

浓溶液与界面环境下水辐解自由基超快动力学 反应研究

姜志文, 马骏*

(中国科学技术大学 核科学技术学院, 安徽 合肥 230026)

摘要: 水被电离辐射(光子、快速电子、X射线、重离子等)作用分解产生羟基自由基、水合电子、氢自由基等活性自由基, 它们活性高、寿命短, 在核工业、新能源开发和放射医学领域扮演着重要角色, 但原位实时研究水辐解自由基的反应动力学是一项挑战性工作。脉冲辐解技术是一种研究瞬态反应中间体及其基元反应动力学的实验技术, 通过超快高能辐射引发自由基生成, 并能够实时可控解析瞬态中间体的化学结构及其反应动力学。该文综述了近年来均相和界面水体系内自由基脉冲辐解的研究进展, 并对脉冲辐解技术的发展进行了总结和展望。

关键词: 辐射化学; 自由基化学; 脉冲辐解; 瞬态光谱

中图分类号: O544.2; O643.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2024)10-1559-15

Ultrafast Kinetics Studies of Free Radical from Water Radiolysis in Concentrated Solutions and Interfacial Environments

JIANG Zhi-wen, MA Jun*

(School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China,
Hefei 230026, China)

Abstract: The decomposition of water by ionizing radiation (photons, fast electrons, X-rays, heavy ions, etc.) produces reactive radicals, such as hydroxyl radicals, hydrated electron, hydrogen radicals. These radicals are highly reactive and short-lived, and play crucial roles in the nuclear industry, new energy development, and radiation medicine. However, the time-resolved study of the reaction kinetics of radicals during water radiolysis is a challenging task. Pulse radiolysis is an experimental technique used to study the kinetics of transient reaction intermediates and their radical reactions. This technique triggers radical generation through ultrafast high-energy radiation and provides real-time, controllable resolution of the chemical structure of transient intermediates and their reaction kinetics. In this article, we review recent progress in the study of free radical in homogeneous and interfacial aqueous systems by pulse radiolysis, and we summarize and anticipate future developments in pulse radiolysis technique.

Key words: radiation chemistry; free radical chemistry; pulse radiolysis; transient spectrum

液态水是人类在地球上生存的关键化合物, 几乎参与了所有生物和化学过程。液态水暴露在电离辐射(光子、快速电子、X射线、重离子等)下的现代物理和化学在光子科学、放射治疗、反应堆水化学、辐射化学、核燃料循环等领域具有重要意义^[1-3]。例如, 反应堆水分子受辐射电离与激发后会产生一系列活性物种(e^- 、 $H\cdot$ 、 $OH\cdot$), 这些辐解物种可能使得反应堆包壳材料表面发生腐蚀, 导致放射性物质释放。脉冲辐解实验证实, 水合电子与包壳材料的界面反应会产生或传导损伤到反应堆材料中。近年来, 随着脉冲辐解技术的不断发展, 研究者能够更加精确地捕捉这些短寿命活性物种在皮秒甚至亚皮秒的生成与反应机制^[2]。然而, 脉冲辐解技术也面临着一些挑战。例如, 随着辐射剂量的增加, 自由基产生的非线性效应逐渐显现, 如何在高剂量下准确表征自由基的动态行为是当前技术发展的瓶颈之一。此外, 材料与水界面的复杂性和多变性也增加了研究的难度, 需要更高精度的探测手段和理论模型。克服这些挑战, 将有助于进一步提高核反应堆的安全性和效率, 延长其使用寿命。

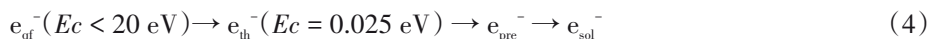
收稿日期: 2024-08-19; 修回日期: 2024-09-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11975122)

* 通讯作者: 马骏, 博士, 教授, 研究方向: 辐射化学, E-mail: majun0502@ustc.edu.cn

自由基在大气环境中同样起着重要作用,尤其是在空气污染和光化学烟雾的形成中。臭氧(O_3)在光照下分解生成的自由基(如 $\cdot OH$ 和 $NO_3\cdot$)能够与大气中的污染物反应,导致一系列复杂的次生污染物生成,最终影响空气质量^[4]。理解这些自由基的反应机制,有助于开发更有效的空气污染控制策略和模型。在生物体内,自由基既是正常生理过程的副产物,也与多种疾病的发生有关。荧光探针和电子顺磁共振技术已直接观察到细胞内自由基(如 $\cdot OH$ 和 $O_2\cdot^-$)水平随外界刺激的相关变化。同时,过量的自由基会引发氧化应激,损伤细胞,引发衰老、癌症和心血管疾病^[5]。脉冲辐解技术在生物医学领域的应用也取得了相应进展,通过精确追踪生物体系中自由基的产生和消除过程,能够帮助揭示抗氧化剂的作用机理。尤其是对于新兴的闪光放疗(Flash radiotherapy)技术,脉冲辐解有望解析超高剂量率对各类活性粒种辐射产额和反应活性的影响,进而构建闪光放疗的基本原理^[6]。

自X射线和天然放射现象发现以来,水辐解引起的化学反应在过去一个世纪内被广泛研究。水分子在高能光子或带电粒子的电离作用下形成的初级物种为水阳离子自由基 H_2O^+ 。通过随后的超快质子转移, H_2O^+ 产生 H_3O^+ 和 $\cdot OH$ (反应1)^[7]。此外,激发态水分子(H_2O^*)在电子跃迁时间尺度内发生解离,形成 $\cdot OH$ 和氢原子。这些反应(1~4)的发生速度比沿轨迹扩散的自由基的扩散速率更快,通常被认为是水辐解中最早的物理化学事件^[8-9]。自由基生成后,会迅速与周围分子发生反应,而这些反应的产物在溶液中继续参与后续反应,形成复杂的自由基反应路径。



自皮埃尔·居里和玛丽·居里首次发现辐射的化学效应以来,研究人员一直需要工具来精确地传递电离辐射进行科学研究,起初只能通过开发放射性源和构建功率不断增加的X射线管来实现。20世纪中叶,粒子(主要是电子)加速器作为连续辐射源逐渐成为辐射化学家使用的主要工具。20世纪60年代,脉冲辐解技术的发展极大地提高了研究辐射诱导的化学动力学的能力。它利用短脉冲高能电子的照射在水体系内生成大量自由基,结合超快的时间分辨光谱技术,阐明瞬态自由基反应过程,可以在从皮秒到秒的广泛时间尺度上进行分子水平的反应观察,并实现对每一步氧化还原过程的可控研究。此外,通过建立合适的反应条件,脉冲辐解可以选择性地生成所需的中性和带电自由基,用以研究特定的瞬态氧化还原反应过程。

近年来,核能等清洁能源成为我国实现能源转型的重大需求之一,核应用和核安全的相关基础研究也日益紧迫。福岛核电站泄露事件至今余波难平,更提醒人们需要对电离辐射下溶液和界面体系中的自由基水化学进行更加全面、准确的研究。例如,核反应堆冷却剂(如高温水、熔盐)的辐解会导致与冷却剂接触的金属材料表面发生腐蚀,影响反应堆安全运行^[10]。因此,利用脉冲辐解开展浓溶液和界面环境下的物理化学变化产物测量和动力学研究是核能与核技术安全应用的核心需求。相关的基础研究可为核能与核安全、乏燃料后处理、放射性废物处置等领域提供基础数据支持^[11],减少辐射效应造成的不利影响。

1 脉冲辐解技术

1.1 发展历程

1968年,Hunt等^[12]利用S波段电子直线加速器产生的精细结构电子脉冲及其Cherenkov光,首次实现了频闪皮秒脉冲辐解技术。该技术中直线加速器产生的纳秒单脉冲实际上为多组皮秒脉冲电子束组成的宏脉冲,高能电子束(20 MeV)产生的Cherenkov光(450~800 nm)为分析光源,利用该发射光和皮秒电子束的同步和光延迟技术实现不同时刻对具有皮秒分辨率的瞬态产物的检测。该技术观察到20 ps时即有水合电子(e_{aq}^-)生成,并探讨了电子对多种离子和有机化合物的反应性。但这一方法对电子加速器的稳定性要求较高且控制较为复杂,于上世纪八十年代已不再使用。

1975年,真正意义上的第一代皮秒脉冲辐解装置于美国阿贡国家实验室首次问世^[13]。该装置采用L波段微波加速的电子直线加速器产生2 ns脉宽的脉冲电子,再将其通过亚谐波预聚束系统并加速得

到脉宽为 30 ps 的电子束, 同时使用条纹相机实现了瞬态产物的皮秒时间分辨检测。日本东京大学核工程研究实验室(NERL)也通过 S 波段直线加速器得到了 10 ps 的单脉冲^[14]。这些系统在 20 世纪 80 年代进一步改进为“双直线加速器”, 其中一个直线加速器作为脉冲源, 另一个产生 Cherenkov 光作为分析光源^[15]。随着飞秒激光器技术的发展, 飞秒激光可以取代 Cherenkov 光作为探测光, 进一步提高脉冲辐解装置的分辨率。2000 年, 大阪大学使用 L 波段电子加速器作为激发源, 首次实现了飞秒激光与电子脉冲的同步, 将脉冲辐解分辨率提升至 2 ps^[16-17]。之后, 布鲁克海文国家实验室^[18]、巴黎南大学^[19]、东京大学^[20]、大阪大学^[21]和早稻田大学^[22]等研究结构均应用超快激光的光电效应产生低发射度的光阴极电子束, 结合同步的超快激光探测, 构建了新一代超快脉冲辐解装置, 其中电子束脉冲宽度最小约为 100 fs。国内脉冲辐解技术始于 1983 年, 北京师范大学使用直线电子加速器研制了我国第一台微秒脉冲辐解装置^[23]。随后, 中国科学院上海应用物理研究所采用热离子阴极直线加速器于 1990 年建立了国内第一台纳秒脉冲辐解装置^[24]。

1.2 装 置

脉冲辐解装置主要由超快激光系统、超快脉冲电子源、电子束与激光同步探测系统和瞬态表征系统 4 部分组成, 如图 1 所示^[6]。

脉冲电子源给出的高强度(单个脉冲的剂量约达 1~100 Gy)、短脉宽($<10^{-9}$ s)的辐射, 可在受照样品中引起分子的激发和电离, 并产生足够高浓度的各种瞬态产物(如激发态、离子、自由基等)。这些瞬态产物往往在某些特征的波段上对光有强烈吸收。将分析光源发出的检测光通过受照样品, 经光学系统聚光和单色仪分光后由光探测器接收, 后者将透射光的强度转换为输出电流, 脉冲辐照后电流随时间的变化反映了瞬态产物浓度的变化, 从而可给出样品中由辐射引起的瞬态产物衰变或积累的反应动力学信息。在不同波长上观察脉冲辐照后样品透射率或吸收率随时间的变化, 可得到瞬态产物在不同时刻的吸收光谱。

