



基于自由基对机制的光化学过程的磁场效应研究进展

孙明利^{1,2}, 张俊龙^{3*}, 高松^{1,5,6*}, 周礼楠^{1,2,4*}

1. 华南理工大学自旋科技研究所, 广州 511442

2. 华南理工大学化学化工学院, 广州 510641

3. 北京大学化学与分子工程学院, 无机化学研究所, 北京 100871

4. 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510641

5. 中山大学化学学院, 生物无机与合成化学教育部重点实验室, 莱恩功能材料研究所, 绿色化学与分子工程研究院, 广东省功能分子工程基础研究卓越中心, 广州 510275

6. 北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家实验室, 磁电功能材料与器件北京市重点实验室, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: zhangjunlong@pku.edu.cn; gaosong@mail.sysu.edu.cn; zhoulinan@scut.edu.cn

收稿日期: 2026-05-18; 接受日期: 2026-06-16; 网络版发表日期: 2026-08-17

国家重点研发计划(编号: 2022YFA1505400)、国家自然科学基金(编号: 22488101)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 2023ZYGXZR002)资助项目

摘要 磁场作为一种非接触、非侵入性且具有空间穿透性的外部物理场, 在绿色化学与光催化调控领域展现出应用潜力. 本文系统综述了基于自由基对机制的光化学过程磁场效应的研究进展. 本文首先阐述了磁场调控自旋态转化的基本物理机制(包括超精细耦合机制、 Δg 机制、能级交叉机制与弛豫机制)及其发挥作用的动力学匹配原则这一核心前提. 针对液相光化学反应中自由基扩散过快导致磁场效应难以显现的瓶颈, 本文系统梳理了实现动力学匹配的三种路径: (1) 通过共价键绑定, 从根源上消除扩散分离; (2) 通过提高体系黏度或引入纳米限域环境减缓扩散速率; (3) 通过强化自旋混合机制, 加速自旋演化, 从而匹配较快的扩散过程. 此外, 本文还探讨了生物与复杂体系中的天然限域与非线性动力学放大效应. 最后, 本文总结了当前自旋化学在微观机制解析、宏观产率调控及生物医学应用等方面取得的重要突破, 并对未来基于自旋相干控制的高效光催化体系设计、新型磁光材料开发及活体层面应用进行了展望.

关键词 磁场效应, 光化学过程, 自由基对机制, 动力学匹配

1 引言

进入21世纪以来, 绿色化学的概念受到国际社会越来越多的认可和重视. 绿色化学旨在通过高效利用

可再生能源, 在温和条件下实现高原子利用率的无害化反应过程, 是推动人类社会可持续发展的重要途径. 光催化和电催化作为绿色化学概念成功应用的典型代表, 已取得了巨大成功. 相比于光和电, 磁场具有穿透

引用格式: Sun M, Zhang J, Gao S, Zhou L. Advances on magnetic field effects in photochemical processes based on the radical pair mechanism. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 2656–2690, doi: 10.1360/SSC-2026-0114

深度大、无接触、无侵入性以及空间分布高度均匀等优势. 如果能利用外加磁场来高效催化或调控化学反应, 将为绿色合成提供一种极具前景的全新范式.

然而, 从经典热力学角度来看, 磁场在能量尺度上对化学反应的影响微乎其微. 例如, 在 1 T 的强磁场下, 电子自旋的塞曼分裂能仅约为 10^{-5} eV, 比室温下的热运动能量 (~ 0.026 eV) 和常见的化学反应活化能 (1~5 eV) 低了数个数量级^[1]. 因此, 早期科学界普遍对“磁场能否改变化学反应”持怀疑态度.

这种认知在 20 世纪 60 年代末迎来转变, 一系列零散却极具说服力的实验现象开始挑战传统观念. 1967 年, Johnson 等^[2]在蒽晶体中观测到了三重态-激子湮灭发光的磁场效应, 随后 Merrifield^[3]用自旋哈密顿方法对其进行了解释. 与此同时, Brocklehurst^[4,5]在辐射化学实验中发现, 自由基离子对(radical ion pair, RIP)间的化学反应中电子自旋是守恒的, 并预言了自由基重组反应产率的磁场依赖效应. 在 20 世纪 60 年代, 研究人员在自由基反应中间态产物的核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)和电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)谱图中还观察到了反常的线型和增强的信号强度, 这些现象分别被称为化学诱导动态核极化(chemical induced dynamic nuclear polarization, CIDNP)和化学诱导动态电子极化(chemically induced dynamic electron polarization, CIDEPE)^[6].

这些反常极化现象的发现极大地推动了理论的突破. Kaptein、Oosterhoff^[7]和 Closs 等^[8]基于非平衡态的自旋动力学, 提出了著名的“自由基对机制”(radical pair mechanism, RPM), 成功解释了 CIDNP 现象. 随后, Wan^[9]、Atkins^[10]和 Pedersen 等^[11]又发展了三重态机制(triplet mechanism, TM)来解释 CIDEPE 信号. 这些理论模型的提出, 标志着一门全新的交叉学科——自旋化学(spin chemistry)的正式诞生. 近年来, 自旋化学的内涵不断丰富, 广义上不仅包括外加磁场对电子和核自旋极化进而改变化学反应速率和产率的科学^[12,13], 还引申至自旋催化、铁磁材料或手性诱导自旋选择性(chiral induced spin selectivity, CISS)效应引发的自旋极化催化调控, 甚至包括基于配位场的催化中心自旋态调控等无外部磁场参与的广义自旋相关化学过程^[14~17]. 人们逐渐发现: 磁场并非从平衡态提供能量, 而是从非平衡态的量子自旋动力学角度, 改变化学反应的路径与速率.

自 20 世纪 70 年代末起, 自旋化学在国际上迎来了蓬勃发展, 国内相关研究虽起步较晚, 但近年来发展势头强劲, 正逐渐走向国际前沿. 如今, 自旋化学已成为物理化学中一个极具活力的重要分支. 其研究的磁场强度跨度极广, 从接近地磁场强度(约 50 μ T)的超低磁场, 一直延伸到数特斯拉(T)的超导强磁场. 尽管弱磁场与分子间的作用能远小于室温下的平均热能, 但这种精细的磁场灵敏性仍能被有效探测与利用, 为探究和操控自然界中无处不在的自由基动力学过程提供了独特的非接触式手段.

经过数十年的发展, 磁场调控化学反应的研究在基础物理化学领域取得了长足进步, 其背景意义与应用潜力日益广阔. 从微观层面的反应动力学解析到宏观层面的绿色催化合成与高分子聚合控制; 从揭示生物学领域中候鸟感知地球磁场的“化学罗盘”机制到现代医学中利用磁场放大活性氧产量以实现“磁-光动力协同肿瘤治疗”, 自旋化学展现出了蓬勃的生命力和极高的跨学科研究价值.

为了深入理解微弱的磁场是如何在这些复杂的物理、化学及生物过程中发挥“四两拨千斤”的调控作用, 就必须探究其最核心的微观物理化学基础——自由基对机制. 本文将重点围绕基于自由基对机制的磁场效应展开综述. 对于基于铁磁材料或 CISS 效应自旋极化所引发的其他化学反应调控, 读者可参考相关的综述文献^[14~16]. 本文的结构安排如下: 第 2 节介绍自由基对机制与动力学匹配原则; 第 3 节系统梳理了实现动力学匹配的三种互补策略(分子内共价限域、微环境调控以及加速自旋演化); 第 4 节探讨了生物与复杂体系中的天然限域与非线性动力学放大效应; 第 5 节对全文进行总结与展望.

2 自由基对机制与动力学匹配原则

磁场调控化学反应的理论基础主要源于自由基对机制^[18]. 以有机光化学反应为例(图 1a), 有机分子 A 受光激发跃迁至激发单重态, 随后可通过系间窜越转化为激发三重态. 这些激发态物种可经由化学键均裂^[19]、单电子转移(single electron transfer, SET)^[20~22]或氢原子转移(hydrogen atom transfer, HAT)^[23,24]等途径, 生成一对自由基. 在自由基对(radical pair, RP)初始形成且空间距离较近时, 两者会通过电子交换作用保

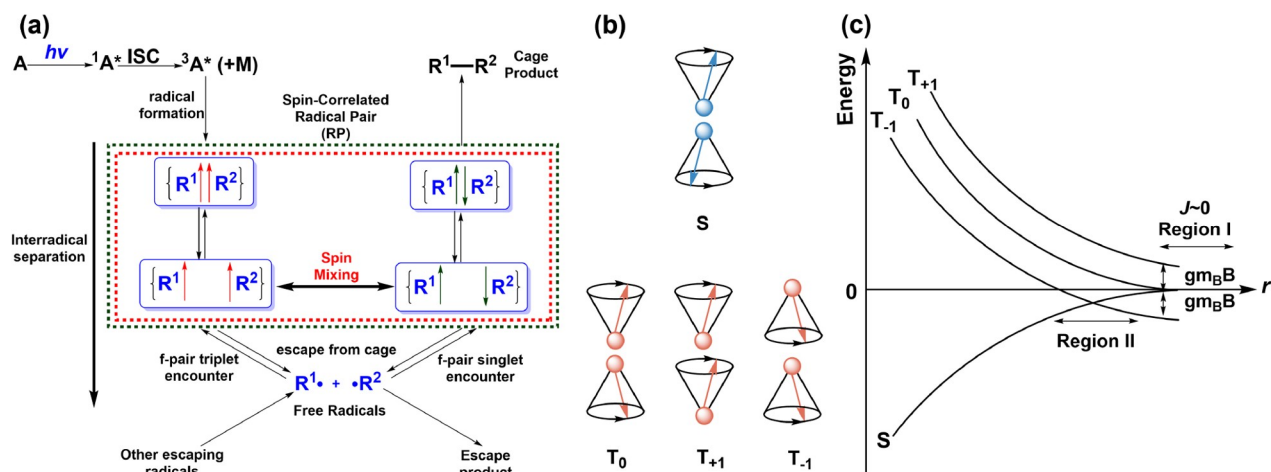


图 1 (网络版彩图) 磁场调控光化学反应的自由基对机制示意图. (a) 有机光化学反应中自旋相关自由基对的生成、自旋态转换以及后续反应路径. (b) 自由基对四个自旋亚态的矢量模型表示, 包含S、 T_0 、 T_{+1} 、 T_{-1} . (c) 自由基对S与T能级随自由基间距 r 变化的示意图. 随着自由基对的扩散分离, J 趋近于0 (Region I), 此时外加磁场可通过塞曼效应引起能级分裂 (Region II), 进而有效调控单重态与三重态之间的相互转换

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the radical-pair mechanism for magnetic-field-regulated photochemical reactions. (a) Generation of spin-correlated radical pairs, spin-state interconversion, and subsequent reaction pathways in organic photochemical reactions. (b) Vector model of the four spin sublevels of a radical pair, consisting of one singlet (S) and three triplet substates (T_0 , T_{+1} , T_{-1}). (c) Energy levels of the singlet (S) and triplet (T) states of a radical pair as a function of the inter-radical distance (r). As the radical pair diffuses apart, the exchange interaction J approaches zero (Region I); at this stage, an external magnetic field induces Zeeman splitting (Region II), thereby effectively modulating the interconversion between the singlet and triplet states.

持自旋关联, 形成所谓的“自旋相关自由基对”(spin-correlated radical pair, SCRPs). 该体系包含四个自旋亚态: 一个单重态(S)和三个三重亚态(T_{+1} 、 T_{-1} 、 T_0) (图1b). 在忽略电子交换相互作用以及偶极相互作用引起的零场分裂的理想近似下, 这三个三重亚态通常被视为能量简并的.

对于初始生成的自由基对, 由于其空间间距(r)极小, 自由基间的电子交换能($2J$)显著, 单重态与三重态之间存在较大的能级差, 此时外加磁场难以有效驱动自旋态的转换. 然而, 随着自由基对在溶剂中的扩散分离, 电子交换能呈指数级衰减^[25]. 当单重态与三重态的能级差趋近于零时(图1c), 外加磁场即可显著干预并调控自由基对在不同自旋态之间的转换.

在反应路径上, 单重态自由基对倾向于发生笼内复合, 重新生成初始反应物或特定的单重态产物(本文后续图示中统称为“S-前体笼产物”); 而三重态自由基对受泡利不相容原理的限制, 难以直接复合成键, 因而更易扩散逃逸出溶剂笼, 形成完全游离的自由基并参与后续转化(本文后续图示中统称为“T-前体逃逸产物”). 不难发现, 液相光化学反应的速率与产物分布,

本质上是化学反应动力学、传质过程与自旋动力学相互竞争与耦合的结果. 外加磁场正是通过调控自由基对单-三重态之间的转换速率, 最终实现对宏观反应速率及产物选择性的有效干预.

外加磁场主要通过以下两种机制干预自由基对的自旋态转化:

(1) 超精细耦合机制(hyperfine coupling mechanism, HFCM)^[13].

在零磁场下, 自由基对T的三个亚能级是简并的. 此时, S与T之间的转化主要依靠分子内部的有效超精细作用(即电子自旋与核自旋之间的相互作用)所提供的局域磁场来实现(在图2~5的机制示意图中, 该有效超精细耦合常数用参数 A 表示). 此外, 自旋-轨道耦合(spin-orbit coupling, SOC)作用也可提供额外的自旋角动量以促进该转化^[26]. 当施加的外磁场强度与有效超精细作用的磁场强度相当时, 塞曼效应(Zeeman effect)会使原本简并的三重态发生能级劈裂, 从而抑制了S态与 $T_{\pm 1}$ 态之间的转化(图2a). 由于有机体系中常见的自由基的有效超精细作用通常不超过10 mT, 因此在低场条件下即可观测到由该机制引起的磁场效

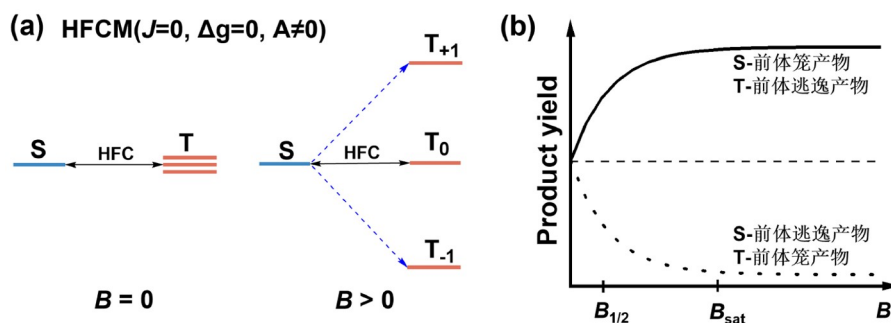


图 2 (网络版彩图)超精细耦合机制对自由基对自旋演化的调控. (a) 自由基对在零场和外加磁场下的能级图. 外加磁场通过塞曼效应引起三重态能级劈裂, 抑制了S与 $T_{\pm 1}$ 之间的相干转化. (b) 产物产率随磁场强度的变化趋势(实线表示S-前体笼产物或T-前体逃逸产物, 虚线表示T-前体笼产物或S-前体逃逸产物). 低场下, 对初始自旋态的“保护”作用导致产物产率发生单调变化并迅速趋于饱和

Figure 2 (Color online) Modulation of radical-pair spin dynamics by hyperfine coupling. (a) Energy level diagram of a radical pair at zero field and under an external magnetic field. The external magnetic field induces Zeeman splitting of the triplet states, thereby suppressing coherent interconversion between the S and the $T_{\pm 1}$ substates. (b) Magnetic-field dependence of product yields (solid lines: S-precursor cage products or T-precursor escape products; dashed lines: T-precursor cage products or S-precursor escape products). In the low-field regime, the “protection” effect on the initial spin state leads to a monotonic change in product yields, which rapidly approaches saturation.

应^[18]. 这一机制对宏观产率的影响直接取决于自由基对的初始自旋态, 其本质是低场倾向于“保护”初始自旋态: 对于单重态前体的自由基对, 塞曼劈裂关闭了S态向 $T_{\pm 1}$ 态的转化通道, 导致单重态产物产率上升、三重态产率下降; 反之, 对于三重态前体, $T_{\pm 1}$ 态向S态的转化受阻, 使得三重态产物得以更多保留, 表现为三重态产率上升、单重态产率下降(图2b).

(2) Δg 机制(Δg mechanism, ΔgM).

在外加磁场作用下, 电子自旋矢量会以拉莫尔频率(Larmor frequency)绕磁场方向进动. 若组成自由基对的两个自由基具有不同的 g 因子, 即存在 Δg , 它们在同一磁场下便会产生进动频率差, 从而驱动S态与 T_0 态之间的相互转化(图3a). 由于有机自由基间的 g 因子差异通常极小(约在0.001~0.01数量级之间), 一般需要施加强磁场(通常大于1 T)才能引起显著的S- T_0 转化速率变化^[18]. 与HFCM的“保护”作用相反, 高场下的 Δg 机制会加速自旋态的混合, 从而打破低场下的产率变化趋势. 对于单重态前体, 拉莫尔进动频率差加速了S态向 T_0 态的转化, 导致单重态产率回落、三重态产率重新上升; 而对于三重态前体, T_0 向S态的转化被加速, 使得三重态产率回落(图3b).

在实际体系中, HFCM与 Δg 机制往往在较宽的磁场范围内(从零场到数特斯拉)发生竞争与协同(图4a), 使得自由基对的磁场效应呈现出特征性的“双相”反转趋势. 在低场区(通常小于0.1 T), HFCM占据主导地位,

磁场引起的塞曼劈裂有效抑制了S态与 $T_{\pm 1}$ 态的混合, 此时磁场效应表现为对初始自旋态的强化: 单重态(或三重态)前体对应的单重态(或三重态)产物产率随磁场增强而上升. 然而, 当进入高场区(通常大于1 T)后, Δg 机制逐渐占据主导, 显著增大的拉莫尔进动频率差强烈驱动S态与 T_0 态的混合, 从而打破了低场下的保护状态. 这种机制的交替主导导致磁场效应在高场下发生反转, 初始自旋态产物的产率开始随磁场增强而回落. 因此, 在由低场向高场过渡的中等磁场区域, 产物产率随磁场变化的曲线通常会出现一个极值. 这种依赖于磁场强度的反转曲线, 已成为实验中确证自由基对机制及鉴定初始自旋多重度的经典动力学特征(图4b).

除了上述两种基础机制外, 在某些特定条件下, 能级交叉机制(level crossover mechanism, LCM)和弛豫机制(relaxation mechanism, RM)也会对自旋态转化发挥关键作用^[27]. 从物理本质上划分, 超精细耦合机制、 Δg 机制与能级交叉机制均属于依赖系统内部静态磁相互作用的“相干自旋混合(coherent spin mixing)”过程, 在此过程中自旋系统与外界环境无能量交换; 而弛豫机制则属于伴随能量交换的“非相干随机过程(incoherent stochastic process)”.

(1) 能级交叉机制:

本质上, 该机制可视为超精细耦合机制在特定物理条件下的特殊表现形式. 它通常发生在自由基间距

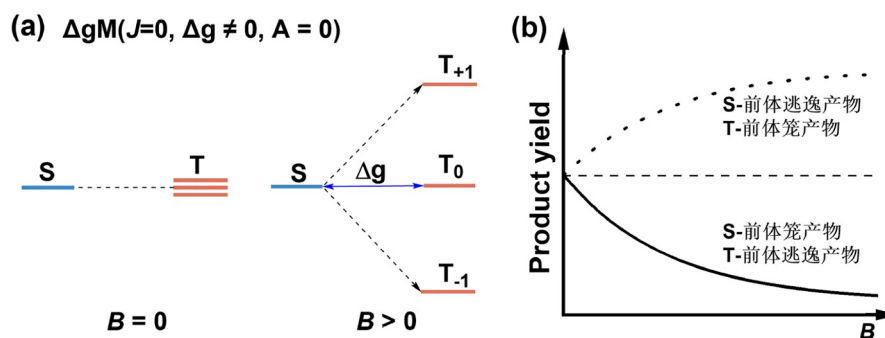


图 3 (网络版彩图) Δg 机制对自由基对自旋演化的调控。(a) 强磁场下, 具有不同 g 因子的自由基由于拉莫尔进动频率差, 驱动 S 与 T_0 发生相互转化。(b) 产物产率随磁场强度的变化趋势(实线表示 S -前体笼产物或 T -前体逃逸产物, 虚线表示 T -前体笼产物或 S -前体逃逸产物)。随着磁场增强, S - T_0 混合加速, 导致产率呈现单调上升或下降的趋势

Figure 3 (Color online) Modulation of radical-pair spin dynamics by the Δg mechanism. (a) Under a strong magnetic field, radicals with different g factors undergo Larmor precession at different frequencies, driving coherent interconversion between the S and T_0 states. (b) Magnetic-field dependence of product yields (solid lines: S -precursor cage products or T -precursor escape products; dashed lines: T -precursor cage products or S -precursor escape products). As the magnetic field increases, the S - T_0 mixing is accelerated, leading to a monotonic increase or decrease in the product yields.

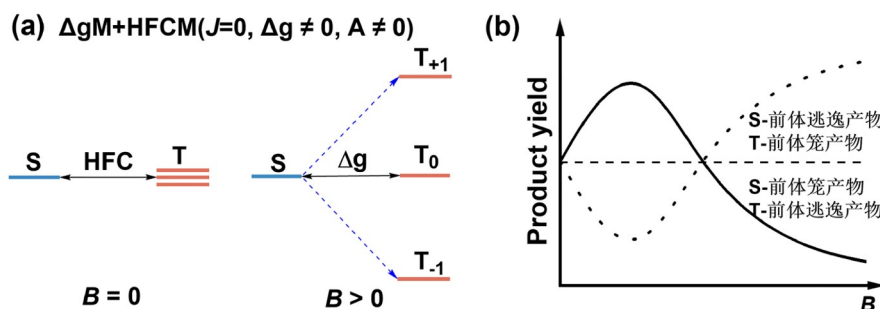


图 4 (网络版彩图)协同机制下的双相磁场效应。(a) 综合了HFCM与 Δg 机制的能级与自旋混合示意图。(b) 产物产率随磁场强度的变化曲线(实线表示 S -前体笼产物或 T -前体逃逸产物, 虚线表示 T -前体笼产物或 S -前体逃逸产物)。在低场区受HFCM主导, 高场区受 Δg 机制主导, 不同机制的交替导致产率曲线出现特征性的极值与反转

Figure 4 (Color online) Biphasic magnetic field effects under synergistic mechanisms. (a) Schematic diagram of energy levels and spin mixing combining the HFCM and Δg mechanisms. (b) Magnetic-field dependence of product yields (solid lines: S -precursor cage products or T -precursor escape products; dashed lines: T -precursor cage products or S -precursor escape products). In the low-field regime, the HFCM dominates; in the high-field regime, the Δg mechanism takes over. The alternation between these mechanisms gives rise to characteristic extrema and inversion in the yield curves.

