中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 6 期: 1676 ~ 1688
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
专题论述 中国科学院化学研究所70周年所庆专刊

# 基于电子轨道与自旋调控的精准催化策略

许丽锌[1,4], 王静楠[2], 李志坚[3], 钟羽武[2*], 王熙[3*], 张闯[1*], 姚建年[1,2*]

1. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100190
2. 福州大学化学学院, 分子工程+研究院, 福州 350108
3. 北京交通大学物理科学与工程学院, 北京 100044
4. 中国科学院大学, 北京 100049
*通讯作者, E-mail: zhongyuwu@fzu.edu.cn; xiwang@bjtu.edu.cn; zhangc@iccas.ac.cn; jnyao@iccas.ac.cn

收稿日期: 2026-02-02; 接受日期: 2026-03-05; 网络版发表日期: 2026-05-29
国家自然科学基金(编号: 92577118)、中国科学院化学研究所碳中和化学中心(编号: CCNC-202403)和广东省科技计划(编号: 2020B0101370001)资助项目

**摘要** 催化反应活性与选择性的精细调控是能源转化、环境治理及化学品可持续合成等领域面临的核心科学问题之一. 本文围绕这一需求, 综述了通过电子量子态调控提升催化性能的研究进展与发展趋势. 文章系统概述了轨道调控与自旋调控两类代表性策略: 前者通过调节活性位点与反应物之间的轨道杂化、能级匹配和轨道占据, 降低反应能垒并引导反应路径; 后者通过自旋极化、自旋态匹配及磁场诱导的自旋相关动力学调制, 调控关键成键过程的反应动力学. 本文说明了轨道与自旋可协同构建新的可设计调控框架, 但仍需在机理厘清、动态表征与可控构筑方面取得突破, 以推动高效催化剂的理性设计与应用.

**关键词** 电子结构, 精准化学, 催化机制, 轨道催化, 自旋催化

## 1 引言

催化剂在能源转化、环境治理及化学品高效合成等关键领域中发挥着核心作用, 其核心作用是通过降低化学反应的活化能、调控反应路径与产物选择性, 实现高效且可控的物质转化[1~9]. 在这些应用中, 研究者最为关注的是以固体材料为基础的非均相催化体系. 传统催化理论主要从催化剂的宏观组成、晶体结构及表面几何构型等层面出发, 建立催化剂结构与催化性能之间的经验关联[10~12]. 这些宏观与中观层面的设计策略确立了催化剂组成、晶体结构及表面构型与催化活性和选择性之间的基本结构-性能关系, 逐步形成了以Sabatier原理[13~15]、活性位点概念[16,17]以及以吸附-表面反应-脱附为基本步骤的表面反应动力学模型为核心的经典非均相催化理论体系, 为催化科学的系统发展奠定了坚实基础. 然而, 随着对多路径竞争反应、界面电荷转移与选择性生成的精细调控需求不断提升, 仅依赖宏观组成与几何结构的描述往往难以区分不同体系在电子相互作用、成键方式与动力学控制环节上的本征差异, 从而限制了机理解析与可预测设计.

在上述研究基础上, 催化调控的关注焦点逐步延

引用格式: Xu L, Wang J, Li Z, Zhong YW, Wang X, Zhang C, Yao J. Precision catalysis strategy based on electronic orbitals and spins. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1676–1688, doi: 10.1360/SSC-2026-0032

© 2026 《中国科学》杂志社 

伸至更为微观的原子和电子结构层面[18~22]. 大量研究表明, 物质筛选、配位环境构筑、晶面暴露及缺陷工程等宏观与中观调控手段, 最终都会通过改变非均相催化剂活性位点的电子结构来影响其与反应物及关键中间体之间的相互作用[23~26]. 因此, 进一步探究电子量子态的工程化调控可被视为对传统结构调控策略的深化与升维[27,28]. 在这一框架下, 轨道催化(orbital catalysis)通过调控轨道能级、轨道对称性与轨道杂化方式, 揭示了电子结构对反应路径和能垒的直接影响[29~32], 其调控作用在过渡金属d电子参与的吸附、活化及电子转移过程中尤为显著; 自旋催化(spin catalysis)则进一步引入电子自旋自由度, 强调自旋极化与自旋态匹配在特定反应体系中的重要作用[33~40], 其适用体系主要包括涉及自由基中间体、开壳层物种、多重态交叉以及受自旋守恒原则约束的反应路径. 这两种机制在更微观的电子量子态层面提供催化机制的本征物理基础, 并进一步反向指导催化剂结构设计与催化性能的优化.

本文聚焦于电子量子态调控的两个代表性策略——轨道催化与自旋催化. 前者通过调控反应物或中间体与催化剂活性位点之间的轨道杂化关系, 优化反应势垒; 后者则利用自旋极化、自旋选择定则及磁效应, 实现电子自旋态的匹配与耦合. 二者从亚原子尺度出发, 为构建新一代高效、可设计的催化体系提供了新的理论框架与实现路径. 此外, 本文将通过典型反应体系与代表性材料案例, 归纳可迁移的电子结构描述符与表征思路, 并讨论轨道-自旋协同调控在未来精准催化中的挑战与机会.

## 2　电子结构调控催化本质的物理图像

从更深层次看, 催化反应活性与选择性并非直接由催化剂的宏观组成或几何结构决定, 而是根源于活性位点处电子量子态的分布特征及其在反应过程中的演化行为. 在微观尺度上, 催化过程实质上伴随着电子在不同轨道与自旋态之间的重新分布、耦合与转移. 近年来, 催化研究的关注重点正由传统的“结构-性能关联”逐步演进为对电子量子态的主动设计与精准调控. 在这一新范式下, 活性位点的轨道杂化方式决定了反应物与中间体的电子耦合强度, 而自旋构型与自旋极化特征则进一步影响成键/断键过程中允许或受限的反应路径. 需要指出的是, 轨道与自旋调控并非在所有催化体系中均为决定性因素. 对于闭壳层体系或不涉及自旋态变化的简单电子转移反应, 传统的能带理论与吸附能描述符仍具有良好的适用性; 上述轨道与自旋调控策略的优势主要体现在电子结构复杂、多电子转移、多路径竞争及涉及自旋选择定则约束的反应体系中.

轨道自由度与自旋自由度并非彼此独立, 而是共同构成决定催化反应过程的核心电子结构基础. 如图1所示, 轨道杂化通过调控能级匹配与空间重叠决定反应势垒的“高度”, 即反应物态到过渡态所需克服的活化能, 轨道杂化越强, 中间体吸附与过渡态稳定化程度越高, 反应活化能通常越低; 而自旋态匹配及自旋相关动力学过程则决定反应路径的“难度”, 即在能量条件满足的前提下, 该路径是否因自旋守恒约束而被允许或禁阻. 二者在同一电子结构框架下协同作用, 为理解和设计高效催化体系提供了统一的物理图像.

### 2.1　轨道催化的基本原理

在轨道催化框架下, 反应物或关键中间体分子轨道与催化剂活性位点轨道之间的相互作用强度, 是决定反应能垒与选择性的核心因素. 该相互作用本质上源于轨道空间重叠与能级匹配的协同效应, 其强度主要取决于两个关键因素: 一是轨道的空间重叠程度, 即参与反应的原子轨道波函数在空间上的重叠大小, 受原子间距、配位构型与轨道取向共同决定; 二是能级匹配程度, 即相互作用轨道之间的能级差, 能级差越小则轨道杂化越强[31,41]. 一般而言, 更强的空间重叠与更好的能级匹配将增强轨道杂化与电子耦合, 从而改变关键中间体的吸附与成键特征, 并对应更低的反应势垒.

