非发光中间体：光遗传学光源的光子产率极限及时序优势

Jingqi Chen, *† Qiang Zhou, *‡† Yue Zhu, † 和 Xin Xu*¶§

† *Starlight Origin Technology Co.,Ltd.*，深圳，中国

‡ 机械工程系，香港城市大学，中国香港特别行政区

¶ 材料科学与工程系，新加坡国立大学，新加坡

§ 材料科学与工程学院，哈尔滨工业大学，中国哈尔滨

电子邮箱：bestcjq@gmail.com；qzhou229-c@my.cityu.edu.hk；xin.xu@nus.edu.s g

摘要

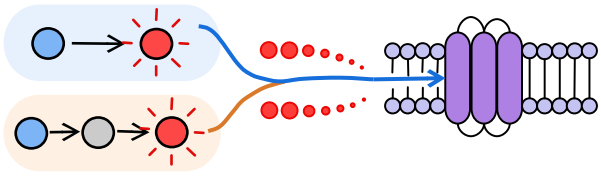
最大化光子产额未必能使短暂光遗传刺激所需的激发降至最低。我们考察一种可逆发光源，其中机械制备的激发可以直接到达发射体，也可以经由一个非发光中间态到达发射体。将机械制备的光子产额除以发射体直接光激发所产生的产率，即可得到成功到达的概率。当中间损耗为正时，在终端速率和热权重已独立校准的情况下，同样的两种产率可以预测平均光致发光发射时间。单独测量的光学衰减曲线可用于检验这一预测。对于转移耦合平方和固定的预算，以及与分配无关的终端损耗，我们证明，直接转移或纯

中继可以达到最大总产率。当中间损耗率高于一个明确的阈值时，直接转移在全局上最优。在光控通道 Chrimson 的光谱加权模型中，该范围内的固定中继每单位预备激发产生的光子比直接转移少 5.21%。其更早的发射在 20 毫秒内产生相同的平均电导，同时使有效制备减少 16.54%，并在 50 毫秒时留下更低的残余电导。弱驱动响应核展示了早期光子如何促进激活，同时为闭合留出时间。持续刺激则可能再次 favor 直接转移。使用共同光谱重放校准发射波形，并在电压钳细胞中进行测试，可以确定哪种源以更少的预备激发同时满足两个电导目标。

关键词

机械发光；光遗传学；发光动力学；非发光中间体；首次通过理论

目录图



1 引言

发光材料必须提供光谱和时间特性合适的光子，以驱动光敏受体。在光遗传学中，刺激效果取决于光生成、传递和分子响应的共同作用。微型化发射器和无线植入物可实现局部照明。[1,2]上转换纳米颗粒、[3–5]生物发光蛋白、[6,7]和闪烁体[8]还提供了其他途径，可在接收器附近生成激活光。机械发光的

换能器和声敏化换能器将这些可能性扩展至超声触发的光刺激。[9–12] 在发光换能器中，外部刺激会引发激发，随后经历传递、储存和损耗，最终发射。因此，输出既反映了预先产生的激发量，也反映了其后续弛豫过程。理解这一弛豫过程至关重要，因为更高的光子产额并不一定意味着光源更适合用于刺激。

反过来，接收器决定哪些光子到达时间具有利用价值。通道视紫红质工程已开发出双稳态开关、[13] 失活程度较低的快速通道、[14,15]能在低光照水平下高效响应的变体，[16] 以及红移或高灵敏度工具。[17–19] 比较研究揭示了这些工具在光谱灵敏度、光电流和响应动力学方面存在显著差异。[20] 光循环测量和模型将这些差异追溯到导电态与非导电态之间的跃迁。[21,22] 光学刺激模型将光照与通道及神经元动力学联系起来。[23–25] 因此，脉冲整形能够改变刺激所需的光照。[26,27] 然而，对于发光换能器而言，内部动力学会限制其能够产生的波形。即使波长同样有效，在激活时到达的光子与延长残余开放状态的光子，作用也有所不同。

材料设计为重塑这些发射动力学提供了多种途径。机械发光复合材料在变形过程中能够持续反复地产生光，[28,29] 而应力响应型荧光粉则可实现机械载荷的光学映射。[30] 近红外激活剂拓宽了发射范围，[31–33] 而层错纳米晶体则将机械激发带到了更小的长度尺度。[34] 研究指出，涉及本征缺陷、[35,36]异质结带阶、[37] 摩擦起电激发和界面电荷转移，[38,39] 或隧穿辅助陷阱释放的多种微观机制。[40] 时间分辨测量还揭示了频率依赖发射和颜色变化。[41,42] 这些发现促使人们将激发制备与随后向发光中心的转移过程区分开来。缺陷或界面改性可能同时改变制备效率、有效转移和损耗，因此仅凭强度进行排序很难解读。

这种转移与损耗之间的竞争也存在于机械激发之外的

荧光粉中。共振能量转移理论和交换介导的能量转移理论描述了激发如何到达发光中心，[43,44] 而非辐射跃迁理论则解释了通往耗散的竞争路径。[45] 三重态布居可通过反向系间窜越产生延迟荧光，[46,47] 中间电子态则有助于自旋转换。[48]电荷分离和俘获可使有机给体–受体材料[49–51] 和无机荧光粉产生持续发光。[52,53] 对上转换纳米晶的态分辨研究同样区分了有效转移与猝灭。[54] 我们考察这些系统共有的动力学特征，前提是它们的布居动力学可由一个封闭的、单激发的马尔可夫描述刻画，且具有时不变速率和内部细致平衡。

产率和衰减时间也取决于发光中心本身发生的过程。单分子纳米天线实验区分了激发增强、辐射加速和金属诱导猝灭，[55–57] 而等离激元腔则可同时实现快速自发辐射和高辐射效率。[58] 内部转移会使结果取决于制备条件：在发射体外制备的激发必须先到达发射体，而在发射体内制备的激发则可立即辐射。因此，中间态可能有助于激发进入，同时也可能在其到达后开辟偏离和损耗的路径。按制备条件区分的产率和发射时间能够反映这些相互竞争的作用。

成熟的动力学方法为此类分析提供了框架。区室光物理学阐明了在何种情况下，荧光测量能够确定转移速率和光谱参数。[59–61] 对投影弛豫和单分子轨迹的分析进一步表明，底层状态如何隐藏在测量信号中。[62,63] 首次通过理论将可及性与目标联系起来，[64,65] 而它与可逆弛豫的关联，则为区分到达与后续运动提供了依据。[66,67] 在这些方法的基础上，我们探讨可逆源能够产生哪些产率与发射时间的组合，以及何时重新分配固定的转移资源可以改善其输出。

我们沿着第2节（图1）中的可逆网络，追踪单个激发。首次到达发射体，将到达发射体的概率与

到达后发生发射的概率区分开来。在第3节中，这种区分与详细平衡表明，在终端速率和热权重固定的情况下，机械制备和光学制备后的产率如何决定正中间态损耗时的平均光致发光发射时间（图2）。随后，第 4 节探讨重新分配固定的耦合平方预算能否提高总产率。当终端损耗与分配无关时，直接转移或纯中继总能达到最优（图3）。

我们测试中间态损耗阈值以上的光子时序价值；在该区域内，直接转移已经使总产率最大化。第 5 节在光谱加权Chrimson基准中，将该源与较低产率的中继进行比较。我们首先在相同制备条件下比较接收器响应（图4），随后比较各源为实现相同的激活与闭合目标所需的制备条件（图5）。第6节探讨随着响应窗口变化或刺激持续进行，排名何时发生逆转（图6）。

2　F从预备激发到接收器任务

我们跟踪在机械构型 C 或发光态E中制备的单个激发。如图1(a)所示，转移可沿直接路径（$C \leftrightarrow E$）发生可逆变化，也可经由非发射中间态 I ($C \leftrightarrow I \leftrightarrow E$)沿间接路径发生可逆变化。激发最终通过从 E 产生的监测发射，或来自C、 I和 E的竞争性损耗，到达吸收基态 G 。

无机机械发光材料中的缺陷辅助转移促成了中间构型。[68–71] 每个状态代表一个构型或一个具有封闭布居动力学的群组。这一描述或源于精确分组，或近似地源于快速组内热化。浴条件固定，且与布居相关的相干性可以忽略。只有当监测通道之外的发射既不重新激发源，也不驱动接收器时，才将其计为终端损耗。分组和材料特异性条件详见 SI1.2。

ZnS:Mn^{2+} 提供了材料层面的定性联系。单颗粒测量表明，机械发光（ML）位于 Mn 光致发光（PL）较弱的区域。所提出的激发方案包括局域载流子复合，以及经由 Mn相关束缚激子的路径。[72] 在局域单激发描述中， C 可表示制备的载流子对，而 I 表示具有单独解析布居的束缚激子构型。发射体E 是 Mn^{2+} $^{4}T_{1}$ 流形，而 G 表示终止，此时 Mn 返回至 $^{6}A_{1}$。这些归属基于所提出的 Mn激发路径。基准测试独立于材料数据规定了可逆连接及其速率。样品特异性测试将在 SI1.4 中讨论。

令 a 和 b 表示来自 C 和 I的末端损失速率。状态 E 以速率 r 发射受监测的光子，或以速率 n终止，其中 $\kappa = r + n$。在数值实现中， a、 b和 n是非辐射速率。使用图 1(a)中的转移速率以及列布居向量 $\boldsymbol{p} = (p_C,\ p_I,\ p_E)^{\mathsf{T}}$，我们写作

$$\dot{\boldsymbol{p}} = L\boldsymbol{p}, \qquad L = \begin{pmatrix} -(a+c+u) & v & d \\ u & -(b+v+w) & z \\ c & w & -(\kappa+d+z) \end{pmatrix}. \tag{1}$$

弛豫过程中， G 为吸收态，且 $p_G = 1 - p_C - p_I - p_E$。内部细致平衡要求

$$d = \chi_C c, \qquad v = \frac{\chi_C u}{\chi_I}, \qquad z = \chi_I w.$$

在浴温度 T_b下，热权重为

$$\chi_i = \frac{Z_i}{Z_E} = \exp\!\left[-\frac{F_i^{\mathrm{th}} - F_E^{\mathrm{th}}}{k_B T_b}\right], \qquad F_i^{\mathrm{th}} = -k_B T_b \ln Z_i. \tag{2}$$

每个 Z_i 都包含该组的内部简并度。这些权重给出了关闭终止过程时内部网络的平衡布居比。处于平衡的三重简并三重态 I和单重态 E，在其余配分因子相等时，给出 $\chi_I = 3\exp[-(\epsilon_I - \epsilon_E)/(k_B T_b)]$。

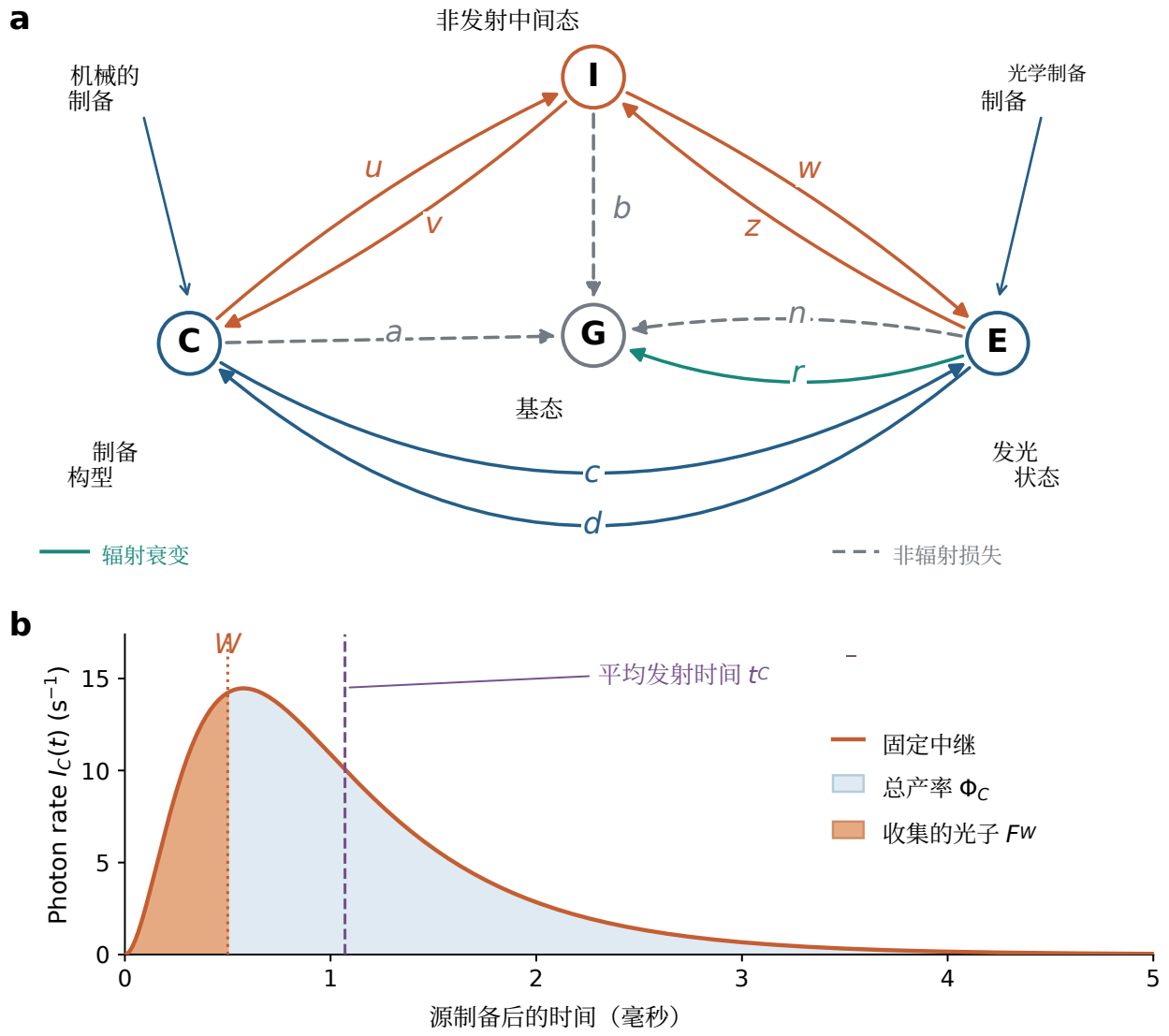


图1：在 C 中通过机械方式制备的激发必须到达 E 才能发射。(a) 光学制备始于 E。可逆转移直接连接 C 和 E（c，d），或经由非发射中间态 I（u，v 位于 $C \leftrightarrow I$ 上，w，z 位于 $I \leftrightarrow E$ 上）。发射（r，绿色）和非辐射损失（a，b，n，灰色虚线）终止于 G。(b) 对于固定中继，光子速率 $I_C(t)$ 曲线下方的橙色区域给出截至 $W = 0.5$ 毫秒的产率 F_W。完整区域（包括 5 毫秒之后的尾部）给出总产率 Φ_C。紫色虚线标示条件平均发射时间 t_C。

因此，自由能差包含 $-k_B T_b \ln 3$，而 ϵ_i 表示势能极小值。[73]

数值实现中，每个状态对应一个非简并位移谐振势能面，其极小值为 ϵ_i，且内部配分因子相同。热马库斯–乔特纳速率与电子耦合的平方成正比，并满足内部细致平衡。势能面、边带权重及完整速率表达式见 SI1.1。[74–76]

对于一般的转移速率，首次到达因子分解要求满足马尔可夫动力学，且发射发生于单一状态。产率–时间闭合关系还要求满足内部细致平衡，且拓扑结构为单中间态。分配定理进一步要求耦合平方预算固定，且终端损耗不随分配而变化。

对于在 $i \in \{C, E\}$ 中进行的单位制备，令 $N = (-L)^{-1}$。光子速率、总监测产率和条件平均发射时间为

$$
\begin{aligned}
I_i(t) &= r \boldsymbol{e}_E^{\mathsf{T}} e^{Lt} \boldsymbol{e}_i, \\
\Phi_i &= \int_0^\infty I_i(t)\, dt = r N_{Ei}, \\
\bar{t}_i &= \frac{\int_0^\infty t I_i(t)\, dt}{\Phi_i} = \frac{(N^2)_{Ei}}{N_{Ei}}.
\end{aligned}
\tag{3}
$$

此处，$\boldsymbol{e}_i$ 表示状态 i 中的单位布居。逆算符作用于可达瞬态子空间，且该平均值对 $\Phi_i > 0$ 定义。图1(b)区分了完整面积 Φ_C、在 W 之前收集的面积 $F_W = \int_0^W I_C(t)\, dt$，以及条件平均值 t_C。

我们将 Φ_C 称为机械制备发光产率，将 Φ_E 称为光致发光产率。对于N_C 独立制备方式，平均光子数为 $N_C \Phi_C$。要将 N_C 与施加的机械功联系起来，需要对制备效率进行独立校准。晚发射轨迹的优先损耗会缩短条件均值，因此必须结合产率与时间进行解读。

为了在共同的资源约束下比较转移路径，我们固定三个

内部链路上的耦合平方总和：

$$
\begin{aligned}
&|V_{CE}|^2 + |V_{CI}|^2 + |V_{IE}|^2 = V_B^2, \\
&(f_{CE}, f_{CI}, f_{IE}) = (1-\eta, \eta s, \eta(1-s)), \\
&c = c_0(1-\eta), \qquad u = u_B \eta s, \qquad w = w_B \eta (1-s).
\end{aligned}
\tag{4}
$$

这里， $f_{ij} = |V_{ij}|^2 / V_B^2$ 和 $0 \le \eta$， $s \le 1$。每个正向速率都与分配给相应链路的比例呈线性关系。将全部预算分配给单条链路时，得到 c_0 （对应 $C \to E$）、 u_B （对应 $C \to I$）或 w_B（对应 $I \to E$）。分配比例为 η 的预算用于间接路径； s 将其分配给 $C \leftrightarrow I$ 和 $I \leftrightarrow E$。反向速率由详细平衡确定；特别是， $v = v_B \eta s$ 且 $v_B = \chi_C u_B / \chi_I$。

重新分配不会改变态能量、几何结构、温度和终端速率。因此，每条链路依赖能量的速率因子和振动速率因子均保持不变，终端通道也不计入预算。若材料改性改变了能量或损耗，则需要更新系数并重新确定阈值。直接参照的情况为 $\eta = 0$；纯中继的情况为 $\eta = 1$ ，并采用指定的分配比例 s。

我们以发射体为参照测量态能量， $\Delta_i = \epsilon_i - \epsilon_E$ 对应 $i = C$， I。中心示例采用 $T_b = 300$ K 和 $\Delta_I = -20$ 毫电子伏。对于接收器基准测试，我们将激发态能量相对于 G 统一平移，并调整终端耦合和辐射偶极矩。这既保持了动力学不变，又使计算得到的光子谱峰值位于 594 纳米。第 5 节根据接收器的光谱灵敏度对完整的宽带发射光谱加权；光谱构建方法见 SI1.3。

中继分配固定为 $\eta = 1$ 和 $s \simeq 0.4942$，其 C制备的发射曲线如图1(b)所示。该分配比例是为尽早收集光子而选定的，并在各接收器响应窗口中保持不变。图2围绕这一构造改变能量与损耗，而图3探索完整的分配单纯形。光源参数和接收体归一化见 SI1 和 SI2。

3 制备可区分发射机制并约束其可观测量

机械制备与光学制备的区别在于激发进入发射体的方式不同。在 C 中制备的激发必须先到达 E；在 E 中制备的激发则从那里开始。首次到达 E后，两种制备方式共享相同的发射动力学。将进入过程与这一共同响应分离后，可以得到它们波形、产率和平均时间之间的精确关系。因此，同一个中间态既能增强机械制备发射、淬灭光致发光（PL），还会使发射时间的不同度量朝相反方向变化。

首次到达将可及性与发射区分开来

设 T_E 和 T_G 分别为首次到达 E 和 G的时间。对于在 $i = C$中 I进行的制备，设 $f_i(t)$为在终止前首次到达 E 的概率密度。该密度并非完整概率分布：部分激发会在到达 E之前终止，因此其积分可能小于一。进入概率和未归一化一阶矩为

$$q_i = \int_0^\infty f_i(t)\,dt = \Pr_i(T_E < T_G),$$
$$m_i = \int_0^\infty t f_i(t)\,dt.$$