较近且存在不可忽略的电子交换相互作用($J \neq 0$)的体系中(如双自由基或处于受限环境中的自由基对)。在零磁场下, 由于 S 态与 T 态之间存在较大的能量差, S - T 转化难以发生。施加外磁场后, 三重态发生塞曼劈裂; 当外磁场达到特定强度(能级交叉场 $B_{LC} = |2J/g\mu_B|$)时, 塞曼分裂能恰好补偿了 S 态与特定三重态亚能级 $T_{\pm 1}$ 之间的能量差, 导致能级发生交叉(图5a)。此时, 在超精细作用的驱动下, S 态与该 T 态之间重新发生快速的相干自旋转化, 宏观上表现为产物产率在特定磁场处出现突变的共振峰。同样地, 该共振峰的方向取决于初始自旋态: 单重态前体在交叉场处会因 S 态的快速消

耗而呈现单重态产率的“低谷”(三重态产率的“高峰”); 三重态前体则相反, 表现为三重态产率的突降和单重态产率的激增(图5b)。

(2) 弛豫机制:

与前述相干机制不同, 弛豫机制的驱动力并非静态哈密顿量, 而是由分子热运动引起的动态涨落磁场。当外加磁场较强(远大于超精细作用)时, S 态与 $T_{\pm 1}$ 态之间塞曼能级差使得直接的相干转化被完全抑制。此时, 若自由基对的寿命足够长, 分子随机热运动会导致各向异性磁相互作用(如各向异性超精细作用和 g 因子各向异性)在空间上发生动态涨落。这种涨落促使自旋系

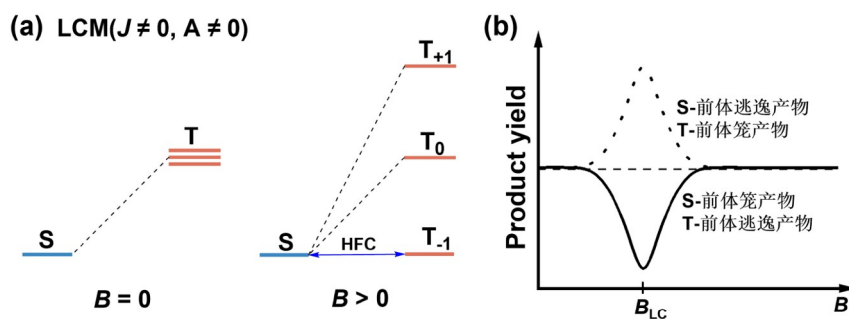


图 5 (网络版彩图)能级交叉机制对自由基对自旋演化的调控. (a) 在存在电子交换相互作用($J \neq 0$)的体系中, 外加磁场引起的塞曼劈裂在特定磁场下补偿了S-T能级差, 导致S态与 T_{-1} 态发生能级交叉. (b) 产物产率随磁场强度的变化曲线(实线表示S-前体笼产物或T-前体逃逸产物, 虚线表示T-前体笼产物或S-前体逃逸产物). 在能级交叉场(B_{LC})处, 自旋转化效率急剧恢复, 产生特征性的突变共振峰

Figure 5 (Color online) Modulation of radical-pair spin dynamics by the level-crossing mechanism. (a) In systems with nonzero electron exchange interaction ($J \neq 0$), Zeeman splitting induced by an external magnetic field compensates the S-T energy gap at a specific magnetic field, leading to a level crossing between the S and T_{-1} states. (b) Magnetic-field dependence of product yields (solid lines: S-precursor cage products or T-precursor escape products; dashed lines: T-precursor cage products or S-precursor escape products). At the level-crossing field (B_{LC}), the spin-conversion efficiency recovers sharply, giving rise to a characteristic abrupt resonance peak.

统与外部环境(晶格)发生能量交换, 从而克服塞曼能级差, 激发电子自旋翻转($T_{\pm 1}$ -S和 $T_{\pm 1}$ - T_0 的非相干转化), 进而主导反应动力学(图6)^[28]. 在低场区, 弛豫速率随磁场增强而降低; 但在高场区, 若自由基存在显著的g因子各向异性, 弛豫速率会随磁场的平方(B^2)增加而重新加快. 这种弛豫速率随磁场“先减小后增大”的特性, 往往会导致磁场效应随磁场强度增加发生反转. 例如, 对于三重态前体, 高场下重新加快的自旋弛豫会促进 $T_{\pm 1}$ 态向S态的非相干转化, 导致原本在低场受HFCM保护而积累的三重态产物产率在高场下发生反转下降. 此外, 该机制对顺磁性离子(如 Gd^{3+})的引入极其敏感, 这一特性常被用于实验中区分相干与非相干磁场效应机制^[29,30].

虽然磁场调控光化学反应在理论上具有巨大潜力, 但在液相光化学反应的实际操作中, 除了自由基对这一关键的中间体之外, 还需要一些其他的条件. 液相光化学反应的最终效率和产物分布主要是传质扩散和自旋动力学相互竞争的结果, 要实现外加磁场对光催化反应的有效调控, 通常需要解决核心的“速率匹配”问题. 其本质是自由基对的自旋演化与扩散分离在时间尺度上的竞争. 具体而言, 自由基对完成单-三重态转换所需的自旋相干时间(spin coherence time, τ_{spin})需要与自由基对的溶剂笼寿命(cage lifetime, τ_{cage})相匹配. 在常规低黏度溶剂中, 分子扩散较快导致笼寿命极短($\tau_{cage} < 1$ ns)^[31,32], 自旋相关自由基对在发生充分的

自旋演化之前就已扩散分离, 从而使磁场效应难以体现.

因此, 当前该领域前沿研究的核心设计思路正是围绕这一时间尺度的竞争展开, 主要包含三种互补路径: (1) 通过共价键绑定, 从分子结构根源上消除自由基的扩散分离; (2) 通过提高体系黏度或引入纳米限域环境等手段, 有效减缓扩散速率并延长自由基对的 τ_{cage} ; (3) 在不改变扩散速率的前提下, 通过引入具有大g值的组分(利用显著的g因子差异)、强自旋-轨道耦合或多自旋相互作用来加速自旋演化, 使其能够匹配较快的扩散过程.

3 实现动力学匹配的策略与机制

3.1 分子内共价限域: 消除扩散分离

要解决自由基扩散过快的问题, 最直接的策略是在分子层面上进行“绑定”. 双自由基体系本质上正是利用柔性共价键或刚性骨架将两个自由基连接起来, 这种分子内的结构限域从根本上限制了自由基的无规则扩散分离, 从而在单分子层面上实现了扩散速率与自旋转换速率的完美匹配.

3.1.1 柔性链连接的双自由基体系

与在溶液中自由扩散的双分子自由基对不同, 双自由基(biradicals)通常由共价键将电子给体与受体偶

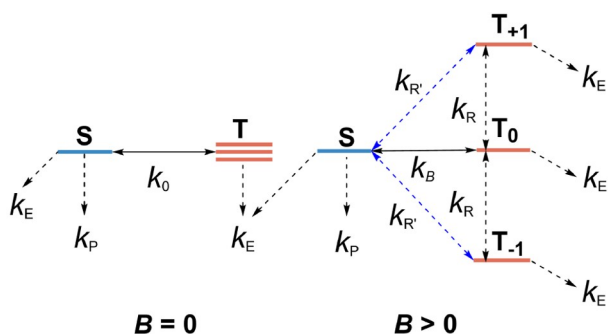


图6 (网络版彩图)弛豫机制的微观动力学模型. 强磁场下, 由分子热运动引起的各向异性磁相互作用涨落驱动了非相干的自旋弛豫过程(速率常数为 k_R 和 $k_{R'}$), 该过程与自由基对的笼逃逸(k_E)和笼内复合(k_P)相互竞争, 进而影响最终的产物分布

Figure 6 (Color online) Microscopic kinetic model of the relaxation mechanism. Under a strong magnetic field, anisotropic magnetic interaction fluctuations induced by molecular thermal motion drive incoherent spin relaxation processes (with rate constants k_R and $k_{R'}$). These processes compete with cage escape (k_E) and cage recombination (k_P) of the radical pair, thereby influencing the final product distribution.

联而成, 属于典型的分子内体系. 这种结构天然地限制了自由基的无规则扩散分离, 不仅赋予了体系极长的寿命, 还保留了高效的自旋混合特性, 已被证实是众多光化学和热化学反应中的关键中间体^[33]. 得益于这些优势, 双自由基体系成为了研究自旋动力学和磁场效应(magnetic field effect, MFE)的理想平台, 早期的大量经典工作已在多篇综述^[12,26,34,35]中得到了详尽总结.

双自由基磁场效应研究的一个重要方向是探究由LCM主导的自旋动力学过程. 由分子轨道重叠决定的电子交换相互作用(J)是描述化学键合与电子耦合的基础物理量, 其强度可通过观测LCM共振磁场的位置进行精确标定. 1973年, Closs与Doubleday^[36]报道了室温下氯仿中脂环酮光化学 α -裂解产生的化学诱导动态核极化(CIDNP)磁场效应. 该研究基于LCM实现了对双自由基中交换相互作用强度的实验测量, 并揭示了产生最大CIDNP信号的共振磁场随双自由基链长的缩短而显著增加, 有力印证了“电子交换相互作用强度随自由基间距呈指数衰减”的物理规律.

随后, Weller等^[37-39]系统研究了由柔性聚亚甲基链连接的芘-二甲基苯胺(Py-(CH₂)_n-DMA)给受体体系中光诱导电子转移反应的磁场效应. 该体系巧妙利用柔性链的构象转变, 实现了高效电荷复合与伸展构象

下的高效自旋混合. 如图7所示, 在芘三重态吸光度($A_T(B)$)随外加磁场强度的变化三维谱图中, 可以清晰地观察到LCM引起的特征共振峰. 对于长链体系(如 $n \geq 12$), 交换作用极弱, 表现为典型的超精细耦合机制(三重态产率随磁场单调下降); 而对于中等链长(如 $n=8-11$)的体系, 三重态产率在特定磁场下出现了明显的极大值(即共振峰). 更为关键的是, 随着链长的缩短, 自由基间有效距离减小导致交换相互作用 $2J$ 呈指数级增大, 使得补偿该能量差并引发能级交叉所需的共振磁场($B_{\max}$)显著向高场方向移动. 这一实验结果直观且定量地揭示了交换相互作用对双自由基链长的高度依

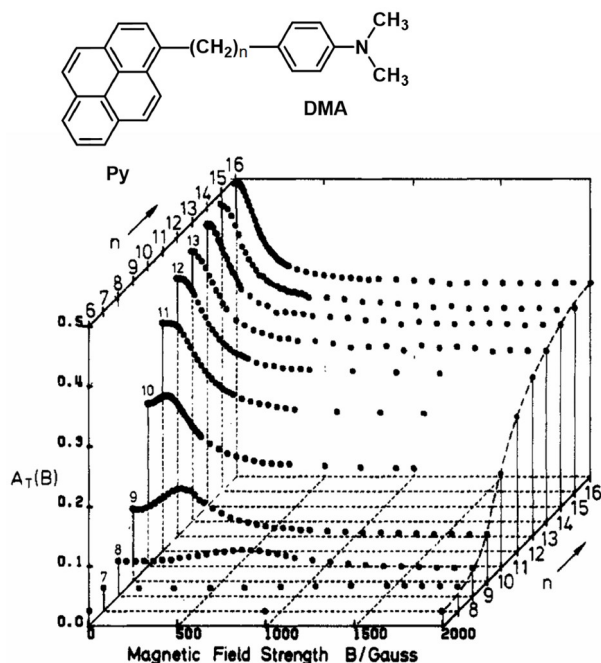


图7 乙腈中柔性聚亚甲基链连接的Py-(CH₂)_n-DMA体系的磁场效应. 图中展示了不同链长($n=7-16$)下, 双自由基复合形成的三重态相对产率(以 $A_T(B)$ 表示)随外加磁场强度的变化三维曲线. 对于中等链长($n=8-11$)体系, 由LCM引起的共振峰清晰可见, 且 $B_{\max}$ 随链长缩短显著向高场方向移动; 而长链($n \geq 12$)体系的产率随磁场单调下降, 表现为典型的超精细耦合机制特征

Figure 7 Magnetic field effects on the pyrene-dimethylaniline system linked by flexible polymethylene chains (Py-(CH₂)_n-DMA) in acetonitrile. The three-dimensional plots show the relative triplet yield of biradical recombination (expressed as absorbance $A_T(B)$) as a function of the external magnetic field strength for different chain lengths ($n=7-16$). For medium-chain systems ($n=8-11$), resonance peaks arising from the LCM are clearly observed, and the resonance field ($B_{\max}$) shifts significantly toward higher fields as the chain length decreases. In contrast, for long-chain systems ($n \geq 12$), the yield decreases monotonically with increasing magnetic field, exhibiting the characteristic behavior of the hyperfine coupling mechanism.

赖性.

在确立了链长与交换相互作用的基本物理联系后, 科研人员进一步将研究对象拓展至由电子转移^[40-42]、氢原子转移^[43-45]及化学键断裂^[46,47]等多种反应路径产生的双自由基体系. 这些工作不仅深化了对复杂光化学反应机理的认知, 更确立了磁场效应作为一种高灵敏动力学探针的地位, 被广泛用于探测微观交换相互作用和高分子柔性链的构象变化.

在确立了这种探针作用之后, 科研人员的研究目标逐渐从“被动探测”迈向了“主动调控”. 近年来, 针对柔性链双自由基体系, 研究人员通过精细的分子工程手段(如系统改变柔性链的化学组成与长度), 在实现自旋动力学特征的化学定制方面取得了重要进展.

例如, 2018年, Hoang和Kattnig等^[48]对一类多亚甲基醚链连接的9-甲基蒽-二甲苯胺系统进行了深入研究(图8a). 研究表明, 磁场效应高度依赖于受控于链长 n 的电子交换相互作用. 对于长链(如 $n=8, 10, 16$), 平均交换作用可忽略不计($J \approx 0$), 超精细耦合(hyperfine coupling, HFC)有效驱动单线态与三重态间的系间窜越, 外加磁场会解除三重态的简并, 抑制单线态-三重

态(S-T)混合, 导致荧光增强(如 $n=16$ 时MFE增强达37.5%). 对于短链(如 $n=6$, 不可忽略的交换作用($J \approx 5$ mT)导致零场下S-T能级发生显著裂分, 抑制了零场下的ISC; 而施加约10 mT的外磁场恰好补偿了该能量差, 引发能级交叉, 使得ISC效率恢复, 这在磁场影响反应产率(magnetically affected reaction yield, MARY)谱图中表现为荧光强度的特征性“反常下降”(图8b). 此外, 溶剂极性对MFE具有类似“火山型”的调制作用, 最大磁场效应出现在中等极性的溶剂(介电常数 $\epsilon \approx 25$)中. 同时, 柔性链的快速构象波动会引起 J 的时间依赖性涨落, 导致单-三重态退相干, 这一动力学过程在MARY谱图中表现为响应谱线的显著展宽.

3.1.2 刚性骨架连接的双自由基体系

尽管柔性链体系为探究自旋动力学提供了良好的平台, 但柔性链的快速构象波动会引起 J 的时间依赖性涨落, 导致单-三重态退相干, 增加了微观动力学解析的复杂性. 为了克服这一局限并实现更精准的自旋态操控, 研究人员将分子设计策略转向了刚性骨架.

与柔性链体系相比, 刚性骨架连接的双自由基能

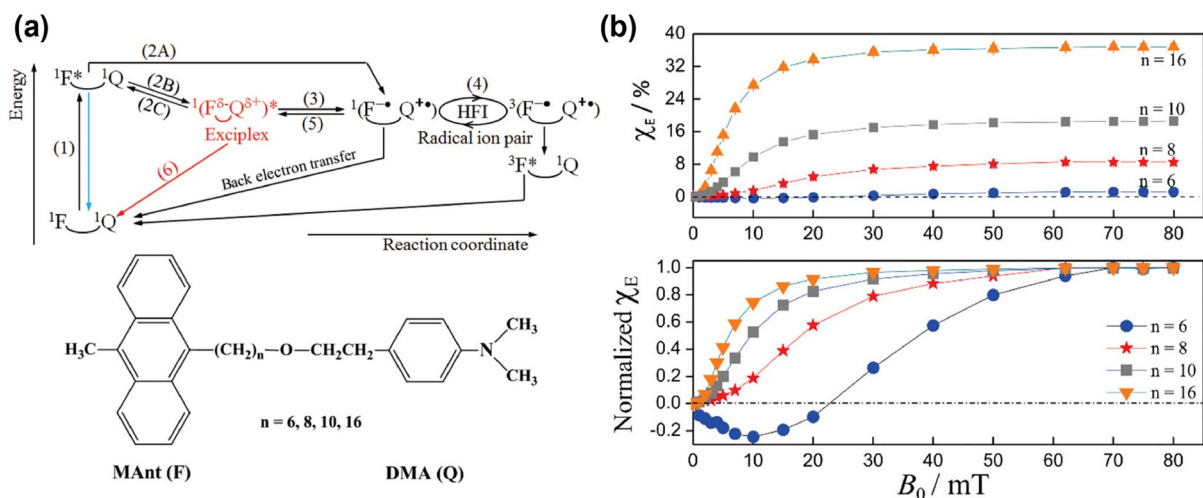


图 8 (网络版彩图) MAnt-(CH₂)_n-O-CH₂CH₂-DMA ($n=6, 8, 10, 16$)体系的光诱导电荷转移与磁场效应. (a) 分子内激基复合物形成、RIP自旋演化及复合的反应机理图与分子结构式. (b) 不同链长体系在丁腈溶剂中激基复合物发射的磁场效应随外加磁场强度(B_0)变化的MARY谱图(上图为绝对变化率, 下图为归一化曲线). 图中清晰展示了长链体系随磁场增强的单调上升趋势, 以及短链($n=6$)体系因交换相互作用引起的低场(~ 10 mT)荧光强度反常下降现象

Figure 8 (Color online) Photoinduced charge transfer and magnetic field effects in the MAnt-(CH₂)_n-O-CH₂CH₂-DMA ($n=6, 8, 10, 16$). (a) Reaction scheme and molecular structures illustrating intramolecular exciplex formation, spin evolution of the RIP, and recombination. (b) MARY spectra showing the magnetic field effect on exciplex emission (χ_E) as a function of the external magnetic field (B_0) for systems with different chain lengths in butyronitrile (upper panel: absolute change rate; lower panel: normalized curves). The plots clearly display a monotonic increase with magnetic field for the long-chain systems, as well as an anomalous decrease in fluorescence intensity at low fields (~ 10 mT) for the short-chain ($n=6$) system, attributed to the exchange interaction.

够有效消除构象波动带来的复杂性. 通过引入刚性桥连结构, 不仅可以精确固定两个自由基中心之间的距离, 也能严格限制它们的相对空间取向. 这种几何构型的锁定, 避免了溶液中分子热运动导致的各向异性相互作用被平均化, 从而为探索依赖于方向的各向异性磁场效应(如鸟类生物磁导航机制)提供了至关重要的结构基础.

正是在这一思路的指引下, 2008年, Hore课题组^[49]在证明自由基对机制可作为“化学罗盘”方面取得了突破性进展. 他们设计并合成了一种由胡萝卜素(carotene, C)、卟啉(porphyrin, P)和富勒烯(fullerene, F)组成的仿生三元化合物(C-P-F triad). 在光激发下, 该分子发生连续的分子内电子转移, 生成自旋相关的单重态自由基对 $[C^{\bullet+}-P-F^-]$ (图9). 得益于该分子高度刚性的骨架结构, 自由基对的相对取向被牢牢固定. 实验不仅在约50 μT (接近地磁场强度)的弱磁场下观察到了显著的各向同性磁场效应, 更重要的是, 通过对样品进行液晶定向或光选择, 他们在3.1 mT的磁场下观测到了依赖于磁场方向的各向异性磁场效应. 这一原理性

验证实验表明, 光化学反应具备作为磁性罗盘传感器的物理化学基础.

Hore课题组^[49]的这项工作极大地激发了研究人员对刚性双自由基体系的兴趣. 自此以后, 为了进一步优化自旋动力学特征并实现更精准的操控, 研究人员开发了多种新型的刚性桥连策略. 2020年, Buck和Mani等^[50]设计并合成了一系列刚性给体-桥-受体(donor-bridge-acceptor, D-B-A)分子体系($\text{BD}_\text{H}-\text{F}-\text{iF}-\text{TA}_\text{RA}$, 图10a), 实现了对分子发光磁场响应范围的精准化学调控. 在该体系中, 光激发产生的单线态自由基对(^1RP)与局部单线态激发态($^1\text{BD}_\text{H}^*$)处于热平衡状态, ^1RP 的自旋选择性复合会产生“复合荧光”(recombination fluorescence). 通过施加外部弱磁场(<1 T)调控自由基对的系间窜越速率, 可显著改变这种复合荧光的强度(图10b). 该研究的亮点在于, 依据Anderson超交换模型(Anderson framework), 自由基对的单-三重态能级裂分($2J$)与体系的电子耦合及周围态的能量密切相关. 因此, 研究人员通过改变给体上的取代基($\text{R}=\text{OMe}$ 、Me、H)或调节溶剂极性, 系统地改变了电

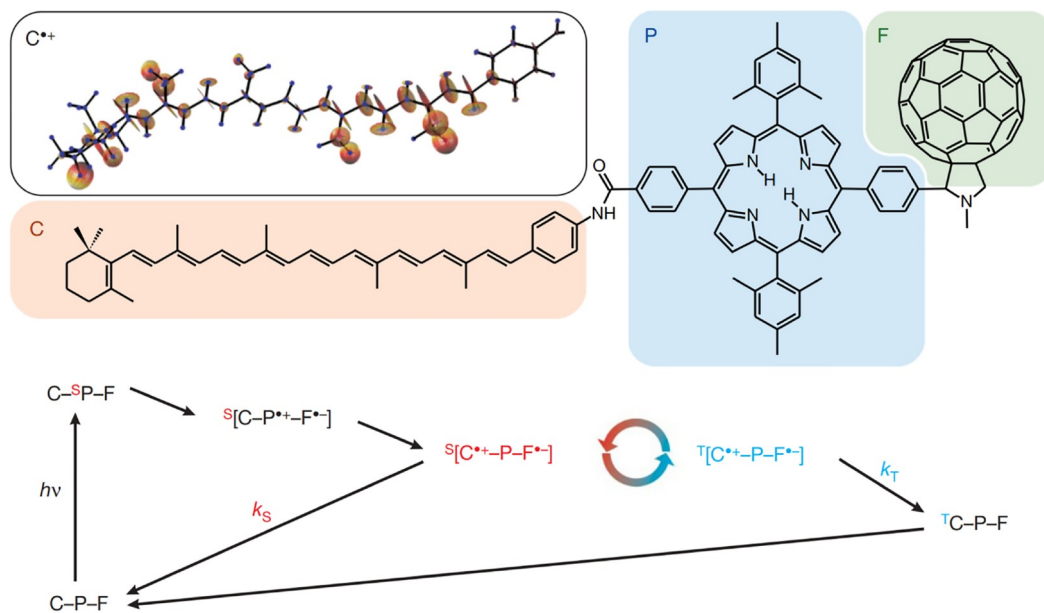


图9 (网络版彩图) C-P-F三元化合物的鸟类磁感受化学罗盘模型. 上方为分子的化学结构及自由基阳离子 $C^{\bullet+}$ 的各向异性超精细相互作用示意图; 下方为光诱导电子转移及自由基对自旋演化的反应机理图. 单重态自由基对 $^s[C^{\bullet+}-P-F^{\bullet-}]$ 在磁场作用下发生单-三重态系间窜越, 并分别以 k_S 和 k_T 的速率发生自旋选择性复合

Figure 9 (Color online) Chemical compass model for avian magnetoreception based on the C-P-F ternary compound. The upper panel shows the molecular structure and schematic diagram of the anisotropic hyperfine interaction of the radical cation $C^{\bullet+}$. The lower panel illustrates the reaction mechanism of photoinduced electron transfer and spin evolution of the radical pair. The singlet radical pair $^s[C^{\bullet+}-P-F^{\bullet-}]$ undergoes singlet-triplet intersystem crossing under the magnetic field, followed by spin-selective recombination with rate constants k_S and k_T , respectively.

