

# 内嵌金属富勒烯的电子自旋研究进展

王 潇, 冯永强, 冯亮亮, 黄剑锋, 曹丽云

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:** 内嵌金属富勒烯 (EMFs) 由于其独特的笼状嵌套结构而受到研究者的关注, 富勒烯碳笼的保护使得内嵌金属离子或团簇显示出与众不同的电子结构及自旋特性, 在量子信息处理、高密度信息存储及量子调控等方面具有重要的应用价值。主要介绍了具有电子自旋活性的内嵌金属富勒烯的研究进展, 分析了其电子结构及自旋特性; 进一步讨论了目前进行金属富勒烯电子自旋调控的方法, 如改变温度、笼外修饰及构筑自组装体等, 通过研究富勒烯分子的电子自旋特性来探究分子的运动状态, 为构筑基于富勒烯的量子体系奠定基础。

**关键词:** 内嵌金属富勒烯; 电子自旋; 自旋调控; 量子信息处理; 分子器件

**中图分类号:** O641.1; O561 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2018)05-0349-07

## Research Progress on the Electron Spin of Endohedral Metallofullerenes

WANG Xiao, FENG Yongqiang, FENG Liangliang, HUANG Jianfeng, CAO Liyun

(School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Endohedral metallofullerenes (EMFs) have attracted a variety of research interests due to their unique cage-like embedded structures. Profiting from the protection of the carbon cage, the internal metal ion(s) or cluster of EMFs exhibit distinctive electronic structures and spin characteristics, which shows important potential applications in quantum information processing, high-density information storage and quantum control. This review mainly introduces the research progress of spin-active EMFs and analyzes their electronic structures and spin characteristics, and then discusses three techniques to manipulate the electron spin of EMFs, such as changing the temperature, modifying the carbon cage and constructing self-assembly system. Through investigating the electron spin behaviors of EMFs, we can probe the molecular motion state, and thus make a foundation for building EMFs-based quantum systems.

**Key words:** endohedral metallofullerenes; electron spin; spin manipulation; quantum information processing; molecular device

## 1 前 言

富勒烯是一类由 12 个五元环和若干个六元环组成的中空笼状全碳分子, 最早于 1985 年由 Kroto、Smalley 和 Curl 在以激光蒸发石墨研究星际空间碳尘埃的形成过程

时偶然发现, 并以其独特的结构和新奇的性质而成为科学界研究的热点<sup>[1]</sup>。

近年来, 随着富勒烯家族分子在光电、力学、生物医学、催化等领域的潜在应用价值不断显现, 探索新型富勒烯分子引起了研究者的极大兴趣。研究人员通过在碳笼内引入原子或原子团簇等包合物形成丰富多彩的内嵌富勒烯。内嵌富勒烯是将金属离子、含金属的离子簇、非金属原子、分子等嵌入富勒烯碳笼内的一类特殊分子。内嵌富勒烯不但具有富勒烯碳笼的物理化学性质, 还兼具内嵌原子或团簇的磁性、光致发光、量子特性等诸多优异性能。更为重要的是, 内嵌团簇与碳笼二者之间的相互作用往往使内嵌富勒烯分子突破传统碳材料所具有的光、电、磁等物理化学行为, 从而大大拓宽富勒烯分

收稿日期: 2017-12-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21603243, 21701107); 甘肃省自然科学基金 (1606RJZA112); 陕西省教育厅专项 (17JK0093); 陕西科技大学青年拔尖人才项目 (2016QNBj-14)

第一作者: 王 潇, 女, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 冯永强, 男, 1987 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: fengyq@sust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.05.04

子的应用领域, 因此研究内嵌富勒烯对于探索新型功能分子材料具有非常重要的意义<sup>[2]</sup>。

内嵌金属富勒烯由于过渡金属或稀土离子的引入而使其具有独特的电子自旋性质, 例如  $\text{Sc}@\text{C}_{82}$ 、 $\text{Y}@\text{C}_{82}$ 、 $\text{La}@\text{C}_{82}$ 、 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ 、 $\text{Y}_2@\text{C}_{79}\text{N}$  等, 这些分子因分子内存在未配对单电子而表现出电子自旋活性, 并且这种内嵌的金属或团簇受到碳笼的保护而使其电子自旋与其自由离子具有很大的差异。内嵌金属富勒烯这种独特的分子水平的电子自旋特性使其在量子信息处理、高密度信息存储及量子计算等方面具有十分巨大的应用潜力<sup>[3]</sup>。本文将主要针对近年来内嵌金属富勒烯的电子自旋性质的研究进行综述。

## 2 自旋活性的内嵌金属富勒烯 (EMF)

### 2.1 自旋活性的内嵌金属富勒烯的结构

1991 年, 美国莱斯大学的研究人员通过激光蒸发  $\text{La}_2\text{O}_3$ /石墨混合物, 首次得到了宏观量级的内嵌金属富勒烯  $\text{La}@\text{C}_{82}$ <sup>[4]</sup>。 $\text{La}@\text{C}_{82}$  是目前为止研究最为广泛的具有自旋活性的内嵌单金属富勒烯, 它存在 2 个同分异构体, 分别为  $\text{La}@\text{C}_{82}-\text{C}_s$  和  $\text{La}@\text{C}_{82}-\text{C}_{2v}$ <sup>[5, 6]</sup>。镧的核自旋量子数  $I=7/2$ , 碳笼上存在不成对的离域电子, 其与被包裹的 La 核耦合, 各向同性的电子自旋共振 (ESR) 谱图呈现为等距的八条线, 说明内嵌的金属离子在碳笼内做高速旋转, 自旋参数分别为超精细耦合常数  $a(\text{hfcc})=0.836\text{ G}$ , 谱线宽度  $\Delta H_{\text{pp}}=0.165\text{ G}$  ( $\text{La}@\text{C}_{82}-\text{C}_s$ ) 和  $a(\text{hfcc})=1.159\text{ G}$ ,  $\Delta H_{\text{pp}}=0.154\text{ G}$  ( $\text{La}@\text{C}_{82}-\text{C}_{2v}$ )。这种细微的差异是由 2 种不同构型的碳笼导致镧的电子环境不同造成的, 其自旋特征可以作为确定其结构的一个有利依据。

