.1 氮的位置

将 77 K 轨迹中的分子中心映射到晶胞的两个笼中。在装载量最高达 43 N_2 时，几乎所有分子都位于距笼中心 3–6 埃的壁层中（装载量为 43 N_2时每个笼中有 19.9 个；图 S9a）；装载量为 37 N_2时，每个笼中心约有一个分子。随着装载量增加，壁层会锁定在固定位置晶格上（图 S9c,d）：装载量为 11N_2 时，一个分子在 25 皮秒内会访问四到六个位置；而装载量约为 43N_2时，则只访问一个位置。

四元环窗口只有在翻转环上才会被占据。在 41 条含有零个、一个或两个翻转环的轨迹中，每个翻转环的窗口在每个 1 皮秒区段内都含有一个分子（395 次中的 395 次），而未翻转的环从未含有分子（17 989 次中的 0 次；图 S9b）。窗口分子沿着环法线排列（$|\text{余弦}\,\theta| = 0.96$–0.98）。未翻转环上的氘原子距窗口中心 1.6–1.9 埃，会将窗口封闭。窗口半径在 1.0–2.5 埃范围内时，结果均成立。

S5.2 删除窗口氮原子

删除弛豫极小值中的窗口分子并再次弛豫，会使环转回原位（图 S10a）。在 uMOF-MH 50 N_2 极小值结构中，两个翻转环的数值分别从 34.1 和 34.9° 降至 21.4 和 21.9°；只删除一个分子时，只有对应的环会转回原位；在两个 43 N_2 分子动力学骨架晶胞中，翻转环的数值分别从 33.1 降至 20.9°，以及从 31.2 降至 18.8°。而改为删除两个壁层分子则没有任何变化（34.1 和 35.0°）。UMA-D4rev 和裸 UMA-r^{2}SCAN 的表现也相同（删除窗口分子：36.5/37.6 降至 28.7/29.9°，以及 34.2/34.6 降至 24.5/24.1°；删除壁层分子：

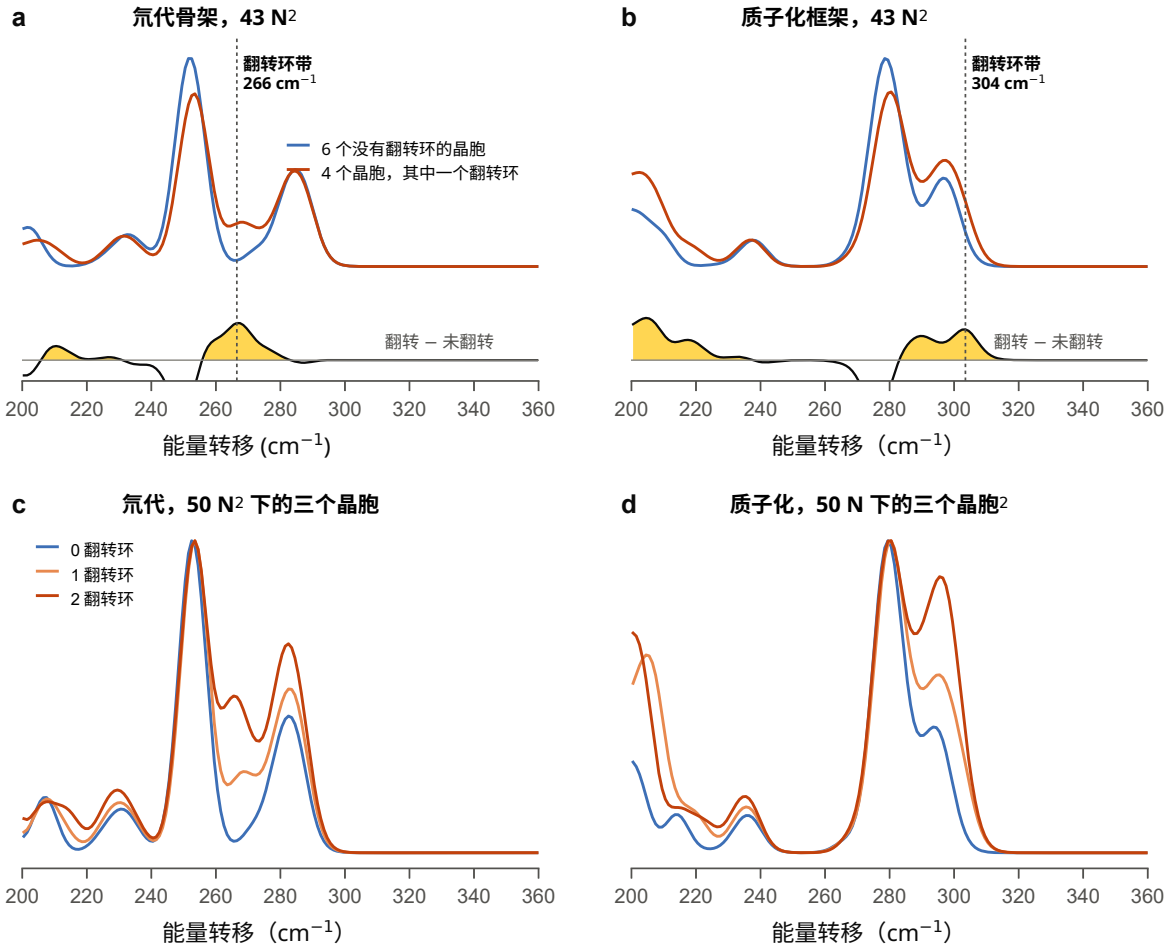
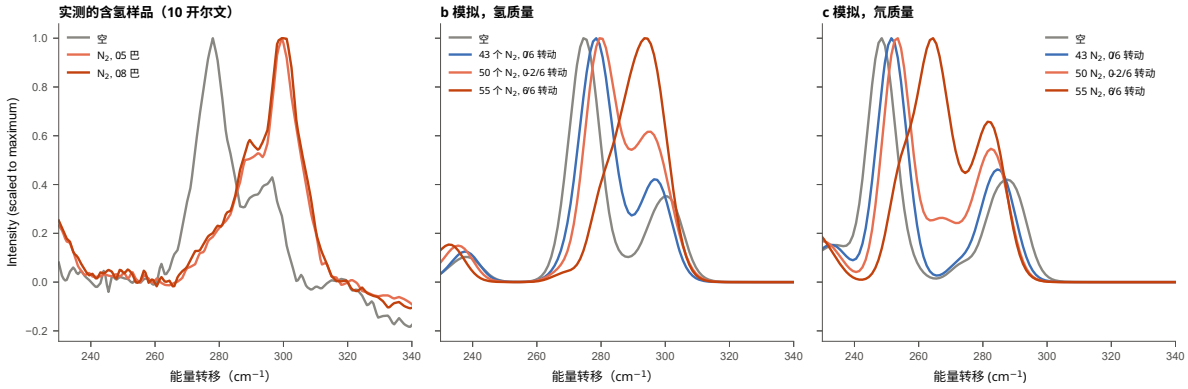


图 S6： uMOF-MH 单元的骨架部分谱（AbINS、TOSCA、10 K），采用氘（a、c）或氢（b、d）质量。(a、b) 43 N_2下的十个单元：四个含翻转环的单元的平均值（橙色）和六个不含翻转环的单元的平均值（蓝色）；下方为二者之差（黄色）。(c、d) 50 N_2 下的三个单元，分别含零个、一个和两个翻转环。