每个在 C 制备后发射的光子，此前都必然成功首次到达 E。因此，根据马尔可夫性质

$$I_C(t) = \int_0^t f_C(s) I_E(t-s)\,ds. \tag{5}$$

对该波形关系积分并计算一阶矩，可得

$$\boxed{\Phi_C = q_C \Phi_E, \qquad \bar{t}_C = \bar{t}_E + \frac{m_C}{q_C}}. \tag{6}$$

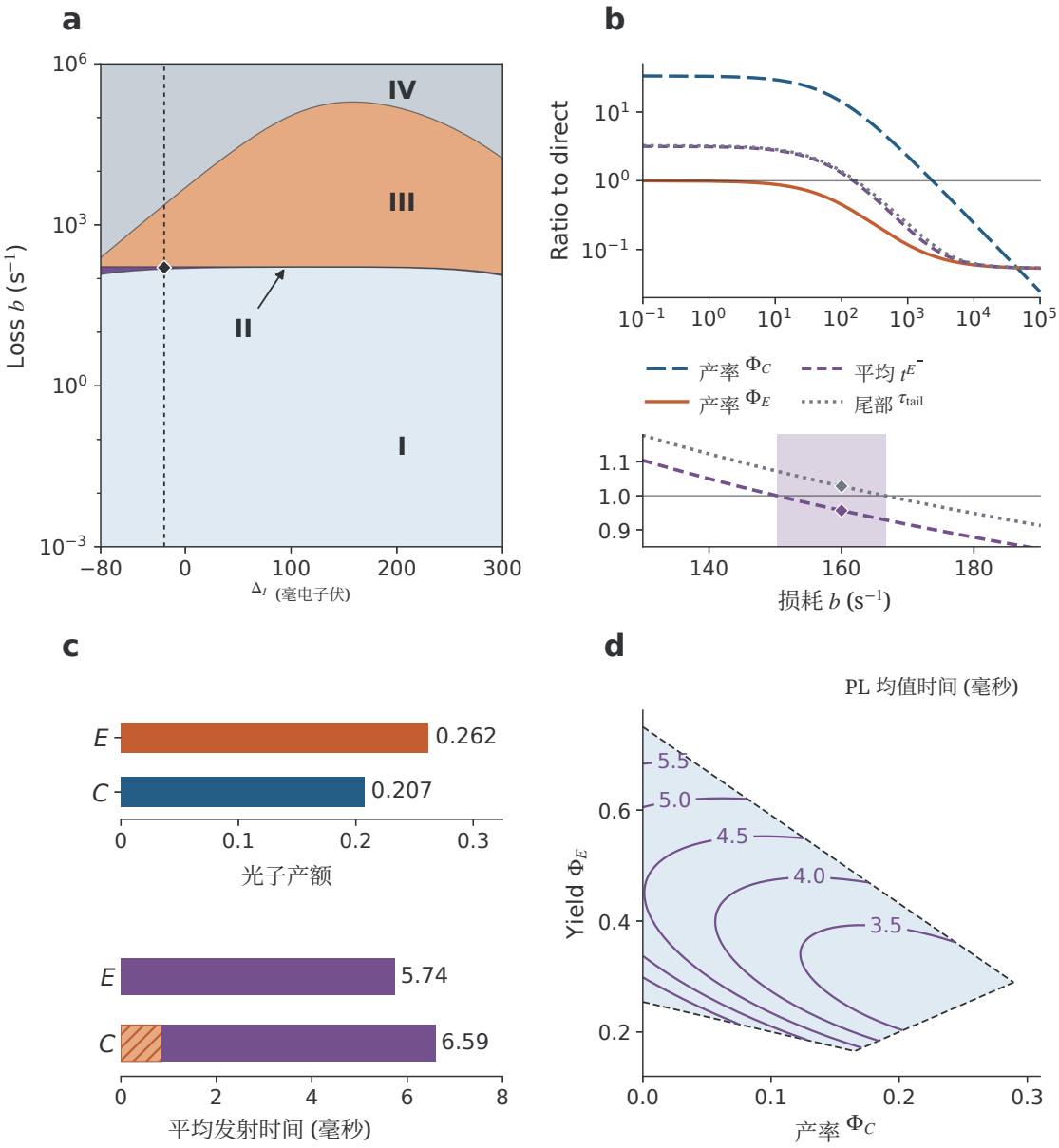


图2：中继可以提高机械制备产率 Φ_C，同时降低光致发光（PL）产率 Φ_E。(a) 相对于预算相同的直接转移，固定纯中继（$s = 0.49417$）在区域I–III中呈现这种组合。在 IV 区域，两种产率均下降。区域I中，PL 平均发射时间和渐近衰减时间均延长；区域III和 IV 中则均缩短。(b) 在 $\Delta_I = -20$ 毫电子伏处，阴影标出区域 II，其中平均时间缩短而尾部延长。(c) 在 $b = 160$秒$^{-1}$ 处（(a,b)中的菱形），产率比 $\Phi_C/\Phi_E = 0.791$ 给出从 C到达 E 的概率。成功进入的平均耗时为 0.854 毫秒（均值差以斜线阴影表示）。(d) 对于 $b > 0$ 以及固定的终端速率和热权重，两种产率决定了 PL 均值（等高线单位为毫秒）。虚线边界标示了式（12）中的概率界。此处 $(\Delta_C, \Delta_I) = (+20, -20)$ 毫电子伏，且 $b = 150$ 秒 $^{-1}$。(a–c) 图使用 $\Delta_C \simeq 306.2$ 毫电子伏。其他光源参数见 SI1。

平均时间关系定义为 $\Phi_C > 0$。产率比给出进入概率；平均时间差给出成功进入的平均持续时间。详细平衡仅在下面的约束条件中出现。

图2(c)展示了两种单位归一化制备态的这些量。阴影线段将条件进入时间加到共同的进入后平均时间上。

首次步 骤条件化从同一个二状态算子中给出两种进入统计 r:

$$
\begin{aligned}
H &= \begin{pmatrix} a + c + u & -u \\ -v & b + v + w \end{pmatrix}, \\
H\boldsymbol{q} &= \begin{pmatrix} c \\ w \end{pmatrix}, \qquad H\boldsymbol{m} = \boldsymbol{q}.
\end{aligned}
\tag{7}
$$

拉普拉斯变换、 $\widehat{f}_i(\zeta) = \int_0^\infty e^{-\zeta t} f_i\, t\; dt$，满足

$$
\widehat{\boldsymbol{f}}(\zeta) = (H + \zeta \mathbf{I}_2)^{-1} (c, w)^{\mathsf{T}},
$$

其中 $\mathbf{I}_2$ 是（C， I）子空间上的恒等算子。进入后，激发态可能发光、以非辐射方式终止，或离开 E 并返回。对重复返回求和得到更新关系[67]

$$
\begin{aligned}
\widehat{I}_E(\zeta) &= \frac{r}{\zeta + \kappa + d + z - d\widehat{f}_C(\zeta) - z\widehat{f}_I(\zeta)}, \\
\widehat{I}_C(\zeta) &= \widehat{f}_C(\zeta)\widehat{I}_E(\zeta).
\end{aligned}
\tag{8}
$$

在 $\zeta = 0$ 处，变换及其一阶导数给出

$$
\begin{aligned}
\Phi_E &= \frac{r}{\Lambda_E}, \qquad \Lambda_E = \kappa + d(1 - q_C) + z(1 - q_I), \\
\bar{t}_E &= \frac{M}{\Lambda_E}, \qquad M = 1 + d m_C + z m_I.
\end{aligned}
\tag{9}
$$

因此， q_C 衡量可及性， Λ_E 包含通过失败的往返过程造成的损耗，而 M 则考虑了

返回的偏离过程所需的持续时间。由于 $q_C \le 1$ 和 $\Lambda_E \ge \kappa$，

$$0 \le \Phi_C \le \Phi_E \le \frac{r}{\kappa}.$$

进入、损失与发射机制

不等式 $\Phi_C \le \Phi_E$ 比较了同一源的两种制备方式，如图2(c)所示。为了评估中继，我们现在比较相同制备方式下的两个源，如图2(b)所示。以直接转移为参考（下标0），定义

$$R_{\mathrm{entry}} = \frac{q_C}{q_{C0}}, \qquad R_{\mathrm{loss}} = \frac{\Lambda_E}{\Lambda_{E0}}, \qquad R_{\mathrm{memory}} = \frac{M}{M_0}.$$

可观测比值变为

$$\frac{\Phi_C}{\Phi_{C0}} = \frac{R_{\mathrm{entry}}}{R_{\mathrm{loss}}}, \qquad \frac{\Phi_E}{\Phi_{E0}} = \frac{1}{R_{\mathrm{loss}}}, \qquad \frac{\bar{t}_E}{\bar{t}_{E0}} = \frac{R_{\mathrm{memory}}}{R_{\mathrm{loss}}}. \tag{10}$$

在光致发发光受到猝灭的情况下，要增强机械制备发射，需要满足 $1 < R_{\mathrm{loss}} < R_{\mathrm{entry}}$：进入增益必须在到达后超过新增损失。更长的PL均值还需要满足独立条件 $R_{\mathrm{memory}} > R_{\mathrm{loss}}$。因此，仅改善进入并不能决定PL均值的变化方向。

图2(a)用物理参数 Δ_I 和 b表示了这些机制。在固定的纯中继分配下，域 $\Delta_I \in [-80, 300]$ 毫电子伏和 $b \in [10^{-3}, 10^{6}]\,\mathrm{s}^{-1}$ 包含四种机制。区域I–III提高机械制备产率，同时使光致发光发生猝灭。它们的光致发光时间特性有所不同：在区域I中，均值和渐近尾部均变长；在区域II中，仅尾部变长；在区域III中，二者均变短。区域IV还会失去机械制备产率优势。

图2(b)中的损失扫描解析出了狭窄的区域 II。在 $b = 160\mathrm{s}^{-1}$ 时，机械制备产率升至直接值的 10.47 倍，而光致发光产率降至其直接值的 0.349。PL 均值缩短了 4.34%，但渐近尾部延长了 2.82%。后续的源–接收器比较采用 $b = 2500\mathrm{s}^{-1}$，此时已超过机械制备产率。

该扫描中的反转。水平能量扫描通过在微观实现中调整V_{IG}来保持实际损耗 b 固定。

可观测产额—时间约束

详细平衡将进入统计转化为可观测约束。互易性给出$N_{iE} = \chi_i N_{Ei}$，而首次到达给出 $N_{Ei} = q_i N_{EE}$。将这些恒等式代入（N^2）$_{EE} = \sum_j N_{Ej} N_{jE}$可得

$$
\begin{aligned}
M &= 1 + \chi_C q_C^2 + \chi_I q_I^2, \\
\bar{t}_E &= \frac{\Phi_E}{r}\left(1 + \chi_C q_C^2 + \chi_I q_I^2\right).
\end{aligned}
\tag{11}
$$

此时时间因子仅包含进入概率和热权重，其中包括内部简并度。

设定 $P = \Phi_E$、 $Q = \Phi_C$ 和 $\bar{\tau} = t_E$。 E 制备后的积分概率守恒，结合 $q_C = Q/P$，可得

$$
1 = aN_{CE} + bN_{IE} + \kappa N_{EE},
$$

$$
\mathcal{R} = r - \kappa P - a\chi_C Q = b\chi_I P q_I.
$$

从公式（11）中消去 q_I，对于 $b > 0$，可得

$$
\begin{aligned}
&\boxed{r\tau P = P^2 + \chi_C Q^2 + \frac{\mathcal{R}^2}{b^2 \chi_I}}, \\
&0 \le Q \le P, \qquad 0 \le \mathcal{R} \le b\chi_I P.
\end{aligned}
\tag{12}
$$

在终端速率和热权重固定时，两个产率决定了 PL 均值。该曲面关系中不出现任何单独的内部转移速率。

图2(d)以双产额平面上的恒定PL均值等值线展示该曲面。为显示其对两种产率的依赖关系，这个独立的解析示例采用 $\Delta_C = +20$ 毫电子伏；

其余参数在图注中给出。阴影标示概率约束所允许的域。指定的微观耦合预算进一步限制了该域中的可达子集。

如果 b 未知，$0 \le q_I \le 1$ 仍可给出

$$P^2 + \chi_C Q^2 \le r\tau P \le (1+\chi_I)P^2 + \chi_C Q^2. \tag{13}$$

反之，在单中间态模型中，三个可观测量可以确定损失率：

$$b = \frac{r - \kappa P - a\chi_C Q}{\sqrt{\chi_I\left(r\tau P - P^2 - \chi_C Q^2\right)}}. \tag{14}$$

这一推断要求已知 a、r、κ，以及热权重、绝对制备归一化，并且分子和分母均为正。趋近于零的项会使估计变得病态。对闭合关系的独立检验要求使用分别校准的输入，并将平均时间测量留作验证。归一化和校准程序见 SI1.4。

对于多个非发射态 I_α，相应的关系为

$$\mathcal{R} = P\sum_\alpha b_\alpha \chi_\alpha q_\alpha,$$

$$r\tau P - P^2 - \chi_C Q^2 = P^2 \sum_\alpha \chi_\alpha q_\alpha^2.$$

由柯西–施瓦茨不等式可得

$$r\tau P - P^2 - \chi_C Q^2 \ge \frac{\mathcal{R}^2}{\sum_\alpha b_\alpha^2 \chi_\alpha}, \tag{15}$$

前提是分母为正。单中间态等式对于更大的可逆网络而言变成了一个下界。因此，在保持可逆性的同时，增加状态可以使可观测量偏离单中间态曲面。

平均时间、渐近尾部与可控损耗

可逆性也会约束光致发光均值和渐近尾部。对生成元进行对称化可得

$$I_E(t) = r\sum_j A_j e^{-\lambda_j t}, \qquad A_j \geq 0, \qquad \sum_j A_j = 1,$$

其中， $\lambda_j > 0$ 位于可达瞬态子空间上。均值是各模态衰减时间的加权平均值；尾部则由具有非零 PL权重的最慢模态决定。因此

$$\frac{P}{r} \leq \tau \leq \tau_{E,\mathrm{tail}} = \frac{1}{\min_{j:A_j>0}\lambda_j}. \tag{16}$$

下界由柯西–施瓦茨不等式得出，而上界则来自非负的模态权重。不同源之间的模态权重和衰减率会发生变化，因此相对于参考值，平均值和尾部可能朝相反方向变化，如图 2(b)所示。在有限时间窗口内进行拟合可能会包含多个衰减模态。

改变 b ，同时保持所有其他速率不变，可得到

$$\partial_b N = -N\boldsymbol{e}_I\boldsymbol{e}_I^{\mathsf{T}}N,$$

因此

$$\begin{aligned} \partial_b P &= -\frac{\chi_I}{r}(q_I P)^2, \\ \tau &= \frac{P}{r}\left[1 + \chi_C\left(\frac{Q}{P}\right)^2\right] - \partial_b \ln P. \end{aligned} \tag{17}$$

对 b 产率的对数响应因此衡量了中间态对 PL 均值的贡献。在转移速率和其他终端速率固定时，产率和到达概率均随 b增加而不增加。公式（11）给出了 PL 均值的相同单调性。具有非零 PL权重的最慢衰减速率不减，因此 PL尾部时间也不增。在纯损失扫描期间，这些可观测量只能沿下降方向穿过固定参考值。

4 固定耦合预算施加了全局产率上限

在第3节中，增加中间损耗 b 最终会消除固定中继相对于直接转移的产率优势。在相同损耗下，重新分配耦合预算能否恢复这一优势？对于具有 a， c_0， $r>0$ 和 $b\geq 0$的可逆源，保持公式（4）中的耦合平方预算和终端速率不变。此时，每次C 制备的总光子产额满足

$$\boxed{\begin{aligned}&\Phi_C(\eta,s)\leq \max\{\Phi_{C0},\Phi_C(1,s)\},\\&\max_{\eta,s}\Phi_C=\max\{\Phi_{C0},\max_{s}\Phi_C(1,s)\}.\end{aligned}} \tag{18}$$

对于每种分配比例 s，较优端点给任何混合方案设定了上界。因此，只需比较直接转移与最佳纯中继 [图3(a,b)]，即可得出全局最优值。

为什么稍微向中继倾斜就会损失产率

固定 s 两个中继链路之间的分配比例，并写出

$$p=u_B s,\qquad h=w_B(1-s),\qquad \nu=v_B s.$$

随着中继占比 η 从零增至一，直接转移速率按 $c=c_0(1-\eta)$下降，而中继速率则按 $u=p\eta$、$v=\nu\eta$和 $w=h\eta$增长。

对布居方程在整个衰减过程中积分，即可精确消去 I 。当$\mathcal{B}=b+v+w>0$时，有效速率为

$$\begin{aligned}c_{\text{eff}}&=c+\frac{uw}{\mathcal{B}},\quad a_{\text{eff}}=a+\frac{ub}{\mathcal{B}},\\d_{\text{eff}}&=\chi_C c_{\text{eff}},\qquad \kappa_{\text{eff}}=\kappa+\frac{\chi_I wb}{\mathcal{B}}.\end{aligned}$$

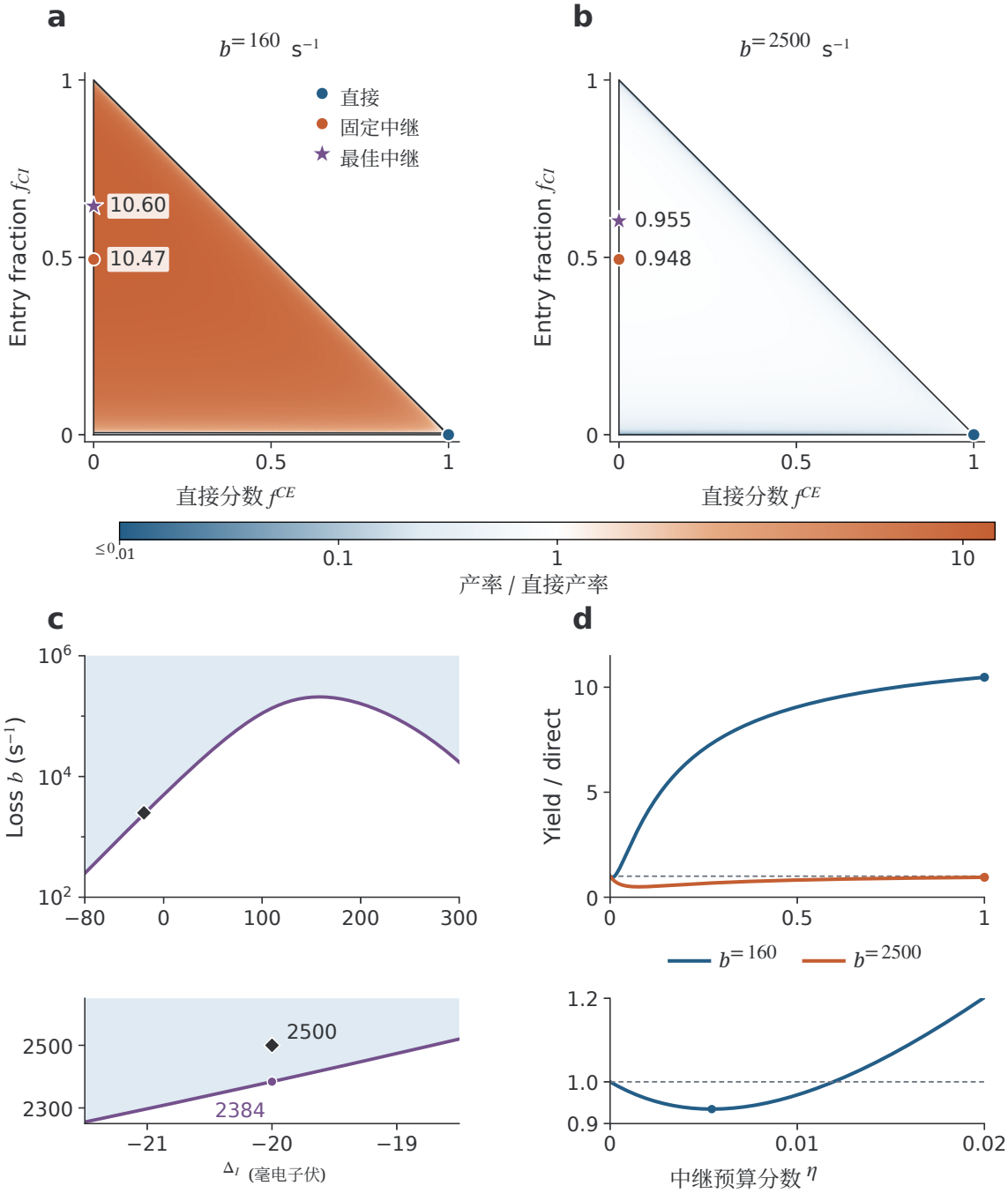


图3：当中间损耗超过临界值时，在耦合平方预算固定且终端速率不受分配影响的条件下，直接转移可使总产率最大化。(a,b) 图中显示了在$\Delta_I = -20$ 毫电子伏下，相对于直接转移的 C-制备产率， $f_{IE} = 1 - f_{CE} - f_{CI}$。 (a) 中的黑色等值线表示产率相等。最佳纯中继（星号）在 $b = 160$ 和 2500 s^{-1}时的产率分别为直接产率的 10.60 倍和 0.955 倍。(c) 阴影表示 $b \geq b_*(\Delta_I)$ 。在 -20 毫电子伏下，接收器基准（菱形， $b = 2500\,\mathrm{s}^{-1}$）高于 $b_* \simeq 2384$ s^{-1}。(d) 在相同能量下，两条曲线均从直接转移（$\eta = 0$）延伸至固定纯中继（ $\eta = 1$、 $s = 0.49417$处的圆圈）。下图放大了在 $b = 160$s^{-1}时低于直接产率（虚线）的初始下跌。