### 2.2　自旋催化的基本原理

自旋催化关注电子自旋自由度在催化反应过程中的调控作用. 对涉及自由基、开壳层中间体或多重态转化的反应体系而言, 反应能否沿特定成键路径进行不仅取决于能量与构型条件, 还受到自旋守恒原则的约束. 因此, 引入自旋自由度的核心意义在于: 在多电子转移与多重态反应过程中, 通过调控活性位点与反应中间体的自旋构型与自旋极化, 使电子能够以自旋允许的方式参与成键与断键过程, 从而改变反应路径

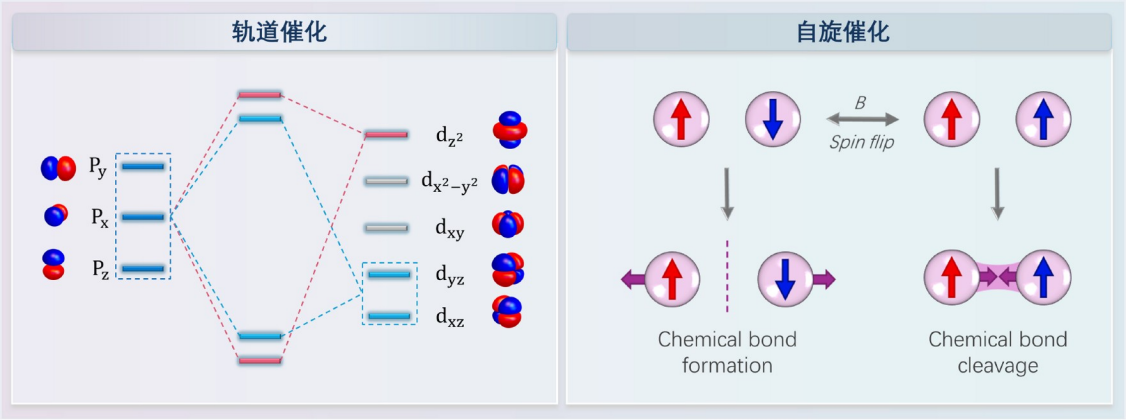



**图 1** (网络版彩图)电子结构调控: 轨道催化与自旋催化
**Figure 1** (Color online) Electronic structure regulation: orbital catalysis and spin catalysis.

的动力学可行性与速率控制环节. 自旋催化关注的体系包括但不限于: 涉及自由基中间体的反应过程、开壳层过渡金属催化体系、多重态势能面交叉过程以及受自旋守恒约束的反应路径. 对于不涉及自旋态变化的闭壳层反应体系, 自旋调控的作用通常不显著.

自旋催化效应的强弱主要取决于以下几个关键因素: (1) 催化剂与反应物自旋态波函数的空间重叠程度, 决定了体系在自旋自由度层面的几何匹配性[42,43]; (2) 自旋相关能级差及其对应的自旋翻转能垒, 直接影响反应动力学过程的快慢[35,44,45]; (3) 体系的磁有序特征: 铁磁体系具有内禀自旋极化, 而顺磁体系通常依赖外加磁场或界面效应实现自旋取向调控, 决定了自旋极化的来源与可调性[46~48]. 当上述因素综合改善时, 体系更可能降低与自旋禁阻相关的动力学限制, 从而加速关键成键步骤并改变产物分布. 需要指出的是, 将上述多个物理因素综合为严格可量化的单一描述符, 目前仍是该领域面临的重要挑战之一.

### 2.3 常见轨道与自旋催化体系

在电催化、光催化与热催化反应中, 过渡金属及其化合物构成了实现轨道与自旋调控的主要材料体系. 典型元素包括Fe、Co、Ni、Ru、Ir和Cu等[49~53], 其丰富的可变价态与多样化的d电子构型为电子量子态调控提供了重要基础[54]. 相关催化材料涵盖负载型金属纳米颗粒、单原子催化剂、金属合金与金属间化合物以及通过特定晶面暴露或缺陷工程调控的金属纳米材料、金属氧化物、硫化物和磷化物等[55~59]. 对这些体系的精准构筑可直接调控金属中心的配位环境、d带中心位置、轨道杂化强度与自旋极化程度, 从而在电子结构层面引导反应路径的选择性演化.

基于轨道与自旋层面的精准调控策略已被广泛应用于多类关键反应体系, 包括二氧化碳还原反应(carbon dioxide reduction reaction, $CO_2$RR)、硝酸盐还原反应(nitrate reduction reaction, $NO_3$RR)、丙烷脱氢反应(propane dehydrogenation, PDH)、析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)以及析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)[60~72]. 这些反应体系直接关联全球能源转化、环境治理与化学品可持续合成等重大挑战. 例如, 在$CO_2$RR中, 通过调控金属活性位点的轨道杂化方式与自旋态, 可精确调节COOH*、CO*等关键中间体的吸附能, 从而实现对产物选择性的定向控制[73]; 在$NO_3$RR与PDH反应中, 金属位点的配位结构与电子态决定了多路径竞争反应的选择性[60,74~77]; 而在HER与OER中, d带中心、自旋极化程度及金属-氧共价性等因素直接影响反应动力学与过电位[78~83]. 这些代表性反应体系集中体现了催化的核心目标: 在轨道与自旋层面实现对催化剂电子结构的可设计调控, 从而为应对碳减排、水污染治理及高效可再生能源转化等全球性挑战提供理论基础与技术支撑.

## 3 轨道催化的研究实例

轨道结构被认为是探索催化理论的基本出发点. 作为轨道杂化的直接体现形式之一, 轨道重叠被广泛

认为是调控催化过程的关键因素[31,84,85]. 1931年, Pauling和Slater[86]在价键(valence bond, VB)理论的基础上提出了杂化轨道(hybrid orbital, HO)理论, 用于解释VB理论难以描述的分子几何构型. 该理论认为, 原子轨道通过相互混合形成新的杂化轨道, 这些杂化轨道在空间上具有特定取向, 从而最大化轨道重叠并增强化学键的强度与稳定性.

在催化体系中, 反应中心轨道与反应物分子轨道之间的重叠程度, 直接决定了轨道杂化强度与反应活化难易程度. 轨道重叠度*S*为定量描述这一过程提供了物理清晰的理论框架. 当参与反应的轨道在能级位置与空间对称性上高度匹配时, 轨道杂化作用将显著增强, 从而有效降低反应能垒并调控反应选择性.

### 3.1 电催化中d-p轨道杂化与能级匹配机制

近年来, d-p轨道杂化逐渐成为理解电催化过程中活性中心与关键反应中间体相互作用的重要理论支点[87~91]. 过渡金属因其局域化的d轨道特性, 当其能级与小分子反应物轨道良好匹配时, 能够实现高效的轨道相互作用与电子转移. 能级匹配作为描述轨道杂化强度的关键参数, 反映了催化剂内部不同活性位点之间, 或催化剂与反应物分子轨道之间能级对齐的程度. 合理的能级匹配不仅有助于增强催化体系的结构稳定性, 还可显著降低反应活化能垒, 从而加快反应动力学过程并提升整体催化效率.

### 3.2 实验与计算证据: 轨道杂化的直接观测与验证

对轨道杂化的理解不仅停留在理论层面, 近年来一系列实验与计算研究为其提供了直接证据. 如图2a所示, 通过对Au(111)基单原子合金-巴豆醛体系的投影态密度(projected density of states, PDOS)分析发现, Ni的d轨道与巴豆醛分子的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)在费米能级附近形成显著的杂化峰, 从而有效降低了加氢反应的能垒[92]. 进一步地, Sun和He[93]利用扫描隧道能谱(scanning tunneling spectroscopy, STS)技术在实空间中直接可视化了杂化轨道结构, 观测到准束缚态所呈现的空间调制特征, 证实了石墨烯量子点体系中的能级序列与轨道杂化现象. 如图2b所示, 在椭圆形量子点中, 由于各向异性势场的存在, 原子塌缩态(atomic collapse state, NERA)与耳语回廊模(whispering gallery mode, WGM)发生显著的态间杂化, 形成清晰可辨的杂化态分布特征.

