电荷与溶剂化壳层对 s 区阳离子金属离子水团簇中非辐射衰变过程的影响。

Ravi Kumar，[1] Aryya Ghosh，[2] 和 Nayana Vaval[1]1)科学与创新研究学院（*AcSIR*），
印度加济阿巴德 *201002*[a)]2)化学系，阿育王大学，印度哈里亚纳邦索尼帕特 *131029*

（*电子邮箱：np.vaval@ncl.res.in）
（*电子邮箱：aryya.ghosh@ashoka.edu.in）
（日期：2023年5月8日）

分子团簇的内价层电离态会发生自电离，其本质上是一种非局域过程。在分子体系中，当内价层的电离势（IP）高于双电离能（DIP）时，初始电离体系通过发射一个次级电子而达到能量更低的最终态，在能量上更为有利。这种弛豫通常通过分子间库仑衰变（ICD）或电子转移介导衰变（ETMD）发生。我们选择 Na^+-$(H_2O)_{n=1-5}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_{m=1-5}$ 团簇作为测试体系。这些体系也存在于人体中，因此本研究具有重要意义。我们计算了这些团簇中 Na-2s 和 Mg-2s 暂时束缚态（TBS）的电离势、双电离势值及寿命，以研究溶剂化对 Na-2s 和 Mg-2s TBS 的电离势、双电离势及寿命的影响。我们发现，与第一溶剂化壳层结构相比，Na^+-$(H_2O)_{n=2}$ 中第二溶剂化壳层结构的 Na-2s TBS 寿命显著增加（96%）。然而，第二溶剂化壳层中 Mg-2s 态的寿命仅增加 33%。我们揭示了影响 TBS 寿命的不同因素，以及哪种衰变过程（ICD 或 ETMD）占主导地位。我们展示了金属离子的电荷和水分子数量增加如何影响衰变速率。我们表明，所有镁-水团簇中都可能发生 Mg-2p 衰变，但 Na-2p 衰变则并非如此。

arXiv:2305.03298v1 [physics.chem-ph] 5 May 2023

I. 引言

在自然界中，我们发现各种金属离子，它们充当催化剂，是酶活性所必需的。少数金属离子在许多生物过程中发挥着至关重要的作用。钠离子和镁离子便是其中几种（即 Na、Mg、K、Ca、Zn、Fe、Cu 等）对人体至关重要的离子。研究[1–3] 表明，仅镁离子就作为辅因子参与了 300 多种酶系统。例如，人体需要镁来合成蛋白质、维持肌肉和神经元健康、控制血糖水平，以及促进骨骼的结构发育。此外，镁有助于钙离子和钾离子在细胞膜内外主动移动，这对神经冲动传导、肌肉收缩和维持规律的心跳必不可少。镁还有助于三磷酸腺苷（ATP）的生成（它是人体的能量货币）。三个钠离子和两个钾离子利用这种能量货币进出细胞。Na^+ 离子是人体钠钾泵的主要组成元素之一。Na^+ 离子还在神经信号传递[4] 和预防脑部疾病方面发挥着重要作用。[5]研究微溶剂化团簇中的非辐射衰变过程，有助于深入了解人体辐射损伤所涉及的化学过程。

人体内大多数化学和生物反应都发生在液相中。然而，由于液相中溶剂分子数量庞大，且它们之间存在微弱的相互作用（溶剂与溶质之间以及溶剂分子之间的微弱相互作用），研究液相中的反应比研究气相中的反应更具挑战性。但要获得更准确的结果，理解这些微弱相互作用至关重要。因此，可以采用微溶剂化的概念，在气相中使用少量溶剂分子进行计算（至少涵盖第一溶剂化壳层）。微溶剂化考虑了弱相互作用，计算成本不高，而且能够提供高质量的结果。

我们选择的研究体系用途广泛，已有许多研究[6–11] 围绕该体系开展。这些研究大多关注团簇的光谱、热稳定性，以及基态结构的全局最小值。微溶剂化金属离子可作为研究分子层面溶液化学的有价值模型。这些研究对于溶剂化化学、电子转移、电荷诱导反应性及其他性质都至关重要。然而，针对微溶剂化阳离子金属离子-水体系中非辐射衰变过程的研究却寥寥无几[10,12]。在讨论这些体系之前，我们先来了解非辐射衰变过程。顾名思义，其最终结果不会发射辐射或光子。非辐射衰变过程的寿命仅为数飞秒。这两个因素使非辐射衰变过程难以探测。分子间或原子间库仑衰变（ICD）、电子转移介导衰变（ETMD）都是非辐射衰变过程的例子。在ICD中，同一分子（分子A）的外价壳层电子会填补内价亚壳层中的初始空穴。多余能量会将附近分子（分子B）价壳层中的一个电子击出。ICD中会形成A^+B^+ 型末态。由于每个分子上都会带有 +1电荷，因此会发生库仑爆炸，使分子彼此分离

