



有机体系的光探测磁共振研究

谢艺¹, 王烨欣^{2*}, 高松^{1,3,4}, 蒋尚达^{1,2*}

1. 华南理工大学自旋科技研究院, 化学与化工学院, 发光材料与器件全国重点实验室, 粤港澳光电磁功能材料联合实验室, 广东省高等学校功能分子工程基础研究卓越中心, 广州 511442
2. 粤港澳大湾区(广东)量子科学中心, 深圳 518045
3. 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, 广东省高等学校功能分子工程基础研究卓越中心, 广州 510275
4. 北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: wangyexin@scut.edu.cn; jiangsd@scut.edu.cn

收稿日期: 2026-05-12; 接受日期: 2026-06-16; 网络版发表日期: 2026-08-03

国家自然科学基金(编号: 22488101, 22325503, 22250001)和中央高校基本科研业务费(2024ZYGXZR004)资助项目

摘要 分子自旋科技在精密测量、灵敏传感等领域均有重要的应用前景。电子顺磁共振技术受限于热布居的低极化度而难以对微观自旋体系进行研究。光探测磁共振技术依靠光泵浦产生的高效自旋极化与高灵敏度的光信号探测手段, 有望成为研究分子自旋体系的强有力工具。本文聚焦于有机分子体系中自旋-光相互作用的最新研究进展, 介绍了基于光激发亚稳三重态与基态三重态双自由基的光探测磁共振研究及性能优化策略, 以及基于光探测磁共振技术的反应产率探测磁共振在生物活体中对光激发产生的自旋关联自由基对的监测与调控。有机分子凭借结构可设计、能级可调及生物相容性好等优势, 有望成为推动自旋量子技术实际应用的关键材料。

关键词 自旋科技, 光探测磁共振, 有机自由基, 反应产率探测磁共振, 荧光蛋白, 自旋相关自由基对

1 引言

科学家对自旋作为物质基本属性的认识, 推动着磁性材料、原子光谱、自旋电子学等领域不断深入的研究, 并催生出了磁共振谱学、信息磁存储、自旋霍尔效应、高温超导等重要技术应用。分子自旋科学是一门聚焦于分子内电子自旋特性的前沿交叉学科, 旨在研究其物理本质并探索其在信息、材料及生命科学等领域的应用^[1]。进入21世纪后, 随着科技水平的发展, 许多前沿量子技术被开发用于各个交叉领域。关于分子中电子自旋的量子相干性、自旋极化与态读出的研

究正不断受到学界的关注。利用电子自旋与环境的相互作用, 可以探测包括磁场^[2]、电场^[3]、温度^[4,5]在内的多种物理效应, 其在精密测量、原位传感等领域具有广泛的应用前景。

化学领域对电子自旋的研究主要使用电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)技术, 即通过外加磁场产生塞曼效应, 使分子中的电子产生自旋能级的劈裂, 并与施加的微波发生磁共振引发跃迁。但这类方法中, 磁共振信号多依靠能级之间热平衡的布居差产生, 并作为微波信号读出, 对样品中的自旋检出限只能达到约 10^9 的数量级。这使得人们几乎不可能

引用格式: Xie Y, Wang YX, Gao S, Jiang SD. Optically detected magnetic resonance research of organic systems. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 2580–2591, doi: 10.1360/SSC-2026-0102

对微观体系中的少量自旋信号进行检测与研究, 阻碍了自旋量子技术在微观尺度乃至单个分子研究中的应用.

光探测磁共振(optically detected magnetic resonance, ODMR)技术利用光极化实现自旋量子态的高效初始化, 并通过探测光学信号来表征磁共振行为(图1). 相较于传统的电子顺磁共振技术, ODMR能够显著提升信噪比与自旋极化度, 从而为分子自旋体系的研究提供了强有力的工具. 光作用于分子自旋的一种常见机理是将分子激发后, 自旋单重态与三重态之间发生选择性的系间窜越(intersystem crossing, ISC)过程, 三重态的不同磁能级对应不同的速率. 由于这种自旋选择性, 一方面三重态上的布居会发生极化, 另一方面不同磁能级会产生不同的荧光强度, 这使得通过光读出自旋态成为可能. 光信号检测的灵敏度远超传统EPR中的微波检测, 光极化的自旋态也能达到远超热布居差的极化程度. 因此ODMR技术是探索微观自旋体系, 将自旋量子技术推广应用的重要研究方向.

有机自由基分子由于本身具有未成对电子自旋, 且能被光激发完成初始化, 成为化学领域ODMR研究的典型体系. 有机分子拥有传统固态材料缺陷自旋(如金刚石色心)所不具备的一系列优势, 如能级的可调性和分子结构可设计性等, 因而适于面向器件制备发展丰富的实用材料体系. 在生命科学方面, 有机自由基也是生化反应中普遍存在的中间产物. 对生物体内源有机自由基的ODMR研究也将助力生物、医药等领域中关于生物体内成像^[6]、中间产物检测甚至生化反应调控等方面的研究. 例如, 近年提出的关于候鸟导航原理的猜想, 正是基于鸟类视网膜中受到地磁场的调节的光生自由基对的生化反应倾向^[7].

本文旨在简要回顾有机体系的ODMR研究发展历程, 总结部分近年基于有机分子的ODMR研究工作, 并探索分子有机化合物与生物大分子在自旋-光学耦合方面的应用前景及其发展意义.

2 有机分子体系中的光极化过程与光探测磁共振研究

自旋系统处于稳态时, 各个磁能级之间由热平衡产生的自旋极化程度通常很低. 同时, 受限于探测灵敏度的不足与较大的热扰动噪声, 对小系综或单个自

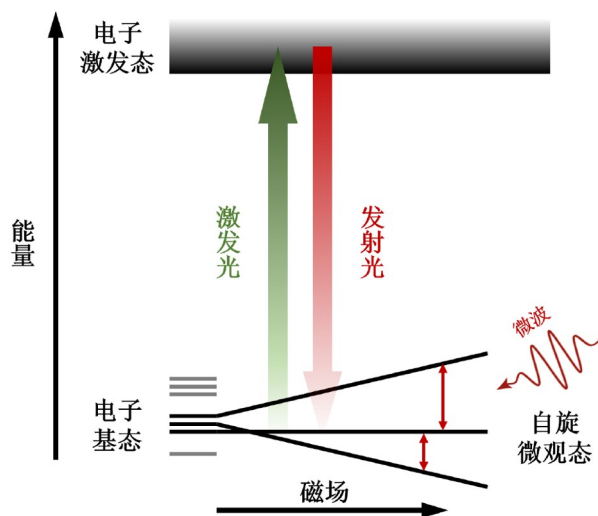


图1 (网络版彩图) ODMR实验中的光物理过程与原理示意图. 体系的自旋微观态在外加磁场下发生能级劈裂, 在光激发-发射过程中不断积累自旋极化. 通过施加微波引发自旋微观态之间的共振跃迁, 同时探测体系由于布居扰动使荧光强度变化, 从而实现体系自旋态的光信号读出

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the photophysical processes and principles in ODMR experiments. The spin microstates of the system are split by an external magnetic field, leading to an accumulation of spin polarization during the photoexcitation-emission cycle. Applying a microwave field to induce resonant transitions between spin microstates, the system's spin state is optically read out by detecting fluorescence intensity variations resulting from population perturbations.