### 3.3 成键强度与轨道占据: 从定性认知到可量化描述符

除能级匹配外, 轨道成键强度及轨道占据状态同样是影响催化性能的关键因素. Wang等[94]报道的Pt-$TiO_2$催化体系中, 通过晶体轨道哈密顿布居(integrated crystal orbital Hamilton population, ICOHP)分析, 定量揭示了Pt–O与Ti–O键之间显著的d-p共价相互作用, 表明金属d电子与氧p轨道之间的成键特征在$O_2$分子活化过程中发挥着决定性作用(图3a). 在此基础上, Han等[95]通过精确组装金属卟啉分子构筑单元位点催化剂, 实现了对金属d轨道能级的定向调控. 图3b中结果表明, 通过提升金属$d_{z^2}$轨道能级, 可显著增强其在$CO_2$电还原反应中的反应活性, 使目标产物的法拉第效率高达96%. 这些结果表明, 轨道占据工程已成为调控反应选择性的重要策略.

### 3.4 半经验轨道描述符: 从机理理解到催化剂筛选

在更高层次上, 将轨道物理量转化为可用于材料筛选的描述符, 是轨道催化走向工程化应用的重要一步. Dong等[96]提出的eg轨道电子占据数作为半经验活性描述符, 为过渡金属基钙钛矿氧化物在硝酸盐电还原制氨(nitrate electroreduction to ammonia, NERA)反应中的催化性能预测提供了有效工具. 如图4中研究发现, NERA活性随eg轨道电子占据数呈现典型的火山型关系, 其中$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (eg≈1.2)位于火山曲线顶点附近, 表现出最优催化性能.

通过多尺度表征技术与理论模拟的协同应用, 现已系统确立了轨道能级匹配、空间杂化程度、成键强度、轨道占据调控及其半经验描述符化在催化性能调控中的核心作用. 这些认识不仅深化了对催化反应电子本质的理解, 也为特定轨道催化剂的精准设计与理性筛选提供了清晰可行的理论框架.

## 4 自旋催化的研究实例

近年来, 自旋催化作为一种新的调控思路, 逐渐引入多相催化、光电化学催化及电催化研究中, 并在部

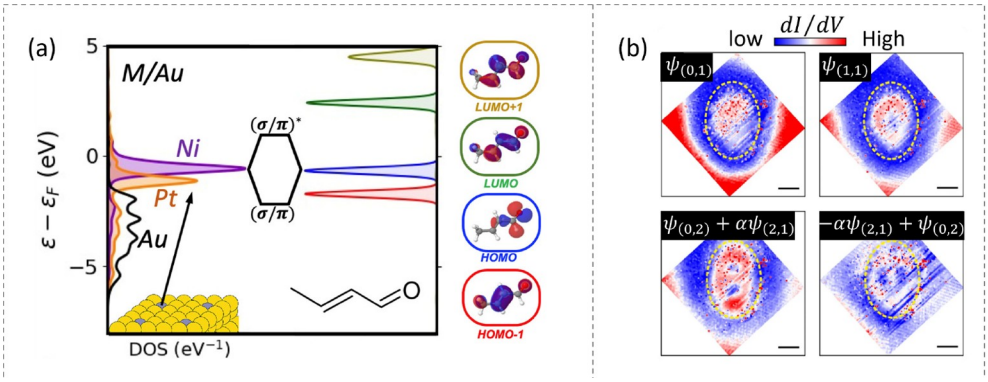



**图 2** (网络版彩图) (a) 基于Au(111)的单原子合金和巴豆醛的投影态密度(DOS)[92]. (b) 椭圆约束下不同状态的d$I$/d$V$映射[93]

**Figure 2** (Color online) (a) Projected density of states (DOS) of a single-atom alloy based on Au(111) and crotonaldehyde [92]. (b) d$I$/d$V$ mapping of different states under an elliptical confinement [93].

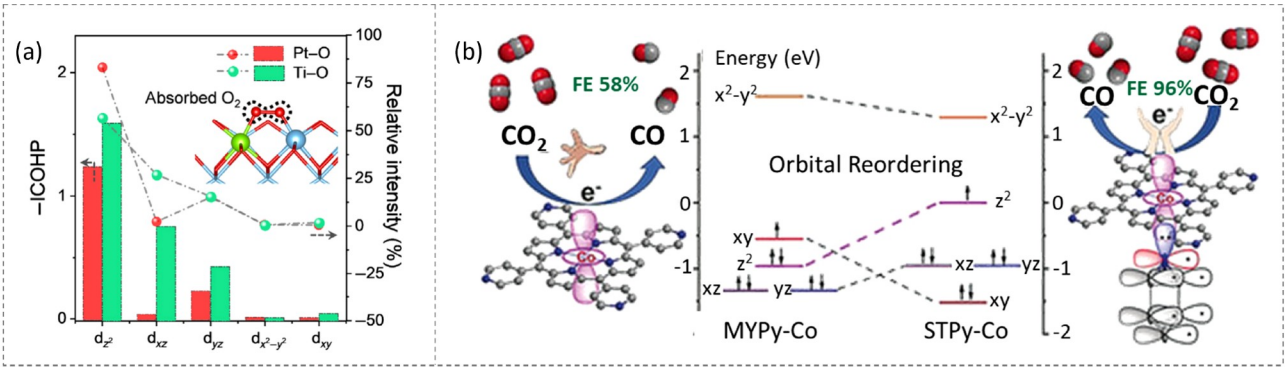



**图 3** (网络版彩图) (a) Pt–O和Ti–O相互作用中Pt-d和Ti-d轨道的ICOHP值[94]. (b) d轨道能级的调节显著提高了$CO_2$电还原活性[95]

**Figure 3** (Color online) (a) ICOHP values of Pt-d and Ti-d orbitals in Pt–O and Ti–O interactions [94]. (b) The regulation of d-orbital energy levels significantly enhances the electrocatalytic activity for $CO_2$ reduction [95].

分反应体系中展现出对反应活性和选择性的积极影响[97~99]. 该策略的核心在于对金属活性中心及反应中间体自旋态的调控, 其物理基础源于化学反应过程除需满足能量守恒外, 在一定近似下还受到自旋选择定则的约束. 化学键的形成与断裂本质上伴随着电子自旋态的重新排布, 因此自旋自由度在某些反应过程中不可忽略.

### 4.1 自旋态调控与催化剂设计

当反应物与产物在自旋角动量空间中具有非零重叠时, 该反应可视为自旋允许; 反之, 则属于自旋禁阻过程. 在传统催化体系中, 自旋相关效应往往被忽视. 近年来研究表明, 通过催化活性中心的磁性调控反应物的自旋态, 有望突破“自旋禁阻”反应路径的限制, 促进原本动力学受限反应的发生, 提高反应效率甚至改变产物分布. Xu等[100~105]围绕自旋极化电子转移与磁有序结构对OER动力学的影响开展了系统研究, 揭示了自旋自由度在调控反应路径与反应动力学过程中的重要作用. 例如, 他们提出了一种通过构筑铁磁体/羟基氧化物界面来增强界面相互作用的调控策略[106]. 该界面耦合有效诱导原本顺磁性的羟基氧化物产生更高程度的自旋取向一致性, 从而显著提升OER活性. 进一步研究表明, 在表面发生重构的铁磁体催化剂中可形成稳定的自旋钉扎效应, 该效应可作为自旋过滤机制, 调控自旋选择性的电子传输过程, 为在非铁磁体系中实现自旋调控并促进三线态氧的生成提供了新的实现路径.

当前自旋催化策略主要可归纳为两类: (1) 催化剂

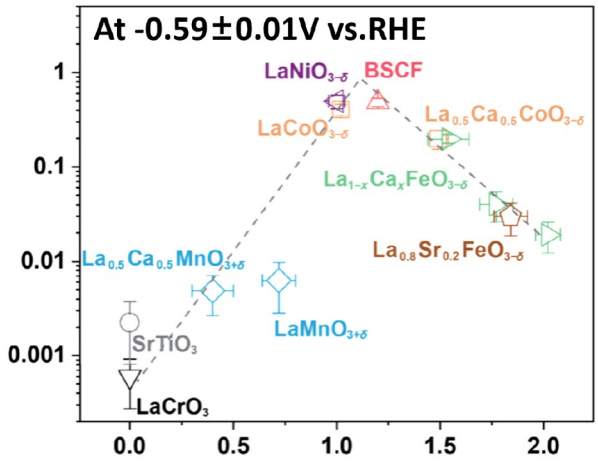



**图 4**　(网络版彩图) NERA的比活性随B位阳离子e轨道电子占据数变化的关系[96]

**Figure 4**　(Color online) Relationship between the specific activity of NERA and the e-orbital electron occupancy of B-site cations [96].