a) 亦任职于物理与材料化学部，CSIR 国家化学实验室，霍米·巴巴博士路，浦那，411008，印度。

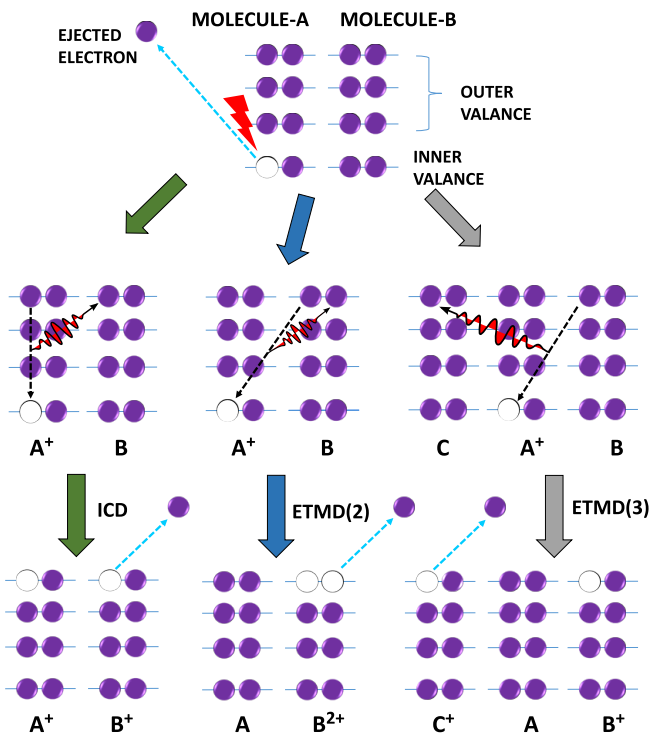

图1. 示意图展示了不同类型的非辐射衰变过程。高能电子或X射线轰击会在内价层（主要是2s轨道）产生空穴。(a) 在分子间库仑衰变中，分子A的一个价电子填补空穴，释放的能量将分子B的一个价电子击出。最终形成A^+B^+ 型分子态。(b) 在ETMD(2)中，邻近分子B的一个外层价电子填补内价层空穴。虚光子会将分子B的另一个价电子击出，最终形成AB^{2+} 型分子态。(c) 在ETMD(3)过程中，邻近分子B的一个外层价电子填补分子A中的空穴，而虚光子则将分子C的第二个电子击出。最终形成AB^+C^+ 型分子态。在ETMD(2)和ETMD(3)中，数字2和3表示参与ETMD过程的分子数量。

。与此相反，在ETMD中，相邻分子的电子（来自分子B的电子）会填补初始空穴。该过程释放的能量会将邻近分子价壳层中的一个电子击出。有关非辐射衰变的更多详情，请参见图1。

近期，人们研究了影响非辐射衰变过程的各种因素[7,13–15]，例如质子化和去质子化的影响、[14,16] 键长、[17] 极化以及不同分子环境的影响[7] 等。Stumph 等人[18] 研究了 Na^+-$(H_2O)_n$; n=1,4 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_m$; m=1,6 团簇的衰变宽度随金属-氧距离及最近邻数目的变化。他们从含水分子数最多的团簇的优化几何结构开始研究，即 Na^+-$(H_2O)_4$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_6$，然后每次移除一个水分子以获得新的几何构型。移除水分子的方式是尽可能保持顺式对的数量尽可能多。这意味着他们没有采用 Na^+-$(H_2O)_{1-3}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_{1-5}$ 团簇的优化几何结构。我们知道，衰变宽度（或寿命）高度依赖于任何团簇的几何构型，甚至也依赖于键长。[7] 在 Na^+-H_2O 和 Mg^{2+}-H_2O 离子附近添加新的水分子，会改变原有的 Mg^{2+}-O/Na^+-O 键距离。因此，采用优化结构和未优化结构会导致截然不同的结果。在我们的研究中，我们对每个团簇的几何构型进行了优化，然后在优化几何结构下计算衰变宽度。