旋的自旋态的探测常因信噪比过低而难以实现. 有机分子通过光致自旋极化能够得到远超热平衡态的布居差, 该过程往往需要分子的光激发态发生自旋选择性的ISC过程. 因此最早关于有机分子体系的ODMR研究是在光激发后生成的亚稳三重态上进行的^[8]. 而随着近年来各类自由基的设计合成, 研究者发现相当一部分自由基中的电子自旋也表现出良好的量子相干性与光学活性. 将两个自由基分子偶联形成的双自由基体系, 因具有稳定的基态三重态在近几年也逐渐作为自旋-光相互作用的研究对象受到关注.

2.1 有机分子的光激发亚稳三重态的ODMR研究

有机分子体系的ODMR研究最早受到广泛关注是在并五苯分子上开始的. 早在1993年, Köhler等与Wrachtrup等^[9,10]同时独立报道了对掺杂在对三联苯晶体中的单个并五苯分子进行ODMR研究的文章. 在约1.5 K的超低温环境下, 分子从基态单重态 S_0 被激发至激发单重态 S_1 , 通过ISC转变为亚稳三重态 T_1 , 并呈现

非热力学平衡的极化状态($T_x > T_y > T_z$). 由于三重态回到基态的ISC过程具有自旋选择性, 其速率各不相同($k_x > k_y > k_z$), 当施加微波使三重态上自旋能级发生磁共振跃迁时, T_x 上的布居被转至弛豫速率更慢的 T_z , 回到基态的布居减少, 使得体系 S_0 - S_1 激发发射的荧光强度下降, 由此产生了ODMR信号(图2a). Köhler等^[9]在定磁场下测定了分子荧光强度与微波频率的关系图, 当三重态的自旋能级差与微波频率相匹配时, 观察到磁共振导致的荧光强度下降, 并且发现单个分子的荧光变化行为与系综样品的行为完全一致(图2b). Wrachtrup

等^[10]则在两个不同的微波频率下观察到了 T_y - T_z 与 T_x - T_z 自旋亚能级之间的磁共振跃迁, 其导致的体系荧光强度变化也有所不同(图2c).

1998年, Brouwer等^[11]把第(terrylene, 图2a)分子作为并五苯的替代品掺杂到对三联苯单晶中, 在1.8 K的温度下测得了单个第分子的ODMR信号, 并实现了自旋极化的光激发三重态上的自旋量子操控. 这说明了有机分子的高效自旋光极化并不局限于并五苯类似物, 有多样的体系结构可供选择.

2024年, Bayliss等^[12]成功在室温条件下观察到了

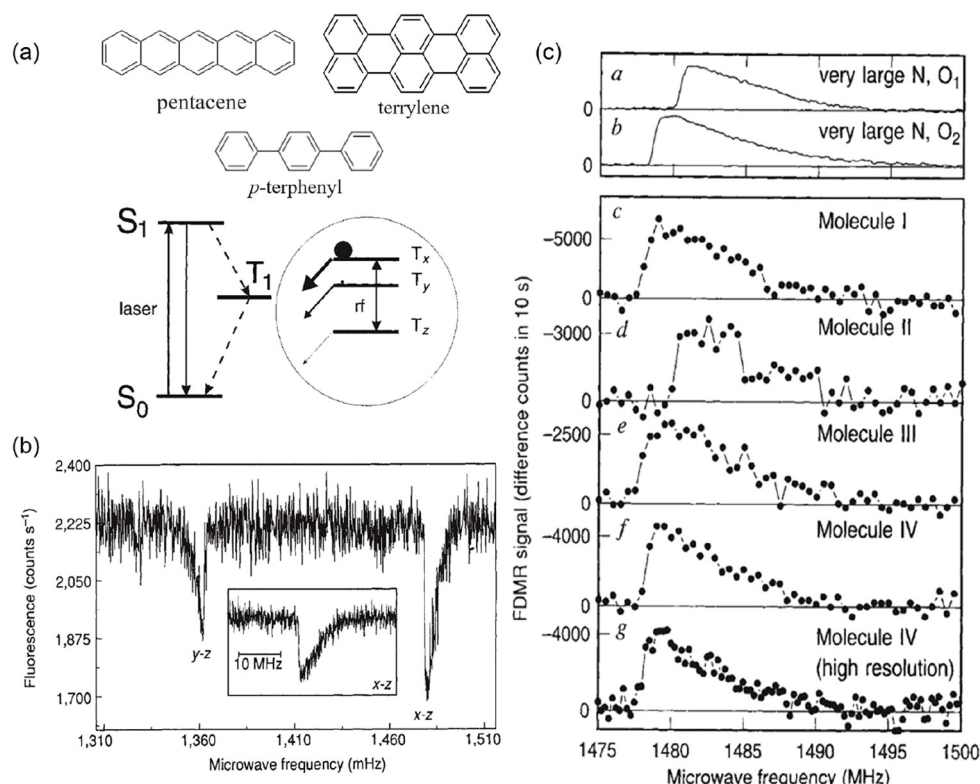


图 2 (网络版彩图) (a) 并五苯、第与对三联苯的化学结构. 并五苯的能级图, S_0 和 S_1 分别表示基态和第一激发单重态^[9]. 箭头表示由激光导致的两个态之间的激发-发射循环. T_1 是最低三重态, 其布居与退布居(由虚线表示)即为系间窜越过程. 右侧为三重态的放大图, $T_{x,y,z}$ 为零场分裂作用产生的三个自旋子能级, 能级上的黑色圆形表示布居数的比例, 单箭头的粗细表示退布居的速率大小, T_x 与 T_z 之间的双向箭头表示施加微波导致的自旋能级跃迁. (b) 在不同实验条件下检测到并五苯的 T_x - T_z 跃迁的ODMR信号^[9]. 上部是含有大量并五苯分子样品的ODMR测试谱图, 下部是对五个不同的单并五苯分子进行ODMR测试的谱图. (c) 当微波场与 y - z 或 x - z 跃迁共振时, 单个并五苯分子的荧光强度降低^[10].

Figure 2 (Color online) (a) Chemical structures of pentacene (Pc), terrylene, and *p*-terphenyl (PTP). Energy-level diagram for pentacene. S_0 and S_1 denote the ground state and the first excited singlet state^[9]. The arrows indicate the excitation-emission cycle between these states produced by the laser. T_1 is the lowest triplet state, which is populated as well as depopulated by intersystem crossing processes (indicated by the broken arrows). The right side shows an enlarged view of the triplet state. $T_{x,y,z}$ represent the three spin sublevels generated by ZFS. The black circles on the energy levels indicate the proportion of the population, and the thickness of the single arrow represents the rate of population decay at that level. The double-headed arrow between T_x and T_z denotes spin-state transitions induced by applied microwave radiation. (b) T_x - T_z transition of pentacene detected with ODMR for various experimental conditions^[9]. The upper panel shows the ODMR spectrum of the sample with a massive number of pentacene molecules. The lower panel shows the spectrum of 5 different pentacene molecules. (c) Decrease of the fluorescence intensity of a single pentacene molecule when the microwave field is resonant with the y - z or the x - z transition^[10].

