



分子视角下的电子自旋——自旋化学开拓合成化学科学前沿

蒋尚达¹, 高松^{1,2,3*}, 付雪峰^{4*}

1. 华南理工大学自旋科技研究院, 广州 511442

2. 中山大学化学学院, 广州 510275

3. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

4. 国家自然科学基金委员会化学科学学部, 北京 100085

*通讯作者, E-mail: gaosong@pku.edu.cn; fuxf@nsfc.gov.cn

收稿日期: 2023-12-05; 接受日期: 2024-01-03; 网络版发表日期: 2024-02-04

国家自然科学基金委员会科技活动项目(编号: 22142013)和国家自然科学基金委员会-中国科学院2022年前沿交叉研判战略联合项目(编号: L2224037)资助

摘要 本文从化学过程和分子材料的自旋效应、分子自旋材料新物态、分子自旋诊疗药物以及自旋化学理论计算等方面介绍了自旋化学的概念和研究领域, 并对自旋化学面临的挑战和未来的重点研究方向进行了讨论。

关键词 交叉学科, 自旋化学, 分子磁性, 自旋效应, 自旋材料

1 引言

化学过程的本质是化学键的断裂与形成, 而化学键是电子相互作用的结果。自旋作为电子的基本属性之一, 其性质和相互作用深刻影响了化学过程与材料性能。自旋化学是一门研究化学过程中的自旋效应, 合成并调控具有特定自旋轨道结构的分子, 以及探索这些分子在物理、生物、信息等领域的独特功能和应用学科。研究含有未成对电子的化学分子以及化学反应过程, 在未来的科技创新中将起到至关重要的作用。2022年8月国家自然科学基金委员会化学科学部组织了“自旋相关化学过程机制与调控”战略研讨会, 2023年高松院士承担了由中国科学院和国家自然科学

基金委员会联合资助的“分子自旋科学与技术”前沿交叉研判研究项目, 并开展了系列研讨会, 积极推动以分子自旋效应为核心的多学科交叉融合, 促进颠覆性原始创新, 更好地支撑国家基础交叉科学研究并强化化学合成、磁性材料和量子信息等原创性、前瞻性科技攻关。

许多重要化学反应和催化过程的反应中间体涉及开壳层配合物或有机自由基, 如催化合成、受控自由基聚合, 电子自旋态很可能决定了反应的速率及选择性等。因此, 化学过程中可能存在的自旋效应将催生全新的高效催化剂、合成方法和反应路径; 以自旋电子学和量子信息科技为代表的新一代信息处理技术的发展高度依赖于自旋材料的研发, 而且分子基多铁材

引用格式: Jiang SD, Gao S, Fu XF. Electron spin in molecular perspective—spin chemistry pioneers scientific frontiers in synthetic chemistry. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 277–286, doi: [10.1360/SSC-2023-0235](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0235)

料、双极磁性半导体、分子基量子比特等诸多分子自旋材料是经典和量子信息处理技术的重要物质载体和基础; 分子自旋状态与生命体的能量转移和电子质子耦合转移等众多化学过程和生理功能密切相关, 利用和调控分子的自旋状态, 有助于理解生命科学中与自旋和磁效应有关的现象, 实现对生命过程的检测、调控和干预, 开发新型的自主知识产权医学诊断方法和治疗药物, 以至于引起生物医药领域的产业革命。

自旋化学的研究对象是化学分子及化学过程中的电子自旋效应。自旋是电子的重要内禀属性, 单电子的自旋为 $s=1/2$, 其具有两个自旋微观态 $M_s=\pm 1/2$, 当化学分子具有一个或多个未成对电子时, 依据分子轨道中电子的排布方式, 其基态自旋为确定的整数或半整数 S , 相应的也具有 $2S+1$ 个自旋微观态 M_s 。电子的自旋特性也是产生自旋角动量的直接原因, 同自旋态 S 和自旋微观态 M_s 一样, 自旋角动量及其分量也表现出量子化特性。通常原子或分子的自旋角动量会与电子的空间轨道运动发生相互作用, 产生自旋-轨道耦合效应, 该效应在自旋化学的研究中起到至关重要的作用。

2 自旋化学的研究领域

2.1 化学反应及金属催化过程中的自旋效应

在化学反应过程中, 自旋效应主要体现为反应物的自旋态 S 以及自旋微观态 M_s 发生变化时, 引起化学反应路径、产物种类、产率以及化学反应速率等发生变化。在对化学反应过程自旋效应的研究中, 最受人们关注的是自旋微观态 M_s 的行为。自旋微观态的能量通常会随着磁场的变化而发生改变, 在一些自由基对参与的化学反应中, 随着磁场的施加, 自旋态 S 中自旋微观态 M_s 的能量变化甚至可以和其他自旋态 $S\pm 1$ 发生交叉, 从而显著影响化学反应的进程^[1]; 在光化学反应中, 激发态的动力学过程也往往包含系间窜越等导致的自旋态 S 和微观态 M_s 的改变, 因此光也是调控微观态的重要手段之一^[2]; 在一些电催化过程中, 使用磁性电极可以显著影响析氧反应和氧还原反应的效率, 这主要是因为作为化学反应的反应物或产物, 氧气的自旋态变化是影响反应速率和产率的关键^[3]。