1992 年, Shinohara 等合成了  $\text{Sc}@\text{C}_{82}$  分子, 并发现该分子具有与  $\text{La}@\text{C}_{82}$  相似的 ESR 谱图, 说明内嵌的 Sc 原子也向碳笼转移了部分电子而产生顺磁性<sup>[7]</sup>。 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$  是一种独特的顺磁性内嵌金属团簇富勒烯, 由于内嵌的团簇在碳笼内高速旋转而使得自旋耦合的 3 个 Sc 核的电子环境趋于等同, 其 ESR 光谱呈现高度对称的 22 条超精细裂分<sup>[8-11]</sup>。虽然其构型在 2005 年之前一直被错误地定为  $\text{Sc}_3@\text{C}_{82}$ <sup>[12]</sup>, 但这并不会对之前的 ESR 结果产生太大的影响。1994 年, Shinohara 等首次分离得到纯净的  $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$  样品, ESR 谱图呈现高度对称的 22 条超精细裂分, 变温 ESR 结果发现在 220 K 以上谱线宽度随温度下降而增大<sup>[8]</sup>。紧随其后, Loosdrecht 和 Kato 两个课题组相继发现这种随温度变化的线宽与自旋磁量子数  $m_I$  有密切关系, 伴随温度降低两翼的谱线宽度 (对应较大的  $m_I$ ) 明显大于中心位置 (对应较小的  $m_I$ )<sup>[9, 10]</sup>。Loosdrech 等还发现超精细耦合常数在 103~333 K 范围内与温度线

性相关。 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$  的 ESR 谱图的温度依赖性归因于内嵌的  $\text{Sc}_3\text{C}_2$  团簇的运动状态的改变导致其相应的电子环境发生变化<sup>[9]</sup>。更进一步, 2005 年 Mehring 课题组制备了  $^{13}\text{C}$  同位素标记的  $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$  样品, 并在 W 和 X 两个波段研究了其 ESR 谱<sup>[11]</sup>。室温下 22 条  $^{45}\text{Sc}$  ( $I=7/2$ ) 的裂分每条均伴随有 2 条耦合常数为 4.23 G 的  $^{13}\text{C}$  ( $I=1/2$ ) 的裂分, 并且 W 和 X 波段下谱线均表现出温度依赖的展宽效应, 最终分别在低于 220 和 250 K 时宽化为一个包落。

2014 年, Feng 等合成了首例具有自旋活性的含氢富勒烯  $\text{Sc}_4\text{C}_2\text{H}@\text{C}_{80}-I_h$ <sup>[13]</sup>, 通过质谱、红外、拉曼、紫外可见光谱、电化学以及电子顺磁共振谱对其分子结构及性质进行了研究, 借助理论计算对其结构进行了优化, 并与  $\text{Sc}_4\text{C}_2@\text{C}_{80}-I_h$  进行了对比研究, 发现 H 原子的引入对内嵌团簇的构型没有太大的影响, 但 H 的引入可以实现内嵌富勒烯的自旋活化 (图 1), 分子的自旋密度主要分布在内嵌的 Sc 核上 (图 1b), 单电子占据分子轨道 (SOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 绝大部分也集中在内嵌的 Sc 核上, 如图 1c 和 1d 所示。这种方法可以为实现富勒烯自旋活化提供新的思路。

氮杂内嵌金属富勒烯是富勒烯家族中十分重要的成

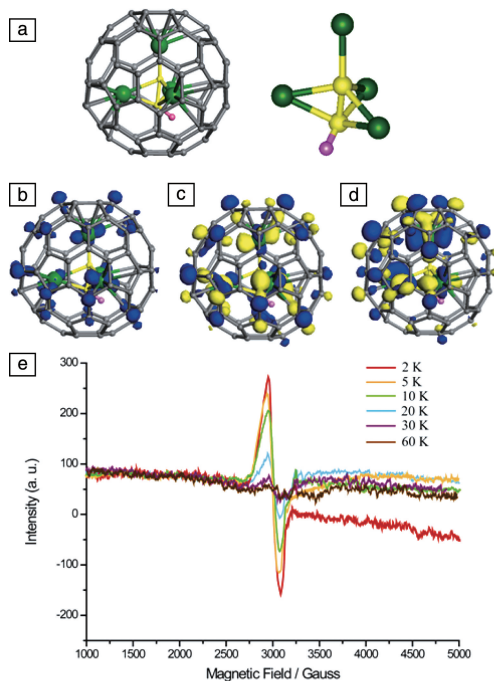


图 1  $\text{Sc}_4\text{C}_2\text{H}@\text{C}_{80}-I_h$  结构优化图 (a), 自旋密度分布图 (b), 单电子占据分子轨道 (SOMO) (c), 最低空轨道 (LUMO) (d) 及变温 ESR 谱图 (e)<sup>[13]</sup>

Fig. 1 The optimized structure (a), spin density distribution (b), SOMO (c), LUMO (d) and varied-temperature ESR spectra of  $\text{Sc}_4\text{C}_2\text{H}@\text{C}_{80}-I_h$ <sup>[13]</sup>