零场下并五苯系综的ODMR, 并通过改变磁场大小与微波频率获得了二维的ODMR谱图(图3a)。随后设计脉冲序列对三重态上自旋量子态进行量子相干操控实验, 得到相干时间 $T_2=1.17\ \mu\text{s}$ 。次年, Bayliss等^[13]又用一种氮取代的并五苯体系——6,13-二氮并五苯(6,13-diazapentacene, DAP)替代原并五苯掺杂于对三联苯中进行ODMR实验研究。发现该分子在室温下的ODMR对比度相较于并五苯提高了一倍左右, 自旋相干时间也增长至 $1.71\ \mu\text{s}$ 。如图3b所示, 含氮原子的DAP光生亚稳三重态 T_1 上不同子能级弛豫回基态 S_0 的ISC速率差较并五苯显著增大, 展现出更显著的自旋选择性。这意味着DAP分子的光致自旋极化更加高效, 因而能在与受温度主导的自旋-晶格弛豫(自旋去极化过程)的竞争占据优势。由此, 该分子即便在室温环境下也能够观察到显著的光致自旋极化现象。更高的极化度也意味着体系应用于精密测量、灵敏传感等技术时信号灵敏度更高。他们的工作证明有机分子体系的ODMR研究并不依赖于低温条件, 也进一步展现了分子的化学设计对其在室温下的量子传感能力的显著提升, 更促进了未来在有机体系中针对光极化与ISC过程规律的构效关系研究。

2.2 有机双自由基分子基态三重态的ODMR研究

以上有机分子需要在光激发生成的亚稳三重态上完成自旋极化与微波操控。这带来的最大问题便是自旋极化的亚稳态寿命较短, 且由ISC过程转化得到的三重态含量较少, 对光学探测在响应速度与灵敏度两方面都提出了较高的要求。当双自由基分子两个自旋之间的作用使其稳态三重态在热平衡条件下具有显著布居时, 其ISC过程可诱导稳态三重态实现光泵浦自旋极化, 并伴随体系荧光强度的改变。施加共振微波引发三重态磁能级间的跃迁, 通过读出光信号的变化即可解析自旋的磁共振行为, 这便是有机双自由基分子的ODMR原理。

Wasielowski等^[14]在2024年报道了一例通过苯环间位连接的双自由基分子(1,3-二[三(2,4,6-三氯苯基)-甲基]苯双自由基, $m\text{-(TTM)}_2$)在85 K温度下的ODMR实验(图4a, b), 实现了在有机自由基分子体系中基于光致发光过程的自旋极化与态读出。2025年, 他们在原有的 $m\text{-(TTM)}_2$ 分子基础上, 在桥联苯环的邻位上新增一个甲基得到 $\text{CH}_3\text{-}m\text{-(TTM)}_2$ ^[15]。由于后者改变了基

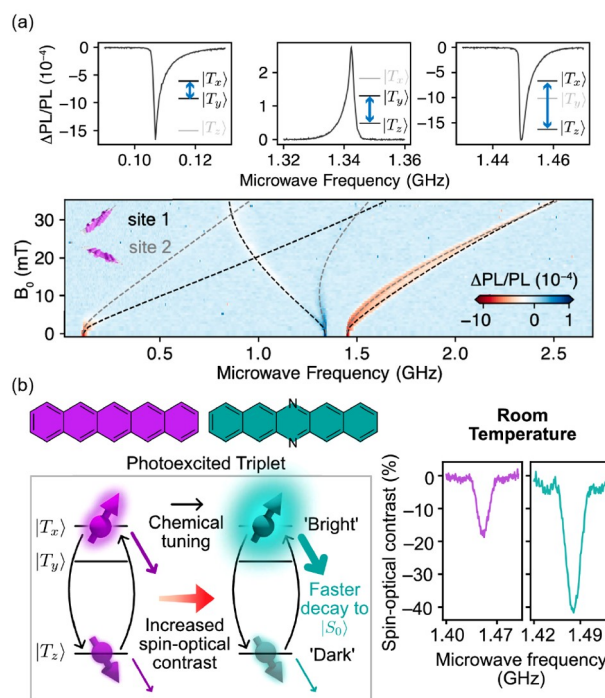


图3 (网络版彩图) (a) 0.01%并五苯掺杂的对三联苯单晶的连续波ODMR谱图, 分别在零磁场(上)及随磁场变化(下)情况下测定^[12]。(b) 并五苯及DAP之间自旋动力学的变化如何增强ODMR对比度。掺杂在对三联苯中的并五苯与DAP的脉冲ODMR谱图显示DAP对比度约为40%, 显著高于并五苯^[13]

Figure 3 (Color online) (a) Continuous-wave ODMR spectra of a 0.01% doped Pc:PTP single crystal, measured at zero field (up) and as a function of magnetic field (down) ^[12]. (b) ODMR contrast can be enhanced due to modified spin dynamics between Pc and DAP. Pulsed ODMR spectra of Pc:PTP and DAP:PTP, showing 40% contrast in DAP, which is significantly higher than in Pc ^[13].

团之间的空间位阻, 两个自由基之间增大的夹角使分子几何结构接近 C_{2h} 对称性, 激发态ISC的自旋选择性得到明显提升。相较于原分子, ODMR的对比度也提高了一个数量级。并且他们在该体系中实现了对有机自由基分子基态的脉冲ODMR实验(图4c)。

双自由基分子中, 自旋耦合的类型与大小取决于自由基对之间的距离与几何结构, 若是铁磁耦合, 自旋平行排列形成的基态三重态能量会低于反平行排列形成的单重态, 反铁磁耦合则反之。2025年, Friend等^[16]的工作展示了一例基态为单重态的反铁磁耦合双自由基的光极化。他们设计了一个自旋间存在弱反铁磁耦合的双自由基分子 $M_2\text{TMM-3Flr-M}_2\text{TMM}$, 由于三重态 T_0 的能级十分接近基态单重态 S_0 , 在大部分环境温度下 T_0 都有显著的布居(图5a, b)。他们通过超快