脉冲辐解实验中存在多种可能导致误差的来源。首先, 辐射脉冲的宽度和强度不均匀性可能导致实验过程中自由基的产生与分布出现偏差。为控制这一误差, 需严格校准电子加速器, 并利用同步系统精确控制电子束与分析光同步。另一个常见的误差来源是探测系统的灵敏度和响应速度。由于脉冲辐解研究的时间尺度通常在皮秒至微秒级别, 检测系统的时间响应必须足够快, 以避免信号混叠或失真。使用高灵敏度的检测器, 如 pulse-probe 和条纹相机, 并对其进行频繁校准, 能够有效减小此类误差。此外, 样品环境(如温度、压力和溶液的纯度)可能对自由基的反应速率产生影响。通过精确控制实验条件, 确保环境稳定性, 可以减少这些外界变量引入的误差。

1.2.1 超快激光驱动系统 超快激光系统的目的是应用激光的光电效应产生低发射度的光阴极电子束。同时, 由于产生光电子的超快激光脉冲必定和电子束脉冲同步, 并且激光脉冲的可重复性高、稳定性好, 允许信号积累和通过吸光度的微弱变化来检测瞬态产物, 因而可以将超快激光脉冲分束, 以其中一束激光作为探测光来分析超短寿命的化学物种。

1.2.2 超快脉冲电子源 超快电子源将为脉冲辐解装置提供飞秒脉冲宽度的大电荷量电子束, 是整个装置的核心部分。第一代基于皮秒直线加速器热离子阴极的脉冲辐解装置需加装亚谐波预聚束系统, 而使用光阴极电子枪作为电子源则无需此装置, 这使得整个加速器结构更加紧凑, 对设备的屏蔽工作更简单、成本更低。因此光阴极系统在枪与辐解靶间的电荷传输效率和磁脉冲压缩效率方面都有非常大的优势。以巴黎南大学 ELYSE 装置为例, 电子由 Cs₂Te 光电阴极材料产生, 经射频枪在初始阶段输出电子束(功率为 8.3 MW, 能量为 4 MeV), 而后加速至 8 MeV。经聚焦和偏转后, 电子束(脉宽 7 ps)

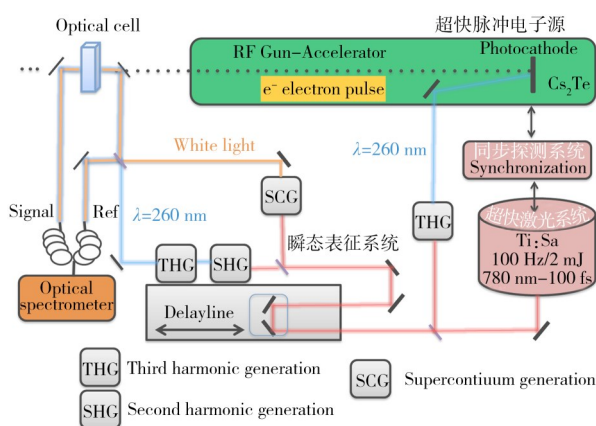


图 1 超快脉冲辐解装置原理示意图(以法国巴黎南大学 ELYSE 装置为例)^[6]

Fig. 1 Scheme of the ultrafast pulse radiolysis device at the University of Paris-Sud, France^[6]

将传送至相应实验平台^[19]。

1.2.3 同步探测系统 电子束与激光同步探测系统包括激光和电子束时间测量系统以及电子束和分析光的同步系统,其中激光电子束的探测系统将精确测量电子束及激光脉冲的时间分布、电子束与分析光的相对到达时间,同步系统将精确控制电子束与分析光的同步。

1.2.4 瞬态表征系统 对于短寿命自由基的表征,可以采用的方法包括时间分辨吸收光谱^[19]、时间分辨微波电导^[25]以及时间分辨电子自旋共振^[26]等,其中时间分辨吸收光谱最为广泛,其所测量的体系能够基本满足人们对大多数物质辐射化学基础反应过程的研究需求。

采用时间分辨吸收光谱的纳秒级脉冲辐解测量系统的应用主要基于光电探测器和高带宽示波器。对飞秒级的超快脉冲辐解装置来说,需要利用光学延迟配合示波器或者利用条纹相机来实现瞬态表征。目前,国际主要超快脉冲辐解设备一般采用3种不同方法测定自由基反应动力学:(1)Pulse-probe测量技术(东京大学、大阪大学、早稻田大学);(2)光纤束单发耦合技术(OFSS)^[27],通过将不同长度(相当于光学延迟)的光纤整合为一个光纤束,在一次脉冲(Single shot)内记录动力学过程(布鲁克海文国家实验室);(3)条纹相机(巴黎南大学)。

本文将结合课题组在水体系内自由基反应动力学的研究,综述脉冲辐解在均相和界面两个体系中自由基典型反应方面的研究进展。

2 水自由基阳离子(H₂O⁺)反应研究

H₂O⁺的化学反应性在1962年水合电子发现后不久即引起了关注。Hamil等^[28-29]提出,使用足够高浓度的溶质(如NaX(X=Cl、Br、F、I)或硫酸盐)可以在水合之前捕获水中的空穴。稳态清除剂或时间分辨纳秒脉冲辐解测得的次生自由基NO₃[·]、Cl₂^{·-}或SO₄^{·-}的高产额部分归因于H₂O⁺向阴离子的电子转移^[28-30]。同时,根据低温电子顺磁共振(EPR)测量结果,DNA内部水合层中产生的H₂O⁺被认为是一种直接型损伤^[31]。这些早期研究表明,无论是在均相溶液中还是在界面生物体系中,H₂O⁺都可能在[·]OH自由基生成之前引发氧化反应。然而,这些结果目前缺乏直接的实验证据,因为反应的时间尺度太短(约100 fs)。此外,由于辐射对溶质的直接影响与溶质被H₂O⁺氧化产生的化学物质相似,这两种反应之间的特殊性并不明显,使得H₂O⁺在氧化反应中的作用仍然存在争议。因此,本节将介绍利用高浓度溶液实现对H₂O⁺超快电子转移的重要观测。学者们通过在皮秒尺度上观察次生自由基(如NO₃[·]、SO₄^{·-}、X₂^{·-}(X=Cl、Br)和H₂PO₄[·])的形成,明确了参与反应的H₂O⁺的辐射产额与溶质浓度的函数关系,并对同位素效应进行了对比研究。研究表明,在化学反应中,H₂O⁺或D₂O⁺的反应性在与质子传递生成[·]OH或[·]OD自由基的竞争过程中发挥着更重要的作用。进一步通过对入射电子诱导的径迹反应的扩散动力学进行模拟,首次对多种溶质中H₂O⁺自由基清除分数进行了半定量估算。此外,H₂O⁺氧化还原电位值的估算结果表明,H₂O⁺是水溶液中最强的氧化自由基。最后,H₂O⁺的氧化作用可能会扩展到界面或生物体系,因为它们与浓溶液中的水化学密切相关。

2.1 H₂O⁺在卤化物溶液中的反应性

以Cl⁻水溶液为例,在370 nm处可观察到辐射引发的Cl⁻离子的氧化反应瞬态产物,具体反应如下:



反应(5)是直接效应,即辐射电离Cl⁻离子生成Cl[·]。当溶液中溶质的电子数与水的电子数相比不可忽略时,即发生该反应(Cl⁻浓度高于0.5 mol/L)。水辐解后发生反应(6),但由于发生了反应(7),所以该反应为平衡反应。反应(8)受扩散控制,最终反应(9)中的电子转移非常快,当H₂O⁺与Cl[·]接触时即发生氧化反应。图2中报道的初始吸收对应于ClOH^{·-}和Cl₂^{·-}自由基的形成,它们在370 nm处有吸收,但具有不同的消光系数^[32]。ClOH^{·-}自由基通过与[·]OH的平衡反应产生,Cl₂^{·-}则由Cl[·]的直接电离和可能由H₂O⁺氧化形成的Cl[·]与Cl⁻的快速反应产生。由于各种自由基在370 nm处的消光系数已知,因此可以

通过动力学模拟分析自由基的产额。动力学模拟表明, 电子脉冲内 Cl_2^- 的生成随 Cl^- 浓度的提高显著增加。这同时揭示了 Cl^- 的直接电离不能单独解释短时间尺度上大量快速生成 Cl_2^- 的原因。

在 5.5 mol/L Cl^- 溶液中, 扩散动力学模拟的预测结果如图 3 所示。标准水辐解模型显示产物形成速度非常慢, 预测的最大值远低于观察到的吸光度。假设有 0.24% 的能量直接沉积到 Cl^- 中, 可引入 Cl^- 的直接电离过程, 此时得到的模型预测的动力学同样太慢, 且最大值仍低于观察到的吸光度。显然, 短时间内加速 ClOH^- 和 Cl_2^- 自由基生成的唯一方法是 Cl^- 与水的瞬态物种反应。当引入 Cl^- 与 H_2O^+ 的反应后, 预测的吸光度值明显提高, 且生成速率更快。对于 5.5 mol/L Cl^- 溶液, 几乎 30% 的 H_2O^+ 直接氧化 Cl^- 才能匹配观察所得的吸光度测量值。因此, 高浓度 Cl^- 溶液中, H_2O^+ 将直接氧化 Cl^- 形成 $\text{Cl}^\cdot$, 随后 $\text{Cl}^\cdot$ 与 Cl^- 在很短的时间尺度上反应生成 Cl_2^- 。值得注意的是, $\text{Cl}^\cdot$ 的还原电位非常高, 只有强氧化物质才能将 Cl^- 转化为 $\text{Cl}^\cdot$ 。

2.2 H_2O^+ 在高浓度酸性溶液中的反应性

由于直接电离的次生自由基产额尚不完全明确, 各种浓度下 H_2O^+ 的确切辐解产额和反应性仍有待阐明。硫酸溶液是研究 H_2O^+ 反应性的理想体系^[33-35]。图 4 显示了皮秒时间尺度上 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在不同浓度 (1 ~ 18 mol/L) 硫酸溶液中的吸收光谱^[36], 其在 450 nm 处有典型的吸收带, 该吸收带的形状与浓度无关, 消光系数也未在浓硫酸中发生显著变化^[33]。由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 HSO_4^- 之间的解离平衡, 当溶液浓度升高时, 吸收只略微向更高的波长偏移。由于已知在这个观测时间尺度上, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的形成并不对应于 SO_4^{2-} 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基的反应, 因此只有两种可能途径产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 即直接电离和与 H_2O^+ 的超快电子转移。从图 4 中可以看出, 经剂量校正后, 随着硫酸浓度从 1 mol/L 增加到 12 mol/L, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的吸光度与辐解产额的关系随着硫酸浓度的增加而增加。这可以归因于直接电离效应。然而, 随着硫酸浓度从 12 mol/L 升高至 18 mol/L, 吸光度不断下降。这些结果表明, 直接电离不是唯一的影响, 解释 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的形成至少有两种途径, 否则吸收将不断增加。这即证明在飞秒的时间尺度上一定存在 H_2O^+ 的超快氧化过程, 这是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 另一部分产额的原因。