含氮的含氢 ZIF-8。(a) 10 K下的实测非弹性中子散射光谱：空样品，以及在77 K下分别加气至0.5和0.8巴后的样品（数据引自参考文献25；去除线性基线，并按最大值缩放）。(b) 采用氢质量的 uMOF-MH 光谱：空样品、43 N_2 （无翻转环）、50 N_2 （最多两个翻转环）和55 N_2 （六个环均翻转）。(c) 相同单元采用氘质量时的光谱。

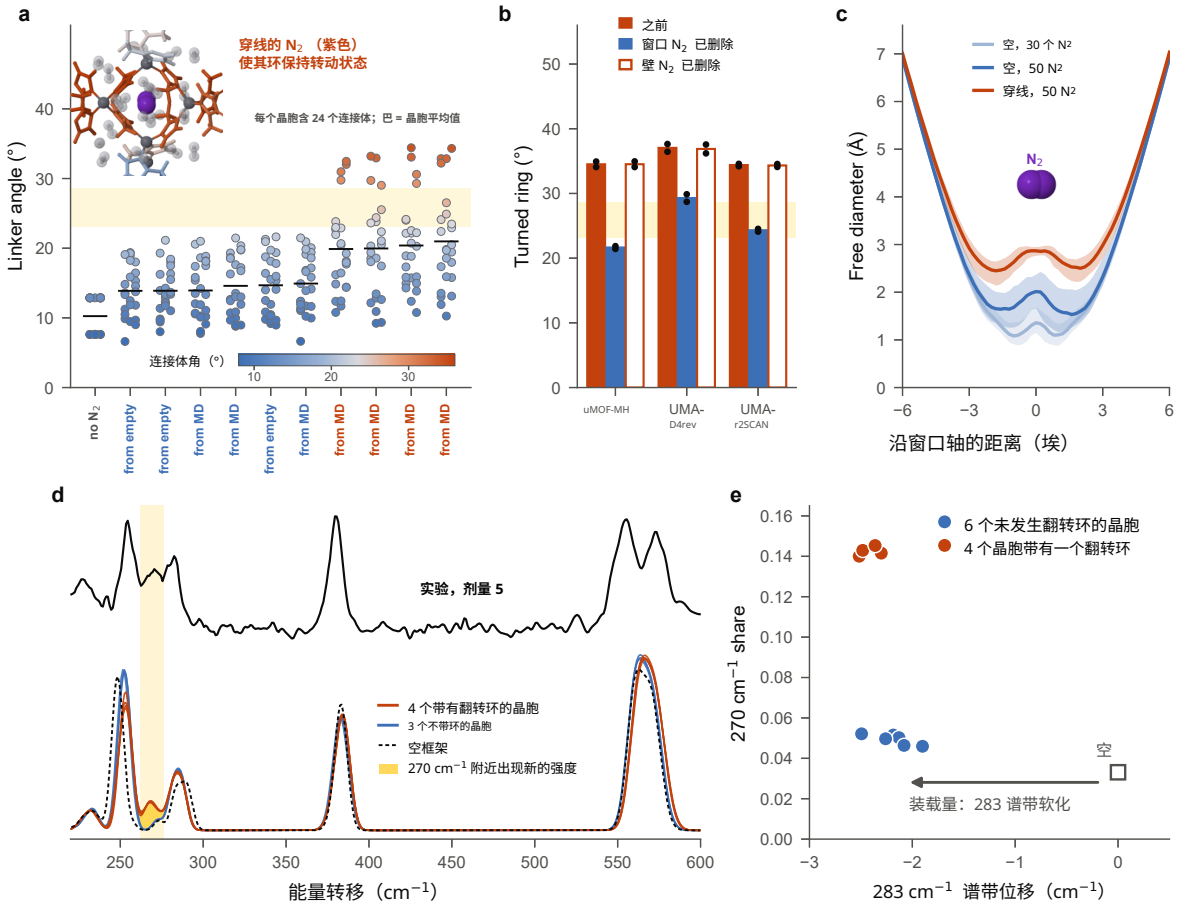


图 S8： 穿入分子使四元环发生翻转的证据（除非另有说明，均为 uMOF-MH）。（a）十个弛豫晶胞在 43 N_2，下的连接体角度：填充到空框架或分子动力学快照中，分别显示带有（橙色标签）和不带（蓝色）翻转环的情况；插图为 50 N_2下翻转环中的穿入 N_2 （紫色）；黄色带表示无环平均值稳定所在的范围。（b）删除窗口分子或壁面分子前后的翻转环，三种势函数。（c）沿四元环轴线的自由直径，77 K 分子动力学：30 和 50 N_2 下空窗口以及 50 N_2下穿入分子窗口的中位数和 10–90% 范围。（d）七个分子动力学框架晶胞、空框架和实验（剂量 5）的光谱，如正文图 4c 所示。（e）对于每个晶胞，270 cm^{-1} 峰的占比与 283 cm^{-1} 谱带的位移。

低于 0。5°）。删除后进行 30 ps 的 77 K 分子动力学模拟，所有环均保持未转向状态（图S10b），光谱中的 270cm^{-1} 谱带消失：其占比从 0.207 降至 0.073，而空框架为 0.030（图S10c）。

S5.3 卸载与渐进加料

从 50 N_2 极小值降至 30 N_2 时，移除壁面和中心分子，同时保留两个窗口分子，会使两个环保持转向状态（在 77 K 下 30 ps 内为 33–34° ）；若再移除窗口分子，它们便转回原状（14–15°）。相反，在 77 K 下从 37 到 55 N_2 每隔 10 ps 加入一个分子的三条链中，没有环发生转向（55 N_2 时环的最大平均值为 22–24° ）；而直接以 55 N_2 填满的晶胞中，六个环均已转向。转向取决于窗口分子，而非装载量本身。

S5.4 三种势函数中的翻转起始

使用 UMA-D4rev 和裸 UMA-r^{2}SCAN 重建的分子动力学框架晶胞（37 和 43 N_2 下各三个）在 37 N_2 下均未发生环转向；在 43 N_2 下，三个 UMA-D4rev 晶胞中的两个以及全部三个裸 UMA-r^{2}SCAN 晶胞发生了转向