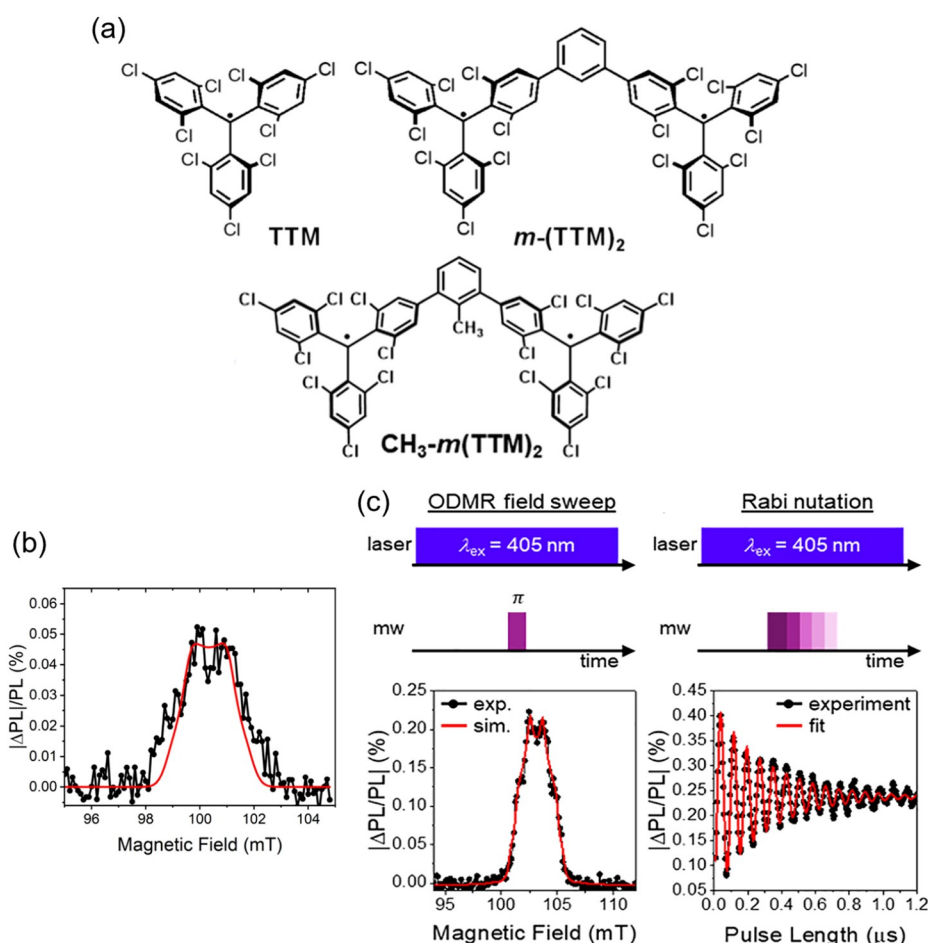


图 4 (网络版彩图) (a) 荧光单自由基TTM及双自由基 m -(TTM)₂与CH₃- m -(TTM)₂的化学结构. (b) 在85 K温度下, S波段频率(2.87 GHz)下, 检测到冻结在2-MeTHF中 m -(TTM)₂的ODMR实验谱图(黑)及其模拟谱图(红)^[14]. (c) 在85 K温度下, S波段频率(2.87 GHz)下, 对冻结在2-MeTHF中CH₃- m -(TTM)₂的实验激光与微波脉冲示意图以及磁共振下的荧光检测谱图, 左图为ODMR的实验(黑)与模拟谱(红), 右图为实验(黑)与拟合(红)的光检测Rabi振荡, 频率约为13 MHz^[15]

Figure 4 (Color online) (a) Chemical structures of luminescent mono-radical TTM and diradical m -(TTM)₂ and CH₃- m -(TTM)₂. (b) Experimental (black) and simulated (red) ODMR spectrum of m -(TTM)₂ in frozen 2-MeTHF at S-band frequencies and 85 K [14]. (c) Experimental laser and microwave pulse schemes and fluorescence-detected magnetic resonance spectra of CH₃- m -(TTM)₂ in frozen 2-MeTHF at S-band frequencies (2.87 GHz) and 85 K. Left is experimental (black) and simulated (red) ODMR spectra [15]. Right is experiment (black) and fitted (red) optically detected Rabi nutation with a Rabi frequency of ~13 MHz.

光谱等手段同时观察到了可分辨的单重态与三重态激子行为, 并且二者均具有极高的量子产率. 在100 K下将样品置于微波谐振腔内进行光激发与磁共振实验, 并检测荧光强度的变化, 得到了体系的ODMR谱图(图5c). 该研究还通过对样品施加强磁场引起三重态能级的塞曼分裂, 将其中的 $T_{0,-}$ 变为基态, 诱导体系自旋极化在该磁能级上, 并利用0.25 K的超低温环境显著提升体系的自旋极化程度. 在该实验条件下分别测量了体系在微波开/关状态下的荧光光谱. 对比发现, 微波引发磁共振时三重态的荧光发射明显减弱而单重态发

射增强(图5d). 这一现象说明由 $T_{0,-}$ 激发产生的 $T_{1,-}$ 发生ISC转变为单重态 $S_{1,0}$ 的速率显著低于 $T_{0,0}$ 激发产生的 $T_{1,0}$, 因此在微波共振时, 体系的布居向单重态发生显著的迁移. 这佐证了有机体系的光激发三重态确实能够发生自旋选择性ISC, 诱导基态发生自旋极化.

同年, Roggors等^[17]将2,2'-二萘基重氮甲烷作为前体分子嵌入结构类似的2,2'-二萘基酮(DNK)的晶体中, 在光照后前体分子解离生成2,2'-二萘基卡宾双自由基(DNC, 图6a). 由于受到晶格环境的保护, 具有高反应活性的卡宾双自由基得以保持稳定, 并表现出自旋-光

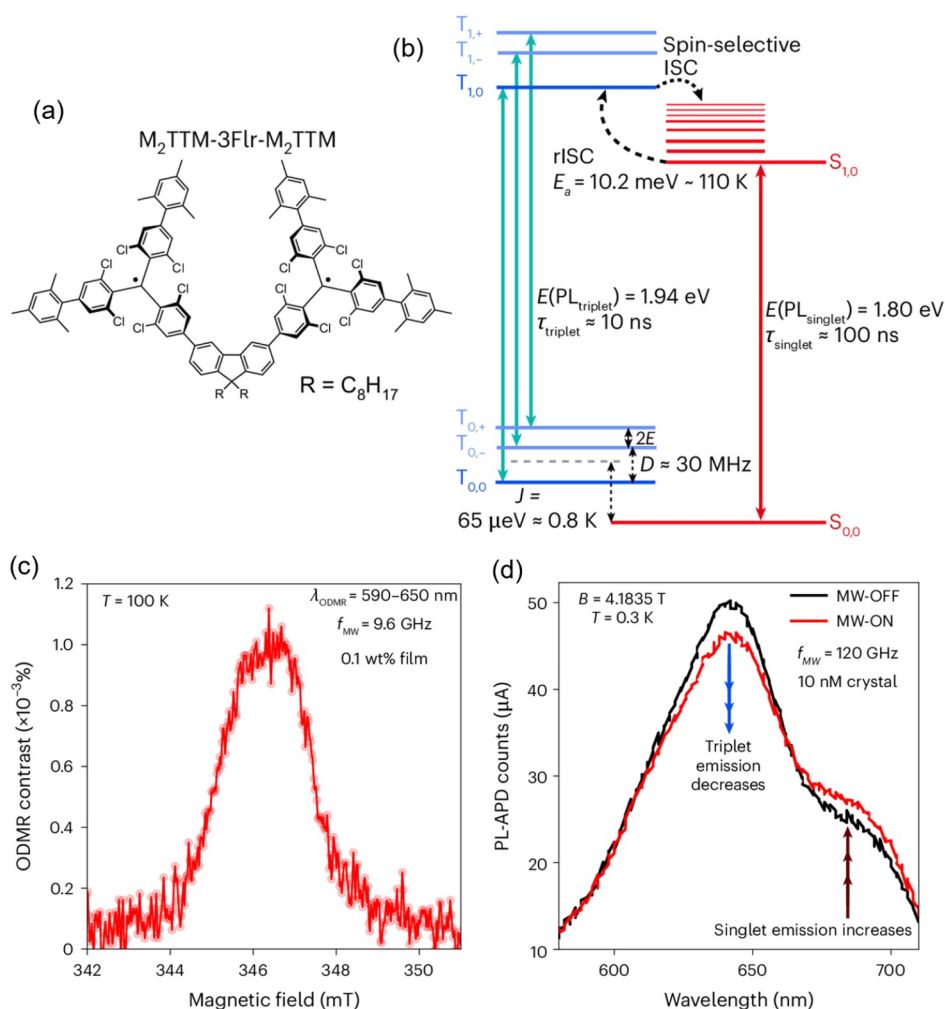


图 5 (网络版彩图) (a) 双自由基分子 $M_2TTM-3Flr-M_2TTM$ 的分子结构. (b) 单重态和三重态的基态与激发态在零磁场下的能级图, 图中标出实验中测定的能量值, D 与 E 是零场分裂张量的轴向分量与横向分量. (c) 在100 K温度X波段EPR条件下使用荧光探测磁共振检测自旋-光相互作用. f_{MW} 为施加微波的频率. (d) 在0.3 K温度与4.1835 T磁场中磁共振条件下对比开关微波时的荧光光谱变化^[16]