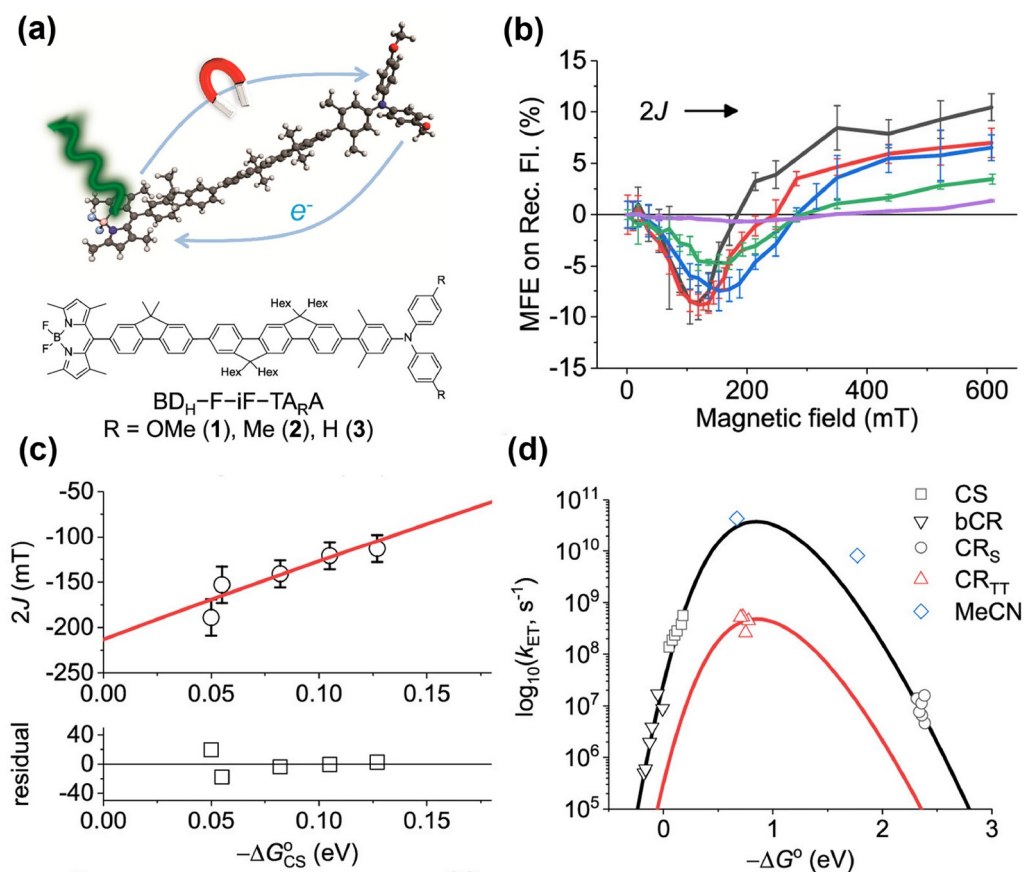


图 10 (网络版彩图)刚性D-B-A体系中通过调节自由基对能量实现复合荧光磁场效应的调控。(a) BDH-F-iF-TARA (R=OMe、Me、H)分子的结构式及光诱导电荷分离与复合过程示意图。(b) 具有不同自由基对能级(ΔG_{CS}°)的化合物1和2在不同极性溶剂中,其复合荧光的MFE随外加磁场强度的变化(MARY谱图),箭头指示了共振位置($2J$)的移动趋势。(c) 提取的交换相互作用大小($2J$)与电荷分离吉布斯自由能变(ΔG_{CS}°)之间的线性相关性,以及Anderson模型拟合。(d) 体系中各电子转移过程(电荷分离CS、反向电荷复合bCR、基态复合CR_S以及三重态复合CR_{TT})的速率常数随反应自由能变($-\Delta G^\circ$)的变化关系及半经典Marcus理论拟合曲线

Figure 10 (Color online) Modulation of magnetic field effects on recombination fluorescence by tuning radical-pair energies in rigid donor-bridge-acceptor (D-B-A) systems. (a) Molecular structures of BDH-F-iF-TARA (R=OMe, Me, H) and schematic illustration of the photoinduced charge separation and recombination processes. (b) Magnetic field effects (MFE) on recombination fluorescence as a function of the external magnetic field (MARY spectra) for compounds 1 and 2 with different radical-pair energy levels (ΔG_{CS}°) in various solvents; the arrows indicate the shift trend of the resonance position ($2J$). (c) Linear correlation between the extracted exchange interaction ($2J$) and the Gibbs free energy change for charge separation (ΔG_{CS}°), along with the Anderson model fit. (d) Dependence of the rate constants for various electron transfer processes (charge separation (CS), backward charge recombination (bCR), ground-state recombination (CRS), and triplet recombination (CRT)) on the reaction free energy change ($-\Delta G^\circ$), with the semiclassical Marcus theory fitting curves.

荷分离的吉布斯自由能变(ΔG_{CS}°)。结果表明,在保持给受体中心距离固定不变($r_{DA} \approx 27 \text{ \AA}$)的前提下, ΔG_{CS}° 的微调成功地将体系的共振磁场位置($2J$ 的大小)在100~200 mT之间进行了精准的化学定制(图10c)。进一步结合半经典Marcus理论分析表明,单线态与三重态通道的电子耦合强度差异以及能量分布是实现该磁场响应范围可调性的关键物理基础(图10d)。这一成果为设计具有可调响应范围的新型磁光探针提供了重要的

理论依据和分子设计策略。

总体而言,无论是柔性链还是刚性骨架,通过共价键将电子给受体“绑定”的分子内双自由基体系,从根本上消除了自由基的无规则扩散分离。正是得益于这种结构上的确定性和长寿命特征,微观自旋动力学过程得以被直观解析与定量评估。随着对该体系研究的不断深入,其在多个维度展现出了巨大的科学价值:在基础机制方面,研究揭示了自由基离子对中交换相

互作用与电荷重组电子耦合之间的强相关性^[51-53], 科研人员借此利用能级交叉机制产生的磁场效应, 成功评估了给受体(D-A)分子内的电荷传输效率^[54,55]; 在复杂效应拓展方面, 研究者深入探讨了高磁场下由g因子各向异性引起的自旋弛豫效应^[56,57]以及附加稳定自由基对体系动力学的影响^[58]; 在实际应用层面, 双自由基体系在分子器件领域展现出广阔前景, 如被开发为磁控光电子开关^[59], 或作为磁场指示器用于纳米空间非均匀磁场的测绘^[60]。然而, 尽管共价键绑定策略在理论机制解析和分子器件开发中取得了巨大成功, 但在实际的绿色化学合成、光氧化还原催化以及大多数生物代谢过程中, 绝大多数光化学反应都是双分子或多分子参与的分子间过程。对于这些非共价连接的体系, 一旦发生光诱导电荷或氢原子转移, 生成的自由基对极易在溶剂中快速扩散分离。因此, 针对这些广泛存在的分子间自由基对, 若要在不改变反应物分子固有化学结构的前提下实现动力学匹配与磁场调控, 就需要借助微环境调控策略来有效抑制自由基对的快速分离(详见“3.2 微环境调控: 减缓扩散速率”部分)。

3.2 微环境调控: 减缓扩散速率

在室温条件下, 非黏性($\eta < 10$ cP)均相溶液中溶剂笼的存在时间仅为 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ s量级, 而自旋相关自由基对的三重-单重态转换过程耗时约为 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ s。由于这一时间差异, 自旋相关自由基对常常在受到外加磁场作用之前, 就因扩散作用发生分离并形成独立自由基, 进而使磁场效应被大幅削弱。若要使自旋相关自由基对具备充足的自旋演化时长, 最通用且成熟的策略之一是延长其 τ_{cage} 。针对这一关键需求, 研究者开发了多种外部环境限域策略, 主要包括胶束的纳米受限空间、高黏度溶剂与离子液体体系以及多孔材料的物理孔道限域, 从而为磁场效应的成功观测与利用奠定了基础。

3.2.1 胶束体系的纳米空间限域

利用胶束的“笼效应”是抑制扩散最经典且技术相对成熟的调控方法。胶束作为一类常见的自组装材料, 可为化学反应提供纳米级球形受限空间^[61,62]。以十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)为例, 其在水溶液中可自组装形成胶束, 该胶束由连接硫酸根基团的长链烃阴离子与钠离子构成。在水溶液体系中,

SDS的阴离子部分发生聚集形成胶束结构, 其中长烷基链的疏水部分构成胶束核心, 亲水头部则朝向本体水相。SDS胶束的形成需满足其浓度高于临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC), 纯水中SDS的CMC值为8.2 mM^[63]。随着SDS浓度的升高, 胶束形状会从球形逐渐转变为棒状; 在极高浓度下, SDS则以六方相和层状相的形式存在。球形胶束通常由50~100个SDS单体阴离子组成, 其直径为2~4 nm, 具体尺寸取决于SDS浓度与反应温度^[64,65]。当中性溶质分子溶解于胶束水溶液时, 基于疏水相互作用, 溶质分子会定位于胶束核心区域, 使得化学反应在该纳米受限空间内发生^[66]。需要重点说明的是, 胶束属于动态结构, 其单体始终处于不断脱离与进入胶束的动态平衡中^[61], 因此反应物与产物分子也会持续进出胶束, 溶质分子在胶束中的分布概率可通过泊松统计进行描述^[67]。在胶束中产生的自由基对, 其自旋态可实现有效混合, 且自由基对的寿命由其逃逸速率与重组反应速率共同决定, 可达微秒量级。在含有中性溶质的胶束溶液中, 自由基对从胶束的逃逸速率、重组反应速率通常与自旋混合速率相当, 因此可在该体系中观察到显著的磁场效应。胶束所提供的纳米受限空间, 也为磁场效应研究的先进理论与实验方法发展提供了理想的“试验平台”。

Turro等^[68]在由十六烷基三甲基氯化铵(cetyltrimethylammonium chloride, CTAC)等表面活性剂组成的水溶液胶束体系中, 报道了光诱导化学反应的磁场效应(图11)。该研究以二苄基酮(dibenzyl ketone, DBK)的光解反应为模型, DBK经光激发后发生系间窜越形成三重态 T_1 , 随后发生 α -裂解和脱羰反应, 在胶束“笼”内生成自旋平行的三重态苄基孪生自由基(^3RP)。该体系的磁场效应主要通过HFCM进行解释: 在零磁场下, 自由基对可通过核自旋与电子自旋的超精细耦合发生有效的三重态-单重态转化; 而施加外加磁场后, 塞曼效应导致三重态能级发生劈裂($T_{\pm 1}$ 与S态退简并), 从而显著抑制了 $T_{\pm 1} \rightarrow S$ 的系间窜越过程。这不仅减少了单重态自由基对的笼内重组产物(如1,2-二苄乙烷), 还相应增加了自由基逃逸出胶束的概率及逃逸产物(如被 CuCl_2 捕获生成的氯化苄)的产率。

随后, Turro等^[69]与Hayashi、Sakaguchi等^[70,71]分别采用纳秒激光闪光光解技术, 独立对胶束中羰基化合物(如DBK、二苯甲酮(benzophenone, BP)等)光化学

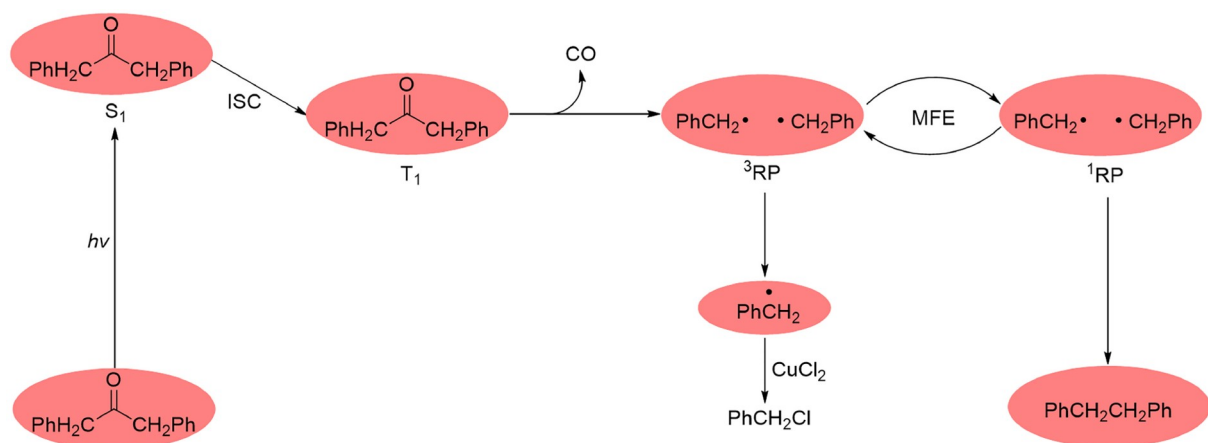


图 11 (网络版彩图)胶束溶液中DBK光解反应的磁场效应机制示意图. DBK经光激发和ISC形成三重态 T_1 后,发生脱羰反应生成三重态苄基孪生自由基对(^3RP).在胶束笼的受限环境下,外加磁场通过塞曼劈裂抑制由超精细作用介导的三重态-单重态($^3\text{RP}^1\text{RP}$)转化,从而降低单重态自由基对的笼内重组产物(1,2-二苯乙烷)产率,并促进自由基逃逸出胶束形成游离自由基(可被水相中的捕获剂 CuCl_2 猝灭生成氯化苄)

Figure 11 (Color online) Schematic illustration of the magnetic field effect mechanism in the photolysis of DBK in micellar solution. Upon photoexcitation and ISC, DBK reaches the T_1 state and undergoes decarbonylation to form the triplet geminate benzyl radical pair (^3RP). In the confined environment of the micellar cage, the external magnetic field suppresses the hyperfine-mediated triplet-singlet ($^3\text{RP}^1\text{RP}$) conversion via Zeeman splitting, thereby reducing the yield of the in-cage recombination product (1,2-diphenylethane) from the singlet radical pair, while promoting the escape of free radicals from the micelle. These escaped radicals can be scavenged by CuCl_2 in the aqueous phase to form benzyl chloride.

反应产生的中间体自由基进行了时间分辨光谱研究.他们直接观测到自由基对的动力学特性与产率均呈现出清晰的磁场效应.此后, Scaiano等^[24]也在胶束溶液中类似的光化学反应系统(如二苯甲酮的光还原反应)中证实了这一现象.在这些光化学系统中,中性自由基对均由光激发三重态分子通过 α -裂解、氢提取或脱羰反应产生.直接的光谱证据表明,施加外加磁场可显著减慢自由基对的衰减(系间窜越)速率,并提高逃逸自由基的产率.

这些研究不仅在胶束溶液中直接观测到了瞬态自由基的磁场效应,还揭示了胶束微环境的关键作用:胶束的“笼效应”显著限制了自由基的扩散分离,使得自由基对的寿命被延长至微秒量级(远长于均相溶液中的纳秒量级及检测系统的时间分辨率),从而为自旋演化(S-T转化)与自由基逃逸、重组之间的竞争提供了充足的时间窗口.这进一步确凿地证实了磁场效应源于孪生自由基对自旋态转化速率的改变对其后续重组与逃逸动力学的调控.

得益于观测技术与理论方法的不断发展,胶束体系中磁场效应的研究范畴已得到广泛拓展.目前,已有研究报道了胶束溶液中光诱导分解反应^[68,69,72]、氢

提取反应^[24,70,71,73,74]、电子转移反应^[75~77]及聚合反应^[78,79]的磁场效应;所使用的胶束实例包括SDS、CTAC、二辛基二甲基氯化铵(DTAC)和双(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(AOT)、聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100, TX)、聚环氧乙烯月桂酰醚(Brij 35)及苄基二甲基十六烷基氯化铵(CDBA)的反胶束^[12]等.这些不同种类的表面活性剂在疏水链长度、亲水基团结构上存在明显差异,其自组装形成的胶束在尺寸大小、疏水核极性等方面也各不相同,因此对自由基对的束缚能力也存在区别.通过系统筛选不同类型的表面活性剂,并优化胶束形成的关键条件(包括表面活性剂浓度、反应温度、pH值等),可筛选出最优的限域介质,最大程度延长自由基对的寿命,为磁场调控提供有利条件.

此外,研究对象也从早期的纯碳氢自由基广泛拓展至多种杂原子体系.截至目前,科研人员已在胶束溶液中,对涉及卤素^[76,80]、硅^[81,82]、磷^[83]、硫^[76,84,85]、锆^[82,86]、硒^[87]、锡^[88]及金属配合物^[89]等多种原子的自由基对的磁场效应开展了大量研究.在镧系离子^[90,91]、过渡金属离子^[90,92]、有机自由基^[93]等顺磁性组分存在的情况下,科研人员还从自旋弛豫或多

重自旋态产生的角度, 对磁场效应进行了深入探究^[17].

随着对胶束基础物理化学性质认识的成熟, 近年来的研究重点已从单纯利用疏水核心延长自由基寿命, 转向利用胶束界面的复杂微环境进行自旋动力学的精细调控与功能化应用. 2015年, Miura等^[94]提出了一种利用“动态电荷传输体”在胶束界面实现长距离连续电荷分离的创新策略. 如图12a所示, 他们在Triton X-100胶束中构建了超分子供体-发色团-受体(D-C-A)三元体系, 其中TX的烷基苯氧基作为电子供体(D), 核黄素衍生物(RFTB或RF)作为发色团(C), 而双十八烷基紫精(odV²⁺)作为电子受体(A)吸附在胶束的亲水界面上. 如图12b, c所示, 在光激发下, 位于疏水核心附近

的核黄素衍生物(C)的三重激发态(³C*)首先接受来自D的电子, 发生初级电子转移, 形成初级自由基对([D⁺-C⁻||A²⁺]). 随后, 还原态的核黄素自由基阴离子(C⁻)作为“动态电荷传输体”, 从疏水区域扩散至亲水界面. 在界面处, C⁻将电子传递给吸附的紫精受体(A²⁺), 发生次级电子转移, 最终生成长寿命(>10 μs)的长距离电荷分离态([D⁺||C-A⁺]). 通过对该体系的磁场效应进行详细分析, 他们发现, 这种动态扩散机制能够有效竞争并抑制初级自由基对的自旋选择性电荷复合(复合产率仅约为20%). 由于C⁻向界面的扩散速率(k_d)与次级电子转移速率(k_{ET2})相匹配, 且远大于初级自由基对的本征衰减速率, 该体系成功规避了原位电荷复

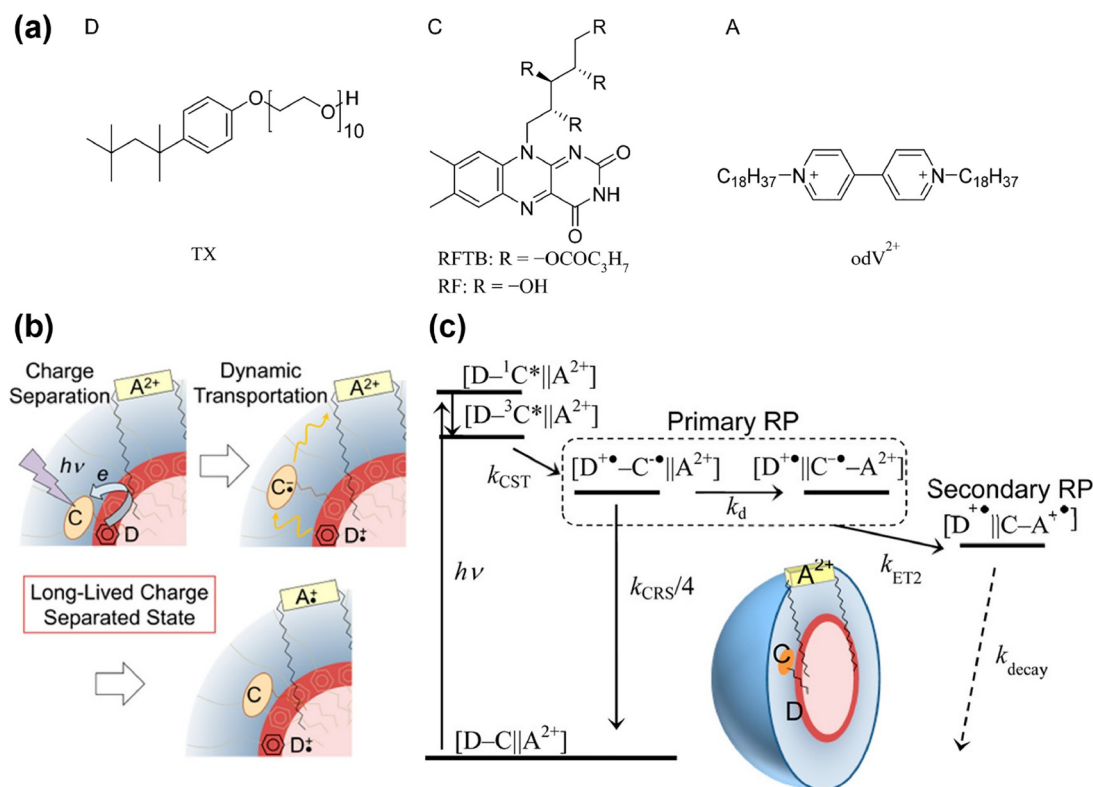


图 12 (网络版彩图)胶束界面上由动态电荷传输体介导的长距离连续电荷分离. (a) 实验中使用的电子供体(D: Triton X-100, TX)、发色团(C: 核黄素衍生物RFTB或RF)和电子受体(A: 双十八烷基紫精, odV²⁺)的化学结构. (b) 胶束体系中光诱导电荷分离及动态电荷传输过程的示意图. 光激发后, C接受D的电子, 随后C⁻扩散至界面将电子传递给A²⁺, 形成长寿命电荷分离态. (c) TX(D)-RFTB(C)-odV²⁺(A)体系中的电子转移与分子扩散动力学机制图. 符号“||”左侧表示靠近疏水核心的区域, 右侧表示亲水外层区域

Figure 12 (Color online) Long-distance sequential charge separation mediated by dynamic charge transporters at the micellar interface. (a) Chemical structures of the electron donor (D: Triton X-100, TX), chromophore (C: riboflavin derivatives RFTB or RF), and electron acceptor (A: dioctadecyl viologen, odV²⁺) used in the experiments. (b) Schematic illustration of the photoinduced charge separation and dynamic charge transport processes in the micellar system. Upon photoexcitation, C accepts an electron from D, and the resulting C⁻ diffuses to the interface to transfer the electron to A²⁺, forming a long-lived charge-separated state. (c) Mechanistic diagram of electron transfer and molecular diffusion dynamics in the TX(D)-RFTB(C)-odV²⁺(A) system. The region to the left of the symbol “||” corresponds to the hydrophobic core, while the region to the right corresponds to the hydrophilic outer layer.

合, 并几乎完全抑制了自由基向体相水溶液的逃逸. 这一基于“动态电荷传输体”的超分子组装策略, 不仅实现了媲美共价连接体系的长寿命电荷分离, 也为开发低成本、环境友好的液相光能转换系统提供了重要的新思路.