根据 H_2O^+ 产额与溶质电子分数之间的函数关系可以概括上述反应过程 (图 5)。首先, 在极低浓度或稀释介质中, 直接效应和 H_2O^+ 氧化作用都不重要, 因为未观察到 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的形成。其次, H_2O^+ 的产额与浓度有很大关系, 特别是在 12 mol/L 以下, 实验观察到随着溶质浓度的增加, 产额呈持续上升趋势。这与预测一致, 表明 H_2O^+ 的电子转移概率在浓度较高时更大。第三, 在 12 mol/L 后, 产额达到饱和, 为 $(4.8 \pm 0.5) \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$, 与报道的纯水中皮秒级的 $\cdot\text{OH}$ 自由基产额相近^[37]。该结果说明当大于 12 mol/L 浓度后, $\cdot\text{OH}$ 的所有前驱体都会与溶质发生反应。第四, 在较低浓度下, 氟化溶液和氢化溶液中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产额存在显著差异 (图 5)。密度泛函理论模拟表明, H_2O^+ 的电子转移是通过亚飞秒电荷迁移进行的, 不受同位素影响^[38]。而质子转移由于所涉及的振动模式与质量有关, 受到同位素效应的影响。因此, D_2O 中比 H_2O 中更有效的电子转移反应可以证明触发的氧化反应与质子转移反应是竞争关系。

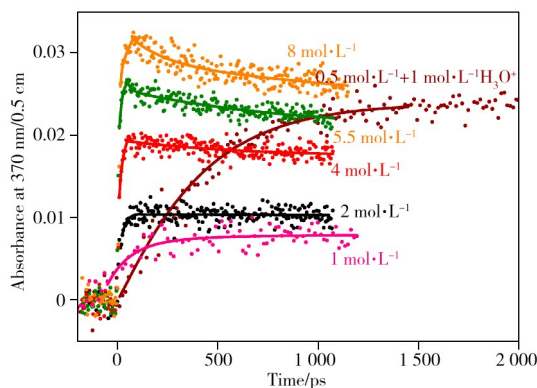


图 2 不同浓度下 NaCl 水溶液中 370 nm 处的瞬态动力学 (Cl^- 的氧化产物, 每次脉冲 22.5 Gy)^[32]

Fig. 2 Transient kinetics observed at 370 nm in a wide range of NaCl aqueous solution to show the products of oxidation of Cl^- (22.5 Gy per pulse)^[32]

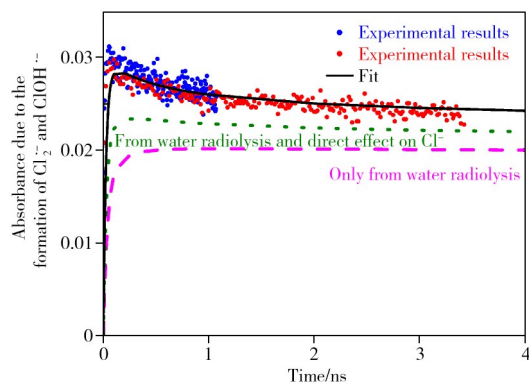


图 3 5.5 mol/L NaCl 溶液中的吸光度衰减 (蓝色和红色数据分别表示短时标和长时标) 以及径迹反应的模型模拟 (每次脉冲 22.5 Gy)^[32]

Fig. 3 Observed absorbance decay (blue and red data for short and long time scale) in solution containing 5.5 mol/L NaCl (22.5 Gy per pulse) with model simulations of spur reactions^[32]

dashed line: simple water model alone without any direct effect; dotted line: with direct ionization of Cl^- ; solid line: with direct ionization of Cl^- and 30% scavenging of H_2O^+ by Cl^- (虚线: 单纯的水模型, 没有任何直接影响; 点线: Cl^- 直接电离; 实线: Cl^- 直接电离, Cl^- 清除 30% 的 H_2O^+)

虽然已经有关于 H_2O^+ 对 HNO_3 、 H_2SO_4 和 H_3PO_4 反应性的研究, 但在水体系中还有另外两种令人感兴趣的酸——高氯酸和氢氟酸。但高氯酸直接电离会产生两种自由基($\text{ClO}_4^\cdot$ 和 $\text{ClO}_3^\cdot$), 它们的消光系数很低, 因此不容易正确地推断出 H_2O^+ 的二次自由基产额。同时, 由于氟元素具有较高的电子亲和性, 可能导致单电子对 $\text{F}^\cdot/\text{F}^-$ 具有较高的氧化还原电位, 但这一点目前尚不明确。通过脉冲辐解观察高浓度 HF 溶液中 $\text{F}^\cdot$ 或 $\text{F}_2^\cdot$ 的生成, 对证明 H_2O^+ 的氧化能力是很有意义的。但目前还没有进行这种测量, 因为它需要一个非常特殊的样品池和溶液循环系统。

最近, Loh 等^[39]利用 X 射线自由电子激光进行超快 X 射线脉冲辐解发现了 H_2O^+ 的形成, 并揭示其通过质子转移衰变为 $^\cdot\text{OH}$ 的反应机制。人们可能认为 H_2O^+ 实际上是 $^\cdot\text{OH}$ 在水溶液中的酸性形式, 但 pK_a 值并不清楚。众所周知, $^\cdot\text{OH}$ 自由基会通过一系列复杂的过程攻击最容易被氧化的 DNA 碱基鸟嘌呤分子, 导致各种鸟嘌呤基自由基的形成。高浓度磷酸(6 mol/L)溶液中对辐射诱导鸟嘌呤氧化的研究表明, 强酸条件下所有 $^\cdot\text{OH}$ 自由基仅将鸟嘌呤分子氧化为鸟嘌呤阳离子(G^+)。因此可以推断, 在某些情况下, H_2O^+ 确实表现出与 $^\cdot\text{OH}$ 不同的反应性。

2.3 其它环境下的 H_2O^+ 反应性研究进展

除了高浓度卤化物和酸性溶液的脉冲辐解外, H_2O^+ 的直接氧化也可能发生在其它化学环境中。

(1)核工业中燃料的处理和储存: 乏燃料在高浓度硝酸溶液中处理。在这种情况下, H_2O^+ 可能与硝酸根离子反应生成 $\text{NO}_3^\cdot$ 自由基, $\text{NO}_3^\cdot$ 自由基也是一种强氧化剂。当中低水平放射性废物被水泥或其他材料包覆时, 界面效应显著, H_2O^+ 的生成及其氧化反应尤为关键^[40-43]。此外, 核电站堆芯与水接触时, 界面沉积的辐射量同样十分重要, 日本福岛核电站事故即是如此。虽然没有提供任何证据, 但目前的报道表明, 上述情况可能涉及 H_2O^+ 对金属的腐蚀^[44]。

(2)放射治疗和放射生物学: 大量水分子与 DNA 或蛋白质等生物分子直接接触^[45]。当电离辐射存在时, 部分辐射能量被 DNA 直接吸收, 并破坏糖、磷酸根和核碱基的键, 而一些辐射也被 DNA 附近的水吸收。事实上, 一定量的水与 DNA 相连, 其局部浓度非常高。在这种情况下, 生成的 H_2O^+ 可能会引发与 $^\cdot\text{OH}$ 不同的化学反应。

3 核苷酸溶液中的超快反应过程

在水辐解产生的自由基中, $^\cdot\text{OH}$ 已被证明是通过间接作用对 DNA 造成辐射损伤的主要瞬态物种。这些自由基与 DNA 模型系统(碱基、核苷、核苷酸、定义序列的多核苷酸、单链和双链 DNA、核组蛋白)的反应被广泛研究。在环境温度下, 自由基与 DNA 模型反应的时间尺度从纳秒(ns)到微秒(μs)不等, 并受扩散或活化控制。然而, 这些在稀溶液中进行的研究无法准确模拟生物介质中的辐射损伤,

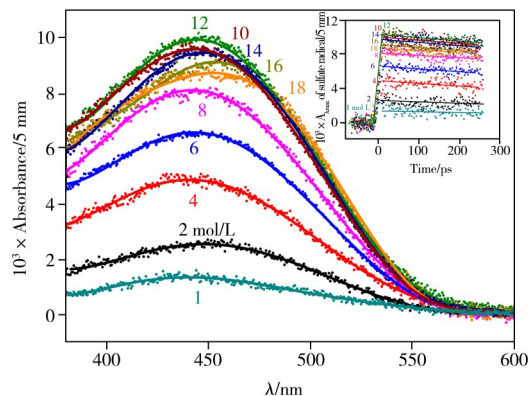


图4 在 7 ps 电子脉冲之后立即观察到的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\text{HSO}_4^\cdot$ 在最大吸收处的瞬态吸收光谱与酸浓度的关系^[36]

Fig. 4 Transient absorption spectrum of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ or $\text{HSO}_4^\cdot$ at maximum of absorption versus concentration of acid observed immediately after 7 ps electron pulse^[36]
Insert figure shows the corresponding transient kinetics of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ or $\text{HSO}_4^\cdot$. The contribution of solvated electron in 1 to 6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 is subtracted from the signal based on the known extinction coefficient at various wavelengths (插图显示了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\text{HSO}_4^\cdot$ 的相应瞬态动力学; 根据不同波长的已知消光系数, 从信号中减去了 1 ~ 6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 中溶剂化电子的贡献)

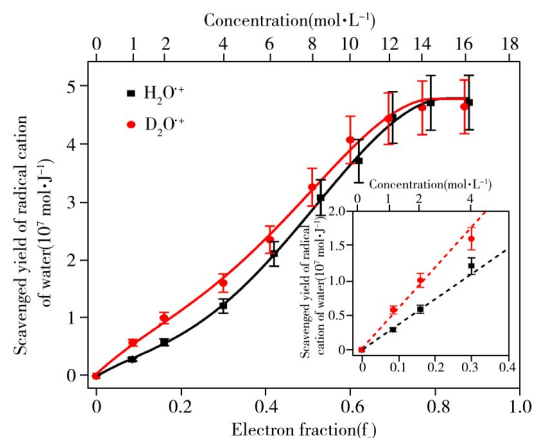


图5 H_2SO_4 和 D_2SO_4 清除 H_2O^+ 的产额与浓度的关系^[6]

Fig. 5 Yields of H_2O^+ scavenging versus concentration case of H_2SO_4 and D_2SO_4 ^[6]

The difference between H_2SO_4 and D_2SO_4 are zoomed in insert figure to better present the isotope effect in proton transfer (插图中放大了 H_2SO_4 和 D_2SO_4 之间的差异, 以更好地显示质子转移中的同位素效应)