它们给出了光子总产额

$$\Phi_C = \frac{r c_{\mathrm{eff}}}{\kappa_{\mathrm{eff}}(a_{\mathrm{eff}} + c_{\mathrm{eff}}) + a_{\mathrm{eff}} d_{\mathrm{eff}}}. \tag{19}$$

发射随时间的变化仍由完整生成元决定。

对于直接转移，$\Phi_{C0} = r c_0 / D_0$，其中 $d_0 = \chi_C c_0$ 和 $D_0 = \kappa(a+c_0) + a d_0$。对式（19）在直接端点处求导，得到

$$\partial_\eta \ln \Phi_C\big|_{\eta=0} = -\frac{\kappa a + (\kappa + d_0)p + (a + c_0)\chi_I h}{D_0} < 0, \qquad b > 0. \tag{20}$$

要从 C 经由 I 到达 E，需要两条中继链路。对于 $b > 0$，它们对正向速率的贡献 $\mathcal{B}$ 从 η^2 阶开始。将耦合从直连链路分流出去，并通过 I 开启损失通道，已经会在 η 阶降低产率。因此，只有当预算中有一定比例转移过去之后，中继才可能获得优势。

图 3(d) 显示了在 $b = 160\,\mathrm{s}^{-1}$ 时的这一低谷。对于固定分配，产额先比直接转移时低约 6.5%，随后才升至其上方。在 $b = 0$ 时，$\mathcal{B} = \eta(\nu + h)$，因此当两条中继链路都存在时，中继本身的贡献会随 η 呈线性变化。

为什么分配端点足以满足要求

初始斜率确定了局部成本。为了比较整条分配射线上的产率，写作$\mathcal{A} = c\mathcal{B} + uw$ 并定义

$$\begin{aligned} \mathcal{K} &= \kappa u + \chi_C c u + \chi_I (a + c + u) w, \\ \mathcal{D} &= \kappa a \mathcal{B} + (\kappa + \chi_C a)\mathcal{A} + b\mathcal{K}. \end{aligned} \tag{21}$$

因此，产率为 $\Phi_C = r\mathcal{A}/\mathcal{D}$。交叉相乘后，它与直接产率$\Phi_{C0}$ 之差的符号为

$$\mathcal{N} = \kappa a\Big[(c - c_0)\mathcal{B} + uw\Big] - c_0 b \mathcal{K}. \tag{22}$$

在 s 固定时，$\mathcal{N}$ 关于 η 至多是二次函数，并且在 $\eta = 0$ 处为零。提取出 η 后，可得到 $\eta > 0$ 的仿射插值，

$$\frac{\mathcal{N}(\eta)}{\eta} = (1-\eta)\mathcal{N}_0' + \eta\mathcal{N}(1), \tag{23}$$

其中 $\mathcal{N}_0' = \partial_\eta \mathcal{N}|_{\eta=0^\circ}$ 对于 $b > 0$，式 (20) 确定了直接端点处的符号，

$$\mathcal{N}_0' = c_0 b D_0 \, \partial_\eta \ln \Phi_C|_{\eta=0} < 0.$$

因此，只有当 $\mathcal{N}(1) > 0$ 时，插值才可能为正。在 $b = 0$ 处，$\mathcal{N}$ 中的线性项消失，而 $\mathcal{N}(\eta) = \eta^2\mathcal{N}(1)$ 得出相同结论。在每条射线上，当且仅当纯中继端点优于直接转移时，才存在改进型分配。

接下来要证明：当纯中继端点的产率较高时，混合的产率不超过纯中继。固定 s，使其满足 $p, h > 0$。为进行此比较，将 c_0 作为代数参数变化，同时固定p, h, ν、热权重和终端速率。纯中继的产率保持不变，而直接产率随 c_0 严格增加。二者在

$$c_* = \frac{\kappa a p h}{\kappa a(\nu + h) + b(a + p)(\kappa + \chi_I h)}. \tag{24}$$

对于 $c_0 \geq c_*$，直接源的产率不低于纯中继，而式 (23) 将每种混合的产率限制在直接产率以内。

对于 $0 \leq c_0 \leq c_*$，固定一种混合 $0 < \eta < 1$。若$\mathcal{A}_1\mathcal{D}_\eta - \mathcal{A}_\eta\mathcal{D}_1 \geq 0$，则纯中继的产率不低于这种混合。下标表示中继占比。$\mathcal{A}_1 = ph$ 和$\mathcal{D}_1$ 均独立于 c_0，而$\mathcal{A}_\eta$ 和$\mathcal{D}_\eta$ 至多关于 c_0呈线性。因此，交叉相乘后的差是关于 c_0的仿射函数。我们只需检查它在 c_* 处和零处的符号。

在 $c_0 = c_*$ 处，两个端点的产率相同，而前述上界表明，所有混合的产率都不高于这个共同产率。在 $c_0 = 0$ 处，直接链路消失。所有其余内部

速率均随 η 缩放，因此

$$\begin{aligned}\frac{rph}{\Phi_C(\eta,s)} = \frac{\kappa ab}{\eta^2} + \frac{\kappa a(\nu+h)+b(\kappa p+\chi_I ah)}{\eta} \\ +(\kappa+\chi_C a+b\chi_I)ph.\end{aligned} \tag{25}$$

所有系数均为非负数，且 $1/\eta$ 系数为正。右侧会随 η 增大而减小，因此在 $\eta=1$ 处产率最大。因此，在 c_0 区间的两个端点处，纯中继都能为混合提供上界。线性插值将此上界扩展到两端之间的每个 c_0 ，从而完成了式 (18) 的证明。

当中继链路消失时，将动力学限制在可及的瞬态状态上即可得到相同的上界（SI3.1）。在退化情形下，混合可能与表现最佳的端点打平，包括 $b=0$ 与 $c_0=c_*$ 的情形。

每种分配都有一个损耗阈值

要找出中继优势消失的位置，在式 (22) 中令 $\eta=1$ ，并求解产率相等时的损耗 b。对于选定的分配比例，这给出阈值 $b_c(s)$；优化后则得到全局阈值 b_*，

$$\begin{aligned}b_c(s) &= \frac{\kappa a\,[ph/c_0-\nu-h]}{(a+p)(\kappa+\chi_I h)}, \\ b_* &= \max\left\{0, \max_{0\le s\le 1} b_c(s)\right\}.\end{aligned} \tag{26}$$

对于 $0\le b<b_*$，至少有一种纯中继优于直接转移。对于 $b\ge b_*$，直接转移在整个分配单纯形上使总产率最大。$b_c(s)$ 的分子和分母关于 s 至多为二次函数。求导时三次项会相消，因此驻点满足一个至多二次的方程。由此，只需考察可行实根和两个端点，即可求出式 (26) 中的最大值。

在中间损耗为零时，中继仍必须抵消其所取代的直接耦合。当其有效传输速率 $ph/(\nu+h)$ 超过 c_0 时，给定的分配比例才算成功。最佳速率

is

$$\max_{0\le s\le 1}\frac{u_B w_B s(1-s)}{v_B s + w_B(1-s)} = \frac{u_B w_B}{(\sqrt{v_B}+\sqrt{w_B})^2}, \tag{27}$$

在 $s=\sqrt{w_B}/(\sqrt{v_B}+\sqrt{w_B})$ 处达到。因此，中继能够胜过直接转移，当且仅当 $b=0$ 恰好满足

$$\frac{u_B w_B}{c_0} > (\sqrt{v_B}+\sqrt{w_B})^2.$$

如果此条件不成立，增大 b 仍会保留直接传输的最优值。每种分配下的产率均随 b增大而不增，而直接产率保持不变。

在 $\Delta_I=-20$ 毫电子伏和 $b=160\mathrm{s}^{-1}$ 下，最佳纯中继每次制备产生的光子数是直接转移的 10.60 倍 [图 3(a)]。随着 b 增大，图2中采用的固定分配比例在 $b_c(0.49417)$ $=2365.87\mathrm{s}^{-1}$ 时失去优势。在该交叉点与全局阈值 $b_*=2383.86\mathrm{s}^{-1}$ [之间，另一种分配比例仍可优于直接转移]图 3(c)]。

接收器工作点 $b=2500\mathrm{s}^{-1}$ 高于两个阈值。优化分配比例可将中继与直接传输的产率比从 0.9479 提高到 0.9548 [图 3(b)]。最佳纯中继仍逊于直接转移，而端点界表明直接转移在全局范围内最优。第 5 节以此为参照，探讨固定中继更早发射能否减少激活接收器所需的制备时间，并使其按时闭合。

5 更早发射可降低制备成本

在第 4 节的工作点（$\Delta_I=-20$ 毫电子伏， $b=2500$秒$^{-1}$）下，固定中继每次制备发射的光子数比直接转移少 5.21%。平均发射时间从 7.69 毫秒降至 1.07 毫秒 [图 4(a)]。我们首先比较相同制备条件下的接收器响应。随后确定每个源为达到相同的激活与闭合目标所需的制备量。

从光子到达到接收器响应

截至时间 W 时收集的光子产额为

$$F_W = \int_0^W I_C(t)\,dt = r\boldsymbol{e}_E^{\mathsf{T}}(-L)^{-1}(\mathbf{I}_3 - e^{LW})\boldsymbol{e}_C. \tag{28}$$

这里 $\mathbf{I}_3$ 是 $(C,\ I,\ E)$ 子空间上的恒等算子。直接转移在足够短的时间窗口内具有最高产率。其首项为 $rcW^2/2$，而纯中继中的两次转移给出 $ruwW^3/6$。到 $W = 1$ 毫秒时，固定中继产生的光子数已是直接源的 13.96 倍。更一般地说，在有限截止时间之前，混合分配可能优于两种纯路径（SI3）。接收器响应取决于激活通道的波长以及通道保持开放的时长。

两个源均从同一热弛豫态 E 发射。它们共有的光子光谱 $\rho_\gamma(\lambda)$ 与时间无关，在波长上积分为 1，计算得到的峰值位于 594 纳米，半峰全宽为 135 纳米。我们采用 Gupta 等人的四态光循环[77]及其共享参数，以及 Chrimson 的关闭速率 $G_{d1} = 41$ 秒$^{-1}$。相对电导为 $g = O_1 + 0.05O_2$，其中 O_1 和 O_2 是两个导电态的布居。

我们通过 $q = B_C\Phi_{C0}$ 测量有效制备，其中 B_C 将已制备的粒子群与通用的光谱平坦光耦合相结合。

作用光谱 $\mathcal{A}j$ 对驱动跃迁 j 的光子进行加权，得到

$$\xi_j = \int_0^\infty \rho_\gamma(\lambda)\frac{\mathcal{A}_j(\lambda)}{\mathcal{A}_j(594\,\mathrm{nm})}\,d\lambda, \qquad x_j(t) = \frac{\xi_j q I_C(t)}{k_1\Phi_{C0}}, \tag{29}$$

其中，ξ_j 为光谱因子，$x_j(t)$为跃迁驱动，$k_1 = 3000\mathrm{s}^{-1}$。我们先对不同波长的光子贡献求和，再对宽带输入应用饱和定律。对于第一个激活通道，我们使用 Chrimson–EYFP 测得的初始光电流作用光谱作为替代指标。[78] 它给出 $\xi = 0.61134$。基线模型将此因子赋予

所有光依赖跃迁。通道特异性光谱测试详见 SI2.2。

弱通量下，简化的三态接收器采用相同的初始激发尺度。其开启驱动 $\alpha(t)$ 和积分剂量 D 为

$$\alpha(t) = \frac{\xi q I_C(t)}{\Phi_{C0}}, \qquad D = \int_0^\infty \alpha(t)\,dt = \xi q \frac{\Phi_C}{\Phi_{C0}}. \tag{30}$$

因此， q 相等意味着光谱加权前的有效制备相等。中继的产率较低，因此其剂量也较小。可用态、开启态和不应期态群体（A、 O、 R）满足

$$\dot{O} = \alpha A - \gamma O, \qquad \dot{R} = \beta\gamma O - k_r R, \qquad A + O + R = 1, \tag{31}$$

其中 $A(0) = 1$。我们以 ChrimsonR 作为关闭时间参考，将 $\gamma^{-1} = 15.8$ 设为20 毫秒[79]，并分别选择 $\beta = 0.2$ 和 $k_r = 10\,\mathrm{s}^{-1}$。完整的光循环方程、参数来源和光学单位见 SI2。

将 $J_W^y = \int_0^W y(t)\,dt$ 记作积分响应，其中 $y = g$ 或 O。在 $q = 1$下，四态平均电导在20 毫秒内，直接转移为0.2074，中继为0.2358，增益为13.68% [图4(b)]。图4(c)在能量–损耗平面中定位了这一增益。在 $\Delta_I = -20$ 毫电子伏下，对于 $b \geq b_* =$2383.86 s^{-1}，直接转移在所有耦合分配中实现最大总产率。直到 $b \simeq 2985\,\mathrm{s}^{-1}$之前，固定中继仍能提供更大的20 毫秒电导积分。在此区间内，改变耦合分配无法提高总产率，但固定中继产生了更大的早期响应。

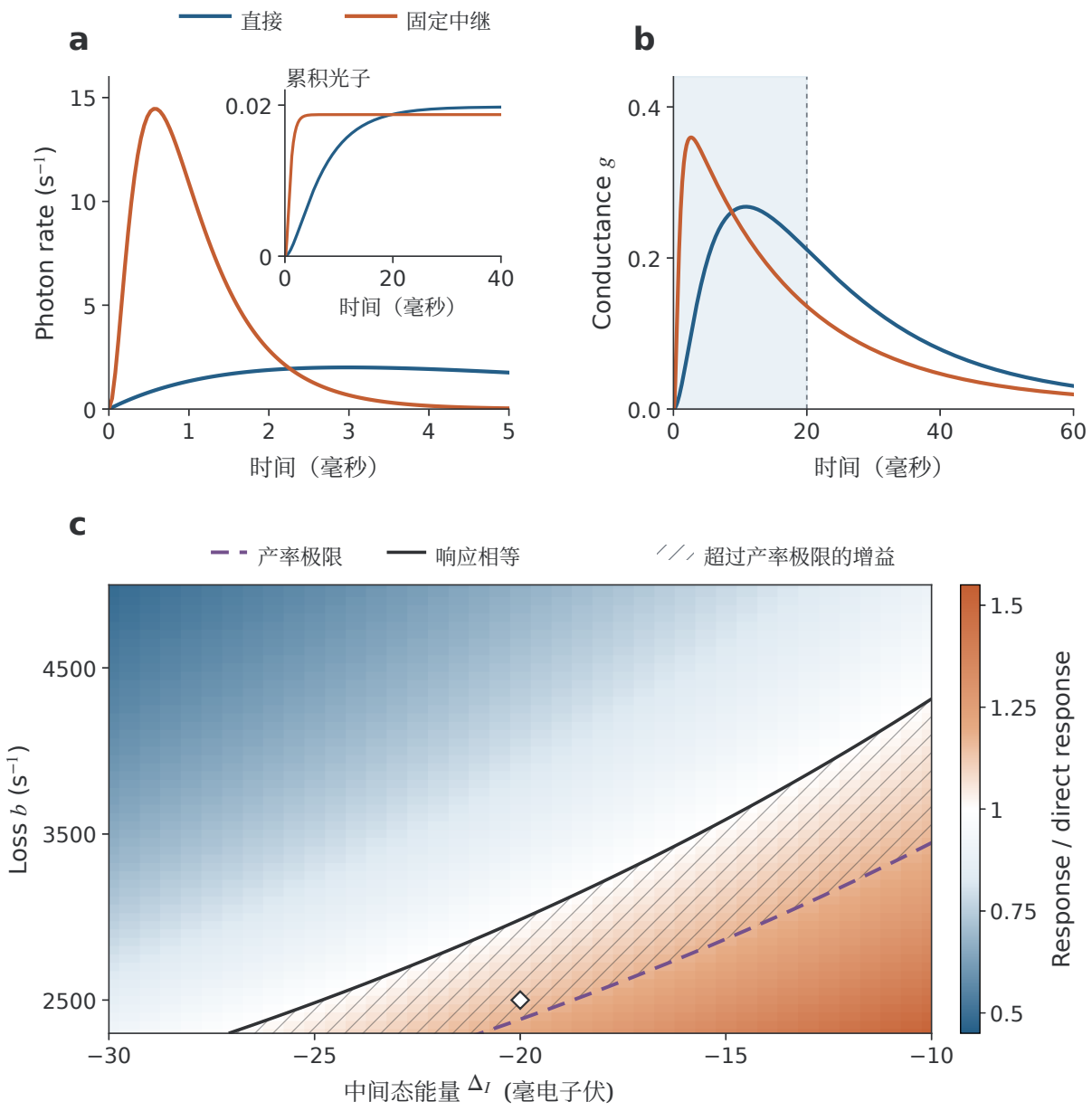


图4：在相同制备条件下，低产率中继能够驱动更大的早期接收器响应。(a) 固定中继（橙色，$s = 0.49417$）比直接源（蓝色）更早发射，但每次制备产生的光子少 5.21%（插图：累积产率）。(b) 在有效制备量 $q = 1$ 下，中继使四态 Chrimson 接收器在阴影所示的 20 毫秒时间窗口内的积分电导提高 13.68%。两种源具有相同的计算光谱，峰值为 594 纳米，光谱因子为 $\xi = 0.61134$。(c) 颜色表示 20 毫秒电导积分的中继/直接源比值。在高于虚线产率阈值、低于实线响应相等曲线的斜线区域内，直接转移可使产率最大化，而固定中继则驱动更大的响应。菱形标示 (a、b) 中的条件：$\Delta_I = -20$ 毫电子伏和 $b = 2500$ 秒$^{-1}$。

激活和闭合所需的制备

现在固定接收器任务。单个 q 值必须在 $0 \le t \le W$ 内产生至少 y_* 的平均响应，并在 $T_c > W$时留下不超过 ϵ_c 的残余响应。对于指定源，所需的最小有效制备为

$$q_{\min} = \inf\left\{ q \ge 0 : \frac{J_W^y(q)}{W} \ge y_*, \quad y(T_c; q) \le \epsilon_c \right\}, \tag{32}$$

