复杂体系溶剂化电子的研究进展

步宇翔*

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

*通讯作者, E-mail: byx@sdu.edu.cn

收稿日期: 2021-02-22; 接受日期: 2021-04-23; 网络版发表日期: 2021-06-09

国家自然科学基金(编号: 21873056, 21573128, 21373123)资助项目

摘要 溶剂化电子是一类限域于溶剂或环境介质中不同于核壳及价态电子的弱束缚电子, 其主要结构特点就是电子以个体的形式被溶剂分子或微环境介质所溶剂化, 是一类新型物种和特殊的量子点体系. 其具有非常独特的结构、性质及动力学, 且展现了很有希望的应用前景. 本文综述了本课题组关于复杂体系溶剂化电子计算与动力学模拟研究系列进展, 其中包括特殊介质溶剂化电子的结构、状态、性质、时间演化动力学、溶剂化电子参与的系列化学反应或物理过程的动力学机制以及溶剂化电子体系功能性等, 总结了有关特性及规律性, 并对其前景进行了展望.

关键词 溶剂化电子, 动态自旋耦合, 化学反应性, 电子转移, 复杂体系功能性

1 引言

溶剂化电子通常是指一个受激游离或转移电子进入溶剂介质或其他微环境而形成电子的一种特殊存在形式, 一般具有笼状结构、状态. 其内层溶剂分子或离子形成类笼结构, 溶剂分子的偶极正端、荷正电单元或Rydberg轨道等指向笼的中心, 而电子则在笼中分布^[1-6]. 溶剂化电子本质上属于弱束缚电子, 是各种能量场激发诱导产生的次生电子, 它完全不同于通常意义上的束缚态电子(如核壳电子、价态电子甚至低激发态电子等). 这种相对较为稳定、饱和的分子实多余的电子(即过剩电子), 其主要特点是受分子或环境骨架的束缚作用较弱, 处于亚稳态, 易于电离或游离, 呈现较大的流动性或离域性和超快的区域转化动力学, 具有较高的化学反应性. 在此类溶剂化电子体系中, 电

子和溶剂分子耦合在一起, 其组合体兼具电子和溶剂属性. 因此, 溶剂化电子体系实际上是一类“半电子半溶剂”的特殊量子体系, 且具有一定程度的非厄米属性.

溶剂化电子现象存在于众多领域的诸多过程或物态, 如表/界面反应、电极过程放电、太阳能/离子电池、光激电离/核辐射、授受体热动力学驱动授体释放转移、微环境诱导的电荷分离、生物体内正常生理过程或破坏过程、溶剂中金属溶解等^[7-25]. 另外, 也可处于较为稳定的固体环境, 如电子化物、晶体缺陷囚禁的电子等^[26-36]. 溶剂化电子展现了许多不同于价态电子的非常独特的性质及迁移动力学, 并且在生命过程、大气环境机制以及其他相关化学过程均扮演着非常重要的角色. 在材料学、分子学及功能器件领域, 溶剂化电子对分子、分子簇、聚集体、介质微环境乃至

引用格式: Bu Y. Solvated electrons in the complex media: a review. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 714–741, doi: 10.1360/SSC-2021-0040

材料的性质可产生较大影响,甚至赋予它们很多独特性质(如独特的非线性光学性质、超导性、探针性质、量子点效应、磁性、NMR参数位移、独特的电子光谱等),使得此类溶剂化电子量子点体系展现出诸多迷人的应用前景。

目前,在分子簇、液相介质、固体内部/表面/界面、无机材料、生物微单元、电化学及电极过程、燃料太阳电池、核废料及有机毒物后处理、光辐射过程乃至电子催化等诸多环境介质及过程均已证实束缚电子扮演着重要角色,且研究人员对相关体系及过程进行了大量研究,取得了很有意义的进展,为认识这一特殊物种提供了重要信息。针对各类介质中溶剂化电子的结构性质、演化及迁移动力学、反应性及功能特性方面,本课题组开展了系列理论计算与动力学模拟研究,观察到一些很有意义的现象,积累了有益的信息。本文综述了我们溶剂化电子研究的主要进展,并对未来发展方向进行了展望。

2 溶剂化电子的结构、特性及动力学

溶剂化电子的结构、状态、性质以及与此有关的过剩电子定域化动力学及形成的溶剂化电子的时间演化动力学目前业已进行了大量的研究,取得了丰富的研究成果,为人们认识这类超快层次上的瞬变物种提供了有益的信息。特别是水合电子,作为溶剂化电子的典型代表以及各类含水介质中普遍存在的一类特殊物种,不仅在定量层次上获得了有关结构、电子性质、时间演化动力学、化学反应性甚至功能特性等方面的信息,提供了精确表征水合电子的有关物理量,而且也开发研究其他介质中溶剂化电子提供了方法和思路。鉴于溶剂化电子的特殊性以及各种可能微环境结构与性质的差异,各类复杂介质中溶剂化电子的结构、性质及有关动力学等基本科学问题一直是该领域的研究焦点。特别是在交叉学科领域,开发相关体系的功能性及应用是目前研究的热点。本课题组拓展了这方面的工作,并研究了几类特殊介质中电子溶剂化问题,发现了一些有意义的新现象,并进行了分子动力学模拟表征。

2.1 离子液

离子液分为高温离子液和常温离子液。前者一般

为无机熔盐,阴阳离子因具有较小的尺寸而表现出非常强的阴-阳离子相互作用。而后者具有较大有机阳离子或阴离子,从而增大了空间位阻且又可能分散了电荷,抑制了阴-阳离子间的静电相互作用,使其在常温下一般表现为液体。离子液是完全由离子组成的液体,是理想的电化学介质,具有优良的电子传导性能,在电化学反应、电池、电容器等方面都具有广泛的应用前景。事实上,无论无机熔盐的阳离子还是有机离子液中的阳离子均无能力直接俘获过剩电子而将其转变为价电子,而是用其Rydberg轨道或低能的未占轨道(LUMO)、纯静电作用来束缚过剩电子。通常这类作用相对较弱,因此需要多离子联合俘获,从而形成定域的溶剂化电子。一般来讲,注入的过剩电子首先进入溶液的导带,形成离域的干或湿电子态,然后弛豫至导带底部。进一步稳定化导致其定域而形成禁带态,处于价带与导带间的局域态,也即溶剂化电子态。同时伴随着介质局域环境结构重排而使其定域,达到过剩电子最佳稳定化态。

对高温熔融离子液,从头算分子动力学模拟表明^[37],过剩电子在LiF高温熔盐中易于形成类笼型s态溶剂化电子,笼结构主要由2~4个 Li^+ 组成($\text{e}^- @ \text{Li}_n^+$, $n=2\sim4$, 图1),多体笼($n=5\sim8$)也可偶尔形成,但寿命较短。笼组成离子并非固定的,而是不停地与外层交换。有趣的是模拟中并没有观察到偶极结合的弥散态形式。笼型溶剂化电子从不消失,只是从一种笼结构转化为另一种笼结构。

对比于金属离子盐熔融离子液,室温离子液中过剩电子表现出了截然不同的溶剂化结构与动力学。这主要归因于独特的阴阳离子结构:较大离子体积导致空间位阻以及可能的电荷分散。比较常见的有咪唑盐、吡啶盐、季铵盐及季磷盐型离子液。尽管这些阳离子带有正电荷,对过剩电子具有静电吸引作用,但它们具有的有机烷基链并不支持对过剩电子的结合,不能提供有效的电子结合位。因此,对季铵及季磷阳离子,过剩电子只能以Rydberg态俘获电子,且电子较为分散和弥散,不易形成笼状结构。再者,这种被束缚的电子也容易渗透到阳离子的能量稍高的空 $\sigma_{\text{N-C}}^*$ 及 $\sigma_{\text{P-C}}^*$ 反键轨道诱导断键。因此,在此类离子液介质中溶剂化电子并不稳定,寿命较短。模拟证实在这类离子液中,过剩电子容易将阳离子分解为三烷基胺/膦及烷基自由基。然而,对于烷基化的咪唑及吡啶阳离子类离子

图 1 从头算动力学模拟的LiF熔盐离子液的瞬态溶剂化电子结构. (a) 2 ps预平衡之后LiF离子氛环境中低能空穴轨道; (b) 三种瞬态溶剂化电子二体/三体/四体笼型结构; (c) 单重态溶剂化双电子(四体/五体/六体单笼); (d) 三重态溶剂化双电子(低配位双笼). 图中 Li^+ 和 F^- 离子分别用紫色和青色小球表示. 在(b~d)中溶剂化电子轨道采用等密度值0.015 a.u.绘制, 而(a)中空轨道分布采用等密度值0.005 a.u.绘制. 图中 $X\text{mer}$ ($X=2\sim6$)代表阳离子数为 X 的多体笼^[37] (网络版彩图)

Figure 1 Some snapshots for the solvated electron(s) cavities extracted from the simulation trajectory of LiF. (a) Hole orbital distribution after 2 ps pre-equilibration in the ionic atmosphere of LiF; (b) three snapshot dimer, trimer and tetramer cavity structures of solvated single electron; (c) singlet state solvated dielectron cavity structures (tetramer/pentamer/hexamer single cavity); (d) triplet state solvated dielectrons (low-coordinated double cavity structure). Li^+ and F^- ions are denoted by purple and cyan balls, respectively in the figure. Orbitals (b~d) are plotted using a contour value of 0.015 a.u., while (a) is significantly more diffuse and is plotted using a contour value of 0.005 a.u. $X\text{mer}$ ($X=2\sim6$) denote the multiple body cavities surrounded by X cations ^[37] (color online).

液, 情况明显不同. 此芳香性的阳离子不仅具有静电吸引作用, 更重要的是二者均具有反键特征的低能 π^* -LUMO用来联合俘获过剩电子. 较大的阳离子体积及 π^* 特征的LUMO使得过剩电子在此类离子液中无法形成s-型笼结构的溶剂化电子, 而是局域化地分布在几个相邻的阳离子片.

从头算动力学模拟证实了上述分析^[37,38]. 模拟发现在氯化-1,3-二甲基咪唑离子液中溶剂化电子表现出短暂的局域聚集电子态与持续时间较长的弥散态交替出现的特征. 聚集态又可分为过剩电子在单个阳离子环上的寄居态及由两个近似平行的咪唑环通过其 π^* -LUMO共同俘获的溶剂化电子态(图2). 由于咪唑环的 π^* -LUMO具有较低的能级, 所以过剩电子很难被环周围C-H的弱偶极所束缚而优先占据阳离子 π^* -LUMO. 然而, 过剩电子占据此 π^* -LUMO破坏了其芳香性, 使其去稳定化, 故并不能稳定存在. 显然, 这导致了聚集态呈现较短的寿命. 过剩电子与周围的离子液相互影响, 导致体系的能带结构因过剩电子加入而禁带宽度变窄, 因此, 更有利于电子传输(图2). 另外, 计算表明此类离子液中过剩电子的结合能仅为 ~ 0.2 eV, 几乎处于近自由态. 再者, 离子液结构涨落可引起局部结构能量波动, 进而影响溶剂化电子态, 使溶剂化电子呈现不同电子态间的动态转化.

已有实验报道, 与咪唑型离子液相比, 吡啶型离子液在涉及快速分子间电荷转移的反应过程中有更优异的调控作用. 为此, 我们模拟了另一种离子液(氯化-1-

甲基吡啶)中过剩电子的动力学行为特征及电子结构性质^[39]. 对比两种离子液的动力学模拟结果表明, 吡啶型离子液中过剩电子的动力学行为及相关电子结构特征与咪唑型离子液具有相似之处. 过剩电子也主要分布于阳离子 π^* -LUMO(导带极小), 且在离子液体相的聚集度取决于 π^* -LUMO的组成, 即参与的阳离子数目. 参与的阳离子越多, 过剩电子分布的弥散程度就越大(图3). 与咪唑型的相比, 吡啶型离子液体中溶剂化电子的聚集态寿命更短, 电子迁移速度更快. 主要原因是后者的禁带宽度更窄, 导带底部区域空轨道能级差更小, 在很大程度上降低了电子转移能垒(图4).

总之, 过剩电子在两种不同离子液中的动力学行为及相关电子传导机制的异同归因于离子液体相电子结构或带结构特征. 另外, 当阴离子具有能级较低的 π^* -LUMO时, 过剩电子将分布于阴离子上, 形成类似于阳离子的过剩电子的阴离子溶剂化模式^[21].