员, 碳笼上 N 原子的取代对内嵌团簇与碳笼之间的电荷转移产生重要影响, 因而赋予其独特的自旋性质<sup>[14-19]</sup>。其中最引人关注的当属  $M_2@C_{79}N$  ( $M=Y, Gd$ )<sup>[14-16]</sup>。2008 年, Zuo 等首次合成了  $Y_2@C_{79}N$ <sup>[14]</sup>, 室温条件下 ESR 谱图中即可观测到对称的 1:2:1 三条线, 耦合常数  $a(^{89}Y)=81.23\text{ G}$ ,  $g=1.9740$ , 理论计算也给出了与此一致的结果, 表明自旋密度主要分布在内嵌的 2 个 Y 核上。理论计算结果显示, 自旋单电子离域于 2 个 Y 形成的金属键上, 内嵌团簇以  $Y_2^{5+}$  形式存在。而其固体粉末的 ESR 谱则由于强烈的海森堡相互作用仅出现一条线, 经  $C_{60}$  稀释后谱线又恢复到原本的 3 条线。

此外, 部分混合金属氮化物内嵌富勒烯也是顺磁性富勒烯中重要组成成员, 如  $MSc_2N@C_{80}$  ( $M=Er, Dy, Ti$ ) 及  $TiY_2N@C_{80}$ <sup>[20-24]</sup>。2008 年, Morton 等研究了  $ErSc_2N@C_{80}$  的荧光光谱和低温电子顺磁共振谱, 发现内嵌的  $ErSc_2N$  呈现出 2 种不同的自旋态, 并且这 2 种自旋态可以通过波长为 532 nm 的荧光激发进行调控<sup>[20]</sup>。2009 年, Yang 等合成了  $Sc_2TiN@C_{80}-I_h$ <sup>[21]</sup>, 这是第一例将第四主族元素 Ti 嵌入到  $I_h-C_{80}$  笼内的内嵌团簇富勒烯。随后的研究发现该分子是一个以 Ti(III) 为自旋中心的顺磁性分子<sup>[22]</sup>。虽然其 ESR 谱呈现出一个难以分辨精细结构的包峰, 但各向同性  $g$  因子 ( $g=1.9454$ ) 显示了源于 Ti(III) 的 3d 轨道上的自旋单电子而导致的强烈自旋轨道耦合作用。2012 年, 该课题组又合成了  $Y_2TiN@C_{80}-I_h$ , 其 ESR 谱也为一个没有精细裂分的包峰<sup>[23]</sup>。

除了以上提到的本身就具有自旋活性的内嵌单金属和内嵌金属团簇富勒烯外, 大多数富勒烯都是抗磁性的, 为了激活其电子自旋实现自旋活化, 研究人员通过化学还原法和原位光谱电化学法制备了多种内嵌金属团簇富勒烯离子, 使自旋活性的金属富勒烯种类更加丰富。2001 年, Jakes 等首次利用钾钠合金化学还原法制备了  $Sc_3N@C_{80}^{--}$ , 其 ESR 谱呈现不对称的 22 条裂分, 超精细耦合常数  $a(hfcc)=55.6\text{ G}$ , 异常大的  $a$  值表明自旋单电子集中分布在内嵌的金属团簇上, 进一步的理论计算也证明了这一点<sup>[25]</sup>。2012 年, Popov 和 Echegoyen 两个课题组合作利用原位光谱电化学的方法获得了  $Sc_4O_2@C_{80}$  的正负离子自由基<sup>[26]</sup>。在  $Sc_4O_2@C_{80}$  正离子中, 2 组超精细耦合裂分常数  $a(^{45}Sc(\text{III}))=18\text{ G}$  以及  $a(^{45}Sc(\text{II}))=150.4\text{ G}$ , 对应本体中 2 组等价的 Sc 原子; 而在  $Sc_4O_2@C_{80}$  负离子中, 相应的 2 组超精细耦合裂分常数  $a(^{45}Sc(\text{III}))=27.4\text{ G}$  以及  $a(^{45}Sc(\text{II}))=2.6\text{ G}$ , 各自的  $g$  值分别为 1.9956 和 1.9960, 较大的  $a$  值以及  $g$  值反映出电子自旋均分布在内嵌的团簇上。Yang 和 Rapta 等首次研究了非常规富勒烯  $Sc_3N@C_{68}$  正负离子的 ESR

谱<sup>[27, 28]</sup>。与  $Sc_3N@C_{80}$  负离子的 ESR 谱类似,  $Sc_3N@C_{68}$  正负离子的 ESR 谱也呈现出 22 条裂分, 但其超精细耦合常数均很小, 分别为 1.28 和 1.75 G, 说明内嵌团簇对自旋密度和前轨道的贡献都很小。

2013 年, Feng 等利用电弧放电法合成了  $Sc_3CN@C_{80}-I_h$ , 采用化学还原的方法首次制备了  $Sc_3CN@C_{80}^{--}$  自由基<sup>[29]</sup>, 通过电子顺磁共振波谱研究了其电子自旋性质(图 2a), 结果表明内嵌的 CN 基团占据了大部分电子自旋, 对稳定自由基起到了重要作用。此外, 该研究团队借助电子自旋的研究结果确定了  $Sc_3CN@C_{80}$  分子的精确构型。同年, 他们还合成了违反独立五元环规则的所谓“丢失的富勒烯” $Sc_2C_2@C_{72}-C_s(10528)$ , 同时制备了其负离子自由基, 借助电子顺磁共振波谱研究了分子内团簇的运动状态(图 2b)。研究发现, 内嵌的团簇摆脱了 2 对相邻五元环的束缚而在碳笼内做快速旋转<sup>[30]</sup>。