以色列希伯来大学Shaik等^[4]研究铁血红素氧化反应机制时发现, 活性 Fe=O 物种在化学键活化过程中经历了自旋态转变, 表现出明显的自旋加速效应。最近,

南开大学朱守非等^[5-8]发展了一系列基于邻菲罗啉配体的铁催化剂并将其用于多种不饱和烃转化反应, 发现这些铁催化剂总是以中高自旋态促进反应并可以通过自旋态改变调节铁中心的电子云密度, 使其可以同时加速氧化加成和还原消除这一对在电性需求上截然相反的基元反应, 甚至可以通过自旋转变将反应引导到另一个势能面, 改变反应的化学选择性。这些发现显示调节电子自旋态是提高铁配合物催化剂效率的一条有效途径, 也是发展新型高效金属催化剂的关键, 这显著不同于传统金属催化剂的设计思路, 具有重要的研究价值。除了配位场手段, 人们可利用磁场对一些反应过程中孪生自由基对中间体电子自旋态的单-三重态布居进行重新调节, 从而影响反应效率与选择性。牛津大学Hore等^[9]研究发现, 磁场对隐花色素蛋白光化学过程中自由基对中间体自旋态的影响导致了鸟导航中的地磁感应, 揭示了化学反应磁效应的重要生物功能。最新研究表明, 动物可能通过光敏色素辅基——黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)产生自由基对感应磁场, 说明磁场调控光催化电子转移反应的重要性, 可能成为磁场调节生物行为的“普适性”的理论基础和重要前提^[10]。北京大学张俊龙等^[11,12]发展了仿生光敏剂, 利用金属影响系间窜越过程, 调控三线态(基态)与光敏剂激发态的自旋相互作用, 产生可用于生物诊疗活性的氧物种(ROS)。

化学过程中的自旋效应主要表现在动力学方面。在传统的化学反应和催化研究中, 人们主要关注的是化学过程中的能量传递。而有自旋参与的化学反应则还应考虑角动量的传递和守恒, 反应物、催化剂、产物以及环境之间的角动量传递直接影响了反应进程。破坏角动量守恒的化学过程通常具有较低的化学反应速率。在自旋禁阻的化学过程中, 自旋-轨道耦合效应通常起到至关重要的作用。从产物的种类和产率中都能观察到这一因素的影响。因此, 研究化学过程中的自旋效应, 通过磁场、配体场等手段调控化学反应中产物的种类和产率, 也是自旋化学的重要研究目标。

2.2 分子材料的自旋效应

自旋是材料产生磁矩的主要原因, 因此对化学分子材料的磁性研究前沿, 也多聚焦于其中的自旋效应。

(1) 室温分子铁磁体。长期以来分子基磁性材料的研究热点是设计合成具有较高居里温度的分子基铁磁

体和半导体, 该类材料可以直接应用于自旋电子学和经典信息处理, 但几十年来仅有少量室温分子铁磁体的相关报道. 这主要是分子体系中自旋载体间的磁耦合较弱导致的. 法国和美国科学家分别报道过类普鲁士蓝^[13]和V-TCNE室温铁磁体^[14], 其中自旋中心金属离子主要以混合价的形式存在, 较高的居里温度可能由大共轭配体以及混合价金属离子间的双交换作用共同导致. 华南理工大学马於光院士^[15]通过在共轭有机自由基中定量氧化引入巡游电子, 成功制备了有机铁磁半导体. 中国科学技术大学杨金龙院士^[16]提出了利用共轭电子受体分子作为有机连接体, 构建二维金属有机框架材料, 从而实现室温有机亚铁磁半导体的设想. 最近, 法国科学家正是基于该设想, 通过向共轭配体中注入巡游电子, 合成了新型室温分子亚铁磁半导体^[17].

此外, 铁磁、铁电和铁弹等多铁性质在分子材料中的实现亦将推进室温分子铁磁体的直接应用. 实现高效的自旋操控是自旋电子学的基本科学问题之一, 利用铁磁-铁电分子材料中的磁电耦合, 实现以电控磁, 是达成该目标的重要途径. 北京大学高松院士^[18,19]报道了分子磁体中铁磁和铁电的共存现象, 但并未发现显著的磁电耦合现象. 中国科技大学杨金龙院士^[20,21]提出的双极磁性半导体(bipolar magnetic semiconductor)可直接通过门电压调控载流子自旋极化方向, 如图1所示. 该类材料可不依赖于旋轨耦合实现磁电耦合效应, 不必翻转材料的宏观磁矩, 通过改变栅压即可实现翻转载流子自旋, 且具有更高的以电控磁响应速度.

目前分子铁磁体和分子铁电体的发展已较为成熟, 但对二者共存且发生磁电耦合行为的分子材料的

创制和研究相对薄弱. 这主要因为目前的分子铁磁和铁电材料中磁电不同源, 表现为相对独立的两种无序-有序相变行为, 这对于面向自旋电子学应用的磁电耦合特性是致命的. 因此, 应当从强旋轨耦合及自旋-自旋反对称耦合的Dzyaloshinskii-Moriya相互作用的角度设计磁电同源的分子多铁材料. 此外, 现有的双极磁性半导体候选材料往往具有较低的居里温度, 磁双稳态之间能垒较低、特性较差, 且多为非本征的物理或化学修饰性材料, 以电控磁在实验上不易实现^[22]. 此外, 手性诱导自旋选择效应亦可应用于分子自旋电子学领域, 但目前存在电流极化度较低、电流极化与手性分子结构的关联机制尚不清晰等主要困难^[23].

(2) 分子纳米磁体. 30年前, 意大利科学家Gatteschi等^[24]率先发现了单分子磁体. 这类金属团簇配合物分子可以表现出超顺磁行为, 虽然没有磁相变, 但可以在单分子尺度上表现出类似于铁磁体的磁滞行为. 对于物理学家来说, 单分子磁体背后的物理模型是清晰且难得的, 单分子磁体表现出的单轴各向异性, 为物理学家提出的模型提供了实物材料, 一些理论设想可以在单分子磁体上进行验证, 特别是在块体的单分子磁体中, 在较低的温度下可以观测到量子隧穿现象, 这成为了宏观物体中观测到量子现象的范例. 例如, 法国科学家在单分子磁体中观测到了几何相位的干涉现象^[25]. 此外, 单分子磁体亦可在单分子尺度上构筑自旋阀等自旋电子学器件, 为计算机小型化提供了物质基础^[26]. 近十年来, 为了进一步提升单分子磁体的阻塞温度, 人们转而研究设计合成仅含有一个金属离子的单分子磁体, 从而更有效地控制单分子磁体的各向异性行为. 北京大学高松院士^[27]开辟了金属有机单离子磁体领域, 近年来国内外研究者已有工作实现了阻塞温度突破液氮温度的单离子磁体^[28].