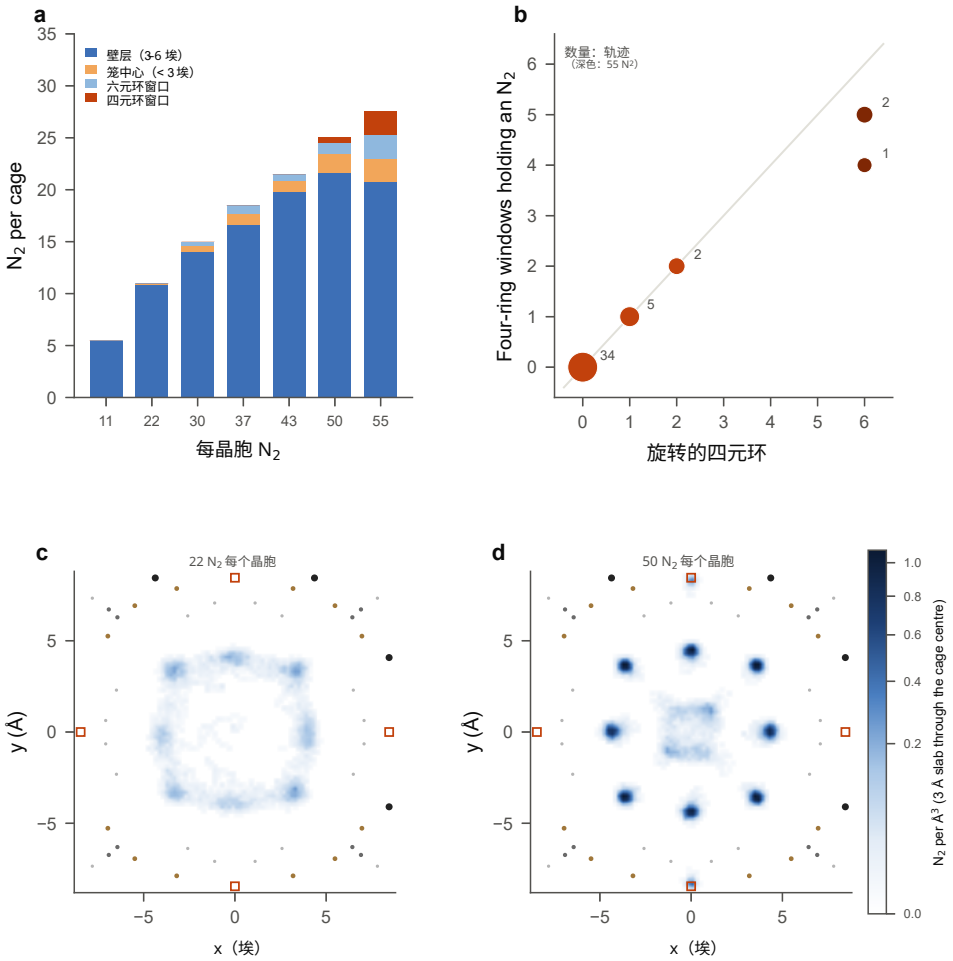


图 S9： 氮所处的位置（uMOF-MH，77 K 分子动力学）。（a）每个区域中的每个笼中的分子数。（b）在每条轨迹中，将一个分子限制在翻转四元环对面的四元环窗口（数字：每个数据点对应的轨迹数）。（c、d）在穿过笼中心的 3 Å 薄层中，22 和 50 个氮处的分子中心密度$_2$，以及框架原子（点）和四元环窗口（方块）。

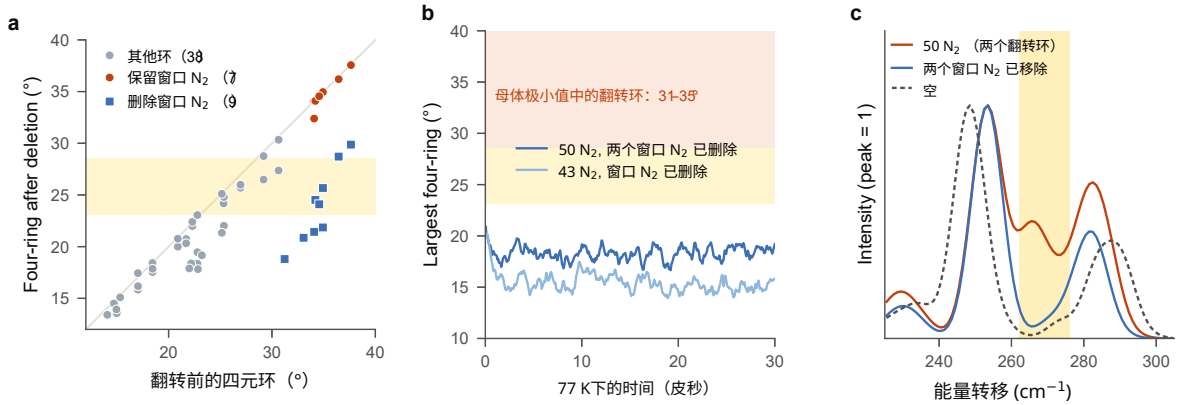


图 S10： 删除窗口氮。（a）从弛豫极小值中删除前后的每个四元环（uMOF-MH；UMA-D4rev 和裸 UMA-r^{2}SCAN）：窗口分子被删除的环（蓝色方块）、分子被保留的环（橙色）以及所有其他环（灰色）；黄色带，23.1–28.6°。（b）删除后的 77 K 分子动力学：六个四元环平均值中的最大值。（c）50 个氮$_2$ 极小值、移除两个窗口分子后的同一晶胞以及空框架的光谱（氘代框架）；黄色表示 270 cm^{-1} 谱带的窗口。

在 uMOF-MH 中，每个环的窗口都被占据时，一个环发生转向，而八个环中有四个转向（图 S11a）。三种势函数中的起始情况相似。在其他 uMOF-MH 单元中，46 N_2 下的大多数单元以及 48 和 52 N_2 下的所有单元都至少保留一个翻转环。在 55 N_2 下，所有六个环均已转向的填充单元，其能量比同一单元中的渐进加料极小值低 0.24–0.42 eV（图 S11c）。在所有这些单元中，发生转向的环都是填充结束时窗口中有分子的那些环（44 个中有 43 个，而窗口为空的 130 个中仅有 5 个，且这 5 个最终都位于间隙内）：由于插入时骨架保持固定，填充过程可以将分子放入闭合窗口；弛豫时，环则会绕着分子打开。

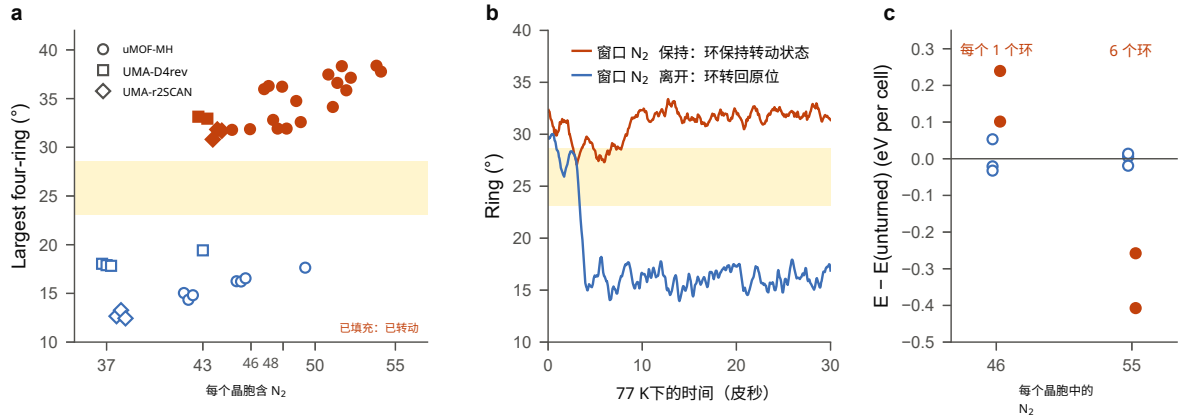


图 S11：环转动起始。(a) 每个单元四元环平均值的最大值（77 K 下 30 ps 中最后 20 ps 的平均值）随装载量的变化：uMOF-MH（圆圈）、UMA-D4rev（方块）和裸 UMA-r²SCAN（菱形）；实心表示翻转；黄色带表示 23.1–28.6°。(b) 两个 46 N_2 单元中，环开始时处于翻转状态：其窗口分子留在原处（橙色）或离开（蓝色）。(c) 相对于相同装载量下未转向单元的弛豫能量：46 N_2 （一个环转向）和 55 N_2 （六个环转向；与逐个分子装载的单元对比）。

S6 穿入：为何罕见以及如何发生

前三个小节通过 77 K 分子动力学考察了一个位于闭合四元环窗口旁的分子与穿入态之间的阻碍；其余部分则描述了 200 K 下的两次穿入事件以及穿入自由能。

S6.1 接近窗口

没有氮中心曾位于距窗口中心 1–3.5 Å 的位置：该空间本身就是环（图 S12）。穿入分子位于距中心 0.75 Å 以内；下一层分子形成一个位于 3.5–5.25 Å 之外的壳层，在笼腔两侧各有一个分子，该壳层的数量从 22N_2 时每个窗口约 1.0 个分子增加到 50–55N_2 时约 2.0 个分子，并且位置更加靠近（平均距离从 4.64 Å 变为 4.15 Å）。

S6.2 窗口打开多大?