磁性, 即通过催化剂结构设计与电子结构工程, 构建有利于反应进行的稳定或可调自旋态; (2) 外部磁场调控策略, 即利用静态或交变磁场诱导体系产生自旋极化, 从而对电子传输过程及反应中间体的自旋取向进行调控. 这两类策略分别从材料本征属性和外部物理场两个层面, 为调控催化体系中的自旋自由度提供了不同实现路径.

### 4.2　内部结构调控自旋态

在内部结构调控方面, 近年来的研究主要集中于配位环境调节、缺陷与掺杂工程, 手性选择与自由基调控等策略. 在配位环境调控方面, Gao等[107]发现$Cu^{3+}$-HHTP 配合物催化剂可以形成低自旋态($S$=0)且$d_{x^2-y^2}$轨道空占的单原子铜活性中心. 该电子结构特征有利于C–N偶联反应中单电子转移路径的发生, 从而降低反应能垒, 并显著提升尿素电合成反应的催化效率. 通过构筑手性结构也可以实现对电子自旋态的有效调控, 其中手性诱导自旋选择效应(chirality-induced spin selectivity, CISS)源于电子在手性结构中的传输过程, 可产生手性依赖的自旋极化, 被视为一种直接调控电子自旋的重要策略. 如图5展示, 在手性钙钛矿光催化体系中, CISS效应能够诱导光生载流子产生自旋极化, 从而促进氢演化反应中H*自由基的耦合并提升反应活性[108]. 相关研究表明, 结构畸变引起的自旋极化行为在多种手性钙钛矿体系中具有普适性, 展现出手性自旋调控在光催化中的应用潜力.

通过杂质与缺陷工程调控, Zhao等[109]将Fe单原子引入$TiO_2$晶格后, Fe原子以Fe–O–Ti的形式稳定分散于基体中. Fe掺杂调变了$TiO_2$的电子结构, 使体系表现出明显的自旋活性. 相关研究表征与计算结果提示, Fe位点的未成对电子可能通过影响$NO_3^-$及NO等关键中间体的自旋相关电子转移与加氢过程, 从而优化硝酸盐还原中的关键步骤并提升反应动力学. 此外, 自由基分子的引入为构建非对称自旋分布提供了新的思路. 如图6所示, 利用自由基分子4-羟基四甲基哌啶氧自由基(TEMPOL)取代金属有机框架结构HKUST-1中Cu(II)位点的水配位分子[110]. TEMPOL所携带的未成对电子与Cu(II)中心发生相互作用, 在TEMPOL@HKUST-1中构建了Cu-Cu位点的非对称自旋构型. 该自旋分布特征有助于降低*CO二聚反应的动力学能垒, 从而提升$CO_2$还原生成$C_2$产物的选择性.

### 4.3　外部磁场调控自旋态

除材料本征调控外, 外加磁场为调控催化体系自旋态提供了一种直接而有效的物理手段[111~113]. 在铁磁或顺磁催化体系中, 磁场可诱导自旋极化, 从而影响电子转移过程及反应中间体的自旋特性. Sun等[114]发现, 外加磁场可对材料整体的自旋态产生显著调控作用. 在磁场下, Ni的不同晶面均发生磁化, 形成磁单畴结构. 通过比较Ni(210)、Ni(310)和Ni(520)等不同晶面的磁化强度, 发现铁磁有序性增强有利于提升氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)的催化性能, 其中Ni(210)晶面表现出较高的磁化强度及对应的优异催化活性. 除了对整体磁性的影响, 磁场也能用于调控局域自旋. Hao等[115]在氧化物衍生铜(oxide-derived Cu, OD-Cu)催化剂体系中, 外加磁场可诱导表面Cu*活性位点的磁矩取向排列. 这种局域自旋极化有助于促进关键中间体之间形成反平行自旋耦合的有利构型, 从而降低C–C偶联反应的能垒, 在较低偏压下显著提升$C_2^+$产物的选择性.

进一步地, Hao等[116]发现这种磁场局域调控策略在C–N成键中也同样适用. 该工作设计了一种铜掺杂的稀磁性氧化物Cu-$In_2O_3$, 并在磁调控下用于尿素电合成体系. 磁场下, 磁性催化剂表面的电子出现明显自旋极化, 使吸附的$CO_2$分子呈自旋极化状态, 从而与$NH_2$中间体发生反平行自旋耦合. 如图7所示, 这种自

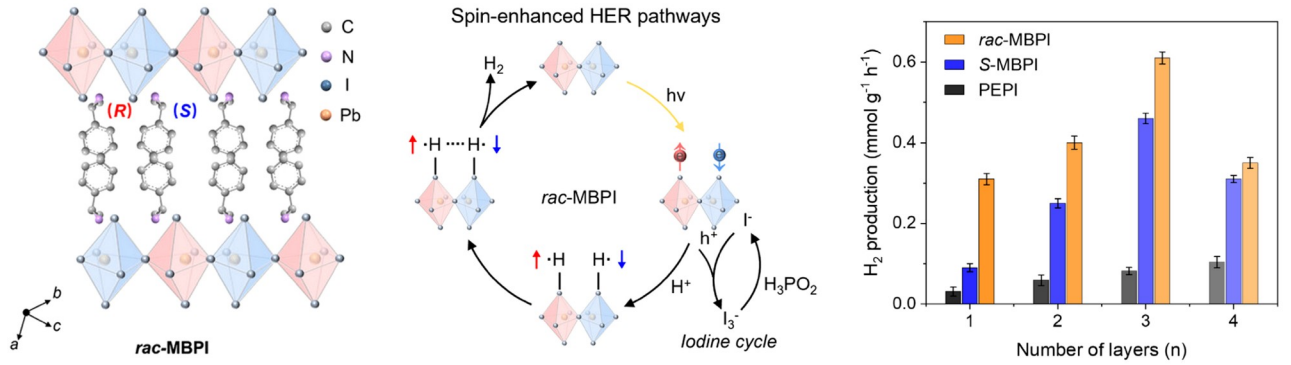



**图 5** (网络版彩图) 有机-无机杂化钙钛矿中手性诱导自旋选择性电荷与自旋增强光催化析氢反应[108]

**Figure 5** (Color online) Chiral-induced spin-selective charge and spin-enhanced photocatalytic hydrogen evolution reaction in organic-inorganic hybrid perovskites [108].

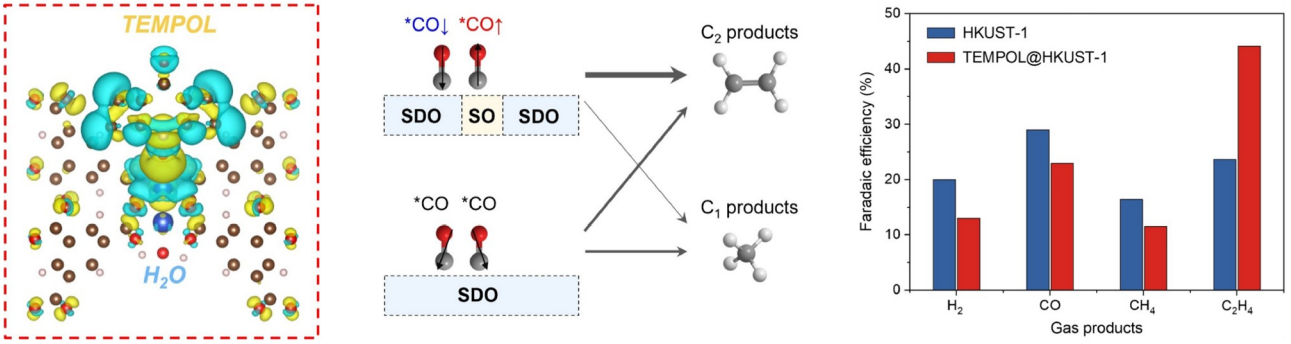



**图 6** (网络版彩图)通过吸附自由基分子调控金属有机框架Cu(II)位点自旋态, 实现自旋增强$CO_2$电还原生成$C_2$产物[110]

**Figure 6** (Color online) Spin-enhanced $CO_2$ electroreduction to $C_2$ products achieved by regulating the spin state of Cu(II) sites in metal-organic frameworks via adsorption of radical molecules [110].