接收器初始处于暗态。闭合判据衡量截止时间时的残余电导或开放态群体。其他接收器布居可能仍在恢复。

在图5中，前 20 毫秒内的目标平均值为 0.20，这一时间窗口与通道关闭的时间尺度相当。到 50 毫秒时，残余量必须降至 0.05 或更低。在四态模型中，数值极小值从直接转移的 $q = 0.95556$ 降至中继的 0.79753，节省了 16.54%。在匹配的平均激活下，相应的残余电导分别为 0.04653 和 0.02482[图5(b)]。激活决定了这两个极小值。中继也为闭合留出了更大的余量。三态接收器的制备节省为 20.14% [图5(c)]。

将残余限值收紧至 0.03 后，能够完成任务的源会发生变化。中继仍然满足两个目标。对于直接转移，数值搜索显示，在 $10^{-5} \le q \le 10^{3}$ [图 5(a)] 所示范围内，没有满足两个目标的有效制备。搜索详情、其他阈值以及独立的轨迹检验见 SI4。

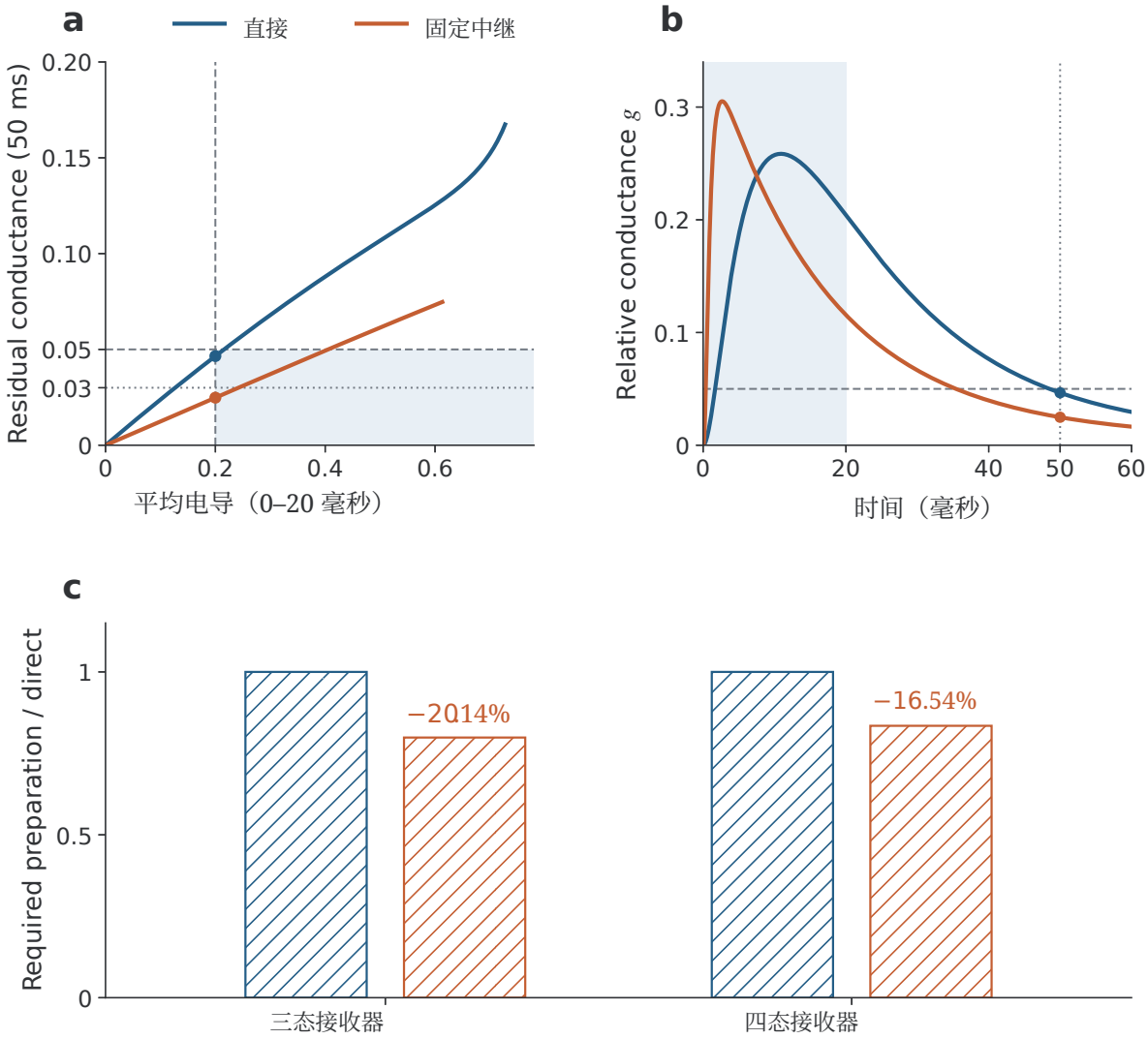


图5：固定中继以更少的制备达到相同的平均激活，并留下更少的残余电导。(a) 对于四态接收器，阴影表示 0–20 毫秒内的平均电导 ≥ 0.20 和 50 毫秒时的残余电导≤ 0.05 。圆圈表示每种源所需的有效制备极小值 q 。两条曲线均在 $q = 30$处结束，此时直接源的平均值更高。残余限值收紧至 0.03（虚线）时，在搜索 $10^{-5} \leq q \leq 10^{3}$中只有中继满足两个目标。(b) 在平均电导相同的情况下，直接转移（蓝色）和中继（橙色）在 50 毫秒时的残差分别为 0.0465 和 0.0248。(c) 与直接转移相比，中继在三态模型中将所需制备减少 20.14%，在四态模型中减少 16.54%。

短时任务中的四状态响应主要由第一个激活通道决定。在采用共同光谱因子的情况下，驱动取决于 ξq。因此，光谱加权会将每项单色参考成本乘以 $1/\xi$，同时保持节省百分比不变。为检验共同因子假设，我们固定第一个通道的因子，并将其余各因子独立设为该值的 0.5、1 或 2 倍。在这 27 种组合中，从暗态开始的短时任务的节省幅度介于 16.532% 和 16.544% 之间（SI2.2）。

光子时序如何决定激活与闭合

简化接收器使我们能够确定每个光子到达时间所对应的贡献。令 $h_C(t) = I_C(t)/\Phi_C$ 表示以光子已发射为条件的发射时间密度。在弱驱动下，方程（31）中的积分因子给出

$$O(t) = D \int_0^t h_C(u) e^{-\gamma(t-u)}\, du + \mathcal{O}(D^2). \tag{33}$$

在时间 u 启动的开启过程，会持续对激活积分作出贡献，直至 W；如果持续至 T_c，则会对残余量作出贡献。对时间窗口内的响应进行积分，并在截止时间处求值，可得这两个权重

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_W &= \int_0^W h_C(u)[1 - e^{-\gamma(W-u)}]\, du, \qquad \gamma J_W^O = D\mathcal{C}_W + \mathcal{O}(D^2), \\ \mathcal{H}_{T_c} &= \int_0^{T_c} h_C(u) e^{-\gamma(T_c-u)}\, du, \qquad\qquad O(T_c) = D\mathcal{H}_{T_c} + \mathcal{O}(D^2). \end{aligned} \tag{34}$$

较早到达的光子有时间参与激活，同时仍能让通道关闭。在 T_c 前刚刚到达的光子残余权重接近于一，且到达得太晚，无法参与激活。

捕获权重也为简化接收器给出了一个精确上界。由于 $A \le 1$，在开头项 αA 中将 A 替换为 1，可使 $O(t)$ 在任意驱动强度下均不超过该上界。因此

$$q \ge \frac{\Phi_{C0}\gamma W y_*}{\xi \Phi_C \mathcal{C}_W} \tag{35}$$

是达到激活目标所必需的。乘积 $\xi \Phi_C \mathcal{C}_W$ 综合了光谱灵敏度、光子产额以及时间窗口内捕获的时间权重。

在弱驱动下，激活决定较低剂量，闭合决定较高剂量。若要满足首阶兼容性，我们要求

$$\frac{\gamma W y_*}{\mathcal{C}_W} \le D \le \frac{\epsilon_c}{\mathcal{H}_{T_c}}, \qquad \frac{\gamma W y_* \mathcal{H}_{T_c}}{\mathcal{C}_W} \le \epsilon_c, \tag{36}$$

当两个权重均为正时。产率通过 $D = \xi q \Phi_C / \Phi_{C0}$将剂量转换为制备量。它在第二个不等式中抵消，该不等式检验发射时间是否与两个目标都兼容。图5使用完整的接收器动力学进行了相应比较。

可以在相同的电压钳制的Chrimson表达细胞中重放完整的发射波形，以检验制备排序。每次试验都从相同的暗适应状态开始，并采用共同光谱和光学标定。在保持每种波形的形状及每单位制备量的光子产额不变的同时改变输入尺度，即可确定同时达到两个电导目标所需的最低输入。经校准的初始激发数可将该输入与制备成本关联起来。测得的波形和光谱也可用于驱动经过表征的接收器模型。检验源产额—时间关系或分配阈值，需要SI1.4中的状态与速率标定。SI6给出了等入射通量比较。

6 时序优势对协议的依赖性

当协议发生变化时，固定中继是否仍能保持其优势？图6比较了相同的源和四态接收器，同时改变响应窗口、有效制备、准备时长和脉冲数。

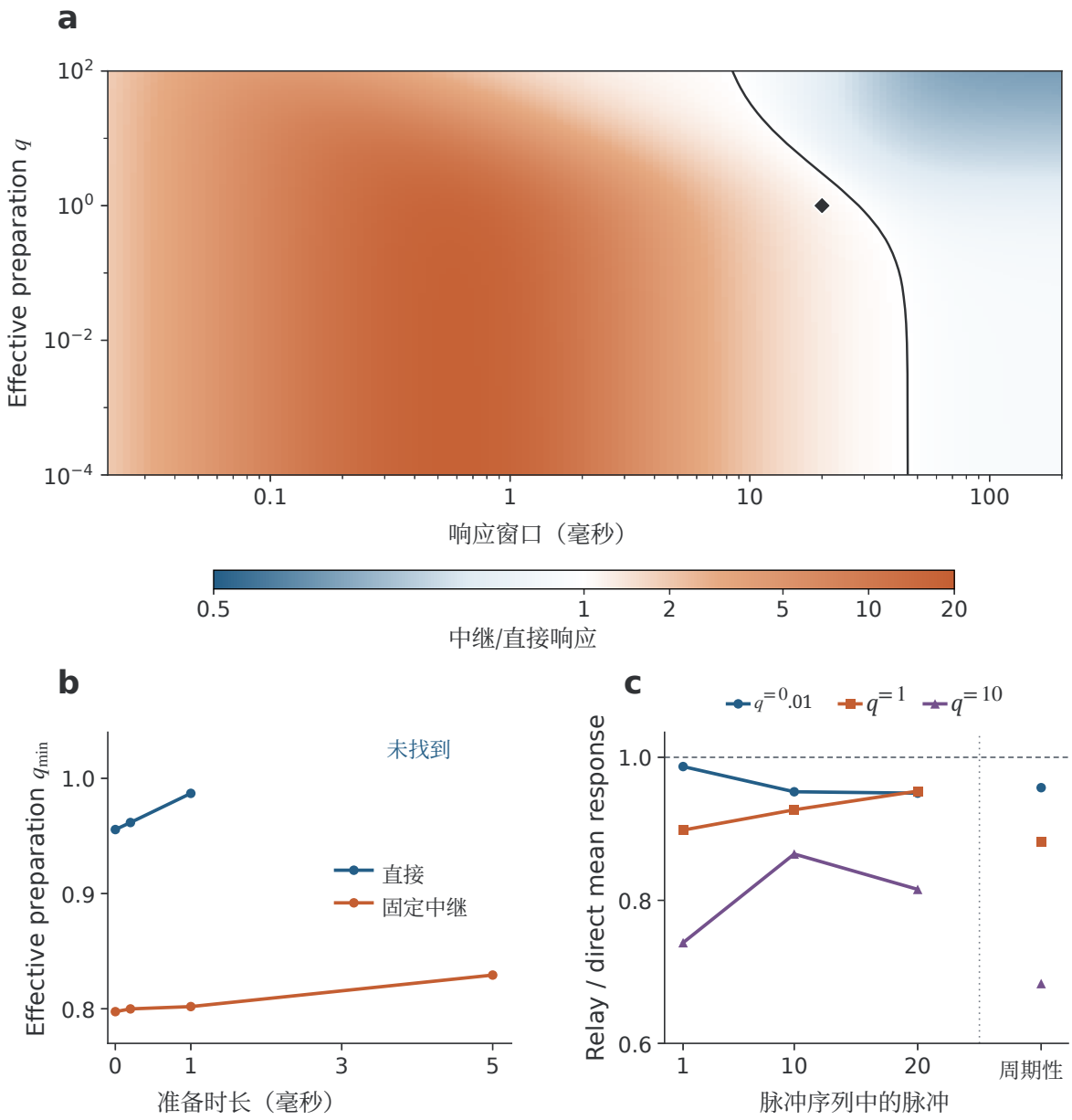


图6：较长的响应窗口或持续刺激可能使直接转移优于早发射中继。(a) 黑色等值线表示四态 Chrimson 模型中相同的积分电导。在相同制备 $q = 1$ 下，20 毫秒的时间窗口有利于中继（菱形）。超过约 28.4 毫秒后，直接转移的积分更大。(b) 当制备均匀分布在所示时长内时，图5中激活与闭合目标对应的极小值 q。零表示脉冲。在 5 毫秒时，搜索$10^{-5} \le q \le 10^{3}$中只有中继满足两个目标。(c) 一列间隔 50 毫秒的 N 个脉冲从暗态接收器开始。在所示的每种有效制备下，直接转移在完整的 $50N$ 毫秒内产生更大的平均电导；在周期稳态下也是如此（单独标示的符号）。

响应窗口、有效制备与脉冲持续时间

在相同制备 $q = 1$ 下，中继在 20 毫秒内的电导积分更大。将时间窗口延长至约 28.42 毫秒以上后，排序便会逆转 [图 6(a)]。在固定$W = 20$ 毫秒下，随着有效制备超过 $q \simeq 3.016$, 排序也会逆转。饱和以及光子在接收器状态之间的重新分配，限制了早期光子的益处。在 $q = 30$ 时，直接源的平均值更大，这解释了图 5(a) 中水平端点不相等的原因。简化接收器和关闭速率的对照结果见 SI6。

有限时长的制备脉冲会改变光子波形本身。对于持续时间为 $t_p > 0$ 的均匀制备~，发射速率为 $I_C = s_p * I_C$，其中 $s_p(t)$ 在 $0 \le t \le t_p$ 上为 $= 1/t_p$，其他时段则为零。这样会使发射在时间上分散，同时保持总制备量和光子产额不变。图6(b) 将图5中的激活与闭合目标应用于这些展宽脉冲。在 $t_p = 1$ 毫秒时，中继可节省 18.75% 的制备量。在 $t_p = 5$ 毫秒时，只有中继能在搜索范围 $10^{-5} \le q \le 10^3$ 内同时满足两个目标。

重复刺激与持续开放

对于重复刺激，我们要比较在每脉冲制备量相同的情况下，哪种源能维持更大的平均电导。对于间隔为 T 的 N 种制备方式，图 6(c) 采用整个刺激序列的平均值，

$$\overline{y}_{\mathrm{train},N} = \frac{1}{NT} \int_0^{NT} y(t)\, dt, \tag{37}$$

从暗态接收器开始，且此前没有源激发。对于在 $q = 1$ 处的单次脉冲，已经对完整的 $T = 50$ 毫秒取平均，这就有利于直接转移。在每脉冲制备量相同的情况下，十个周期内中继/直接转移比为 0.927，周期稳态下则为 0.882。末周期平均值以及移除源启动的对照实验，进一步区分了平均、源历史和接收器适应的影响（SI6）。脉冲序列计算采用共享光谱因子。若要将其推广到光适应的 Chrimson，则需要针对相关照明历史表征其光谱响应。[80]

对于简化接收器，持续开放可得出一个精确上界。考虑一个有界、非负的周期性驱动，其每个周期的剂量为 $D = \int_0^T \alpha(t)\, dt$。对于 $\gamma, k_r > 0$和 $0 \le \beta \le 1$，周期稳态下的平均开放态群体满足

$$\langle O \rangle \le \frac{D}{\gamma T + D(1 + \beta\gamma/k_r)}. \tag{38}$$

恒定照明达到该界限。证明在整个周期内保留了驱动 α 与可用性 A 之间的相关性。

对于 $\beta > 0$，周期平衡给出 $\langle R \rangle = (\beta\gamma/k_r)\langle O \rangle$。定义 $c_r = 1 + k_r/(\beta\gamma)$、$d_r = 1 - c_r R$、$\ell = (1-\beta)\gamma$ 和 $F_r = \ell(1-R) + k_r R$。不应期态群体的周期解满足

$$R(t) = \int_0^\infty \beta\gamma[1 - A(t-u)]e^{-(\beta\gamma + k_r)u}\, du < \frac{\beta\gamma}{\beta\gamma + k_r}, \tag{39}$$

因此 $d_r > 0$。布居方程现在给出 $A = d_r - R/(\beta\gamma)$ 和 $\dot{A} = \dot{F}_r - (\alpha + \ell)A$。在一个周期内，$A/A$ 的平均值为零，从而得到 $\langle \alpha \rangle = \langle F_r/A \rangle - \ell$。

倒数的凸性给出 $1/A \ge 1/d_r + \dot{R}/(\beta\gamma d_r^2)$。乘以 F_r 后，包含 R 的项是某个关于 R 的函数的全导数，因此其平均值为零。随后对 $R/(1 - c_r R)$ 应用詹森不等式，得到

$$\langle \alpha \rangle \ge \frac{k_r}{\beta}\left\langle \frac{R}{1 - c_r R} \right\rangle \ge \frac{\gamma\langle O \rangle}{1 - (1 + \beta\gamma/k_r)\langle O \rangle}. \tag{40}$$

代入$\langle \alpha \rangle = D/T$得到方程（38）。对于 $\beta = 0$，周期性状态具有 $R = 0$。将詹森不等式应用于$\langle \alpha \rangle = \gamma(\langle 1/A \rangle - 1)$，可得到相同的界。

在每个周期采用相同制备的情况下，低产率中继传递的剂量更小 $D = \xi q \Phi_C/\Phi_{C0}$，因此在简化模型中持续开放的上限也更低。在短时任务中，相同的早期光子可在 W 之前促成激活，并且仍留有时间在 T_c之前实现闭合。对于持续刺激，四状态计算则表明，在图 6(c)所示的脉冲序列中，直接转移更具优势。

7 结论与展望

当中间损耗超过一个陡峭的阈值后，直接转移可使总光子产额最大化。当终端损耗与分配无关时，对于固定耦合平方预算的所有分配方式，这一结果均成立。在光谱加权Chrimson基准的高损耗工作点，固定中继每次预备激发产生的光子比直接转移少5.21%，但释放得更早。它以少16.54%的有效制备达到相同的平均激活，并在截止时间留下更低的残余电导。当目标是持续开放时，重复刺激又可能使直接转移占优。

对于观察到更明亮机械发光脉冲的实验人员而言，平均光子数 $N_C q_C \Phi_E$揭示了增益可能源自三个方面：材料可能产生了更多激发，将更大比例的激发传递给发射体，或在激发到达后以更高效率发射。对机械和光学制备方式进行配对，并在校准初始布居后，即可区分这些影响。产率比 Φ_C/Φ_E 给出了到达发射体的概率。差值 $t_C - t_E$ 给出了到达发射体的激发所经历的平均时间。对于具有一个中间态和正中间态损耗的可逆源，如果终端速率和热权重已通过独立方式确定，则这两个产率还可预测光致发光平均发射时间。通过单独的光学衰减曲线可以检验这一预测。

单个 ZnS:Mn^{2+} 颗粒为这项检验提供了一个具体研究对象。Mukhina 及其同事观察到，在 Mn光致发光较弱的区域存在机械发光。他们提出了两条通往 Mn 激发的途径：一条经由局域载流子复合，另一条则经由锰束缚激子。[72] 配对测量可在机械制备后记录某一区域的锰发射带，并在随后对 Mn 进行选择性光学激发后再次记录。校准激发态布居、脉冲轮廓和收集效率后，可通过温度序列追踪进入概率和延迟的变化。电子结构计算可估算供体–锰间距和局域应变如何影响各条途径上的能隙、晶格弛豫及耦合。在每个温度下，一组速率应能同时解释两条发射曲线。若能独立归属于束缚激子的瞬态信号，则