在每个高度 s 沿窗口轴线（$s = 0$ 位于四个 Zn 原子所在的平面内），图 S13 给出了以轴线为中心、距轴线不超过 1.6 埃且不与任何骨架原子重叠的最大球体半径。其他分子从不进入 $|s| < 2$ 埃，因此该分布仅由骨架决定。最窄点位于环平面两侧约 1 埃处，即环上的氘原子所在位置。未占据窗口的最窄自由半径随装载量增加而增大：在 30 N_2 时中位数为 0.49 埃，在 50 N_2时增至 0.73 埃；没有分子的翻转环可达 0.91 埃，而穿入分子的窗口则保持在 1.30 埃。在窗口中心，未占据窗口的自由直径在 30 N_2 时最大可达 2.2 埃，在 50N_2 时可达 2.6 埃（分别对应 150 和 100 个快照），而穿入分子的窗口为 2.7–3.0 埃

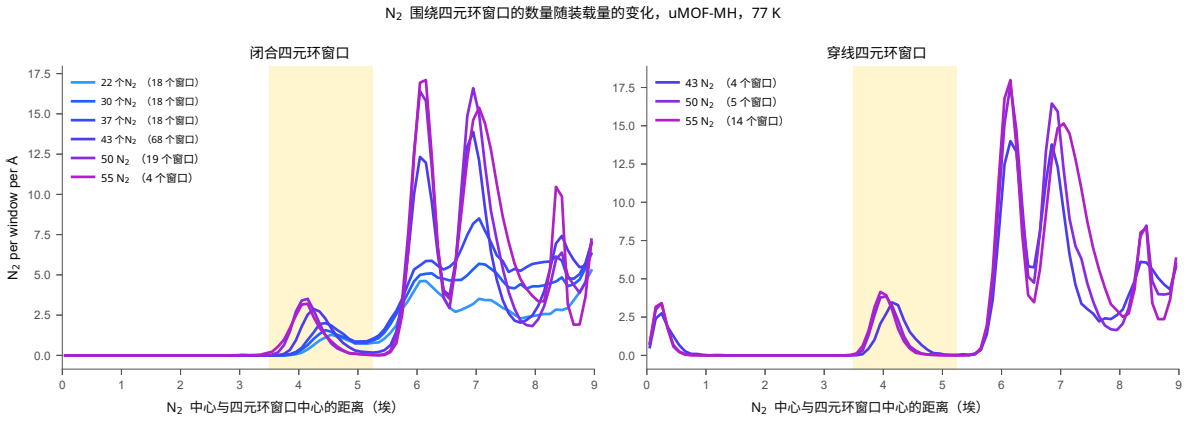


图 S12： 氮中心与距四元环窗口中心的距离（uMOF-MH，77 K）：22–55 N_2 处的未占据窗口（左）以及43–55 N_2 处的穿入分子窗口（右）。黄色表示窗口旁的壳层。

。因此，随着笼腔逐渐填满，窗口会进一步张开；但未带分子的翻转环，其直径仍比穿入分子的窗口窄约 0.8 埃：是分子促成了窗口完全打开。

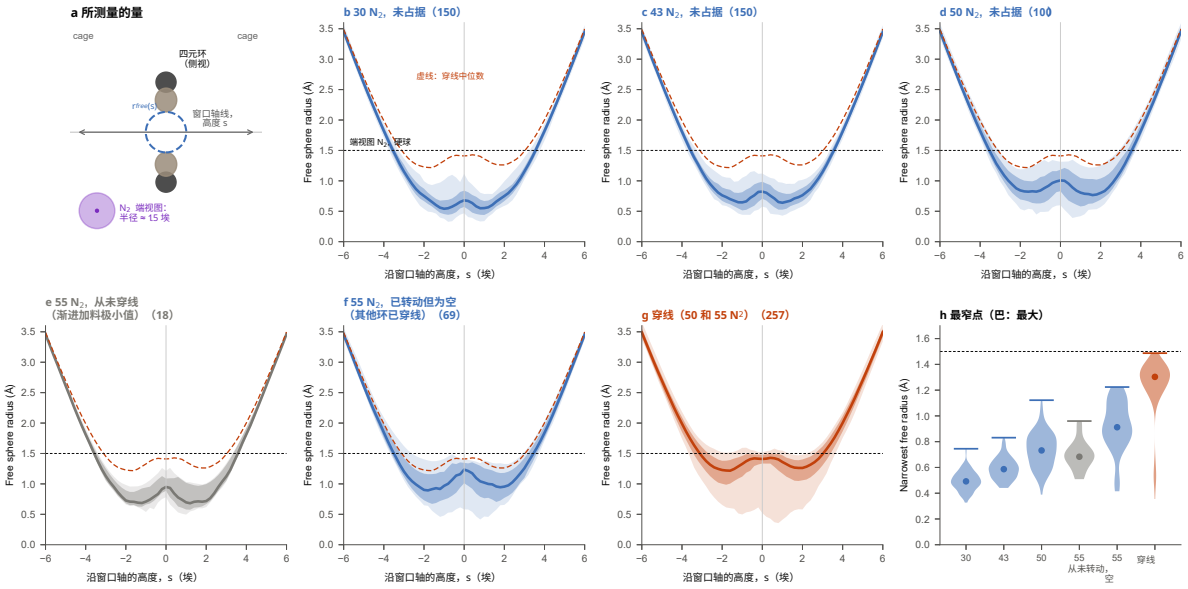


图 S13： 四元环窗口的开启程度。(a) 测量量：窗口轴线上高度为 s 处的最大自由球。(b–g) 30、43和50 N_2, 处未占据窗口的仅骨架分布；55 N_2 处从未穿线窗口（渐进加料极小值结构）；55 N_2, 处已转动但空置的窗口；以及50和55 N_2处穿入分子窗口的仅骨架分布；实线表示中位数；振动带表示10–90%范围及完整范围；点线表示端视氮$_2$。(h) 每个窗口快照的最窄自由半径。

S6.3 等待分子

从约 41 N_2 开始，分子在 77 K 下几乎不移动：在 43–55N_2的 100–375 ps 运行编号中，只要统计数据足够可靠（几十至约 100 ps），其均方位移始终低于 1 埃^2，而在 11–34 N^2 下则为 17–38 埃$_2$,；换笼很少发生（约 131 分子纳秒中仅 11 次；见图S14a）。位于闭合四元环旁的分子完全不会蠕动（0.35 埃^2），而穿线分子的移动性最低（0.20–0.23 埃^2）。随着装载量升高，等待分子会移向窗口轴线（在 43 N_2, 100时，95% 的分子位于距其 1 埃以内；在 50–55 N_2时为