2.2 超临界 CO_2

超临界 CO_2 是一类特殊的绿色溶剂且用途非常广泛. 不仅在分离、自组装、晶体生长、稳定纳米颗粒等应用领域常用此作溶剂, 还可以与其他溶剂混合而拓展其功能化应用. 特别是其还是化学反应和电子转移的优良介质. 研究发现, 过剩电子会改变 CO_2 聚集体分子间的结合模式, 分子间相互作用可从范德华力变为共价键作用力. CO_2 的参与又可调节光解等过程的长程电荷转移. CO_2 分子非极性及其C-O键极性导致

图 2 (A) 过剩电子加入氯化二甲基咪唑离子液中存在的三种定域电子态: (a) 寄居态、(b, c) 溶剂化态, (d) 定域电子态的自旋密度; (B) 咪唑型离子液中电子溶剂化可使体系的态密度发生变化并使禁带宽度变窄, 更有利于体系体相电子传导^[38] (网络版彩图)

Figure 2 (A) Three localized electron states of excess electrons added in the 1,3-dimethylimidazolium ionic liquid: (a) parasitical state, (b, c) solvated states, and (d) the spin density isosurface plot corresponding to the delocalized state. (B) The electron solvation in the imidazolium-based ionic liquid can change the density of states and narrow the forbidden gap which is more favorable to the bulk electron conduction ^[38] (color online).

图 3 过剩电子在吡啶型离子液中交替出现局域聚集态与弥散态的时间演化^[39] (网络版彩图)

Figure 3 The time evolution of excess electron in the pyridinium-based ionic liquid which features the alternative occurring of the localized states and diffuse states ^[39] (color online).

其超临界液体内部较低的介电性能, 从而无法直接较强烈地捕获过剩电子. 然而, CO_2 弯曲振动可使分子偶极瞬间变化, 为电子捕获提供可能. 超临界液体因内部分子热运动产生的瞬间极性也起辅助作用, 因此提供了 CO_2 作为潜在的动态电子载体的可能性以及特殊的功能性.

对超临界 CO_2 中过剩电子溶剂化进行从头算动力学模拟, 发现了很有意义的新现象^[40]. 过剩电子在均相超临界 CO_2 流体捕获后交替出现弥散和定域电子态,

且表现为振荡式“呼吸”行为及按着核-核变换式扩散迁移. 弥散的过剩电子可以向弯曲形变较大的分子聚集形成溶剂化电子结构的核心, 而周围 CO_2 分子通过溶剂化作用与其共同构成类笼结构来束缚电子, 即出现溶剂化定域电子态. 这种定域电子态不稳定, 过剩电子会随核心分子弯曲振动中 $\angle\text{OCO}$ 的增大而迅速散布到多个 CO_2 分子上, 形成弥散电子态. 这种呼吸行为中电子定域-弥散态转变周期为 ~ 40 fs, 呼吸行为可反复进行, 并能以同一 CO_2 为核心持续长达 1~3 ps. 之后,

图4 过剩电子对吡啶型(a)和咪唑型(b)离子液体体系态密度影响的对比图^[39] (网络版彩图)

Figure 4 Comparison of the density of states of excess electrons in both the (a) pyridinium- and (b) imidazolium-based ionic liquids ^[39] (color online).

可能会有其他CO₂来充当溶剂化结构的核心, 并开始新的演化过程, 从而在核心分子变化时实现电子迁移. 不仅其电子云表现为收缩-扩展周期性的重复振荡, 其对应的垂直剥离能、电子云体积等也表现为协同性的振荡. 这是非常特殊的溶剂化电子结构及演化行为, 完全不同于水、离子液、固态介质等溶剂化电子的结构、状态及时间演化动力学. 这种特殊的现象完全归因于吸收电子促使的CO₂分子较大幅度的弯曲振动, 从而造成CO₂弯曲致电子定域与量子化离域之间的竞争. 溶剂构型热涨落及分子振动导致不同态之间的转换, 从而表现为周期性振荡. 其部分特征如图5所示.

然而, 在CO₂-H₂O混合溶剂化中, 并不发生类似的现象. 过剩电子被其中一个CO₂俘获而转为水合价阴离子CO₂⁻而稳定存在. 这可归因于强的氢键网束缚了CO₂⁻的弯曲结构, 大的介质极性对过剩负电荷极大的稳定化^[41].

2.3 乙腈溶液

乙腈是一种常用的溶剂和助溶剂^[42-46], 也是良好的电荷转移介质^[47-51]. 气相分子虽然具有较大极性, 但其电子结合能较负^[52-54], 不能结合电子. 其聚集态或极性介质中具有较大的电子亲和能(约0.25 eV)^[52], 能够形成稳定的弯曲乙腈阴离子^[53,54]. 这一点类似于CO₂分子. 事实上, 与CO₂不同的是, 乙腈分子具有两种电子结合模式: CH₃外侧Rydberg轨道及C≡N的π*-LUMO轨道. 在乙腈分子簇或乙腈溶液中, 形成的溶剂化电子具有三种结构: 笼结构、单体负离子和二聚体负离子^[52,54,55], 并且笼结构与二聚体负离子在乙腈溶液中共存. 但诸多研究缺乏过剩电子的溶剂化动力学细节, 包括各暂态结构之间的转化信息. 实际上, 这些超快动力学信息可从动力学模拟获得.

动力学模拟表明^[56], 乙腈溶液中过剩电子溶剂化展现了超快动力学行为, 共观测到4种溶剂化态: 弥散态、单核定域态、类双核定域态和双核定域态(图6). 三种核定域态中只有部分过剩电子定域在核心分子上, 属于非阴离子结构. 类双核定域态中, 过剩电子被

图5 (a~d) 超临界CO₂中溶剂化电子四个不同的状态. (e, f) 溶剂化电子态之间的转化(一个呼吸振荡周期及核变换迁移)^[40] (网络版彩图)

Figure 5 (a~d) Four different states of solvated electrons in supercritical CO₂. (e, f) The conversion between different solvated electron states (an arbitrary breathing period and core-switching shift migration) ^[40] (color online).

图 6 乙腈液体中过剩电子的溶剂化结构. (a) 弥散态; (b) 类二聚体阴离子态; (c) 单体阴离子态; (d) 二聚体阴离子态^[56] (网络版彩图)

Figure 6 The solvated electron structures in liquid acetonitrile. (a) Diffuse state; (b) quasi-dimer cored state; (c) monomer cored state; and (d) dimer-cored state^[56] (color online).

一个乙腈分子 π^* -LUMO和另一个乙腈分子Rydberg轨道共同俘获. 在5~10 ps的动力学演化中, 并没有观测到标准的二聚体阴离子态和笼结构溶剂化态, 这归因于两种溶剂化结构的形成需要稍复杂的动力学. 比较有意义的是, 类似于超临界 CO_2 介质, 同样观察到了溶剂化电子的呼吸现象及核位移迁移现象. 即溶剂化电子动力学过程由呼吸振荡和核转移过程构成, 且由类双核定域态和弥散态为主导, 单核和双核定域态在核转移过程中交替出现. 同样, 溶剂化电子的动力学演化驱动力主要是核心乙腈分子的弯曲振动, 溶剂构型涨落起促进作用.

2.4 水

水是无处不在的介质或结构成分, 也是较早确认水合电子存在的溶剂. 因此, 各类相态水成为人们研究溶剂化电子的模板体系, 包括分子簇、正常与超临界水、冰及包合水合物等. 关于水合电子虽然已有很多定论, 但其溶剂化结构仍存在较大的争论^[57-61]. 一般认为, 基态水合电子具有6个水分子形成的八面体笼结构, 电子云呈类s-型分布, 回旋半径为~2.5 Å, 第

一水化层 H_2O 的一个OH指向电子云中心, 即Kevan结构^[1]. Larsen等^[57]采用单电子赝势提出了截然不同的结构: 水合电子并不是主要分布于某一笼内, 而是与局域水结构叠在一起, 也呈类s-型弥散分布, 但直径可达~10 Å, 由此造成局部水密度增加. 但此结构提出后就遭到了严重质疑^[59-61], 认为单电子赝势没有准确考虑溶剂化电子与水分子间的电子相互作用而造成电子云过度弥散到溶剂氢键网络中. 最近, Jungwirth等^[58]提出了第三种模型, 其中~40%分布在水笼内, ~24%分布在笼壳 H_2O , 其余的~36%渗透到氢键网络中. 显然, 这些不确定性应该归因于溶剂化电子实验结构表征方面的困难, 只能借助理论计算进行表征, 但理论方法的精度肯定对研究结果造成不可忽视的影响. 因此, 溶剂化电子结构的精确表征对理论化学提出了严峻挑战, 已成为该领域研究的焦点课题.

实际上, 水中水合电子的研究也极具代表性, 因为不仅水分子是极性较强的分子, 其液态也具有最大极性常数, 而且较强的氢键网络也造成溶剂构型重组的困难. 一般来讲, 在水中过剩电子定域化大概需要1.5 ps, 远慢于气相水簇中的定域化进程(约几百fs). 这主要是因为水中稳定的氢键网络结构具有~1.0 ps的平均寿命, 不仅没有足够的自由-OH基来有效束缚过剩电子, 而且氢键网络也不利于溶剂构型重组, 不利于形成水笼来稳定化电子. 因此, 实现水合电子在水中快速定域以及达到高度定域态非常具有挑战性.

鉴于上述表征水合电子结构方面的困难, 本课题组研究了水中水合电子的结构和动力学行为^[62,63]. 在水中由于致密的氢键网络, 垂直注入的过剩电子分布在水导带一个较大的区域, 表现为弥散态. 随着水分子取向运动及扩散运动的进行, 水合电子进一步收缩其电子云并趋向于定域化. 大约1.5 ps左右, 水合电子造成局部氢键网的断裂并定域在一个空腔笼内. 然而, 定域后的水合电子并没有完全分布在空腔内, 大部分电子云弥散在空腔外的氢键网中, 完全空腔笼束缚的定域态结构只是偶尔出现(图7). 这一动态溶剂化结构特征不同于已报道的稳定的空腔笼模型^[64]、非笼弥散模型^[57]和空心弥散模型^[58].

水合电子的回旋半径随时间的演化曲线(图8(a))表明, 平衡后回旋半径在2.6 Å附近波动, 与已有的实验报道非常吻合^[65,66]. 对水合电子解析, 其电荷可大致分成三部分: (1) 笼内部分, 即以电子云中心为圆心、

半径为2.5 Å的空腔球内的电子; (2) 弥散部分, 渗透到氢键网中的弥散电子; (3) 重叠部分, 即占据水分子空轨道的共价部分电子. 其中, 笼内部分约占40%~60%, 偶尔80%; 重叠部分约20%, 比较稳定. 笼内电子和弥散电子总占有~80%, 在时间演化中可适当转化, 属于游离的非共价电子(图8(b, c)). 此种结构比较吻合Shkrob等^[67]的理论结果. 以电子云中心为球心的径向小球壳内电荷量(图9)径向分布曲线呈现类高斯分布, 峰值约为2.5 Å, 表明水合电子呈现类s轨道特征. 较长的曲线尾部表明半径为2.5 Å的笼外有大量的电子分布. 平均来说, 水笼是由4个H₂O构成的四面体, 每个H₂O均有一个-OH基团指向笼中心, 但构成四面体的H₂O并不是固定的, 与外层溶剂H₂O存在着动态转化.

2.5 水合生物介质

生物体系是一类非常复杂的水合体系, 生物水不仅是生物/生理介质的主要成分, 而且在生物组分功能性质方面扮演着极其重要的作用, 是诸多生物功能过程的重要参与者. 我们研究了葡萄糖、部分氨基酸、短肽单元及生物活性阳离子(Ca²⁺、H⁺)等代表性的生物组分或片段水溶液中过剩电子溶剂化动力学及结构性质^[62,68,69]. 模拟结果表明生物分子结构及介质环境的差异显著地影响过剩电子的溶剂化动力学及溶剂化结构.

在葡萄糖水溶液中, 我们模拟了过剩电子水化及水合电子结构, 并考虑了3种不同浓度的葡萄糖水溶液(分别为0.56、1.12和2.87 M), 并与水中的情况进行

图7 水中水合电子定域化演化的瞬态分布(最高单占据分子轨道SOMO表示). 黄色不透明区域和绿色不透明区域代表等值面值为0.018的波函数正值部分和负值部分, 而浅黄绿色透明区域则代表等值面值0.01的相应部分^[62] (网络版彩图)

Figure 7 The transient distribution in the localization evolution of hydrated electron in water (denoted by the highest singly occupied molecular orbital SOMO). The yellow and green opaque shades denote the negative and positive parts of the singly occupied Kohn-Sham orbital (isovalue=0.018), respectively, while the corresponding light yellow and light green transparent shades are the orbital at the isovalue of 0.01 ^[62] (color online).