虽然分子纳米磁体近30年来已有长足进展, 但在单分子自旋态操控、单分子自旋阀器件制备等领域仍需寻找通用普适的研究手段.

(3) 分子量子信息材料. 近十年来, 化学工作者注意到电子自旋作为量子信息载体的潜在价值, 并致力于从分子工程的角度开发性能优良、具有竞争力的量子信息材料^[29-32]. 在这方面, 最直接的思路首先是合成带有电子自旋 $S=1/2$ 的二能级磁性分子, 作为量子信息的基本单元——量子比特(qubit), 并基于脉冲电子顺磁共振(EPR)技术进行操控. 化学家合成的一些磁

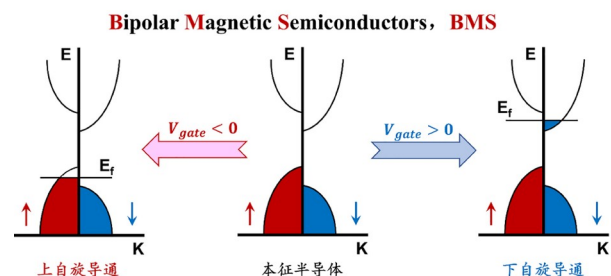


图1 双极磁性半导体原理示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of the principle of bipolar magnetic semiconductor (color online).

性分子在液氮到液氮的温度区间拥有微秒至毫秒量级的相干时间^[33~35], 足够允许相当复杂度的量子信息操控. 然而, 实用的量子信息载体, 不仅需要长相干时间, 还需要足够大的量子态空间作为信息处理的基础, 以及可控的体系-环境相互作用作为量子态操控的手段. 为解决这些问题, 华南理工大学蒋尚达等^[36~38]研究了金属内嵌富勒烯分子等高自旋体系, 探索了以单中心多能级体系替代多中心耦合体系构造高维量子态空间, 进而完成特定量子信息操作的可能性(图2), 还利用稀土离子的强旋轨耦合与金属甲酸盐框架的分子铁电性, 将电场作为操控手段引入量子信息材料的功能设计, 展示了便于与现有技术整合以实现空间寻址的分子量子信息技术路线.

目前该领域的研究主要是在系综样品上进行的, 操控中的量子态在本质上都是混合态而非纯态, 其行为并不能严谨地归结于电子自旋的量子本质. 微观上尚无法判断, 系综整体表现出的“量子”行为究竟是来自每个基元的量子特性的累加, 还是仅仅来自经典系综子系综的表现效应^[39]. 同时, 基于量子信息材料制备的规模化、可寻址的器件, 也需要由多个单一基元通过受控的耦合连成特定结构得到^[29,40]. 从科学概念和技术发展的角度, 该领域需要走向对单一分子自旋量子特性的研究和利用^[41].

2.3 分子自旋材料新物态

分子基自旋晶格可以通过合理的晶体工程学策略实现精准的结构拓扑以及格点自旋态调控, 这也是磁性分子材料的重要优势. 因此通过设计调控分子基自旋晶格, 可以预测、合成如蜂巢、Kagome、 K_4 等具备自旋阻挫性质的结构. 对这些体系中可能产生的量子自旋液体的激发行为的研究将为探索高温超导机制、新型准粒子、非阿贝尔任意子激发以及量子编织等凝聚态物理前沿重大科学问题提供物质基础^[42]. 日本科学家长期以来对电荷转移复合物 κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ 、EtMe $_3$ Sb[Pd(dmit) $_2$] $_2$ 等材料的研究揭示了分子基三角格子体系中的量子自旋液体行为以及相关的量子涌现现象^[43,44]. 近年来, 中国科学院化学所朱道本院士^[45]以及日本名古屋大学Awaga教授^[46]的研究进一步证实了在具备特殊晶体拓扑结构的金属有机框架化合物中存在基于Kagome格子的量子自旋液体行为以及衍生出的独特量子相, 在具备高度设计性的分子基材料和凝聚态量子磁学之间构筑了坚实的桥梁. Awaga教授^[47]还报道了 K_4 结构的纯有机体系, 手性自由基盐(TBA) $_{1.5}$ [(–)-NDI- Δ]以三角形分子结构和分子间 π - π 作用形成三维自旋阻挫网络, 也可展现出自旋液体行为.