本文研究了溶剂化壳层对 Mg^{2+}-$(H_2O)_{1-5}$ 和 Na^+-$(H_2O)_{1-5}$的电离势（IP）和双电离势（DIP）的影响。我们考察了内价态的衰变机制，并分析了金属离子的电荷、团簇几何构型以及溶剂化壳层对衰变过程可能产生的作用。我们的主要目标是理解不同溶剂化壳层中的溶剂分子如何在非辐射衰变过程（ICD/ETMD）中发挥关键作用。

II. 计算方法

A. 用于衰变宽度的 FANO 方法

光电离产生的亚稳态可通过俄歇衰变、分子间库仑衰变（ICD）和电子转移介导衰变（ETMD）发生衰变。衰变通过双电子自电离机制发生；因此，这些衰变过程可归属于 Feshbach 型共振态。这些亚稳态的特征由体系的衰变宽度 Γ 决定。根据 Fano-Feshbach 理论，共振态可描述为束缚态与连续态的组合。共振态中束缚部分与连续部分之间的耦合决定了衰变宽度。该方法中的衰变宽度 Γ 由下式给出

$$\Gamma = 2\pi \sum_f |\langle \phi | H | \chi_{f,\varepsilon} \rangle|^2 \tag{1}$$

其中，H 为总电子哈密顿量，f 表示属于连续子空间的开放衰变通道，ε为 ICD/ETMD 电子的渐近动能。为构造共振态的束缚部分和连续部分，我们将希尔伯特空间划分为用于束缚构型的 Q 子空间和用于连续构型的 P 子空间。P 和 Q 子空间应满足以下条件：P+Q=1以及 P*Q=0。通过对投影到 Q 子空间上的 H 进行对角化，我们获得了共振态的束缚部分。

$$QHQ|\phi\rangle = E_b|\phi\rangle \tag{2}$$

我们通过对投影到 P 子空间上的 H 进行对角化，获得了共振态的连续谱部分。

$$PHP|\chi_{f,\varepsilon}\rangle = E_f|\chi_{f,\varepsilon}\rangle \tag{3}$$

我们使用方程 3 得到的连续谱态并非真正的连续谱态，因为计算中使用了 L^2 基组。它们的归一化和渐近行为均不正确。因此，它们本质上属于伪连续谱。为了获得正确的归一化和准确的衰变宽度值，我们采用了 Stieltjes 成像技术。[19]

对于氢的构建，我们采用了格林函数的扩展二阶代数图解构造（ADC(2)X）方案（定义在由单空穴（1h）和双空穴单粒子（2h1p）组态张成的空间内）。在 ADC(2)X 方法中，[20–22] 1h 组态之间的耦合按微扰理论的二阶处理。然而，1h 与 2h1p 组态之间的耦合以及 2h1p 组态之间的耦合则按微扰理论的一阶处理。我们考虑了 2h1p 组态来构建 P 子空间，该子空间表示带有一个出射自由电子的最终双电离态。通过这种方法，我们可以得到总衰变宽度和部分衰变宽度。关于 FANO-ADC 方法的详细信息，请参阅相关文献。[20–22]

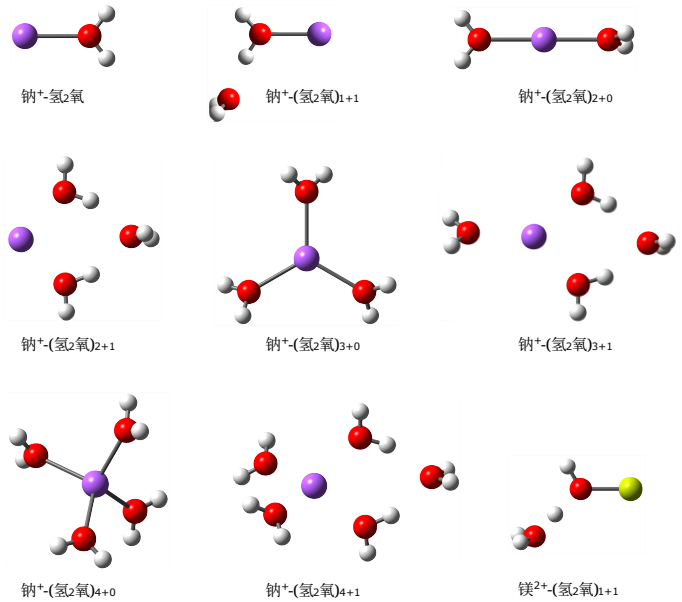

图2. Na^+- $(H_2O)_{n=1-5}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_{1+1}$ 团簇的第一和第二溶剂化壳层几何构型。原子颜色代码：黄色：镁，紫色：钠，红色：氧，白色：氢。