此外, Miura等^[95]在2018年进一步拓展了复杂组装体系中的自旋动力学调控, 报道了一种在非离子囊泡(niosome)双分子层界面构建的非共价供受体系统. 如图13a所示, 该囊泡由非离子表面活性剂(Tween 40)和胆固醇(Chol)自组装形成. 他们将金属卟啉(如锌四苯

基卟啉(ZnTPP))作为电子供体包埋于囊泡的疏水区域中, 并将烷基紫精(如双辛基紫精, ocV^{2+})作为电子受体吸附在囊泡界面上. 如图13b所示, 光激发供体后, 界面处发生高效的分子间电子转移, 生成被紧密限制在囊泡界面处的电荷分离态(CS态). 得益于囊泡界面的强笼效应和分子间的疏水相互作用, 该体系中自由基离子的扩散逃逸产率极低(几乎可忽略不计), 成功实现了长达约3 μs (0 mT下)的长寿命电荷分离态, 这足以媲美复杂的共价连接供受体系统. 更为显著的是, 如图13c所示, 在室温下施加250 mT的外加磁场后, 该体

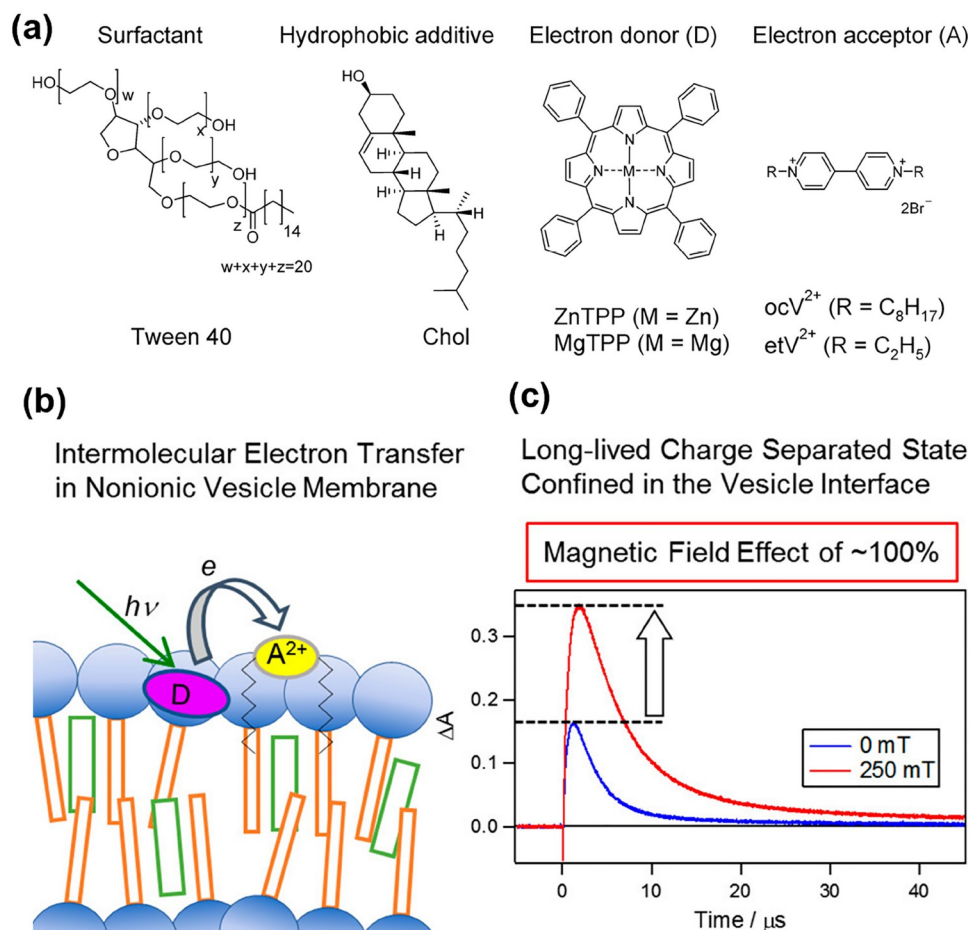


图 13 (网络版彩图)非离子囊泡双分子层界面上的巨大磁场效应与长寿命电荷分离. (a) 囊泡构筑基元(表面活性剂Tween 40和疏水添加剂胆固醇Chol)、电子供体(ZnTPP或MgTPP)以及电子受体(ocV^{2+} 或 etV^{2+})的化学结构. (b) 非离子囊泡膜界面处光诱导分子间电子转移及电荷分离态形成的示意图. (c) 瞬态吸收动力学曲线, 展示了在室温下施加250 mT磁场对限制在囊泡界面处的长寿命电荷分离态产生的约100%的巨大磁场效应

Figure 13 (Color online) Giant magnetic field effects and long-lived charge separation at the interface of nonionic vesicle bilayers. (a) Chemical structures of the vesicle building blocks (surfactant Tween 40 and hydrophobic additive cholesterol, Chol), electron donor (ZnTPP or MgTPP), and electron acceptor (ocV^{2+} or etV^{2+}). (b) Schematic illustration of photoinduced intermolecular electron transfer and the formation of a charge-separated state at the nonionic vesicle membrane interface. (c) Transient absorption kinetic traces, demonstrating a giant magnetic field effect of approximately 100% on the long-lived charge-separated state confined at the vesicle interface upon application of a 250 mT magnetic field at room temperature.

系中电荷分离态的瞬态浓度展现出高达约100%的巨大磁场效应, 且其寿命也得到进一步延长. 理论模拟与瞬态光谱研究表明, 这种巨大的磁场效应和长寿命主要源于囊泡界面处“接触(contact)”与“分离(separate)”两种CS态之间的微秒级扩散-再碰撞动力学, 这种高度分散的动力学过程有效竞争并抑制了自旋选择性的电荷复合. 这一研究不仅揭示了界面微环境对自由基对自旋动力学的深刻影响, 也为未来开发低成本、磁场可控的光能转换材料和微观生物探针提供了重要范例.

张闯团队^[96]深入探讨了外加磁场对蒽醌(anthraquinone, AQ)在SDS胶束溶液中光化学反应路径的调控作用. 如图14a所示, 在紫外光激发下, AQ分子被激

发并与SDS分子发生相互作用, 形成接触复合物, 进而通过氢原子转移生成具有自旋单重态(反平行自旋)和三重态(平行自旋)特征的自由基对(AQH $\cdot$ -SDS $\cdot$). 该中间体的自旋构型决定了其后续的反应路径: 单重态自由基对倾向于发生快速的笼内复合, 生成极性较强的笼产物(pathway A); 而三重态自由基对则倾向于发生扩散逃逸, 通过夺氢等反应生成蒽氢醌等逃逸产物(pathway B). 研究发现, 外加磁场能够有效干预这一自旋相关的反应动力学. 高效液相色谱(HPLC)分析(图14b)直观地揭示了磁场对最终产物分布的显著影响. 施加磁场后, 磁场抑制了自由基对从三重态向单重态的自旋转换, 使得更多中间体沿着生成逃逸产物的路径(pathway B)进行反应. 三重态路径的反应速率相

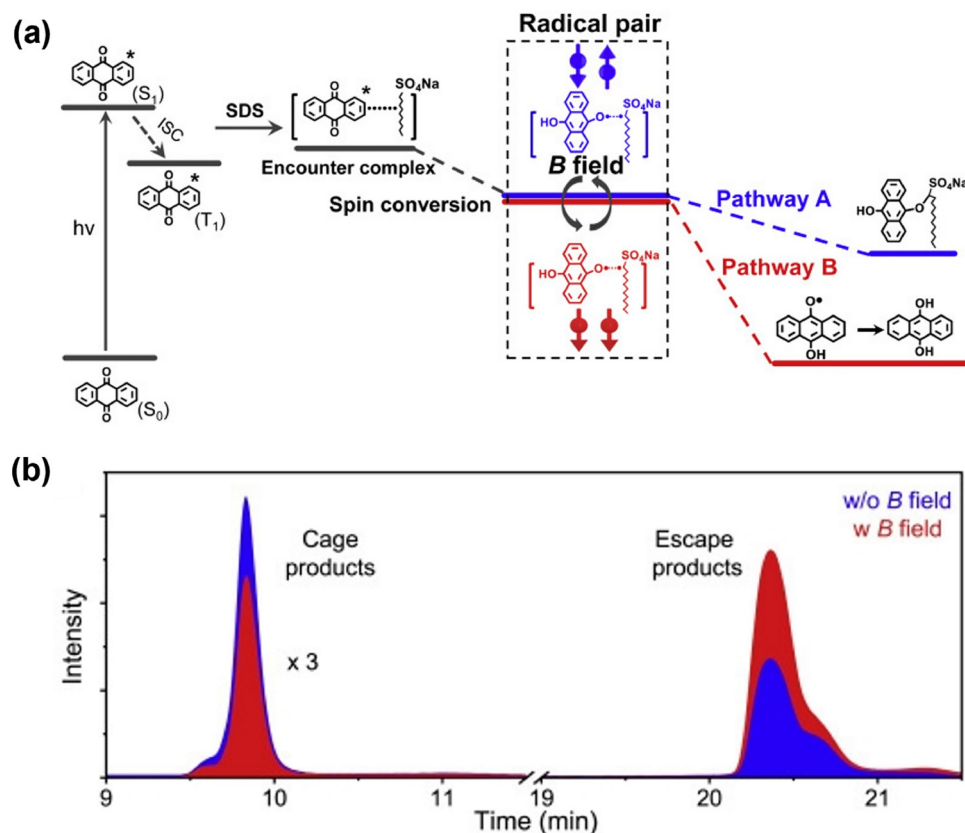


图 14 (网络版彩图) 磁场调控AQ在SDS胶束中的光化学反应路径与产物分布. (a) AQ分子在SDS溶液中的光化学反应机理及自旋依赖的反应路径示意图. 单重态自由基对倾向于通过路径A生成笼产物, 而三重态自由基对倾向于通过路径B生成逃逸产物. (b) 无磁场(蓝色)和施加磁场(红色)条件下AQ-SDS反应产物的高效液相色谱图, 表明磁场显著改变了笼产物与逃逸产物的选择性比例

Figure 14 (Color online) Magnetic field regulation of the photochemical reaction pathways and product distribution of AQ in SDS micelles. (a) Schematic illustration of the photochemical reaction mechanism of AQ in SDS solution and the spin-dependent reaction pathways. The singlet radical pair preferentially undergoes pathway A to form cage products, whereas the triplet radical pair preferentially undergoes pathway B to form escape products. (b) High-performance liquid chromatography (HPLC) chromatograms of the AQ-SDS reaction products in the absence (blue) and presence (red) of a magnetic field, demonstrating that the magnetic field significantly alters the selectivity ratio between cage products and escape products.

对较慢,这不仅导致了AQ整体光化学反应速率的降低,更实现了产物选择性的显著逆转,即笼产物的相对产率明显下降,而逃逸产物的产率大幅提升.该工作深刻揭示了磁场在调节自由基对自旋状态及反应中间体演化中的关键作用,为利用磁场非接触式地控制光化学反应路径、提高特定化合物合成的选择性提供了思路 and 理论指导.

值得注意的是,传统的光化学反应体系通常侧重于单一的光激发裂解或双分子电子/氢转移过程,其磁场效应主要体现在对初级自由基对寿命和单一产物比例的调控.然而,光氧化还原催化循环体系则截然不同.催化循环涉及多步连续的电子转移、催化剂的基态再生以及底物的活化转化,伴随着更为复杂的动力学竞争问题(如正向催化转化与逆向电子转移(back electron transfer, BET)之间的竞争).在这种多组分、多步骤的复杂体系中,如何精准识别并利用磁场调控关键的自旋相关决速步,是一个极具挑战性的前沿课题.近期,我们课题组利用胶束限域效应,将磁场效应成功引入到复杂的光氧化还原催化循环体系中^[97].该突破性工作利用SDS胶束的非极性疏水内核,显著加速了三重态电荷复合(triplet charge recombination, TCR)路径,从而高效生成光催化剂的三重激发态并促进其与底物的碰撞.在此基础上,沿着三重态反应路径施加静态磁场,通过HFCM抑制自由基离子对从三重态向单线态的系间窜越,显著抑制了消耗能量的BET过程(图15a).这种“胶束限域+磁场调控”的双重协同调控策略,在不改变催化剂分子固有结构的条件下,实现了2~3倍的催化效率提升(图15b).该研究不仅为理解复杂催化体系中的自旋动力学提供了定量的物理模型,更标志着磁场效应在实际合成化学应用中迈出关键的一步.

3.2.2 高黏度溶剂的扩散抑制

第二种调控策略是利用高黏度环境来抑制自由基对扩散.根据爱因斯坦-斯托克斯方程, $k_{\text{diff}}T/\eta$ (其中 k_{diff} 表示扩散速率常数, η 为体系黏度, T 为绝对温度), 在温度恒定的条件下, 自由基对的扩散速率与体系黏度呈负相关关系, 即体系黏度越高, 自由基对的扩散速率越低. 因此, 通过提高反应体系的黏度, 可有效降低自由基对的扩散分离速率, 延长其存活寿命, 为自旋演化提供充足时间. 在室温环境下, 乙腈、二氯甲烷等常规

有机溶剂的黏度较低(<1 cP), 无法满足抑制自由基对扩散的需求, 难以支撑自由基对完成充分的自旋演化. 为此, 需选用黏性较大的溶剂, 或通过混合溶剂的方式调节体系黏度范围, 如将高黏度溶剂与其他低黏度溶剂混合, 可灵活调控体系黏度以适配研究需求.

1985年, Margulis等^[98]报道了均相黏性溶剂中自由基复合的磁场效应. 通常, 磁场效应多在胶束等受限环境中被观察到, 而该研究创新性地利用高黏度溶剂延长了自由基的相遇时间. 通过闪光光解技术, 他们研究了二苯甲酮、对苯醌和黄素等分子在不同黏度(最高达 10^3 cP)甘油混合液中的光还原反应. 结果表明, 施加外部磁场(≤ 1250 Gs)会显著增加自由基从溶剂笼中的逃逸率. 更重要的是, 磁场效应值(α_G)随着溶剂黏度的增加而增大, 不同自由基对的最大效应可达10%~80%. 此外, 磁场还影响了体相溶剂中自由基的歧化反应速率. 该工作有力地证明了在均相高黏度液体中同样可以产生显著的磁场效应, 为理解自由基对的单重态-三重态演化提供了重要依据.

2011年, Tanaka和Wakasa等^[99]报道了一种基于硫代二苯甲酮(thiobenzophenone, TBP)夺氢反应的新型“磁场效应探针”. 由于TBP的三重激发态对醇和胶束表现出惰性, 它有效克服了传统二苯甲酮探针易与溶剂发生副反应的局限性. 研究发现, 在不同黏度的醇溶液中(0.29~42.0 cP), 逃逸自由基产率的MFE呈现出奇特的黏度依赖性: 在低黏度下减小, 中等黏度下增大, 而在高黏度(22.2 cP)下完全淬灭(图16a). 这种淬灭归因于高黏度下自由基对寿命延长, 使得由硫原子强自旋-轨道耦合引起的紧密自由基对复合占据主导(图16b). 利用该探针黏度极高的敏感性, 研究人员成功估算并揭示了SDS胶束(微观黏度22 cP)和Brij35胶束(微观黏度约3 cP)内部环境的显著差异.

然而, 传统高黏度溶剂往往伴随着传质效率的全面下降, 且难以提供长寿命的稳定微环境. 为此, 兼具高宏观黏度与独特微观非均相结构的室温离子液体(ionic liquids, ILs)逐渐进入研究者的视野. 2007年, Wakasa等^[100]报道了室温离子液体中光化学反应的显著磁场效应. 研究发现, 在*N,N,N*-三甲基-*N*-丙基铵双(三氟甲磺酰)亚胺(TMPA TFSA)中, 由BP与苯硫酚(PhSH)经光诱导夺氢反应产生的自由基对表现出极强的磁场效应. 如图17a所示, 在1.7 T的磁场下, 380 nm处观察到的二苯甲酮自由基(BPH·)瞬态吸收衰减动力学

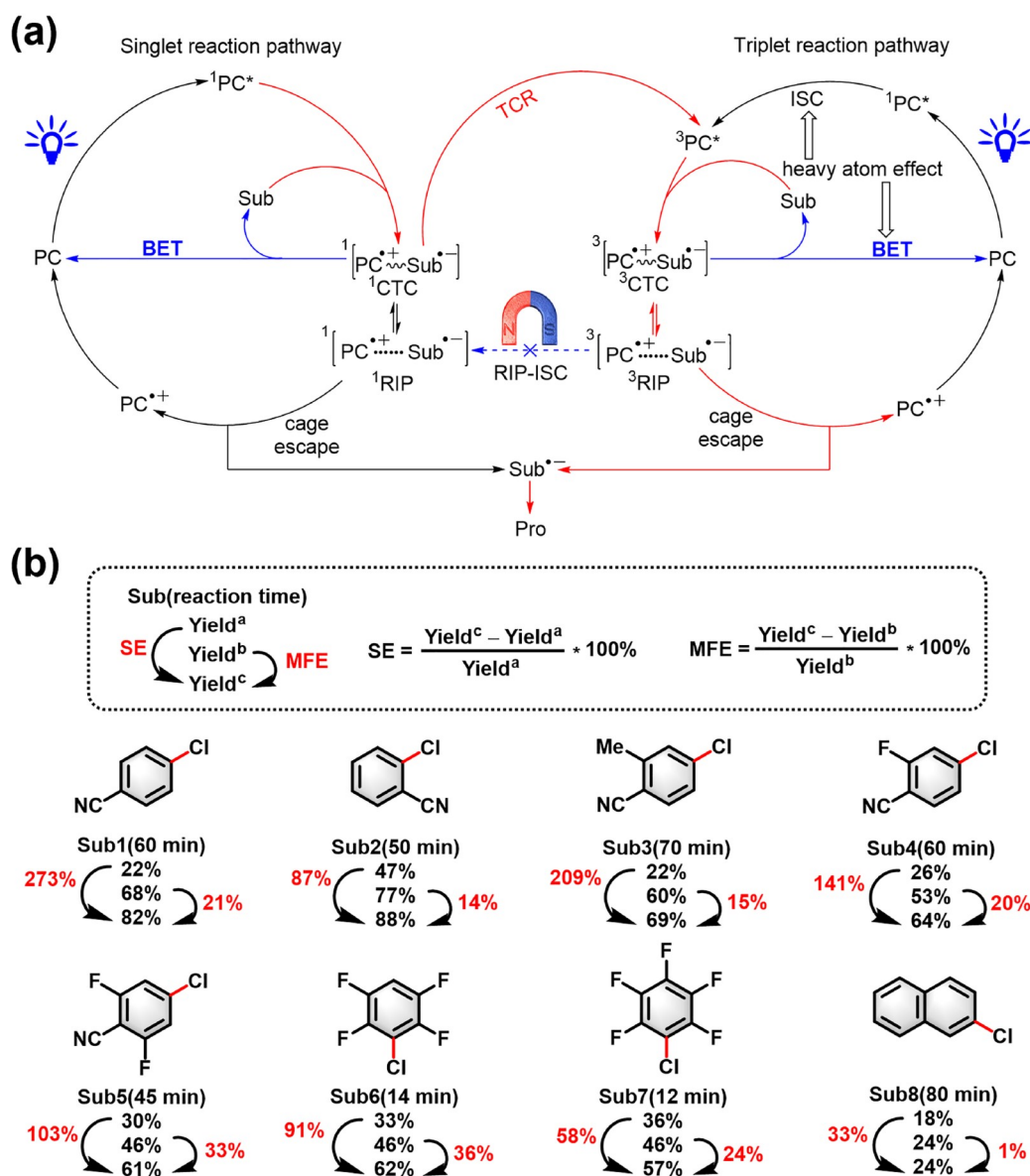


图 15 (网络版彩图) (a) 双重协同策略的自旋相关催化循环机理示意图. 胶束的非极性微环境促进了三重态电荷复合, 开启了高效的三重态反应路径; 外加静态磁场通过抑制自由基离子对的系间窜越(RIP-ISC), 阻断了逆向电子转移, 从而促进自由基笼逃逸以生成目标产物. (b) 不同底物在高转化率条件下的协同增强(SE)与磁场效应定量分析. 图中对比了均相DMSO零磁场(Yield^a)、SDS胶束零磁场(Yield^b)以及SDS胶束施加3000 Gs磁场(Yield^c)三种条件下的反应产率, 展现了该协同策略在多种底物中2~3倍的催化效率提升

Figure 15 (Color online) (a) Schematic illustration of the spin-correlated catalytic cycle mechanism based on a dual synergistic strategy. The nonpolar microenvironment of micelles promotes triplet charge recombination, opening up an efficient triplet reaction pathway. The external static magnetic field blocks back electron transfer by suppressing radical-ion-pair intersystem crossing (RIP-ISC), thereby promoting radical cage escape to generate the target product. (b) Quantitative analysis of the synergistic enhancement (SE) and magnetic field effects for different substrates under high conversion conditions. The plot compares the reaction yields under three conditions: homogeneous DMSO at zero field (Yield^a), SDS micelles at zero field (Yield^b), and SDS micelles under a 3000 Gs magnetic field (Yield^c), demonstrating a 2–3-fold enhancement in catalytic efficiency across various substrates.

发生了明显改变. 逃逸自由基的相对产率 $R(B)$ 随磁场强度的增加而迅速下降, 并在约2 T时趋于饱和

(图17b), 这主要归因于两自由基各向同性 g 因子差异引起的 Δg 机制. 而在超高场(10~28 T)下, 由各向异性

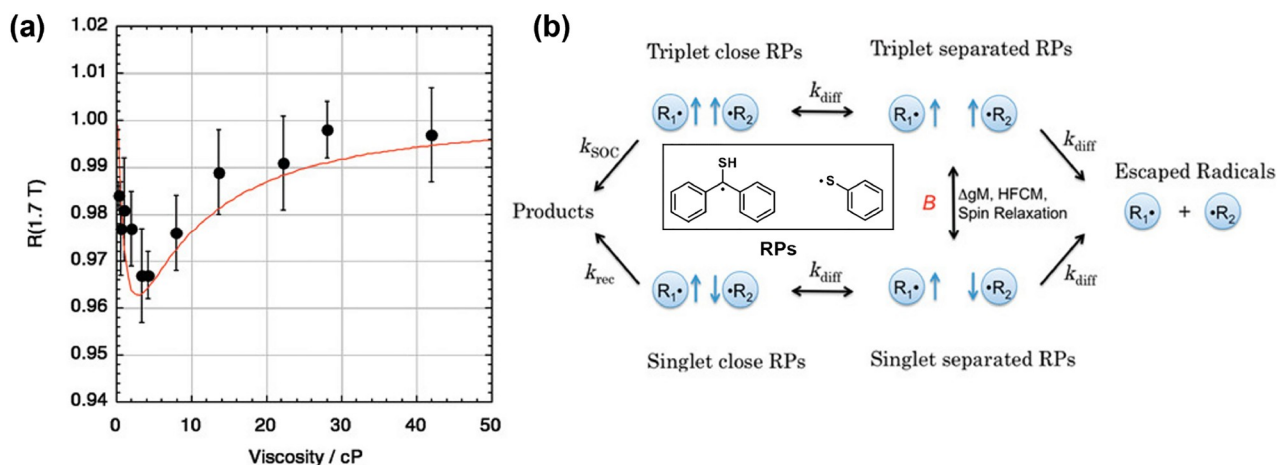


图 16 (网络版彩图) TBP夺氢反应的磁场效应及其微观动力学机制. (a) 逃逸自由基相对产率 $R(1.7\text{ T})$ 随溶剂黏度的变化曲线. 红线为基于随机刘维尔方程(SLE)的模拟拟合结果, 直观展示了MFE在低黏度下的下降、中等黏度下的回升以及高黏度下的完全淬灭特征. (b) 包含自旋-轨道耦合复合路径的自由基对扩散与自旋演化动力学模型. 在强SOC作用下, 三重态紧密自由基对可通过 k_{SOC} 路径直接发生复合; 随着溶剂黏度增加, 紧密自由基对寿命延长, 导致该复合路径主导反应, 从而有效淬灭了体系的磁场效应

Figure 16 (Color online) Magnetic field effects on the hydrogen abstraction reaction of thiobenzophenone (TBP) and the underlying microscopic kinetic mechanism. (a) Relative yield of escaped radicals $R(1.7\text{ T})$ as a function of solvent viscosity. The red curve represents the simulation result based on the stochastic Liouville equation (SLE), clearly showing the decrease at low viscosity, the recovery at intermediate viscosity, and the complete quenching at high viscosity of the MFE. (b) Kinetic model for the diffusion and spin evolution of radical pairs incorporating the spin-orbit coupling recombination pathway. Under strong SOC, the triplet tight radical pair can recombine directly via the k_{SOC} pathway. As the solvent viscosity increases, the lifetime of the tight radical pair is prolonged, rendering this recombination pathway dominant and thereby effectively quenching the magnetic field effect of the system.