可检验其是否在 Mn 发射上升期间累积。

弱光学探针可以描绘激活和残余电导如何取决于光子到达时间。在暗适应的、电压钳制的Chrimson表达细胞上进行独立试验，在不同延迟下施加一个辐照量已知的短时弱探针。对激活窗口内积分后的新增电导，可测量其对开放的贡献；截止时间处的新增电导，则可测量其对残余活性的贡献。两个经辐照量归一化的信号给出了作为探针延迟函数的经验响应核。经过针对简化接收器的校准后，它们在归一化发射波形上的平均值给出方程（34）中的源特异性权重。在多大范围的驱动强度内，这些弱探针测量能够预测源排序？在脉冲序列期间重复施加探针，并以相同但未施加探针的脉冲序列作为参考，可以检验响应如何随照明历史而变化。[80]

下一步理论工作是找出使接收器任务本身的制备最小化的传递分配。对于总产率，纯路径始终能够达到最优值。对于有限时间窗内的收集，混合路径可能优于两条纯路径。在弱驱动下，捕获权重和闭合权重会将每一种允许的源波形映射为平均激活和截止时刻残余量。该集合的边界将给出在每个残余限值和制备水平下可达到的最大激活。还需进行两项测量，才能将这一预测引入材料设计：每单位机械功产生的激发数，以及在每个波长下到达视蛋白的发射光所占的分配比例。

当产率和平均时间一致时，哪种测量能够区分串联暗态与并联暗态？混合路径何时能以低于任一纯路径的成本，同时满足两个接收器目标？单脉冲动力学能否预测脉冲序列何时会逆转源排序？归根结底，我们能否在合成前预测哪种缺陷改性会降低每次成功光遗传刺激所需的机械功？这些问题指引着我们持续开展的工作。

致谢

J.C. 谨此感谢 Dr. Puxian Xiong 和 Dr. Changhong Linghu 提供富有见地的讨论和宝贵建议。

可获取补充信息

源与接收器参数；状态约化、热权重及定性 ZnS:锰$^{2+}$对应关系；制备归一化与校准；发射光谱构建、实验作用光谱投影及通道因子测试；分配边界限值、短时光子收集及有限窗口反例；激活–闭合任务搜索；数值方法；光子时间窗口、等辐照量、约化接收器及历史对照。

利益冲突

作者声明不存在任何相互竞争的经济利益。

数据可用性声明

实验测得的 Chrimson 作用光谱取自 Govorunova 等人发表的图 1D 源数据。[78] 模拟的发射波形、接收器响应以及图中所依据的数值数据，可在提出合理请求后向通讯作者索取。

参考文献

(1) Kim, T.-i. 等. 用于无线光遗传学的可注射细胞尺度光电子器件。《科学》2013年，340，211–216，DOI：10.1126/science.1232437。

(2) Montgomery, K. L.; Yeh, A. J.; Ho, J. S.; Tsao, V.; Mohan Iyer, S.; Grosenick, L.; Ferenczi, E. A.; Tanabe, Y.; Deisseroth, K.; Delp, S. L.; Poon, A. S. Y. 用于小鼠脑、脊髓和外周神经环路的无线供电全内置光遗传学。《自然·方法》2015年，12，969–974，DOI：10.1038/nmeth.3536。

(3) Hososhima, S.; Yuasa, H.; Ishizuka, T.; Hoque, M. R.; Yamashita, T.; Yamanaka, A.; Sugano, E.; Tomita, H.; Yawo, H. 近红外（NIR）上转换光遗传学。《科学报告》**2018年**，*5*，16533，DOI：10.1038/srep16533。

(4) Shah, S.; Liu, J.-J.; Pasquale, N.; Lai, J.; McGowan, H.; Pang, Z. P.; Lee, K.-B. 用于光遗传神经元调控的杂化上转换纳米材料。《纳米尺度》**2018年**，*7*，16571–16577，DOI：10.1039/c5nr03411f。

(5) Chen, S. 等。通过上转换纳米颗粒介导的光遗传学实现近红外深部脑刺激。《科学》**2018 年**，*359*，679–684，DOI: 10.1126/science.aaq1144。

(6) Berglund, K.; Birkner, E.; Augustine, G. J.; Hochgeschwender, U. 用于神经元光遗传学与化学遗传学联合调控的发光通道视紫红质。《公共科学图书馆·综合》**2013年**，*8*，e59759，DOI：10.1371/journal.pone.0059759。

(7) Berglund, K.; Clissold, K.; Li, H. E.; Wen, L.; Park, S. Y.; Gleixner, J.; Klein, M. E.; Lu, D.; Barter, J. W.; Rossi, M. A.; Augustine, G. J.; Yin, H. H.; Hochgeschwender, U. 发光视蛋白通过利用物理和生物光源激活视蛋白，实现光遗传学与化学遗传学的整合。《美国国家科学院院刊》**2016年**，*113*，E358–E367，DOI：10.1073/pnas.1510899113。

(8) Matsubara, T.; Yanagida, T.; Kawaguchi, N.; Nakano,T.; Yoshimoto, J.; Sezaki, M.; Tak- izawa, H.; Tsunoda, S. P.; Horigane, S.-i.; Ueda, S.; Takemoto-Kimura, S.; Kandori, H.; Yamanaka, A.; Yamashita, T. 通过X射线诱导闪烁远程控制神经功能。《自然·通讯》**2021年**, *12*, 4478, DOI：10.1038/s41467-021-24717-1。

(9) Wu, X.; Zhu, X.; Chong, P.; Liu, J.; Andre, L. N.; Ong, K. S.; Brinson, K., Jr.; Mahdi, A.I.; Li, J.; Fenno,L.E.; Wang, H.; Hong,G.利用循环递送式可充电光源实现微创光遗传学的声光遗传学。《美国国家科学院院刊》**2019年**, *116*, 26332–26342, DOI: 10.1073/pnas.1914387116。

(10) Wang, W.; Wu, X.; Tang, K. W. K.; Pyatnitskiy, I.; Taniguchi, R.; Lin, P.; Zhou, R.; Capocyan, S. L. C.; Hong, G.; Wang, H. 超声触发的原位光子发射用于无创光遗传学。*J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1097–1107, DOI: 10.1021/jacs.2c10666.

(11) Wang, W. 等. 用于增强声光遗传深部脑刺激的机械发光纳米转换器中的超声诱导的级联放大。 *ACS Nano***2023**, *17*, 24936–24946, DOI: 10.1021/acsnano.3c06577.

(12) Liu, X.; Wang, W.; Artman, B.; Diao, J.; Zhao, Y.; He, W.; Yu, S.; Tang, K. W. K.; Yao, M.; Gu, C.; Song, B.; Wang, H. 面向功能性声光遗传学的多色、声敏剂优化有机机械发光纳米颗粒。 *J. Am. Chem.Soc.* **2026**, *148*, 16809–16820, DOI: 10.1021/jacs.5c22630.

(13) Berndt, A.; Yizhar, O.; Gunaydin, L. A.; Hegemann, P.; Deisseroth, K. 双稳态神经状态开关。《自然神经科学》**2009年**, *12*, 229–234, DOI: 10.1038/nn.2247。

(14) Gunaydin, L. A.; Yizhar, O.; Berndt, A.; Sohal, V. S.; Deisseroth, K.; Hegemann, P. 超快光遗传控制。《自然神经科学》**2010**, *13*, 387–392, DOI: 10.1038/nn.2495。

(15) Lin, J. Y.; Lin, M. Z.; Steinbach, P.; Tsien, R. Y. 具有改良特性和动力学的工程化通道视紫红质变体表征。《生物物理学杂志》**2009年**, *96*, 1803–1814, DOI: 10.1016/j.bpj.2008.11.034。

(16) Berndt, A.; Schoenenberger, P.; Mattis, J.; Tye, K. M.; Deisseroth, K.; Hegemann, P.; Oertner, T. G. 用于低光照水平下快速神经元刺激的高效通道视紫红质。《美国国家科学院院刊》**2011年**，*108*，7595–7600，DOI：10.1073/pnas.1017210108。

(17) Zhang, F.; Prigge, M.; Beyrière, F.; Tsunoda, S. P.; Mattis, J.; Yizhar, O.; Hegemann, P.; Deisseroth, K. 红移光遗传激发：一种源自*Volvox carteri*、用于快速神经控制的工具。*Nat. Neurosci.***2008**年，*11*，631–633，DOI：10.1038/nn.2120。

(18) Lin, J. Y.; Knutsen, P. M.; Muller, A.; Kleinfeld, D.; Tsien, R. Y. ReaChR：通道视紫红质的红移变体，可实现深层经颅光遗传激发。*Nat. Neurosci.* **2013年**，*16*，1499–1508，DOI：10.1038/nn.3502。

(19) Marshel, J. H. 等。触发感知的皮层层特异性临界动力学。《科学》 **2019年**，*365*，eaaw5202，DOI：10.1126/science.aaw5202。

(20) Mattis, J.; Tye, K. M.; Ferenczi, E. A.; Ramakrishnan, C.; O'Shea, D. J.; Prakash, R.; Gunaydin, L. A.; Hyun, M.; Fenno, L. E.; Gradinaru, V.; Yizhar, O.; Deisseroth, K. 基于对微生物视蛋白的直接比较分析得出的光遗传学工具应用原则。《自然·方法》**2012**，*9*，159–172，DOI: 10.1038/nmeth.1808。

(21) Bamann, C.; Kirsch, T.; Nagel, G.; Bamberg, E. 通道视紫红质-2光循环的光谱特征及其对通道功能的影响。《分子生物学杂志》**2008**，*375*，686–694，DOI: 10.1016/j.jmb.2007.10.072。

(22) Nikolic, K.; Grossman, N.; Grubb, M. S.; Burrone, J.; Toumazou, C.; Degenaar, P. 通道视紫红质-2的光循环。*Photochem. Photobiol.* **2009年**, *85*, 400–411, DOI: 10.1111/j.1751-1097.2008.00460.x.

(23) Foutz, T. J.; Arlow, R. L.; McIntyre, C. C. 通道视紫红质-2阳性锥体神经元光刺激的理论基础。《神经生理学杂志》 **2012**,*107*, 3235–3245, DOI：10.1152/jn.00501.2011。

(24) Williams, J. C.; Xu, J.; Lu, Z.; Klimas, A.; Chen, X.; Ambrosi, C. M.; Cohen, I. S.; Entcheva, E. 计算光遗传学：基于经验推导的电压和光敏通道视紫红质-2模型。《*PLoS* 计算生物学》 **2013年**, *9*, e1003220, DOI：10.1371/journal.pcbi.1003220。

(25) Evans, B. D.; Jarvis, S.; Schultz, S. R.; Nikolic, K. PyRhO：多尺度光遗传学仿真平台。《神经信息学前沿》**2016年**，*10*，8，DOI： 10.3389/fninf.2016.00008。

(26) Grossman, N.; Nikolic, K.; Toumazou, C.; Degenaar, P. 通道视紫红质-2突变体对神经元细胞进行光刺激的建模研究。《*IEEE*生物医学工程汇刊》**2011年**，*58*，1742–1751，DOI： 10.1109/TBME.2011.2114883。

(27) Bansal, H.; Pyari, G.; Roy, S. 通过对光脉冲进行时间整形实现神经放电模式的光遗传生成。《光子学》**2023**，*10*，571，DOI： 10.3390/photonics10050571。

(28) Jeong, S. M.; Song, S.; Lee, S.-K.; Choi, B. 高耐久性机械驱动光发生器。《应用物理学快报》**2013年**，*102*，051110，DOI： 10.1063/1.4791689。

(29) Jeong, S. M.; Song, S.; Joo, K.-I.; Kim, J.; Hwang, S.-H.; Jeong, J.; Kim, H. 从嵌入聚二甲基硅氧烷弹性体中的硫化锌微粒获得的明亮的风驱动白色机械发光。*Energy Environ. Sci.* **2014年**，*7*，3338–3346，DOI:10.1039/c4ee01776e。

(30) Zhang, J.-C.; Xu, C.-N.; Kamimura, S.; Terasawa, Y.; Yamada, H.; Wang, X. 用于多种机械应力传感与成像的强弹性机械发光材料 CaZnOS:Mn^{2+} 。光学快报 **2013年**, *21*, 12976–12986, DOI：10.1364/oe.21.012976.

(31) Xiong, P.; Peng, M. 掺杂 Nd 的近红外力致发光钙钛矿

$LiNbO_3$:Nd^{3+} 应力传感器。《材料化学*C*》**2019年**，*7*，6301–6307，DOI：10.1039/c9tc00242a。

(32) Xiong, P.; Peng, M.; Cao, J.; Li, X. $Sr_3Sn_2O_7$:Nd^{3+} 的近红外力致发光，用于原位生物力学传感器和动态压力映射。《美国陶瓷学会志》**2019年**, *102*, 5899–5909, DOI: 10.1111/jace.16444。

(33) Lv, X.; Huang, L.; Zhang, H.; Fang, S.; Zhu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Wang, X.-J.; Liang, Y. 超越 Cr^{3+} 范式：Bi^{2+}赋能的稳健自恢复近红外力致发光，用于机械自适应光电子学。《先进材料》**2026**,*38*, e73414, DOI：10.1002/adma.73414。

(34) Mukhina, M. V.; Butterfield, A. G.; Young, H. L.; McCormick, C. R.; Schaak, R. E.; Kleckner, N. 缺陷 ZnS:Mn,Cu 纳米棒在生物相关力范围内提供纳米尺度力致发光激发。*ACS Nano* **2026**, *20*, 9348–9357, DOI：10.1021/acsnano.5c20993。

(35) Huang, B. CaZnOS 中本征上转换力致持久发光的能量采集与转换机制。《物理化学化学物理》**2016年**，*18*，25946–25974，DOI：10.1039/c6cp04706h。

(36) Ricci, P.; Satta, J.; Chiriu, D.; Corpino, R.; Carbonaro, C.; Salis, M.; Melis, C.; Normile, P.; De Toro, J. CaZnOS 的光学与振动性质：本征缺陷的作用。《合金与化合物杂志》**2019年**，*777*，225–233，DOI：10.1016/j.jallcom.2018.10.311。

(37) Peng, D.; Jiang, Y.; Huang, B.; Du, Y.; Zhao, J.; Zhang, X.; Ma, R.; Golovynskyi, S.; Chen, B.; Wang, F. 一种通过导带偏移实现高效机械能到光能转换的 ZnS/CaZnOS异质结。《先进材料》**2020年**, *32*, 1907747, DOI:10.1002/adma.201907747。

(38) Matsui, H.; Xu, C.-N.; Liu, Y.; Tateyama, H. 锰激活 $ZnAl_2O_4$ 中机械发光的起源：摩擦起电诱导的电致发光。物理评论*B***2004**, *69*, 235109, DOI: 10.1103/physrevb.69.235109。

(39) Bai, Y.; Wang, F.; Zhang, L.; Wang, D.; Liang, Y.; Yang, S.; Wang, Z. 混合阴离子化合物中界面摩擦起电调控的自恢复、热稳定机械发光。《纳米能源》2022年，96，107075，DOI:10.1016/j.nanoen.2022.107075。

(40) Li, Y.; Li, Z.; Sun, H.; Kwok, K. W.; Zhou, G. 隧穿效应诱导的双相非压电材料中深陷阱辅助的弹性机械发光。《应用物理学快报》2023年，123，192902，DOI: 10.1063/5.0170880。

(41) Zhou, T.; Chen, H.; Guo, J.; Zhao, Y.; Du, X.; Zhang, Q.; Chen, W.; Bian, T.; Zhang, Z.; Shen, J.; Liu, W.; Zhang, Y.; Wu, Z.; Hao, J. 通过压电驱动揭示高频下的瞬态机械发光行为。《Small》2023年，19，2207089，DOI: 10.1002/smll.202207089。

(42) Yang, Y.-L.; Yang, X.-C.; Yuan, J.-Y.; Li, T.; Fan, Y.-T.; Wang, L.; Deng, Z.; Li, Q.-L.; Wan, D.-Y.; Zhao, J.-T.; Zhang, Z.-J. CaZnOS: Bi^{3+}, Mn^{2+} 中用于防伪器件和应力传感器的时间分辨亮红至青色可调机械发光。先进光学材料 **2021**，*9*，2100668，DOI: 10.1002/adom.202100668。

(43) Förster, T. 分子间能量迁移与荧光。物理年鉴 **1948**，*437*，55–75，DOI: 10.1002/andp.19484370105。

(44) Dexter, D. L. 固体中敏化发光理论。《化学物理杂志》 **1953**，*21*，836–850，DOI: 10.1063/1.1699044。

(45) Englman, R.; Jortner, J. 大分子中无辐射跃迁的能隙定律。《分子物理》**1970年**，*18*，145–164，DOI: 10.1080/00268977000100171。

(46) Endo, A.; Sato, K.; Yoshimura, K.; Kai, T.; Kawada, A.; Miyazaki, H.; Adachi, C. 三重态激子高效上转换为单重态及其在有机发光二极管中的应用。《应用物理学快报》 **2011年**，*98*，083302，DOI：10.1063/1.3558906。

(47) Dias, F. B.; Bourdakos, K. N.; Jankus, V.; Moss, K. C.; Kamtekar, K. T.; Bhalla, V.; Santos, J.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. 通过热活化延迟荧光在电荷转移有机发光二极管发射体中实现 100% 效率的三重态收获。《先进材料》 **2013年**，*25*，3707–3714，DOI：10.1002/adma.201300753。

(48) Noda, H.; Chen, X.-K.; Nakanotani, H.; Hosokai, T.; Miyajima, M.; Notsuka, N.; Kashima, Y.; Brédas, J.-L.; Adachi, C. 中间电子态对具有多个给体和受体的电荷转移型有机分子中自旋翻转过程的关键作用。《自然·材料》 **2019年**，*18*，1084–1090，DOI：10.1038/s41563-019-0465-6。

(49) Kabe, R.; Adachi, C. 有机长余辉发光。《自然·材料》2017年，550，384–387，DOI：10.1038/nature24010。

(50) Lin, Z.; Kabe, R.; Nishimura, N.; Jinnai, K.; Adachi, C. 柔性透明掺杂聚合物产生的有机长余辉发光。《先进材料》2018年，30，1803713，DOI：10.1002/adma.201803713。

(51) Jinnai, K.; Kabe, R.; Lin, Z.; Adachi, C. 由有机光氧化还原催化剂掺杂剂在p型体系中通过可见光激发的有机长余辉发光。《自然·材料》2022年，21，338–344，DOI：10.1038/s41563-021-01150-9。

(52) Pan, Z.; Lu, Y.-Y.; Liu, F. 掺杂 Cr^{3+} 的锌镓锗酸盐在近红外区域的阳光激活长余辉发光。《自然·材料》**2012**，*11*，58–63，DOI：10.1038/nmat3173。

(53) Bessière, A.; Sharma, S. K.; Basavaraju, N.; Priolkar, K. R.; Binet, L.; Viana, B.; Bos, A. J. J.; Maldiney, T.; Richard, C.; Scherman, D.; Gourier, D. 可见光储存用于

铬掺杂镓酸锌中的长余辉磷光。《化学材料》**2014年**，*26*，1365–1373，DOI：10.1021/cm403050q。

(54) Rabouw, F. T.; Prins, P. T.; Villanueva-Delgado, P.; Castelijns, M.; Geitenbeek, R. G.; Meijerink, A. $NaYF_4$:Er^{3+},Yb^{3+} 上转换纳米晶中的猝灭途径。*ACS Nano* **2006年**，*12*，4812–4823，DOI：10.1021/acsnano.8b01545。

(55) Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L. 单分子荧光的增强与猝灭。《物理评论快报》**2006 年**，*96*，113002，DOI：10.1103/physrevlett.96.113002。

(56) Kühn, S.; Håkanson, U.; Rogobete, L.; Sandoghdar, V. 使用金纳米粒子作为光学纳米天线增强单分子荧光。《物理评论快报》**2006年**，*97*，017402，DOI：10.1103/physrevlett.97.017402。