III. 结果与讨论

A. 团簇几何构型和基组

使用 Gaussian09 软件包[23]，采用 B3LYP[24–27] 泛函和 6-311++g(2d,p) 基组，对 Na^+-$(H_2O)_n$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_n$ 团簇的几何构型进行了优化。[28]在优化几何构型时使用了 Grimme 的 GD3 色散校正。由于本文研究的是溶剂化壳层的影响，因此我们有必要先了解一些有关溶剂化壳层的知识。溶质（本例中为金属离子）周围的水分子（溶剂分子）数量称为该溶质的溶剂化壳层。溶质的溶剂化壳层可以分为不同层。第一溶剂化层结构与第二溶剂化层结构的差异，与给定团簇中水分子的位置有关。在第一溶剂化层结构中，所有水分子都直接与金属离子相连（按照我们的体系）。而在第二溶剂化层中，并非所有水分子都直接与金属离子相连。让我们通过测试体系来对此有一个大致的了解。在 Na^+-$(H_2O)_n$和 Mg^{2+}-$(H_2O)_n$中，n =p+q，其中 n 是任意金属-水团簇中水分子的总数。P 是第一溶剂化层中的水分子总数。与金属离子直接相连，而 q 表示第二溶剂化层中与第一溶剂化层中的水分子直接相连（间接与金属离子相连）的水分子总数。例如，Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 是 Na^+-$(H_2O)_2$的第一溶剂化层几何构型。其中两个水分子都与 Na^+ 离子直接接触，因此它们属于 Na^+ 离子的第一溶剂化层。而 Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 是 Na^+-$(H_2O)_2$，的第二溶剂化层几何构型，其中一个水分子与 Na^+ 直接接触（属于第一溶剂化层），另一个水分子则与第一个水分子直接相连。这意味着第二个水分子间接与 Na^+相连。因此，第二个水分子属于第二溶剂化层。请参见图 2，以便更好地理解。类似地，Na^+-$(H_2O)_{3+0}$ 和 Na^+-$(H_2O)_{2+1}$ 分别是 n=3的第一和第二溶剂化层几何构型。尽管 n≥3的第一和第二溶剂化层结构存在许多结构替代构型[9]，我们这里只考虑第一和第二溶剂化层结构中能量最低的构型。

不同文章对 Na^+ 离子第一溶剂化壳层中的水分子数目报道各异。通过参考文献[9]及其中的参考文献，可以发现不同研究对 Na^+ 离子第一溶剂化壳层中的水分子数目有不同报道。Na^+离子在气相中的配位数接近 4，而在体相中介于 5 到 6 之间。这意味着在气相中，n≤4 的第一溶剂化壳层结构将是最低能极小值结构，而对于 Na^+-$(H_2O)_n$，n≥5 的第二溶剂化壳层结构将是最低能量结构。至于 Mg^{2+}-$(H_2O)_n$ 团簇，其配位数接近 6。Mg^{2+}在 Mg^{2+}-$(H_2O)_n$ 中的配位数表明，直到 n≤6，第一溶剂化壳层结构都将是最低能极小值结构。

Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 的结构与 Mg^{2+}-$(H_2O)_{1+1}$ 显著不同，尽管二者具有相同的对称性。我们观察到，与中性形式（Mg^{2+}-H_2O...H_2O）相比，Mg^{2+}-$(H_2O)_{1+1}$ 更倾向于以离子形式（Mg^{2+}-HO^-...H_3O^+）存在。而 Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 则以 Na^+-H_2O...H_2O（中性形式）存在。我们推测，这是因为 Mg^{2+} 离子的电荷高于 Na^+ 离子。除 Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_{1+1}$ 的几何构型外，两类团簇的其余几何构型都相似。在大多数情况下，它们甚至具有相同的对称性。由于团簇的几何构型

还包括其对称性。我们来考察钠和镁水团簇的对称性。除 p=2 的情况外（其中 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 的对称性为 D_2,），对于 p=1-4，Na^+-$(H_2O)_{p+0}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_{p+0}$ 的对称性相同，分别为 C_{2v}、D_{2d}、D_3 和 S_4。当 p=5 和 6 时，Na^+-$(H_2O)_{p+0}$ 的对称性分别为 C_1 和 S_6, ; 而 Mg^{2+}-$(H_2O)_{p+0}$ 的对称性则为 C_{2v}和 T_H。研究还发现，钠和镁水团簇（Na^+-$(H_2O)_{p+1}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_{p+1}$）的第二溶剂化壳层结构具有相同的对称性。对于 p=1，对称性为 C_s ；对于 p=2，为 C_{2v} ；对于 p=3，为 C_2 ；对于 p=4，为 C_2 。在 n=6的第二溶剂化壳层结构中，4+2 结构类型（p=4，q=2）的能量低于 5+1 型结构（p=5，q=1）。D_{2d}是 Na^+ 和 Mg^{2+} 水团簇中 4+2型结构的对称性。补充信息中给出了 Na^+-$(H_2O)_n$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_n$团簇第一和第二溶剂化几何构型的坐标，以及这些结构的反平衡校正（或基组重叠误差（BSSE））。