引起的弛豫机制导致产率进一步下降^[101]. 结合随机刘维尔方程的详细分析表明, ILs内部存在纳米级的非均相有序结构, 自由基对被限制在该局部低微观黏度的“笼”中, 其扩散受到笼效应的显著抑制. 研究估算TMPA TFSA中该中性自由基对的溶剂笼半径约为 $(1.8 \pm 0.3)\text{ nm}$. 尽管该笼效应显著, 但由于自旋过程较快, 其中性自由基对的笼寿命仍相对较短($<20\text{ ns}$)^[102,103].

为了进一步探究ILs中溶剂笼的寿命及其结构影响因素, 他们随后考察了BP与苯酚(PhOH)在具有不同阳离子烷基链长度的ILs (如 N,N,N -三甲基- N -辛基铵双(三氟甲磺酰)亚胺(TMOA TFSA)和 N -癸基- N,N,N -三甲基铵双(三氟甲磺酰)亚胺(DTMA TFSA))中的光化学反应. 由于该体系的自旋过程相对较慢, 使得测量更长寿命的笼效应成为可能. 研究发现在高达30 T的磁场下, 超精细耦合机制、 Δg 机制和弛豫机制共同主导了MFEs. 动力学分析表明, 随着ILs阳离子烷基链的延长和宏观黏度的增加, 笼效应显著增强. 在TMPA TFSA中, 该中性自由基对的笼寿命至少为17 ns, 而在具有较长烷基链的TMOA TFSA和DTMA TFSA中, 笼

寿命被大幅延长至120 ns以上^[104]. 这表明ILs的宏观结构特征(如烷基链长度)对溶剂笼的稳定性具有决定性作用.

除了ILs本身的结构因素外, 溶质所带电荷同样会极大改变笼动力学. Wakasa等^[105]进一步研究了TMPA TFSA中BP与1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)经光诱导电子转移反应产生的自由基离子对的MFEs. 结果同样观察到高达160%的显著磁场效应, 且估算出该离子对体系中溶剂笼的寿命长达约170 ns, 远长于同种ILs中中性自由基对的笼寿命($<20\text{ ns}$). 这一对比明确表明, 溶质所带电荷会显著影响ILs中溶剂结构的稳定性, 证实了带电溶质与溶剂分子间的强库仑相互作用是限制自由基离子扩散、形成长寿命纳米级电荷有序溶剂化结构的关键因素.

此外, 在利用高黏度环境调控扩散的最新进展中, 我们课题组进一步证实了黏度调控策略在均相光氧化还原催化体系中的可行性. 通过精细调节乙腈与离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)的混合体积比, 该工作成功构建了具有可调黏度的均相“动态溶剂

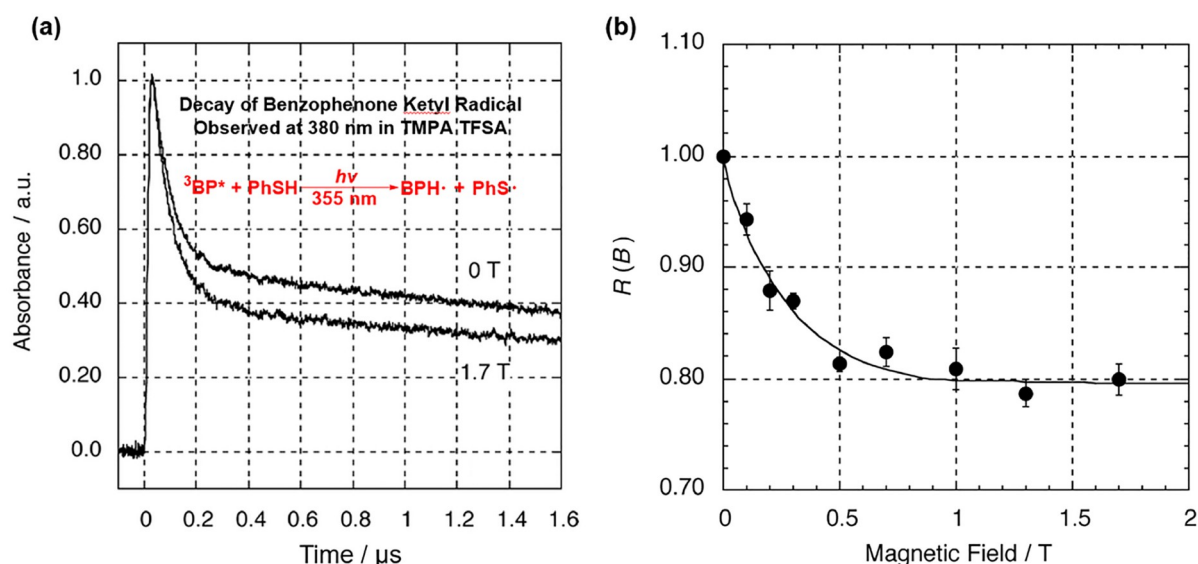


图 17 (网络版彩图)离子液体TPMA TFSA中光诱导夺氢反应的磁场效应. (a) 在0和1.7 T磁场下, 380 nm处观测到的BPH·瞬态吸收的时间演化曲线. (b) 逃逸自由基相对产率 $R(B)$ 随磁场强度(0~1.7 T)的变化关系. 实线为基于扩散模型的理论拟合曲线, 显示产率在低场区域因 Δg 机制急剧下降, 并在接近1 T时趋于饱和

Figure 17 (Color online) Magnetic field effects on photoinduced hydrogen abstraction reactions in the ionic liquid TPA TFSA. (a) Transient absorption kinetic traces of the BPH· monitored at 380 nm in the absence (0 T) and presence (1.7 T) of a magnetic field. (b) Relative yield of escaped radicals $R(B)$ as a function of the magnetic field strength (0–1.7 T). The solid curve represents the theoretical fit based on a diffusion model, showing a sharp decrease in the yield at low fields due to the Δg mechanism, followed by saturation near 1 T.

笼”^[106]. 在吩噻嗪衍生物介导的芳基氯化物光还原脱氯反应中, 随着体系体相黏度的提高, 低场(<3000 Gs)下的磁场效应显著增强, 最高可达约15%, 且其磁场依赖性特征与HFCM高度吻合(图18a). 结合飞秒瞬态吸收光谱(fs-TA)的定量动力学分析揭示, 高黏度的离子液体微环境有效抑制了自由基离子对的笼逃逸速率(k_{CE}), 使其降低至与超精细耦合驱动的自旋演化速率($k_{RIP-ISC}$)相匹配的量级. 这种关键的“动力学速率匹配”使得外部磁场能够有效干预单重态-三重态的系间穿越, 进而抑制非生产性的逆向电子转移过程. 此外, 研究还指出, 与强物理限域的胶束体系相比, 均相高黏度体系中三重态电荷复合路径的贡献相对较小, 这是限制其磁场效应绝对幅度的内在因素(图18b). 这一成果为未来设计和优化具有磁场响应性的均相光催化体系提供了极具价值的定量动力学模型与物理机制.

3.2.3 多孔材料的刚性孔道限域

第三种有效调控策略是利用多孔材料的限域作用. 介孔硅酸盐是一类孔径为2~50 nm的多孔介质. 由于其大的比表面积和可调的孔径, 介孔硅酸盐有望成

为催化的新材料^[107]. 目前, 介孔硅酸盐在纳米化学领域已展现出广泛的应用前景, 包括纳米复合材料合成、尺寸选择性分离及药物递送等^[108~110]. 介孔硅酸盐中的一维孔道不仅因可用于功能材料开发而受到关注, 其孔道内分子动力学的一维扩散模型也成为研究热点. 科研人员已采用多种技术研究液相中介孔硅酸盐内的分子扩散行为, 包括吸收与荧光光谱、中子散射等^[111,112], 这些研究为阐明介孔硅酸盐内分子扩散特性提供了宝贵信息, 尤其证实了孔径大于2 nm的介孔硅酸盐中, 孔内溶液会发生集体流动. 磁场效应主要受自由基对附近微环境的影响, 而非宏观环境, 这是因为自由基对中的电子自旋相互作用仅局限于几纳米范围内. 因此, 介孔硅酸盐纳米孔道内的微环境特性可通过磁场效应进行探测.

Okazaki等^[113]报道了在填充有MCM-41介孔硅酸盐的流动反应器中, 醇溶剂体系内咕吨酮(xanthone, XO)与咕吨(XH₂)经光诱导夺氢反应产生的自由基对的显著磁场效应(图19a). 采用胶束模板法制备的MCM-41具有规则排列的六方孔道结构和极窄的孔径分布(通常为2~4 nm). 尽管MCM-41具有两端开口的一

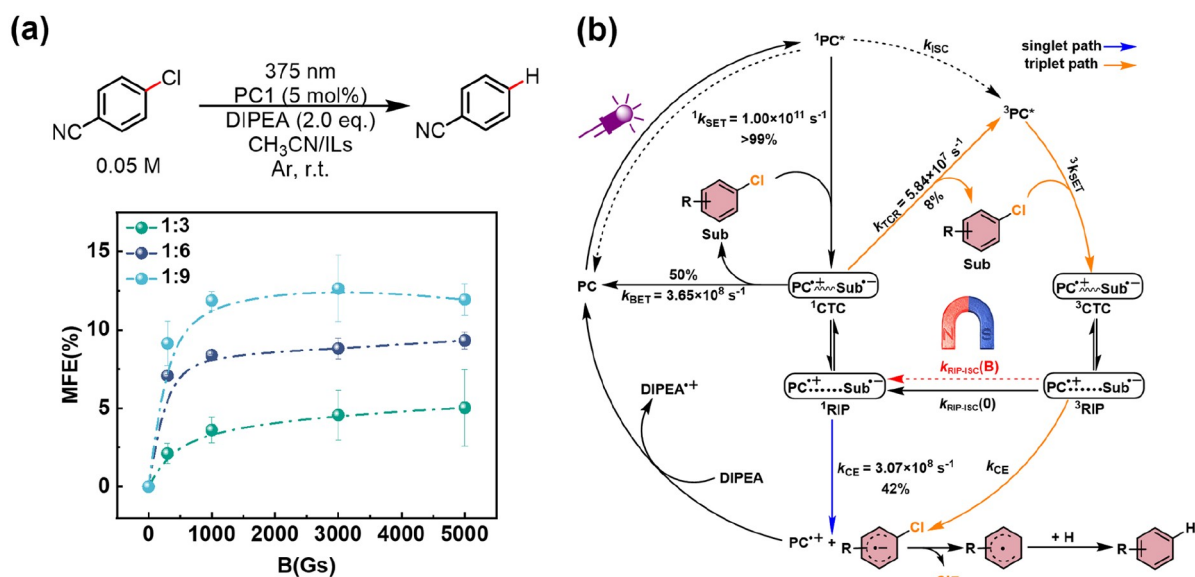


图 18 (网络版彩图)离子液体调控的均相光氧化还原催化体系中的磁场效应及其动力学机制。(a) 吩噻嗪介导的光还原脱氯反应中,不同乙腈/离子液体体积比(不同体系黏度)下,产率的磁场效应随外加磁场强度的变化曲线。随着离子液体比例的增加,MFE显著提升并在低场(~ 1000 Gs)下趋于饱和,呈现典型的超精细耦合机制特征。(b) 体系的微观自旋与反应动力学机制示意图。高黏度的离子液体环境有效降低了自由基离子对的 k_{CE} ,使其与自旋演化速率相匹配,从而使外加磁场能够有效干预自旋态转化并抑制逆向电子转移

Figure 18 (Color online) Magnetic field effects and kinetic mechanisms in ionic-liquid-regulated homogeneous photoredox catalysis. (a) Magnetic field effects on the product yield as a function of the external magnetic field strength for the phenothiazine-mediated photoreductive dechlorination reaction at different acetonitrile/ionic liquid volume ratios (i.e., different solvent viscosities). As the ionic liquid fraction increases, the MFE is significantly enhanced and tends to saturate at low fields (~1000 Gs), exhibiting the characteristic behavior of the hyperfine coupling mechanism. (b) Schematic illustration of the microscopic spin and reaction kinetic mechanisms. The high-viscosity ionic liquid environment effectively reduces the cage escape rate constant (k_{CE}) of radicals, making it comparable to the spin evolution rate. This allows the external magnetic field to effectively intervene in spin-state interconversion and suppress back electron transfer.

维孔道结构,但在该流动体系中仍观察到了与封闭胶束溶液中类似的“超笼效应”(supercage effect),即自由基对逃逸产物(如双咕吨)的产率表现出强烈的磁场依赖性^[113,114]。

进一步的研究表明, 磁场效应的强度高度依赖于溶剂类型(如异丙醇与乙醇的差异)以及MCM-41的孔径尺寸(图19b)。在较小孔径和特定溶剂中, 自由基对在孔道内的寿命可被异常延长至数十微秒^[114,115]。为了解释这一在开放孔道中限制自由基扩散的奇特现象, 他们提出了一种“集体流动”与“溶剂团簇”模型。该模型认为, 孔道内的醇类溶剂分子通过氢键相互作用形成类似液晶的动态网络结构或团簇, 这种结构极大地阻碍了溶质分子的平移扩散, 使得自由基对在随溶剂集体流动的过程中能够保持较长时间的自旋相关性^[114,115]。这一物理图像随后得到了自旋探针电子顺磁共振(EPR)研究的有力证实^[116,117]。此外, Maeyama

等^[118]利用高达5 T的强磁场对该体系进行了深入探究, 并通过随机刘维尔方程的定量分析揭示, 尽管MCM-41的宏观孔道是一维的, 但由于溶剂团簇的非均相分隔作用, 自由基实际上是在由强氢键团簇(区域A)构筑的局部受限空间(区域B)内进行三维扩散的(图19c)。

3.2.4 均相溶液中的非共价相互作用

前述的胶束、高黏度溶剂以及多孔材料,均是通过改变外部宏观或微观物理环境来构筑“物理限域”空间。然而,在常规的非黏性均相溶剂(如己烷、乙腈、醇类等,黏度 $\eta < 10 \text{ cP}$)中,由于缺乏外部物理屏障,自由基对的扩散分离速率通常远大于自旋演化速率,导致人们长期以来认为此类体系中极难观察到显著的磁场效应。

然而,随着研究的深入,研究人员发现即使在没有外部物理限域的非黏性均相溶液中,依然可以通过分

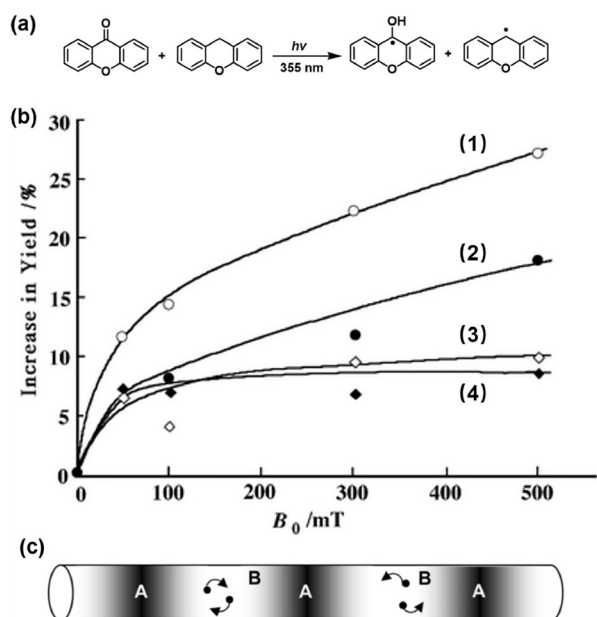


图 19 MCM-41 介孔硅酸盐纳米孔道中的“超笼效应”及磁场效应动力学。(a) 反应机理示意图: 咕吨酮(XO)与咕吨(XH_2)在355 nm紫外光激发下发生夺氢反应, 生成自旋相关的咕吨酮自由基($\text{XOH}\cdot$)与咕吨自由基($\text{XH}\cdot$)对。(b) 不同孔径MCM-41及不同溶剂体系中, 逃逸产物产率随外加磁场强度(0~500 mT)的变化曲线。曲线(1)和(2)分别为MCM-41 (2.5 nm)和MCM-41 (3.4 nm)在异丙醇中的结果; 曲线(3)和(4)分别为MCM-41 (2.5 nm)和MCM-41 (3.4 nm)在乙醇中的结果。结果直观展示了磁场效应强度对溶剂种类及孔径尺寸的高度依赖性。(c) Maeyama等提出的非均相溶剂团簇模型: 区域A为溶剂分子通过强氢键聚集形成的团簇区, 阻碍了溶质分子的穿透; 区域B为氢键网络被破坏的局部受限“三维笼”, 溶质自由基对可在该区域内进行三维扩散与自旋演化

Figure 19 “Supercage effects” and magnetic field effect kinetics in the nanopores of MCM-41 mesoporous silicate. (a) Schematic reaction mechanism: the hydrogen abstraction reaction between xanthone (XO) and xanthene (XH_2) upon 355 nm UV excitation generates spin-correlated xanthone radical ($\text{XOH}\cdot$) and xanthyl radical ($\text{XH}\cdot$) pairs. (b) Magnetic field dependence (0–500 mT) of the escape product yield in MCM-41 with different pore sizes and in different solvent systems. Curves (1) and (2) correspond to MCM-41 (2.5 nm) and MCM-41 (3.4 nm) in isopropanol, respectively; curves (3) and (4) correspond to MCM-41 (2.5 nm) and MCM-41 (3.4 nm) in ethanol, respectively. The results clearly demonstrate the strong dependence of the magnetic field effect on both solvent type and pore size. (c) Heterogeneous solvent cluster model proposed by Maeyama *et al.*: region A represents solvent clusters formed by strong hydrogen bonding, which hinder the penetration of solute molecules; Region B represents locally confined “three-dimensional cages” where the hydrogen-bond network is disrupted, allowing the solute radical pairs to undergo three-dimensional diffusion and spin evolution within these regions.

子间的非共价相互作用(如库仑引力、氢键等)构筑微观的“化学限域”或“动态笼”。这种内在的相互作用同样能够有效减缓自由基的扩散逃逸, 使其寿命足以匹

配自旋演化过程。具体而言, 主要依赖于以下几种机制:

(1) 库仑引力延迟扩散逃逸与溶剂极性/黏度的微妙平衡

当光诱导电子转移产生的是带有相反电荷的自由基离子对(radical ion pairs, RIPs)时, 正负电荷之间的库仑引力会显著减缓它们相互分离的速率, 使其在均相溶液中保持较长时间的自旋相关性。Igarashi等^[32]利用纳秒激光闪光光解技术, 研究了室温下异丙醇(非黏性溶剂)中三重态咕吨酮与*N,N*-二乙基苯胺之间的电子转移反应(图20a)。由于生成的自由基离子对寿命被库仑力延长, 体系在0~1.5 T范围内表现出逃逸自由基产率随磁场增加而上升的正常磁场效应; 而在高达10 T的强磁场下, 产率又随磁场增加而下降, 呈现出由塞曼相互作用弛豫机制主导的反转磁场效应(图20b)。

在确立了库仑力的基础作用后, Shimada、Sakaguchi和Hayashi等^[119,120]进一步系统研究了10-甲基吩噻嗪(10-methylphenothiazine, MPTZ)与二氰基苯(dicyanobenzene, DCNB)衍生物的体系。研究表明, 均相溶剂的黏度(η)和介电常数(ϵ_r)直接决定了离子对的解离速率(k_{sep})。如表1所示, 在低黏度、高极性的乙腈中, 库仑力被强烈屏蔽导致扩散过快, MFE幅度极小(约3%); 而在中等极性与黏度的异丙醇中, k_{sep} 被适度减缓并与自旋转化速率相匹配, 从而实现了MFE幅度的有效调控。除此之外, 同样在MPTZ体系中, 当引入含有重原子(如溴代)的电子受体时, 强烈的自旋-轨道耦合会打破自旋禁阻, 开启三重态接触自由基离子对直接向单重态基态无辐射跃迁的通道。这种极快的自旋去相位过程会与磁场诱导的自旋转化产生强烈竞争, 导致原本显著的磁场效应被大幅淬灭。这从反面证明了, 在均相溶液中观察MFE必须依赖于离子对在库仑阱中足够长且不受干扰的寿命。

传统观点认为在极性非黏性溶剂(如乙腈, ACN)中自由基离子会迅速分离为自由离子。然而, Vauthey等^[122]利用亚纳秒瞬态吸收光谱结合微分碰撞理论(differential encounter theory)研究了9,10-二甲基蒽(DMeA)与邻苯二甲腈(PN)在乙腈中的反应动力学。如图21所示, 研究结果表明, 即使在乙腈这种高极性、低黏度溶剂中, 离子对在生成后数十纳秒内依然保持相关性, 并具有显著的重组概率。在施加约150 mT的饱和磁场时, 局部三重态复合产率下降了约20%~30%。

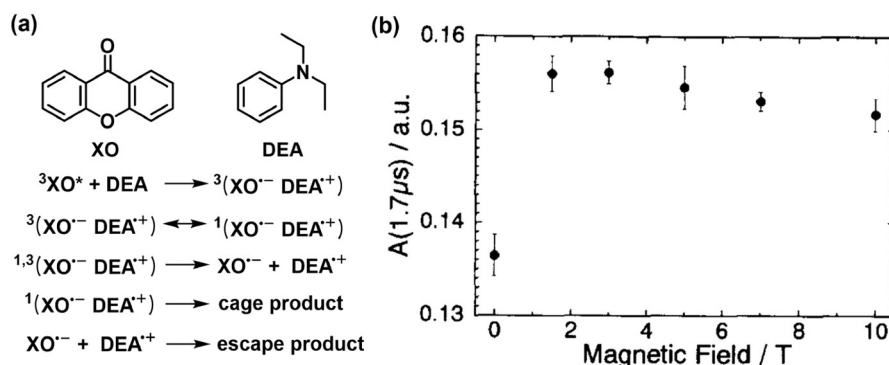


图 20 室温下非黏性均相溶剂(异丙醇)中咕吨酮与 N,N -二乙基苯胺(DEA)体系的光化学磁场效应. (a) 反应机理示意图: 光激发产生的三重态XO ($^3\text{XO}^*$)与DEA发生电子转移, 生成处于三重态的自由基离子对. 该离子对可发生系间窜越转化为单重态并生成笼产物, 或通过扩散分离生成逃逸自由基产物. (b) 逃逸自由基的相对产率(以 $1.7\mu\text{s}$ 处的瞬态吸收信号 $A(1.7\mu\text{s})$ 表示)随外加磁场强度(0~10 T)的变化曲线. 结果显示产率在1.5 T左右达到极大值, 随后在高场下发生反转下降

Figure 20 Photochemical magnetic field effects on the xanthone (XO) and N,N -diethylaniline (DEA) system in a nonviscous homogeneous solvent (isopropanol) at room temperature. (a) Schematic reaction mechanism: photoexcited triplet XO ($^3\text{XO}^*$) undergoes electron transfer with DEA, generating a triplet radical ion pair. This ion pair can undergo intersystem crossing to the singlet state to form cage products, or undergo diffusive separation to yield escaped radical products. (b) Relative yield of escaped radicals (represented by the transient absorption signal $A(1.7\mu\text{s})$ at $1.7\mu\text{s}$) as a function of the external magnetic field strength (0–10 T). The results show that the yield reaches a maximum at approximately 1.5 T, followed by a reversal and decrease at higher fields.