旋态匹配显著促进了氢转移等速率决定步骤的进行, 使得C–N偶联能垒降低, 并在较低过电势下实现尿素生成限制电位的消除, 产率与法拉第效率显著提升. 该工作将自旋催化的概念从传统的OER等过程扩展到复杂的C–N偶联电催化反应中, 凸显了外加磁场调控在提升电催化性能中的潜力.

外加磁场调控除静态磁场诱导自旋极化之外, 还可以通过交变磁场实现对自旋相关动力学的激发与放大. 图8中, Yin等[117]近期报道了一种Cu-ZnMg金属有机框架(metal-organic framework, MOF)体系, 在Cu(II)链中引入非磁性Zn/Mg原子, 稀释和调节Cu位点间距, 抑制相邻Cu(II)之间的反铁磁交换耦合, 构建保留未成对电子的自旋隔离Cu(II)活性位点. 与常规加热主要依赖电解液的宏观热传导不同, 该类孤立自旋磁矩可与高频交变磁场发生有效耦合, 并通过自旋翻转及自旋-晶格弛豫实现局域能量提升, 从而促进$CO_2$还原过程中协同质子-电子转移动力学, 在低过电势下实现高选择性的CO生成. 需要注意的是, 外加磁场条件下催化体系的长期运行稳定性仍是重大挑战. 磁化曲线和磁-电催化实验已证实磁场可有效调控自旋排列方向并调节催化活性, 但热退磁效应、规模化条件下的磁场均匀性以及磁响应催化剂在长期运行中的耐久性等问题尚未得到充分解决.

综上所述, 自旋催化通过对催化体系中自旋态的调控, 在改善反应动力学和产物选择性方面展现出重要潜力. 无论是基于内禀结构设计的自旋态工程, 还是借助外加磁场实现的自旋极化调控, 均为拓展传统催化调控维度提供了新的研究思路. 相关研究为理解自旋自由度在催化反应中的作用奠定了基础, 也为构建新型高效催化体系提供了有益借鉴.

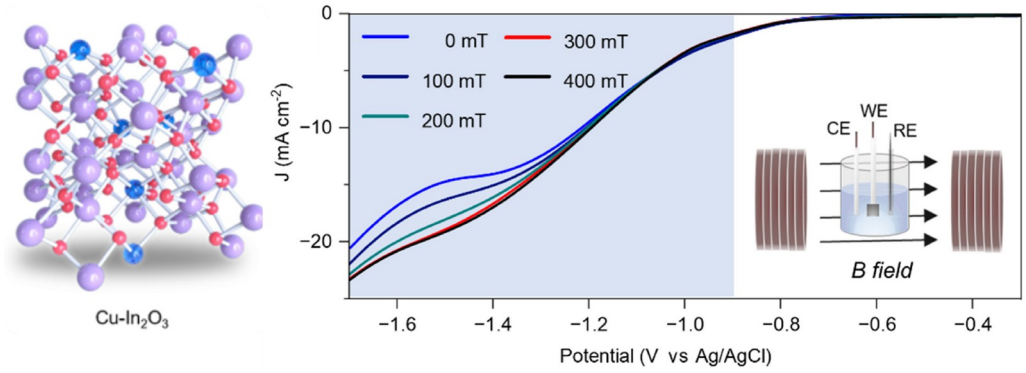



**图 7**　(网络版彩图)稀磁氧化物Cu-$In_2O_3$催化剂中施加稳态磁场消除电催化尿素的限制电位[116]

**Figure 7**　(Color online) Elimination of the limiting potential for electrocatalytic urea oxidation in dilute magnetic oxide Cu-$In_2O_3$ catalyst by applying a static magnetic field [116].

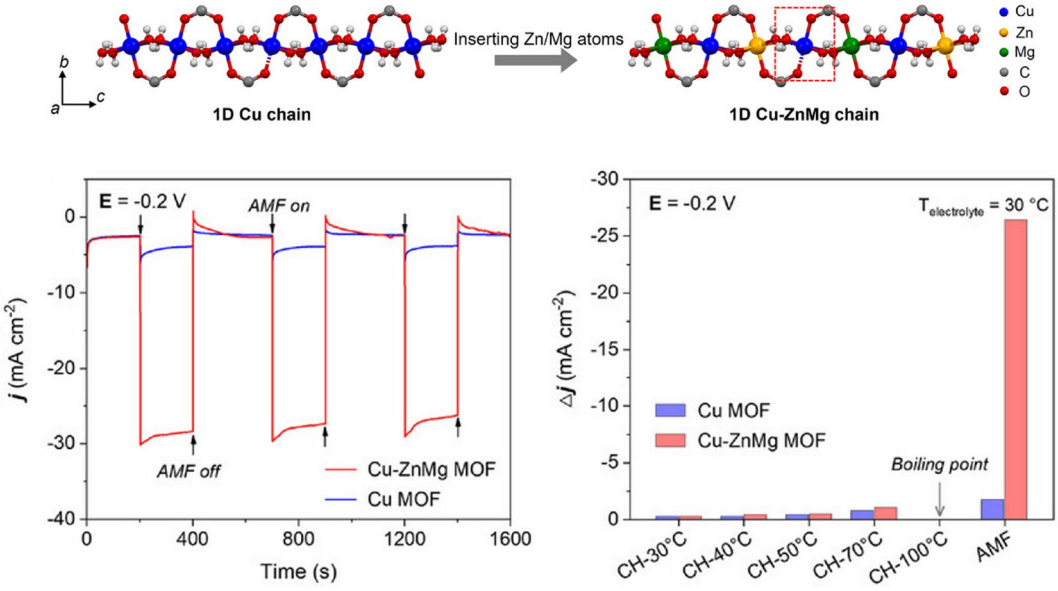



**图 8**　(网络版彩图)在Cu-ZnMg金属有机框架催化剂中, 交变磁场活化Cu位点实现低电位$CO_2$电还原反应[117]

**Figure 8**　(Color online) Activation of Cu sites by an alternating magnetic field in a Cu-ZnMg metal-organic framework catalyst for low-potential $CO_2$ electroreduction [117].

## 5　轨道催化与自旋催化的协同作用

尽管轨道催化与自旋催化通常被视为实现催化反应精准调控的两种独立策略, 但二者在本质上通过催化剂的电子结构紧密耦合. 轨道杂化决定了催化剂与反应物轨道在空间与能量上的重叠程度, 而这种重叠关系进一步影响体系中的自旋密度分布及磁耦合行为; 反过来, 自旋极化又可调变轨道对称性与能级排列, 从而开启或强化原本因自旋禁阻或动力学受限而难以发生的反应路径.

过渡金属氧化物在OER中的研究为轨道-自旋协同效应提供了典型范例. 其中, 轨道电子占据数作为轨道催化的重要描述符, 与金属中心的自旋态密切相关. 在$Ni_xFe_{1-x}OOH$ 体系中, 镍离子和铁离子分别主要处于低自旋态和高自旋态[118]. 由于铁离子d轨道中具有更多未成对电子, 其在溶液-催化剂界面能够促进更高效的电子转移过程, 从而表现出更优越的反应动力学性能. 此外, 从金属离子与OER中间体的轨道相互作

用角度来看，铁离子与反应中间体之间的成键级数更有利于反应物的吸附与产物的脱附，因此在热力学上也优于镍离子.

类似的轨道-自旋协同效应也体现在尿素的电催化合成过程中. 在MOF中对孤立铜物种的自旋态进行调控，可直接影响其轨道占据情况[107]. 低自旋态的$Cu^{3+}$物种由于具有空的d轨道, 更有利于单电子转移反应路径的发生，从而显著提升C–N偶联效率和尿素产率, 相较于高自旋态铜物种表现出明显优势.