横跨窗口：只有 1.2–2.3% 的分子指向 20° 窗口中心，而随机取向时为 6%（见图S14b）。因此，穿线需要恰好同时满足两个条件：环必须张开，而等待分子也必须转为端向并向内推进。在 77 K 下，这种情况在我们的模拟中罕见到无法观察；在 200 K 下，它在一次运行编号中发生了两次（第S6.4和S6.5节）。

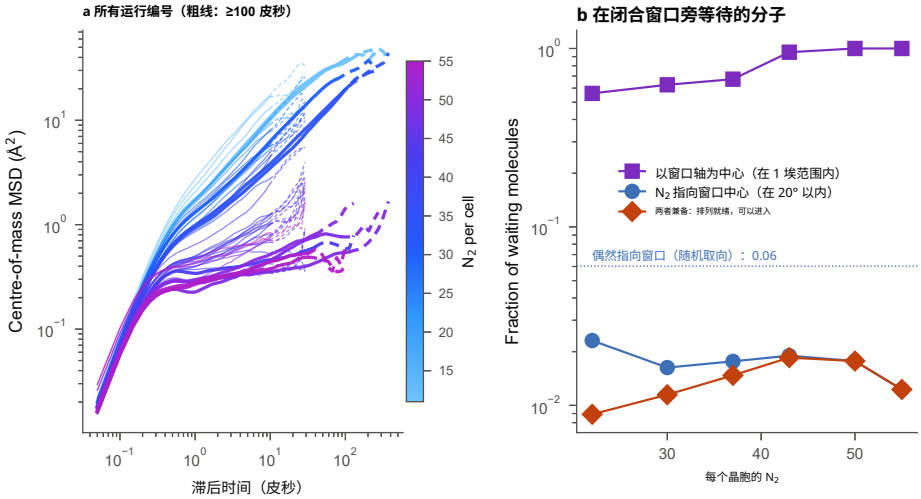


图 S14： 氮气迁移性与等待在四元环窗口旁的分子（uMOF-MH，77 K）。（a）每次运行的质心均方位移，按装载量着色，显示至各次运行允许的最长滞后时间（粗线表示运行时长为 100 ps 或更长；虚线表示超过运行时长三分之一的滞后时间，此时剩余的独立时间起点很少）。（b）在等待于闭合四元环窗口旁的分子中（距窗口中心 3.5–5.25 埃），质心位于窗口轴线 1 埃以内的分数、N_2 轴线指向窗口中心（在 20° 以内）的分数，以及同时满足这两个条件、即排列就绪可以进入的分数；点线表示随机取向时分子偶然指向窗口的分数。

在 50 ps 内，窗口每一侧最近的五个分子有 85–100% 的时间仍是最近的五个，因此困住穿入分子的分子群无法重新排列以将其释放（图 S14a）。

S6.4 一次自发穿线事件

搜索。 在 43 和 50 N_2 以及 200 或 250 开尔文下进行了八次无偏 uMOF-MH 运行，均从弛豫晶胞开始；每个四元环窗口均为空，且没有连接体发生翻转（氘质量，晶胞固定）。每次运行先进行 20 皮秒的朗之万动力学，随后进行 Nosé–Hoover 链动力学；其中前 10 皮秒必须通过温度和守恒量漂移的数值检查，八次运行均通过。窗口占据率每 0.05 皮秒记录一次。

事件。 在 50 N_2 、200 开尔文的运行中，一个分子在运行开始后 36.35 皮秒进入了一个空窗口，并在所分析的 456 皮秒结束时仍位于其中；除了有一次持续 0.05 皮秒、超出占据截断值的偏离之外（图 S15；正文图 5 和影片 S1）。进入之前，它在距窗口中心 3.5–4.6 埃处等待，横跨窗口轴。随后，两个甲基朝向它的连接体摆动到约 40° 此时分子转为端向，并在约 1 皮秒内沿轴线从 4 埃移动到 0 埃；另外两个连接体在几十分之一皮秒内跟随而来，四个连接体均停留在 29–38°。沿每个四元环的环向，甲基的方向交替排列，其中两个指向每个笼腔内部，正如4 轴线穿过环所要求的那样，因此窗口的两侧各有一对门控基团。

晶胞的历史。该晶胞为空骨架晶胞（50 个 N_2 装入空骨架，在 77 K 下进行 30 皮秒的分子动力学模拟，并完全弛豫）。事件发生前的每个阶段，窗口始终为空，环也未发生转动；进入的分子始终距离窗口中心 3.5–4.6 埃。