我们已经讨论过几何优化所用的基组。在使用 CAS-SCF 和 MS-CASPT2 方法计算 IP 和 DIP 时，[29–31] 我们为氢原子使用 cc-pVTZ 基组[32]，为氧原子使用 aug-cc-pVTZ 基组[32]，并为镁$^{2+}$ 和钠$^+$ 金属离子使用 ANO-L 基组[33]。我们使用 MOLCAS 8.4 版本[34]，采用 CASSCF 和 MS-CASPT2 方法计算 IP 值。[29–31] 使用 EOM-CCSD 方法计算 IP 时，我们为所有原子（H、O、Na^+和 Mg^{2+}）均使用 aug-cc-pVTZ 基组。

我们采用 FANO-ADC(2)X 方法[20–22] 计算衰变宽度。衰变宽度对基组非常敏感。要准确计算衰变宽度，必须恰当地描述连续态波函数。因此，对于氧原子和金属离子（Na^+ 和 Mg^{2+}），使用 cc-pVTZ 基组并额外添加 4s4p4d 函数；对于 Na^+-$(H_2O)_{1-3}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_{1-3}$ 体系中的氢原子，则使用增广了 1s1p1d 函数的 cc-pVTZ 基组。基组扩展采用 Kaufmann-Baumeister-Jungen（KBJ）[35]类连续态基函数方法。添加额外的基函数能够更好地描述伪连续态。然而，增加额外的基函数也会提高计算成本。因此，选择基组时必须兼顾计算成本和结果的准确性。因此，对于 Na^+-$(H_2O)_{4,5}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_4$ 体系的衰变宽度计算，在氧原子上使用增广了 2s2p KBJ 类连续态基函数的 cc-pVTZ 基组，在氢原子上使用 cc-pVTZ 基组，并在钠和镁原子上使用增广了 3s3p1d KBJ 类连续态基函数的 cc-pVTZ 基组。

B. 溶剂化壳层对钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{1-5}$ 和镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{1-5}$ 团簇电离势和双电离势的影响

众所周知，芯层电离势主要受弛豫影响，而外价层电离势则由相关效应主导。对于内价层电离，弛豫和相关效应都发挥着重要作用。在某些情况下，这些效应相互作用，导致Koopmans近似[36] 失效。周围环境中的内价层电离态具有有限的寿命，并通过分子间库仑衰变或电子转移介导衰变发生衰变。在这些非辐射衰变过程中，会形成双电离态。双电离态的生成会引起体系显著的重组/弛豫。双电离势通常伴有摇跃态。因此，多体效应对于双电离势计算至关重要。双电离态有两种可能。第一种是单中心双电离态（ss-DIP），其中两个空穴局限在同一个中心（$A^{2+}B$ 或 AB^{2+}）。第二种是双中心双电离态（ ts-DIP ），其中两个空穴局域在两个不同的中心（A^+B^+ 或 AB^+C^+）。图 1 展示了这两种双空穴态。ss-DIP态的能量通常高于ts-DIP态，因为两个正电荷位于同一分子上时，比位于两个不同分子上时相互排斥更强。ts-DIP态通常是非辐射衰变过程的原因，因为其能量可能低于内价层态的电离势。这意味着，只有当最低分子双电离势低于目标态的电离势时，衰变才可能发生。可能的衰变通道数可通过统计所有低于目标态电离势的双电离势得到。Na^+-2s、Na^+-2p、Mg^{2+}-2s 和 Mg^{2+}-2p 的电离势，以及 Na^+-$(H_2O)_{1-5}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_{1-5}$ 的最低双电离势，分别列于表 I 和表 II。电离势和双电离势采用完备活性空间自洽场（CASSCF）方法[37] 计算；该方法是多组态自洽场（MSSCF）方法的一个变体，使用 MOLCAS 8.4 版本[34]。我们采用 MS-CASPT2 方法[29–31]（二阶微扰理论）将电子相关纳入电离势和双电离势计算。CASSCF 和 MS-CASPT2 方法所用的完全活性空间包含一定数量的活性轨道和活性电子。Na^+-$(H_2O)_n$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_n$ 团簇的活性空间详情见补充信息。我们还采用 EOM-CCSD[38] 方法计算电离势，以检验MS-CASPT2方法所得电离势值的准确性。根据所采用的近似等级，MS-CASPT2方法所得的所有电离势值均与EOM-CCSD方法所得值吻合良好。在所有MS-CASPT2电离势值中，Na-2p和Mg-2s的电离势值与对应的EOM-CCSD电离势值非常吻合。MS-CASPT2和EOM-CCSD所得电离势值呈现相似的变化趋势。采用EOM-CCSD方法计算双电离势的成本过高。因此，我们采用MS-CASPT2计算双电离势值，该方法在准确性与计算成本之间取得了良好平衡。研究溶剂化壳层效应需要两种不同的溶剂化壳层结构。构建第一和第二溶剂化壳层至少需要两个水分子。本研究选取第一和第二溶剂化层的最低能量结构。对于Na^+-$(H_2O)_{2,3}$和Mg^{2+}-$(H_2O)_{2,3}$，我们研究了分别对应第一和第二溶剂化层的两种不同几何构型。对于Na^+-$(H_2O)_4$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_4$, , 我们未研究第二种溶剂化结构，因为它们分别与Na^+-$(H_2O)_3$ 和Mg^{2+}-$(H_2O)_3$,的第二种溶剂化结构相似。