图8 (a) 水化电子的回旋半径随时间的演化. (b) 水化电子的电荷分布: (1) 以总自旋密度中心为圆心, 以2.5 Å为半径的空腔笼内(cavity part, 黑色实线, 非价部分); (2) 渗透到笼外氢键网中的弥散部分(diffuse part, 红色实线); (3) 进入到水分子轨道的共价部分(overlapping part, 蓝色实线, 即与原子位置重叠的部分). (c) 水合电子Kohn-Sham轨道切面分布图(定域的类型笼形状)^[62] (网络版彩图)

Figure 8 (a) The time evolution of the radius of gyration (r_g) of hydrated electron. (b) The charge distribution of hydrated electron: (1) the cavity part residing within a 2.5 Å (the approximately average r_g) radius of the center of the hydrated electron (black-solid line, nonvalenced part); (2) the diffuse nonvalenced part permeating the hydrogen-bonded network (red-dash line); (3) the valence part localizing at H₂O molecule (blue-dot line, also the overlapping part with atom positions). (c) A slice of a well-structured solvated excess electron (cavity-like, localized) shown by the singly occupied Kohn-Sham orbitals ^[62] (color online).

图9 水中距水合电子中心 r 处厚度为0.1 Å球壳内的电荷量柱状分布图^[62]

Figure 9 Distribution of excess electron in each spherical shell ($\Delta r = 0.1$ Å) at r from the center of the cavity-shaped solvated electron in water ^[62].

了比较^[62]。由于特殊的空间效应,葡萄糖分子可显著地影响过剩电子定域化以及溶剂化电子的稳定性。结果表明,过剩电子在三种葡萄糖溶液中的定域时间为0.7~1.2 ps,短于水中的定域时间(1.5 ps)。特别是其水合电子,虽具有s-型笼内电子分布,笼半径均为2.6 Å,类似于水中(图8(c)),但却有80%的过剩电子分布在笼内,明显大于水中的40%~60% (图10, 11)。过剩电子的径向分布最大峰对应的半径小于水中的情况。这表明生理介质中葡萄糖分子明显加快了水溶液中过剩电子定域,浓度越高,定域越快,且压缩水合电子的球形结构。

组氨酸是一种重要氨基酸,含有亲水性的支链咪

唑基团,其水溶液是一类重要的生物介质。在蛋白质环境或生理介质中,具有两种存在形式:非质子化的和质子化的咪唑基。因此,通过调节介质酸性来控制其质子化可使其展现不同的功能性。特别是在生命体系中,对辐射或电离产生的过剩电子表现为不同的结合能力与动力学。对咪唑具有不同质子化形式的不同酸度组氨酸水溶液中过剩电子溶剂化进行模拟^[68],结果表明过剩电子定域化机制明显受控于咪唑基团质子化情况。在近中性水溶液中,过剩电子会定域在组氨酸带有负电荷的 $-\text{COO}^-$ 上,而在微酸性溶液中,则会定域在带有正电荷的质子化咪唑基团上(图12)。而且在微酸性水溶液中,过剩电子的定域化速度会明显快于在中性水溶液中的情况。通过研究两种不同的过剩电子定域化动力学过程,发现前线分子轨道成分的重组和能级的变化决定了过剩电子定域化机制。

对于含生物活性阳离子的混合介质(酰胺单元- Ca^{2+} 水溶液),则表现了与酸性调节不同的情况^[69]。众所周知,生理水溶液中无机盐和蛋白质之间的相互作用不仅对细胞信号转导、酶催化、蛋白质聚集和折叠以及蛋白质-蛋白质相互作用具有调控作用,而且也对过剩电子引起的蛋白质损伤产生影响。关于过剩电子在酰胺/ Ca^{2+} 水溶液中的定域化过程模拟表明了阳离子对电子定域的重要作用^[69]。在水溶液中,酰胺与 Ca^{2+} 距离可分为三种情况:紧密结合态、溶剂共享态和分离态。模拟其过剩电子定域化动力学表明,在酰胺- Ca^{2+} 水溶液中,酰胺与 Ca^{2+} 不同的相互作用模式决定了过剩电子可以表现为两种不同的定域化行为(图13)。在

图10 不同浓度的葡萄糖溶液中电子定域过程回旋半径(a)及笼中电荷(b)变化^[62] (网络版彩图)

Figure 10 The time evolution of the radius of gyration (a) and the excess electron (b) residing within a 2.5 Å radius of the center of solvated electrons in different concentration aqueous glucose solutions ^[62] (color online).

图 11 溶剂化电子笼中电荷分布图比较($\Delta r=0.1$ Å). (a) 水中分布, (b~d) 三个浓度的分布^[62]

Figure 11 Distribution of excess electron in each spherical shell ($\Delta r=0.1$ Å) at r from the center of the cavity-shaped solvated electron in water (a) and three aqueous glucose solutions (b~d) [62].

图 12 不同酸性组氨酸水溶液中过剩电子定域化情况^[68] (网络版彩图)

Figure 12 The localization mechanisms of excess electrons in different acidic histidine aqueous solutions [68] (color online).

紧密结合态和溶剂共享态的酰胺- Ca^{2+} 水溶液中, 垂直加入的弥散态过剩电子, 可以分别遵循不同的溶剂化机制, 形成球壳状水合电子或水合酰胺阴离子。而对分离态的乙酰胺- Ca^{2+} 水溶液, 只能形成水合的酰胺阴离子一种定域化模式。水合 Ca^{2+} 对过剩电子定域化的阻碍及源于水合酰胺极性和其低能级 π^* -LUMO对过剩电子的吸引是各定域化模式的主要驱动力。同时, 不

图 13 酰胺- Ca^{2+} 水溶液中过剩电子不同的定域化模式^[69] (网络版彩图)

Figure 13 Different localization modes of excess electrons in amide- Ca^{2+} aqueous solution [69] (color online).

同电子定域化模式也反过来对酰胺- Ca^{2+} 相互作用产生不同的影响。

2.6 水合生物分子团簇

另外, 各种团簇结构的溶剂化电子也是溶剂化电子的主要存在形式, 主要表现为水簇、水合簇及其他混合簇结构. 特别是水簇溶剂化电子已有众多研究, 且主要表现为表面态或内部态^[70~74]. 对于混合团簇, 过剩电子可能表现为价阴离子形式, 也可能是溶剂化的形式, 或二者共存, 主要取决于团簇的组成比及各类溶剂分子的属性. 特别是一些氨基酸支链基团(苯丙氨酸的苯基、精氨酸的胍基(质子化形式 $\text{-NHC(NH}_2\text{)}_2^+$)、赖氨酸的支链氨基(质子化形式 -NH_3^+)、组氨酸的咪唑基、酪氨酸的酚基、色氨酸的吲哚基以及 -OH 和 -CONH_2 等), 它们不仅自身可以作为电荷转移中继站, 而且也可与水分子形成水合簇中继站来传导电子, 在辅助蛋白质中远程电荷转移方面扮演着极其重要的角色. 然而, 这些基团以及它们的水合簇表现出了明显不同的电子结合特征, 形成了不同形式溶剂化电子, 且受控于水分子数. 比如, 对于苯微水化团簇 $\text{Bz(H}_2\text{O)}_n$ ($n=1\sim8$)^[70], 苯和水簇之间存在 $\pi\cdots\text{HO}$ 弱相互作用, 形成混合水合簇. 俘获过剩电子时, 具有两类主要结合模式: (1) 以苯为中心的价阴离子模式. 电子定域在苯环 π^* -LUMO, 增大了环电子密度, 增强了苯-水间 $\pi\cdots\text{HO}$ 弱相互作用. 但同时导致苯环碳骨架形变, 削弱其芳香性; (2) 溶剂化电子结合模式. 电子可以表面态结合于水簇的悬挂氢, 也可定域在由苯水共同形成的溶剂化笼中, 而苯环仅通过其侧面 C-H 键参与对电子束缚(图14). 当水合簇中水分子较少时, 电子倾向于以价阴离子态形式存在, 而水分子数较多时, 则一般以溶剂化电子状态存在. 且水分子扰动和重排会影响溶剂化电子的状态及能量学, 可实现价阴离子态与溶剂化态之间的转化.

图 14 苯-水团簇两种不同的溶剂化电子结构: 价阴离子态(a)及溶剂化电子态(b)^[70] (网络版彩图)

Figure 14 Two different solvated electron structures of benzene-water clusters: valence anion state (a) and solvated electron state (b) ^[70] (color online).

的转化.

另外, 精氨酸的 $\text{-NHC(NH}_2\text{)}_2^+$ 和组氨酸的质子化的咪唑支链基团也具有类似的结合机制, 与苯基不同之处在于此类基团各具三方面的有利因素: 正电荷、共轭 π^* -LUMO、极性 N-H 键. 因此, 其水合结构对过剩电子具有不同的结合模式, 但复合水分子较多时一般采取水簇来结合电子, 这些具有 π^* -LUMO的阳离子基团起辅助作用^[71]. 对赖氨酸的 -NH_3^+ 基, 则以其Rydberg轨道束缚电子, 其水合簇则以水簇结合形成溶剂化电子, -NH_3^+ 基利用其 N-H 键极性及正电性起辅助作用^[72].

3 溶剂化双电子及动态自旋耦合性质

虽然对溶剂化电子已进行了广泛研究, 但溶剂化双电子甚至多电子溶剂化问题一直研究甚少. 尽管已有的少量报道表明溶剂化双电子可能存在, 但相关结构、性质、动力学及可能的反应性还相当缺乏. 溶剂化双电子并不等价于两个溶剂化的单电子, 其主要差别在于溶剂化电子之间存在着自旋耦合作用, 甚至磁性耦合作用. 因此, 溶剂化双电子体系可表现为特殊的双极化子或强化的量子点, 从而呈现诸多优良的、有别于溶剂化电子体系的独特性质. 当然, 诸多特性不仅取决于溶剂化双电子的结构与状态(如单笼结构或双笼结构等), 而且与溶剂或微环境的结构与电子性质(不同化学组成的介质)甚至相态(团簇、液态、固态、玻璃态或熔融态)密切相关. 基于有限的实验现象, 我们计算模拟了几类介质中溶剂化双电子的结构、性质及时间演化动力学, 其中包括离子液、水及包合物水笼等介质.

3.1 离子液中的双极化子

对高温熔盐离子液, 模拟发现^[37]过剩电子在 LiF 高温熔盐中不仅易形成由2~4个 Li^+ 组成的类笼型溶剂化单电子, 也可形成两种不同结构的溶剂化双电子(图15): (1) 类s型单笼结构的溶剂化双电子, 具有闭壳层的单重基态, 一般由4~6个 Li^+ 组成, 偶尔出现2~3体笼及亚稳态的7~8体笼; (2) 双笼结构的溶剂化电子对, 每个溶剂化单电子类似于独立的溶剂化电子, 笼结构主要由2~4个 Li^+ 组成. 两个电子以自旋反平行的方式占据两个笼, 具有开壳层单重基态. 所有笼均为动态笼,

不仅展现形变动力学, 而且也存在笼成分不停地与外层交换. 观察到的两类笼在动力学演化中并不消失, 并不转化为弥散态. 双笼结构的溶剂化电子对的笼间距(也即溶剂化电子间距)表现为振荡性变化, 且呈现两溶剂化电子间振荡性的反铁磁性自旋耦合作用.

对吡啶型室温离子液, 溶剂化双电子模拟则观察到不同的现象^[75]. 比如, 氯化1-甲基吡啶离子液中, 溶剂化的两个电子每个均与单电子一样, 占据阳离子 π^* -LUMO. 对于单个阳离子而言, 与第一个单过剩电子的结合力远大于后续电子, 且阳离子环会因结合两个电子而产生很大程度的形变, 从而极大地削弱甚至破坏其芳香性. 因此, 在离子液中, 周围有其他吡啶阳离子存在时, 过剩电子会扩大其分布范围, 以尽量减小过剩

电子在单个阳离子上的聚集度. 单重态和三重态的溶剂化双电子都会像单个过剩电子在离子液中的动力学演化行为一样, 对应电子态表现出交替出现的定域和弥散态. 不同的是, 当对双电子以单重态形式加入离子液进行从头算分子动力学模拟时, 两自旋反平行的过剩电子所占据空间轨道分布会随动力学时间演化而发生分离, 具体反映在轨道分布形态上会形成两个非独立的溶剂化单电子. 有部分阳离子环上 π^* -LUMO同时参与构成两个单占据轨道(图16a). 溶剂化电子从一个定域态到下一个定域态转化所经历的时间约为100~200 fs, 与单个溶剂化电子演化时间基本相同. 而三重态的溶剂化双电子行为更接近于两个独立共存的溶剂化单电子, 两电子分别被不同的阳离子捕获, 两过

图 15 闭壳层单态(a)和开壳层三态(b)溶剂化双电子^[37] (网络版彩图)

Figure 15 The closed-shell singlet state (a) and open-shell triplet state (b) solvated dielectron ^[37] (color online).

图 16 吡啶型离子液中开壳层单态及三态的双极化子结构特征(a)及两种状态模拟轨迹中对应的瞬态构型的开壳层单态及三态的相对稳定性(b, $\Delta E > 0$ 表示三态稳定)^[75] (网络版彩图)

Figure 16 The bipolaron structure character in the open-shell singlet and triplet states in the pyridinium-based ionic liquid (a) and the relative stability of the open-shell singlet and triplet states of the corresponding transient configurations in two state simulation trajectories (b, $\Delta E > 0$ means that the triplet state is more stable) ^[75] (color online).