表 1 溶剂的物理性质对 $^3\text{MPTZ}^*$ 与 p -DCNB光诱导电子转移反应动力学及磁场效应的影响

Table 1 Effects of solvent physical properties on the kinetics and magnetic field effects of photoinduced electron transfer between $^3\text{MPTZ}^*$ and p -DCNB

Solvent	η (cP)	ϵ_r^{a}	k_{sep} (10^8 s^{-1})	Φ_{FI} (0 T) ^b	$R(B)_{\text{max}}^{\text{c}}$	$am/(1-\beta)$ ($10^{-5} \text{ s}^{1/2}$) ^d
MeCN	0.37	36.64	18	0.93	1.03	0.49
MeOH	0.61	33.0	9.5	0.93	1.05	— ^e
EtOH	1.19	25.3	3.1	0.85	1.06	0.78
2-PrOH	2.20	20.18	1.0	0.71	1.07	1.20
1-BuOH	2.95	17.84	0.53	0.56	1.14	1.24
C_6H_6 -DMSO ^f	NA ^g	NA	NA	—	1.15	1.51

a) 介电常数引自相关化学手册^[121]. b) Φ_{FI} (0 T)表示零磁场下的自由离子产率. c) $R(B)_{\text{max}}$ 表示最大磁场效应比值(即有无磁场下瞬态吸收信号的最大比值); d) $am/(1-\beta)$ 为基于Noyes重遇模型推导出的与扩散和复合相关的动力学参数. e) —表示实验中未测量该数据. f) 混合溶剂体积比3:1. g) NA表示不可用参数.

研究强调, 必须将离子对的单重态-三重态自旋转化描述为由超精细相互作用驱动的相关过程(coherent process), 才能定量重现实验中观察到的三重态产物磁场效应; 若采用简单的非相干速率模型, 则会严重高估

磁场效应的幅度.

(2) 溶剂介导的分子间动态氢键网络

除了依赖分子自身的电荷或自旋特性, 溶剂分子本身的微观排布也能在均相溶液中构建出微观的“动

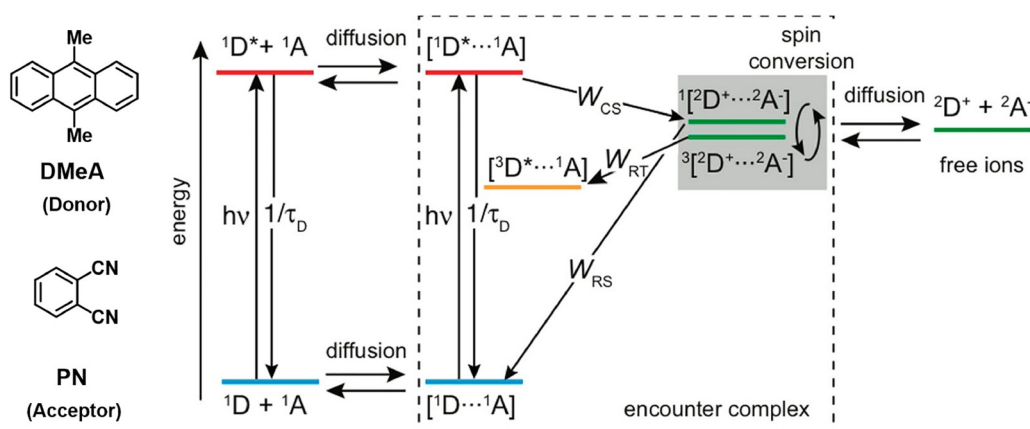


图 21 (网络版彩图) 双分子光诱导电子转移反应及自旋演化机理图。单重态激发态供体($^1D^*$)与基态受体(^1A)扩散相遇后, 通过电荷分离(W_{CS})生成单重态自由基离子对($^1[D^* \cdots ^1A^-]$)。该离子对可在相干自旋转化机制下演化为三重态离子对($^3[D^* \cdots ^1A^-]$)。单重态和三重态离子对可分别通过电荷复合(W_{RS} 和 W_{RT})返回基态($^1D \cdots ^1A$)或局部激发三重态($^3D^* \cdots ^1A$)。也可通过扩散分离生成自由离子

Figure 21 (Color online) Mechanism of bimolecular photoinduced electron transfer and spin evolution. Upon diffusive encounter of the singlet excited donor ($^1D^*$) and the ground-state acceptor (^1A), charge separation (W_{CS}) generates the singlet radical ion pair ($^1[D^* \cdots ^1A^-]$). This ion pair can evolve into the triplet ion pair ($^3[D^* \cdots ^1A^-]$) via coherent spin interconversion. The singlet and triplet ion pairs can return to the ground state ($^1D \cdots ^1A$) via charge recombination (W_{RS} and W_{RT} , respectively) or to the locally excited triplet state ($^3D^* \cdots ^1A$), or they can undergo diffusive separation to form free ions.

态笼”。Dey等^[21]发现在均相的乙腈-水混合溶剂中, 二苯并[*a,c*]吩嗪(DBPZ)与胺类(如*N,N*-二甲基苯胺, DMA)发生光诱导电子转移时, 仅需加入少量水(0.05~0.15 M)即可观察到显著的磁场效应。如图22所示, 在光诱导电子转移后, 一个或多个水分子通过氢键将生成的DBPZ阴离子自由基与DMA阳离子自由基连接起来。这种由溶剂分子自发构筑的动态氢键网络起到了类似物理限域“笼”的作用, 有效维持了最佳的自由基间距并保持了其自旋相关性。这一机制成功克服了非黏性溶剂中自由基极快的扩散逃逸, 使得原本在纯乙腈中仅有2%~3%的磁场效应幅度, 被大幅增强至10%~15%。

3.3 自旋混合机制强化: 加速自旋演化

如“3.2 微环境调控: 减缓扩散速率”部分所述, 延长自由基对的 τ_{cage} 是实现动力学匹配的有效途径。然而, 如果反应体系本身缺乏物理或化学限域, 自由基对的扩散分离极快(τ_{cage} 极短, 通常小于1 ns), 那么要实现显著的磁场效应, 另一种策略便是大幅缩短自旋演化时间(τ_{spin})。通过引入具有大 g 值的组分(即利用显著的 g 因子差异)、强自旋-轨道耦合或多自旋相互作用, 可以显著加速单-三重态之间的系间窜跃。这种加速自

旋演化的策略使得自旋转化能够与较快的扩散分离相竞争, 从而在常规均相体系中依然能实现高效的磁场调控。

3.3.1 较快的笼内复合速率与 Δg 机制的协同

不同于电子转移生成的自由基离子对, 通过氢原子转移过程生成的中性自由基对缺乏库仑引力束缚, 它们在非黏性溶剂中的扩散逃逸极快, 这一时间窗口远远短于常规的自旋演化所需时间。因此, 普遍认为在室温、非黏性均相溶液中极难观察到中性自由基对的MFE。然而, Wakasa和Hayashi等^[123]通过精巧的分子体系设计证明, 当自由基对具备极快的笼内复合速率与较大的 Δg 值时, 动力学与自旋物理的协同作用足以克服非黏性溶剂中极快的扩散逃逸, 产生显著的MFE。

1996年, Wakasa和Hayashi^[123]在非黏性均相溶剂(如己烷、乙腈、甲醇等低黏度溶剂 $\eta < 1$ cP)中, 系统报道了BP与PhSH夺氢反应的显著MFE。如表2所示, 该反应生成的二苯甲酮自由基与苯硫基自由基之间存在较大的 g 因子差值($\Delta g \approx 0.0052$)。在强磁场下, 由大的 Δg 驱动的单-三重态($T_0 \leftrightarrow S$)转化速率被极大加速。研究表明, 只要这种加速后的自旋转化速率($k_{\Delta g M}$)和单重态自由基的极快复合速率(k_{rec})能够与非黏性溶剂中较

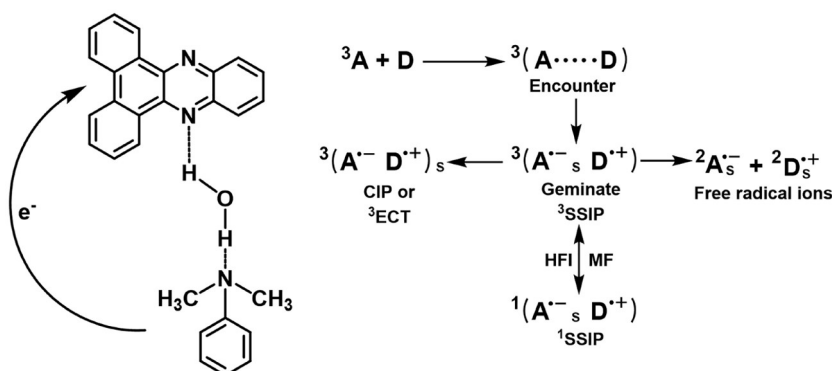


图 22 均相溶液中水分子介导的动态氢键网络与磁场效应机制。在DBPZ与胺类(图中以DMA为例)的光诱导电子转移反应中, 一个或多个水分子通过氢键将DBPZ阴离子自由基与DMA阳离子自由基连接起来。这种由溶剂分子构筑的微观“动态笼”有效维持了最佳的自由基间距与自旋相关性, 从而克服了非黏性溶剂中极快的扩散逃逸, 实现了显著增强的磁场效应

Figure 22 Water-mediated dynamic hydrogen-bonding network and magnetic field effect mechanism in homogeneous solution. In the photoinduced electron transfer reaction between dibenzo[*a,c*]phenazine (DBPZ) and an amine (illustrated here with *N,N*-dimethylaniline, DMA), one or more water molecules bridge the DBPZ radical anion and the DMA radical cation via hydrogen bonds. This solvent-constructed microscopic “dynamic cage” effectively maintains the optimal radical separation distance and spin correlation, thereby overcoming the rapid diffusive escape characteristic of nonviscous solvents and achieving a significantly enhanced magnetic field effect.

快的逃逸速率(k_{esc})相竞争, 就无需借助胶束或高黏度溶剂的物理限域, 直接在均相溶液中观察到逃逸自由

表 2 二苯甲酮与苯硫酚夺氢反应中逃逸自由基产率的相对磁场效应及溶剂黏度, 顶部插图为BP与PhSH的HAT示意图

Table 2 Relative magnetic field effects on the escape radical yield in the hydrogen abstraction reaction between benzophenone and thiophenol, along with solvent viscosities, the upper inset shows a schematic of the HAT between BP and PhSH

Solvent	η (cP) ^{a)}	$R(1.7 \text{ T})$ ^{b)}	$R(10 \text{ T})$ ^{c)}
hexane	0.29	1.00	—
acetonitrile	0.34	1.00	—
methanol	0.55	0.97	0.87
cyclohexane	0.89	0.95	—
ethanol	1.08	0.94	—
nonanenitrile	>1.4 ^{d)}	0.94	—
1-propanol	1.94	0.94	—
2-propanol	2.04	0.94	—
2-methyl-1-propanol	3.33	0.90	0.80

a) η 数据引自相关化学手册^[121]. b)和c) 相对磁场效应定义为特定磁场下与零磁场下的逃逸自由基产率之比: $R(B)=Y(B)/Y(0 \text{ T})$; $R(B)$ 的实验误差在 ± 0.02 以内. d) 壬腈(nonanenitrile)在298 K下的黏度未见报道, 基于辛腈的黏度估算为>1.4 cP.

基产率随磁场增强而显著下降的现象.

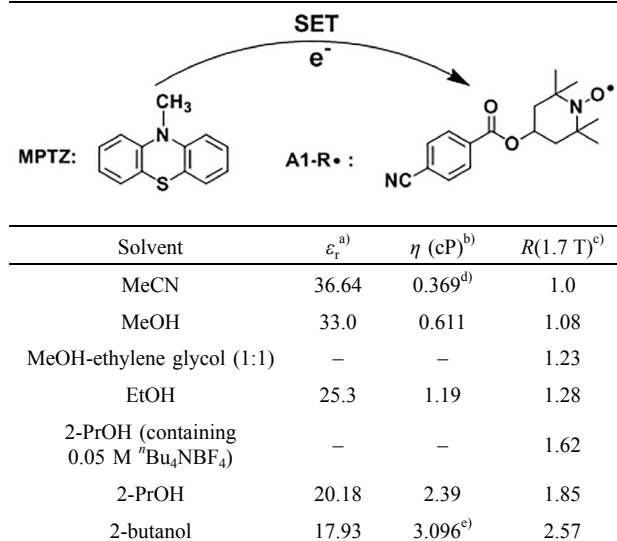
随后, 2008年, Hamasaki等^[124]利用随机刘维尔方程对该非黏性体系中的MFE进行了深度的理论模拟与动力学解析. 随机刘维尔方程模拟严格证实了在低黏度(非黏性)均相环境中MFE的存活机制: 正是由于单重态紧密自由基对(close RPs)的复合速率(k_{rec})极高, 使得自由基在发生短暂的相互扩散和自旋混合后, 一旦重新相遇便能瞬间复合. 这种“极速自旋混合+极速复合”的组合, 成功在自由基彻底扩散逃逸到本体溶液之前“抢夺”了反应产物, 从而在宏观上表现出明显的磁场依赖性. 这一工作从理论高度确立了“动力学与磁参数协同”在非黏性均相溶剂MFE中的决定性作用.

3.3.2 引入多自旋体系加速自旋弛豫

除了利用较大的g因子差加速自旋演化外, Mori等^[58]提出了一种利用含三个未成对电子的中间体来观察均相溶液磁场效应的新策略. 他们研究了三重态10-甲基吩噻嗪($^3\text{MPTZ}^*$)与连接TEMPO的电子受体(A1-R·)在异丙醇中发生单电子转移的反应, 生成了包含四重态和二重态的“双自由基-自由基离子对”(BRIPs). 该体系中强烈的电子自旋偶极-偶极相互作用显著加速了自旋弛豫过程, 使得在非黏性溶剂中瞬态信号的磁场效应大幅提升, 远超常规双自旋体系(表3).

表 3 293 K下 $^3\text{MPTZ}^*$ 与 $\text{A1-R}\cdot$ 反应中相对磁场效应($R(1.7\text{ T})$)的溶剂效应, 顶部插图为 MPTZ 与连接 TEMPO 的电子受体($\text{A1-R}\cdot$)发生单电子转移的反应示意图

Table 3 Solvent effects on the relative magnetic field effect $R(1.7\text{ T})$ in the reaction of $^3\text{MPTZ}^*$ with A1-R $\cdot$ at 293 K, the upper inset shows a schematic of the single electron transfer reaction between MPTZ and the TEMPO-linked electron acceptor (A1-R $\cdot$)



a) ε_r 数据引自相关化学手册^[121]. b) η 数据引自相关化学手册^[121].
c) 相对磁场效应 $R(1.7\text{ T})$ 定义为在1.7 T磁场下与零磁场下观测到的逃逸自由离子产率之比. d)和e) 该黏度值为298 K下的数据.

3.3.3 无机-有机杂化体系中显著g因子差异驱动的自旋演化

尽管纯有机体系在加速自旋演化方面取得了进展,但其固有的物理特性(如有限的 Δg 差异和自旋-轨道耦合)在一定程度上限制了相干操控的深度.为了突破这一局限,近年来研究人员开始将目光投向无机半导体纳米材料.通过构建无机-有机杂化体系,利用无机组分强烈的量子限域效应和巨大的g因子可调性,为实现更高维度的自旋相干操控开辟了全新途径.

2025年, 吴凯丰团队^[125]构建了由半导体量子点 (quantum dot, QD) CdSe或CdS与表面配体茜素(alizarin, AZ)分子组成的无机-有机杂化自由基对体系¹[AZ⁺-QD⁻] (图23a)。与传统有机体系相比, 该体系展现出两大决定性优势: 一是巨大且高度可调的 Δg 效应。通过调节量子点的尺寸和组成, 杂化体系的 Δg 值可达0.4~0.6 (比纯有机体系高出数个数量级), 在外加磁场下极大地加速了单线态与三重态之间的自旋混合; 二是强交换相互作用的量子限域调控。通过改变量

子点尺寸(如CdSe从3.3減至2.6 nm), 可精准调控电子波函数向分子受体表面的隧穿, 实现对 $2J$ (0.07~0.14 meV)的化学定制(图23b).

得益于强 Δg 和 $2J$ 的协同作用，研究团队结合理论模拟(图23c)与磁场调制的瞬态吸收光谱，在室温及强磁场(7 T)条件下，直接观测到了通常被掩盖的自由基对自旋态相互转换的量子拍频(quantum beats)现象(图23d)。这种快速的自旋相干演化不仅加速了电荷复合，还使得光化学活性三重态产物(QD-³AZ*)的生成产率在室温、1.9 T磁场下实现了高达400%的显著调制(图23e)。更为重要的是，他们将磁场调控生成的QD-³AZ*三重态作为能量转移敏化剂，成功实现了对全反式- β -胡萝卜素向顺式异构化这一稳态光化学反应速率的相干磁场控制(图23f)。该工作不仅揭示了杂化体系在自旋相干操控上的“量子优势”，也为开发新型磁光器件和仿生光化学调控提供了重要思路。

4 天然限域与动力学放大：生物与复杂体系中的磁场效应

事实上,大自然早已在漫长的进化中掌握了“限域调控扩散”的法则. 在生物体系中,蛋白质大分子的疏水空腔、细胞膜以及复杂的细胞微环境,天然地为生化反应提供了高度受限的空间. 这种天然限域不仅极大地延长了自由基对的寿命,使得地磁场级别的微弱磁场也能引发显著的生物学效应,还能通过非线性动力学过程将微观的自旋变化放大为宏观的生理或化学现象.

4.1 蛋白质微环境限域下的高效电子转移与“化学罗盘”

光合反应中心(reactive center, RC)和隐花色素(cryptochrome)是生物体内天然限域的典型代表. 在这些受体蛋白内部, 辅基分子被精确定位在特定的氨基酸口袋中, 这种刚性的蛋白质微环境完美限制了光致电子转移产生的自由基对的扩散.

在光合作用过程中, 光子被天线色素-蛋白质复合物捕获, 捕获的能量随后转移至反应中心(RC)复合物. 所谓的光合作用初级步骤, 是由光子能量引发的、RC中供体与受体辅因子之间的电子转移(electron transfer, ET)反应. 在初始ET反应之后, RC跨膜蛋白中各类

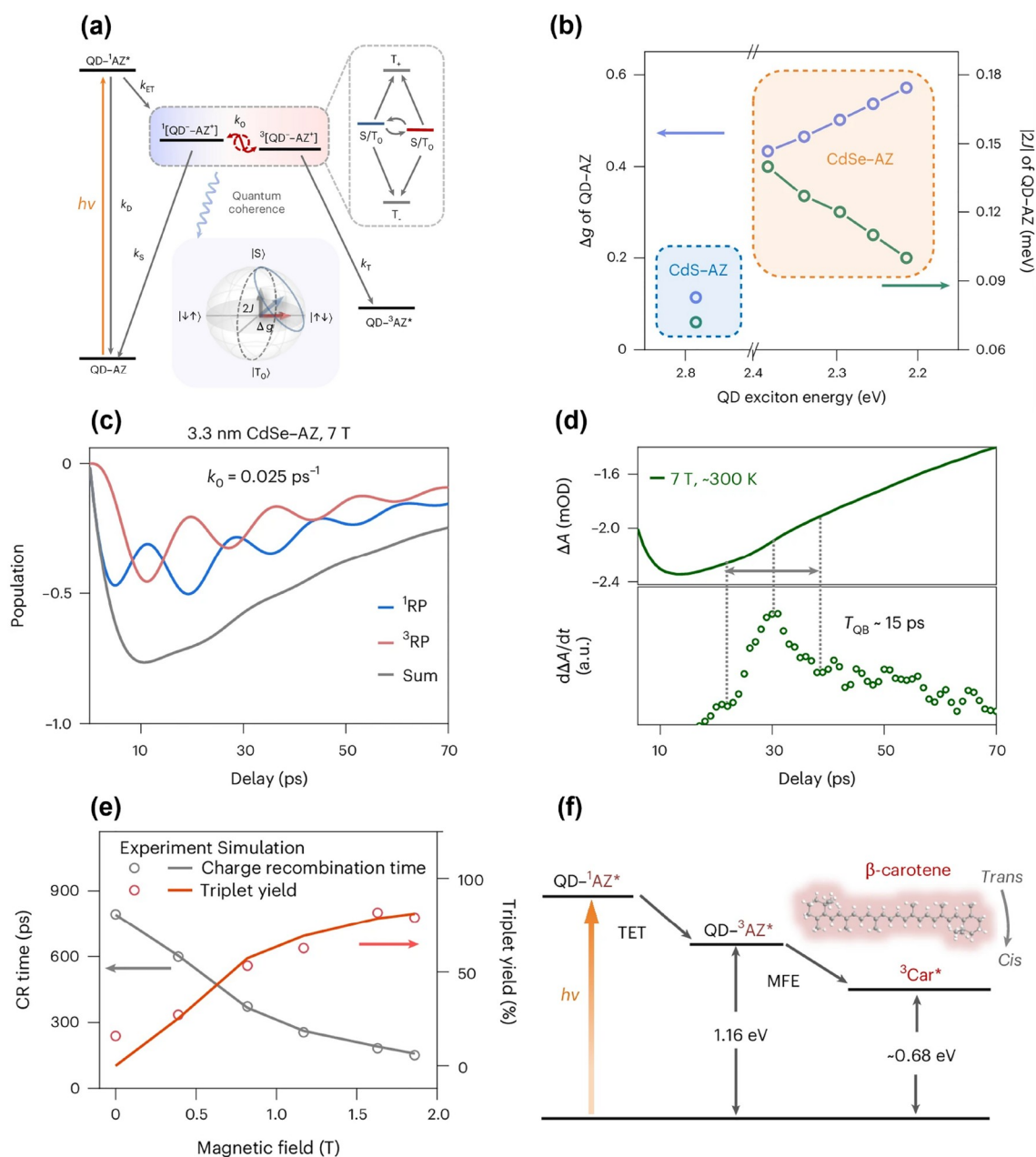


图 23 (网络版彩图)量子点-分子杂化体系中光化学自旋三重态生成的相干操纵。(a) QD-AZ杂化体系中的能级排列、电荷转移及自由基对自旋相干演化(量子拍频)示意图。(b) 不同组分(CdS、CdSe)和尺寸的量子点体系中, 自由基对的 Δg 和交换相互作用大小($|2J|$)随量子点激子能量的依赖关系。(c) 理论模拟的3.3 nm CdSe-AZ体系在7 T磁场下的单线态与三重态自由基对布居数演化, 展现出明显的量子拍频。(d) 实验观测到的3.3 nm CdSe-AZ体系在室温、7 T磁场下的瞬态吸收动力学(上)及其一阶导数(下), 直接揭示了周期约为15 ps的量子拍频。(e) 实验测量与理论模拟的电荷复合时间及三重态产率随外加磁场强度(0~1.9 T)的变化关系。(f) 利用磁场调控的 $QD-^3AZ^*$ 三重态敏化全反式 β -胡萝卜素发生反-顺式异构化的稳态光化学反应示意图

Figure 23 (Color online) Coherent manipulation of photochemical spin-triplet formation in quantum dot-molecule hybrid systems. (a) Schematic of energy level alignment, charge transfer, and spin-coherent evolution (quantum beating) of the radical pair in the QD-AZ hybrid system. (b) Dependence of the Δg and exchange interaction magnitudes ($|2J|$) of the radical pair on the exciton energy of quantum dots with different compositions (CdS, CdSe) and sizes. (c) Simulated time evolution of the singlet and triplet radical-pair populations for the 3.3 nm CdSe-AZ system under a 7 T magnetic field, showing pronounced quantum beating. (d) Experimentally observed transient absorption kinetics (upper) and its first derivative (lower) for the 3.3 nm CdSe-AZ system at room temperature under a 7 T magnetic field, directly revealing quantum beating with a period of approximately 15 ps. (e) Experimental and simulated charge recombination times and triplet yields as a function of the external magnetic field (0–1.9 T). (f) Schematic of the steady-state photochemical reaction for magnetic-field-controlled isomerization of all-trans β -carotene sensitized by $QD-^3AZ^*$ triplet states.