(57) Kinkhabwala, A.; Yu, Z.; Fan, S.; Avlasevich, Y.; Müllen, K.; Moerner, W. E. 领结形纳米天线产生的大幅单分子荧光增强。《自然·光子学》**2009年**，*3*，654–657，DOI：10.1038/nphoton.2009.187。

(58) Akselrod, G. M.; Argyropoulos, C.; Hoang, T. B.; Ciracì, C.; Fang, C.; Huang, J.; Smith, D. R.; Mikkelsen, M. H. 探究等离激元纳米天线中显著珀塞尔增强的机制。《自然·光子学》**2014年**，*8*，835–840，DOI：10.1038/nphoton.2014.228。

(59) Boens, N.; Ameloot, M.; Hermans, B.; De Schryver, F. C.; Andriessen, R. 添加猝灭剂时分子内双态激发态过程的动力学与可辨识性：荧光衰减曲面的全局区室分析。《物理化学杂志》**1993年**，*97*，799–808，DOI：10.1021/j100106a003。

(60) Boens, N.; Novikov, E. 光物理学中的区室分析：连续络合模型的荧光衰减动力学与可辨识性分析。《物理化学杂志*A*》**2007年**, *111*, 12961–12965, DOI: 10.1021/jp0755950。

(61) Boens, N.; Novikov, E.; Ameloot, M. 分子间双态激发态过程光物理系统的可控性与可观测性。《物理化学杂志*A*》**2008**, *112*, 2738–2742, DOI: 10.1021/jp710050e。

(62) Noé, F.; Doose, S.; Daidone, I.; Löllmann, M.; Sauer, M.; Chodera, J. D.; Smith, J. C. 通过模拟和动力学实验探究生物分子动力学中单个弛豫过程的动力学指纹。《美国国家科学院院刊》**2011年**, *108*, 4822–4827, DOI: 10.1073/pnas.1004646108。

(63) Flomenbom, O.; Klafter, J.; Szabo, A. 从双状态单分子轨迹中可以获得哪些信息?《生物物理学杂志》 **2005**, *88*, 3780–3783, DOI: 10.1529/biophysj.104.055905。

(64) Condamin, S.; Bénichou, O.; Tejedor, V.; Voituriez,R.; Klafter,J. 复杂尺度不变介质中的首次通过时间。《自然》 **2007年**, *450*, 77–80, DOI: 10.1038/nature06201。

(65) Bénichou, O.; Chevalier, C.; Klafter, J.; Meyer, B.; Voituriez, R. 几何控制动力学。《自然·化学》**2010年**, *2*, 472–477, DOI: 10.1038/nchem.622。

(66) Hartich, D.; Godec, A. 可逆马尔可夫动力学中弛豫与首次通过的对偶关系：崎岖能量景观的解构。《新物理学杂志》**2018年**, *20*, 112002, DOI: 10.1088/1367-2630/aaf038。

(67) Hartich, D.; Godec,A. 可逆离散与连续空间马尔可夫动力学中弛豫与首次通过现象的交织。《统计力学杂志》**2019年**, *2019*年, 024002, DOI: 10.1088/1742-5468/ab00df。

(68) Xiong, P.; Huang, B.; Peng, D.; Viana, B.; Peng, M.; Ma, Z. Cr^{3+}掺杂 $LiGa_5O_8$ 的自恢复机械诱导瞬时发光。《先进功能材料》2021, 31, 2010685, DOI: 10.1002/adfm.202010685。

(69) Xiao, Y.; Xiong, P.; Zhang, S.; Sun, Y.; Yan, N.; Wang, Z.; Chen, Q.; Shao, P.; Brik, M. G.; Ye, S.; Chen, D.; Yang, Z. 阳离子缺陷诱导自还原，实现 Mn^{2+} 激活钙钛矿的高效机械发光。《材料视野》2023, 10, 3476–3487, DOI: 10.1039/D3MH00409K。

(70) Xiao, Y.; Chen, K.; Sun, M.; Xiong, P.; Huang, B.; Sun, Y.; Chen, D.; Gan, J.; Yang, Z. 缺陷与晶格畸变之间的协同作用驱动 Cr^{3+} 掺杂尖晶石氧化物中的自供能弹性近红外机械发光。*Adv. Sci.* **2025**, *12*, e10848, DOI: 10.1002/advs.202510848。

(71) Pan, X.; Fang, Z.; Ji, Q.; Fang, Q.; Peng, D.; Wang, J.; Ju, M.-G. 理解自恢复力致发光的起源以实现理性材料设计。*J. Am.Chem. Soc.* **2026**, *148*, 35645–35654, DOI: 10.1021/jacs.6c07144。

(72) Mukhina, M. V.; Tresback, J.; Ondry, J. C.; Akey, A.; Alivisatos, A. P.; Kleckner, N. 单颗粒研究揭示了低压区间内弹性、明亮且可重复的 ZnS:Mn力致发光的纳米尺度机制。*ACS Nano* **2021**, *15*, 4115–4133, DOI: 10.1021/acsnano.0c08890。

(73) Gibson, J.; Monkman, A. P.; Penfold, T. J. 振电耦合对热激活延迟荧光分子中高效反向系间窜越的重要性。*ChemPhysChem* **2016年**, *17*, 2956–2961, DOI: 10.1002/cphc.201600662。

(74) Marcus, R. A. 涉及电子转移的氧化还原反应理论。I. 《化学物理杂志》 **1956年**, *24*, 966–978, DOI: 10.1063/1.1742723。

(75) Jortner, J. 生物分子之间电子转移的温度依赖活化能。《化学物理杂志》 **1976年**, *64*, 4860–4867, DOI: 10.1063/1.432142。

(76) Huang, K.; Rhys, A. *F*-中心的光吸收与非辐射跃迁理论。《伦敦皇家学会会刊 A 辑》, **1950年**, *204*, 406–423, DOI: 10.1098/rspa.1950.0184。

(77) Gupta, N.; Bansal, H.; Roy, S. 表达红移型 Very Fast-Chrimson 的神经元高频光遗传学放电的理论优化。《神经光子学》，**2019年**，*6*，025002，DOI：10.1117/1.nph.6.2.025002。

(78) Govorunova, E. G.; Sineshchekov, O. A.; Li, H.; Gou, Y.; Chen, H.; Yang, S.; Wang, Y.; Mitchell, S.; Palmateer, A.; Brown, L. S.; St-Pierre, F.; Xue, M.; Spudich, J. L. 用于多重光遗传学的蓝移型 Ancyromonad 通道视紫红质。*eLife* **2025年**，*14*，RP106508，DOI：10.7554/eLife.106508。

(79) Klapoetke, N. C. 等。不同神经元群体的独立光学激发。《自然·方法》**2014年**，*11*，338–346，DOI：10.1038/nmeth.2836。

(80) Vierock, J.; Kaufmann, J.C.D.; Faiß, L.; Tillert, L.; Krause,B.S.; Fischer,P.; Nguyen, T. B. T.; Schmitz, D.; Rost, B. R.; Bartl, F.; Hegemann, P. 多色光反应：红光激活型通道视紫红质Chrimson. 《美国国家科学院院刊》**2025**, *122*, e2513375122, DOI: 10.1073/pnas.2513375122.

补充信息：

非发光中间体：光遗传学光源的光子产率极限及时序优势

Jingqi Chen, *,† Qiang Zhou, *,‡,† Yue Zhu, † 和 Xin Xu*,¶,§

† *Starlight Origin Technology Co.,Ltd.*，中国深圳

‡ 香港城市大学机械工程系，中国香港特别行政区

¶新加坡国立大学材料科学与工程系，新加坡 § 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院，中国哈尔滨

电子邮箱：bestcjq@gmail.com；qzhou229-c@my.cityu.edu.hk；xin.xu@nus.edu.s g

SI1 源参数与对比族

源生成元、可观测量和有效预算定义见公式 (1)–(4)；微观速率实现如下所述。表 S1 记录了原始动力学实现；表 S3 给出了用于接收器的光学移位实现。坐标 x 无量纲。能量使用 $\epsilon_G = 0$，传播中使用的所有速率单位均为 s^{-1}。表 S2 说明了对比族和参数扫描。

所有源可观测量均采用单位初始激发，再施加接收器曝光。直接参照与 b 无关，因为 I 已解耦。

表 S1：源动力学的原始微观实现。接收器采用表 S3 中动力学等效的光学实现；所有未列出的参数均保持不变。

数量	值
T_b, K_x	300 K, 2.4 电子伏特
(x_G, x_C, x_I, x_E)	(1.8,0,0.62, 1)
f_q, $\hbar\omega$	0.10, 0.090 电子伏特
ϵ_E	2.511800259 电子伏特
$\epsilon_C - \epsilon_E$	0.3061997412 电子伏特
Δ_I 位于中心点	-0.020 电子伏特
V_B^2	0.5144（μ电子伏特）^{2}
V_{CG}；结果为 a	1.0 μ电子伏特；574.982174706 秒$^{-1}$
r, n	125, 41.66666667 秒$^{-1}$
χ_C， χ_I，位于 -20 毫电子伏	$7.1791122934 \times 10^{-6}$， 2.1676302962
c_0, u_B, w_B，在 -20 毫电子伏	15.5746057094, 8794.6578564454, 2723.1889895207 秒$^{-1}$

表 S2：主图和补充图中使用的源族。

族	定义和范围
直接参照	$\eta = 0$， CE上的全部有效预算； I 已解耦。
冻结任务中继	$\eta = 1$， $s = 0.4941709511604826$， $\Delta_I = -20$ 毫电子伏， $b = 2500$秒$^{-1}$。用于图 1 和图 4–6，以及 SI6 中的接收器控制。
分类	相同的纯中继分配； $\Delta_I \in [-80, 300]$ 毫电子伏，并独立控制
	图2a中的损耗 $b \in [10^{-3}, 10^{6}]\,\mathrm{s}^{-1}$；当能量变化时， V_{IG}进行调整
	固定的 b。图2(d)分别采用 $\Delta_C = 20$ 毫电子伏、 $\Delta_I = -20$ 毫电子伏，以及 $b = 150\mathrm{s}^{-1}$。
分配族	在图3中，固定能量和终端损耗下的完整 $0 \le \eta$， $s \le 1$

SI1.1 微观速率实现

对于数值实现，我们为每个状态采用一个具有共同内部配分因子的非简并表面，因此 $\chi_i = \exp[-(\epsilon_i - \epsilon_E)/(k_B T_b)]$。我们使用位移谐振子表面对转移速率进行参数化，

$$U_i(x) = \epsilon_i + \frac{K_x}{2}(x - x_i)^2, \qquad \lambda_{ij} = \frac{K_x}{2}(x_i - x_j)^2, \tag{S1}$$

其中， x 是集体核坐标， ϵ_i 和 x_i 分别是各极小值的能量和位置， K_x 是公共曲率， λ_{ij} 是重组能。我们采用热布居的 Marcus–Jortner 速率， [S1, S2]

$$k_{i\to j} = \frac{2\pi |V_{ij}|^2}{\hbar\sqrt{4\pi\lambda_s k_B T_b}} \sum_{\ell\in\mathbb{Z}} W_\ell \exp\left[-\frac{(\epsilon_j - \epsilon_i + \lambda_s + \ell\hbar\omega)^2}{4\lambda_s k_B T_b}\right]. \tag{S2}$$

这里， V_{ij} 是电子耦合。重组能的 f_q 分配给能量为 $\hbar\omega$的量子化模，剩余 $\lambda_s = (1-f_q)\lambda_{ij}$ 位于经典分量中。对于$S = f_q\lambda_{ij}/(\hbar\omega)$ 和 $n_B = [\exp(\hbar\omega/k_BT_b) - 1]^{-1}$，边带权重为[S3]

$$W_\ell = e^{-(\mu_+ + \mu_-)} \left(\frac{\mu_+}{\mu_-}\right)^{\ell/2} \mathrm{I}_{|\ell|}(2\sqrt{\mu_+\mu_-}), \quad \mu_+ = S(n_B+1), \quad \mu_- = Sn_B, \tag{S3}$$

其中 $\mathrm{I}_{|\ell|}$ 是 $|\ell|$阶第一类修正贝塞尔函数。权重均为非负数，其和为 1，并满足 $W_{-\ell} = e^{-\ell\hbar\omega/(k_BT_b)}W_\ell$。将相反边带配对即可得到正向/逆向详细平衡比。

SI1.2 状态约化、热权重与材料适用性

闭合布居与分辨输出。 令$\mathcal{B}_i$ 收集被分配给$i = C, I, E$的微观态，其中 $p_i = \sum_{\alpha\in\mathcal{B}_i} p_{i\alpha}$。从非相干、时间齐次微观速率动力学出发，若满足以下条件，则可对任意初始布居实现精确闭合：

$$\sum_{\beta\in\mathcal{B}_j} k_{i\alpha\to j\beta} = K_{i\to j} \quad \text{for every } \alpha\in\mathcal{B}_i, \quad j\neq i, \tag{S4}$$

每个分辨终端通道（包括监测发射）都满足相同条件。对微观方程求和后，即可得到封闭生成元和 $I(t) = rp_E(t)$。

当混合速率 Γ_i 远高于所有相关逃逸速率且浴记忆很短时，快速组内热化可带来近似闭合。经过混合瞬态后， $p_{i\alpha}(t) \simeq \rho_{\alpha|i}p_i(t)$。[S4] 在发生显著转移、发射或损耗之前，制备态布居和到达都必须达到这一条件分布。这除了退相干之外，还要求布居达到平衡。对于早期波形预测，混合瞬态在观测时间尺度上的贡献必须可以忽略，或将其明确纳入模型。有效生成元恒等式是精确的；其微观准确性由这一时间尺度分离所控制。

内部细致平衡的继承。对于固定浴温度下的微观状态能量 $E_{i\alpha}$，可写为

$$Z_i = \sum_{\alpha\in\mathcal{B}_i} e^{-\beta_bE_{i\alpha}}, \qquad \rho_{\alpha|i} = \frac{e^{-\beta_bE_{i\alpha}}}{Z_i}, \qquad \beta_b = (k_BT_b)^{-1}. \tag{S5}$$

该求和表示受限配分函数；对于连续自由度，则以积分代替求和。假设内部微观状态速率遵循 $e^{-\beta_bE_{i\alpha}}k_{i\alpha\to j\beta} = e^{-\beta_bE_{j\beta}}k_{j\beta\to i\alpha}$。条件热平均给出

$$K_{i\to j} = \sum_{\alpha\in\mathcal{B}_i} \rho_{\alpha|i} \sum_{\beta\in\mathcal{B}_j} k_{i\alpha\to j\beta}, \qquad Z_iK_{i\to j} = Z_jK_{j\to i}. \tag{S6}$$

最后一个等式是通过交换两个微观状态求和的顺序得到的。对于精确可聚合性，该平均值等于共同的出口速率；对于快速热化，它就是主导有效

速率。结合 $\chi_E = 1$和 $\chi_i = Z_i/Z_E$，可得出恰好为 $d = \chi_C c$、 $v = \chi_C u/\chi_I$ 和 $z = \chi_I w$ 的结果。在固定浴条件下，内部细致平衡适用于制备后弛豫期间的转移；终止仍然是不可逆的。

三重态多重度与微观速率定律。如果 $Z_i = g_i Z_{\rm int} e^{-\beta_b \epsilon_i}$ 具有一个共同的内部因子，则

$$F_i^{\rm th} - F_E^{\rm th} = \epsilon_i - \epsilon_E - k_B T_b \ln(g_i/g_E), \qquad \chi_i = \frac{g_i}{g_E} e^{-\beta_b(\epsilon_i - \epsilon_E)}. \tag{S7}$$

对于三个简并的三重态子能级和一个单重态， $g_I/g_E = 3$。当每个三重态子能级分别具有通向 C、 E 以及各个损失通道的相同出口时，可进行精确分组。对于每个子能级从 w 返回 E 的速率 $E \to I_m$ ，微观详细平衡给出速率 $we^{-\beta_b\ (\epsilon_I - \epsilon_E)}$ ；求和得到 $z = 3we^{-\beta_b\ (\epsilon_I - \epsilon_E)}$ 。当各出口不同时，快速组内热化会产生近似分组。分裂的子能级通过其完整的配分和参与计算。

在 300 K 下， $k_B T_b \ln 3 \simeq 28.4$ 毫电子伏。方程（S2）中的 ϵ_i 仍为势能极小值：在对通道进行分组之前，微观速率根据这些能量及其耦合计算得出。多重度通过通道求和与热权重体现，而不是将自由能差代入一个未经改变的微观速率公式。

材料特定的限制。 缺陷或氧化还原构型需要稀释的单激发弛豫，且不能伴随持续的机械注入或宽泛而未解析的俘获时间。三重态和自由基离子对需要等效的逸出通道，或使成组的自旋与空间构型快速达到热平衡化；未解析的自旋选择性复合或相干演化则需要额外的动力学。[S5, S6] 当敏化剂迁移携带一个激发且具有封闭的人口动力学时，它可以纳入该网络；多光子上转换、激发汇聚和弥散迁移则不满足这一约化条件。[S7]

对于分配定理，这一约化必须在整个预算域内成立，其中有效速率与其分配比例呈线性关系，而热权重、组内分布和终端速率保持不变。材料特定校准见 SI1.4。

SI1.3 一种具有 594 纳米光子谱峰的光学实现

我们通过热弗兰克–康登构造规定 $E \to G$ 光谱：[S3] 在 E 发射之前达到热平衡化，跃迁偶极矩与核坐标无关（康登近似），且光子态密度取真空中的形式。两个源均仅从相同环境中的同一弛豫状态发射，因此具有共同的与时间无关的光谱，以及因子化的光子速率 $I_C(t)\rho_\gamma(\lambda)$。

取 $\Delta\epsilon_{EG} = \epsilon_E - \epsilon_G$、 $\lambda_{EG} = K_x\ (x_E - x_G)^{\,2}/2$，并使用针对该跃迁计算的公式中的边带权重，热弗兰克–康登密度为 (S3)

$$\mathcal{D}_{EG}(E_\gamma) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_s k_B T_b}} \sum_{\ell \in \mathbb{Z}} W_\ell \exp\left[-\frac{(E_\gamma - \Delta\epsilon_{EG} + \lambda_s + \ell\hbar\omega)^2}{4\lambda_s k_B T_b} \right], \tag{S8}$$

其中 $\lambda_s = (1 - f_q)\lambda_{EG}$。自发光子发射会增加 E_γ^3 因子。对于正值

光子能量，

$$S_E(E_\gamma) = \frac{E_\gamma^3 \mathcal{D}_{EG}(E_\gamma)}{\int_0^\infty E^3 \mathcal{D}_{EG}(E)\, dE}, \qquad \rho_\gamma(\lambda) = S_E(hc/\lambda)\frac{hc}{\lambda^2}. \tag{S9}$$

因此 $\int \rho_\gamma \, d\lambda = 1$。所引用的光谱峰值由单位波长内的光子数定义。波长雅可比使其位置等价于最大化 $E_\gamma^5 \mathcal{D}_{EG}(E_\gamma)$。

相对于 G， C、 I、 E 的共同能量位移会改变光学带隙，同时保持所有内部能量差、重组能、转移速率和详细平衡权重不变。我们通过调整 a 和 b 的 CG 和 IG 耦合，以及 r 的有效辐射偶极矩，同时保持 n 不变，来保留规定的终端速率。这些量不计入生产性耦合预算。

表 S3：所有接收器计算中使用的光学实现。数值针对中心源对；几何结构、内部能隙和有效预算与表 S1 中的相同。

量	值
共同激发态流形位移	0.2361763525 电子伏特
(ϵ_C， ϵ_I， ϵ_E)	(3.054176353, 2.727976611,2.747976611) 电子伏特
λ_{EG}；垂直光子能量	0.768 电子伏特；1.979976611 电子伏特
光子谱峰值；半峰全宽	594.00 纳米；135.08 纳米
平均光子能量	2.043425320 电子伏特
V_{CG}； V_{IG} 在 $b = 2500$秒$^{-1}$	0.590053918 μ电子伏特； 7.769344435 μ电子伏特
有效真空跃迁偶极矩	0.0097338744 D，为 $r = 125\text{s}^{-1}$ 选择
本征非辐射速率 n	41.66666667 秒$^{-1}$，一种独立的现象-逻辑通道