剩电子之间的排斥作用导致其分别占据不同的阳离子 π^* -LUMO, 并在演化过程中相互制约. 依托不同的阳离子, 各自形成溶剂化电子结构, 在不同的较小范围内定域或弥散分布. 与单重态溶剂化双电子相比, 三重态溶剂化双电子在动力学过程中出现的定域态持续时间略长. 两种态均表现为动态双极化子(图16(a)), 且能量上, 三重态始终较开壳层单态稳定(图16(b)). 即此种离子液中溶剂化双电子实际为动态的铁磁性双极化子.

3.2 水中水合双电子

水在辐射条件下产生过剩电子, 溶剂化形成各种程度的水合电子, 进而参与各种相关过程或反应. 由于相关机理相当繁杂, 诸多反应细节仍未澄清. 但毋庸置疑, 辐射产生的过剩电子溶剂化是一个重要步骤. 对水中两个过剩电子的协同溶剂化进行模拟表明^[63], 水中两个过剩电子可能存在两种溶剂化形式: 水合双电子和水合电子对(图17). 对于水合双电子, 两个电子表现为闭壳层单重态, 具有类s-型轨道分布及球对称水笼结构. 此电子分布和水化层的空腔结构类似于单个水化电子, 但其过剩电荷分布更加弥散, 从而具有更高的反应活性. 对于水合电子对, 两过剩电子表现为一对自旋平行(三态(T), 低能激发态)或反平行(对称性破缺(BS)开壳层单态, 基态)的相互作用的水合电子. 它们的水化结构和电荷分布, 都表现为一对近乎于相互独立的水合单电子, 但具有弱耦合的反铁磁性双极化子特征. 热力学积分计算的氧化还原电位表明, 在这两种溶剂化形式中, 水合双电子具有略高的热力学稳定性. 这代表着水合电子对向水合双电子转化的有

利的驱动力, 升温模拟也证明了这种溶剂化的电子对热力学复合.

3.3 包合物溶剂化双电子

包含水合物是一类非常特殊的小分子溶剂化形式. 溶剂水分子形成各种尺寸的水笼并堆积成框架结构, 溶质小分子被囚禁在尺寸适当的笼中, 形成不同结构的包含水合物. 因其巨大的储气潜力, 在能源和环境领域具有广阔的应用前景. 而且此类包含结构可以包含自由基或带电分子, 因而在冰磁性材料中也有潜在的应用价值. 虽然已有大量的各种包含水合物的理论和实验报道, 但包含现象的内在本质, 特别是客体自由基间自旋耦合作用和堆叠水笼中主体-客体间相互作用仍缺乏深入理解.

基于实验观察到的自由基、电子和电子对的包含现象, 本课题组研究了三种双电子包含水合物(双笼结构的 $e_2^{2-} @ (H_2O)_{44}$ 、 $e_2^{2-} @ (H_2O)_{48}$ 、 $e_2^{2-} @ (H_2O)_{52}$), 包括其结构和电子状态、电子自旋耦合特性、耦合机制和外场效应^[76,77]. 研究发现, (1) 所有双电子包含物在冰笼环境中都非常稳定, 并且表现出双极子特征, 有望应用于新型晶体材料的设计. 不同类型的双电子包含物, 其电子的分布状态呈现多样性; (2) 两个被捕获的过剩电子通过“电子渗透氢键网络”的方式发生自旋耦合作用, 表现出显著的反铁磁性耦合. 这是一个新颖的耦合机制; (3) 外界施加电场可以有效地调控被俘获电子的状态, 从而调节磁耦合大小, 甚至实现磁性间的转换, 达到磁性调控或作为磁性开关的目的(图18). 双电子包含水合物这种自旋耦合为磁性功能材料分子设计提供了新思路.

图 17 单笼结构的水合电子和水合双电子(a)及双笼结构的开壳层单态(BS)及三态(T)水合电子对(b)^[63] (网络版彩图)

Figure 17 The hydrated electron and hydrated dielectron in single cavity (a), and open-shell singlet state (BS) and triplet state (T) hydrated electron pairs in double cavity (b) ^[63] (color online).

图 18 代表性的双笼双电子包含水合物结构和电子自旋密度分布以及两电子的自旋耦合作用途径(a)及电场调控的自旋密度及自旋耦合常数的变化(b)^[76,77] (网络版彩图)

Figure 18 The representative dielectron clathrate hydrate bi-cavity structure, spin density distribution and the spin coupling pathway of two electrons (a) and the electric field regulated changes of spin density and spin coupling constants (b) [76,77] (color online).

4 溶剂化电子反应性

过剩电子包括干电子、湿电子、预溶剂化电子以及溶剂化电子,它们均属于弱束缚电子,具有较高的化学反应活性。特别是其弥散的易流变的特征使其比较容易渗透到周围环境介质的溶剂或溶质的低能级的具有反键特征的空轨道,转变为价态电子,从而可能诱发分子结构重排甚至断键,造成介质的损伤与破坏。因此,一般来说,过剩电子或溶剂化电子是短寿命的,其寿命主要受控于溶剂属性及溶剂构型的热涨落以及溶质的性质。溶剂化电子对靶点分子的破坏或改性可大致分为三种情况:(1) 诱导生成的弥散态过剩电子直接经过定域化过程(包括干/湿电子态、预溶剂化态等)与靶点分子结合,形成溶剂化的价阴离子形式;(2) 溶剂化电子受诱导驱动向靶点转移,形成溶剂化的价阴离子,原溶剂化笼塌陷消失;(3) 溶剂化的电子直接诱导溶剂断键或分解。根据靶点分子稳定性对俘获电子的敏感性以及周围环境的驱动力,价阴离子有可能发生进一步的化学反应。

4.1 水合电子诱导析氢

能量辐射诱导析氢是众所周知的事实,但其机理一直是争议性的问题。事实上,水在辐射条件下产生

过剩电子,溶剂化形成各种程度的水合电子,进而参与各种可能的化学反应。然而,由于相关机理相当繁杂,诸多反应细节仍未澄清。本课题组模拟了水中过剩双电子的溶剂化情况,发现了其独特的溶剂化模式及产物,特别是观察到了析氢现象,阐明了实验辐射析氢的内在机理^[63]。模拟表明,水中两个过剩电子可能存在两种溶剂化形式:闭壳层的单笼结构的水合双电子和开壳层双笼结构的单态水合电子对。后者的双笼结构中两个电子的水化结构和电荷分布表现为一对近乎于相互独立的水合单电子,但具有弱的电子自旋耦合相互作用。特别是,这两种溶剂化形式中水合双电子形式具有较高的稳定性,并且动力学模拟表明水合电子对可以在热驱动下向水合双电子转化。可以想象,尽管水合双电子笼尺寸上较水合电子有所增大,但明显较高的电子密度很容易诱导水笼溶剂分子的分解。

有趣的是,模拟观察到了水合双电子引发的自发析氢现象,但水合电子对并没有直接导致析氢(图 19)^[63]。析氢过程起始于形成的水合双电子,先后经历了两次从水化层向溶剂化双电子中心的质子转移,首先形成一个短寿命的中间态氢负离子(H⁻),然后结合第二个转移的质子形成一个氢分子,并在溶液中残留两个OH⁻。尽管已有大量的早期实验研究预测了水合双电子作为自发析氢过程的重要中间体,但我们第一

图 19 析氢过程的从头算分子动力学模拟. 6个瞬态取样构型代表主要的析氢步骤及溶剂化电子在转化过程中的状态(电子分布的等密度面值是0.0004). (a) 两电子直接注入后的初始弥散态; (b) 单笼水合双电子(e_2^{2-})的形成; (c) 水笼上一个 H_2O 的质子向 e_2^{2-} 中心转移; (d) 水合 H^-_{aq} 形成; (e) 水笼上另一个 H_2O 的质子向 H^-_{aq} 转移; (f) H_2 生成. 图中溶剂化双电子分布用绿色等值面标记, 两次转移的质子用蓝色球标记, 红白棒代表水分子^[63] (网络版彩图)

Figure 19 *Ab initio* molecular dynamics simulation of the hydrogen evolution. The pictures are for six representative sampling configurations extracted from the spontaneous H_2 generation process (the isovalue of green surface is 0.0004), and they denote the main H_2 generation steps and states of the e_2^{2-} system in the formation and reaction. (a) The initial diffuse state upon injection of two excess electrons into bulk water; (b) the formation of the monocavity structured e_2^{2-} after a short time period for time evolution; (c) the first proton transfer toward the e_2^{2-} cavity center from a H_2O in the first hydration shell; (d) formation of a hydrated hydride anion (H^-_{aq}); (e) the second proton transfer from another H_2O molecule in the first hydration shell toward H^-_{aq} after a short time period (~ 120 fs); (f) the H_2 generation through the combination of the second transferring H^+ with H^-_{aq} . The hydrated dielectron distribution is marked using the green isovalence and the two transferring H atoms are dark-blue-colored, and the H_2O molecules are denoted by the red-white ball-sticks, respectively ^[63] (color online).

次模拟观察到这一过程, 并澄清了所涉及的溶剂化电子的结构状态及分步质子转移细节. 显然, 这为研究溶液条件下辐射产生的大量水合电子的存在形式及其诱发的还原过程提供了有力的支持信息.

4.2 过剩电子诱发N-C α 断键

辐射导致生物体系损伤与破坏主要归因于辐射产生的过剩电子与靶点分子作用所致, 但可能经历不同的途径和机制. 其差别取决于靶点溶质分子的结构特征与性质. 甘氨酸是蛋白质及氨基酸中最简单的结构单元, 其水溶液代表着此类溶液最基本的情况. 以甘氨酸水溶液为例, 本课题组探究了过剩电子在甘氨酸水溶液中的演化行为以及甘氨酸分子的作用情况^[78]. 有意义的是, 动力学模拟发现, 过剩电子定域在 $-COO^-$ 阴离子基团上而不是 $-NH_3^+$ 的N-H端区. 显然, 这是因为 $-COO^-$ 的 π^* -LUMO轨道能量较低以及 $-NH_3^+$ 的静电吸引联合作用所致. 即 $-COO^-$ 为过剩电子载体,

而 $-NH_3^+$ 则类似于氨基酸支链 $-NH_3^+$ 利用其Rydberg轨道及静电吸引起辅助作用. 当然, 水化进一步稳定化其电子加成物. 然而, 这种以阴离子为中心的过剩电子定域会造成水化甘氨酸分子内共振转移从而导致N-C α 键断裂(图20). 事实上, 过剩电子与甘氨酸相互作用大幅地降低了N-C α 键断裂的活化垒, 甚至在室温下N-C α 键断裂表现为自发过程. 当然, 不同的氨基酸侧链能够影响过剩电子在氨基酸水溶液中的定域过程. 这表明动力学模拟可为实验观察到的过剩电子诱导或引发氨基酸分子断裂现象提供直接的动力学证据, 也为合理解释溶液中过剩电子与氨基酸分子相互作用机理以及过剩电子对多肽和蛋白质的损伤与破坏提供信息.

4.3 核碱损伤及敏化机理

生物体系中辐射或光激发电荷转移产生的低能电子(过剩电子)不仅与蛋白质成分作用, 而且也与DNA/RNA作用, 诱发其功能过程或引起损伤和破坏. 同时,

图 20 甘氨酸水溶液中溶剂化电子诱导甘氨酸分子N-C α 断键过程模拟^[78] (网络版彩图)

Figure 20 The simulation of the solvated-electron-induced N-C α bond cleavage process of glycine in the aqueous glycine solution [78] (color online).