因此, 深入理解轨道与自旋之间的耦合关系, 对于下一代高性能催化剂的理性设计至关重要. 近年来, 自旋极化密度泛函理论(density functional theory, DFT)以及同时引入轨道与自旋描述符的机器学习模型，正被广泛用于解析这类复杂的电子结构-催化性能关系. 通过同时考虑轨道与自旋两个自由度，构建统一的电子结构调控框架，将成为实现多电子转移反应中催化活性与选择性极限调控的关键途径.

## 6 实验表征与理论计算

在实验表征方面, 同步辐射X射线吸收光谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)[119]、磁圆二色性(magnetic circular dichroism, XMCD)[120]、原位电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)[121]以及穆斯堡尔谱(Mössbauer spectroscopy)[46]等技术已初步实现了对催化反应过程中轨道占据与自旋态演化的原位监测, 但在时间分辨率、空间分辨率以及复杂电催化/光催化反应环境下的适用性方面仍面临显著挑战. 发展高灵敏度、高时空分辨的表征方法是未来的关键突破方向. 此外, 将这些技术集成在一起, 实现催化过程的多信息同时探测也是一个重要的发展方向.

在理论建模与计算方面, DFT计算已被广泛用于解析轨道-自旋耦合催化体系的电子结构[122,123], 但在处理强关联体系、多重态势能面交叉及动态自旋翻转过程时仍存在精度局限. 多参考态方法, 如完全活性空间自洽场(complete active space self-consistent field, CASSCF)及其多态微扰理论(complete active space second-order perturbation theory, CASPT2)变体，在处理具有复杂电子结构(如过渡金属催化剂中的d电子)和多重激发态的反应时，展现出独特的优势[46]，有望为高通量催化剂筛选提供更精确的理论框架，但相关方法的计算成本与可迁移性仍需进一步优化. 为了克服传统量子化学方法的计算成本限制，机器学习势函数(machine learning potentials, MLPs)正日益受到关注[124]. 通过将DFT计算生成的大量数据作为训练集，MLPs可以学习原子间相互作用的规律，并在很大程度上保留量子力学精度的情况下，以远低于DFT的计算成本进行大规模模拟. 将轨道和自旋描述符融入MLPs中，有望进一步提高其在描述复杂催化过程中的准确性和可迁移性. 此外, 发展能够综合表征轨道杂化与自旋态匹配的可量化、可计算描述符体系, 是实现催化剂高通量理性筛选的前提条件, 也是轨道催化与自旋催化理论走向成熟的重要标志.

## 7 总结与展望

本文系统阐述了亚原子精准催化的基本原理与最新研究进展, 重点聚焦于两种相互协同的策略, 即轨道催化与自旋催化. 轨道催化通过精确调控轨道相互作用(如d-p杂化、能级匹配及轨道占据情况)，优化反应路径，在$CO_2$还原、硝酸盐转化等反应中显著提升了催化活性. 自旋催化则通过自旋极化、自旋态匹配以及磁场诱导的自旋相关动力学调制，调控催化剂与反应物之间的电子自旋行为，从而削弱自旋守恒对反应路径的动力学限制，促进C–N偶联和C–C键构筑等关键反应过程.

催化研究正经历由传统结构调控向原子尺度活性位及其电子结构精准调控的范式转变. 在这一新范式下，通过对电子量子态特征，尤其是轨道杂化状态与自旋构型，进行可控调节，有望在化学转化过程中实现对反应路径、选择性与能量效率的更精细调控. 尽管已取得一定探索性进展，亚原子尺度精准催化整体仍处于起步阶段，尚面临多项关键挑战. 轨道杂化、自旋极化等效应的构效关系尚未完全厘清，当前催化剂的理性设计仍缺乏能够实现电子态精准调控的系统性理论框架, 使得催化剂结构-性能关系的定向优化面临困难. 实验技术仍存在明显局限, 尤其是在反应过程中实时追踪电子轨道/自旋状态方面，以及外加磁场的催化体系的结构稳定性、性能综合评估方面.

## 参考文献


1 Xie J, Zhao X, Wu M, Li Q, Wang Y, Yao J. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 9640–9644
2 Chen G, Lu R, Zhuang Z, Fei H, Li X, Zhang X, Ma C, Weng J, Wang J, Shang J, Gan T, Wang Y, Wang Z, Han Y. *Sci Adv*, 2025, 11: eaea4543
3 Turnell-Ritson RC, Frederiksen LEK, Romano-deGea J, Dommen B, Dridi DS, Antonucci E, Wang X, Boureau V, Kong RY, Lancaster KM, Dyson PJ. *Sci Adv*, 2025, 11: eadu2857
4 Kepenienė V, Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė L. *Catalysts*, 2024, 14: 497
5 Zou J, Liang G, Lee CY, Wallace GG. *Mater Today Energy*, 2023, 38: 101433
6 e Silva FA, Rodrigues TS. *Methane*, 2024, 3: 359–379
7 Fu N, Sauer GS, Saha A, Loo A, Lin S. *Science*, 2017, 357: 575–579
8 Zhao S, Wang DW, Amal R, Dai L. *Adv Mater*, 2018, 31: 1801526
9 Zheng R, Liu Z, Wang Y, Xie Z. *Chin J Catal*, 2020, 41: 1032–1038
10 Taylor H. *Annu Rev Phys Chem*, 1961, 12: 127–150
11 Bodenstein M. *Z für Physikalische Chem*, 1929, 2B: 345–348
12 Peng M, Li C, Wang Z, Wang M, Zhang Q, Xu B, Li M, Ma D. *Chem Rev*, 2025, 125: 2371–2439
13 Kari J, Olsen JP, Jensen K, Badino SF, Krogh KBRM, Borch K, Westh P. *ACS Catal*, 2018, 8: 11966–11972
14 Jin H, Zhao R, Cui P, Liu X, Yan J, Yu X, Ma D, Song W, Cao C. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 12023–12032
15 Guo J, Zhang H. *J Catal*, 2024, 433: 115465
16 Salgado-Polo F, Perrakis A. *Cancers*, 2019, 11: 1577
17 Alhamed Y, Kumbilieva K, Al-Zahrani A, Daous M, Petrov L. *Comptes Rendus Chimie*, 2017, 21: 369–381
18 Lu P, Yang Y, Yao J, Wang M, Dipazir S, Yuan M, Zhang J, Wang X, Xie Z, Zhang G. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 241: 113–119
19 Huang Y, Wang Y, Tang C, Wang J, Zhang Q, Wang Y, Zhang J. *Adv Mater*, 2018, 31: e1803800
20 Xie J, Qi J, Lei F, Xie Y. *Chem Commun*, 2020, 56: 11910–11930
21 Tang T, Bai X, Wang Z, Guan J. *Chem Sci*, 2024, 15: 5082–5112
22 Pei C, Chen S, Fu D, Zhao ZJ, Gong J. *Chem Rev*, 2024, 124: 2955–3012
23 Liu L, Gu X, Cao Y, Yao X, Zhang L, Tang C, Gao F, Dong L. *ACS Catal*, 2013, 3: 2768–2775
24 Füngerlings A, Wohlgemuth M, Antipin D, van der Minne E, Kiens EM, Villalobos J, Risch M, Gunkel F, Pentcheva R, Baeumer C. *Nat Commun*, 2023, 14: 8284
25 Zhang S, Huang J, Ma L, Zhai D, Wei B, Yang H, He C. *Energy Rev*, 2024, 3: 100075
26 Zhang L, Bing Q, Qin H, Yu L, Li H, Deng D. *Matter*, 2025, 8: 102138
27 Gracia J, Biz C, Fianchini M. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26: 22620–22639
28 Zhang Y, Wu Q, Seow JZY, Jia Y, Ren X, Xu ZJ. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 8123–8136
29 Yue X, Cheng L, Baráth E, Jagadeesh RV, Xiang Q. *Electron*, 2024, 2: e16
30 Qi Y, Liang Q, Wu M, Song K, Liu M, Jiang Z, Li X, Yang F, Zhang W. *Nano Lett*, 2025, 25: 10690–10698
31 Lv XW, Gong J, Wang S, Yan X, Sun C, Hu X, Lai Z, Liu Y, Wang H, Yuan ZY, Geng J. *Adv Energy Mater*, 2025, 15: 2501129
32 Wang J, Song Y, Chen C, Zhao X, Fan W. *ACS Catal*, 2023, 13: 15794–15810
33 Hore PJ. *Natl Sci Rev*, 2024, 11: nwae126
34 Lin L, Su P, Han Y, Xu Y, Ni Q, Zhang X, Xiong P, Sun Z, Sun G, Chen X. *eScience*, 2025, 5: 100264
35 Chen Z, Li X, Ma H, Zhang Y, Peng J, Ma T, Cheng Z, Gracia J, Sun Y, Xu ZJ. *Natl Sci Rev*, 2024, 11: nwae314
36 Long Y, Zhao S, Wang L, Deng H, Sun T, Jiang J, Liu T, Sun S, Chen A, Zhang H. *ACS Catal*, 2025, 15: 9845–9855
37 Fang Z, Chai M, Lv Y, Zhao W, Hou X, Hou Y. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2315039
38 Wang L, Mei Z, An Q, Sheng X, Jing Q, Huang W, Wang X, Zou X, Guo H. *Chem Catal*, 2023, 3: 100758
39 Zhong W, Qiu Y, Shen H, Wang X, Yuan J, Jia C, Bi S, Jiang J. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 4405–4413
40 Zhong W, Jiang J. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15: 5445–5451
41 Hammer B, Nørskov JK. *Adv Catal*, 2000, 45: 71–129
42 Sun Y, Sun S, Yang H, Xi S, Gracia J, Xu ZJ. *Adv Mater*, 2020, 32: 2003297