局限性。B 其他穿线事件（这一次以及第 S6.5节中的那一次）均来自 200 K 下的一次运行，

在一个固定大小的单一周期性晶胞中，使用一种势能。它们表明该路径在无偏置的情况下存在，并以穿入态结束；但并未给出 77 K 下的速率。

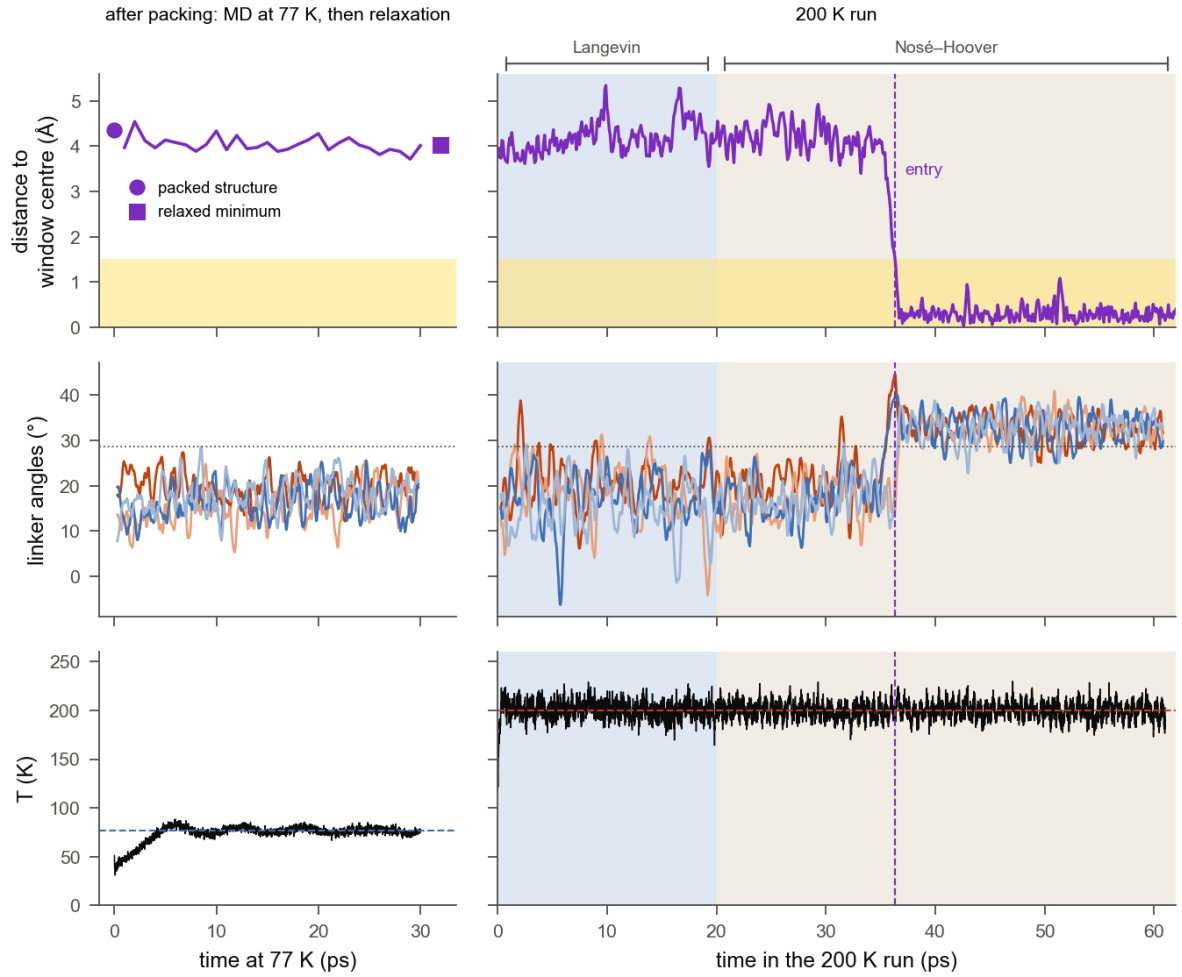


图 S15： 分子穿入窗口所在晶胞的历史。左：填充后在 77 K 下进行的 30 皮秒分子动力学（圆形表示堆积结构；方形表示弛豫极小值）。右：200 K 下的运行过程，0–20 皮秒采用朗之万动力学（蓝色阴影），从 20 皮秒至结束采用 Nosé–Hoover 链（米色）；虚线表示进入。顶部：从每 0.1 皮秒的原子帧中得到的进入分子与窗口中心之间的距离（黄色表示位于窗口内）；中部：该窗口的四个连接体角度（0.5 皮秒滑动平均；点线表示转动阈值）；底部：温度。

S6.5 第二次穿入事件

在不进行任何重置的情况下继续运行同一个 200 K 运行编号后，第二个分子于 268.75 ps 从与第一个分子进入其窗口时相反的一侧进入了另一个四元环。它在距离窗口中心约 4 埃处等待，约 1 ps 内进入，并在 456 ps 时仍留在其中；除两次超出占据截断值、各持续 0.2 ps 的偏离外，第一个分子始终留在其窗口中。该环的平均连接体角度，在进入前的整个记录运行编号（25° 262–268 ps 期间（23° ）的平均值）从 35° 升至（图 S16）。根据原子帧确定了每个甲基的朝向（窗口平面两侧、环的相对边缘上，各有两个相距约 1.6 埃的甲基碳原子）。与第一次事件一样，面向分子的两个连接体先打开，远侧的一对连接体则随着分子进入而打开（图 S16）。

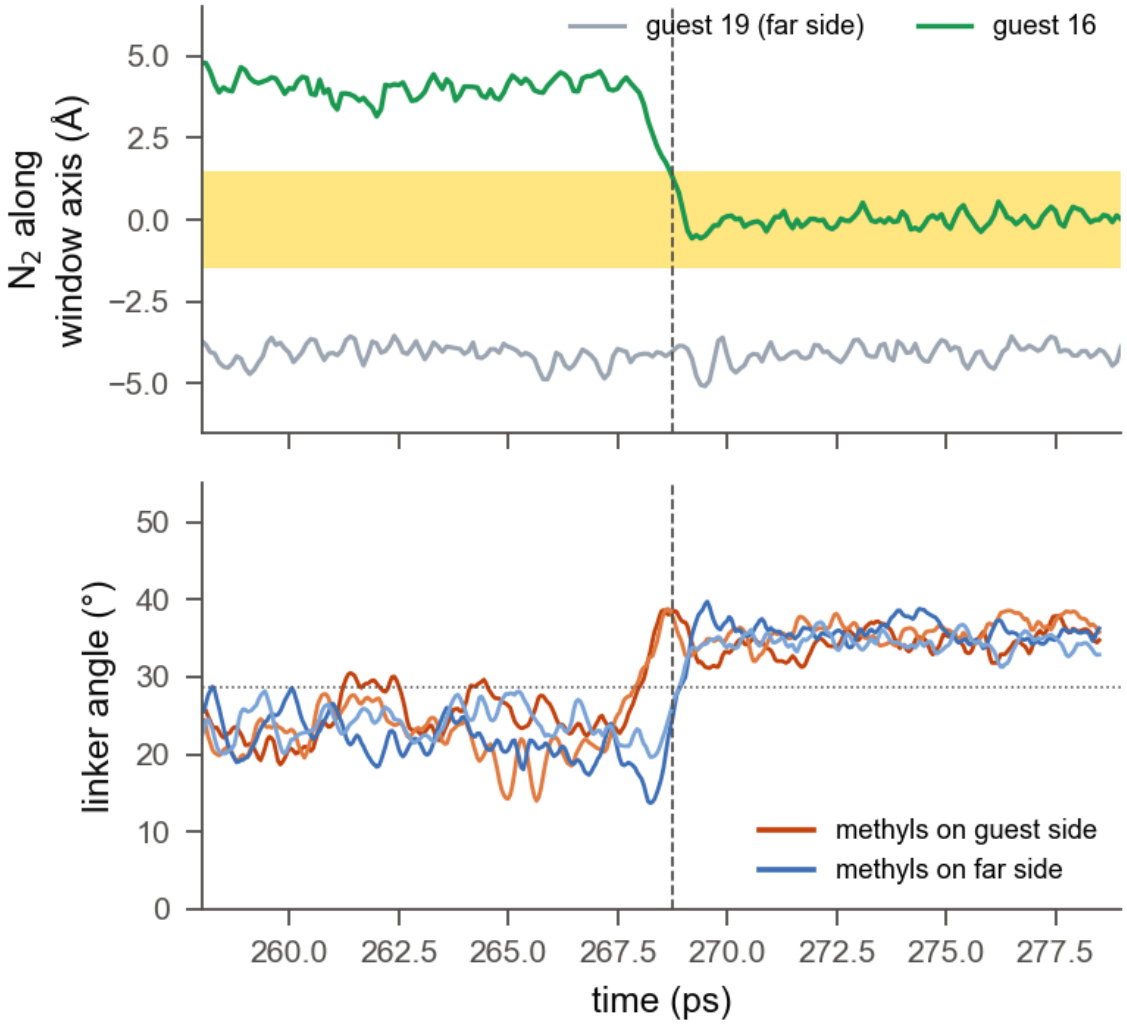


图 S16： 第二次穿线事件（uMOF-MH，50 N_2, 200开尔文，与正文图 5 为同一次运行）。上图：穿线分子（绿色）以及在同一窗口远侧等待的分子（灰色）沿窗口轴线的位置，取自每 100 fs 的原子帧；黄色表示窗口内部。下图：四个连接体角度（1 ps 滑动平均；红色和橙色表示朝向该分子的甲基；蓝色表示远侧；点线表示转动阈值）。虚线表示在 268.75 ps 进入。

S6.6 穿线的自由能

方法。 坐标 s 是一个 N_2 分子沿四元环窗口法线方向的质心位置；每个步长都根据窗口的四个 Zn 原子重新计算，其中$s = 0$ 位于窗口中心， $s < 0$ 位于分子接近的一侧。每个采样窗口都会施加谐偏置 $\frac{1}{2}k(s - s_0)^2$，其 $k = 0.15$ eV 埃$^{-2}$；此外还施加平底势壁（$k = 0.2$ eV 埃$^{-2}$），仅当分子偏离窗口轴线超过 2.5 埃时才起作用。所有运行编号均采用带氘质量的 uMOF-MH、穿线运行编号所用的晶胞、200 K 和 Nosé–Hoover 链。