也可利用某些生物分子对过剩电子的敏感性进行生物探针设计或治疗。目前,放射疗法、化学疗法及光动力疗法是三种最常用的癌症治疗方法。业已证实高能辐射导致的DNA损伤是癌细胞凋亡或死亡的主要原因。因此,研究高能辐射如何损伤DNA将有助于高效抗癌放射疗法的开发。已有大量实验及理论研究提出了若干可能的DNA损伤机理,但主要集中于常规DNA组分或片段上,忽视了真实细胞中DNA所处的生理环境。特别是,高能辐射(产生低能电子)也可引起DNA碱基与质子供体(如氨基酸)间自发质子转移(即质子耦合过剩电子转移),生成相应的氢化碱基衍生物。因此,生理条件下高能辐射诱导DNA损伤机理一直是人们关注的热点课题。

另一方面,高能辐射对DNA的损伤效率会因厌氧环境而呈倍数下降,因此在癌症放射性治疗中引入辐射增敏剂是非常必要的。然而,已知的辐射增敏剂的放射性敏化机理迄今为止依然是未知的,这在一定程度上阻碍了新型、高效辐射增敏剂的设计与开发。由于辐射产生的过剩电子具有超快动力学,实验上还无法准确获得各种可能的关键中间体以及相应的系统机理。幸运的是从原子动力学模拟可提供一个有效的解决方法。为此,本课题组开展了系列模拟工作,澄清了有关辐射电子诱导损伤机制^[79-83]。

5-卤代脱氧尿苷(5XdU)被认为具有很强的辐射敏感性,是癌症放射治疗中一种有效的辐射增敏剂,但敏化机理或过剩电子诱导其解离机制依然不明确。结合第一性原理计算、从头算动力学模拟和含时波包方法,本课题组系统研究了气相及液相中辐射敏感剂5-溴尿嘧啶的解离式电子吸附过程。气相中,解离电子

吸附谱显示的两条解离通道(0, 0.2 eV),分别对应体系垂直阴离子势能面的振动激发隧穿解离(0.17 eV)及松弛阴离子势能面的自发解离(0 eV)。而在水溶液条件下,溶剂效应对5-溴代尿嘧啶阴离子体系具有明显的稳定作用,阻碍了其进一步解离。然而,溶剂水分子与5-溴尿嘧啶阴离子氮端之间可发生质子转移,从而增强解离势垒,降低5-溴代尿嘧啶的辐射敏感性^[79]。

进一步计算发现5XdU放射性敏化行为与其低能电子结合脱X⁻后形成的自由基的核苷间氢原子夺取密切相关。5'-TU⁻-3'序列中uracil-5-yl自由基核苷间C2'-Ha原子夺取后5' C3'-O3'键均裂以及核苷间C3'-H原子夺取后5' P-O3'键均裂均能导致单链DNA骨架断裂,其中以前者为主。此外,uracil-5-yl自由基核苷间C2'-Ha原子夺取后5' N1-糖苷键均裂可导致5'位碱基释放。另一方面,缺电子的5'-TU⁻-3'序列能够捕获能量<4 eV的低能电子,甚至是水合电子,生成5'-TU⁻-3'负离子。5'-TU⁻-3'序列虽可通过核苷间C2'-Ha原子夺取导致5' C3'-O3'键断裂,但该路径在导致单链DNA骨架断裂方面仅是次要的。这与实验观测是一致的。同时,也证明5BrdU相比于其异构体6BrdU具有更强的放射性增敏能力^[80]。

生理条件下低能电子结合会导致碱基T与氨基酸残基间自发质子转移生成O4-氢化胸腺嘧啶衍生物。计算发现O4-氢化胸腺嘧啶衍生物低能电子结合后核苷内质子转移可导致高效且可观的单链DNA非3'-末端T位点骨架断裂以及3'-末端T位点碱基释放。我们构建了两模型化合物: O4-氢化3'-脱氧胸苷一磷酸(3'-dT(O4H)MPH)及O4-氢化5'-脱氧胸苷一磷酸(5'-dT(O4H)MPH),二者均具有相当大的电子亲和能而稳定过剩电

子, 使之诱导进一步的键断裂反应. 其电子加合物[3'-dT(O4H)MPH]⁻的C2'位点与C6间的H2a'质子转移可导致C3'-O3'键断裂. 而由于O3'-磷酸根的缺失, 电子加合物[5'-dT(O4H)MPH]⁻的H2a'质子转移后则导致N1-糖苷键断裂. 活化能计算表明O4-氢化胸腺嘧啶衍生物低能电子结合后核苷内质子转移是最为高效且可能的路径, 并导致单链DNA碱基T位点骨架断裂及碱基释放, 澄清了生理条件下高能辐射导致的单链DNA碱基T位点损伤现象^[81].

碱基A位点由于其较弱的电子亲和能力在DNA损伤方面一直认为是不重要的, 但低能电子结合同样会导致碱基A与氨基酸残基间自发质子转移, 生成N7-氢化腺嘌呤衍生物, 导致DNA损伤. 为此, 本课题组研究了N7-氢化3'-脱氧腺苷一磷酸(3'-dA(N7H)MPH)及N7-氢化5'-脱氧腺苷一磷酸(5'-dA(N7H)MPH)在有/无低能电子结合时可能的键断裂情况. 计算表明, 两模型化合物均难以通过分子内C2'位点与C8原子间H2a'原子转移来造成各种DNA损伤. 但由于N7-氢化腺嘌呤衍生物具有与氢化嘧啶类衍生物相类似的电子亲和能力, 过剩电子俘获后通过分子内H2a'质子转移可引起3'-dA(N7H)MPH C3'-O3'键及5'-dA(N7H)MPH N9-糖苷键断裂; 这种断键的活化能与低能电子诱导的氢化嘧啶类衍生物的相应过程的活化能非常相近. 这表明, 在导致单链DNA骨架断裂以及碱基释放方面, 先前被忽视的碱基A位点具有与嘧啶类碱基位点同等重要的地位, 是不可忽视的骨架断裂途径^[82].

4.4 乙腈水簇电子诱导质子转移异构化

乙腈液体可以吸收过剩电子展现特殊的溶剂化电子结构及时间演化动力学^[56]. 但在水簇环境下, 则表现出不同的行为, 特别是诱导不同途径的质子转移. 本课题组模拟研究了[CH₃CN(H₂O)₄₀]⁻簇中CH₃CN⁻形成过程以及后续的CH₃CN⁻态共振, 从而诱发了两种不同的质子转移反应^[83]. CH₃CN分子中∠CCN弯曲振动吸引过剩电子向CH₃CN LUMO转移, 而周围溶剂水的溶剂化则促进∠CCN进一步弯曲. 两种驱动力协同作用实现过剩电子较为稳定地定域在CH₃CN上而形成CH₃CN⁻, 而不是簇表面或内部结合形成溶剂化电子. 然而, 有趣的是CH₃CN⁻并不是一个稳定固定的状态, 而是表现为动态. 过剩电子俘获后, 最初处于CN瞬态(过剩电子近似平均分布在N、C及-CH₃上, 图21). 随

图 21 CH₃CN⁻三种共振态. 红色圆弧代表负电荷相对分布比例; 蓝色圆弧则代表自旋密度相对分布比例; CN transient态: 自旋密度近似等价分布在三个区域($\rho_N \approx \rho_C \approx \rho_{-CH_3}$); quasi-C2-resonance态: $\rho_N > 0.5$; quasi-N-resonance态: $\rho_C > 0.5$ ^[83] (网络版彩图)

Figure 21 Three resonance states of CH₃CN⁻. The size of red arcs denotes the relative charge distributions, and the size of blue arcs denotes the relative spin density distributions at the three local spaces (-CH₃, C2, N). The CN transient: no spin density (ρ) at any local place exceeds 0.5. The quasi-C2-resonance: $\rho_N > 0.5$. The quasi-N-resonance: $\rho_C > 0.5$ ^[83] (color online).

后引起周围水分子极化和重排, 且进一步靠近CH₃CN⁻的相应原子. 进而, 在溶剂热涨落下呈现两个不同的CH₃CN⁻共振演化通道, 诱发不同的质子转移反应. 在CN瞬态, 荷负电的C2原子(与N相连的C)与一水分子间形成一个较弱的氢键, 从而进一步引发CH₃CN⁻由CN瞬态转变为准共振态(quasi-C2-resonance). 在后续演化中, 这两种态相互转化, 且使得该氢键进一步加强. 在某个瞬间自发发生H₂O到C2的质子转移, 并生成最稳定的产物CH₃CHN自由基. 而此时CH₃CN中N原子一直与周围的水分子维持着氢键作用. 然而, 热涨落也可诱导CH₃CN⁻ CN瞬态与另一共振态(quasi-N-resonance)之间的相互转化, 诱发H₂O向N的质子转移, 并生成亚稳定的trans-CH₃CNH自由基. 可见, 电子加合物CH₃CN⁻展现不同的共振动力学, 且控制着不同的质子转移通道及产物^[83].

5 溶剂化电子体系功能特性

溶剂化电子是一类限域的特殊量子点. 它不仅呈现特殊的量子行为与电子性质, 而且溶剂化电子的存在或掺杂也赋予凝聚态体系一些独特的结构与性质, 如非线性光学性质、超导性、高的催化性质、探针性质等, 且具有较高的热稳定性, 使其表现出非常有应用前景的宏观功能性. 此类功能体系主要包括溶剂化电子掺杂的缺陷晶体、固态或玻璃态电子化物、金属溶解电解质、电子包合物等, 其主要特征是显含溶剂化

电子态以及过剩电子与环境介质具有特殊的相互作用. 这里介绍三个代表性的功能特性: 包含水合物特殊的溶剂化能力、独特的包合物磁性及电场调控、溶剂化电子增强的核自旋耦合. 当然, 诸多潜在功能性质有待开发.

5.1 电子俘获包合物

包含水合物是一类特殊的水框架结构, 由各种不同尺寸的内部囚禁了各种小分子的水笼堆叠而成. 尽管它展现为具有框架结构的多孔晶体, 但结构明显不同于分子筛、MOF、COF等, 属于氢键框架结构. 有意义的是, 这种由水分子组成的框架结构其笼内具有非极性/弱极性/疏水特征, 倾向于包含烃类分子. 晶体结构测定表明, 众多的小分子(如 CH_4 、THF等烷烃, CH_3OH 等醇类, 苯及氮杂苯等芳香性有机分子; CO_2 、 N_2 、 H_2 等无机小分子; 自由基等)能够形成包含水合物. 在生命体系中也发现了此类包含水合物结构的存在. 而且, 已有实验表明这类包含水合物能够俘获过剩电子形成电子加合物, 包括客体辅助俘获电子, 从而表现为特殊的溶剂化电子特性. 通过对代表性组分的单笼包含水合物计算(图22)发现了很有意义的现象, 即此类包含水合物具有明显增强的电子结合能力. 电子结合模式主要表现为内部阴离子态和氢键网络弥散

态, 或者是二者共存态. 特别是, 一些疏水性(疏电子)分子(如 CH_4), 其包含水合物具有明显增强的电子结合能力; 而弱亲电子分子如苯或其他芳香性分子, 其电子结合能力也明显改进等.

对氮杂苯(哒嗪/Pd、嘧啶/Pm、吡嗪/Pz、吡啶/Py)和苯包含水合物计算表明^[84], 主客体相互作用(氢键和静电作用)赋予水笼独特的溶剂化效应, 从而改变了氮杂苯/苯的结构和性质, 包括: C-H伸缩发生蓝移, 绝热电子亲和势从负值转变为比较大的正值, 成为更好的电子载体等. 俘获的电子寄宿于客体分子(氮杂苯), 主要表现为两种结构: 正常的阴离子结构 $\text{A}^-@cage$ 及其质子转移结构 $[\text{AH}\cdot\text{OH}]^-@cage$ (图22), 而苯包合物只有一种阴离子结构($\text{Ph}^-@cage$). 过剩电子定域在氮杂苯的 π^* -LUMO进而增强了 $\text{N}\cdots\text{HO}$ 氢键, 红外光谱中也发现新的氢键吸收峰. 此外, 主体水笼与客体分子之间的相互作用是过剩电子能够定域的主要驱动力, 并且受到客体分子质子亲和力和偶极矩的影响. 电子定域化使得主体水笼和客体分子之间静电相互作用增强, 进一步稳定了客体阴离子. 可见包含水合笼是一种新型的溶剂化模型, 可用于稳定氮杂苯及其阴离子或其他疏电子客体, 且使之变成电子载体. 显然, 这些发现对设计新的冰晶材料以及发现它们的实际应用具有重要价值.

图 22 (a) 甲烷包含水合物结构(A-型及B-型)及电子结合模式; (b) 代表性的包含水合物 $[\text{PdH}\cdot\text{OH}]^-@5^{12}6^4$ 、 $[\text{PmH}\cdot\text{OH}]^-@5^{12}6^4$ 、 $[\text{PzH}\cdot\text{OH}]^-@5^{12}6^4$ 、 $[\text{PyH}\cdot\text{OH}]^-@5^{12}6^4$ 的电子结合模式^[84] (网络版彩图)

Figure 22 (a) The methane clathrate hydrate structures (A-type and B-type) and electron binding mode; (b) the electron binding modes of the representative clathrate hydrates $[\text{PdH}\cdot\text{OH}]^-@5^{12}6^4$, $[\text{PmH}\cdot\text{OH}]^-@5^{12}6^4$, $[\text{PzH}\cdot\text{OH}]^-@5^{12}6^4$, $[\text{PyH}\cdot\text{OH}]^-@5^{12}6^4$ ^[84] (color online).