辅因子之间会发生连续的ET和质子转移反应, 将生成的电荷分离至长距离(约4 nm), 从而避免无意义的电荷重组过程。值得注意的是, RC中该光诱导ET反应的量子产率高达1, 这一独特现象激发了全球科研人员的广泛研究, 旨在阐明RC中的结构-功能关系。

科研人员已通过研究光诱导ET反应的磁场效应, 探究高效ET反应的机理, RC中的光诱导ET反应也是生物系统中首个被发现存在量子力学磁场效应的实例。20世纪70年代后期, 科研人员报道了RC中初级自由基离子对电荷重组产生的激发三重态产率的磁场效应^[126~128]。在这些研究中, RC中的醌类电子受体被耗尽, 以阻止后续ET反应的发生, 因此RC中仅发生初始自由基离子对的电荷重组反应, 观察到的磁场效应成功通过简单的分析模型RPM进行了解释^[129]。通过磁场效应观测, 证实了复杂蛋白质介质中自由基对中间体的生成, 并获得了重组速率、交换相互作用等关键参数。此后, 理论分析表明, 自由基离子对中的交换相互作用与电子耦合矩阵元直接相关^[130], 该矩阵元源于电子供体与受体之间的电子轨道重叠, 是电子转移反应的最重要参数之一。因此, RC的磁场效应研究与反应产率检测磁共振(RYDMR)研究相结合, 已成为阐明RC中高效ET反应机理的重要手段^[51]。

隐花色素是一类在植物、细菌、昆虫、鸟类和哺乳动物等各类生物中广泛存在的蓝光光受体蛋白^[131]。迄今为止, 研究已表明, 隐花色素可作为光驱动的昼夜节律调节器和植物生长发育调节器发挥作用。在隐花色素内部, 黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)作为氧化还原辅因子吸收光子, 通过光诱导ET反应形成离子自由基对。2000年, Ritz等^[132]提出, 隐花色素还可作为候鸟的化学罗盘, 通过感知地球磁场引导迁徙, 该提议基于自由基对的磁场效应, 其原始想法由Schulten等^[133]提出。事实上, 隐花色素定位于鸟类眼中, 能够同时感知光信号和地球磁场。若隐花色素中的自由基对在候鸟中发挥化学罗盘的作用, 该自由基对应满足以下两个条件: (1) 隐花色素中生成的自由基对需在地球磁场(约50 μ T)下表现出磁场效应, 该磁场强度比有机自由基中典型的超精细耦合小一个数量级; (2) 磁场效应的强度需依赖于磁场方向。普通的HFCM在地球磁场下不会产生显著的磁场效应, 而弱磁场对自由基对的影响被称为低场效应(LFE)^[134]。LFE源于自旋相关自由基对中简并电子-核自旋态的相干叠加, 与普通HFCM不

同, 弱磁场的施加会增强自旋态混合, 导致在小于超精细相互作用的磁场下产生与普通HFCM效应相反的磁场效应。

随后在2012年, 该课题组^[135]进一步将研究拓展至真正的生物磁受体候选蛋白——隐花色素(cryptochrome)。研究发现, 隐花色素在光激发后, 其内部的黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)辅因子会接受来自色氨酸(Trp)三联体的电子, 生成初级自由基对 $[FAD^{\cdot-}-TrpH^{\cdot+}]$ (RP1)。该体系巧妙地利用了动力学竞争机制(图24): RP1在发生自旋选择性电荷复合(返回基态)的同时, 还会发生自旋非依赖的质子转移反应, 生成寿命更长的次级自由基对(RP2, 如 $[FADH^{\cdot-}-Trp^{\cdot}]$)。这种动力学机制有效地将初级自由基对的自旋状态(及磁场效应)“存储”在次级产物的产率中, 从而克服了生物体系中快速自旋退相干的限制。

4.2 细胞微环境中的磁场增强光动力治疗(magneto-PDT)

光动力治疗(photodynamics therapy, PDT)是一种依赖光敏剂在光照下产生具有细胞毒性的活性氧

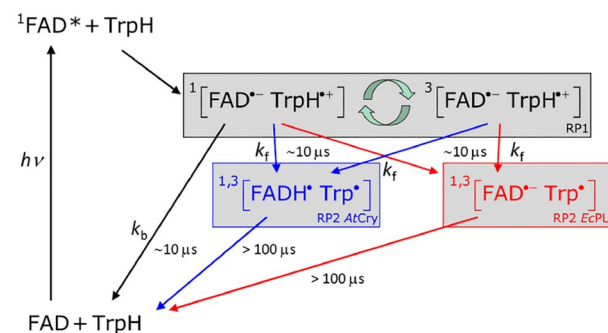


图 24 (网络版彩图)隐花色素中的光化学反应机理。光激发后生成初级自由基对RP1 ($[FAD^{\cdot-}-TrpH^{\cdot+}]$), 其在磁场调控下发生相干的单-三重态转换。RP1的单重态可发生电荷复合返回基态(速率为 k_b), 同时单重态和三重态均可通过质子转移(速率为 k_f)生成寿命更长的次级自由基对RP2 (在AtCry和EcPL中具有不同的质子化状态), 从而将磁场效应转化为长寿命信号态的产率变化

Figure 24 (Color online) Photochemical reaction mechanism in cryptochrome. Upon photoexcitation, the primary radical pair RP1 ($[FAD^{\cdot-}-TrpH^{\cdot+}]$) is generated and undergoes coherent singlet-triplet interconversion modulated by the magnetic field. The singlet state of RP1 can undergo charge recombination to return to the ground state (rate constant k_b), while both the singlet and triplet states can undergo proton transfer (rate constant k_f) to generate the longer-lived secondary radical pair RP2 (with distinct protonation states in AtCry and EcPL), thereby converting the magnetic field effect into changes in the yield of long-lived signaling states.

(reactive oxygen species, ROS), 如超氧阴离子自由基 $O_2^{\cdot-}$ 、羟基自由基 $HO^{\cdot}$ 和单线态氧 $^1O_2$ 来杀伤肿瘤细胞的非侵入性疗法。然而, 传统PDT常受限于光敏剂较低的系间窜越效率以及实体瘤微环境的严重乏氧条件。近年来, 基于自由基对机制的磁场效应为突破这些瓶颈提供了一种全新的“磁-光动力协同治疗”策略。磁场能够通过干预光敏化过程中的自旋相关中间体(如自由基离子对或碰撞复合物), 改变自旋态转化速率, 从而在不增加药物毒性的前提下, 有效放大ROS的产量或调控其生物反应活性。

在精准调控ROS与生物大分子的反应活性方面,

高松、张俊龙等^[136]在2024年报道了磁场对单线态氧 $^1O_2$ 反应活性的量子调控(图25)。他们发现, $^1O_2$ 在氧化富电子底物(如细胞膜脂质)时, 会通过单电子转移形成自由基对 $[S^+-O_2^{\cdot-}]$ (S 代表底物)。该反应的速率呈现出依赖于磁场强度的“下降-上升-下降”趋势, 这源于低场效应、超精细耦合机制和 Δg 机制的共同作用。在细胞层面上, 中等强度的磁场(如250 mT)能够协同增强 $^1O_2$ 诱导的脂质过氧化、细胞毒性以及Bax/Bcl-2等凋亡相关蛋白的表达。在HeLa肿瘤小鼠模型中, 250 mT磁场辅助的PDT疗效显著优于单纯的PDT (肿瘤抑制率大幅提升), 进一步验证了基于自由基对机制的磁

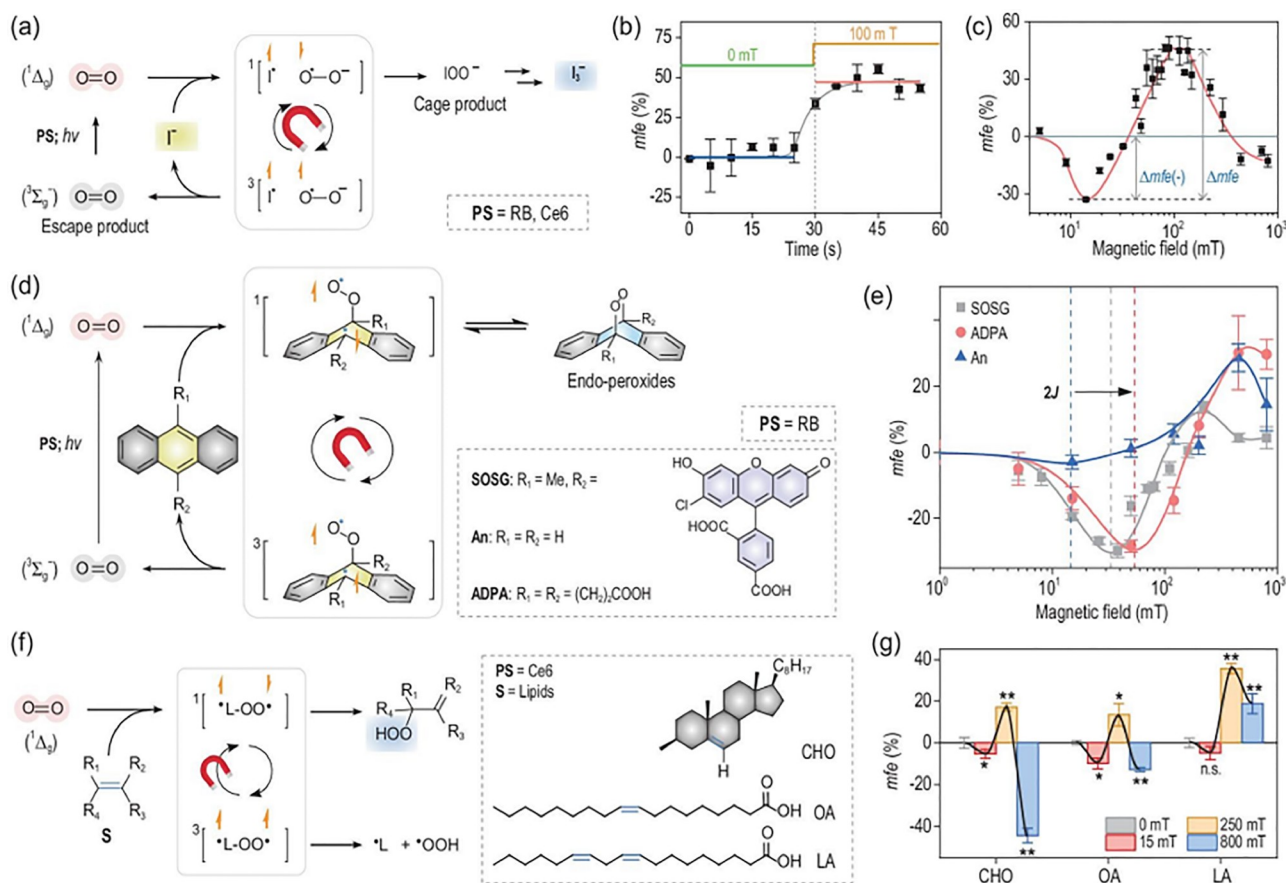


图 25 (网络版彩图) 磁场对 $^1O_2$ 反应活性的调控。(a~c) $^1O_2$ 与 I^- 反应生成自由基对中间体 $[I-O_2^{\cdot-}]$ 的机制, 及其反应速率随磁场强度变化的“下降-上升-下降”趋势。(d, e) $^1O_2$ 与蒽类衍生物发生环加成反应形成双自由基(BR)中间体的机制及相应的磁场效应。(f, g) $^1O_2$ 诱导脂质(如胆固醇CHO、油酸OA、亚油酸LA)过氧化的双自由基路径, 以及在不同磁场强度下对脂质转化率的磁场调控效应

Figure 25 (Color online) Magnetic field modulation of the reactivity of $^1O_2$. (a~c) Mechanism of the reaction between $^1O_2$ and I^- to form the radical-pair intermediate $[I-O_2^{\cdot-}]$, and the “decrease-increase-decrease” trend of the reaction rate as a function of magnetic field strength. (d, e) Mechanism of the cycloaddition reaction between $^1O_2$ and anthracene derivatives to form a biradical (BR) intermediate, along with the corresponding magnetic field effects. (f, g) Biradical pathway for $^1O_2$ -induced lipid peroxidation (using cholesterol CHO, oleic acid OA, and linoleic acid LA as examples), and the magnetic field effects on lipid conversion rates at different magnetic field strengths.

场效应在活体层面的医学应用可行性。

除了调控ROS的反应活性, 磁场同样能有效干预ROS的生成途径与产率. 张闯等^[137]在2022年系统研究了核黄素(riboflavin, RF)作为光敏剂在磁场下的ROS生成行为. 研究表明, 外加磁场对RF的光敏化过程具有显著的调控作用, 且在不同磁场强度下表现出对不同途径的增强(图26a): 在低磁场(<100 mT)下, 自由基离子对 $[RF^{\cdot+}-O_2^{\cdot-}]$ 的自旋进动促进了Type I途径中 $O_2^{\cdot-}$ 的生成, MFE在约100 mT时达到饱和; 而在高磁场(>100 mT)下, 碰撞复合物 $[^3RF-^3O_2]^*$ 中的自旋能级劈裂则有利于Type II途径中 $^1O_2$ 的生成, 整体ROS产量可提升近100%. 在HeLa、MCF-7等活细胞实验中, 施加外磁场显著加速了PDT诱导的细胞凋亡, 证明了磁场调控ROS生成在提高PDT疗效和选择性方面的巨大

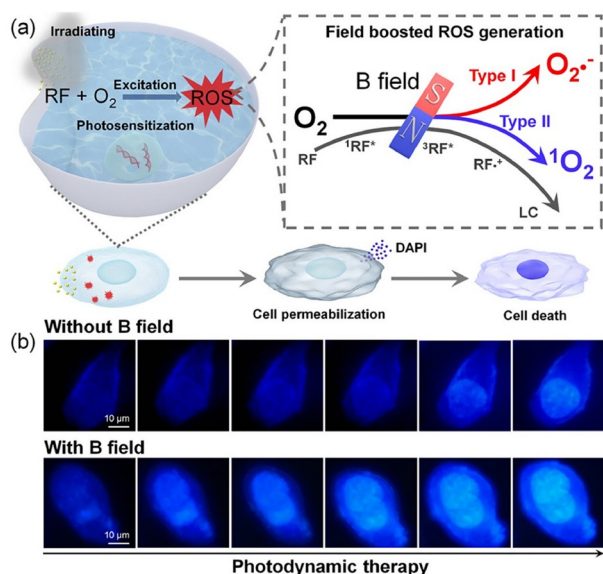


图 26 (网络版彩图)磁场增强的光动力治疗诱导癌细胞凋亡。(a) 磁场下活细胞PDT诱导凋亡的过程以及磁场增强ROS生成(Type I途径生成 $O_2^{\cdot-}$ 与Type II途径生成 $^1O_2$)的微观机理示意图。(b) 在无磁场(Without B field)和有磁场(With B field)条件下, 光照处理后经DAPI染色的HeLa细胞荧光显微图像. 结果直观显示, 外加磁场显著加速了细胞核的固缩与细胞凋亡过程

Figure 26 (Color online) Magnetic field-enhanced photodynamic therapy induces apoptosis in cancer cells. (a) Schematic illustration of the PDT-induced apoptosis process in living cells under a magnetic field and the microscopic mechanisms of magnetic-field-enhanced ROS generation (Type I pathway: $O_2^{\cdot-}$; Type II pathway: $^1O_2$). (b) Fluorescence microscopy images of DAPI-stained HeLa cells after light irradiation in the absence (Without B field) and presence (With B field) of a magnetic field. The results directly demonstrate that the external magnetic field significantly accelerates nuclear pyknosis and the apoptotic process.

潜力(图26b)。

为了进一步利用磁场效应克服肿瘤乏氧难题, 樊江莉等^[138]在2025年提出了一种自下而上的magneto-PDT新范式(图27). 他们设计了氟苯取代的五甲川花菁染料(Cy5-3,4,5-3F)作为高效的Type-I ROS发生器. 该体系在光照下发生电子转移, 形成包含光敏剂自由基和氧自由基的自由基对中间体. 由于光敏剂碳中心自由基与氧中心自由基之间存在显著的g因子差异(Δg), 外加磁场(0~500 mT)通过 Δg 机制主导了自旋态向三重态的转化, 促进了自由基的逃逸, 从而大幅放大了 $HO^{\cdot}$ 和 $O_2^{\cdot-}$ 的产量(在500 mT下分别提升了66.9%和28.0%). 这种磁场增强的Type-I PDT不仅在常氧下表现出优异的细胞毒性, 还能有效克服肿瘤的乏氧微环境, 在小鼠原位乳腺癌(4T1)模型中实现了彻底的肿瘤消融。

4.3 非线性化学振荡对微观磁场效应的宏观放大

除了空间上的限域, 复杂体系在时间演化上的非线性特征也能对微观的磁场效应产生宏观放大. 近期, 张俊龙课题组^[139]揭示了非线性化学振荡系统通过临界动力学放大弱磁场效应的全新机制. 他们以Briggs-Rauscher (BR)反应为模型, 发现施加弱磁场(0~200 mT)能在Hopf分岔(Hopf bifurcation)附近引发振荡行为的剧烈放大. 实验结果表明, 特别是在41 mT的磁场作用下, 系统不仅反应速率提升了12%, 其关键反应中间体(Mn^{2+} 和 I^-)的振荡振幅更是激增高达1500% (图28). 结合de Kepper-Epstein模型的理论模拟研究进一步揭示, 磁场通过调节自旋选择性自由基对的复合速率产生微小的动力学改变, 而这种微小的动力学扰动被系统在分岔点附近的非线性反馈机制急剧放大. 该工作不仅为解释弱磁场如何影响生物昼夜节律(Circadian rhythms)提供了重要的化学模型, 也展示了磁场作为一种非接触式外部手段, 在调控非平衡态化学与生物系统方面的巨大潜力。

5 总结与展望

尽管基于自由基对机制的自旋化学研究在过去几十年取得了长足进展, 特别是通过分子设计与外部限域策略成功实现了对自旋动力学的有效调控, 但该领域要走向更广泛的实际应用, 仍需跨越诸多科学与技

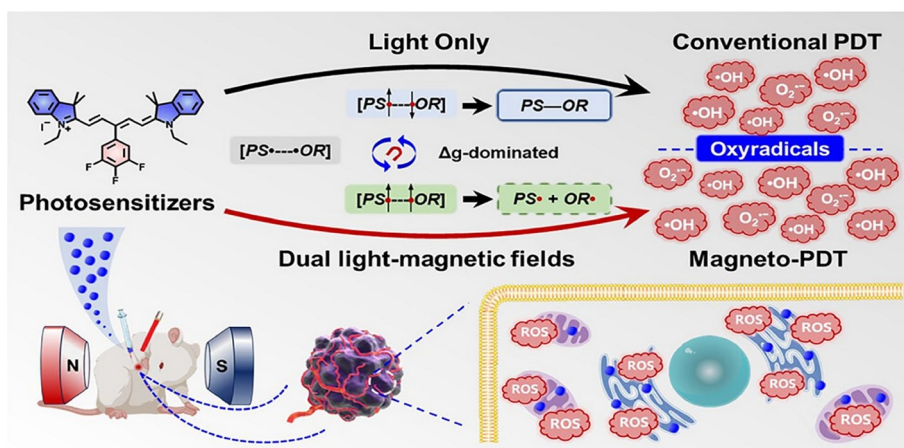


图 27 (网络版彩图) 基于 Cy5-3,4,5-3F 的磁场增强光动力治疗机制及应用示意图。在单一光照条件下, 自由基对中间体倾向于发生单重态复合, 限制了自由基的释放; 而在光磁双重场作用下, 基于光敏剂与氧自由基之间显著的 Δg 效应, 自由基对自旋态被调控向三重态转化, 促进了自由基逃逸, 从而实现了 $\text{HO}^\bullet$ 和 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 等含氧自由基(oxyradicals)的大量生成。该 magneto-PDT 策略通过靶向破坏细胞的内质网和线粒体等亚细胞器, 在活体小鼠原位肿瘤模型中实现了高效的抗肿瘤治疗

Figure 27 (Color online) Schematic illustration of the mechanism and application of magnetic field-enhanced photodynamic therapy based on Cy5-3,4,5-3F. Under light-only conditions, the radical-pair intermediate tends to undergo singlet recombination, limiting the release of free radicals. In contrast, under dual light-magnetic fields, the spin state of the radical pair is modulated toward the triplet state through the significant Δg effect between the photosensitizer and oxygen radicals, promoting radical escape and thereby achieving massive generation of oxyradicals such as $\text{HO}^\bullet$ and $\text{O}_2^{\bullet-}$. This magneto-PDT strategy enables efficient antitumor therapy in an in situ mouse tumor model by targeting and disrupting subcellular organelles including the endoplasmic reticulum and mitochondria.