根据表 I 和表 II，我们得到以下观察结果，并将尝试理解其背后的原因。首先，我们观察到，在

表 I. 使用不同方法计算的 Na^+-$(H_2O)_n$ n=1,5 团簇中 Na-2s 和 Na-2p 的电离势，以及最低双电离势（DIP）。所有数值均以电子伏特为单位。

团簇	钠(2s)			钠(2p)			
	完全活性空间 SCF	多态完全活性空间 二阶微扰理论	运动方程 耦合簇单、双激发	完全活性空间 SCF	多态完全活性空间 二阶微扰理论	运动方程 耦合簇单、双激发	最低娱乐主管 DIP
钠$^+$-氢$_2$氧	80.220	79.104	80.410	45.362	45.226	45.552	53.607
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{2+0}$	79.077	77.526	78.696	44.301	43.892	43.702	43.793
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{1+1}$	80.138	78.669	—	45.389	45.743	—	40.556
几何构型 A^b	80.272	78.932	—	45.485	45.563	—	38.343
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{3+0}$	78.002	76.465	77.172	43.267	42.450	42.260	39.345
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{2+1}$	78.805	77.553	—	44.056	43.784	—	39.890
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{4+0}$	77.036	75.962	75.839	42.348	42.323	41.008	38.267
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{3+1}$	77.751	76.418	—	44.056	42.715	—	38.353
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{4+1}$	76.764	75.295	—	42.178	41.906	—	37.135

b：第一种溶剂化几何构型，其氧-钠键长属于第二种溶剂化结构。注：CASPT2 的均值为 MS-CASPT2

Na^+-$(H_2O)_{n=1-5}$ 的第一溶剂化层中，随着 n 增大，电离势值降低。这是由有效核电荷降低所致。Na 原子带有 +1 电荷；随着 Na^+-$(H_2O)_{n=1-5}$ 第一溶剂化层中的水分子数量增加，其电荷也随之降低。水分子数量增加时，水分子向钠离子的电荷转移也会增加。这种电荷转移使钠的电荷分散到水分子上，从而稳定体系。NBO分析支持这一假设。NBO分析揭示了氧的孤对电子与钠的 3s轨道之间存在电荷转移。对于 Na^+-$(H_2O)_n$，从 n=1 到 n=4，这种相互作用分别使体系稳定 1.20 kcal/mol、1.71×2=3.42 kcal/mol、5.60×3=16.80 kcal/mol 和 7.68×4=30.72 kcal/mol。我们观察到，随着 n 增大，电荷转移增加，使钠离子和镁离子带有的正电荷减少。这表明，Na^+- H_2O 中钠的电子所感受到的有效核电荷（ENC），显著高于 Na^+-$(H_2O)_4$ 中钠的电子所感受到的 ENC。ENC 较低会导致电离势较低，因为此时移除一个电子所需的能量较少。因此，随着 Na^+-$(H_2O)_{n=1-5}$ 团簇第一溶剂化层中的水分子数量增加，电离势值会降低。Mg^{2+}-$(H_2O)_{n=1-5}$ 团簇也呈现类似趋势。由于 Mg 原子带有 +2 电荷，且 O-Mg 键长小于 O-Na 键长，因此电荷转移会进一步增强。对于 Mg^{2+}-$(H_2O)_n$，从 n=1 到 n=4，电荷转移分别使体系稳定 9.57 kcal/mol、16.56×2=33.12 kcal/mol、22.04×3=66.12 kcal/mol 和 26.44×4=105.76 kcal/mol。由于 Mg 上的电荷高于 Na，镁的电子感受到的 ENC 高于钠的电子。因此，我们发现 Mg-2s 和 Mg-2p 的电离势值分别高于 Na-2s 和 Na-2p 的电离势值。