偶极子由 $r = |\mu|^2 \int_0^\infty E^3 \mathcal{D}_{EG}(E) dE/(3\pi\epsilon_0\hbar^4 c^3)$ 得出，其中能量以焦耳表示。固有损耗 n 是一个独立的唯象通道；在该几何结构下，若通过同一 $E \to G$ Marcus–Jortner公式实现其数值，则需要处于弱耦合区之外的耦合。在能量–损耗扫描中，光学 E， G 表面保持不变，并将损耗耦合调整至所选的终端速率。因此， ρ_γ 和接收器光谱投影在图4(c)中保持一致。

平移后的构造在保留完整带宽的同时，使光子谱峰值位于 594 纳米。由于内部速率和终端速率均保持不变，光源生成器以及图1–3中的仅源结果也保持不变。

SI1.4 物理解释与实验关联

在谐振实现中， Δ_i 表示弛豫势能极小值之间的间隔，并不必然是陷阱释放活化势垒。对于材料归属，受限配分函数会将态能量和内部简并度纳入热权重（SI1.2）。耦合和重组参数描述组态间转移； a、 b和 n描述终止。

在任务点， I中的局部平均访问时长为（$b+v+w$）$^{-1}\simeq 0.258$ 毫秒。转移和损耗都会结束一次访问，而馈入和反复返回则决定总体衰减和发射尾部。

一种具有代表性的材料解释：ZnS:Mn^{2+}。 对于延迟激发，Mukhi- na 等人讨论了施主电子与锰关联空穴的复合，以及经由锰束缚激子的另一条路径。[S8] 这一提出的方案给出了如下可能的对应关系：C 是制备得到的局部载流子对， I 是锰关联束缚激子构型， E 是离子内锰$^{2+}$ $^4T_1$ 激发， G 是锰处于 $^6A_1$时的终止构型。直接复合可在没有其他可分辨阶段的情况下（$C\to E$）布居 E ；形成 I后再发生能量转移，则会产生 $C\to I\to E$。两条路径描述的都是一个局部载流子对的弛豫。布居分辨束缚激子提供了明确的 I 状态；而被快速消去的媒介体则会贡献于有效传输速率。

空间上彼此分离的 ML 活性区与相对 PL 暗区[S8] 促使人们开展按制备过程分辨的测量。比较其归一化产额需要校准吸收率、初始布居和收集效率。宿主激发 PL 可在 E之前布居载流子构型，因此也必须确定其初始状态分布。对于局部载流子对的解释，应在制备后、固定应变条件下测量弛豫，并满足持续注入或载流子对间混合可忽略以及 SI1.2 的简化条件。所监测的锰通道及其多重态权重决定了光学读出和热因子。

实验参数约束。 表 S4 列出了拟议的测量项目，用于在固定弛豫条件下约束一个样本的状态归属和参数。

改变锰浓度或缺陷密度可能同时改变制备、传递和终止，因此测得的材料串联需要更新系数以进行预算比较。

用于定量比较的归一化。当需要估算特定样品的模型可观测量时，令 $n_{\gamma,\ i}$ 为背景校正的全时段探测光子计数的平均值， N_i 为 i中的初始激发数（经独立校准）， ζ_i 为所监测通道的有效收集与探测效率。那么

$$n_{\gamma,i}=\zeta_i N_i\Phi_i,\qquad q_C=\frac{n_{\gamma,C}}{n_{\gamma,E}}\frac{\zeta_E N_E}{\zeta_C N_C}. \tag{S10}$$

归一化需要 N_C, N_E、它们的制备分数以及收集效率。仅有相同的机械负载并不能校准 N_C。当进入所建模初始状态的分支已知时，光学吸收可约束 N_E。提取发射时间时，会将有限的制备时长和探测器响应纳入考虑。

推断和独立闭合检验。在 r、 κ、 a、 b 以及按照表 S4 独立约束的热权重下，测得的产率通过公式（12）预测 PL 均值；该均值专门用于验证。如果这些输入是从同一组记录中推断得到的，那么该关系反而提供条件一致性检查。

表 S4：候选 ZnS:Mn^{2+} 对应关系的预期参数约束 .

量	测量或分析	可确定的内容
$E, G;\quad r, n$	绝对光谱分辨的 ML/PL 光致发光产率和时间分辨光致发光。	监测到的锰发射可确定 辐射通道。只有当 从 E 逃逸可忽略时，才会有一个 本征单指数寿命 τ_{iso} 给出 $r = \Phi_{\mathrm{iso}}/\tau_{\mathrm{iso}}$ 和 $n = (1 - \Phi_{\mathrm{iso}})/\tau_{\mathrm{iso}}$。
$C,\ I$；转移 速率	状态敏感瞬态吸收或 电荷态光谱学，结合 发射（随后进行独立测量） 已表征的制备方式。	联合确定的布居和 发射记录约束了 可区分的转移分支； 各个速率需要可识别的、 非冗余测量。[S9]
a, b	非发光态布居的联合分析 返回/转移分支， 以及校准光子产额。	局部逃逸速率与 独立约束的 $v,\ w$， 决定了 b；馈入或返回的 布居需要完整的动力学 分析。公式（14）提供了一种 替代性推断。
χ_I, Δ_I	固定温度下的正向/逆向速率比 ，辅以状态 以及多重态光谱学。	对于非零的 $w,\ z$，满足详细 平衡时，$\chi_I = z/w$ 给出 $F_I^{\mathrm{th}} - F_E^{\mathrm{th}} = -k_B T_b \ln(z/w)$。
N_C, Φ_C	绝对光子收集总量 具有经过独立校准的初始 局域对人口。	经校准的 N_C 和收集效率 通过公式（S10）得到单次制备产率 式（S10）。

或者，公式（14）根据产率和均值估计未知的 b。分子和平方分母必须为正，并且相对于其不确定度能够得到明确解析，同时必须满足公式（12）中的概率约束。两种方法都保留了共享光子记录所产生的协方差。对推断出的 b 进行验证时，应使用单独约束的损耗测量，或使用从拟合中预留的额外记录。

SI2 接收器参数、归一化和周期性传播

四态接收器具有两个闭合态，C_1、C_2，以及两个开放态，O_1、O_2，其中$C_1(0) = 1$:

$$\begin{aligned}
\dot{C}_1 &= -G_{a1}C_1 + G_{d1}O_1 + G_rC_2,\\
\dot{O}_1 &= G_{a1}C_1 - (G_{d1} + G_f)O_1 + G_bO_2,\\
\dot{O}_2 &= G_fO_1 - (G_b + G_{d2})O_2 + G_{a2}C_2,\\
\dot{C}_2 &= G_{d2}O_2 - (G_{a2} + G_r)C_2.
\end{aligned} \tag{S11}$$

相对电导为 $g = O_1 + 0.05O_2$。根据方程（29）的通道加权归一化通量x_j，

$$G_{ai} = k_i\frac{x_{ai}}{1 + x_{ai}}, \qquad G_f = G_{f0} + k_f\frac{x_f}{1 + x_f}, \qquad G_b = G_{b0} + k_b\frac{x_b}{1 + x_b}. \tag{S12}$$

方程（31）、（S11）和（S12）定义了接收器动力学。简化模型采用 ChrimsonR 的闭合时间锚点 $\gamma^{-1} = 15.8$ 毫秒，[S10] 其中 $\beta = 0.2$ 和 $k_r = 10$秒$^{-1}$ 另行指定。表 S5 中的四态方程和速率采用 Gupta 等人的模型和参数表，[S11] 其主要动力学校准针对 vf-Chrimson。他们的表格还列出了 Chrimson 和 f-Chrimson 的关闭速率。我们保留共享参数，将两个通量指数均设为 1，并选择 Chrimson 条目 $G_{d1} = 41$ 秒$^{-1}$ (0.041 毫秒$^{-1}$)。这些共享速率与所选关闭速率共同定义了基于 Chrimson 的基准测试。简化模型采用 ChrimsonR 的闭合时间锚点，而下文的光学投影采用 Chrimson–EYFP 初始响应光谱。

表 S5：四态参考模型参数和曝光约定。

量	数值或定义
G_{d1}, G_{d2}, G_r	41, 10, 0.000667 秒$^{-1}$
k_1, k_2	3000，200 秒$^{-1}$
G_{f0}, G_{b0}	20，3.2 秒$^{-1}$
k_f, k_b	10，10 秒$^{-1}$
测得的模型响应	$g = O_1 + 0.05O_2$
参考波长和通量	594 纳米； $\phi_m = 1.5 \times 10^{16}$ 光子 mm^{-2} s^{-1}
共同制备	$x_j = \xi_j qI_C/(k_1\Phi_{C0})$；入射归一化辐照量 $\mathcal{F}_{\mathrm{inc}} = (q/k_1)(\Phi_C/\Phi_{C0})$
相等的入射光子辐照量	$x_j = \xi_j qI_C/(k_1\Phi_C)$；$\mathcal{F}_{\mathrm{inc}} = q/k_1$
孤立初始状态	$(C_1, O_1, O_2, C_2) = (1, 0, 0, 0)$
重复刺激	周期 $T = 50$ 毫秒；每脉冲 q 保持不变

入射归一化辐照量$\mathcal{F}_{\mathrm{inc}}$ 的单位是时间，且定义时尚未按作用光谱加权。其光子通量为 $N_\gamma = \phi_m\mathcal{F}_{\mathrm{inc}}$，而 $\int x_j dt = \xi_j\mathcal{F}_{\mathrm{inc}}$ 是通道加权量。入射光能为 $E_{\mathrm{inc}} = \langle E_\gamma\rangle\phi_m\mathcal{F}_{\mathrm{inc}}$，计算光谱的平均光子能量为 $\langle E_\gamma\rangle = 2.04343$ 电子伏特。

SI2.1 实验光谱代理与宽带接收器输入

我们采用 Govorunova 等人图 1D 源数据中的仅 Chrimson 系列。该构建体为 Chrimson–EYFP。已发表的作用光谱采用低强度 15 毫秒脉冲产生的初始光电流斜率，并按光子密度进行校正。存档工作簿包含 400 至 690 纳米范围内的 30 个波长，以及来自四个细胞的均值和均值标准误。我们取内向电流序列的幅值，并将其插值结果归一化至 594 纳米处的数值。测得的 Chrimson–EYFP 作用光谱包含一个位于 520 纳米附近、与 EYFP 相关的肩峰。

基线在测量范围内采用线性插值。范围之外则采用正指数尾部，蓝端衰减长度为 40 纳米，红端衰减长度为 15.5812 纳米；后者根据最后五个平均值的对数拟合得到。源在测量区间内发射的光子占比为 88.81%。对整个光谱积分得到 $\xi = 0.61133627$[图 S1(a)]。可以将方程 (29) 中的被积函数乘以光路的相对透射率，以纳入光谱变化的光路；基线假设该透射率为 1，公共的整体耦合已包含在 q 中。

初始响应光谱为 $\mathcal{A}_{a1}$ 提供了一个代理量。基线将其他通道因子近似为 $\xi_{a2} = \xi_f = \xi_b = \xi_{a1}$，并将经验性的 594 纳米饱和定律应用于方程 (S12) 中的波长积分驱动量。这种宽带本构近似在饱和前先对光子求和。简化接收器以第一通道投影作为归一化控制。

SI2.2 单色对照与共享因子近似的局限性

对于共同且与时间无关的光谱因子 ξ，每个光依赖速率都通过 ξq取决于 q。因此，对于任一接收器和任何固定的制备方案，

$$y_{\mathrm{broad}}(t; q) = y_{594}(t; \xi q), \qquad q_{\min,\mathrm{broad}} = q_{\min,594}/\xi, \tag{S13}$$

其中，成本关系要求重标度后的可行最小值仍处于搜索域内。同一共同重标度也适用于有限制备和周期输入。通道依赖因子与不断演化的光谱需要使用公式（29）中的各自驱动量；具有不同共同因子的光源对具有各自独立的曝光量重标度。

表 S6：共同制备 $q = 1$ 下的单色与宽带响应。均值采用 $W = 20$ 毫秒。最后一列给出了激活–关闭任务中，相对于单色输入的共同制备成本乘数；绝对成本见表 S7。

接收器	输入	直接均值	中继均值	成本乘数
三态	594纳米单线	0.30110	0.34501	1
三态	宽光谱	0.20656	0.24574	1.63576
四态	594纳米单线	0.29939	0.32307	1
四态	宽光谱	0.20740	0.23577	1.63576

宽带加权使两种制备需求均增加 $1/\xi = 1.63576$。方程 (S13) 保持了它们的比率，因此四态节省仍为 16.54%。在固定 $q = 1$ 时，绝对响应会降低；相对四态增益则从 7.91% 增至 13.68%，因为比较沿着非线性暴露 – 响应关系移动。

对于规定的通道因子压力测试，我们独立地将（ξ_{a2}，ξ_f，ξ_b）$/\xi_{a1}$ 设为{0.5，1，2}的所有组合，同时固定 $\xi_{a1} = 0.61133627$ 和所有暗态速率。在这 27 项指定的压力测试中，两种源均满足核心任务要求，节省幅度介于 16.532% 至 16.544% 之间 [图 S1(b)]。在基线条件下激活程度相同的情况下，积分 $C_2 \to O_2$事件数仅为相应直接输入和中继输入事件数的 6.47×10^{-5} 和 1.71×10^{-6}；O_2 分别占积分电导的 0.79% 和 1.03%。第一通道主导解释了这一简短暗态初始化任务中的低敏感性。若将该基准测试用于适应后的刺激或持续刺激，则需要依赖历史的通道光谱。[S13]

当未测量尾部依次设为零或保持其端点值时，光谱控制结果为 $\xi = 0.61084$–0.61279；采用保形三次插值时，结果为 0.61233。该区间假设未测量尾部单调不增，且不存在额外的吸收带。

均匀制备加载曲线对 $s_p(t) = 1/t_p$ 使用 $0 \le t \le t_p$，其他情况下为零。对于每个指数源模态，其卷积均以解析方式求得。有限序列从时间零点开始，对所有先前制备产生的发射求和。周期性光学输入则使用公式 (S21)，其中几何尾和以解析方式求得。这些输入与接收器初始化分开传播。

对于给定的周期性光波形，尽管速率以非线性方式依赖于入射通量，接收器仍会在线性地演化其群体向量。将一个基向量传播一个周期，可得到随机周期映射 M_T。周期性群体是其归一化不动点，即 $M_T \boldsymbol{p}_* = \boldsymbol{p}_*$。积分响应作为额外的累加器进行传播。有限记录从暗态开始。整个序列均值和末周期均值分别使用公式 (37) 和 (S20)。

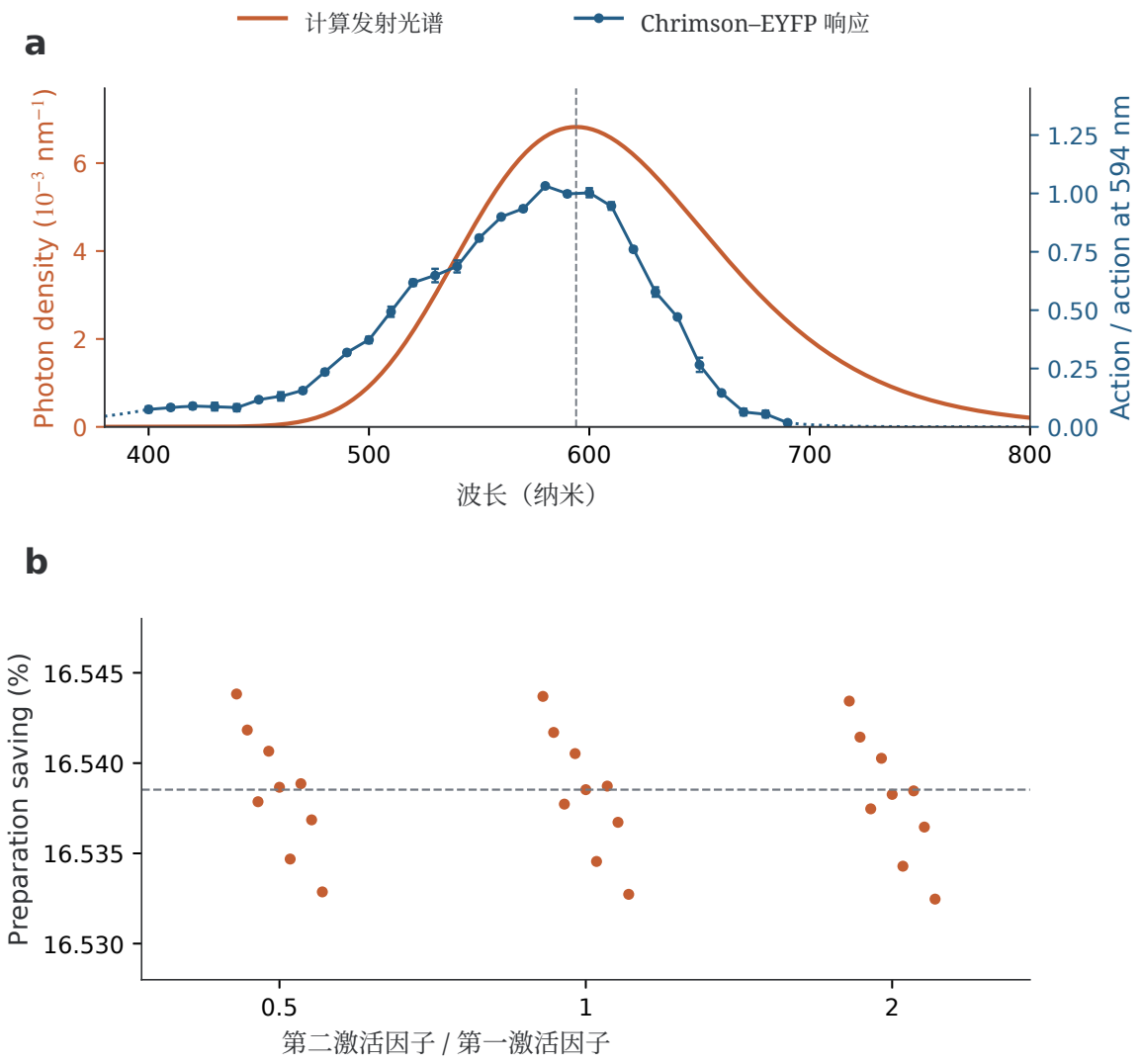


图 S1：显式光谱接口及超越共同重缩放的测试。（a）计算光子密度（橙色，左轴）以及在 594 纳米处归一化的 Chrimson–EYFP 初始响应作用光谱（蓝色，右轴）。数据点和误差棒表示已发表的均值和均值标准误，并除以固定的基线 594 纳米归一化因子。实线蓝色线段对测量波长进行插值；虚线尾部为假设。竖直虚线标示光子谱峰值。（b）27 项独立通道因子测试中的四状态准备节省，按ξ_{a2}/ξ_{a1}分组。每个数据点代表 ξ_f/ξ_{a1} 与 ξ_b/ξ_{a1}的一种组合；小幅水平偏移用于区分各组合。虚线表示共享因子结果。所有测试均采用中心激活–关闭任务和固定源对。

SI3 分配边界限值与有限时间窗口收集

本节给出完全产率端点定理的边界情形、短时收集展开，以及一个反例，说明该定理并不适用于所有可逆速率网络中的硬截止收集。

SI3.1 完全产率边界约定

第 4 节中的端点定理假设 $a, c_0, r > 0$。其零连接情形可由与式（19）相同的积分消元得出。当 $s = 0, u = v = 0$ 时，故 $c_{\text{eff}} = c \le c_0$, $a_{\text{eff}} = a$，且 $\kappa_{\text{eff}} = \kappa + \chi_I wb/(b + w) \ge \kappa$。当 $s = 1, w = z = 0$ 时，故 $c_{\text{eff}} = c \le c_0$, $\kappa_{\text{eff}} = \kappa$，且$a_{\text{eff}} = a + ub/(b + v) \ge a$。无论哪种情形，产率都不会超过直接参照。这些表达式中的分母若趋于零，则对应一个被解耦的中间体，因此将其省略。