由于理论预测在基于蜂巢格子与强各向异性自旋格点的Kitaev自旋液体材料中存在马约拉纳费米子以

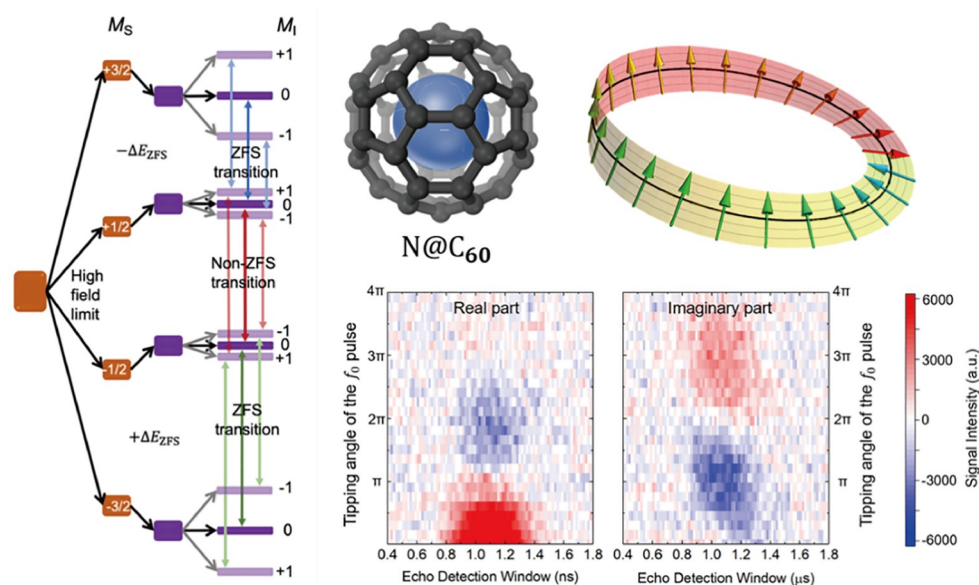


图2 多能级分子量子位构筑高维量子态空间与几何量子相位操控示意图^[38] (网络版彩图)

Figure 2 Schematic diagram of spatial and geometrical quantum phase manipulation of high-dimensional quantum states constructed with multi-energy molecular quantum bits ^[38] (color online).

及 Z_2 涡流激发态, 从而具有可被应用于量子拓扑计算的潜质, 这一类材料被认为具备突出的物理学新颖性和应用前景, 但在传统的无机盐或陶瓷类材料中, 寻找Kitaev自旋液体极其困难. 因此, 探寻Kitaev或近似Kitaev分子材料的合成策略将是分子自旋阻挫材料方面的重要课题. 与此同时, 由于较多的新型分子自旋阻挫材料具备二维结构特性, 对这一类材料的剥离, 薄膜器件化和表面技术表征可以在不具备高质量单晶, 不使用大科学仪器的前提下直接观测潜在的量子磁激发态, 从而为凝聚态磁性理论提供重要的支持和佐证.

此外, 低维磁性体系与超导体系的异质结构是实现人工拓扑超导体的重要途径. 受限于磁性原子在超导体表面的生长动力学, 在超导体表面制备合适的磁性纳米结构非常困难. 而分子基自旋晶格则有望在超导体表面构建不同维度的磁性有序结构, 为探索人工超导体提供重要途径, 进而以新的物态实现拓扑超导. 研究磁性分子与周围环境中的相互作用是揭示新的量子现象和发现新的量子物态的重要途径. 磁性金属离子是自旋的良好载体, 其自旋中心不仅与配位体形成化学键而变得相当稳定, 而且配位体间相互作用使其有自组装特性, 可以构建规则的磁性晶格阵列. 利用磁性晶格与单晶衬底的相互作用, 则可以实现表面近藤晶格(图3), 从而人工模拟复杂的重费米子体系, 开展近藤空穴研究等重要课题.

运用单分子自旋与传导电子、超导库伯对、磁性衬底等耦合的自旋态, 精准操控相互作用, 可揭示单分子尺度的多体关联物理机制, 实现基于单分子尺度的人工量子系统设计. 分子自旋与常规传导电子和超导库伯对的相互作用目前已经有了一些研究和进展. 但

是分子自旋中心之间在空间上分开, 难以实现自旋中心的交换耦合. 这需要通过研究环境电子结构, 如传导电子、二维超导自旋激发的长程衰减性质等, 为媒介或自由基自旋组装特性的实现探索基于表面分子耦合的调控方法.

2.4 分子自旋诊疗药物

基于分子自旋性质的金属诊断药物早已广泛应用于临床, 如核磁共振成像造影剂. 核磁共振造影技术在临床诊断中具有无创、实时、高精度等重要优点. 生命体中绝大多数物质在分子层面电子均已成对, 不表现电子磁矩, 因此通过在特定组织中富集顺磁分子(造影剂)即可大幅度缩短该组织中质子的核自旋弛豫时间, 进而通过多次重复该组织中的质子反转弛豫过程, 增强该部位的核磁共振信号. 目前临床主要使用的造影剂是基于顺磁离子 Gd^{3+} 的螯合物 $Gd-DTPA$ 和 $Gd-DOTA$ ^[48]. Gd^{3+} 与其他元素相比, 未成对电子数目最多, 电子磁矩的诱导作用最强, 有较大的优势. 但是 Gd^{3+} 在体内沉积引起的毒性以及非特异性仍然是临床亟待解决的问题. 利用自旋化学, 发展新型的 Mn 、 Fe 造影剂以及靶向造影剂, 有助于提高磁共振造影剂作用的特异性和临床的安全性.

精准调控激发态中金属到配体的电荷转移(MLCT)或 $d-d^*$ 跃迁能级是理性设计过渡金属分子光敏剂, 开发光热溶栓治疗药物的基础. 张俊龙课题组以镍配合物为例, 发现 $3d$ 金属-碳键的形成, 有利于强 σ 电子给体增大配位场分裂能, 显著延长过渡金属配合物的激发态寿命, 调控激发态的布居和耗散途径, 实现发光与光热(声)等功能的切换. 激发态光谱结合理论计算表明, 由于 d 电子配位场分裂能较小, 低能三重态具有金属到配体的电荷转移过程, 金属-碳键的激发态伸缩振动成为激发态弛豫重要的非辐射跃迁通道. 在体外和体内的光热溶栓实验中, 展示了该类化合物在生物医学中的“概念性验证”应用^[49].