Figure 5 (Color online) (a) The molecular structure of the $M_2TTM-3Flr-M_2TTM$ diradical. (b) An energy level diagram for ground and excited states of the singlet and triplets, shown at close to zero magnetic field. The energy values as determined from experiment are indicated. D and E are the axial and rhombic components of the zero-field splitting tensor. (c) At 100 K and X-band EPR conditions, fluorescence-detected magnetic resonance was used to detect the spin-optical interaction. f_{MW} , frequency of the microwave. (d) Comparison of fluorescence spectrum changes upon microwave switching on spin resonance conditions at 0.3 K and 4.1835 T [16].

相互作用. 该工作借助602.8 nm的窄线宽激光对样品进行共振激发, 在ODMR实验中得到了>40%的对比度(图6b). 他们还使用氘代萘基的分子合成类似的单晶样品, 在去除绝大部分核自旋的低磁噪声环境中得到了较同类分子高一个数量级的自旋相干时间($T_2 = 157(4) \mu\text{s}$). 同时, 脉冲章动实验测得了样品体系三重态的Rabi振荡, 实现了对该卡宾双自由基自旋态的任意量子相干操控(图6c). 上述研究的进展表明, 通过对

分子结构的合理设计与精准调控能够有效提升有机双自由基体系的光学性能、自旋光极化程度与量子相干性.

3 生物体中自由基对的磁光效应与反应产率探测磁共振

近年来, 基于自旋量子系统的光探测进行精密量

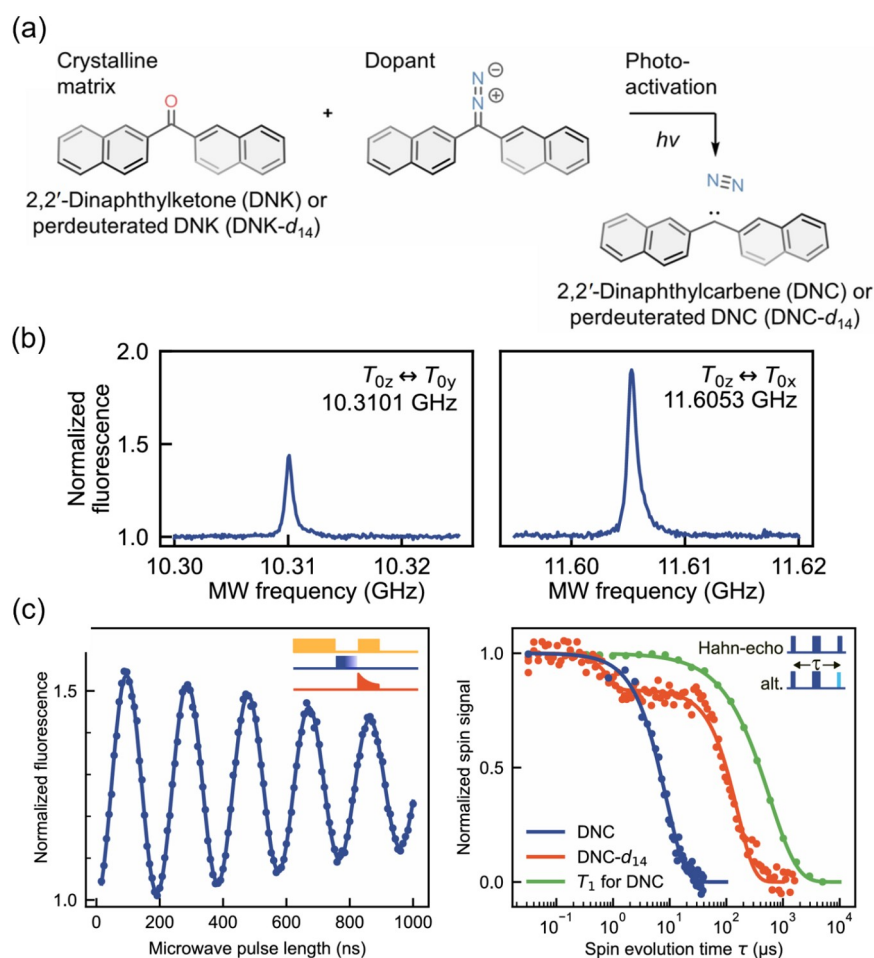


图 6 (网络版彩图) (a) 掺杂在DNK分子晶体中的前体分子受到光激活, 发生光解离生成DNC分子. (b) 在5 K温度下激光共振激发(602.8 nm, 50 nW)与变频微波场条件下, 当微波频率与自旋跃迁 $T_{0z} \leftrightarrow T_{0y}$ 或 $T_{0z} \leftrightarrow T_{0x}$ 共振时出现ODMR谱峰, 后者的对比度达到了47.5(4)%. (c) DNC-in-DNK的自旋量子相干操控实验, 包含自旋态 $T_{0z} \leftrightarrow T_{0x}$ 跃迁的Rabi振荡, 插图实验脉冲序列, 对DNC和DNC- d_{14} 的Hahn回波测量, 插图实验脉冲序列, 对归一化数据进行指数衰减拟合得到DNC和DNC- d_{14} 的相干时间分别为 $T_2=157(4)$ 和 $8.6(3)$ μ s^[17]

Figure 6 (Color online) (a) Precursor molecules doped within DNK molecular crystals are photo-activated and undergo photodissociation to form DNC molecules. (b) At 5 K temperature, continuous resonant laser excitation (602.8 nm, 50 nW) and a microwave (MW) field with variable frequency reveal ODMR peaks when the MW frequency is in resonance with the spin transitions $T_{0z} \leftrightarrow T_{0y}$ or $T_{0z} \leftrightarrow T_{0x}$, the latter resonance has an ODMR contrast of 47.5(4)%. (c) Quantum coherent spin manipulation of DNC-in-DNK, including Rabi oscillations on spin transition $T_{0z} \leftrightarrow T_{0x}$; the inset shows the pulse sequence, Hahn-echo measurements on DNC and DNC- d_{14} , the inset shows the pulse sequence. An exponential decay function is fitted to the normalized data and yields coherence times $T_2=157(4)$ and $8.6(3)$ μ s for DNC and DNC- d_{14} [17].

子传感、测量的技术在材料学、物理学、生物学中得到了广泛的研究与应用. 2025年, Awschalom等^[18,19]发表了将活细胞中的黄色增强荧光蛋白作为光学可寻址的自旋量子比特, 利用ODMR技术实现荧光蛋白在细胞内的精确定位与生物磁场传感的研究, 相关研究本文不再赘述.