因为在细胞环境中, 溶质和水分子紧密接触。在这种情况下, 水辐解产生的初始物种是两个寿命极短的自由基物种: H_2O^+ 和预溶剂化电子。这些物种在 1 ps 内被目标生物分子(如 DNA、蛋白质等)捕获, 与它们固有的质子转移和弛豫反应竞争。此外, 直接辐射效应(即大分子的电离与激发)也变得非常重要, 电离产生的空穴(即未配对的自旋或阳离子自由基位点)会在 DNA 亚单元之间发生快速自旋转移。上述超快过程的探索对于理解直接辐射效应引起 DNA 损伤的机制至关重要。本节通过综述高浓度核苷/核苷酸溶液中的脉冲辐解研究来阐述核苷/核苷酸水平上的空穴转移和热电子介导的键断裂等复杂过程的瞬态反应机制。

3.1 高浓度核苷酸溶液的空穴转移机制

3.1.1 骨架-碱基空穴转移 辐照后的 DNA 分子中, 空穴通过直接电离、碱基到碱基、骨架到碱基等过程转移至最具电正性的碱基鸟嘌呤上^[46-47]。对 DNA 中某一特定位置点(如糖、磷酸盐或碱基)直接电离概率的最佳整体评估由该位点上的价电子数决定^[48-49]。对于 DNA, 约 43% 的电离最初应发生在碱基上, 其余发生在糖-磷酸骨架上^[46-49], 这些构成了价电子电离事件。然而, 在 77 K 下对辐照的 DNA 自由基的 EPR 研究^[46-49]和在室温下对辐照的水合 DNA 的损伤碱基释放研究^[50]表明, 骨架到碱基的空穴转移过程使在碱基上捕获的空穴比例增加至约 77%, 且主要发生在鸟嘌呤碱基上。基于磷酸根基团的电子密度/分数, 预期在 DNA 骨架中通过电离事件形成的磷酸根自由基在骨架到碱基的空穴转移过程中发挥了重要作用^[46-49]。虽然早期稳态研究显示辐照后形成了碳自由基而非磷酸自由基, 但最近有报道发现, 经 77 K 下 X 射线辐照后, 单晶 1, 2-*o*-异丙叉基-3, 5-*o*-苯氧磷酸化- α -D-木糖的 EPR 光谱中出现了磷酸自由基^[51]。此外, 室温下对核糖-5-磷酸溶液的激光光解研究提供了磷酸自由基($\text{O}_3\text{PO}^\cdot$)进行快速($5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)氧化反应的实验证据^[52]。

显然, 骨架到碱基的空穴转移过程应该通过短寿命的磷酸自由基介导的碱基氧化过程发生, 然后是碱基到碱基空穴转移过程(图 6)^[53]。因此, 为研究上述过程, Ma 等^[54]采用皮秒脉冲辐解技术在 6 mol/L H_3PO_4 溶液中探索了 $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ 与不同 DNA 碱基(G、A、T 和 C)的超快反应过程。在 6 mol/L H_3PO_4 溶液中, $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ 磷酸根自由基通过直接电离和 H_2O^+ 引发的 $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ 氧化随后去质子化过程生成^[54]。紫外-可见脉冲辐解光谱分析证明, $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ 直接通过单电子氧化单个 DNA 碱基(G、A 和 T)形成 DNA 碱基自由基。然而, $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ 氧化质子化胞嘧啶碱基的速率似乎太慢导致无法检测。该工作表明 $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ 通过双分子反应氧化核苷酸, 在糖-磷酸骨架直接电离事件中形成的 $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ 会氧化 DNA 碱基。该结论进一步说明, 通过活性中间体(如 $\text{G}(\text{N7H}^+)-\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$)形成双电荷 DNA 碱基阳离子自由基(如 $\text{G}^{2+^\cdot}$)比游离 $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ 氧化 $\text{G}(\text{N7H}^+)$ 的反应更快^[54]。

当然, 这项脉冲辐解研究仅代表磷酸根自由基与 DNA 碱基在高浓度介质(6 mol/L H_3PO_4)中的反应。然而, 考虑到 DNA 中电荷转移过程的三维模型^[55]以及磷酸基团与碱基的接近性, DNA 中的相应反应可能在分子内或分子间发生^[54]。因此, 这两种反应的动力学过程应该不同。尽管如此, 这项皮秒脉冲辐解工作证明了 $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ 氧化弱质子化碱基(胸腺嘧啶)这一过程, 并可作为研究骨架-碱基空穴转移的基础模型^[54]。

3.1.2 碱基-骨架和磷酸根-糖空穴转移过程 77 K 下辐照 DNA 及其模型系统的 EPR 研究表明, 为了成功形成糖自由基, 必须先从单电子氧化的糖-磷酸骨架上快速去质子化^[56-58]。因此, 皮秒脉冲辐解测量被扩展用于研究磷酸根自由基与不同浓度单体 DNA 或 RNA 模型(即尿苷 5'-单磷酸(UMP)、尿苷(Urd)、尿嘧啶(U)、核糖(Rib)和磷酸(P))的反应^[56]。

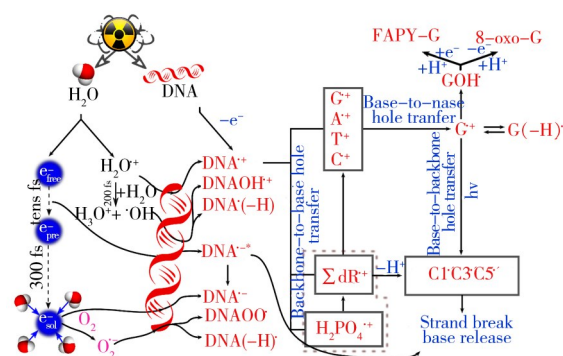


图 6 辐射引发 DNA 损伤的直接和间接效应中涉及的重要反应^[53]

Fig. 6 The important reactions involved in direct-type and in indirect effects of radiation leading to DNA damage^[53]

尿嘧啶衍生物(UMP)因在水中具有较高的溶解度而首先得到研究^[56]。在高浓度 UMP 水溶液中(>0.2 mol/L)施加脉冲后,立即观察到一个在 520 nm 处归属于 H_2PO_4^- 的吸收带。该自由基通过直接电离或向 H_2O^+ 转移电子形成。由于尿嘧啶碱基部分的氧化还原电位低于糖和磷酸根部分^[59],空穴最初被捕获在 UMP 中的尿嘧啶碱基上,即首先形成 U^+MP ^[56]。然而,在 UMP^+ 的构象中,糖-磷酸部分与 U^+MP 相邻,随后发生碱基-糖空穴转移过程。但实验未观察到这一超快的空穴转移到核糖的过程。当 Urd 浓度更高(1.5 mol/L)时,也没有检测到 U^+rd 的瞬态信号^[56]。由于未检测到 U^+MP 和 $[\text{Urd}]^{++}$ 的吸收信号,实验推测 U^+MP 和 $[\text{Urd}]^{++}$ 中的碱基-糖电荷转移过程在皮秒时间尺度内发生。这一碱基-糖空穴转移可能通过隧穿效应或在水中迁移实现(图 7)^[56]。而后, UMP^+ 经历了伪一级衰减过程,半衰期为 2.5 ns。这被认为是磷酸根-糖的空穴转移过程,该过程可能发生在分子内或分子间^[60]。基于在较长时间尺度下对 H_2PO_4^- 与核糖的双分子反应模型的研究($\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{核糖} \rightarrow \text{核糖}^{++} + \text{H}_3\text{PO}_4$),排除了分子间空穴转移途径^[61]。这些结果清楚地表明, UMP^+ 中的核糖部分在几纳秒内通过分子内空穴转移修复了 P^+ 中间体(图 7)^[56]。

该磷酸根-糖空穴转移过程不受温度的影响,因为在高达 60 °C 的温度下, UMP^+ (URP^+) 的寿命和衰减速率无明显变化,表明这一空穴转移过程的能量可以忽略不计^[56]。这证明中性糖自由基的形成主要基于超快的碱基-糖空穴转移或磷酸根-糖空穴转移^[46-49] 机制。此外,在嘌呤和嘧啶碱基阳离子自由基的激发态下,通过碱基-糖电荷和自旋转移过程也可以形成糖自由基^[46-49]。因此,在 UMP 中观察到的 UMP^+ 的衰减以及 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{核糖}$ 溶液中 H_2PO_4^- 的衰减证实了磷酸根-糖空穴转移过程和随后形成的糖阳离子自由基的快速去质子化过程。考虑到磷酸根-糖空穴转移过程,可认为 UR^+P 一旦形成,可在 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{核糖}$ 溶液中保持稳定数十纳秒。文献已经证实,在糖-磷酸主链的 2'-脱氧核糖部分形成的以碳为中心的中性自由基为 DNA 链断裂的前体^[46-47,59]。因此,追踪 DNA 中糖自由基的形成对于阐明辐射的生物学后果至关重要。

3.2 热电子介导的键断裂

尽管从 70 年代到现在的研究已经确定,辐射产生的电子在其各个阶段对 DNA 亚单位(碱基和糖-磷酸骨架)表现出不同的反应性,但这一领域仍然存在激烈的争论^[46-49]。

从各种研究中得出的共识包括以下几点:(1)辐射产生的电子在热化过程被捕获在 DNA 碱基上。(2)类似于碱基-碱基空穴转移过程,通过隧穿效应,辐射产生的附着在所有碱基和骨架上的电子被最具电子亲和性的碱基(T和C)捕获,从而形成胸腺嘧啶和胞嘧啶阴离子自由基($\text{T}^{\cdot-}$ 和 $\text{C}^{\cdot-}$),因此即使在 4 K 下,EPR 光谱也无法观察到鸟嘌呤和腺嘌呤阴离子自由基($\text{G}^{\cdot-}$ 和 $\text{A}^{\cdot-}$)^[46-49,59]。(3)碱基阴离子自由基比其母体化合物具有更强的 Brönsted 碱性,已被证明可发生可逆和不可逆的质子化反应^[62-65]。碱基对 C:G 之间可发生 $\text{C}^{\cdot-}$ 可逆质子化,而 $\text{T}^{\cdot-}$ 不发生类似的可逆质子化。(4)溶剂化电子(e_{sol}^-)不会引起糖-磷酸主链的断裂。这些电子会以阴离子自由基的形式存在于生物分子上,然后进行电子转移或与周围溶剂发生不可逆质子化形成氢加合物自由基^[59,66]。然而,1984 年,Loman 及其团队首次报道了在 γ -射线辐照的无氧冷冻溶液中形成的“干电子”可导致 DNA 链断裂^[67]。随后,Sanche 和其他多个研究团队通过一系列明确的电子束实验发现,低能电子(LEEs)通过解离性电子附着(DEA)在气相和凝聚相中的 DNA 模型系统中引起单链和双链断裂(SSBs 和 DSBs)。Sanche 团队发现低于约 4 eV 的 LEEs 可以通过 DEA 在质粒 DNA 中引起 SSBs,0.5~30 eV 的 LEEs 可以导致聚集损伤^[46-49,59]。