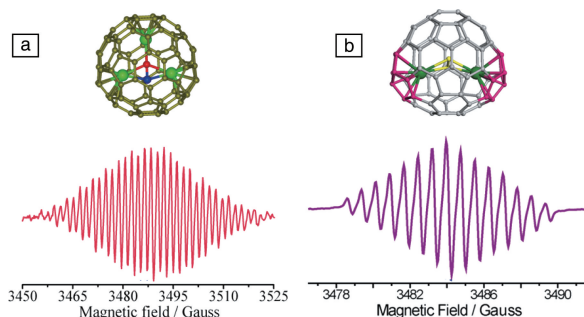


图2 结构优化图及其负离子自由基的 ESR 谱图: (a)  $Sc_3CN@C_{80}-I_h$ <sup>[29]</sup> 和 (b)  $Sc_2C_2@C_{72}-C_s(10528)$ <sup>[30]</sup>

Fig. 2 The optimized structure and ESR spectrum of its anion radical: (a)  $Sc_3CN@C_{80}-I_h$ <sup>[29]</sup> and (b)  $Sc_2C_2@C_{72}-C_s(10528)$ <sup>[30]</sup>

## 2.2 电子自旋调控

内嵌金属富勒烯因其内嵌的金属离子或金属团簇以及外部的碳笼都在以各自独有的方式不停地运动着, 获知进而掌控这种分子运动状态对于运用分子动力学设计分子器件有着重要的指导意义。内嵌金属富勒烯的电子自旋以其极高的灵敏度可以作为一种分子水平的探针来探知碳笼以及碳笼内金属团簇的运动状态, 进而获知分子整体的运动行为。截至目前, 研究人员发现 3 种方式可以有效调控富勒烯的电子自旋, 分别是改变温度、笼外修饰和自组装。

### 2.2.1 改变温度

操纵富勒烯碳笼内团簇运动状态最简单的方法就是升高或降低温度。在室温下, 由于内嵌的钪原子在碳笼内高速旋转,  $Sc@C_{2n}-C_{82}$  的 ESR 光谱表现出 8 条高度对称的裂分, 但是随着温度的降低, ESR 信号强度在高场位置出现减弱现象, 表现出顺磁各向异性<sup>[31]</sup>。这种各向



异性可能是由于  $g$  和超精细张量的旋转均一化不充分以及由 Sc 的受限运动引起的自旋-旋转耦合相互作用而导致。Kato 采用电化学还原法研究了  $\text{La}_2@C_{80}$  阴离子自由基的 ESR 光谱, 其在 80 K 时显示出各向异性的顺磁性<sup>[32]</sup>。2 个 La 核( $I=7/2$ )非常大的超精细耦合张量(大于 300 G)表明不配对的自旋几乎定位在 La-La 二聚体上。尽管原始的  $\text{La}_2@I_h-C_{80}$  具有旋转的  $\text{La}_2$  部分, 但是在其阴离子基团中, 携带电子自旋的  $\text{La}_2$  二聚体在 80 K 下显示出由明显的各向异性所产生的运动。如前所述, 在提出金属碳化物 EMF 之前,  $\text{Sc}_3\text{C}_2@I_h-C_{80}$  长期被误认为是  $\text{Sc}_3@C_{82}$ , 其温度依赖的 ESR 性质在此之前已被研究过<sup>[8, 10]</sup>。220 K 时, 在  $\text{Sc}_3\text{C}_2@I_h-C_{80}$  的  $\text{CS}_2$  溶液中, 其 ESR 谱表现出具有 6.51 G 的超精细耦合常数值和 0.77 G 的线宽。随着温度升高, 由于内部金属团簇的流体动力学旋转增加, 所有 22 条谱线的线宽变大。然而, 如果温度降低到 217 K, 则观察到谱图中心部分的 ESR 谱线宽度与两侧不同。这一特性归因于  $\text{Sc}_3\text{C}_2$  团簇的减速旋转, 其在低温下导致 3 个 Sc 核的超精细耦合常数略有不同。2012 年, 王春儒课题组研究了  $\text{Y}_2@C_{79}\text{N}$  在液氮条件下的 ESR 谱<sup>[15]</sup>, 实验结果表明随着温度降低, 高场的谱峰随之增强, 如图 3 所示, 反映出 2 个 Y 核的电子环境发生了改变。

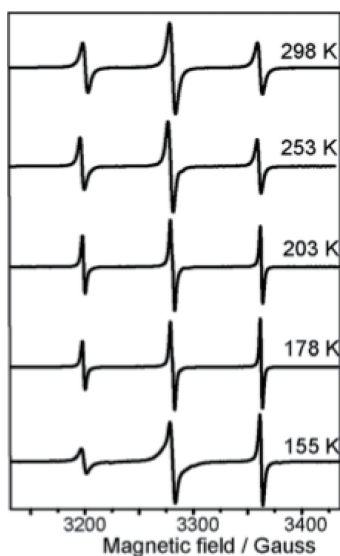


图 3 不同温度下测得的溶于  $\text{CS}_2$  溶液的  $\text{Y}_2@C_{79}\text{N}$  的 ESR 谱<sup>[15]</sup>

Fig. 3 ESR spectra of  $\text{Y}_2@C_{79}\text{N}$  measured in  $\text{CS}_2$  solution under different temperature<sup>[15]</sup>

## 2.2.2 EMF 的衍生化

EMF 的衍生化涉及许多化学反应, 如卡宾反应、Prato 反应和 Bingel-Hirsch 反应等<sup>[33]</sup>。加成物通常会破坏分子对称性并改变笼内的静电场, 从而强烈影响内部物