正文图 5e 的剖面使用穿线晶胞本身（50 N_2）以及在远离四元环处添加了两个分子的同一晶胞（52 N_2）。在每个装载量下，窗口分别从无偏运行中的一个分子在窗口旁等待的帧和一个分子已经穿线的帧开始，从而确保结果不依赖于起始侧：每个装载量有 27 个窗口，范围从 -4.5 到 $+2.5$ 埃，共 54 个。每个窗口运行 5 皮秒的平衡和 50 皮秒的采样；54 个窗口中已有 44 个继续进行到 150 皮秒的采样；

剩余的 10 个窗口中，有 8 个位于窗口之外，仍有 50 皮秒的数据。使用加权直方图分析方法对这些窗口进行合并，采用 0.1 埃的分箱，仅保留至少包含 250 个样本的箱（每个半区 125 个），谱带表示通过分块自助法得到的 ± 1 标准差（将每个窗口的轨迹切分为 10 皮秒的区块，约为 s的三倍相关时间，在每个窗口内进行有放回重采样，共 40 次重复）。越过外侧能垒后，自由能急剧下降，而中心位于 $+2.5$ 埃的窗口滑移至约 3.4 埃，因此 2.6–3.0 埃是该剖面采样最不充分的部分。

剖面。 相对于穿入分子，等待分子在 50 N_2 时处于 -61 ± 3 meV，在 52 N_2 时处于 -14 ± 4 meV；返回等待侧的能垒为 131 ± 3 和 164 ± 2 meV，而继续进入远端笼腔的能垒为 140 ± 9 和 164 ± 13 meV。将 44 个窗口扩展至三倍后，能垒最多变化了 4 meV，等待状态最多变化了 16 meV（52 N_2）。因此，在两种负载量下，穿入分子都处于两侧均有能垒守护的极小值中，而新增的两个分子使其自由能代价缩小了约 45 meV。

能量与熵。 每隔 100 fs，在保存的帧上重新计算无偏的机器学习原子间势能，并使用伞形权重进行平均（图 S18）。穿线态减去等待态，$\Delta\langle U\rangle = -18 \pm 18$ meV（50 N_2）和 -72 ± 10 meV（52 N_2,），以及 $-T\Delta S = +77 \pm 24$ 和 $+84 \pm 9$ meV。整个晶胞的能量波动约为 0.4 eV，并随着分子群重新排列而缓慢漂移，因此只有盆地间差值能够得到可靠确定。线性外推 $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ 得到 T 在 52 N_2 时为 $+12$ meV，在 50 N_2 时为 -40 meV（77 K）；这是一种趋势，而非预测。

取向。以相同方式重新加权后（图 S17），角度 θ （N_2 轴线与窗口法线之间的夹角）显示，分子在等待盆地中横跨窗口（平均值 $|\cos\theta| = 0.40$，随机取向时为 0.5），而从约 -2.5 Å 处起穿过窗口时则被锁定为端向取向（$|\cos\theta| \approx 0.93$）。对于密度 f（$x = |\cos\theta|$，假定关于法线轴对称），取向熵代价为 $-T\Delta S_{\mathrm{or}} = +29$ meV（50 N_2）和 $+28$ meV（52 N_2，200 K），约占总熵代价 $-T\Delta S$ 的 40% 和 30%；其余部分来自窗口内横向自由度的损失以及周围分子群的变化。

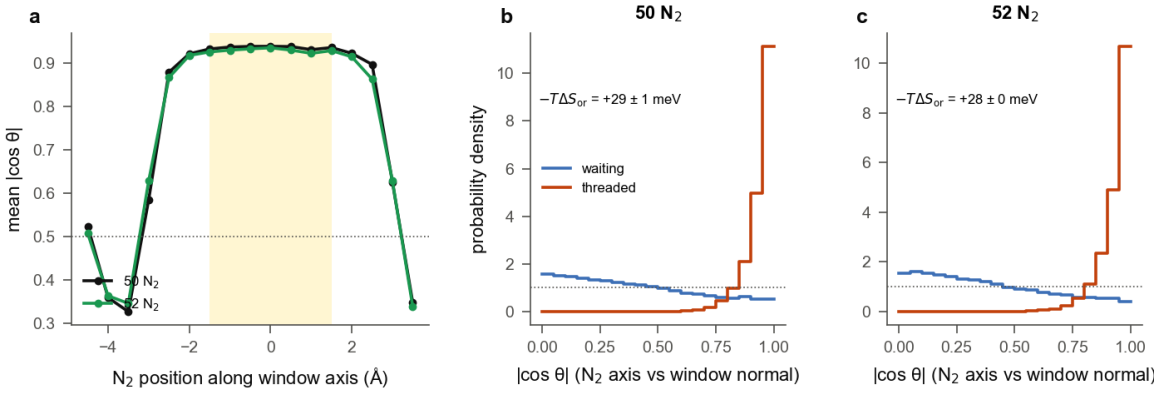


图 S17： 穿线分子的取向（伞形采样，200 K，重新加权）。(a) N_2 轴线与窗口法线之间夹角的平均值 $|\cos\theta|$，沿窗口轴线变化（虚线表示随机取向；黄色表示窗口内）。(b, c) 50 和 52 N_2,时，等待盆地（蓝色）和穿线盆地（红色）中 $|\cos\theta|$ 的分布，以及穿线的取向熵代价。

闸门。 沿窗口的每个连接体对的平均角度（正文图 5e，下图）显示：面向等待分子的连接体对在分子接近时打开；分子位于窗口内时，两对连接体均打开；分子离开时，远侧的连接体对打开。

局限性。 晶胞是封闭的，因此分子无法从气相进入，补充过程是人为施加的，而不是通过采样获得的。几十 meV 的差异低于当前机器学习原子间势的精度，并且所有剖面均使用同一种势能。

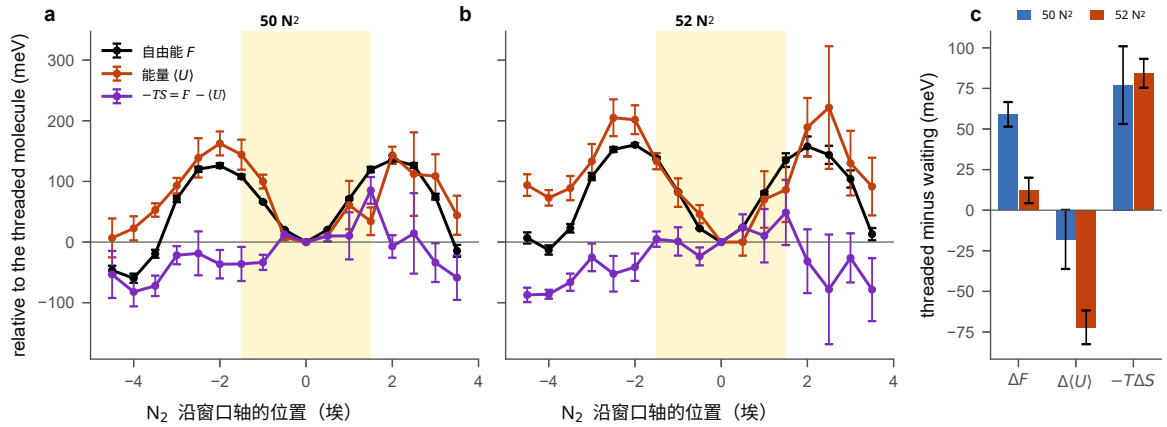


图 S18： 200 K 下穿线的能量和熵（伞形采样从等待帧和穿线帧开始，uMOF-MH；在可用的情况下，窗口延伸至 155 皮秒）。每隔 100 fs，在保存的帧上重新计算无偏机器学习原子间势能，并使用伞形权重重新加权至无偏系综。（a、b）沿整个窗口轴线的自由能 F、平均能量 $\langle U\rangle$ 和 $-TS = F - \langle U\rangle$（$s = 0$ 窗口中心处；黄色，窗口内），相对于穿入分子，在 50 和 52 N_2, 处；误差线表示每次运行连续四个四分之一阶段的标准误。（c）穿线盆地减去等待盆地（$|s| < 0.6$ 埃对应 $-4.6 < s < -3.4$ 埃）：ΔF、$\Delta\langle U\rangle$ 和 $-T\Delta S$，标准误取四个四分之一阶段的结果。