广泛的实验和理论研究已经确定,键断裂的初始步骤涉及电子进入核苷酸碱基的未占据分子轨道之上,这被称为“形状共振”,从而产生激发的瞬态负离子(TNI^*)。需要注意的是,这些“形状共振”

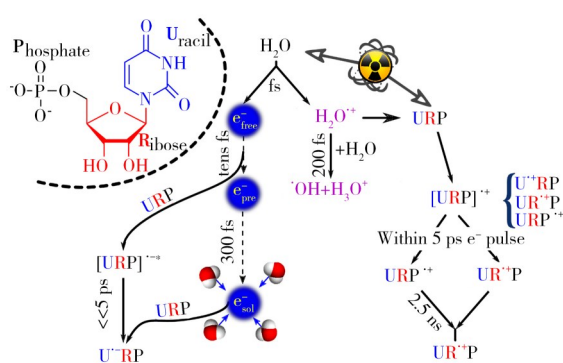


图 7 高浓度 UMP 水溶液辐解过程中发生的超快电荷转移过程^[56]

Fig. 7 Ultrafast processes of charge transfer occurring in radiolysis of highly concentrated UMP water solutions^[56]

URP represents the composition of uracil base(U), ribose(R), and phosphate(P)(URP 代表组成的尿嘧啶碱基(U)、核糖(R)和磷酸(P))

在气相中可以很好地表征,但在凝聚相中会塌陷。形成的 TNI^* 可以迅速导致通过糖-磷酸($\text{C3}'\text{-O3}'$ 或 $\text{C5}'\text{-O5}'$) σ 键断裂或通过 $\text{N1-C1}'$ 糖苷键断裂直接(或明显)发生链断裂或碱基释放^[46-49, 59]。然而这些实验是在真空或微水合分子靶中进行的,不能代表活细胞中的条件。

3.2.1 预水合电子(e_{pre}^-)是否可以通过 DEA 引起键断裂? 一些 77 K EPR 研究显示, e_{pre}^- 与 N-乙酰基丙氨酸甲酯、N-乙酰基脯氨酸和甘氨酸甲酯的反应以及理论计算提供了通过 DEA 发生键断裂的证据^[68]。例如,将辐射产生的 e_{pre}^- 加到 N-乙酰基丙氨酸甲酯上会产生 TNI^* ,随后导致羧酸酯基团裂解产生甲基自由基。80 年代的 EPR 研究表明,通过 e_{pre}^- 加到酯上形成的 TNI^* 会经历 O-C 键断裂^[69]。然而, EPR 光谱研究表明,在 77 K 下, e_{pre}^- 在均相 LiCl 水溶液玻璃中会与乙酰丙酮甲酯反应形成 TNI^* ,并与周围溶剂发生质子化^[70]。因此,可以预期 e_{pre}^- 可通过 TNI^* 的 DEA 机制引起键断裂。然而, EPR 研究表明,在 77 K 下通过将辐射产生的 e_{pre}^- 加到胸苷(Thd)或核苷酸 5'-TMP 的玻璃状均匀 LiCl 水体系中形成的 TNI^* 未导致键断裂^[46-49]。在室温下的稀水溶液中, Lu 等^[71]使用飞秒泵浦-探针激光光谱技术发现,通过 e_{pre}^- 加到选定的核苷酸上形成的 TNI^* 可能导致糖-磷酸键的裂解。然而,与这一提议相反,最近的研究^[56]采用皮秒脉冲辐解证明,在水中通过 e_{pre}^- 加到核苷酸上形成的 TNI^* 不会导致糖-磷酸骨架中的键断裂,支持上述 EPR 光谱结果。

如前所述, e_{qt}^- 通过一系列能量损失过程逐渐热化为溶剂化电子(e_{sol}^-)(图 6)。从 e_{qt}^- 到 e_{sol}^- 的转变伴随着强光吸收的出现,因为电子获得了稳定的量子状态。这已经通过时间分辨技术确定(通常使用高能电子脉冲或激光束)^[56]。从 LEEs 的作用来看,深入了解短寿命非平衡电子的作用将有助于更清晰地了解生物体系内辐射的基本机制及其生物学后果。因此,详细了解溶液中电子附着在 DNA/RNA 上形成 TNI^* 以及 TNI^* 所经历的后续反应途径具有根本重要性^[46-49, 59]。然而,即使在单体 DNA 亚单元(核苷、核苷酸)水平上的这些研究也很缺乏^[56]。这可能是由于飞秒激光光谱技术在研究 TNI^* 的形成及其反应通道中面临的挑战。相反,脉冲辐解通过向溶剂提供高能电子脉冲,从而产生与辐射生物学中一致的 LEEs,因而可以研究辐射产生的电子在液体中的化学反应。

3.2.2 水中 e_{pre}^- 与核苷碱基(X)、核苷和 5'-核苷酸(XMP)的反应性 为探索上述过程,初步采用皮秒(≤ 7 ps)电子脉冲(7 MeV)辐解结合 UV-Vis 瞬态吸收光谱技术探索 e_{pre}^- 与水溶液中的核苷碱基(X)、核苷和 5'-核苷酸(XMP)的反应性。显然,当 e_{sol}^- 的前体与核苷碱基分子在溶解过程中发生竞争反应时,核苷碱基/核苷酸溶液中 e_{sol}^- 的产额比水中的 e_{sol}^- 产额更低。激光触发的脉冲辐解系统连续探测光具有覆盖从 380 nm 到 1 500 nm 的宽光谱范围的优点,可以使用电子脉冲确定产额和瞬态中间体的光谱^[56]。

无论是 e_{pre}^- 还是 e_{sol}^- 都不能在水溶液中通过 DEA 直接解离 DNA 核苷碱基:皮秒脉冲辐解结果表明,中等浓度(≤ 50 mmol/L)的 DNA 核苷碱基溶液中电子的捕获效率不高^[72],特别是嘌呤碱基(G 和 A)并未发生电子捕获。由于核苷酸具有比其碱基更高的固有溶解度,因此研究 e_{pre}^- 和 e_{sol}^- 被核苷酸捕获比研究这些物种被相应的碱基捕获更有效^[72]。嘧啶碱基被发现是更有效的电子捕获剂,反应性顺序为 $\text{T} > \text{C} > \text{A} > \text{G}$ 。这些结果很好地与各种理论方法计算的完全水合(溶解)核苷碱基的绝热电子亲和性数值一致^[73-74]。

这些结果与使用飞秒激光光谱获得的结果明显不同^[71]。然而,它们与 1970 年 Hunt 等获得的结果部分一致^[66]。他们指出,电子与氨基酸和单核苷酸的有效碰撞取决于溶质浓度和溶液 pH 值。Ma 等^[72]采用嵌入图像捕获技术,首次在 7 ps 时观察到 TNI^* 的光谱,即通过 e_{pre}^- 加到核苷酸形成的核苷酸阴离子自由基($\text{XMP}^{\cdot-}$)(图 8)。通过比较初始电子产额与在其水合过程中捕获的电子数量发现,在这些实验条件下, TNI^* (无论是 $\text{X}^{\cdot-}$ 还是 $\text{XMP}^{\cdot-}$)和 $\text{TNI}(\text{X}^{\cdot-}$ 或 $\text{XMP}^{\cdot-}$, 通过 e_{sol}^- 加到核苷碱基或其相应的核苷酸上形成的瞬态阴离子)的解离途径并未发生(图 8)^[72]。

这些时间分辨研究表明,无论是 e_{pre}^- 还是 e_{sol}^- 都不能通过 DEA 直接解离 DNA 碱基(图 8)。这些研究提供了 e_{pre}^- 与核苷酸反应的速率常数估计值:胸苷 5'-单磷酸(TMP)约为 $5 \times 10^{12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$,胞苷 5'-单磷酸(CMP)为 $4 \times 10^{12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$,腺苷 5'-单磷酸(AMP)为 $3 \times 10^{12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$,鸟苷 5'-单磷酸(GMP)为 $0.6 \times 10^{12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这些速率常数对于理论计算模型中 e_{pre}^- 和 e_{sol}^- 与 DNA/RNA 的反应非常重要^[72]。

3.2.3 e_{qt}^- 对 DEG 中核苷的反应性 在水中, e_{qt}^- 的捕获和溶剂化在环境条件下迅速完成(< 100 fs)。

因此, 当前高能电子脉冲辐解系统的脉冲宽度(5~7 ps)无法全面解析电子溶剂化过程^[56,72]。此外, 已有研究提出 DNA 阴离子自由基激发态的形成^[46-55], 但从未被观察到^[72]。为了实现这些目标, 本课题组在二甘醇(DEG)中进行了皮秒脉冲辐解研究, 原因如下: (1)20 世纪 70 和 80 年代的皮秒脉冲辐解研究表明, 醇中电子溶剂化的时间尺度为数皮秒^[75]; (2)已发现二甘醇(DEG)中电子溶剂化相对较慢; 这些多步事件发生在数十皮秒内。与水相比, 皮秒脉冲辐解时间分辨率提供了在 DEG 中追踪 e_{pre}^- 和 e_{sol}^- 动力学以及区分 e_{qf}^- 和 e_{pre}^- 反应性的先决条件; (3)DEG 的介电常数值($\epsilon = 31.69$)比水更接近生物细胞; (4)DNA 的双链结构和生物活性在 DEG 中可以保持不变; (5)核糖胸苷(rT)(一种 DNA/RNA 模型), 可以在 DEG 中充分溶解(高达 0.5 mol/L)以在数皮秒内捕获辐射产生的电子。因此, 通过对各种浓度(0~5 mol/L)的 rT 溶液进行皮秒脉冲辐解研究, 直接观察到了关键瞬态物种(e_{pre}^- 、 e_{sol}^- 和 $\text{rT}^{\cdot-}$ 的 TNI^*)。上述研究发现, 在电子脉冲的时间尺度内(<7 ps), e_{qf}^- 将导致两种不同的电子溶剂化状态, 一种在红外区域(作为 p 状态), 另一种在可见区域, 归因于逐渐弛豫形成溶剂化电子(e_{sol}^-)的振动热基态^[76]。这些结果表明, rT 的存在对 DEG 中的电子溶剂化过程没有显著影响; 此外, rT 不在数百皮秒时间尺度上与 e_{pre}^- 反应。相反, 随着 rT 浓度的增加, 初始近红外吸收显著减少, 呈指数关系, 表明 e_{qf}^- 和 rT 之间发生了有效反应。