质的内嵌动力学。根据不同的加合物, EMF 中内嵌金属团簇的动态运动可以很容易地被操纵, 而未配对的自旋就像一个灵敏的探针来反映内部的运动状态。

Wang 等通过 Prato 加成反应获得了  $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$  的吡咯烷衍生物<sup>[34]</sup>, 其 [5, 6] 位点加成产物的 ESR 谱得到 2 个等效的钪核的耦合常数为  $2 \times 4.82$  G, 而另一个钪核的耦合常数为 8.60 G, 说明内嵌的  $\text{Sc}_3\text{C}_2$  团簇在平衡位置附近作振荡摇摆运动。 $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$  的金刚烷加成产物的 2 个异构体相应的耦合常数分别为  $2 \times 7.33$  G, 1.96 G ([6, 6] 加成产物);  $2 \times 7.9$  G, 1.7 G ([5, 6] 加成产物)<sup>[14]</sup>;  $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$  的开环双加成产物对应的耦合常数为  $2 \times 4.0$  G, 6.73 G<sup>[35]</sup>; 而  $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$  与卞溴的反应以单键加成, 所得产物为抗磁性, 内嵌  $\text{Sc}_3\text{C}_2$  团簇的运动状态由单一的蝙蝠状转为三叶草状与蝙蝠状兼而有之<sup>[36]</sup>。由此可见修饰基团的加成位置和方式可以有效调控内嵌团簇的运动状态。此外, Wu 等发现笼外修饰的  $\text{NO} \cdot$  自由基可以作为一种远程磁开关调控内嵌团簇  $\text{Sc}_3\text{C}_2$  的电子自旋<sup>[37]</sup>。通过增大 2 种自旋中心的空间距离来减弱其自旋-自旋相互作用, 此时  $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$  的自旋信号被“关闭”, 升高温度由于自旋-晶格作用增强又可以将其自旋信号恢复。

2011 年, Echegoyen 课题组合成了  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$  的 [5, 6] 及 [6, 6] 苯并 [2+2] 环加成产物<sup>[38]</sup>, 2014 年 Popov 等研究了 2 个异构体的负离子的 ESR 谱(图 4), 结果发现  $\text{Sc}_3\text{N}$  团簇的运动严重受阻, 自旋密度的分布高度各向异性, 耦合常数为  $2 \times 33.3$  G, 9.1 G ([5, 6] 加成产物);  $2 \times 47.9$  G, 0.6 G ([6, 6] 加成产物)<sup>[39]</sup>。而其 Prato 加成产物的负离子自由基也表现出类似的特征, 对应的耦合常数为  $2 \times 33.4$  G, 9.6 G ([5, 6] 加成产物)<sup>[40]</sup>。Shustova 等合成了一系列  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$  的三氟甲基化衍生物, 并研究了其中 3 个产物负离子的 ESR 谱, 结果发现产物的耦合常数分别为  $2 \times 9.3$  G, 10.7 G ( $\text{Sc}-2\text{I}^-$ );  $2 \times 9.3$  G,

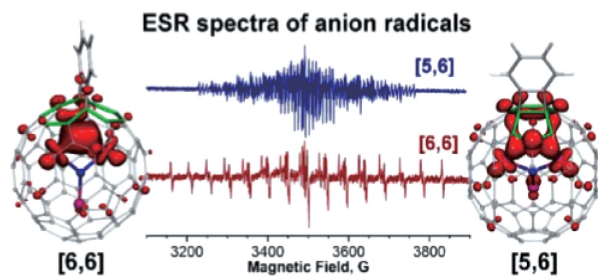


图 4  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$  的 [5, 6] 及 [6, 6] 苯并 [2+2] 环加成产物负离子的 ESR 谱及自旋密度分布<sup>[39]</sup>

Fig. 4 ESR spectra and spin density distribution of anion radicals of [5, 6] and [6, 6] benzo [2+2] cyclic addition products of  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ <sup>[39]</sup>

49.2 G( $\text{Sc-2-1}^{3-}$ ); 0.6, 11.1, 21.5 G( $\text{Sc-10-1}^-$ ); 0.6, 7.4, 8.1 G( $\text{Sc-12-1}^-$ ), 可见产物 Sc-2-1 中笼内  $\text{Sc}_3\text{N}$  团簇尚可绕轴向运动, 而 Sc-10-1 和 Sc-12-1 中  $\text{Sc}_3\text{N}$  团簇的位置则基本被固定不能旋转<sup>[41, 42]</sup>。

$\text{Y}_2@ \text{C}_{79}\text{N}$  本体具有 2 个等效的 Y 核, 其 ESR 谱图呈现 1:2:1 的 3 条裂分。Ma 等合成了  $\text{Y}_2@ \text{C}_{79}\text{N}$  的吡咯烷衍生物, 相应的 ESR 谱体现出显著的各向异性<sup>[15]</sup>, 衍生化造成了分子共振态下转动取向不均, 从而影响了分子内未配对电子的自旋特性。特别要指出的是, 外接的吡咯环基团不仅导致了分子顺磁性的各向异性, 并且引起了未配对电子在内部磁性核上的趋异分布。

2016 年, Bao 等采用光化学合成的手段意外获得了  $\text{La}_2@ \text{C}_{80}-\text{I}_h(7)$  的苄基单加成产物<sup>[43]</sup>, X 射线衍射单晶结构分析表明碳笼内 La-La 键长远小于本体及其它衍生物, 而与 La-La 共价键的计算值颇为接近, 其 ESR 谱与  $\text{La}_2@ \text{C}_{80}-\text{I}_h(7)$  负离子自由基的谱图相似, 电子自旋分布在内嵌的 La-La  $\sigma$  轨道上, 证明外接基团引入的单电子使得  $\text{La}_2@ \text{C}_{80}-\text{I}_h(7)$  碳笼内形成了 La-La 金属键。类似的结果在  $\text{Y}_2@ \text{C}_{80}-\text{I}_h(7)$  和  $\text{Dy}_2@ \text{C}_{80}-\text{I}_h(7)$  的苄基自由基衍生物中也被报道<sup>[44]</sup>。