S6.7 孔隙区域和笼腔之间的通道

六元环窗口和笼腔之间的通道。 在无偏的 200 和 250 K 运行编号中，43 和 50N_2, 在任意时刻，一个晶胞的八个六元环窗口中有五至七个容纳着分子，但访问的中位持续时间为 0.5–0.8 皮秒，且只有 3%（200 K）至 7%（250 K）的访问最终进入相邻笼腔。在 200 K 下的 49 个通道以及 250 K 下的 98 个通道中，全部都由壁面分子通过；而且通过分子中只有一个在此前 20 皮秒内访问过核心（图 S19）：穿过通道的分子都是长期存在于壁面的分子。

区域（正文图 *5d*）。穿线晶胞中的分子逐帧被分配到三个区域：四元环前方的口袋区（中心距四元环中心不超过 5.3 Å，但位于窗口本身之外）、核心区（否则与每个骨架重原子的距离至少为 4.75 Å）以及壁区（其余部分，包括六元环窗口）。这两个截断值均位于相应距离分布的极小值处。穿入分子不纳入统计。密度图是在 0.25 Å 网格上对 0.1–143 ps 的数据取平均得到的，采用穿过笼中心的 2 Å 切片（赤道平面，以及包含四个六元环窗口的 $(1\bar{1}0)$ 平面）。对于均方位移，每个分子均按其在时间原点所处的区域进行归类（50–250 ps，即第二次穿线事件之前；原点间隔为 0.5 ps；分子上的 68% 自助法区间带）。在 4–10 ps 范围内拟合得到 9.3×10^{-6}（核心区）、2.4×10^{-6}（壁区）和 $1.8 \times 10^{-6}\,\mathrm{cm^2\,s^{-1}}$（四元环口袋区）；位移大致按 $t^{0.6}$ 增长，因此这些结果描述的是局部迁移性，而不是长程扩散。

影片 S1

第一次穿线事件（uMOF-MH，每个晶胞 50 N_2，200 K，无偏分子动力学，运行的 20–48 ps），如正文图 5a–c 所示；作为辅助文件 `Movie_S1.mp4`提供。

S7 数据和代码

图表脚本、分析脚本、输入哈希值和每幅图的溯源记录均随稿件附上；模态分析使用 Γ 点特征对和结构的只读导出文件

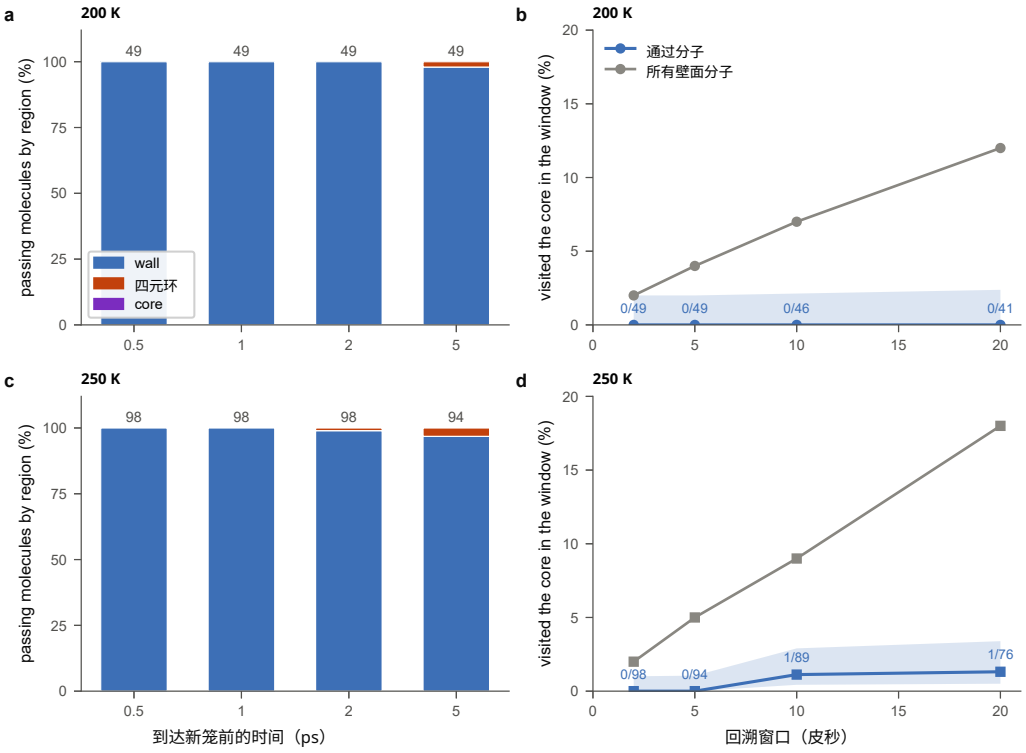


图 S19： 200 K（a、b）和 250 K（c、d）时，通过六元环在笼腔之间穿行的分子的来源。（a、c）每个通过分子抵达新笼前一段时间所在的区域。（b、d）在此前窗口内曾到达核心的分数（蓝色），与一般壁面分子所占分数（灰色）的对比。

，并记录了哈希值。全文使用的 uMOF-MH 模型文件的 SHA-256 校验和为 `af6491a88c25740e5641633a54db64f9c8cfae320b8983be3a52c4958b29bcab`，因此可以准确识别该模型。这些本地记录尚未公开存档；最终版本发布时将提供实验还原记录和源数据。

支持信息的参考文献

[36] Arnold, O.; 等. Mantid——用于中子散射和 μ子自旋共振实验的数据分析与可视化软件包。《*Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*》**2014年**，*764*，156–166。DOI：10.1016/j.nima.2014.07.029。

[37] Hjorth Larsen, A.; 等. 原子模拟环境——一个 Python 库。*J. Phys.: Condens. Matter* **2017年**，*29*，273002。DOI：10.1088/1361-648X/aa680e。

[38] Dymkowski, K.; Parker, S. F.; Fernandez-Alonso, F.; Mukhopadhyay, S. AbIN S：用于非弹性中子散射解释的现代软件。*PhysicaB* **2018年**，*551*，443–448。DOI：10.1016/j.physb.2018.02.034。

[39] Fair, R.; 等. Euphonic：用于声子性质的力常数非弹性中子散射模拟及可视化工具。*J. Appl. Crystallogr.* **2022**，*55*，1689–1703。DOI:10.1107/S1600576722009256。