2026年初, 连续有两篇关于生物体系中光生自由基对的ODMR研究的报道. 两项工作均基于黄素单核

苷酸(flavin mononucleotide, FMN)与荧光蛋白结合的生化系统, 在其中观察到了磁场与微波对活细胞中生化反应进程的调控. 体系在光激发下经过ISC产生的三重态会选择性地发生电荷迁移生成自旋相关自由基对(spinn-correlated radical pair, SCRPP), 导致体系荧光强度的下降. 在微波的调控下体系的荧光强度发生变化并被读出, 实现了基于光生SCRPP体系的光致自旋极化与光读出. 与前文所述的通过磁共振调控三重态上的

布居影响分子的光物理过程的ODMR研究不同, 这两项工作通过外加磁场、微波等条件调控体系自旋态的布居, 进而调控相关光化学反应的产率, 并通过探测产率导致的荧光强度变化来间接检测磁共振信号. 该技术路线也称为反应产率探测磁共振(reaction-yield-detected magnetic resonance, RYDMR). 对于自旋相关的化学反应, RYDMR技术既是验证反应机理的工具, 也是调控反应路径的重要手段.

Abrahams等^[20]开发了以MagLOV为代表的一系列磁敏荧光蛋白, 并发现其在室温下的活体细菌细胞中表现出显著的光探测磁共振效应. 他们从AsLOV2母体荧光蛋白开始, 根据需求突变并筛选出MagLOV等不同的蛋白分子. 研究发现这类蛋白的发光具有磁场效应(magnetic field effect, MFE). 在施加外磁场时, 荧光强度均会发生明显的下降, 撤去外磁场后荧光强

度又会缓慢恢复. 与磁敏荧光蛋白结合的FMN受蓝光激发后经过ISC生成三重态, 随后荧光蛋白作为电子供体, FMN作为电子受体, 二者间的电荷迁移生成自旋相关的自由基对. 由于自旋守恒, 该自由基对所携带的两个电子自旋并不互相独立, 其整体自旋态与电荷迁移前的三重态保持一致. 自由基对的三重态受到电子与核自旋之间超精细相互作用(hyperfine coupling, hfc)的影响演化为单重态, 并发生快速的电荷复合回到基态. 而外加磁场会阻碍单重态自由基对的形成, 未转变的三重态自由基对倾向于通过质子化形成更长寿命的次生自由基, 再通过细胞中缓慢的氧化还原反应回到基态. 由此, 外加磁场使得更多的自由基对无法迅速回到基态, 进而导致了体系荧光强度的减弱. 施加微波产生磁共振时, 三重态自由基对转化为单重态的路径重新被打通, 荧光强度逐渐恢复(图7a). 对表

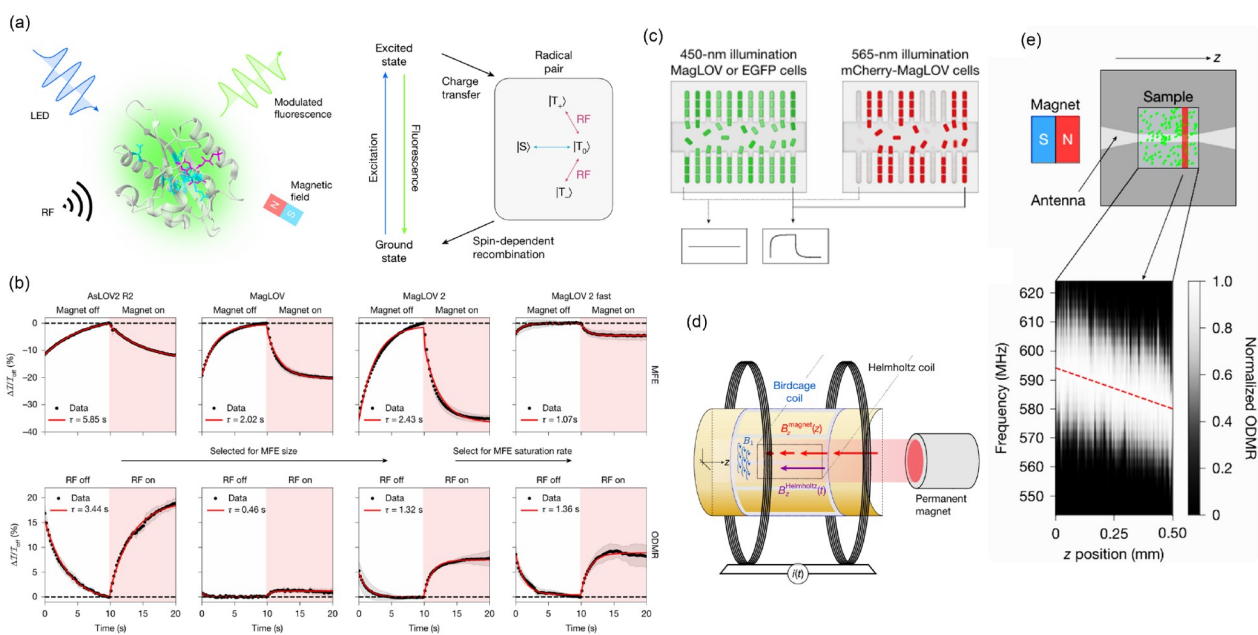


图 7 (网络版彩图) (a) AsLOV2蛋白的结构, 其中MagLOV 2突变被标出. 存在静态外磁场的情况下体系的简化光循环图, 自由基对在三重态中产生, 并由超精细相互作用驱动, 经过磁场依赖的单-三重态相互转化形成单重态. (b) 筛选MFE效应更强、饱和和速率更快的变体蛋白, 其中四个例子的MFE及ODMR实验荧光变化. (c) 基于MFE响应对细胞进行分类, 展示了在同一光谱范围内MagLOV仅产生微弱信号的情况下, 识别混有其他非磁响应荧光蛋白细胞的MagLOV蛋白细胞的可能性. (d) 定制的MRI装置示意图. (e) 演示二维平面中细胞定位的宽场显微镜设置的示意图. 在磁场线性变化的区域中ODMR频率与 z 轴位置成线性关系^[20]

Figure 7 (Color online) (a) Structure of AsLOV2 with MagLOV 2 mutations highlighted. Simplified photocycle diagram in the case of a large external magnetic field. The radical pair is born in a triplet state and undergoes field-dependent singlet-triplet interconversion to the singlet state, driven by hfc. (b) Screen for protein variants with stronger MFE effects and faster saturation rates, and the MFE and ODMR fluorescence changes for four examples. (c) Cells are classified based on MFE response, demonstrating the possibility of identifying MagLOV cells mixed with other non-magnetic responsive fluorescent cells in the same spectral range, and under conditions where MagLOV produces only a small signal. (d) Schematic of the custom-built MRI set-up. (e) Schematic of the wide-field microscopy set-up for demonstrating the localization of cells in a two-dimensional plane. In the region where the magnetic field changes linearly, the ODMR frequency is linearly related to the z -axis position ^[20].

达不同磁敏荧光蛋白分子的活细胞分别进行荧光磁响应与ODMR实验, 发现每种蛋白都有不同的ODMR对比度与MFE饱和速率(图7b). 该工作还利用不同蛋白变体MFE动力学曲线的差异, 通过单一测量数据的多路复用训练机器学习分类器, 成功对2000多个混合细胞进行区分. 为证明该方法的可靠性, 他们培养了一批通过mCherry红色荧光蛋白进行标记且仅表达少量MagLOV的细胞, 同时另一批细胞表达了与MagLOV具有相同光谱范围却无磁场效应的EGFP荧光蛋白作为干扰与之混合(图7c). 实验证明在低信号高背景噪声的环境下, 利用MFE调节荧光来辨别磁敏荧光蛋白细胞依然具有较高的准确度. 他们还将活细胞样品置于具有空间梯度磁场的微波谐振腔中, 通过检测荧光蛋白的ODMR共振频率与空间位置的关系实现对细胞进行类似核磁共振成像(magnetic resonance imaging, MRI)的空间定位, 达到了约0.6 mm的单轴精度(图7d, e).