### 2.2.3 EMF 的自组装

自组装是一种分子或其中一部分自发形成有序聚合的过程, 可以由单一或组合的弱相互作用驱动, 包括静电相互作用、氢键、范德华力吸引、 $\pi$ - $\pi$  堆叠、配位和疏水作用等<sup>[45, 46]</sup>。富勒烯在构建自组装结构方面具有先天优势, 由于碳原子以  $\text{sp}^2$  杂化方式键合形成碳笼, 因而有大量  $\pi$  电子, 可以通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用构建自组装体系。

2011 年, Hajjaj 等制备了一种由两分子铜卟啉共价

相连的超分子化合物, 该环状分子可以与顺磁性金属富勒烯  $\text{La}@ \text{C}_{82}$  形成环状自组装  $\text{cyclo}-[\text{P}_{\text{Cu}}]_2 \supset \text{La}@ \text{C}_{82}$ , 电子自旋共振谱研究发现该体系具有铁磁性( $S=3/2$ ), 而通过关环反应则可以得到笼状自组装体系  $\text{cage}-[\text{P}_{\text{Cu}}]_2 \supset \text{La}@ \text{C}_{82}$ , 有趣的是, 此时该体系转变为了亚铁磁性( $S=1/2$ )<sup>[47]</sup>。

2015 年, Feng 等以多孔金属有机骨架化合物 MOF-177 为载体, 将自旋活性的内嵌金属富勒烯  $\text{Y}_2@ \text{C}_{79}\text{N}$  分子分散到 MOF-177 的三维孔道内形成了富勒烯固态自旋体系<sup>[48]</sup>。变温电子顺磁共振谱研究以及理论计算结果表明低温下富勒烯碳笼上的 N 原子与 MOF-177 骨架上的三苯基基团之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用诱导  $\text{Y}_2@ \text{C}_{79}\text{N}$  发生定向排列, ESR 谱图呈现轴对称分布, 电子自旋从各向同性转变为各向异性, 体现出自旋在无序和有序之间的布居转变(图 5a)。这种温度调控的自旋态以及顺磁信号的交叠态有望应用于量子通信等领域。更进一步, 他们借助金属有机骨架化合物的孔道限域效应, 首次探究了 2 种典型金属有机骨架化合物 MOF-177 和 MIL-53(Al) 对具有自旋活性的富勒烯氮氧自由基( $\text{C}_{60}-\text{NO}\cdot$ )分子的自旋调控作用及其自旋动力学过程(图 5b 和 5c)<sup>[49]</sup>。研究发现富勒烯自旋分子在 MOF-177 孔道内单分散, 因而可以一定程度上自由旋转, 而在 MIL-53 孔道内呈现聚集态, 很难在三维空间转动, 表明 MOF-177 在富勒烯自旋调控方面具有很大的应用潜力。Li 等发现如果将  $\text{DySc}_2\text{N}@ \text{C}_{80}$  分子嵌入到 MOF-177 的三维孔道内,  $\text{DySc}_2\text{N}@ \text{C}_{80}$  分子的磁量子隧穿效应由于 MOF-177 和  $\text{DySc}_2\text{N}@ \text{C}_{80}$  之间的主客体相互作用而被抑制<sup>[50]</sup>。这种借助自组装体调控富勒烯磁特性的方法对于量子信息处理技术具有重要的指导意义和研究价值。

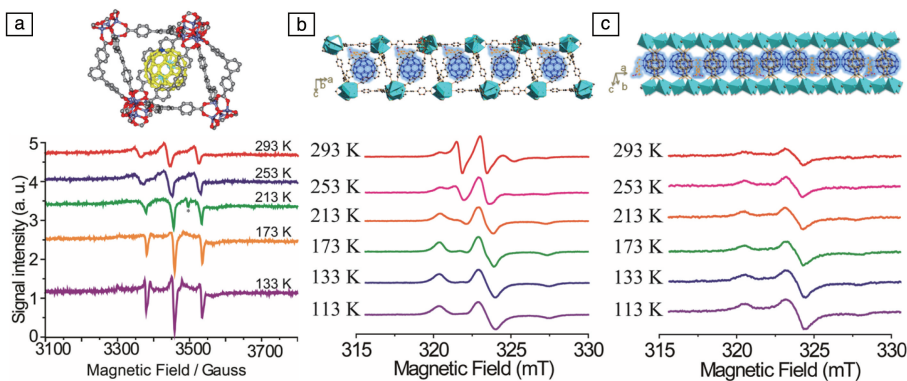


图 5 结构优化图及其单晶样品的变温 ESR 谱图: (a)  $\text{Y}_2@ \text{C}_{79}\text{N}@ \text{MOF-177}$ <sup>[48]</sup>, (b)  $\text{C}_{60}-\text{NO}\cdot @ \text{MOF-177}$ , (c)  $\text{C}_{60}-\text{NO}\cdot @ \text{MIL-53}$ <sup>[49]</sup>

Fig. 5 The optimized structure and corresponding varied-temperature ESR spectra: (a)  $\text{Y}_2@ \text{C}_{79}\text{N}@ \text{MOF-177}$ <sup>[48]</sup>, (b)  $\text{C}_{60}-\text{NO}\cdot @ \text{MOF-177}$ , (c)  $\text{C}_{60}-\text{NO}\cdot @ \text{MIL-53}$ <sup>[49]</sup>