对于 $b = 0$、 p， $h > 0$ 和 $\eta > 0$，消元后得到

$$c_{\text{eff}} = c_0(1 - \eta) + \frac{ph}{\nu + h}\eta, \qquad a_{\text{eff}} = a, \qquad \kappa_{\text{eff}} = \kappa. \tag{S14}$$

产率是 c_{eff} 的递增函数，因此该仿射插值受其端点值约束。当 $ph/(\nu + h) = c_0$ 时，沿整条射线都可能取等号。矩阵求逆前会省略不可达状态；如果某种制备无法到达 E，其光子产额为零，光子条件均值则未定义。

SI3.2 短时间光子收集

对于足够短的时间窗口，直接转移必然占优。展开式 (28) 得到

$$F_W = \frac{rc}{2}W^2 + \frac{r}{6}\{uw - c(a + c + u + \kappa + d + z)\}W^3 + O(W^4). \tag{S15}$$

直接路径的贡献从 W^2 阶开始，而纯中继需要两次转移，其贡献从 W^3 阶开始。对于紧致预算域上有界的系数，混合方案与直接方案之差一致为 $-rc_0\eta W^2/2 + \eta O(W^3)$。因此，在 W 足够小时，直接转移能使收集量最大；任何中继优势都要到有限时间窗长度后才会出现。

SI3.3 有限窗口反例

在有限截止时间之前，混合分配可以优于直接转移和所有纯中继。保留表 S1 中的 $a, r, \kappa, c_0, \chi_C$，但选择 $u_B = 3.0 \times 10^6\,\text{s}^{-1}$, $w_B = 1.0 \times 10^5\,\text{s}^{-1}$, $b = 4.5 \times 10^5\text{s}^{-1}$，以及 $\chi_I = 20$。在 $W = 0.12$ 毫秒时，固定的混合分配（η, s） $= (0.043, 0.42)$ 得出 $F_W = 1.41542099970 \times 10^{-5}$，而纯直接值为$1.36004560098 \times 10^{-5}$。

对于 $0 < s < 1$，纯中继总产率为

$$\Phi_C(1,s)=\frac{r}{\kappa+\chi_C a+\chi_I b+A_*/s+B_*/(1-s)}, \tag{S16}$$

$$A_*=\frac{a(\kappa b/w_B+\kappa+\chi_I b)}{u_B},\qquad B_*=\frac{\kappa(ab/u_B+a\chi_C/\chi_I+b)}{w_B}. \tag{S17}$$

柯西–施瓦茨不等式，或直接最小化，给出 $A_*/s+B_*/(1-s)\ \ge\ (\sqrt{A_*}+\sqrt{B_*})^2$，等号在 $s=\sqrt{A_*}/(\sqrt{A_*}+\sqrt{B_*})$ 时成立。由于有限时间窗发射不能超过总发射，

$$\max_s F_W(1,s)\le\frac{r}{\kappa+\chi_C a+\chi_I b+(\sqrt{A_*}+\sqrt{B_*})^2}=1.38813049182\times10^{-5}. \tag{S18}$$

混合设计超出此上界。9660%。这些系数定义了一个独立的可逆速率族，其分配规则与式（4）相同。其总产率$1.43767558352\times10^{-5}$仍低于直接值，这与完全产率端点定理一致。

收集方案本身也很重要。指数加权输出 $\int_0^\infty e^{-\lambda t}I_C(t)dt$ 恰好是生成元 $L-\lambda\mathcal{K}$的总产率，其中 a，b，κ 增加了 λ，而 r 保持不变。详细平衡和分配结构均得以保留，因此总产率端点定理适用。硬截止并不等同于这种加权方式。

SI4 任务搜索与数值可行性

核心任务为 $W=20$ 毫秒、$y_*=0.20$和 $T_c=50$ 毫秒。暴露量搜索覆盖$10^{-5}\le q\le10^{3}$，初始采用241个对数间隔点。激活和闭合边界的根均已求解，并检查所得区间中的可行最小值。另有一项独立检查，在激活阈值以上采样961个点，并细化局部残差最小值。未找到可行解仅适用于此搜索域和数值分辨率。该区间搜索包含非单调闭合响应。

表 S7：共同残差容许值 $\epsilon_c=0.05$ 下的固定源任务成本。

接收器	源	q	$y(T_c)$	节省
三态	直接	0.961191804	0.035229597	—
三态	中继	0.767574984	0.016299230	20.1434%
四态	直接	0.955562259	0.046531210	—
四态	中继	0.797526324	0.024818409	16.5385%

激活边界均值在数值精度范围内等于 0.20。图5(b)中的匹配轨迹采用 $1+10^{-7}$ 暴露裕度和独立的紧传播，以确保可行性。它们的四态暴露量为 $q=0.95556235$ 和 0.79752640；直接输入和中继输入的残差分别为 0.04653121 和 0.02481841。这些可行轨迹为最小成本提供了数值上界。

表 S8 给出了四状态可行阈值。简化接收器还使固定中继能够满足 $\epsilon_c = 0.02$。

表 S8：在选定残余限值下搜索得到的四状态最小制备，使用 $W = 20$ 毫秒、 $y_* = 0.20$ 和 $T_c = 50$ 毫秒。“未找到”指上述搜索未找到结果。

ϵ_c	直接 q	固定中继 q
0.01	未找到	未找到
0.02	未找到	未找到
0.03	未找到	0.79753
0.05	0.95556	0.79753
0.10	0.95556	0.79753

SI5 数值方法

源速率通过正的热边带求和及详细平衡反向速率计算。产率和矩通过在可达瞬态子空间上进行线性求解得到。可逆相似变换可实现对称对角化，源模态积分则以解析方式计算，无需有限时间截断。在初始零电流极限下，短时间指数差可避免消去误差。

接收器布居与积分响应采用 DOP853 同步传播，相对容差为 2×10^{-9}，绝对容差为 2×10^{-12}；刚性的高曝光量简化模型计算则使用 LSODA。积分在制备脉冲和重复周期的边界处分段。通过独立的 Radau 传播以及同步的源–接收器积分，对具有代表性的孤立、有限脉冲序列和周期情形进行验证。

SI6 光子时间窗口、归一化与历史控制

SI6.1 采集窗口与接收器关闭

图 S2 区分了固定源对的有限窗口光子比、有限窗口电导比和完整产额比。早期光子增益在接收器响应中有所减弱。

仅提高 G_{d1} 而保持其他四态速率不变，会进一步改变排序。在 $G_{d1} = 175$ 和 370 s^{-1} 时， $q = 1$、 $W = 20$ 毫秒处的响应比约为 0.950 和 0.871。这两个速率取自 Gupta 等人所列的较快变体；[S11]扫描中仅改变 G_{d1}，其他速率和光谱均保持不变。

SI6.2 共同制备与等递送通量

共同制备采用 $x_j = \xi_j q I_C/$（$k_1 \Phi_{C0}$），并保留中继较低的完全产率。为在相等的入射光子辐照量下隔离波形效应，我们改用

$$x_j(t) = \frac{\xi_j q}{k_1} \frac{I_C(t)}{\Phi_C}, \qquad \mathcal{F}_{\mathrm{inc}} = \frac{q}{k_1}, \quad \int_0^\infty x_j(t)\, dt = \frac{\xi_j q}{k_1}. \tag{S19}$$

相同的入射辐照量通常需要不同的制备态布居。图 S3(a) 显示了由此得到的四态图；(b) 图则回到三态接收器的共同制备。由于归一化和接收器动力学都会影响比较，因此各区域在数值上有所不同。

SI6.3 源启动、接收器历史与平均

末周期平均值，

$$\overline{y}_N = \frac{1}{T} \int_{(N-1)T}^{NT} y(t)\, dt, \tag{S20}$$

不同于公式 (37) 中的全序列平均值。在 $q = 1$ 处，第二十周期中的四态中继器/直接比值约为 1.035，而二十周期全序列比值为 0.953。前几个周期仍计入后者的平均值。单独计算的周期极限比值为 0.882。

对于源电流 $I_C(t) = \sum_j \tilde{A}_j^{(C)} e^{-\lambda_j t}$，速率振幅 $\tilde{A}_j^{(C)}$ 各自不一定非负，但总电流非负。已经处于周期状态的输入是

$$I_{C,T}(t) = \sum_j \frac{\tilde{A}_j^{(C)} e^{-\lambda_j t}}{1 - e^{-\lambda_j T}}, \qquad 0 \le t < T. \tag{S21}$$

图 S4 比较了施加于暗态接收器的这一波形与从首次制备开始的有限源序列。末周期比值几乎重合，表明在周期性源输入下，瞬态排序变化依然存在，揭示了接收器态积累所产生的独立贡献。

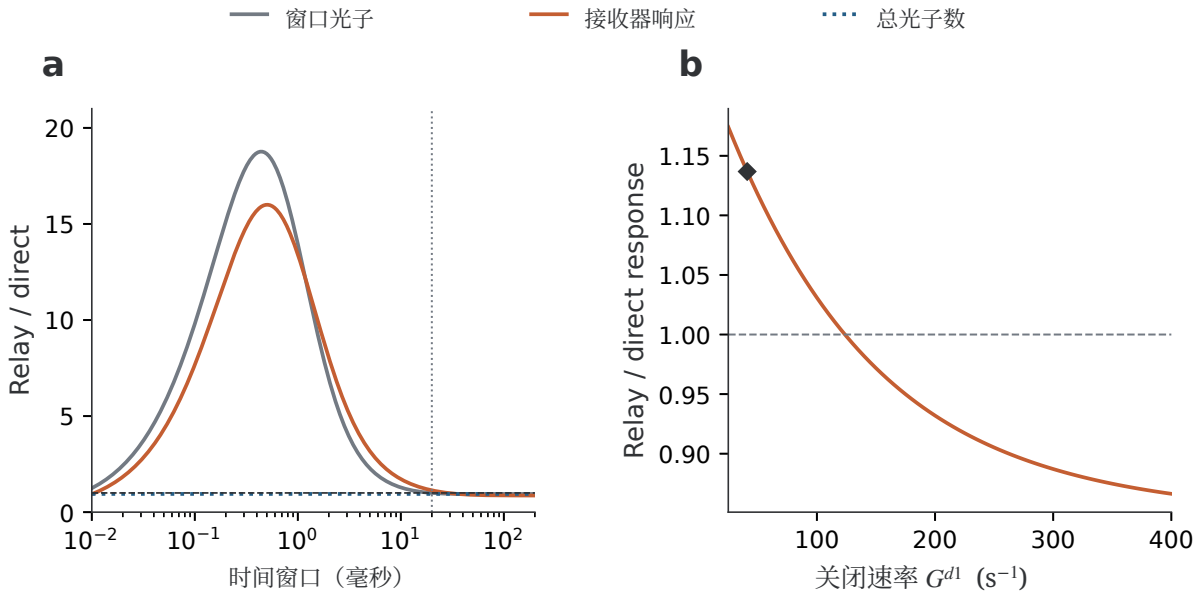


图 S2：固定源对的其他时间控制。(a) 截止时间前收集的光子数与 $q = 1$ 处四态电导积分值的比值，以及完整产额比。竖直虚线标示 20 毫秒。(b) 仅当关闭速率 G_{d1} 变化时，$q = 1$, $W = 20$ 毫秒处的四态响应比；菱形标示参考值 41 s^{-1}。水平虚线表示响应相等或光子数相等。

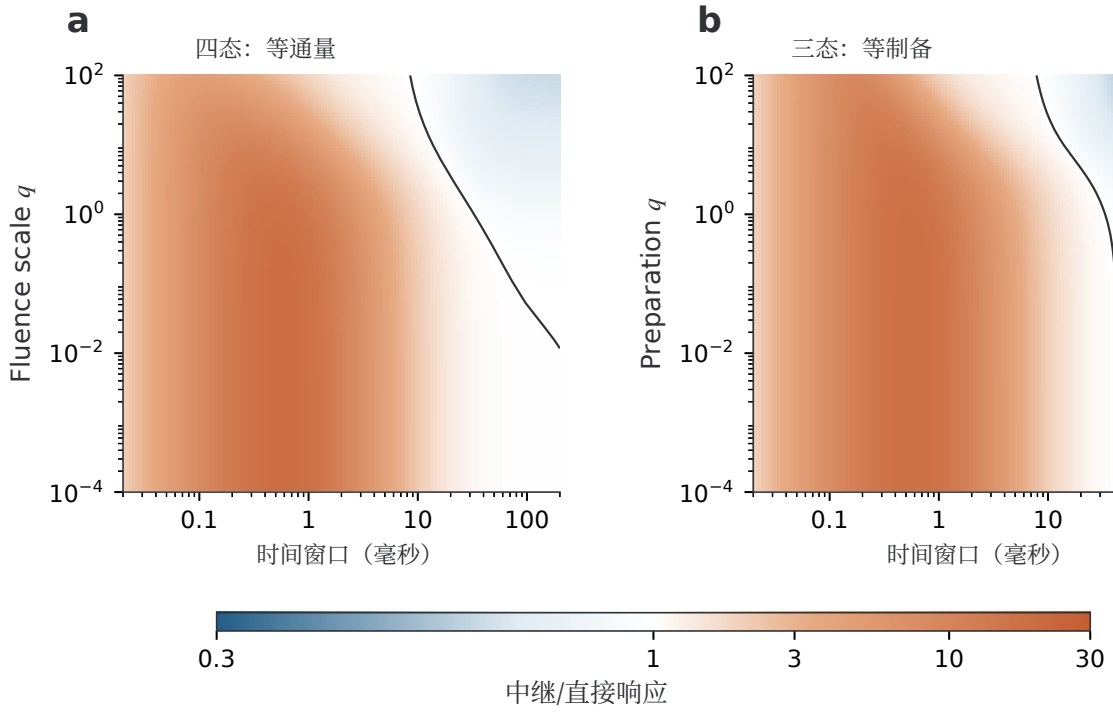


图 S3：归一化与简化接收器对照。(a) 在归一化入射光子通量相等 q/k_1 时，四态接收器的中继/直接积分响应比；以及 (b) 在共同制备 q时，三态接收器的中继/直接积分响应比。全程使用固定源对。黑色等高线表示数值为 1；共用色标在 1 的两侧均采用对数刻度。(a) 中的参数 q 设定递送通量，而非共同制备。

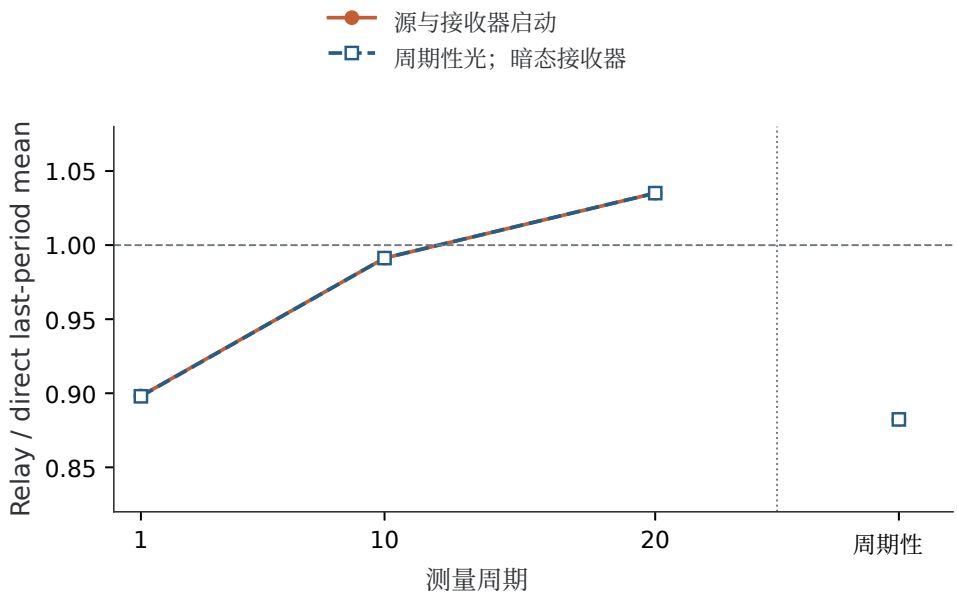


图 S4： $q = 1$ 和 $T = 50$ 毫秒时四态接收器的历史效应对照。比较源和接收器均从静止状态启动，以及向同一暗态接收器施加已处于周期状态的光学输入时的末周期平均电导比。有限周期的点采用其实际周期数；周期性稳态值则单独显示。这些末周期均值不同于图 6(c)中的全序列均值。

参考文献

(S1) Marcus, R. A. 涉及电子转移的氧化还原反应理论。I. 《化学物理杂志》**1956年**, *24*, 966–978, DOI: 10.1063/1.1742723. (S2) Jortner, J. 生物分子间电子转移的温度依赖性活化能。《化学物理杂志》**1976年**, *64*, 4860–4867, DOI: 10.1063/1.432142. (S3) Huang, K.; Rhys, A. F中心的光吸收与非辐射跃迁理论。《伦敦皇家学会会刊 *A* 辑》**1950年**, *204*, 406–423, DOI: 10.1098/rspa.1950.0184. (S4) Kells, A.; Mihálka, Z. É.; Annibale, A.; Rosta, E. 利用马尔可夫状态模型进行变分粗粒化时的平均首次通过时间。《化学物理杂志》**2019年**, *150*, 134107, DOI: 10.1063/1.5083924. (S5) Etherington, M. K.; Gibson, J.; Higginbotham, H. F.; Penfold, T. J.; Monkman, A. P. 揭示热活化延迟荧光的自旋-振电耦合机制。《自然·通讯》**2016年**, *7*, 13680, DOI: 10.1038/ncomms13680. (S6) Bunzmann, N.; Weissenseel, S.; Kudriashova, L.; Gruene, J.; Krugmann, B.; Grazulevi- cius, J. V.; Sperlich, A.; Dyakonov, V. 基于给体-受体的 OLED 中光学和电学激发的中间电子态。《材料视野》**2020年**, *7*, 1126–1137, DOI: 10.1039/C9MH01475F.

(S7) Wang, F.; Deng, R.; Wang, J.; Wang, Q.; Han, Y.; Zhu, H.; Chen, X.; Liu, X. 通过核壳纳米粒子中的能量迁移调控上转换。《自然·材料》**2011年**, *10*, 968–973, DOI: 10.1038/nmat3149. (S8) Mukhina, M. V.; Tresback, J.; Ondry, J. C.; Akey, A.; Alivisatos, A. P.; Kleckner, N. 单颗粒研究揭示了低压区间内弹性、明亮且可重复的 ZnS:Mn 力致发光的纳米尺度机制。*ACS Nano* **2021年**, *15*, 4115–4133, DOI: 10.1021/acsnano.0c08890. (S9) Boens, N.; De Schryver, F. C. 光物理学中的分区建模：分子内三态激发态过程模型的可辨识性。《化学物理》**2006年**,*325*, 461–471, DOI: 10.1016/j.chemphys.2006.01.025. (S10) Klapoetke, N. C. 等. 对不同神经元群体进行独立光学激发。《自然·方法》**2014年**, *11*, 338–346, DOI: 10.1038/nmeth.2836. (S11) Gupta, N.; Bansal, H.; Roy, S. 表达红移型 Very Fast-Chrimson 的神经元高频光遗传学放电的理论优化。《神经光子学》**2019年**,*6*, 025002, DOI: 10.1117/1.nph.6.2.025002. (S12) Govorunova, E. G.; Sineshchekov, O. A.; Li, H.; Gou, Y.; Chen, H.; Yang, S.; Wang, Y.; Mitchell, S.; Palmateer, A.; Brown, L. S.; St-Pierre, F.; Xue, M.; Spudich, J. L. 用于多重光遗传学的蓝移型 Ancyromonad 通道视紫红质。*eLife* **2025年**, *14*, RP106508, DOI: 10.7554/eLife.106508. (S13) Vierock, J.; Kaufmann, J. C. D.; Faiß, L.; Tillert, L.; Krause, B. S.; Fischer, P.; Nguyen, T. B. T.; Schmitz, D.; Rost, B. R.; Bartl, F.; Hegemann, P. 红光激活型通道视紫红质Chrimson的多色光反应。《美国国家科学院院刊》**2025年**, *122*, e2513375122, DOI: 10.1073/pnas.2513375122.