之后, Burd等^[21]报道了在活体线虫中构建的一个基于生物荧光蛋白与FMN组合的光生自由基对系统, 其机制与Abrahams等^[20]报道文章中的机制十分类似. 该工作先在体外混合了FMN与以mScarlet为代表的一系列红色荧光蛋白(red fluorescent proteins, RFP) (图8a). 使用黄光或绿光将mScarlet蛋白激发至三重态, 光还原的黄素单核苷酸FMNH₂向mScarlet转移电子生成SCRPs. 激发单重态受到超精细相互作用的驱动与三重态发生混合, 单重态自由基对可以通过反向电荷复合(back-electron transfer, BET)过程回到基态并发射荧光, 而处于三重态的自由基对将倾向于进入后续速率较慢的生化循环反应. 当对体系施加足够的磁场 B_0 后, 原本近简并的三重态能级发生分裂, $T_{\pm}$ 与 S_1 的混合被抑制, 仅有处于 T_0 上的三重态自由基对能够有效转化为单重态, 而 $T_{\pm}$ 则更易于形成非荧光的还原型mScarlet游离基的副产物, 因而导致了系统荧光强度的下降(图8b). 当体系在静磁场中与微波发生磁共振时, $T_{\pm}$ 与 T_0 之间的跃迁使得 $T_{\pm}$ 能够继续转化为 S_1 , 荧光强度恢复. 这说明该生化反应的路径可被磁共振调节, 即存在RYDMR效应.

进一步地, 该团队将mScarlet蛋白表达在活体线虫内, 通过与生物体内源的FMN结合以直接观察生物体内的RYDMR荧光变化. 其宽场成像的实验装置可以同时观察线虫不同组织中表达的mScarlet的MFE与

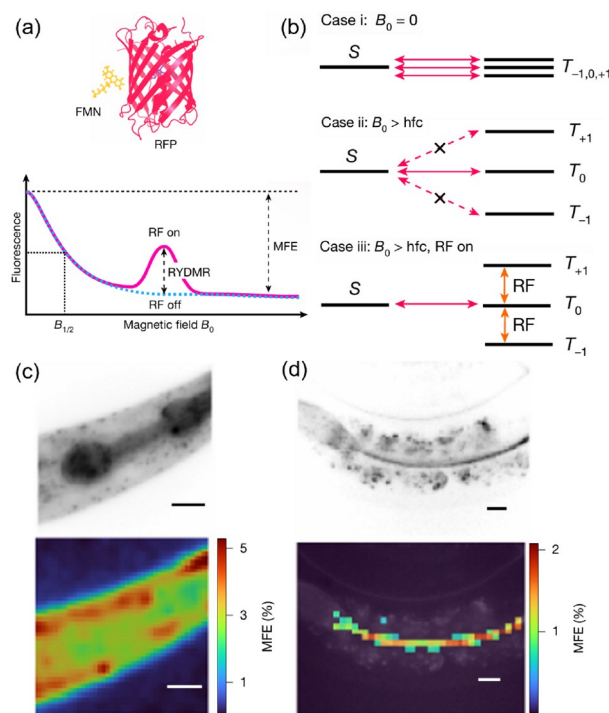


图8 (网络版彩图) (a) FMN与mScarlet蛋白的结构示意图, 在连续施加EPR频率的射频下, RFP荧光强度随静磁场强度 B_0 的变化关系, 射频引起的荧光增加即为RYDMR. (b) SCRPs中的单重态S和三重态T能级如图所示, 分别描述了 B_0 为0, B_0 大于hfc常数, 射频场与自旋能级共振三种情况下各能级上的布居转移. (c) 线虫咽部周围区域的显微照片与MFE分布情况的荧光图像. (d) 仅在肠道绒毛中表达mScarlet蛋白的线虫照片与MFE分布的荧光图像^[21]

Figure 8 (Color online) (a) The structure of mScarlet together with FMN. Schematic of RFP fluorescence intensity as a function of the static magnetic field strength B_0 , with continuous RF applied at the EPR frequency. The increase in the fluorescence resulting from the RF is the RYDMR. (b) Singlet and triplet energy levels from SCRPs are shown, describing the population transfer between energy levels for three different cases: $B_0=0$, $B_0>hfc$, and RF resonates with the spin energy level. (c) Microscopy photo and MFE distribution in the pharynx region of a nematode are shown in the fluorescence image. (d) Photo and MFE distribution from a nematode expressing mScarlet in only the microvilli of the intestine ^[21].

RYDMR差异. 从图8c中可以发现线虫咽部组织中的MFE较周围组织小了大约一半. 该工作在不同组织中选择性表达mScarlet, 得到了不同的线虫品系. 观察发现, 不同组织所表现出的MFE与RYDMR大小存在明显差异, 如肠道组织中的MFE往往大于肌肉与神经组织. 这或许说明不同组织的细胞中FMN的浓度或mScarlet表达量不一致. 在图8d中所示的线虫品系, 肠道中核黄素转运蛋白的表达更强, 由此提升了FMN的含量.

这两项研究成功证明了ODMR技术能够对生物体内部分光生SCRPs具有灵敏的检测能力, 可成为针对生物体内与SCRPs相关的生化反应的有效研究手段. 该类生化反应的RYDMR效应说明其在活体生物中具有通过磁共振进行调节的可能. 这标志着一种全新的调控手段可被应用于医学、分子生物学等领域的研究. 例如, 借助RYDMR可以对生物体内复杂的反应过程进行监测, 对相应的反应模型进行验证, 或针对某些病灶的发展进行监控与诊疗.

4 总结与展望

在有机分子的光探测磁共振研究40余年的发展过程中, 研究者已经证明, 有机体系拥有结构多样、可控性强等有别于传统物理光极化自旋体系的优点, 具备将前人设想的自旋量子技术付诸实际应用的潜力. 针对有机分子的结构优化, 主要目标是提高ISC过程的自旋选择性以提升自旋极化度. 一种可行的思路是加入氮、硫、卤素等杂原子以增强自旋-轨道相互作用. 然而, 尚无可靠的系统性理论对此类分子设计给出明确的指导. 此外, 调控分子构型以获得合适的零场分裂, 可通过三重态的去简并实现无外

加磁场或低磁场条件下的ODMR, 对有关设备的小型化有重要意义. 然而相较于固态缺陷自旋, 有机分子自旋面临着量子产率较低、荧光对比度较低的问题. 自由基水溶性差、易变质等缺点也在很大程度上限制了外源自由基在生物体内的研究应用. 未来如何优化自由基的荧光性质、量子相干性、化学稳定性, 如何将其微型化、器件化以实现应用, 仍然面临挑战.

近年来出现的将光极化有机体系应用在生物传感与生化反应调控中的尝试, 在有机体系ODMR的应用前景方面迈出了一大步. 在调控活体生物化学反应的基础上, 可以预期未来的研究将集中于发掘更实用、有生物学医学价值的光极化SCRPs体系, 实现对重要生化反应的检测与调控, 或是将RYDMR技术应用于更多有实用价值的自旋化学反应的路径调节, 成为化学合成与生产中的重要手段.