### 3 结 语

近年来,对于内嵌金属富勒烯的电子自旋的研究主要集中在 2 个方面:一是探索和发掘新型的具有自旋活性的内嵌金属富勒烯,比如合成含有过渡金属 Ti 或氢原子的内嵌金属富勒烯,或者通过化学或电化学氧化还原的手段制备金属富勒烯自由基,进而来研究其电子自旋特性。二是采用各种手段进行内嵌金属富勒烯的电子自旋调控,比如通过变温可以调控富勒烯分子内嵌团簇的运动状态,进而影响其电子自旋,或者通过富勒烯笼外修饰,改变富勒烯分子的电子结构,进而改变其电子自旋,亦或通过构筑富勒烯自组装体系,通过分子间相互作用调控富勒烯的电子自旋。内嵌金属富勒烯的电子自旋性质与普通自由金属离子的顺磁性质具有较大差异,富勒烯碳笼为其提供了一种天然的保护屏障,使得许多在自由离子形态下不可能稳定存在的物质可以在富勒烯碳笼内获得,从而形成一种独特的电子环境。然而,由于富勒烯碳笼的保护,这种被屏蔽的内嵌磁性核很难直接观测到,对内嵌物的动态运动进行成像仍然是一个挑战。然而电子自旋作为一种灵敏的探针,在检测内嵌金属富勒烯内部物种的动态运动方面具有得天独厚的优势。当内嵌物在富勒烯笼内自由旋转时,内嵌金属富勒烯的 ESR 谱线通常显示各向同性,减速的内嵌物会引起顺磁各向异性。这种独特的分子水平的电子自旋可以看做是量子比特,因而有望在量子信息处理、高密度信息存储及量子计算等方面发挥重要作用。

### 参考文献 References

[1] Deng Shunliu(邓顺柳), Xie Suyuan(谢素原). *Progress in Chemistry* (化学进展)[J], 2011, 23(1): 53–64.

[2] Jiang Li(蒋礼), Wang Taishan(王太山), Shu Chunying(舒春英), et al. *Scientia Sinica Chimica* (中国科学: 化学)[J], 2011, 41(4): 629–644.

[3] Wang T, Wang C. *Accounts of Chemical Research*[J], 2014, 47(2): 450–458.

[4] Chai Y, Guo T, Jin C, et al. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1991, 95(20): 7564–7568.

[5] Akasaka T, Wakahara T, Nagase S, et al. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2001, 105(15): 2971–2974.

[6] Saito Y, Yokoyama S, Inakuma M, et al. *Chemical Physics Letters* [J], 1996, 250(1): 80–84.

[7] Shinohara H, Sato H, Ohkohchi M, et al. *Nature* [J], 1992, 357(6373): 52–54.

[8] Shinohara H, Inakuma M, Hayashi N, et al. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1994, 98(35): 8597–8599.

[9] Van L P, Johnson R, De V M, et al. *Physical Review Letters* [J],

1994, 73(25): 3415.

[10] Kato T, Bandou S, Inakuma M, et al. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1995, 99(3): 856–858.

[11] Rahmer J, Dunsch L, Dorn H, et al. *Magnetic Resonance in Chemistry* [J], 2005, 43(S1): S192–S198.

[12] Iiduka Y, Wakahara T, Nakahodo T, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2005, 127(36): 12500–12501.

[13] Feng Y, Wang T, Wu J, et al. *Chemical Communications*[J], 2014, 50(81): 12166–12168.

[14] Zuo T, Xu L, Beavers C M, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(39): 12992–12997.

[15] Ma Y, Wang T, Wu J, et al. *Chemical Communications*[J], 2012, 48(94): 11570–11572.

[16] Fu W, Zhang J, Fuhrer T, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(25): 9741–9750.

[17] Stevenson S, Ling Y, Coumbe C E, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(49): 17780–17782.

[18] Ling Y, Stevenson S, Zhang Y. *Chemical Physics Letters* [J], 2011, 508(1): 121–124.

[19] Zhang Z, Wang T, Xu B, et al. *Dalton Transactions*[J], 2014, 43(34): 12871–12875.

[20] Morton J J L, Tiwari A, Dantelle G, et al. *Physical Review Letters*[J], 2008, 101(1): 013002.

[21] Yang S, Chen C, Popov A A, et al. *Chemical Communications* [J], 2009, 0(42): 6391–6393.

[22] Popov A A, Chen C, Yang S, et al. *ACS Nano* [J], 2010, 4(8): 4857–4871.

[23] Chen C, Liu F, Li S, et al. *Inorganic Chemistry* [J], 2012, 51(5): 3039–3045.

[24] Westerström R, Dreiser J, Piamonteze C, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2012, 134(24): 9840–9843.

[25] Jakes P, Dinse K P. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2001, 123(36): 8854–8855.

[26] Popov A A, Chen N, Pinzón J R, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2012, 134(48): 19607–19618.

[27] Yang S, Rapta P, Dunsch L. *Chemical Communications* [J], 2007, 0(2): 189–191.

[28] Rapta P, Popov A A, Yang S, et al. *The Journal of Physical Chemistry A* [J], 2008, 112(26): 5858–5865.

[29] Feng Y, Wang T, Wu J, et al. *Chemical Communications* [J], 2013, 49(21): 2148–2150.

[30] Feng Y, Wang T, Wu J, et al. *Nanoscale* [J], 2013, 5(15): 6704–6707.

[31] Inakuma M, Shinohara H. *The Journal of Physical Chemistry B* [J], 2000, 104(32): 7595–7599.

[32] Kato T. *Journal of Molecular Structure* [J], 2007, 838(1): 84–88.

[33] Yamada M, Akasaka T, Nagase S. *Accounts of Chemical Research* [J], 2009, 43(1): 92–102.