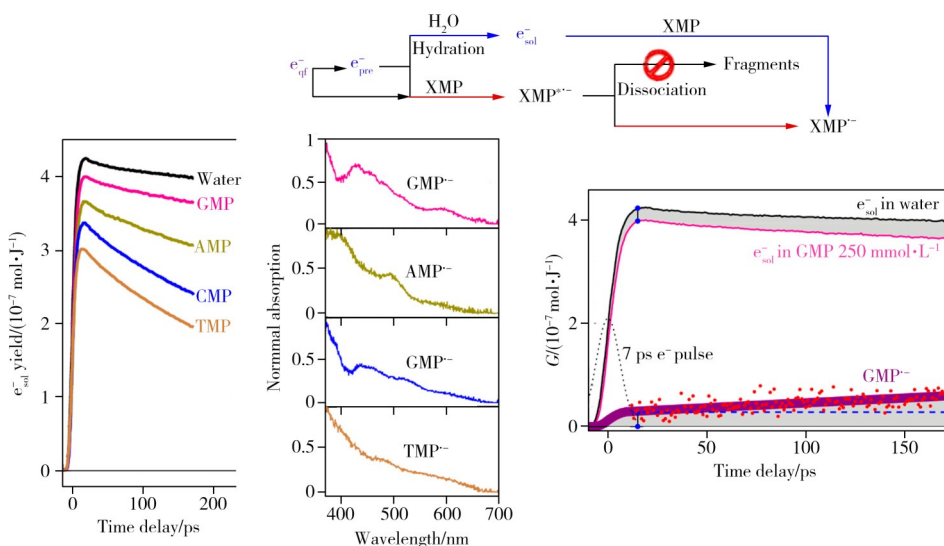


图8 e_{qf}^- 和/或 e_{pre}^- 对水溶液中核碱基和核苷酸的反应性^[72]

Fig. 8 Reactivity of e_{qf}^- and/or e_{pre}^- toward nucleobases and nucleotides in aqueous solution^[72]

right: Yield of the solvated electron versus time and the absorption spectra obtained in addition to that of the e_{sol}^- just after the electron pulse(溶剂化电子的产额随时间的变化, 以及电子脉冲后除 e_{sol}^- 之外获得的吸收光谱), left: The kinetics of electron and various nucleotides in solution at ambient temperature(环境温度下溶液中电子和各种核苷酸的动力学), upper part: Mechanism of electron scavenging in solution by various nucleotides also at ambient temperature(环境温度下各种核苷酸在溶液中清除电子的机制)

4 固-水界面自由基动力学的脉冲辐解研究

界面反应动力学在能源科学、生命科学、催化科学以及其它基础和应用物理化学领域中至关重要。然而, 由于界面环境的复杂性, 界面自由基反应很难探测。同时, 上述催化过程的中间体一般均为短寿命的自由基或激发态分子, 而现有自由基的捕捉手段十分有限, 研究的时间分辨率一般局限于亚秒尺度, 故此类研究主要依赖于理论计算^[77-78]。理解自由基在固水界面上的结构和动态过程, 对于在原子水平上阐明表面结构与物理化学性质之间的关系是一个极其重要的课题。

虽然激光光解也允许时间分辨观察, 但它通常在低激光能量下工作, 主要与溶质相互作用(特别是光敏剂), 在溶液中引入反应物质。此外, 在界面体系中, 由于纳米催化剂的吸收和散射, 激光会明显减弱。相反, 脉冲辐射分解中的高能电子束可使水分子直接电离和激发^[77-78], 而不受纳米催化剂存在的影响。脉冲辐解为阐明催化剂-水界面上瞬态自由基反应动力学提供了时间分辨的先决条件。在水辐解过程中, 短寿命的活性物种($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 和 e_{aq}^-)在 1 ps 内生成^[6]。快速反应可防止信号受到溶液效应、竞争反应和表面结构演变或催化剂氧化等的影响。此外, 脉冲辐解能够精确控制脉冲范围内的电子产

额($\mu\text{mol/J}$), 允许调控反应的程度, 甚至将界面自由基反应固定在特定的基本步骤上。结合适当的分析方法, 脉冲辐解允许在各种时间尺度上逐步细致量化催化剂表面状态并研究表面结合中间体的动力学。

由于光谱学方法的限制, 传统的脉冲辐解研究对象主要局限于均相系统, 尚未广泛应用于固-水界面。本节将综述脉冲辐解技术在多种自由基催化反应体系中的应用, 旨在建立研究自由基中间体界面反应动力学的方法, 深入解析异相催化体系下界面自由基的反应机制。通过独特的电离辐射条件构建自由基中间体的界面反应模型, 并利用瞬态吸收光谱观测中间体在催化界面上的基本化学过程, 脉冲辐解技术有望在解决自由基界面催化基元反应实验空白方面发挥不可替代的作用, 尤其是在多种固-水界面体系中。

4.1 辐射催化二氧化碳还原的原位研究

辐射催化 CO_2 还原涉及水合电子产生和二氧化碳自由基($\text{CO}_2^{\cdot-}$)作为中间产物, 而金属位点对自由基中间体界面行为的调控机理尚未可知, 严重阻碍了小分子辐射催化体系的理论构建和创新实践。虽然对表面结合 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 有一些理论预测和实验证据, 但大多数光谱方法都不足以解决纳秒到微秒级的动力学问题。为了弥补这一不足, 可利用脉冲辐解技术研究 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 界面动力学与活性金属位点和 UiO-66(Hf) 基底的构效关系(图 9A)。这种方法可以探测其反应中的关键步骤, 从而构建出催化剂的界面反应机制^[79]。

含 UiO-66(Hf) 的 CO_2 饱和溶液中的瞬态吸收光谱如图 9B 所示。经过 10 ns 的电子束脉冲后, 在 400 ~ 720 nm 范围内出现了一个特征性的宽峰, 这主要归因于溶液中的 e_{aq}^- 。在 40 ns 附近, e_{aq}^- 的吸收峰逐渐减弱, 并在 520 nm 附近出现了新的吸收峰, 表明中间物质的形成与 e_{aq}^- 衰变有关。参考在氩气饱和的 0.1 mol/L 叔丁醇溶液中的测量结果, 520 nm 处的峰可能是 UiO-66(Hf) 与 e_{aq}^- 反应形成的加合物。虽然电子附着的位置未知, 但可推测快速的电子离域过程发生在 MOF 骨架内。此外, 不同 UiO-66(Hf) 样品的瞬态动力学(图 9C)进一步证实了这些加合物的形成伴随着 e_{aq}^- 的急剧衰减。

在 40 ~ 80 ns 的时间尺度上, $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基的典型瞬态吸收光谱在 300 ~ 400 nm 范围内也很容易被识别。360 nm 处的瞬态动力学显示, $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 在 100 ns 内迅速增加, 并在数百纳秒内稳定(图 9D)。在不同 MOF 样品的体系中, 不含 UiO-66(Hf) 时 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 在 360 nm 处的衰减与单独含 UiO-66(Hf) 时变化不大, 而含有 Cu 或 Ni 金属位点的 UiO-66 样品的衰减明显较慢。减弱的衰变表明 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基的复合反应受到抑制, 产生的中间态吸收的 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基主要集中在金属位点而不是 UiO-66(Hf) 上。特别重要的是, 双金属 CuNi SAs/UiO-66(Hf) 对 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 的稳定性优于单位点形式。衰变差异揭示了双金属位点对 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 的协同作用。当时间达到 600 ns 时(图 9E), $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基和电子加合物的特征峰保持稳定。上述纳秒瞬态过程表明, 双金属位点负责吸附 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基, 而 MOF 骨架与 e_{aq}^- 反应并将其锚定, 便于进一步还原。

令人惊讶的是, 在长时间尺度(60 μs)上的瞬态信号表明, 双金属位点导致吸收的 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基相对于 UiO-66(Hf) 和单点形式有一个特殊的还原途径(图 9F~H)。与其他吸收光谱相比, 双金属光谱在 390 nm 和 500 nm 处出现了一对强烈的峰(图 9F)。两个峰的一致衰减表征了相同的中间物质, 这源于 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基的进一步还原, 而这在 UiO-66(Hf) 及其单位点形态中没有发生(图 9G, H)。这一差异的关键特征表明, $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基的潜在选择性还原只发生在双金属位点, 这与辐照催化性能一致。

4.2 异相催化界面自由基动力学

除辐射催化外, 了解固水界面瞬态自由基的结构和物理化学过程是能源、生命和催化科学中一个极其重要的课题。尽管在这些体系中生成电子或其他载流子的途径不同, 但随后的反应本质上都表现出由自由基控制的固-水界面反应特征, 包括初始吸附、电子转移、选择性表面结合相互作用和自由基中间体反应等。

本课题组利用皮秒脉冲辐解技术建立了一种全新的高时间分辨界面催化反应研究方法, 直接观测 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 在纳米催化剂界面上自纳秒至秒尺度内的中间态结构及其瞬态动力学过程(图 10)^[80]。实验识别了铜、金、镍 3 种典型金属催化剂界面上 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 的特征中间态结构及其反应动力学, 并深入考察了催化剂尺寸和电解质中阳离子对中间体界面稳定的重要影响。阐明了 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 界面稳定过程的反应机理, 为深入理解二氧化碳选择性还原的内在机制提供了直接实验证据。

研究人员以金、铜、镍纳米粒子为研究对象, 揭示了不同金属对 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 界面稳定过程的影响(图 10)。瞬态吸收光谱表明, $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 在 3 种金属表面具有不同的界面稳定行为和中间态结构。金和铜催化剂可稳定

$\text{CO}_2^{\cdot-}$ 长达 1 ms 以上, 比其在溶液中的寿命大幅延长了至少 100 倍, 为后续的多电子还原过程奠定了基础。然而, $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 在镍体系中却没有发生明显的界面稳定过程。同时, 铜体系中在 1 ms 后观察到 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 进一步转化为双自由基耦合中间体。这种选择性稳定过程将金属选择性催化 CO_2 还原的起点从中间体解离反应推进到更短时间尺度的 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 界面稳定过程, 从瞬态角度重新审视了 CO_2 选择性催化的理论基础。