此外, 疾病过程中通常涉及多种激发态物种的重新分布和转移, 这与分子的自旋状态和量子迁移行为密切相关. 利用化学小分子或者生物大分子药物可以有效实现体内与分子自旋状态相关的活性分子干预, 参与各种复杂的疾病相关信号的传导途径, 通过多效性相互作用开发高效的新型治疗药物. 结合磁共振成像手段, 可实现疾病靶点的可视化, 进行药物药效监

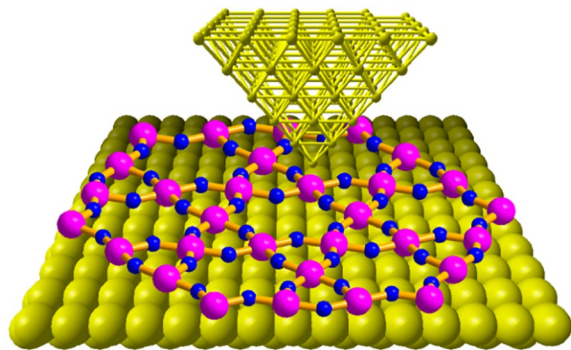


图3 二维基底表面的近藤晶格示意图(网络版彩图)

Figure 3 Schematic of the Kondo lattice on a two-dimensional (2D) substrate surface (color online).

控, 这将服务于新型自旋药物的设计, 缩短治疗药物的研发周期。

2.5 自旋化学理论计算

理论与计算工具在认识、理解和指导自旋化学相关研究方面的重要作用是无可替代的。北京师范大学方维海院士^[50-52]对金属配合物参与的光催化反应开展了多组态计算, 研究自旋翻转对反应动力学的关键作用, 提出了新的能量转移和电子转移机制。

随着实验技术的发展, 自旋化学呈现出复杂化和多样化的发展趋势, 其理论计算面临更多挑战。例如, 密度泛函理论方法的计算量适合自旋化学涉及的大多数体系, 但计算结果严重依赖于泛函的选择, 可信度时高时低, 亟需在多组态水平建立相应的误差评估方案^[53]。又如, 当前普遍使用的过渡态理论仅对绝热势能面有效, 而自旋化学涉及电子电荷、自旋、原子核运动、外磁场等不同自由度间的耦合, 亟需将计算的重心从静态结构转向非绝热、非平衡的动力学过程, 并将化学物理的相关理论成果从模型拓展到真实分子体系, 发展新的动力学计算方法^[54-58]。

3 自旋化学的关键科学和技术问题

随着分子自旋科学与技术的发展, 在对磁性分子的性质研究及其应用方面, 逐渐出现了一些新的值得探索的科学问题和技术难题, 这类科学和技术问题往往在多个研究方向或应用场景中起到关键作用, 也亟待科学家通过学科交叉、理论创新实现突破。以下就部分科学和技术难题进行介绍。

(1) 如何在磁性分子中实现自旋极化?

自旋极化是指分子的某一个自旋微观态有更多的布居, 从而表现出净磁矩, 因此自旋极化也被称为磁化。广义地说, 磁性分子的自旋微观态在磁场中总会发生能级劈裂, 由于玻耳兹曼分布差, 总会表现出一定程度的自旋极化现象。但这种自旋极化现象往往不满足量子信息或分子自旋电子学的应用场景需求, 人们追求的是在特定磁场和温度下更高的自旋极化度, 甚至仅使特定的自旋微观态有布居, 即实现自旋纯态。

在量子信息科技发展的早期, 就有科学家建议通过低温和强磁场来实现自旋极化, 使磁性分子主要布居在最低能量的微观态上, 这就可以有效解决核磁量

子计算较低的极化度以及混合态问题^[59]。虽然这种基于玻耳兹曼分布的原理实现自旋极化的方案具有普适性, 但其极化效率往往较低。在一些光化学和光物理的过程中, 由于跃迁选律的限定, 往往在自发辐射或弛豫过程中表现出自旋选择。因此, 通过光泵浦技术可实现较高效率的自旋极化, 该技术已经应用于原子钟、量子精密测量等领域^[60]。

近年来, 以色列科学家R. Naaman发现了手性诱导的自旋选择效应(chiral induced spin selectivity, CISS), 即非极化电流通过抗磁的手性分子或手性结构时被诱导产生自旋极化电流, 进而形成的类似自旋阀的效应^[61] (图4)。但该极化机制尚不清楚, 极化效率也较低。

自旋极化在分子自旋科技的诸多领域中扮演着举足轻重的作用, 如分子量子信息科技、微波激光技术、分子自旋电子学、动态核极化以及化学反应中的自旋效应等, 都需要通过有效的手段实现较高度量的自旋极化方可实现应用。

(2) 分子自旋与分子手性有何关系?

从物理的角度看, 自旋是时间反演对称性的破缺, 而手性则是空间反演对称性的破缺, 在化学反应的自旋效应对分子的自旋操控过程中, 角动量在分子和光等不同载体、自旋和轨道等不同自由度间进行传递。在科学实践中, 这指向了对电子自旋、光偏振态和分子手性三者间相互作用的综合考察、操控, 以及机理研究和应用探索(图5)。

(逆)法拉第效应描述了光物理过程中自旋微观态与光偏振态的耦合, 圆偏振发光和旋光效应是光受到物质结构手性调节的现象, 但人们目前尚无法基于分子的结构手性判断发光或吸收的圆偏振态相关特性。前述的CISS效应把物质的结构手性和自旋微观态直接关联起来, 其本质仍然是角动量在传输电子和手性分子之间的传递。这促使我们思考, 化学过程中的自旋效应对手性合成是否起到作用? 这是否预示着生命的手性起源可能与自旋相关? 虽然在弱相互作用中宇称是不守恒的, 但弱作用的能量和主导生命过程的电磁作用相比小了11个数量级, 所以人们很难相信生命对手性的偏爱源自弱作用的宇称破缺, 但地磁场完全可以在生命相关的化学反应中诱导自旋发生极化, 从而导致手性的选择性。因此研究化学过程中的自旋效应, 基于分子自旋的极化实现化学反应的手性选择性, 并由此理解生命体的手性起源问题, 成为自旋化学的