5.2 电子包合物磁性质及电场调控

不同于上述包含水合物的电子载体性质, 包含水笼也可包含自由基或带电荷的物种而具有电子学或自旋电子学性质, 从而在冰磁性材料中具有潜在应用价值. 通过对三种双电子包含水合物(双笼结构的 $(\text{H}_2\text{O})_{44}^{2-}$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_{48}^{2-}$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_{52}^{2-}$)计算研究^[76,77]发现了有趣的磁耦合现象: (1) 两个被捕获的过剩电子通过“电子渗透氢键网络”的方式发生自旋耦合作用, 表现出显著的反铁磁性耦合性质(图23). 这是一个新颖的耦合机制, 既不是传统的“通过空间”(through-space)耦合也不是传统的“通过键”(through-bond)耦合, 其耦合强度主要依赖于双电子包合物中两个被束缚电子的分布状态和中心间距. 电子分布越弥散, 两电子中心距离越小, 其重叠越多, 越有利于电子之间相互耦合, 磁性也就越大; (2) 更有趣的是, 通过外界施加电场可以有效地调控被俘获电子的状态, 从而调节磁耦合大小, 甚至在反铁磁性和顺磁性或反磁性之间实现切换, 达到磁性调控或磁性开关的目的. 可见双电子包含水合物磁耦合特性不仅为磁性功能材料设计提供了新思路, 而且还揭示了电场调控效应.

5.3 NMR探针属性

核自旋耦合常数是核磁共振的一个重要指标. 通常认为两个耦合单元可以“通过键”或“通过空间”进行耦合, 且耦合单元之间的电子分布都对核自旋-自旋耦合常数起着决定作用. 分子簇中的过剩电子可以作为

“桥”来连接两边的分子, 也即“通过溶剂化电子”(through-solvated electron)来实现核自旋耦合^[85]. 显然, 过剩电子对连接单元之间的核自旋耦合常数会产生显著影响. 以HF溶剂化电子簇为例, 研究表明过剩电子的存在可以显著增强体系中 ^{19}F - ^{19}F 核自旋耦合, 且增强的幅度与桥和耦合单元之间的能量差成反比, 与耦合单元之间的定域轨道指标成正比. 同时还与耦合单元的电子分布有关. 与 ^1H 核、 ^{13}C 核不同, ^{19}F 核与作为桥的过剩电子之间有较强的相互作用, 因此导致相关的耦合常数对过剩电子结合更加敏感.

对笼型电子包合物, 溶剂化电子对极性分子簇中核自旋 J -耦合作用也有较大影响^[85]. 与强束缚态电子不同, 溶剂化电子弥散地分布在溶剂分子之间, 其受分子或原子核吸引较弱. 这种特殊的弥散的离域溶剂化电子能够起到“桥”的作用而显著增强其耦合的单元之间的核自旋 J -耦合(图24). 与 J_{HH} 相比, J_{FF} 耦合常数在F核与溶剂化电子“桥”之间的强耦合作用下显著增加, 且增强的幅度依赖于溶剂化电子的结构和状态. 可通过耦合路径上的共价特性和溶剂化电子与耦合单元之间的电荷转移量进行定量描述. 对含F溶剂化电子团簇中核自旋 J_{FF} -耦合作用与溶剂化电子有关性质之间关系的准确表征可进一步丰富溶剂化电子功能性质方面的信息, 对探索其可能的应用(如基于信号增强的NMR探针)具有指导意义, 也可为深入实验研究溶剂化电子提供新依据.

6 溶剂化电子模式电荷迁移

电荷迁移是化学反应、物理现象中的基本的过程, 也是生物或材料等众多功能过程中的一类常见现象, 起着非常重要的作用. 尽管传统生物电荷转移机制及功能问题已有众多研究, 一些问题已有定论, 但仍有较多的机制问题期待解决. 特别是电子转移中电子是否显性迁移及是否经历非价态途径或溶剂化电子模式展现为生物电子长程迁移的新视点, 需要进一步澄清. 业已证明, 一些蛋白质局域单元(α -螺旋、氨基酸侧链基团、 β -转角等)可以作为空穴转移中继站进行辅助电荷长程迁移^[86-92]. 特别是构成蛋白质的主要形式—— α -螺旋, 其端部区域很容易形成空穴传递中继站. 且随着 α -螺旋的增长, 其端部区域的电离能变低, 因而容易失掉一个电子形成空穴. 当 α -螺旋的氨基

图 23 双笼水合双电子自旋耦合机理^[76,77] (网络版彩图)

Figure 23 The spin coupling mechanism of hydrated dielectron^[76,77] (color online).

图 24 HF 团簇及含 HF 水簇溶剂化电子的核自旋 J -耦合模式(a)及电子定域函数空间分布(b, 自上而下为 $e^-@((H_2O)_{22}(HF)_2)$, $e^-@((H_2O)_{12}(HF)_4)$, $e^-@((H_2O)_6(HF)_2)$) [85] (网络版彩图)

Figure 24 The nuclear spin J -coupling modes in HF clusters and the HF-water cluster solvated electrons (a) and electron localization function spatial distribution (b, from top to bottom $e^-@((H_2O)_{22}(HF)_2)$, $e^-@((H_2O)_{12}(HF)_4)$, $e^-@((H_2O)_6(HF)_2)$) [85] (color online).

酸残基数大于8时, 其端部的电离能小于色氨酸侧链的电离能, 形成空穴的能力更强。对于螺旋帽的影响, 研究表明不同的螺旋帽会不同程度地影响 α -螺旋端部电离势。总之, α -螺旋电离势比蛋白质其他区域偏低, 容易产生电子空穴, 从而增强其空穴传导能力。另外, 螺旋帽的动态结合(离开、复合)可更有效地调节蛋白质空穴传递速率及效率。可以想象, 与此类似, 蛋白质结构单元也可扮演有效的电子转移中继站, 其主要特点就是在长程迁移过程中转移的电子可以与蛋白质电子中继站结构单元以Rydberg轨道、偶极结合或低能价空轨道方式结合成亚稳的暂态(即溶剂化电子态或预溶剂化电子态、湿电子态等), 继而跳跃转移。

基于本课题组关于生物体系电荷转移机理及溶剂化电子研究的工作积累, 我们进一步检验评价了一些生物介质辅助电子迁移的中继站作用及特征, 表征了部分生物组分其结构对中继站性能的调控作用以及相关的过剩电子迁移机制[93-99]。

6.1 α -螺旋及肽链电子转移中继站

α -螺旋不仅具有空穴中继站功能, 也同时具有电子中继站能力。同样肽链片段也可利用其N-端和C-端传导电子和空穴。为证明这一推断, 我们计算评估了 α -螺旋和三种线性肽链的电子中继站能力(Structure a/任意肽片段: $H-(Gly)_n-CH_3$, Structure b/N-端结构: $^+NH_3-(Gly)_n-CH_3$, Structure c/C-端结构: $H-(Gly)_n-COOH$, 其中 n 为肽骨架氨基酸数目, 图25), 结果表明肽链、N-

端结构寡肽、C-端结构寡肽、 α -螺旋N-端均可作为新型的电子中继站辅助电子跳跃转移, 为缺乏电子转移隧道途径提供了替代方式(长程跳跃)[93]。这些不同结构的肽链的介导能力与链长、链扭曲或弯曲以及端基结构密切相关, 而 α -螺旋的N-端介导能力不仅依赖于上述因素, 也与是否加帽有关。特别是, 如果肽链上没有显含正电荷的基团, 肽链的局域偶极而不是全局偶极决定肽链的电子结合位和结合能力。一般对于具有 $-COOH$ 或 $-NH_3^+$ 端基基团的线性或准线性寡肽, 过剩电子倾向于以偶极束缚态且具有合适的结合能结合在 $-COOH$ 位, 或具有相当大的电子结合能以Rydberg态结合在 $-NH_3^+$ 基团。对于肽链片段, 在其线性结构时即使肽链很长其电子结合能力也较差。但扭曲/弯曲可以有效地改善其电子结合能力, 使之成为有效的电子结合位点或中继站。对 α -螺旋, 毫无疑问其N-端可以俘获过剩电子, 且螺旋增长可大大增加电子结合能力。由于过剩电子长程跳跃转移是一个超快过程, 上述论断还没有得到实验证实。但目前已观察到的有关肽螺旋的电荷跳跃迁移可以认为是很好的间接证据。当然, 电子转移授受体间电势差、蛋白质环境以及共存的结构水分子等均可能改变这些蛋白质结构单元的中继站能力进而影响电子跳跃机理。

6.2 3_{10} 螺旋中继站

类似地, 3_{10} -螺旋可以通过其C-端和N-端调节蛋白质长程电荷转移, 扮演双重中继站的角色(图26)[94]。但

图 25 三类肽链结构及局域偶极相互作用(A)及电子结合情况(B)^[93] (网络版彩图)

Figure 25 Three types of peptide chain structures and interaction among the local dipoles (A) and the electron binding modes (B) ^[93] (color online).

图 26 3₁₀螺旋肽双重中继站功能示意图^[94] (网络版彩图)

Figure 26 The schematic plot of dual relay function of 3₁₀ helix peptide ^[94] (color online).

与 α -螺旋不同的是螺旋度不同导致螺旋肽两端具有不同程度的电负性, 同样也不同于线性肽. 因此, 具有不同的电场调控规律. 对于3₁₀-螺旋, 肽单元的有序排列同样使螺旋C-端呈明显的电负性, N-端则呈明显的电正性, 但电负性/电正性与肽链长度的关系与 α -螺旋有所不同. 3₁₀-螺旋C-端的电离势与螺旋长度、HOMO能级以及偶极矩成反比. 随着氨基酸数目的增加, 电离势迅速下降, 甚至低于比较容易氧化的色氨酸残基, 这充分说明螺旋C-端容易失去电子, 形成空穴. 而3₁₀-螺旋N-端的电子亲和势与螺旋长度和偶极矩成正相关, 而与LUMO能级成反比. 随着氨基酸数目的增加, 螺旋的电子亲和势逐渐增大, 螺旋N-端容易结合自由电子扮演电子转移中继站的角色. 3₁₀-螺旋C-端和N-端作为蛋白质长程电荷转移的双重中继站, 不仅受螺旋长度的影响, 还受帽化作用、邻近基团的协作和竞争、溶剂化环境的影响. 与已知的空穴中继站(色氨酸、酪氨酸支链基团等)和电子中继站(质子化的赖氨酸、精氨酸支链基团等)的介导能力相比, 3₁₀-螺旋两端的中

继站能力是可调的. 因此, 可协助和调节不同蛋白质的长程电荷转移.

6.3 β -转角中继站及动态效应

β -转角同样能作为双重中继站来调节蛋白质电荷转移, 其中, β -转角的N-端为电子转移中继站, 而C-端则为空穴转移中继站(图27(a))^[95]. 一般来讲, 一个最简单的 β -转角三肽单元的电子或空穴转移中继站能力比较弱, 但延长了其C-端或N-端的 β -单链后, 电子结合能力或空穴形成能力可大大提高, 且提高的幅度与其整体构型以及 β -转角所连接的链的长短及方式有关. C-端连接一个 β -单链构成一个弯钩结构, 此单链的增长能够极大地提高 β -转角N-端的电子结合能力. 这是因为链长越长, 整体偶极子极性就越大, 正电中心N-端的正电性随着极性增大而增强, 而负电中心C-端的空穴形成能力并没有较大变化. 这主要是因为局部偶极效应导致空穴分散. 如果N-端连接一个 β -单链构成另一种弯钩, 单链增长能够极大地提高转角C-端的空穴形成能力, 同样是因为它能够增强整体偶极子的极性以及C-端的负电性. 但对转角N-端的电子结合能力却影响甚微, 因为局部偶极子分担了一部分过剩电子. 对于两端支链均为延长的发卡结构, 与两种弯钩结构比较来说, 发卡结构的 β -转角的电子结合能力和空穴形成能力均相应减弱. 这是因为发卡结构 β -转角的C-端和N-端连接的链长同时增长, 造成整个结构的大偶极子极性并不特别强, 因此正电中心和负电中心的特性也相应削弱. 可见, 此类 β -转角的整体极性在调控其电荷转移中继站特性方面起着关键作用, 并通过改变结构单元的最高占据轨道和最低未占据轨道的分布和

图 27 β -转角双重中继站功能示意图(a)及有关性质动态变化(b)^[95,96] (网络版彩图)

Figure 27 The schematic plot of dual relay function of β -turn peptide (a) and the dynamics changes of relevant properties (b) ^[95,96] (color online).