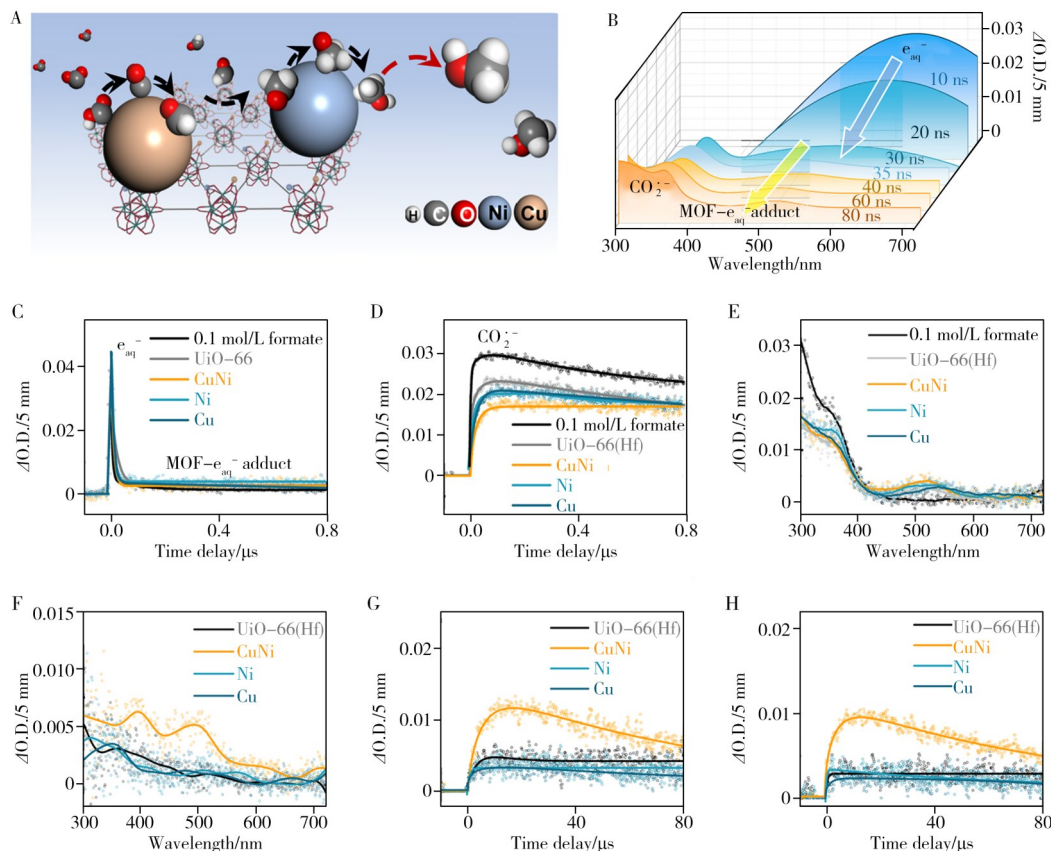


图9 使用 0.25 mg/mL CuNi SAs/Uio-66(Hf) 催化剂还原 CO_2 的示意图(A), Uio-66(Hf) 分散液中不同时间的瞬态吸收光谱(B), 520 nm(C) 和 360 nm(D) 处的瞬态吸收动力学, 600 ns 处的瞬态吸收光谱(E), 60 μs 处的瞬态吸收光谱(F), 390 nm(G) 和 500 nm(H) 处的瞬态吸收动力学^[79]

Fig. 9 Schematic diagram of CO_2 reduction with 0.25 mg/mL CuNi SAs/Uio-66(Hf) catalyst(A). 3D stereographs of transient absorption spectra at different time in Uio-66(Hf) dispersion(B). Transient absorption kinetic traces at 520 nm(C) and 360 nm(D). Transient absorption spectrum at 600 ns(E). Transient absorption spectrum at 60 μs (F). Transient absorption kinetic traces at 390 nm(G) and 500 nm(H)^[79]

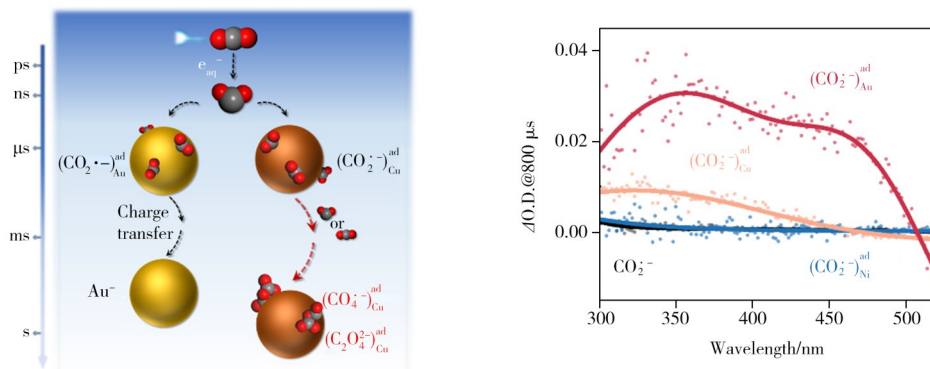


图10 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 的界面反应机理研究及中间体瞬态吸收光谱^[80]

Fig. 10 The interface reaction mechanism of $\text{CO}_2^{\cdot-}$ and transient absorption spectrum of intermediates^[80]

通过精确调控金纳米催化剂的尺寸, 研究人员进一步考察了催化剂尺寸对上述界面稳定过程的重要影响(图11)^[80]。实验结果表明, 在 1.7 ~ 6.6 nm 范围内, 小尺寸的金纳米催化剂不仅为稳定 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 提供了更多的活性位点, 还有利于电子在活性位点上的定域分布, 从而增强了 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 与催化剂的界面相互作用。

对电解质中碱金属阳离子的研究发现, 在没有碱金属阳离子的情况下, $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 在金属催化剂表面的稳定过程受到明显抑制, 中间体寿命缩短, 表明阳离子的主要作用是稳定表面结合的 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 。这些观察结果与最近的稳态电催化研究完全一致。同时, 高浓度阳离子会通过静电相互作用与 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 结合形成离子对, 阻碍 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 的初始扩散和稳定过程。对于 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 三种体系, 阳离子半径越大, 阻碍作用越明显。上述发现提供的直接光谱证据阐明了催化剂尺寸和电解质中碱金属阳离子对 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 还原过程的重要影响。

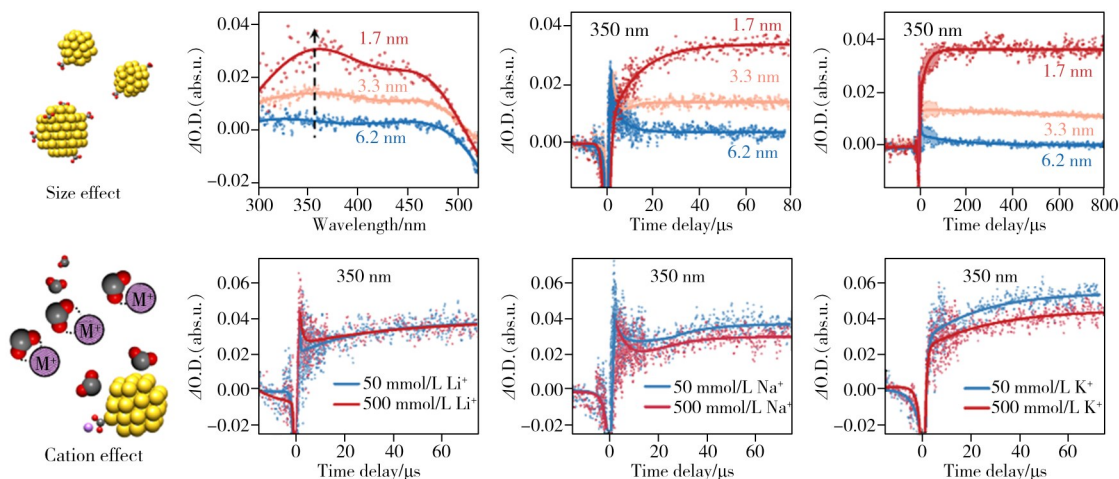


图 11 金纳米催化剂尺寸和碱金属阳离子对 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 界面反应过程的影响^[80]

Fig. 11 The effects of gold nanocatalyst size and alkali metal cations on the $\text{CO}_2^{\cdot-}$ interfacial reaction process^[80]

该研究涵盖了从瞬态基元反应到稳态中间体的广阔时间尺度, 填补了二氧化碳中间体在金属催化剂表面选择性稳定机制的实验空白。不仅建立了二氧化碳中间体纳秒-秒反应动力学与金属选择性辐射催化 CO_2 还原性能之间的联系, 还提出了普适于以自由基化学为基础的光、电催化的界面反应动力学的时间分辨研究技术, 为催化剂的优化设计提供了崭新思路。

5 结 论

脉冲辐解技术在研究浓溶液与界面环境下水辐解自由基超快动力学方面取得了显著进展。借助脉冲辐解的高时间分辨率, 研究者能够深入解析 $\text{H}_2\text{O}^{\cdot+}$ 自由基的化学反应性以及核苷酸溶液中的超快反应过程。同时, 随着纳米界面体系的引入, 脉冲辐解技术为揭示自由基在界面环境中的动力学行为提供了独特的瞬态视角。这些研究不仅在基础化学研究中具有深远意义, 也为核反应堆的维护和开发、生物医学和能源转化等应用领域开辟了广阔的前景。未来, 随着中间体产物表征技术的进一步发展, 研究者可将拉曼、荧光和电化学等多种分析手段与脉冲辐解技术整合, 逐步将其发展成为一种跨学科的物理化学分析方法, 在分子水平上直接探测、可视化并量化固体-水界面的自由基动力学。这项技术不仅限于辐射化学领域, 在环境污染修复、生物大分子过程探索以及与能源相关的催化研究等一系列其他物理化学领域也具备不可替代的应用潜力。

此外, 未来的研究应更加注重多尺度建模与实验的结合, 通过计算化学和机器学习手段, 开发基于脉冲辐解数据的界面基元反应数据库, 构建多时空固水界面自由基反应动力学。这将有助于深化我们对辐射化学和自由基反应机制的理解, 并为核能、安全环保及健康领域的实际应用提供更为精确的理论依据。

参考文献:

- [1] Hatano Y, Mozumder A. *Introduction in Charged Particle and Photon Interactions with Matter*. Boca Raton: CRC Press, 2003: 1-8.
- [2] Garrett B C, Dixon D A, Camaioni D M, Chipman D M, Johnson M A, Jonah C D, Kimmel G A, Miller J H, Rescigno T N, Rossky P J, Xantheas S S, Colson S D, Laufer A H, Ray D, Barbara P F, Bartels D M, Becker K H, Bowen K H J, Bradforth S E, Carmichael I, Coe J V, Corrales L R, Cowin J P, Dupuis M, Eisenthal K B, Franz J A, Gutowski M S, Jordan K D, Kay B D, LaVerne J A, Lyman S V, Madey T E, McCurdy C W, Meisel D, Mukamel S, Nilsson A R, Orlando T M, Petrik N G, Pimblott S M, Rustad J R, Schenter G K, Singer S J, Tokmakoff A, Wang L S, Zwier T S. *Chem. Rev.*, 2005, 105: 355-390.