随着该领域的进一步发展, 有机分子自旋的独特优势将有望逐步推动其相关ODMR技术的实用化与产业化. 未来基于有机体系的量子传感将在微观系统成像、体内定位诊疗及新型量子器件中发挥独特的作用, 实现自旋科技从物理研究到化学与生命科学应用的跨界.

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

- Li GY, Wang YX, Gao S, Jiang SD. *Univ Chem*, 2025, 40: 87–94 (in Chinese) [李庚源, 王烨欣, 高松, 蒋尚达. 大学化学, 2025, 40: 87–94]
- Balasubramanian G, Chan IY, Kolesov R, Al-Hmoud M, Tisler J, Shin C, Kim C, Wojcik A, Hemmer PR, Krueger A, Hanke T, Leitenstorfer A, Bratschitsch R, Jelezko F, Wrachtrup J. *Nature*, 2008, 455: 648–651
- Bian K, Zheng W, Zeng X, Chen X, Stöhr R, Denisenko A, Yang S, Wrachtrup J, Jiang Y. *Nat Commun*, 2021, 12: 2457
- Neumann P, Jakobi I, Dolde F, Burk C, Reuter R, Waldherr G, Honert J, Wolf T, Brunner A, Shim JH, Suter D, Sumiya H, Isoya J, Wrachtrup J. *Nano Lett*, 2013, 13: 2738–2742
- Wang JF, Yan FF, Li Q, Liu ZH, Cui JM, Liu ZD, Gali A, Xu JS, Li CF, Guo GC. *Nat Commun*, 2021, 12: 3223
- Kucsko G, Maurer PC, Yao NY, Kubo M, Noh HJ, Lo PK, Park H, Lukin MD. *Nature*, 2013, 500: 54–58
- Xu J, Jarocha LE, Zollitsch T, Konowalczyk M, Henbest KB, Richert S, Golesworthy MJ, Schmidt J, Déjean V, Sowood DJC, Bassetto M, Luo J, Walton JR, Fleming J, Wei Y, Pitcher TL, Moise G, Herrmann M, Yin H, Wu H, Bartölke R, Käsehagen SJ, Horst S, Dautaj G, Murton PDF, Gehrckens AS, Chelliah Y, Takahashi JS, Koch KW, Weber S, Solov'yov IA, Xie C, Mackenzie SR, Timmel CR, Mouritsen H, Hore PJ. *Nature*, 2021, 594: 535–540
- Krishna VG. *J Chem Phys*, 1967, 46: 1735–1739
- Köhler J, Disselhorst JAJM, Donckers MCJM, Groenen EJJ, Schmidt J, Moerner WE. *Nature*, 1993, 363: 242–244
- Wrachtrup J, von Borczyskowski C, Bernard J, Orrit M, Brown R. *Nature*, 1993, 363: 244–245
- Brouwer ACJ, Groenen EJJ, Schmidt J. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 3944–3947

- 12 Mena A, Mann SK, Cowley-Semple A, Bryan E, Heutz S, McCamey DR, Attwood M, Bayliss SL. *Phys Rev Lett*, 2024, 133: 120801
- 13 Mann SK, Cowley-Semple A, Bryan E, Huang Z, Heutz S, Attwood M, Bayliss SL. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 22911–22918
- 14 Kopp SM, Nakamura S, Phelan BT, Poh YR, Tyndall SB, Brown PJ, Huang Y, Yuen-Zhou J, Krzyaniak MD, Wasielewski MR. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 27935–27945
- 15 Kopp SM, Nakamura S, Poh YR, Peinkofer KR, Phelan BT, Yuen-Zhou J, Krzyaniak MD, Wasielewski MR. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 22951–22960
- 16 Chowdhury R, Murto P, Panjwani NA, Sun Y, Ghosh P, Boeije Y, Cordeiro CD, Derkach V, Woo SJ, Millington O, Congrave DG, Fu Y, Mustafa TBE, Monteverde M, Cerdá J, Londi G, Behrends J, Rao A, Beljonne D, Chepelianskii A, Bronstein H, Friend RH. *Nat Chem*, 2025, 17: 1410–1417
- 17 Roggors S, Striegler N, Unden T, Khavryuchenko O, Salhov A, Scharpf J, Plenio MB, Retzker A, Jelezko F, Pfender M, Neumann P, Eichhorn TR, Schaub TA, Schwartz I. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 36383–36392
- 18 Awschalom DD, Hanson R, Wrachtrup J, Zhou BB. *Nat Photon*, 2018, 12: 516–527
- 19 Song JM, Wang YX, Jiang SD. *Chin Sci Bull*, 2025, 70: 5765–5768 (in Chinese) [宋继敏, 王烨欣, 蒋尚达. 科学通报, 2025, 70: 5765–5768]
- 20 Abrahams G, Štuhec A, Spreng V, Henry R, Kempf I, James J, Sechkar K, Stacey S, Trelles-Fernandez V, Antill LM, Timmel CR, Miller JJ, Ingaramo M, York AG, Tetienne JP, Steel H. *Nature*, 2026, 649: 1172–1179
- 21 Burd SC, Bagheri N, Condon AF, Ingaramo M, Mondal S, Dowlatshahi DP, Summers JA, Mukherjee S, York AG, Wakatsuki S, Boxer SG, Kasevich M. *Nature*, 2026, 651: 940–945

Optically detected magnetic resonance research of organic systems

Yi Xie¹, Ye-Xin Wang^{2*}, Song Gao^{1,3,4}, Shang-Da Jiang^{1,2*}

¹ Guangdong Basic Research Center of Excellence for Functional Molecular Engineering, Guangdong-Hong Kong-Macao Joint Laboratory of Optoelectronic and Magnetic Functional Materials, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Chemistry and Chemical Engineering, Spin-X Institute, South China University of Technology, Guangzhou 511442, China

² Quantum Science Center of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, Shenzhen 518045, China

³ Guangdong Basic Research Center of Excellence for Functional Molecular Engineering, Institute of Green Chemistry and Molecular Engineering, Lehn Institute of Functional Materials, Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

⁴ Beijing National Laboratory for Molecular Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding authors (email: wangyexin@scut.edu.cn; jiangsd@scut.edu.cn)

Abstract: Molecular spin technology holds significant application prospects in precision measurement and sensitive sensing. Electron paramagnetic resonance (EPR) is limited by low thermal polarization, hindering the investigation of microscopic spin systems. In contrast, optically detected magnetic resonance (ODMR) utilizes efficient spin polarization via optical pumping combined with highly sensitive optical readout, positioning it as a powerful tool for studying molecular spin systems. This review focuses on recent advances in spin-optical interaction within organic molecular systems. It introduces ODMR research and performance optimization strategies based on photoexcited metastable triplet states and ground-state triplet diradicals, as well as the monitoring and regulation of optically generated spin-correlated radical pairs in biological systems using reaction yield-detected magnetic resonance (RYDMR) based on ODMR technology. Owing to the advantages such as designable structures, tunable energy levels, and biocompatibility, organic molecules are poised to become key materials for advancing the practical application of spin-based quantum technologies.

Keywords: spin technology, optically detected magnetic resonance, organic radicals, reaction-yield-detected magnetic resonance, fluorescent proteins, spin-correlated radical pairs

doi: [10.1360/SSC-2026-0102](https://doi.org/10.1360/SSC-2026-0102)