43 Yang Y, Li Y, Yin B, Zhang C. *ChemElectroChem*, 2025, 12: e202500023
44 Khavryuchenko OV, Khavryuchenko VD, Su D. *Chin J Catal*, 2015, 36: 1656–1661
45 Ren X, Wu T, Sun Y, Li Y, Xian G, Liu X, Shen C, Gracia J, Gao HJ, Yang H, Xu ZJ. *Nat Commun*, 2021, 12: 2608
46 He P, Zhu SF. *Chem Eur J*, 2024, 30: e202403437
47 Garcés-Pineda FA, Blasco-Ahicart M, Nieto-Castro D, López N, Galán-Mascarós JR. *Nat Energy*, 2019, 4: 519–525
48 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
49 Jiao J, Mu S. *Chem Commun*, 2026, 62: 433–446
50 Xu L, Chen S, Yin B, Jia H, Hao J, Chang Q, Zhang Y, Zhang C, Yao J. *ACS Nano*, 2025, 19: 31780–31789
51 Liu X, Liu J, Yang Y, Li YW, Wen X. *ACS Catal*, 2021, 11: 2156–2181
52 Cao B, Li FZ, Gu J. *ACS Catal*, 2022, 12: 9735–9752
53 Yu M, Budiyanto E, Tüysüz H. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202103824
54 Chen L, Cao G, Li Y, Zu G, Duan R, Bai Y, Xue K, Fu Y, Xu Y, Wang J, Li X. *Nano-Micro Lett*, 2024, 16: 97
55 Huang H, Liu S, Xie Y, Liu J, Shi C, Sun M, Peng H, Lan J, Deng YP, Huang L, Sun SG. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 31137–31149
56 Li Z, Ji S, Liu Y, Cao X, Tian S, Chen Y, Niu Z, Li Y. *Chem Rev*, 2019, 120: 623–682
57 Wang A, Li J, Zhang T. *Nat Rev Chem*, 2018, 2: 65–81
58 Liang X, Fu N, Yao S, Li Z, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 18155–18174
59 Dong C, Li Y, Cheng D, Zhang M, Liu J, Wang YG, Xiao D, Ma D. *ACS Catal*, 2020, 10: 11011–11045
60 Wang J, Huang Y, Zhu G, Zhang J, Wei X, Ma F. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 179–190
61 Zheng R, Liu Z, Wang Y, Xie Z, He M. *Joule*, 2022, 6: 1148–1159
62 Xia L, Gomes BF, Jiang W, Escalera-López D, Wang Y, Hu Y, Faid AY, Wang K, Chen T, Zhao K, Zhang X, Zhou Y, Ram R, Polesso B, Guha A, Su J, Lobo CMS, Haumann M, Spatschek R, Sunde S, Gan L, Huang M, Zhou X, Roth C, Lehnert W, Cherevko S, Gan L, García de Arquer FP, Shviro M. *Nat Mater*, 2025, 24: 753–761
63 Li S, Cao C, Chen J, Wen W, Zhang X, Cui L, Li Y, Huang X, Tang Y, Xie Z. *Nat Commun*, 2025, 16: 5790
64 Tan W, Xie S, Le D, Diao W, Wang M, Low KB, Austin D, Hong S, Gao F, Dong L, Ma L, Ehrlich SN, Rahman TS, Liu F. *Nat Commun*, 2022, 13: 7070
65 Zhu ZS, Wang Y, Wang P, Zhong S, Hu K, Ren S, Vongsvivut JP, Sun H, Duan X, Wang S. *Nat Water*, 2025, 3: 211–221
66 Lu P, Lv J, Chen Y, Ma Y, Wang Y, Lyu W, Yu J, Zhou J, Yin J, Xiong Y, Wang G, Ling C, Xi S, Zhang D, Fan Z. *Nano Lett*, 2024, 24: 1553–1562
67 Yang S, Liu X, Li S, Yuan W, Yang L, Wang T, Zheng H, Cao R, Zhang W. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 5593–5625
68 Chen FY, Wu ZY, Adler Z, Wang H. *Joule*, 2021, 5: 1704–1731
69 Wang J, Huang Y, Ma F, Zhang J, Wei X, Liu J. *Catal Sci Technol*, 2020, 11: 179–190
70 Yao Y, Wang J, Lu F, Li W, Mei B, Zhang L, Yan W, Yuan F, Jiang G, Senanayake SD, Wang X. *Nat Commun*, 2025, 16: 4639
71 Li P, Zhang X, Wang J, Xue Y, Yao Y, Chai S, Zhou B, Wang X, Zheng N, Yao J. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 5930–5936
72 Jin S, Hao Z, Zhang K, Yan Z, Chen J. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 20627–20648
73 Eisenberg R, Gray HB, Crabtree GW. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 12543–12549
74 Yang F, Zhang J, Chen J, Wang G, Yu T, Li Q, Shi Z, Sun Q, Zhuo R, Wang R. *Nano Res*, 2024, 17: 5884–5896
75 Zhao D, Jia Y, Wang H, Liu S, Zhang W, Fan J. *Separation Purification Tech*, 2025, 377: 134420
76 Chen J, Wu A, Xie Y, Zhang Y, Zheng H, Teng W. *Electrochem Commun*, 2025, 177: 107964
77 Huang T, Liang T, You J, Huo Q, Qi S, Zhao J, Meng N, Liao J, Shang C, Yang H, Hu Q, He C. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 8360–8367
78 Pan M, Feng H, Zhang Z, Gao M, Lei L, Wang D, Li G, Huo J, Wang JQ. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 15334–15342
79 Zhang H, Maijenburg AW, Li X, Schweizer SL, Wehrspohn RB. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2003261
80 Wang H, Zhang KHL, Hofmann JP, de la Peña O'Shea VA, Oropeza FE. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 19465–19488
81 Lu N, Li Y, Wang J, Li G, Li G, Liu F, Tang CY. *Mater Horiz*, 2024, 12: 1944–1952
82 Zhang H, Hagen DJ, Li X, Graff A, Heyroth F, Fuhrmann B, Kostanovskiy I, Schweizer SL, Caddeo F, Maijenburg AW, Parkin S, Wehrspohn RB. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 17172–17176