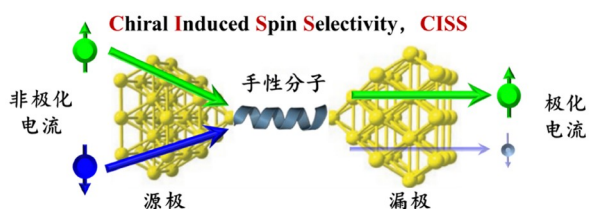


图 4 手性诱导的自旋极化效应示意图(网络版彩图)

Figure 4 Schematic representation of the chiral-induced spin polarization effect (color online).

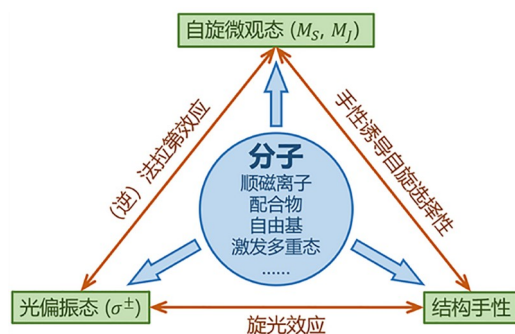


图 5 与自旋活性分子相关的主要科学概念及其关联(网络版彩图)

Figure 5 Main scientific concepts related to spin-active molecules and their associations (color online).

重要研究目标之一。

(3) 如何读出单分子自旋信号?

对单分子自旋态的读取具有很大的难度和挑战性, 主要是因为单分子自旋态的磁矩信号通常很弱, 需要较高的测量精度(meV)才能准确读出。目前对单分子自旋的测量主要有电和光两种读出方案。其中基于分子断裂节和扫描隧道显微镜的策略都是将分子量子(相干)态的信息耦合进输运电流中, 从而读出单分子量子态^[62,63], 但在这类方案中, 传导电子会不可避免地干扰分子量子态, 引起较为明显的量子退相干; 目前通过光读出技术检测单分子的策略主要集中在表面等离激元增强技术, 直接探测单分子的发光或拉曼吸收, 从而实现单分子成像^[64,65], 但使用该技术读出单分子量子叠加态的相干信息的报道尚属罕见, 这主要是由于等离激元较大的振荡电场会使被探测分子退相干; 也有一些科学家通过将单一磁性分子与金刚石色心、超导电路等较为成熟的单自旋体系耦合, 从而间接读取单分子量子态的信息^[66,67], 但这类策略在样品制备、探测精度等方面都有极为严苛的要求。

近年来, 也有科学家提出可以基于自旋与光耦合的方式, 通过读出分子发射的光子, 读出分子自旋, 但相关工作并未实现单分子自旋态的光读出^[68]。

对单分子自旋信号的读取, 不但是探测技术的重要拓展, 更重要的是, 单分子作为信息的微观载体, 在信息科技中也扮演着重要作用。例如, 在分子量子计算中, 需要对单一量子比特进行读出, 在分子高密度磁存储中要对单一比特进行读写, 分子自旋电子学则要对单分子器件进行操控等。

(4) 配合物催化剂的自旋态如何调控反应的活性和选择性?

在催化反应中, 体系的电子结构通常在一系列能量接近的状态之间转化和循环。该领域在有限的能量尺度之内集中大量不同电子态的特点使得与自旋有关的相互作用得以扮演重要角色。以铁为代表的一些过渡金属元素具有丰富的氧化态和自旋态, 且可形成多样的配位结构。这赋予了很多配合物体系优良的催化性能, 同时也使相关研究因涉及多种变量的综合作用而充满挑战。配合物催化剂的自旋态对反应的选择性和活性都有举足轻重的作用。然而, 受限于相关物种的不稳定性和开壳层量子化学计算的较大难度, 现今人们对催化反应中的自旋效应理解却十分有限, 这成为限制开壳层催化剂研究的瓶颈问题。理解催化反应自旋效应的机理, 并据此建立调控催化活性和反应选择性的方法, 有助于提高开壳层催化剂的理性设计水平, 进而发展出不同于广泛使用的闭壳层催化剂的全新催化体系, 为高效和绿色的合成提供新的机遇。

4 总结与展望

习近平总书记在党的二十大报告中强调了教育、科技和人才三位一体, 进一步凸显了教育、科技、人才在现代化建设全局中的战略定位, 明确指出科技发展应当“加强基础研究, 突出原创, 鼓励自由探索”。近几十年来, 以自旋为对象的研究获得的诺贝尔奖有十余项, 包括核磁共振技术、巨磁阻效应、中子衍射技术、量子霍尔效应家族, 涵盖了物理学、化学、生命科学等多个学科, 自旋也在当今科技发展中占据了核心地位。近20年以来, 化学与生物的融合已经难分彼此, 但化学与物理、生物与物理的融合尚有充足的空间。因此推动以分子的自旋效应为核心的学科交叉,

可以帮助我们突破化学和生命过程中关键机制的难题, 为新型电子学技术和量子信息科技等国家重点布局的研究领域提供关键材料基础, 为生物医药产业革命提供分子水平上创新源泉。化学作为一门中心科学

为物质科学和应用科学等众多一级学科建立了桥梁。发展自旋化学, 推动物理、生物和信息科学的深度融合, 是推动学科交叉、改变研究范式、实现原始创新的重要途径。

致谢 本文根据自旋化学发展战略研讨会和国家自然科学基金委员会-中国科学院2022年前沿交叉研判战略联合项目“分子自旋科学与技术前沿交叉研判研究”系列研讨会的讨论内容整理。作者谨向参与讨论和起草工作的所有人员表示诚挚的谢意!