[34] Wang T, Wu J, Xu W, et al. *Angewandte Chemie International*



Edition[J], 2010, 49(10): 1786–1789.

[35] Kurihara H, Iiduka Y, Rubin Y, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(9): 4092–4095.

[36] Fang H, Cong H, Suzuki M, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136(29): 10534–10540.

[37] Wu B, Wang T, Feng Y, *et al. Nature Communications*[J], 2015, 6: 6468.

[38] Li F F, Pinzón J R, Mercado B Q, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(5): 1563–1571.

[39] Popov A A, Pykhova A D, Ioffe I N, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136(38): 13436–13441.

[40] Elliott B, Pykhova A D, Rivera J, *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(5): 2344–2348.

[41] Popov A A, Shustova N B, Svitova A L, *et al. Chemistry-A European Journal*[J], 2010, 16(16): 4721–4724.

[42] Shustova N B, Peryshkov D V, Kuvychko I V, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(8): 2672–2690.

[43] Bao L, Chen M, Pan C, *et al. Angewandte Chemie*[J], 2016, 128(13): 4314–4318.

[44] Liu F, Krylov D S, Spree L, *et al. Nature Communications*[J], 2017, 8: 16098.

[45] Robert F. *Science*[J], 2005, 309(5731): 95.

[46] Feng Y Q, Li H G. Self-Assembly of Fullerenes [M]//Atwood J L. *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*. Oxford: Elsevier Inc, 2017: 3–25.

[47] Hajjaj F, Tashiro K, Nikawa H, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(24): 9290–9292.

[48] Feng Y, Wang T, Li, Y *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(47): 15055–15060.

[49] Cao J, Feng Y, Zhou S, *et al. Dalton Transactions*[J], 2016, 45(28): 11272–11276.

[50] Li Y, Wang T, Meng H, *et al. Dalton Transactions*[J], 2016, 45(48): 19226–19229.

(编辑 吴 锐 惠 琼)



特约撰稿人张 涛

张 涛: 男, 1977 年生, 中国科学院固体物理研究所研究员、博士生导师, 军委科技委领域专家委员会委员。2007 年于中国科学技术大学获得博士学位, 2008~2009 年德国斯图加特大学物理系洪堡学者, 2011~2013 年瑞士 Pauli Scherrer Institute 研究员。主要从事难熔金属、高熵合金、高温核聚变关键材料制备及辐照损伤等领域研究。主持参与多项国家自然科学基金项目、国家磁约束核聚变专项、中科院 ADS 战略先导专项及中科院大科学中心项目。已经在 *Acta Mater*, *J Nucl*



特约撰稿人张育新

*Mater*, *Phys Rev B* 等期刊上发表论文 100 余篇, 被引用 1200 余次。2011 年获得安徽省自然科学二等奖。担任 *Scientific Reports* 杂志编委, 中国有色金属学会会员。

张育新: 男, 1978 年生, 重庆大学教授、博士生导师。在多维度和多组分可控自组装纳米技术、以超级电容器/清洁能源/环保等应用为导向的自组装新体系和新技术等方面开展研究工作。在 *Adv Mater*, *ACS Nano*, *J Mater Chem A* 等期刊上共发表 SCI 论文 164 篇, 总被引 4200 次, H index 为 35, 15 篇 ESI 高引。获 2016 年度 RSC



特约撰稿人麦立强

TOP10 优秀审稿人, 2016 年获重庆市科技创新领军人才称号。

麦立强: 男, 1975 年生, 武汉理工大学材料学科首席教授、博士生导师, 武汉理工大学材料科学与工程国际化示范学院国际事务院长。教育部“长江学者”特聘教授, 国家杰出青年基金获得者, 国家“万人计划”领军人才。现任 *Adv Mater* 客座编辑, *Joule* (*Cell* 子刊)、*Adv Electron Mater* 国际编委等。武汉理工大学博士毕业 (2004 年), 并在美国佐治亚理工学院王中林教授课题组从事博士后研究 (2006~2007 年),



特约撰稿人冯永强

随后在哈佛大学 Charles M Lieber 院士课题组 (2008~2011 年)、加州大学伯克利分校杨培东院士课题组 (2017) 担任高级研究学者。长期从事纳米能源材料与器件研究, 重点开展了纳米电极材料可控生长、性能调控、器件组装、原位表征、电输运与储能等系统性的基础研究。发表 SCI 论文 270 余篇, 包括 *Nature* 及其子刊 10 篇, 影响因子大于 10 的 90 余篇, 41 篇论文入选 ESI 近十年高被引论文, 7 篇入选 ESI 全球 TOP 0.1% 热点论文; 获授权国家发明专利 70 余项。

冯永强: 男, 1987 年

生, 博士, 陕西科技大学副教授、硕士生导师。陕西省“千人计划”青年项目入选者, 陕西科技大学青年拔尖人才。2015 年获中国科学院化学研究所材料学博士学位 (硕博连读); 2015~2016 年在中国科学院兰州化学物理研究所任助理研究员; 2016 年 9 月进入陕西科技大学材料科学与工程学院从事教学科研工作。研究方向为新型碳基纳米材料 (富勒烯、量子点、石墨烯等) 的制备合成、自组装结构的构建及磁性研究, 纳米复合材料的制备及其光电催化性能研究及应用。主持国家自然科学基金青年项目、甘肃省自然科学基金项目、陕西省教育厅专项项目各 1 项。在 *J Am Chem Soc*, *Nature Commun*, *Nanoscale*, *Chem Commun* 等国际知名期刊发表学术论文 20 余篇, 参与撰写英文专著 (Book Chapter) 一部, 申请国家发明专利 2 项。