能量来实现。而局部偶极子引起的弱极性则起到微弱的辅助作用。另外，转角区域的氢键是影响整体偶极子或局部偶极子的极性方向的关键。

考虑到分子振动的内在属性，本课题组进一步评估了 β -转角寡肽分子中继站的动态性质，证实了 β -转角寡肽作为有效电子长程转移中继站，其中继站性质可以通过分子振动进行调节(图27(b))^[96]。振动可引起分子结构的瞬时变化，因此也可改变 β -转角寡肽分子中继站性质，包括LUMO能量、垂直电子结合能、电子结合模式以及相应的电子加合物的SOMO能量等。不同的振动模式导致不同的结构畸变，对 β -转角分子中继站性质和中继站能力有着不同程度的影响。其中，分子的垂直电子亲合势与LUMO能量、SOMO能量之间呈现近似的线性负相关。这些中继站性质会随着振动演化过程而变化，其电子结合模式也可能会发生些许改变，变化幅度取决于振动模式。显然， β -转角寡肽的动态中继站属性可以应用到蛋白质长程电荷迁移，不仅揭示了分子振动在蛋白质结构序列的电子中继站性质方面所起的作用，也为蛋白质长程电荷转移动力学研究提供了新的视角。

另外，其他因素也会影响蛋白质中继站特性，如供受体间的氧化还原电动势、氨基酸竞争、加帽效应、电介质环境等，有待更进一步的理论和实验研究。

6.4 电场驱动的蛋白质结构单元过剩电子爬坡迁移

蛋白质肽链(线性肽链、 α -螺旋等)不仅可以作为电子转移中继站，也可作为导线传导电子^[97,98]。尽管过剩电子倾向于结合在肽链、螺旋的N-端，但在电场的

驱动下过剩电子也可以沿肽/螺旋逆偶极方向爬坡传递(图28(a))。其传递机制及动力学对蛋白质功能过程及螺旋/肽涂层器件的电荷转移极其重要。对电场调控的过剩电子沿线性寡肽的非线性电子转移研究表明^[97]，外电场对电子在线性寡肽中的结构、电子特性以及转移行为具有调控作用。一方面，电场可以大幅度调控肽链的电子结合能力和偶极矩大小，这主要归因于内外电场的竞争作用以及外电场引起的电子转移。随着电场的增加，在低电场时，电子结合能力和偶极矩都轻微降低。而在高电场时，电子结合能力大幅度增加，偶极矩先大幅度增加后在更高电场时温和增长。不同肽链链长影响电场的调节幅度。链长越长，肽链对电场的调节越敏感。另一方面，在电场调控下，电子自旋密度和单占据轨道分布呈现非线性分布变化，表明电场驱动的一种特殊的电子爬坡迁移行为。随着电场增加，过剩电子从肽链的N-端转移到C-端，且分别跳过了与N-端和C-端相邻的一个偶极单元，而不是一个接一个的偶极单元跳跃方式。

对 α -螺旋来说，外电场调控表现出不同的过剩电子爬坡迁移行为(图28b)^[98]。在与 α -螺旋内部电场相反的外加电场作用下，典型 α -螺旋肽的电子性质及过剩电子沿肽链的转移动力学呈现非线性变化。即不同强度的电场可以在不同程度上调节 α -螺旋肽链结合电子的能力、分子前线轨道能量及分布、偶极矩等性质。垂直电子亲和能和分子前线轨道计算表明 α -螺旋肽链的结合电子能力在弱电场作用下会降低，在强电场下会大幅度增强。偶极矩在弱电场作用下适度增强到一个阈值，在强电场作用下，在这个阈值附近平缓变化。随电场强度线性增强，分子前线轨道分布和电子分布

图 28 线性肽链局域偶极作用及外电场驱动的电子爬坡迁移(a)及螺旋肽电场驱动的电子爬坡迁移自旋密度分布示意图(b) [97,98] (网络版彩图)

Figure 28 The local dipole interaction of linear peptide chain and applied field driven electron uphill migration (a) and the spin density distribution change of applied field driven electron uphill migration along helix peptide (b) [97,98] (color online).

分析证实, 过剩电子从 α -螺旋肽链N-端采用不规则跳跃模式转移到C-端的爬坡迁移行为。特别是, 不同链长的 α -螺旋肽链对外电场的敏感度不同, 链长越长, 外加电场的影响越明显。对比外加电场对线性肽链电子逆向迁移的影响, 在外加电场驱动下, 过剩电子也存在沿肽链爬坡迁移行为这一系统规律。

显然, 电场驱动的电子沿肽链/螺旋肽逆偶极场爬坡迁移使得人们增加了对螺旋肽电子性质和电子转移行为的等方面的认识, 为蛋白质电子器件设计中如何调控电子转移提供了新思路。

6.5 溶剂化电子转移

一般来讲, 除了过剩电子在定域化过程中具有迁移动力学特征, 溶剂化的电子也呈现明显的迁移动力

学。转移表现为三种情况: (1) 溶剂化电子从一个溶剂化结构转变为另一个溶剂化结构, 两种结构具有明显不同的空间位置, 但仍然保持溶剂化电子态, 如上述溶剂化电子的时间演化动力学; (2) 溶剂化电子向靶点分子转移, 溶剂化电子转变为溶剂化的价阴离子, 真正意义上的溶剂化电子消失; (3) 溶剂化双电子的电子分离与复合, 即一个电子从溶剂化双电子结构转移至另一个区域形成溶剂化单电子, 溶剂化双电子分解为两个溶剂化的单电子, 或者两个溶剂化单电子合并到一个区域而转变为溶剂化双电子, 其中包含了一个溶剂化电子从其区域转移至另一个溶剂化电子的区域。

对于水及水溶液, 模拟证明两个过剩电子在水中存在两种溶剂化形式^[63]: 单笼水合双电子(e_2^{2-} _{aq})和关

图 29 水中水合电子对复合过程($e_{aq}^- \cdots e_{aq}^- \rightarrow e_2^{2-}$)模拟轨迹的瞬态结构. 轨道等值面图中黄色和绿色各代表一个电子, 具有不同的自旋. 在时间演化中, 黄色笼电子渐渐流入绿色笼中, 形成单笼水合双电子(e_2^{2-})^[63] (网络版彩图)

Figure 29 The snapshot structures in the simulation trajectory of the recombination of the hydrated electron pair in water ($e_{aq}^- \cdots e_{aq}^- \rightarrow e_2^{2-}$). The yellow and green colors in the orbital isovalue surfaces denote the different spin electrons. In time evolution, the yellow cavity electron gradually flows into the green cavity, forming the single-cavity structured hydrated dielectron (e_2^{2-})^[63] (color online).

联的双笼水合电子对($e_{aq}^- \cdots e_{aq}^-$). 热力学积分法计算的氧化还原电位表明, 水合双电子形式具有略高的热力学稳定性, 水合电子对通过溶液构型涨落可以向水合双电子转化. 可以采用不同的升温来模拟局域活化从而实现此热力学转化. 有趣的是这种电子复合或一个溶剂化的电子从其溶剂化笼转移至另一个溶剂笼采用完全不同于传统热活化电子转移模式, 而是通过溶剂构型涨落驱动电子渐渐流动的方式来实现转移(图 29). 在转移过程中, 由于热力学驱动力及溶液构型热涨落, 俘获电子的溶剂笼重组形变, 首先导致一个溶剂笼的少部分电子流至另一个溶剂笼. 同时, 电子的减少进一步导致原始笼去稳定化, 从而更加速了电子的流出. 对目标笼来讲, 电子的流入导致笼结构重组、稳定化, 同时增加了对额外电子的吸引力. 随着时间的演化, 一个电子从其溶剂笼渐渐流入目标溶剂笼, 直到原笼塌陷, 电子完全转入目标笼, 完成转移, 即实现溶剂化电子对的复合, 成为溶剂化双电子.

模拟证明, 在溶剂化电子反应过程中也采用类似的转移机制^[99]. 即溶剂化电子可引起生物单元损伤与破坏. 除了辐射产生的预溶剂化电子利用溶液导带直接转移至靶点生物分子结构单元并与之结合发生进一步的化学反应, 本课题组通过动力学模拟业已证明, 已经溶剂化的电子也可热活化转移至靶点分子, 从而诱导其局域损伤与破坏(图 30). 显然, 靶点的电子亲和能

力是主要热力学驱动力. 靶点的吸引及溶液热涨落辅助可实现电子从溶剂笼渐渐流入靶点分子的局域低能空轨道, 转变靶点为其电子加合物, 为进一步的断键反应提供了条件.

7 总结与展望

溶剂化电子作为一种新型量子点体系、电子的特殊存在形式, 展现了独特的结构性质、超快时间演化动力学以及具有广泛应用前景的功能性质, 特别是其与众多的化学过程密切相关, 吸引了越来越多研究者的关注. 本文总结了本课题组近年来溶剂化电子计算模拟研究的系列进展, 其中包括一些代表性介质中溶剂化电子的结构、性质、定域及时间演化动力学, 溶剂化双电子结构性质及电子自旋耦合动力学, 溶剂化电子反应性, 基于溶剂化电子的体系功能性及电荷迁移动力学等. 通过建立可信的理论计算和动力学模拟方法, 此类弱束缚电子体系有别于强束缚态核实及价态电子特殊的稳态及动态性质得以表征, 为理解众多可能关联过剩电子超快行为的现象、开发基于此类溶剂化电子体系的功能特性等奠定了基础.

需要特别说明的是, 随着超快监测技术的提高, 人们对各类功能过程中溶剂化电子现象有了初步的观察积累, 并逐渐认识到了溶剂化电子所扮演的重要作用

图 30 水合电子向靶点转移诱导DNA损伤与破坏(a)及水合电子活化转移机理(b)^[99] (网络版彩图)

Figure 30 The DNA damage and lesion induced by hydrated electron migration to the target (a) and the activation transfer mechanism of hydrated electron (b) ^[99] (color online).

以及开发溶剂化电子结构、性质及动力学的重要性,且溶剂化电子的新特性、新规律等方面的开发已呈现经久不衰的趋势^[100~102]。特别是溶剂化电子参与的可能功能过程研究已引起人们更广泛的关注^[13,15,16,103~115],比如,在燃料敏化电池或离子电池中,黏性电子的介质传输及跨界面转移对电池机理与性能具有重要影响^[13,103~104];在离子液/金属电极界面,自金属电极至离子液逸出的电子展现飞秒溶剂化动力学^[16];金属电极界面电子转移涉及复杂的电子溶剂化过程^[15,105];纳米氢化金刚石-水溶液界面能有效产生 $\text{OH}^\bullet$ 和溶剂化电子^[106~108],或通过其他电子源提供电子进入水溶液可高选择性地还原 CO_2 或 N_2 ^[108~112],特定的CdS/LDHs异质结可产生内置电场,从而有效地向水溶液中输运溶剂化电子,改善氨合成的光催化活性^[113];溶剂化电子可影响甚至调控声致化学发光^[114],溶剂化电子催化^[115],调控材料功函^[116]等,溶剂化电子均扮演了关键角色,甚至控制作用。

虽然在溶剂化电子或弱束缚电子研究方面业已取得较大进展,但仍面临着巨大的挑战。对这一基本量

子粒子在复杂的介质环境中的稳态与动态特性、在物质功能上或有关功能过程中如何发挥作用、如何调控物质的性质或性能等方面,还远没有搞清楚。比如,特殊介质环境中溶剂化电子的结构及动力学,溶剂化电子参与的各类化学、物理或生物功能等过程的机理以及扮演的重要作用,溶剂化电子催化反应性等,人们并不非常清楚溶剂化电子如何发挥作用。除了与超快过程有关的溶剂化电子特性外,与相对稳态的溶剂化电子的结构状态有关的功能性质,如电子化物、固体缺陷溶剂化电子、流体溶剂中的金属等呈现的超导现象、强的非线性光学性质、探针性质、超强金属性等,在材料学及相关领域更展现了勃勃生机,但有意义的进展还极为欠缺。因此,这些方面研究必将成为相关领域的热点。

总之,溶剂化电子涉及众多领域的诸多方面,且扮演着极其重要的角色,具有广阔的应用前景。上述诸多问题有望在不远的未来得到解决,溶剂化电子必将在各种相关领域展现其潜在的电子特性及优异的功能性。

参考文献

- 1 Kevan L. *Acc Chem Res*, 1981, 14: 138–145
- 2 Paik DH, Lee IR, Yang DS, Baskin JS, Zewail AH. *Science*, 2004, 306: 672–675
- 3 Young RM, Neumark DM. *Chem Rev*, 2012, 112: 5553–5577
- 4 Gu J, Leszczynski J, Schaefer Iii HF. *Chem Rev*, 2012, 112: 5603–5640
- 5 Alizadeh E, Sanche L. *Chem Rev*, 2012, 112: 5578–5602