参考文献

- 1 Hayashi H, Sakaguchi Y, Wakasa M. *Bull Chem Soc Jpn*, 2001, 74: 773–783
- 2 Ye C, Mallick S, Hertzog M, Kowalewski M, Börjesson K. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 7501–7508
- 3 Wu T, Ren X, Sun Y, Sun S, Xian G, Scherer GG, Fisher AC, Mandler D, Ager JW, Grimaud A, Wang J, Shen C, Yang H, Gracia J, Gao HJ, Xu ZJ. *Nat Commun*, 2021, 12: 3634
- 4 Shaik S, Chen H, Janardanan D. *Nat Chem*, 2011, 3: 19–27
- 5 Hu MY, He P, Qiao TZ, Sun W, Li WT, Lian J, Li JH, Zhu SF. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 16894–16902
- 6 Hu MY, Lian J, Sun W, Qiao TZ, Zhu SF. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 4579–4583
- 7 Huang Q, Su YX, Sun W, Hu MY, Wang WN, Zhu SF. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 515–526
- 8 He P, Hu MY, Li JH, Qiao TZ, Lu YL, Zhu SF. *Natl Sci Rev*, 2023, nwad324
- 9 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, Käsehausen 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
- 10 Bradlaugh AA, Fedele G, Munro AL, Hansen CN, Hares JM, Patel S, Kyriacou CP, Jones AR, Rosato E, Baines RA. *Nature*, 2023, 615: 111–116
- 11 Jin GQ, Chau CV, Arambula JF, Gao S, Sessler JL, Zhang JL. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 6177–6209
- 12 Ning Y, Jin GQ, Zhang JL. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 2620–2633
- 13 Ferlay S, Mallah T, Ouahès R, Veillet P, Verdaguer M. *Nature*, 1995, 378: 701–703
- 14 Manriquez JM, Yee GT, McLean RS, Miller JS, Epstein AJ. *Science*, 1991, 252: 1415–1417
- 15 Jiang Q, Zhang J, Mao Z, Yao Y, Zhao D, Jia Y, Hu D, Ma Y. *Adv Mater*, 2022, 34: 2108103
- 16 Li X, Yang J. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 2439–2444
- 17 Perlepe P, Oyarzabal I, Mailman A, Yquel M, Platunov M, Dovgaliuk I, Rouzières M, Négrier P, Mondieig D, Suturina EA, Dourges MA, Bonhommeau S, Musgrave RA, Pedersen KS, Chernyshov D, Wilhelm F, Rogalev A, Mathonière C, Clérac R. *Science*, 2020, 370: 587–592
- 18 Xu GC, Ma XM, Zhang L, Wang ZM, Gao S. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9588–9590
- 19 Xu GC, Zhang W, Ma XM, Chen YH, Zhang L, Cai HL, Wang ZM, Xiong RG, Gao S. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14948–14951
- 20 Li X, Wu X, Li Z, Yang J, Hou JG. *Nanoscale*, 2012, 4: 5680–5685
- 21 Li X, Yang J. *Natl Sci Rev*, 2016, 3: 365–381
- 22 Li J, Li X, Yang J. *Fundamental Res*, 2022, 2: 511–521
- 23 Evers F, Aharony A, Bar-Gill N, Entin-Wohlman O, Hedegård P, Hod O, Jelinek P, Kamieniarz G, Lemesko M, Michaeli K, Mujica V, Naaman R, Paltiel Y, Refaely-Abramson S, Tal O, Thijssen J, Thoss M, van Ruitenbeek JM, Venkataraman L, Waldeck DH, Yan B, Kronik L. *Adv Mater*, 2022, 34: 2106629
- 24 Caneschi A, Gatteschi D, Sessoli R, Barra AL, Brunel LC, Guillot M. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 5873–5874
- 25 Wernsdorfer W, Sessoli R. *Science*, 1999, 284: 133–135
- 26 Bogani L, Wernsdorfer W. *Nat Mater*, 2008, 7: 179–186
- 27 Jiang SD, Wang BW, Sun HL, Wang ZM, Gao S. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4730–4733