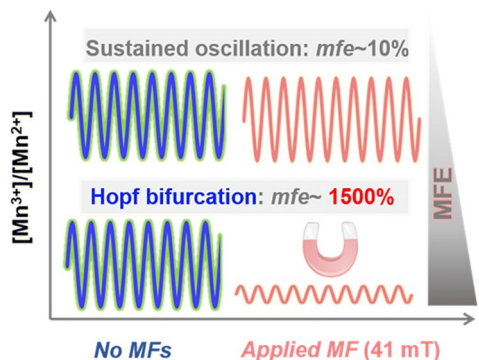


图 28 (网络版彩图) 磁场对化学振荡反应的影响及 Hopf 分岔处的非线性放大效应。图中对比了无磁场(蓝色/绿色曲线)与施加 41 mT 弱磁场(红色曲线)条件下, 反应体系中关键中间体浓度比 $[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}^{2+}]$ 的振荡变化。在远离临界点的持续振荡阶段, 磁场效应仅约为 10%; 而当反应体系运行在接近 Hopf 分岔(Hopf bifurcation)的临界点时, 同样的弱磁场扰动被非线性动力学急剧放大, 导致振荡振幅的磁场效应激增至约 1500%

Figure 28 (Color online) Magnetic field effects on a chemical oscillating reaction and the nonlinear amplification at the Hopf bifurcation. The figure compares the oscillatory behavior of the key intermediate concentration ratio $[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}^{2+}]$ in the absence (blue/green curves) and presence (red curve) of a weak 41 mT magnetic field. In the sustained oscillation regime far from the critical point, the magnetic field effect is only about 10%. However, when the reaction system operates near the critical point of the Hopf bifurcation, the same weak magnetic perturbation is dramatically amplified by the nonlinear dynamics, resulting in a magnetic field effect of approximately 1500% on the oscillation amplitude.

术障碍。未来, 本领域的研究可重点聚焦于以下四个具有紧密逻辑关联的发展方向:

(1) 在基础机制层面: 发展原位/瞬态表征技术与多尺度理论计算。

目前, 瞬态吸收和时间分辨电子顺磁共振已成为解析自由基对动力学的常规手段。然而, 在室温溶液或复杂限域环境中, 自旋退相干较快且中间体寿命极短, 给实验表征带来巨大困难。未来需要进一步发展具有更高时空分辨率的原位表征技术, 以精准捕捉复杂体系中的自旋演化轨迹。此外, 现有的理论模型多基于简化的自旋哈密顿量, 难以准确描述真实溶剂化效应和多自旋耦合。因此, 开发能融合量子力学与分子动力学的多尺度自旋动力学模拟方法是亟待解决的理论挑战。

(2) 在化学应用层面: 推动磁场效应在绿色催化与合成中的规模化应用。

基于对自旋动力学的深入理解, 研究者已在光氧化还原催化和自由基聚合中观察到了显著的磁场效应。未来的目标是利用低成本的外部磁场代替昂贵的化学试剂, 实现对反应产率和选择性的绿色调控。此外, 在真实的工业合成放大过程中, 反应体系极其复杂(存在大量杂质、副反应及传质限制), 且在大型反

应釜中维持均匀的高强度磁场成本高昂。如何设计对弱磁场(甚至地磁场)高度敏感的新型催化剂, 是该方向迈向实用化所面临的瓶颈之一。

(3) 在生物交叉层面: 破译复杂生命体系中的量子自旋效应。

随着隐花色素蛋白中自由基对机制的发现, 自旋化学已成功延伸至量子生物学领域, 为解释鸟类磁导航等生理现象提供了理论支撑。未来的重点是将研究从体外纯化蛋白推向活体细胞甚至活体动物层面。然而, 生物体内环境极其嘈杂, 存在巨大的热涨落、大量顺磁性氧分子及其他自由基清除剂。在如此复杂的生理环境中, 自由基对如何保持足够长的自旋相干时间仍是一个未解之谜。同时, 缺乏能够在活体细胞内无损探测局部微观磁场和自旋态的生物正交探针, 也

严重制约了该领域的实质性突破。

(4) 在前沿技术层面: 开发基于自旋相干性的分子器件与量子信息材料。

前述关于共价双自由基体系(如刚性骨架)的研究, 已展示了其作为磁控光电子开关和纳米磁场指示器的潜力。未来, 利用光致自由基对的自旋纠缠特性, 有望开发新型室温量子比特或高灵敏度的量子传感器。但不可忽视的是, 量子信息技术对自旋态的纯度和相干时间要求极为苛刻。目前有机自由基对的室温相干时间通常在纳秒到微秒量级, 远未达到量子计算的实用门槛。如何通过分子工程(如重原子效应剔除、同位素纯化、刚性晶格限域等)在室温下大幅延长自旋相干时间, 并实现与现有固态电子器件的兼容集成, 是未来材料科学家必须攻克的终极难题之一。

致谢 本文收录于“第二十八届中国科协年会学术论文”专题。

参考文献

- 1 Gould IR, Turro NJ, Zimmt MB. Magnetic field and magnetic isotope effects on the products of organic reactions. *Adv Phys Org Chem*, 1984, 20: 1–53
- 2 Johnson RC, Merrifield RE, Avakian P, Flippen RB. *Phys Rev Lett*, 1967, 19: 285–287
- 3 Merrifield RE. *J Chem Phys*, 1968, 48: 4318–4319
- 4 Brocklehurst B. *Nature*, 1969, 221: 921–923
- 5 Brocklehurst B. *Faraday Discuss Chem Soc*, 1977, 63: 96–103
- 6 Hore PJ, Joslin CG, McLauchlan KA. *Chem Soc Rev*, 1979, 8: 29–61
- 7 Kaptein R, Oosterhoff JL. *Chem Phys Lett*, 1969, 4: 195–197
- 8 Closs GL. *J Am Chem Soc*, 1969, 91: 4552–4554
- 9 Wong SK, Wan JKS. *J Am Chem Soc*, 1972, 94: 7197–7198
- 10 Atkins PW, Buchanan IC, Gurd RC, McLauchlan KA, Simpson AF. *J Chem Soc D*, 1970, 513
- 11 Pedersen JB, Freed JH. *J Chem Phys*, 1972, 57: 1004–1006
- 12 Steiner UE, Ulrich T. *Chem Rev*, 1989, 89: 51–147
- 13 Rodgers CT. *Pure Appl Chem*, 2009, 81: 19–43
- 14 Yu A, Wu T, Ren X, Xu ZJ. *Acc Chem Res*, 2025, 58: 3273–3280
- 15 Hu C, Dong Y, Shi Q, Long R, Xiong Y. *Chem Soc Rev*, 2025, 54: 524–559
- 16 Bloom BP, Paltiel Y, Naaman R, Waldeck DH. *Chem Rev*, 2024, 124: 1950–1991
- 17 Buchachenko AL, Berdinsky VL. *Chem Rev*, 2002, 102: 603–612
- 18 Woodward JR. *Prog Reaction Kinetics Mechanism*, 2002, 27: 165–207
- 19 Turro NJ, Weed GC. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 1861–1868
- 20 Crespo-Hernández C, Arce R, Quiñones E. *Chem Phys Lett*, 2003, 382: 661–664
- 21 Dey D, Bose A, Chakraborty M, Basu S. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 878–884
- 22 Dey D, Bose A, Pramanik N, Basu S. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 3943–3946
- 23 Hata N, Nishida N. *Chem Lett*, 1983, 12: 1043–1046
- 24 Scaiano JC, Abuin EB, Stewart LC. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 5673–5679

- 25 De Kanter FJJ, Kaptein R. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 4759–4766
- 26 Khudyakov IV, Serebrennikov YA, Turro NJ. *Chem Rev*, 1993, 93: 537–570
- 27 Wakasa M, Yago T, Hamasaki A, Gohdo M. Reactions in the magnetic field. In: Wang Z, Wille U, Juaristi E, Eds. *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 2017. 1035–1126
- 28 Muus LT, Atkins PW, McLaughlan KA, Pedersen JB. *Chemically Induced Magnetic Polarization: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute Held at Sogesta, Urbino, Italy, 1977*: Springer Netherlands, 2012
- 29 Wakasa M, Hayashi H, Mikami Y, Takada T. *J Phys Chem*, 1995, 99: 13181–13186
- 30 Wakasa M, Sakaguchi Y, Hayashi H. *Mol Phys*, 1994, 83: 613–618
- 31 Sakaguchi Y, Hayashi H. *Chem Phys Lett*, 1995, 245: 591–597
- 32 Igarashi M, Sakaguchi Y, Hayashi H. *Chem Phys Lett*, 1995, 243: 545–551
- 33 Berson JA. *Acc Chem Res*, 1978, 11: 446–453
- 34 Nagakura S, Hayashi H, Azumi T. *Dynamic Spin Chemistry: Magnetic Controls and Spin Dynamics of Chemical Reactions*. New York: Wiley, 1998
- 35 Doubleday Jr. C, Turro NJ, Wang JF. *Acc Chem Res*, 1989, 22: 199–205
- 36 Closs GL, Doubleday CE. *J Am Chem Soc*, 1973, 95: 2735–2736
- 37 Weller A, Staerk H, Treichel R. *Faraday Discuss Chem Soc*, 1984, 78: 271–278
- 38 Staerk H, Kühnle W, Treichel R, Weller A. *Chem Phys Lett*, 1985, 118: 19–24
- 39 Staerk H, Busmann HG, Kuehnle W, Treichel R. *J Phys Chem*, 1991, 95: 1906–1917
- 40 Tanimoto Y, Okada N, Itoh M, Iwai K, Sugioka K, Takemura F, Nakagaki R, Nagakura S. *Chem Phys Lett*, 1987, 136: 42–46
- 41 Levin PP, Batova EE, Shafirovich VY. *Chem Phys*, 1990, 142: 279–289
- 42 Yonemura H, Nakamura H, Matsuo T. *Chem Phys*, 1992, 162: 69–78
- 43 Tanimoto Y, Takashima M, Hasegawa K, Itoh M. *Chem Phys Lett*, 1987, 137: 330–335
- 44 Tanimoto Y, Takashima M, Uehara M, Itoh M, Hiramatsu M, Nakagaki R, Watanabe T, Nagakura S. *Chem Lett*, 1985, 14: 15–18
- 45 Wakasa M, Hayashi H. *J Phys Chem*, 1995, 99: 17074–17077
- 46 Zimmt MB, Doubleday Jr. C, Gould IR, Turro NJ. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 6724–6726
- 47 Zimmt MB, Doubleday Jr. C, Turro NJ. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 6726–6727
- 48 Hoang HM, Pham VTB, Grampp G, Kattnig DR. *ACS Omega*, 2018, 3: 10296–10305
- 49 Maeda K, Henbest KB, Cintolesi F, Kuprov I, Rodgers CT, Liddell PA, Gust D, Timmel CR, Hore PJ. *Nature*, 2008, 453: 387–390
- 50 Buck JT, Mani T. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 20691–20700
- 51 Bixon M, Jortner J, Michel-Beyerle ME, Ogrodnik A, Lersch W. *Chem Phys Lett*, 1987, 140: 626–630
- 52 Volk M, Haerberle T, Feick R, Ogrodnik A, Michel-Beyerle ME. *J Phys Chem*, 1993, 97: 9831–9836
- 53 Kobori Y, Sekiguchi S, Akiyama K, Tero-Kubota S. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 5416–5424
- 54 Goldsmith RH, Sinks LE, Kelley RF, Betzen LJ, Liu W, Weiss EA, Ratner MA, Wasielewski MR. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 3540–3545
- 55 Wasielewski MR. *J Org Chem*, 2006, 71: 5051–5066
- 56 Mukai M, Fujiwara Y, Tanimoto Y, Okazaki M. *J Phys Chem*, 1993, 97: 12660–12662
- 57 Fujiwara Y, Aoki T, Yoda K, Cao H, Mukai M, Haino T, Fukazawa Y, Tanimoto Y, Yonemura H, Matsuo T, Okazaki M. *Chem Phys Lett*, 1996, 259: 361–367
- 58 Mori Y, Sakaguchi Y, Hayashi H. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 4896–4905
- 59 Kuciauskas D, Liddell PA, Moore AL, Moore TA, Gust D. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 10880–10886
- 60 Lee H, Yang N, Cohen AE. *Nano Lett*, 2011, 11: 5367–5372
- 61 Thomas JK. *Chem Rev*, 1980, 80: 283–299
- 62 Turro NJ, Grätzel M, Braun AM. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1980, 19: 675–696
- 63 Mukerjee P, Mysels K. *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1971
- 64 Bales BL, Messina L, Vidal A, Peric M, Nascimento OR. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 10347–10358

- 65 Duplâtre G, Ferreira Marques MF, da Graça Miguel M. *J Phys Chem*, 1996, 100: 16608–16612
- 66 Fendler JH, Fendler EJ, Infante GA, Shih PS, Patterson L. *J Am Chem Soc*, 1975, 97: 89–95
- 67 Gehlen MH, De Schryver FC. *Chem Rev*, 1993, 93: 199–221
- 68 Turro NJ, Kraeutler B, Anderson DR. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 7435–7437
- 69 Turro NJ, Chow MF, Chung CJ, Tanimoto Y, Weed G. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 4574–4576
- 70 Sakaguchi Y, Nagakura S, Hayashi H. *Chem Phys Lett*, 1980, 72: 420–423
- 71 Sakaguchi Y, Hayashi H, Nagakura S. *J Phys Chem*, 1982, 86: 3177–3184
- 72 Turro NJ, Chow MF, Chung CJ, Weed GC, Kraeutler B. *J Am Chem Soc*, 1980, 102: 4843–4845
- 73 Sakaguchi Y, Hayashi H. *J Phys Chem*, 1984, 88: 1437–1440
- 74 Tanimoto Y, Udagawa H, Itoh M. *J Phys Chem*, 1983, 87: 724–726
- 75 Tanimoto Y, Shimizu K, Udagawa H, Itoh M. *Chem Lett*, 1983, 12: 353–356
- 76 Ulrich T, Steiner UE, schlenker W. *Tetrahedron*, 1986, 42: 6131–6142
- 77 Evans CH, Scaiano JC. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 2694–2701
- 78 Turro NJ, Chow MF, Chung CJ, Tung CH. *J Am Chem Soc*, 1980, 102: 7391–7393
- 79 Turro NJ, Chow MF, Chung CJ, Tung CH. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 1572–1577
- 80 Levin PP, Kuzmin VA. *Chem Phys Lett*, 1990, 165: 302–308
- 81 Wakasa M, Sakaguchi Y, Hayashi H. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 8171–8176
- 82 Wakasa M, Sakaguchi Y, Nakamura J, Hayashi H. *J Phys Chem*, 1992, 96: 9651–9656
- 83 Hayashi H, Sakaguchi Y, Kamachi M, Schnabel W. *J Phys Chem*, 1987, 91: 3936–3938
- 84 Hayashi H, Sakaguchi Y, Tsunooka M, Yanagi H, Tanaka M. *Chem Phys Lett*, 1987, 136: 436–440
- 85 Wakasa M, Sakaguchi Y, Hayashi H. *J Phys Chem*, 1993, 97: 1733–1735
- 86 Wakasa M, Sakaguchi Y, Hayashi H. *Chem Phys Lett*, 1991, 176: 541–545
- 87 Wu JQ, Baumann D, Steiner UE. *Mol Phys*, 1995, 84: 981–994
- 88 Wakasa M, Hayashi H. *Chem Phys Lett*, 1994, 229: 122–126
- 89 Turro NJ, Khudyakov IV, Gopidas KR. *Chem Phys*, 1992, 162: 131–143
- 90 Sakaguchi Y, Hayashi H. *Chem Phys Lett*, 1984, 106: 420–424
- 91 Turro NJ, Lei X, Gould IR, Zimmt MB. *Chem Phys Lett*, 1985, 120: 397–400
- 92 Sakaguchi Y, Hayashi H. *Chem Phys*, 1992, 162: 119–129
- 93 Chen J, Mori Y, Sakaguchi Y, Hayashi H. *Mol Phys*, 2002, 100: 1355–1363
- 94 Miura T, Maeda K, Murai H, Ikoma T. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 267–271
- 95 Miura T, Maeda K, Oka Y, Ikoma T. *J Phys Chem B*, 2018, 122: 12173–12183
- 96 Wu W, Yin B, Peng W, Zhao Y, Zhou Z, Sheng H, Ma W, Zhang C. *iScience*, 2021, 24: 102458
- 97 Sun M, Chen C, Chen L, Liang J, Cheng J, Li J, Bai S, Jie J, Su H, Gao S, Zhou L. *Angew Chem Int Ed*, 2026, 65: e18648
- 98 Margulis LA, Khudyakov IV, Kuzmin VA. *Chem Phys Lett*, 1985, 119: 244–250
- 99 Tanaka M, Yago T, Sakaguchi Y, Takamasu T, Wakasa M. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 1936–1943
- 100 Wakasa M. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 9434–9436
- 101 Hamasaki A, Yago T, Takamasu T, Kido G, Wakasa M. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 3375–3379
- 102 Wakasa M, Yago T, Hamasaki A. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 10559–10561
- 103 Yago T, Hamasaki A, Tanaka M, Takamasu T, Wakasa M. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 21063–21071
- 104 Okada T, Yago T, Takamasu T, Wakasa M. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 3490–3497
- 105 Yago T, Ishii Y, Wakasa M. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 22356–22367
- 106 Sun M, Cheng J, Chen C, Jie J, Su H, Gao S, Zhou L. *Molecules*, 2026, 31: 886
- 107 Taguchi A, Schüth F. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, 77: 1–45
- 108 Soler-Illia GJAA, Sanchez C, Lebeau B, Patarin J. *Chem Rev*, 2002, 102: 4093–4138
- 109 Yamaguchi A, Teramae N. *ANAL SCI*, 2008, 24: 25–30
- 110 Roy I, Ohulchanskyy TY, Bharali DJ, Pudavar HE, Mistretta RA, Kaur N, Prasad PN. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 279–284

- 111 Jung C, Kirstein J, Platschek B, Bein T, Budde M, Frank I, Müllen K, Michaelis J, Bräuchle C. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 1638–1648
- 112 Takahara S, Kittaka S, Mori T, Kuroda Y, Takamuku T, Yamaguchi T. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 14385–14393
- 113 Okazaki M, Konishi Y, Toriyama K. *Chem Phys Lett*, 2000, 328: 251–256
- 114 Konishi Y, Okazaki M, Toriyama K, Kasai T. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 9101–9106
- 115 Okazaki M, Toriyama K, Oda K, Kasai T. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4: 1201–1205
- 116 Okazaki M, Toriyama K. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 9122–9129
- 117 Okazaki M, Iwamoto S, Sueishi Y, Toriyama K. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 786–793
- 118 Maeyama T, Matsui H, Yago T, Wakasa M. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 22190–22196
- 119 Sakaguchi Y, Hayashi H. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 549–555
- 120 Shimada E, Nagano M, Iwahashi M, Mori Y, Sakaguchi Y, Hayashi H. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 2997–3007
- 121 Lide DR. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 77th ed.* Boca Raton: CRC Press, 1996. 6–151
- 122 Feskov SV, Rogozina MV, Ivanov AI, Aster A, Koch M, Vauthey E. *J Chem Phys*, 2019, 150: 024501
- 123 Wakasa M, Hayashi H. *J Phys Chem*, 1996, 100: 15640–15643
- 124 Hamasaki A, Yago T, Wakasa M. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 14185–14192
- 125 Liu M, Zhu J, Zhao G, Li Y, Yang Y, Gao K, Wu K. *Nat Mater*, 2025, 24: 260–267
- 126 Werner HJ, Schulten K, Weller A. *Biochim Biophys Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1978, 502: 255–268
- 127 Hoff AJ, Rademaker H, Van Grondelle R, Duysens LNM. *Biochim Biophys Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1977, 460: 547–554
- 128 Blankenship RE, Schaafsma TJ, Parson WW. *Biochim Biophys Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1977, 461: 297–305
- 129 Haberkorn R, Michel-Beyerle ME. *Biophys J*, 1979, 26: 489–498
- 130 Ogrodnik A, Remy-Richter N, Michel-Beyerle ME, Feick R. *Chem Phys Lett*, 1987, 135: 576–581
- 131 Chaves I, Pokorny R, Byrdin M, Hoang N, Ritz T, Brettel K, Essen LO, van der Horst GTJ, Batschauer A, Ahmad M. *Annu Rev Plant Biol*, 2011, 62: 335–364
- 132 Ritz T, Adem S, Schulten K. *Biophys J*, 2000, 78: 707–718
- 133 Schulten K, Swenberg CE, Weller A. *Z für Physikalische Chem*, 1978, 111: 1–5
- 134 Timmel CR, Till U, Brocklehurst B, Mclauchlan KA, Hore PJ. *Mol Phys*, 1998, 95: 71–89
- 135 Maeda K, Robinson AJ, Henbest KB, Hogben HJ, Biskup T, Ahmad M, Schleicher E, Weber S, Timmel CR, Hore PJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 4774–4779
- 136 Yang ZS, Gao S, Zhang JL. *Natl Sci Rev*, 2024, 11: nwae069
- 137 Wu W, Guo X, Dai C, Zhou Z, Sun H, Zhong Y, Sheng H, Zhang C, Yao J. *J Phys Chem B*, 2022, 126: 1895–1903
- 138 Lu J, Ding J, Xia Z, Yang Z, Lv C, Zong S, Cao J, Zhou D, Long S, Sun W, Du J, Fan J, Peng X. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 18100–18109
- 139 Zhang S, Yang ZS, Wang BW, Gao S, Zhang JL. *Chem Sci*, 2025, 16: 19110–19117

Advances on magnetic field effects in photochemical processes based on the radical pair mechanism

Mingli Sun^{1,2}, Junlong Zhang^{3*}, Song Gao^{1,5,6*}, Linan Zhou^{1,2,4*}

¹ Spin-X Institute, South China University of Technology, Guangzhou 511442, China

² School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

³ Institute of Inorganic Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

⁴ State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

⁵ Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry, LIFM, IGCME, GBRCE for Functional Molecular Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

⁶ Beijing National Laboratory of Molecular Science, Beijing Key Laboratory of Magnetoelectric Materials and Devices, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding authors (email: zhangjunlong@pku.edu.cn; gaosong@mail.sysu.edu.cn; zhoulinan@scut.edu.cn)

Abstract: As a non-contact, non-destructive external physical field with extremely high spatial penetration, magnetic fields show great application potential in the fields of green chemistry and photocatalytic regulation. This paper systematically reviews the research progress on magnetic field effects in photochemical processes based on the radical pair mechanism. First, the basic physical mechanisms of magnetic field-regulated spin state transitions (including the hyperfine coupling mechanism, Δg mechanism, level crossing mechanism, and relaxation mechanism) and the core prerequisite of the kinetic matching principle for their functioning are elaborated. To address the bottleneck wherein the rapid diffusion of radicals in liquid-phase photochemical reactions hinders the manifestation of magnetic field effects, this paper systematically summarizes three strategies for achieving kinetic matching: (i) fundamentally eliminating diffusion separation via covalent coupling; (ii) decelerating the diffusion rate by increasing system viscosity or introducing nanoconfinement; and (iii) accelerating spin evolution by enhancing spin mixing mechanisms to match the fast diffusion process. Furthermore, this paper explores natural confinement and nonlinear kinetic amplification effects within biological and complex systems. Finally, this paper summarizes the important breakthroughs made in current spin chemistry in terms of microscopic mechanism analysis, macroscopic yield regulation, and biomedical applications, and prospects the future design of highly efficient photocatalytic systems based on spin coherent control, the development of novel magneto-optical materials, and applications at the *in vivo* level.

Keywords: magnetic field effect, photochemical processes, radical pair mechanism, kinetic matching

doi: [10.1360/SSC-2026-0114](https://doi.org/10.1360/SSC-2026-0114)