- [3] Cox R, Derwent R G, Hutton A J L. *Nature*, **1977**, 270: 328–329.
- [4] Huang C H, Zhang Y Y. *Oxidative Stress: Human Diseases and Medicine*. Singapore: Springer Nature Singapore, **2021**: 1–26.
- [5] Wardman P. *Radiother. Oncol.*, **2023**, 184: 109673.
- [6] Ma J, Wang F, Mostafavi M. *Molecules*, **2018**, 23: 244.
- [7] Gervais B, Beuve M, Olivera G H, Galassi M E. *Radiat. Phys. Chem.*, **2006**, 75: 493–513.
- [8] Le Caër S. *Water*, **2011**, 3: 235–253.
- [9] Uehara S, Nikjoo H. *J. Radiat. Res.*, **2006**, 47: 69–81.
- [10] Burns P C, Ewing R C, Navrotsky A. *Science*, **2012**, 335(6073): 1184–1188.
- [11] Wishart J F, Rao B S M. *Recent Trends in Radiation Chemistry*. New Jersey: World Scientific, **2010**: 301–325.
- [12] Bronskill M J, Taylor W B, Wolff R K, Hunt J W. *Rev. Sci. Instrum.*, **1970**, 41: 333–340.
- [13] Jonah C D. *Rev. Sci. Instrum.*, **1975**, 46: 62–66.
- [14] Tagawa S, Katsumura Y, Tabata Y. *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, 64: 258–260.
- [15] Tabata Y, Kobayashi H, Washio M, Tagawa S, Yoshida Y. *Radiat. Phys. Chem.*, **1985**, 26: 473–479.
- [16] Kozawa T, Mizutani Y, Miki M, Yamamoto T, Suemine S, Yoshida Y, Tagawa S. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **2000**, 440(1): 251–253.
- [17] Yoshida Y, Mizutani Y, Kozawa T, Saeki A, Seki S, Tagawa S, Ushida K. *Radiat. Phys. Chem.*, **2001**, 60(4): 313–318.
- [18] Wishart J F, Cook A R, Miller J R. *Rev. Sci. Instrum.*, **2004**, 75: 4359–4366.
- [19] Belloni J, Monard H, Gobert F, Larbre J P, Demarque A, De Waele V, Lampre I, Marignier J L, Mostafavi M, Bourdon J C, Bernard M, Borie H, Garvey T, Jacquemard B, Leblond B, Lepercq P, Omeich M, Roch M, Rodier J, Roux R. *Nucl. Instrum. Methods A*, **2005**, 539: 527–539.
- [20] Muroya Y, Lin M, Han Z, Kumagai Y, Sakumi A, Ueda T, Katsumura Y. *Radiat. Phys. Chem.*, **2008**, 77: 1176–1182.
- [21] Saeki A, Kozawa T, Tagawa S. *Nucl. Instrum. Methods A*, **2006**, 556: 391–396.
- [22] Nagai H, Kawaguchi M, Sakaue K, Komiya K, Nomoto T, Kamiya Y, Hama Y, Washio M, Ushida K, Kashiwagi S, Kuroda R. *Nucl. Instrum. Methods B*, **2007**, 265: 82–86.
- [23] Zhao Z W, Liu A D, Tong Z L, Song Y X, Hu H D, Sun W H, Gu H C, Zhou R Y. *Radiat. Phys. Chem.*, **1988**, 31(1/3): 319–325.
- [24] Pan J X, Wang W F, Lin W Z, Lu C Y, Han Z H, Yao S D, Lin N Y. *Free Radic. Res.*, **1999**, 30(3): 241–245.
- [25] Tausch-Tremel R, Henglein A, Lilie J. *Bunsenges. Phys. Chem.*, **1978**, 82(12): 1335–1343.
- [26] Trifunac A D, Norris J R, Lawler R G. *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71(11): 4380–4390.
- [27] Cook A R, Shen Y. *Rev. Sci. Instrum.*, **2009**, 80(7): 073106.
- [28] Khorana S, Hamill W H. *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75: 3081–3088.
- [29] Kim K J, Hamill W H. *J. Phys. Chem.*, **1976**, 80: 2320–2325.
- [30] Musat R, Denisov S, Marignier J L, Mostafavi M. *J. Phys. Chem. B*, **2018**, 122(7): 2121–2129.
- [31] La Vere T, Becker D, Sevilla M D. *Radiat. Res.*, **1996**, 145: 673–680.
- [32] El Omar A K, Schmidhammer U, Rousseau B, LaVerne J, Mostafavi M. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116: 11509–11518.
- [33] Kameda Y, Hosoya K, Sakamoto S, Suzuki H, Usuki T, Uemura O. *J. Mol. Liq.*, **1995**, 65/66: 305–308.
- [34] Tang Y, Thorn R P, Mauldin R L, Wine P H. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1988**, 44: 243–258.
- [35] Jiang P Y, Katsumura Y, Nagaishi R, Domae M, Ishikawa K, Ishigure K, Mechanism F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, 88: 1653–1658.
- [36] Ma J, Schmidhammer U, Mostafavi M. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118: 4030–4037.
- [37] El Omar A K, Schmidhammer U, Jeunesse P, Larbre J P, Lin M, Muroya Y, Katsumura Y, Pernot P, Mostafavi M. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115: 12212–12216.
- [38] Wang F, Schmidhammer U, de La Lande A, Mostafavi M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19: 2894–2899.
- [39] Loh Z H, Doumy G, Arnold C, Kjellsson L, Southworth S H, Al Haddad A, Kumagai Y, Tu M F, Ho P J, March A M, Schaller R D, Bin Mohd Yusof M S, Debnath T, Simon M, Welsch R, Inhester L, Khalili K, Nanda K, Krylov A I, Moeller S, Coslovich G, Koralek J, Minitti M P, Schlotter W F, Rubensson J E, Santra R, Young L. *Science*, **2020**, 367(6474): 179–182.
- [40] Sanguanmith S, Meesungnoen J, Muroya Y, Lin M, Katsumura Y, Jay-Gerin J P. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14(48): 16731–16736.
- [41] Ma J, Yamashita S, Muroya Y, Katsumura Y, Mostafavi M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17(35): 22934–22939.
- [42] Garrett B C, Dixon D A, Camaioni D M, Chipman D M, Johnson M A, Jonah C D, Kimmel G A, Miller J H, Rescigno T N, Rossky P J. *Chem. Rev.*, **2005**, 105(1): 355–390.
- [43] Ma J, Schmidhammer U, Mostafavi M. *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119(24): 7180–7185.

- [44] Grambow B, Mostafavi M. *Environ. Sci. Process. Impacts*, **2014**, 16: 2472–2476.
- [45] O' Neill P, Stevens D L, Garman E F. *J. Synchrotron Radiat.*, **2002**, 9: 329–332.
- [46] Zheng Y, Sanche L. *Int. J. Mol. Sci.*, **2019**, 20: 3749.
- [47] Lund A, Shiotani M. *Applications of EPR in Radiation Research*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, **2014**: 299–352.
- [48] Gilbert B C, Davies M J, Murphy D M. *Specialist Periodical Reports: Electron Paramagnetic Resonance*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, **1998**: 79–115.
- [49] Rao B, Wishart J F. *Recent Trends in Radiation Chemistry*. Singapore: World Scientific Publishing Company, **2010**: 509–542.
- [50] Swarts S G, Becker D, Sevilla M, Wheeler K T. *Radiat. Res.*, **1996**, 145: 304–314.
- [51] Celalyan-Berthier A, Berclaz T, Geoffroy M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1987**, 83: 401–409.
- [52] Steenken S, Goldbergerova L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120: 3928–3934.
- [53] Ma J, Denisov S A, Adhikary A, Mostafavi M. *Int. J. Mol. Sci.*, **2019**, 20(19): 4963.
- [54] Ma J, Marignier J L, Pernot P, Houee-Levin C, Kumar A, Sevilla M D, Adhikary A, Mostafavi M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20: 14927–14937.
- [55] Schuster G B. *Long-Range Charge Transfer in DNA II*. Berlin/Heidelberg: Springer, **2004**: 103–128.
- [56] Ma J, Denisov S A, Marignier J L, Pernot P, Adhikary A, Seki S, Mostafavi M. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9: 5105–5109.
- [57] Adhikary A, Becker D, Palmer B J, Heizer A N, Sevilla M D. *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 116: 5900–5906.
- [58] Adhikary A, Kumar A, Palmer B J, Todd A D, Sevilla M D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135: 12827–12838.
- [59] von Sonntag C. *Free-radical-rinduced DNA Damage and Its Repair: A Chemical Perspective*. Berlin/Heidelberg: Springer, **2006**: 211–252.
- [60] Hildenbrand K. *Z. Naturforsch. C*, **1990**, 45: 47–58.
- [61] Sharma K K K, Tyagi R, Purkayastha S, Bernhard W A. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114: 7672–7680.
- [62] Bernhard W A. *Radical and Radical Ion Reactivity in Nucleic Acid Chemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, **2009**: 41–68.
- [63] Wagenknecht H A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42: 2454–2460.
- [64] Sagstuen E, Hole E O. *Electron Paramagnetic Resonance*. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, **2008**: 325–338.
- [65] Shukla M K, Leszczynski J. *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids: A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis*. Dordrecht: Springer, **2008**: 493–529.
- [66] Aldrich J E, Lam K Y, Shragge P C, Hunt J W. *Radiat. Res.*, **1975**, 52: 42–52.
- [67] Woldhuis J, Verberne J B, Lafleur M V M, Retel J, Blok J, Loman H. *Int. J. Radiat. Biol. Relat. Stud. Phys. Chem. Med.*, **1984**, 46: 329–330.
- [68] Kheir J F, Chomicz L, Rak J, Bowen K H, Sevilla M D. *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115: 14846–14851.
- [69] Sevilla M D, Morehouse K M, Swarts S. *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85: 923–927.
- [70] Petrovici A, Adhikary A, Kumar A, Sevilla M D. *Molecules*, **2014**, 19: 13486–13497.
- [71] Wang C R, Nguyen J, Lu Q B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131: 11320–11322.
- [72] Ma J, Wang F, Denisov S A, Adhikary A, Mostafavi M. *Sci. Adv.*, **2017**, 12: e1701669.
- [73] Kumar A, Adhikary A, Shamoun L, Sevilla M D. *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120: 2115–2123.
- [74] Li X, Cai Z, Sevilla M D. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106: 1596–1603.
- [75] Chase W J, Hunt J W. *J. Phys. Chem.*, **1975**, 79: 2835–2845.
- [76] Ma J, Kumar A, Muroya Y, Yamashita S, Sakurai T, Denisov S A, Sevilla M D, Adhikary A, Seki S, Mostafavi M. *Nat. Commun.*, **2019**, 10: 102.
- [77] Kusaka R, Nihonyanagi S, Tahara T. *Nat. Chem.*, **2021**, 13: 306–311.
- [78] Cortés E, Grzeschik R, Maier S A, Schlücker S. *Nat. Rev. Chem.*, **2022**, 6: 259–274.
- [79] Hu C J, Jiang Z W, Wu Q Y, Cao S Y, Li Q H, Chen C, Yuan L Y, Wang Y L, Yang W Y, Yang J B, Peng J, Shi W Q, Zhai M L, Mostafavi M, Ma J. *Nat. Commun.*, **2023**, 14: 4767.
- [80] Jiang Z W, Clavaguéra C, Hu C J, Denisov S A, Shen S N, Hu F, Ma J, Mostafavi M. *Nat. Commun.*, **2023**, 14: 7116.

(责任编辑: 盛文彦)