- 28 Guo FS, Day BM, Chen YC, Tong ML, Mansikkamäki A, Layfield RA. *Science*, 2018, 362: 1400–1403
- 29 Coronado E. *Nat Rev Mater*, 2019, 5: 87–104
- 30 Atzori M, Sessoli R. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 11339–11352
- 31 Gaita-Ariño A, Luis F, Hill S, Coronado E. *Nat Chem*, 2019, 11: 301–309
- 32 Moreno-Pineda E, Godfrin C, Balestro F, Wernsdorfer W, Ruben M. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 501–513
- 33 Bader K, Dengler D, Lenz S, Endeward B, Jiang SD, Neugebauer P, van Slageren J. *Nat Commun*, 2014, 5: 5304
- 34 Zadrozny JM, Niklas J, Poluektov OG, Freedman DE. *ACS Cent Sci*, 2015, 1: 488–492
- 35 Atzori M, Tesi L, Morra E, Chiesa M, Sorace L, Sessoli R. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2154–2157
- 36 Hu Z, Dong BW, Liu Z, Liu JJ, Su J, Yu C, Xiong J, Shi DE, Wang Y, Wang BW, Ardavan A, Shi Z, Jiang SD, Gao S. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1123–1130
- 37 Liu Z, Dong BW, Meng HB, Xu MX, Wang TS, Wang BW, Wang CR, Jiang SD, Gao S. *Chem Sci*, 2018, 9: 457–462
- 38 Zhou S, Yuan J, Wang ZY, Ling K, Fu PX, Fang YH, Wang YX, Liu Z, Porfyrakis K, Briggs GAD, Gao S, Jiang SD. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202115263
- 39 Souza AM, Magalhães A, Teles J, deAzevedo ER, Bonagamba TJ, Oliveira IS, Sarthour RS. *New J Phys*, 2008, 10: 033020
- 40 Urtizberea A, Natividad E, Alonso PJ, Pérez-Martínez L, Andrés MA, Gascón I, Gimeno I, Luis F, Roubeau O. *Mater Horiz*, 2020, 7: 885–897
- 41 Pei T, Thomas JO, Sopp S, Tsang MY, Dotti N, Baugh J, Chilton NF, Cardona-Serra S, Gaita-Ariño A, Anderson HL, Bogani L. *Nat Commun*, 2022, 13: 4506
- 42 Savary L, Balents L. *Rep Prog Phys*, 2017, 80: 016502
- 43 Shimizu Y, Miyagawa K, Kanoda K, Maesato M, Saito G. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 107001
- 44 Itou T, Oyamada A, Maegawa S, Tamura M, Kato R. *Phys Rev B*, 2008, 77: 104413
- 45 Zhang B, Zhang Y, Wang Z, Wang D, Baker PJ, Pratt FL, Zhu D. *Sci Rep*, 2014, 4: 6451
- 46 Misumi Y, Yamaguchi A, Zhang Z, Matsushita T, Wada N, Tsuchiizu M, Awaga K. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 16513–16517
- 47 Mizuno A, Shuku Y, Matsushita MM, Tsuchiizu M, Hara Y, Wada N, Shimizu Y, Awaga K. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 057201
- 48 Caravan P, Ellison JJ, McMurry TJ, Lauffer RB. *Chem Rev*, 1999, 99: 2293–2352
- 49 Yao Y, Ran G, Hou CL, Zhang R, Mangel DN, Yang ZS, Zhu M, Zhang W, Zhang J, Sessler JL, Gao S, Zhang JL. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 7346–7356
- 50 Wu L, Cao X, Chen X, Fang W, Dolg M. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 11812–11816
- 51 Ma L, Fang WH, Shen L, Chen X. *ACS Catal*, 2019, 9: 3672–3684
- 52 Wang J, Fang WH, Qu LB, Shen L, Maseras F, Chen X. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 19406–19416
- 53 Zhang D, Truhlar DG. *J Chem Theor Comput*, 2020, 16: 4416–4428
- 54 Peng Q, Niu Y, Shi Q, Gao X, Shuai Z. *J Chem Theor Comput*, 2013, 9: 1132–1143
- 55 Mai S, Marquetand P, González L. *Int J Quantum Chem*, 2015, 115: 1215–1231
- 56 Nielsen C, Solov'yov IA. *J Chem Phys*, 2019, 151: 194105
- 57 Shen L, Xie B, Li Z, Liu L, Cui G, Fang WH. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 8490–8501
- 58 Xie BB, Liu BL, Tang XF, Tang D, Shen L, Fang WH. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 9867–9877
- 59 Warren WS. *Science*, 1997, 277: 1688–1690
- 60 Hanson R, Gywat O, Awschalom DD. *Phys Rev B*, 2006, 74: 161203
- 61 Naaman R, Paltiel Y, Waldeck DH. *Acc Chem Res*, 2020, 53: 2659–2667
- 62 Vincent R, Klyatskaya S, Ruben M, Wernsdorfer W, Balestro F. *Nature*, 2012, 488: 357–360
- 63 Yang K, Paul W, Phark SH, Willke P, Bae Y, Choi T, Esat T, Ardavan A, Heinrich AJ, Lutz CP. *Science*, 2019, 366: 509–512
- 64 Zhang R, Zhang Y, Dong ZC, Jiang S, Zhang C, Chen LG, Zhang L, Liao Y, Aizpurua J, Luo Y, Yang JL, Hou JG. *Nature*, 2013, 498: 82–86
- 65 Li JF, Huang YF, Ding Y, Yang ZL, Li SB, Zhou XS, Fan FR, Zhang W, Zhou ZY, Wu DY, Ren B, Wang ZL, Tian ZQ. *Nature*, 2010, 464: 392–395
- 66 Shi F, Zhang Q, Wang P, Sun H, Wang J, Rong X, Chen M, Ju C, Reinhard F, Chen H, Wrachtrup J, Wang J, Du J. *Science*, 2015, 347: 1135–1138
- 67 Aslam N, Pfender M, Neumann P, Reuter R, Zappe A, Fávaro de Oliveira F, Denisenko A, Sumiya H, Onoda S, Isoya J, Wrachtrup J. *Science*,

2017, 357: 67–71

68 Bayliss SL, Laorenza DW, Mintun PJ, Kovos BD, Freedman DE, Awschalom DD. *Science*, 2020, 370: 1309–1312

Electron spin in molecular perspective—spin chemistry pioneers scientific frontiers in synthetic chemistry

Shang-Da Jiang¹, Song Gao^{1,2,3*}, XueFeng Fu^{4*}

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

² School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

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

⁴ Department of Chemical Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085, China

*Corresponding authors (email: gaosong@pku.edu.cn; fu xf@nsfc.gov.cn)

Abstract: This article introduces the concept and research fields of spin chemistry from the aspects of spin effects in chemical processes and molecular materials, novel states of matter in molecular spin materials, molecular spin diagnostic and therapeutic drugs, and theoretical calculations of spin chemistry. It also provides an overview of the challenges faced by spin chemistry. The key future research directions are also discussed.

Keywords: interdisciplinary subjects, spin chemistry, molecular magnetism, spin effect, spin materials

doi: [10.1360/SSC-2023-0235](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0235)