83 Tan L, Fan H, Ding S, Zhao Z, Wu X, Faiza M, Zhao Y, Xu Q, Zhang H, Lin C, Li X, Wehrspohn RB. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2025, 378: 125630
84 Feng K, Wang H, Zhou S, Zhang W, Gong C, He Y, Wang Y, Dai W, Li J, Zhang Z, Li S. *Adv Sci*, 2025, 12: 2502354
85 Wang Z, Shen S, Wang J, Zhong W. *Chem Eur J*, 2024, 30: e202402725
86 Zhong J, Ren J. *eFood*, 2022, 3: e27
87 Xu X, Tang T, Bai X, Gan T, Guan J. *Chem Sci*, 2026, 17: 1105–1115
88 Wang X, Pi W, Hu S, Bao H, Yao N, Luo W. *Nano-Micro Lett*, 2025, 17: 11
89 Qi L, Guan J. *Sci Bull*, 2025, 70: 1856–1871
90 Wang X, Huo S, Chen Y, Cai Z, Fu G, Dai Y, Zou J. *Mater Sci Eng-R-Rep*, 2026, 168: 101147
91 Zhao J, Zhang Y, Zhuang Z, Deng Y, Gao G, Li J, Meng A, Li G, Wang L, Li Z, Wang D. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202404968
92 Spivey TD, Holewinski A. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 11897–11902
93 Mao Y, Ren HY, Zhou XF, Sheng H, Xiao YH, Zhuang YC, Ren YN, He L, Sun QF. *Nature*, 2025, 639: 73–78
94 Lu F, Xie W, Yi D, Wang Y, Zhang F, Xu Y, Zhou B, Liu S, Wang X, Yao J. *CCS Chem*, 2020, 3: 180–188
95 Han J, An P, Liu S, Zhang X, Wang D, Yuan Y, Guo J, Qiu X, Hou K, Shi L, Zhang Y, Zhao S, Long C, Tang Z. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 12711–12716
96 Chen M, Zhang Y, Liu F, Zhang Z, Dong Y, Zhu Y, Jiang H, Zhu J. *Nano Res*, 2024, 17: 4682–4686
97 Bloom BP, Chen Z, Lu H, Waldeck DH. *Natl Sci Rev*, 2024, 11: nwae212
98 Han X, Chen J, He P, Lu J. *Natl Sci Rev*, 2024, 11: nwae217
99 Jiang SD, Wu LZ, Gao S. *Natl Sci Rev*, 2024, 11: nwae344
100 Chen RR, Sun Y, Ong SJH, Xi S, Du Y, Liu C, Lev O, Xu ZJ. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907976
101 Sun S, Sun Y, Zhou Y, Shen J, Mandler D, Neumann R, Xu ZJ. *Chem Mater*, 2019, 31: 8106–8111
102 Chen RR, Chen G, Ren X, Ge J, Ong SJH, Xi S, Wang X, Xu ZJ. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 25884–25890
103 Ge J, Ren X, Chen RR, Sun Y, Wu T, Ong SJH, Xu ZJ. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202301721
104 Wu T, Ge J, Wu Q, Ren X, Meng F, Wang J, Xi S, Wang X, Elouarzaki K, Fisher A, Xu ZJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2024, 121: e2318652121
105 Ren X, Wu T, Gong Z, Pan L, Meng J, Yang H, Dagbjartsdottir FB, Fisher A, Gao HJ, Xu ZJ. *Nat Commun*, 2023, 14: 2482
106 Ge J, Chen RR, Ren X, Liu J, Ong SJH, Xu ZJ. *Adv Mater*, 2021, 33: 2101091
107 Gao Y, Wang J, Yang Y, Wang J, Zhang C, Wang X, Yao J. *Nano-Micro Lett*, 2023, 15: 158
108 Yang Y, Hao J, Xie Y, Yang Z, Zhang Y, Duan R, Sheng H, Yin B, Zhang C. *Small*, 2025, 21: e2503317
109 Wang J, Zhao K, Yao Y, Xue F, Lu F, Yan W, Yuan F, Wang X. *Nat Commun*, 2025, 16: 1129
110 Yin B, Wang C, Xie S, Gu J, Sheng H, Wang DX, Yao J, Zhang C. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202405873
111 Fang Q, Luo J, Zhang C, Wang W, Ding W, Zheng G, Sheng Z. *CrystEngComm*, 2025, 27: 3971–3980
112 Zhu C, Miao L, Xie J, Xu H, Han Y, Liu J, Ryan MP, Guo L. *J Alloys Compd*, 2023, 968: 171901
113 Zhang Z, Feng B, Sun J, Li G, Lu Z, Wang J, Huo J. *Small*, 2025, 21: e01973
114 Sun M, Chen J, Zhang Z, Jing Y, Zhao M, Chen L, Liu K, Zhang C, Wang X, Yao J. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202504869
115 Hao J, Xie S, Huang Q, Ding Z, Sheng H, Zhang C, Yao J. *CCS Chem*, 2023, 5: 2046–2058
116 Hao J, Huang X, Li Y, Zhao Q, Yin B, Meng QY, Zhao J, Yao J, Sheng H, Zhang C. *CCS Chem*, 2025, 8: 2447–2660
117 Yin B, Wang C, Yang Y, Li Y, Xu L, Gu J, Zhang C. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202514255
118 He ZD, Tesch R, Eslamibidgoli MJ, Eikerling MH, Kowalski PM. *Nat Commun*, 2023, 14: 3498
119 Jing Q, Mei Z, Sheng X, Zou X, Yang Y, Zhang C, Wang L, Sun Y, Duan L, Guo H. *Chem Eng J*, 2023, 462: 142321
120 Wu Y, Cheng L, Tang Y, Sun H, Xiang Q. *Adv Funct Mater*, 2025, 36: e16617
121 Bonke SA, Risse T, Schnegg A, Brückner A. *Nat Rev Methods Primers*, 2021, 1: 33
122 Yu M, Kan E, Zhan C. *Chem Sci*, 2025, 16: 17753–17765
123 Fang R, Xing Z, Yang Q, Li X, Wang Q, Feng F, Lu C, Zhuang G, Zhang Q, Li X. *ChemSusChem*, 2025, 18: e202501164
124 Do VH, Lee JM. *ACS Nano*, 2022, 16: 17847–17890

# Precision catalysis strategy based on electronic orbitals and spins

Lixin Xu[1,4], Jingnan Wang[2], Zhijian Li[3], Yu-Wu Zhong[2*], Xi Wang[3*], Chuang Zhang[1*], Jiannian Yao[1,2*]

[1] *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*
[2] *Institute of Molecular Engineering Plus, College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China*
[3] *Department of Physics, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*
[4] *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*
**Corresponding authors (email: zhongyuwu@fzu.edu.cn; xiwang@bjtu.edu.cn; zhangc@iccas.ac.cn; jnyao@iccas.ac.cn)*

**Abstract:** The precise regulation of catalytic activity and selectivity represents one of the central scientific challenges in energy conversion, environmental remediation, and the sustainable synthesis of chemicals. In response to this challenge, this review summarizes recent advances and emerging trends in enhancing catalytic performance through the modulation of electronic quantum states. Two representative strategies are systematically discussed: orbital regulation and spin regulation. The former improves catalytic activity and selectivity by tuning orbital hybridization, energy-level alignment, and orbital occupancy between active sites and reactants, thereby lowering reaction energy barriers and steering reaction pathways. The latter influences reaction kinetics associated with key bond-forming processes through spin polarization, spin-state matching, and magnetic-field-induced spin-dependent dynamics. This review highlights that the synergistic integration of orbital and spin degrees of freedom offers a new, designable framework for catalytic regulation, while emphasizing that further breakthroughs in mechanistic understanding, operando characterization, and controllable catalyst construction are still required to enable the rational design and practical implementation of high-performance catalysts.

**Keywords:** electronic structure, precision chemistry, catalytic mechanism, orbital catalysis, spin catalysis

**doi:** 10.1360/SSC-2026-0032