- 6 Turi L, Rossky PJ. *Chem Rev*, 2012, 112: 5641–5674
- 7 Selloni A, Carnevali P, Car R, Parrinello M. *Phys Rev Lett*, 1987, 59: 823–826
- 8 Ehrler OT, Neumark DM. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 769–777
- 9 Zurek E, Edwards P, Hoffmann R. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8198–8232
- 10 Chiesa M, Paganini MC, Giamello E, Murphy DM, Di Valentin C, Pacchioni G. *Acc Chem Res*, 2006, 39: 861–867
- 11 Verlet JRR, Bragg AE, Kammrath A, Cheshnovsky O, Neumark DM. *Science*, 2005, 307: 93–96
- 12 Onda K, Li B, Zhao J, Jordan KD, Yang J, Petek H. *Science*, 2005, 308: 1154–1158
- 13 Peter L. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1839–1847
- 14 Zhao J, Li B, Onda K, Feng M, Petek H. *Chem Rev*, 2006, 106: 4402–4427
- 15 Lapointe F, Wolf M, Campen RK, Tong Y. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 18619–18627
- 16 Muller EA, Strader ML, Johns JE, Yang A, Caplins BW, Shearer AJ, Suich DE, Harris CB. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10646–10653
- 17 Unger I, Seidel R, Thürmer S, Pohl MN, Aziz EF, Cederbaum LS, Muchová E, Slaviček P, Winter B, Kryzhevoi NV. *Nat Chem*, 2017, 9: 708–714
- 18 Savolainen J, Uhlig F, Ahmed S, Hamm P, Jungwirth P. *Nat Chem*, 2014, 6: 697–701
- 19 Wang F, Fu Y, Ziffer ME, Dai Y, Maehlein SF, Zhu XY. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 5–16
- 20 Boudaïffa B, Cloutier P, Hunting D, Huels M A, Sanche L. *Science*, 2000, 287: 1658–1660
- 21 Margulis CJ, Annappureddy HVR, De Biase PM, Coker D, Kohanoff J, Del Pópolo MG. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20186–20193
- 22 Xu C, Durumeric A, Kashyap HK, Kohanoff J, Margulis CJ. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17528–17536
- 23 Saenko EV, Takahashi K, Feldman VI. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 2896–2899
- 24 Garrett BC, Dixon DA, Camaioni DM, Chipman DM, Johnson MA, Jonah CD, Kimmel GA, Miller JH, Rescigno TN, Rossky PJ, Xantheas SS, Colson SD, Laufer AH, Ray D, Barbara PF, Bartels DM, Becker KH, Bowen Jr. KH, Bradforth SE, Carmichael I, Coe JV, Corrales LR, Cowin JP, Dupuis M, Eisenthal KB, Franz JA, Gutowski MS, Jordan KD, Kay BD, LaVerne JA, Lyman SV, Madey TE, McCurdy CW, Meisel D, Mukamel S, Nilsson AR, Orlando TM, Petrik NG, Pimblott SM, Rustad JR, Schenter GK, Singer SJ, Tokmakoff A, Wang LS, Zwier TS. *Chem Rev*, 2005, 105: 355–390
- 25 Bednarek J, Erickson R, Lund A, Schlick S. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 8990–8991
- 26 Singh DJ, Krakauer H, Haas C, Pickett WE. *Nature*, 1993, 365: 39–42
- 27 Johnson LE, Sushko PV, Tomota Y, Hosono H. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 10007–10012
- 28 Dye JL. *Science*, 2003, 301: 607–608
- 29 Edwards PP. *Science*, 2011, 333: 49–50
- 30 Kim SW, Shimoyama T, Hosono H. *Science*, 2011, 333: 71–74
- 31 Lee K, Kim SW, Toda Y, Matsuishi S, Hosono H. *Nature*, 2013, 494: 336–340
- 32 Akola J, Kohara S, Ohara K, Fujiwara A, Watanabe Y, Masuno A, Usuki T, Kubo T, Nakahira A, Nitta K, Uruga T, Weber JKR, Benmore CJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 10129–10134
- 33 Matsuishi S, Toda Y, Miyakawa M, Hayashi K, Kamiya T, Hirano M, Tanaka I, Hosono H. *Science*, 2003, 301: 626–629
- 34 Simon SH. *Science*, 2009, 324: 1022–1023
- 35 Kukushkin IV, Smet JH, Scarola VW, Umansky V, von Klitzing K. *Science*, 2009, 324: 1044–1047
- 36 Debnath T, Maity P, Maiti S, Ghosh HN. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2836–2842
- 37 Zhang L, Yan S, Cukier RI, Bu Y. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 3767–3772
- 38 Wang Z, Zhang L, Chen X, Cukier RI, Bu Y. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 8222–8226
- 39 Wang Z, Zhang L, Cukier RI, Bu Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1854–1861
- 40 Wang Z, Liu J, Zhang M, Cukier RI, Bu Y. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 207601
- 41 Liu P, Zhao J, Liu J, Zhang M, Bu Y. *J Chem Phys*, 2014, 140: 044318
- 42 Reimers JR, Hall LE. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 3730–3744
- 43 Santoro F, Barone V, Gustavsson T, Improtà R. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 16312–16322
- 44 Hassinen A, Moreels I, De Nolf K, Smet PF, Martins JC, Hens Z. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20705–20712
- 45 Benedetti E, Kocsis LS, Brummond KM. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 12418–12421

- 46 Cianci M, Tomaszewski B, Helliwell JR, Halling PJ. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 2293–2300
- 47 Zhang W, Ji M, Sun Z, Gaffney KJ. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2581–2588
- 48 Koch M, Rosspeintner A, Angulo G, Vauthey E. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 3729–3736
- 49 Gao J, Müller P, Wang M, Eckhardt S, Lauz M, Fromm KM, Giese B. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1926–1930
- 50 Zhu XQ, Zhang MT, Yu A, Wang CH, Cheng JP. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2501–2516
- 51 Warren JJ, Mayer JM. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7546–7547
- 52 Xia C, Peon J, Kohler B. *J Chem Phys*, 2002, 117: 8855–8866
- 53 Gutsev GL, Sobolewski AL, Adamowicz L. *Chem Phys*, 1995, 196: 1–11
- 54 Shkrob IA, Takeda K, Williams F. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 9132–9144
- 55 Mitsui M, Ando N, Kokubo S, Nakajima A, Kaya K. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 153002
- 56 Liu J, Cukier RI, Bu Y. *J Chem Theor Comput*, 2013, 9: 4727–4734
- 57 Larsen RE, Glover WJ, Schwartz BJ. *Science*, 2010, 329: 65–69
- 58 Uhlig F, Marsalek O, Jungwirth P. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 3071–3075
- 59 Turi L, Madarasz A. *Science*, 2011, 331: 1387
- 60 Jacobson LD, Herbert JM. *Science*, 2011, 331: 1387
- 61 Larsen RE, Glover WJ, Schwartz BJ. *Science*, 2011, 331: 1387
- 62 Liu J, Cukier RI, Bu Y, Shang Y. *J Chem Theor Comput*, 2014, 10: 4189–4197
- 63 Gao L, Zhang L, Fu Q, Bu Y. *J Chem Theor Comput*, 2021, 17: 666–677
- 64 Boero M, Parrinello M, Terakura K, Ikeshoji T, Liew CC. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 226403
- 65 Coe JV, Williams SM, Bowen KH. *Int Rev Phys Chem*, 2008, 27: 27–51
- 66 Bartels DM, Takahashi K, Cline JA, Marin TW, Jonah CD. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 1299–1307
- 67 Shkrob IA, Glover WJ, Larsen RE, Schwartz BJ. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 5232–5243
- 68 Gao L, Bu Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 13807–13818
- 69 Zhang R, Bu Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 18868–18879
- 70 Zhang M, Zhao J, Liu J, Zhou L, Bu Y. *J Chem Phys*, 2013, 138: 014310
- 71 Zhou L, Bu Y. *Comput Theor Chem*, 2013, 1016: 54–61
- 72 Li W, Zhang Z, Yang H, Wu X, Liu J, Bu Y. *J Chem Phys*, 2012, 136: 105101
- 73 Zhang C, Bu Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 23812–23821
- 74 Zhang C, Bu Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 2816–2825
- 75 Liu J, Wang Z, Zhang M, Cukier RI, Bu Y. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 107602
- 76 Luo Q, Zhang C, Bu Y. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 7635–7641
- 77 Luo Q, Bu Y. *Int J Quantum Chem*, 2019, 119: e25916
- 78 Wu X, Gao L, Liu J, Yang H, Wang S, Bu Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 26854–26863
- 79 Zhang C, Bu Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 19797–19805
- 80 Wang S, Zhao P, Zhang C, Bu Y. *J Phys Chem B*, 2016, 120: 2649–2657
- 81 Wang S, Zhang C, Zhao P, Bu Y. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 13971–13979
- 82 Wang S, Zhao P, Zhang C, Bu Y. *ChemPhysChem*, 2016, 17: 1669–1677
- 83 Wang S, Liu J, Zhang C, Guo L, Bu Y. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 9212–9219
- 84 Zhang H, Luo Q, Cheng S, Fu Q, Bu Y. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 28466–28477
- 85 Zhang C, Luo Q, Cheng S, Bu Y. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 689–695
- 86 Chen X, Bu Y. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 9713–9720
- 87 Chen X, Zhang L, Wang Z, Li J, Wang W, Bu Y. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 14302–14311
- 88 Chen X, Xing D, Zhang L, Cukier RI, Bu Y. *J Comput Chem*, 2009, 30: 2694–2705
- 89 Chen X, Zhang L, Zhang L, Wang J, Liu H, Bu Y. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 16681–16688
- 90 Chen X, Zhang L, Zhang L, Sun W, Zhang Z, Liu H, Bu Y, Cukier RI. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 1637–1641
- 91 Chen X, Ma G, Sun W, Dai H, Xiao D, Zhang Y, Qin X, Liu Y, Bu Y. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4515–4524

- 92 Chen X, Bu Y. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 18861–18867
- 93 Han B, Chen X, Zhao J, Bu Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 15849–15859
- 94 Zhang M, Zhao J, Yang H, Liu P, Bu Y. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 6385–6393
- 95 Zhang R, Liu J, Yang H, Wang S, Zhang M, Bu Y. *ChemPhysChem*, 2015, 16: 436–446
- 96 Song X, Zhang F, Bu Y. *J Comput Chem*, 2019, 40: 988–996
- 97 Song X, Fu Q, Bu Y. *ChemPhysChem*, 2019, 20: 1497–1507
- 98 Song X, Bu Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 1464–1474
- 99 Zhao J, Wang M, Fu A, Yang H, Bu Y. *ChemPhysChem*, 2015, 16: 2348–2356
- 100 Ghalgaoui A, Fingerhut BP, Reimann K, Elsaesser T, Woerner M. *Phys Rev Lett*, 2021, 126: 097401
- 101 Lan J, Kapil V, Gasparotto P, Ceriotti M, Iannuzzi M, Rybkin VV. *Nat Commun*, 2021, 12: 766
- 102 Baranyi B, Turi L. *J Phys Chem B*, 2020, 124: 7205–7216
- 103 Lunchev AV, Liu Z, Li W, Ruan S, Su H, Yazami R, Grimsdale AC. *J Electroanal Chem*, 2020, 875: 114148
- 104 Liu Z, Lunchev AV, Li W, Ruan S, Yazami R, Grimsdale AC, Su H. *ACS Omega*, 2019, 4: 4707–4711
- 105 Stähler J, Deinert JC, Wegkamp D, Hagen S, Wolf M. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3520–3524
- 106 Brun E, Girard HA, Arnault JC, Mermoux M, Sicard-Roselli C. *Carbon*, 2020, 162: 510–518
- 107 Ukraintsev E, Kromka A, Janssen W, Haenen K, Takeuchi D, Bábor P, Rezek B. *Carbon*, 2021, 176: 642–649
- 108 Zhu D, Zhang L, Ruther RE, Hamers RJ. *Nat Mater*, 2013, 12: 836–841
- 109 Zhang L, Zhu D, Nathanson GM, Hamers RJ. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9746–9750
- 110 Rybkin VV. *J Phys Chem B*, 2020, 124: 10435–10441
- 111 Mota-Lima A. *Electrocatalysis*, 2020, 11: 618–627
- 112 Rumbach P, Xu R, Go DB. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: F1157–F1161
- 113 Zhang G, Dai T, Wang Y, Meng Y, Xie B, Ni Z, Xia S. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 288: 119990
- 114 Sharipov GL, Gareev BM, Vasilyuk KS, Galimov DI, Abdrakhmanov AM. *Ultrason Sonochem*, 2021, 70: 105313
- 115 Sviatenco LK, Gorb L, Leszczynska D, Okovytyy SI, Shukla MK, Leszczynski J. *Struct Chem*, 2021, 32: 521–527
- 116 Huang S, Gao L, Fu Q, Bu Y. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 3274–3280

Solvated electrons in the complex media: a review

Yuxiang Bu^{*}

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

**Corresponding author (email: byx@sdu.edu.cn)*

Abstract: Solvated electrons are a type of weakly-bound electrons which are confined in solvents or surrounding media and are different from the atomic core and valence electrons. Their main characters are that the electron(s) are solvated by solvent molecules or micro-surrounding media, and are novel entities and special quantum dot systems. They have quite unique structures, properties and dynamics, and exhibit the promising applications. In this review, we summarized the serial research progress about the solvated electrons in the complex media by our group, including the structures, states, properties, time-evolution dynamics of their character parameters in the complicated media, a series of chemical reactions and physical process associated with solvated electrons, and functionality of solvated electron systems, discussed their characteristics and regularities, and also presented the outlook for the further development of the solvated electrons.

Keywords: solvated electron, dynamic spin coupling, chemical reactivity, electron transfer, functionality of complicated systems

doi: [10.1360/SSC-2021-0040](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0040)