第二，我们观察到，Na^+-$(H_2O)_{2-3}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_{2-3}$的第二溶剂化结构的电离势值高于第一溶剂化结构。让我们以 Na^+-$(H_2O)_2$ 团簇为例来理解其中的原因。在第一溶剂化层中，两个水分子与金属离子直接相连（Na^+-$(H_2O)_{2+0}$），而在第二溶剂化层中只有一个水分子与其相连（Na^+-$(H_2O)_{2-3}$）。在第一溶剂化层中，氧原子的孤对电子与钠的 3s 轨道之间发生的电荷转移多于第二溶剂化层。因此，金属离子的正电荷在第一溶剂化层中会分散到两个水分子上，而在第二溶剂化层中只分散到一个水分子上。结果，与第一溶剂化层相比，Na 和 Mg 的电子在第二溶剂化层中会感受到更大的 ENC。因此，Na^+-$(H_2O)_{2-3}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_{2-3}$ 的第二溶剂化层结构具有高于第一溶剂化层的电离势值。第三，我们观察到，最低双电离势值会随着 n 的增加而降低。这同样是 ENC 导致的。下面来理解其原因。所有钠水团簇最初都带有 +1 电荷。双空穴终态将形成，并带有 +3 电荷。对于 Na^+-H_2O，这一 +3 电荷将分布在一个钠原子和一个水分子（两个子单元）上。在 Na^+-$(H_2O)_5$,中，这一 +3 电荷将由一个钠原子和五个水分子（六个子单元）共同承担。因此，随着团簇尺寸增大，团簇电子感受到的 ENC 会降低。由此，双电离势值也会随着团簇尺寸的增大而降低。

第四，我们观察到，在 Na^+-$(H_2O)_2$ 和 Na^+-$(H_2O)_3$ 中比较第一溶剂化层和第二溶剂化层的最低 DIP 值时，最低 DIP 值并不遵循任何趋势。从 Na^+-$(H_2O)_2$，的第一溶剂化层转变到第二溶剂化层时，最低 DIP 值降低；而在 Na^+-$(H_2O)_3$ 中，最低 DIP 值却升高。因此，我们无法基于 ENC 解释这一结果。由于第一和第二溶剂化结构中的水分子数量也相同，因此水分子的数量同样不是造成这一结果的原因。由此可见，其原因只取决于水分子的不同位置（几何构型）。让我们理解它们之间可能存在的联系。自洽场计算表明，钠 2s 和 2p 轨道电子的能量高于氧 2s 和 2p 轨道电子。因此，与最低 DIP 相对应的双空穴态将位于水分子上，而不是钠原子上。一旦形成双位点双电离态，Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 中两个水分子之间产生的强库仑排斥作用将多于 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 中的情况。这是因为

表 II. 使用不同方法计算的 Mg-2s 和 Mg-2p 在 Mg^{2+}-$(H_2O)_n$ n=1,5 团簇中的电离势，以及团簇最低双电离势（DIP）。所有数值均以电子伏特为单位

团簇	Mg(2s)				Mg(2p)			
	CAS SCF	MSCAS 二阶微扰理论	EOM-CCSD 耦合簇单、双激发		CAS SCF	MSCAS 二阶微扰理论	EOM-CCSD 耦合簇单、双激发	最低 DIP
镁$^{2+}$-氢$_2$氧	116.818	115.512	116.437		76.369	76.008	75.947	69.416
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{2+0}$	114.124	113.036	113.117		73.715	73.389	72.437	58.940
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{1+1}$	115.131	113.226	—		74.886	73.879	—	53.525
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{3+0}$	112.029	109.798	110.587		71.702	70.858	69.987	53.361
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{2+1}$	113.661	111.920	—		73.334	72.709	—	55.211
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{4+0}$	110.318	107.205	107.975	70.050		69.264	—	51.320
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{3+1}$	111.517	109.268	—		71.212	70.440	—	50.224
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{5+0}$	109.005	102.529	107.312	68.766		68.334	—	50.049
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{4+1}$	109.825	107.597	107.701	69.562		68.952	—	48.730

Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 中两个水分子之间的距离（H-H 和 O-O）比 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 中的更短（几何构型见图 2 ）。我们提到 H-H 键长，是因为如果一个水分子带有正电荷，那么其中大部分正电荷将分布在该水分子的两个氢原子上，而不是氧原子上。毕竟，氧是比氢电负性更强的原子。由于氧的电负性比氢强，如果一个水分子获得正电荷，那么大部分正电荷将分布在两个氢原子上，而不是氧原子上，这就是我们提到 H-H 键长的原因。我们观察到，Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 中的最低 DIP 值低于 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 中的最低 DIP 值，这是因为在 Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 的双电离态中，分子之间的排斥作用占主导地位。这里所说的 H-H 键长，是指来自两个不同水分子的两个氢原子之间的距离。你可能会在这里提出一个问题：同一水分子中的两个氢原子之间的排斥作用呢？它难道不会产生影响吗？它确实会产生影响，但这种排斥作用同时存在于第一和第二溶剂化层中。因此，我们无法解释为什么第一溶剂化层的最低 DIP 高于第二溶剂化层。解释应当基于能够区分第一和第二溶剂化层的因素。因此，原因在于几何构型。换句话说，原因在于水分子的不同位置。

在 Na^+-$(H_2O)_3$，中，第二溶剂化层的最低 DIP 高于第一溶剂化层。原因同样是几何构型的差异。DIP分析证实，在 Na^+-$(H_2O)_{2+1}$ 中，双空穴态形成于与 Na^+ 离子直接接触的两个水分子上。双空穴态形成时，水分子的大部分正电荷会转移到其氢原子上。Na^+-$(H_2O)_{3+0}$ 中的水分子也会发生同样的情况。然而，Na^+-$(H_2O)_{2+1}$ 中氢原子的电荷受到第二溶剂化层中第三个水分子的孤对电子密度的稳定。NBO分析表明，O-H相互作用使体系稳定了 $8.28\times2=16.56$ kcal/mol。在 Na^+-$(H_2O)_{3+0}$ 中，这种相互作用不可能发生，因为第二溶剂化层中没有水分子。这就是我们观察到其最低 DIP 值有所提高的原因，与 Na^+-$(H_2O)_{3+0}$ 相比，Na^+-$(H_2O)_{2+1}$ 的最低 DIP 值有所提高。

C. 溶剂化壳层对 Na-2s 和 Mg-2s TBS 寿命的影响

正如我们之前所讨论的，只有当 Mg-2s/Na-2s 态的电离势高于体系最低的双电离势时，Mg-2s/Na-2s TBS 才可能发生衰变。此外，小于目标态电离势的双电离势数量决定了可能的衰变通道数。最终双空穴态的局域化情况将决定非辐射衰变过程是分子间库仑衰变还是电子转移介导衰变。我们在表 III 和 IV 中分别报告了 Na^+-$(H_2O)_{1-5}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_{1-4}$ 团簇中 Na-2s 和 Mg-2s TBS 的衰变宽度 Γ （单位为 meV ）和寿命 τ （单位为 fs ）。我们将结果与 Stumph等人的理论计算[18] 以及 NaCl 和 $MgCl_2$ 水溶液中 Na-2s 和 Mg-2s TBS 寿命的实验值[39] 进行了比较。我们和 Stumph 等人 研究的体系相同。不过，他们在研究中将所有 Na^+-$(H_2O)_n$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_n$ 团簇中的 O-Na 和 O-Mg 键长分别设为相同值。我们采用了这些团簇的优化几何结构。在我们的测试体系中，Na^+-$(H_2O)_n$ 中的 O-Na 键长随 n=1 从 2 变化至 4，由 2.24 Å 变化至 2.32 Å；而 Mg-O 键长则在 1.93 Å 至 2.00 Å 之间变化。

我们知道，键长也会影响 TBS 的寿命，键长越短，衰减越快。例如，在我们的计算中，Na^+-H_2O 中 Na-2s TBS 的寿命（5.78 fs）低于 Stumph 等人的结果（7 fs）。结果相差约 20%。这种差异是因为两项研究所采用的基组和键长不同。Stumph等人的研究和我们的研究中，Na^+-H_2O 的 O-Na 键长分别为 2.30 Å 和 2.23 Å。在 Stumph 等人的计算中，Na^+-$(H_2O)_n$ 团簇的 O-Na 键长对所有 n 值都保持不变。

现在我们将讨论 Na-2s 和 Mg-2s 的衰变宽度（或寿命）的变化，并解释 Na-2s 中的差异

表 III. Na^+-$(H_2O)_n$ 中 Na-2s TBS 的寿命（衰变宽度）；n=1,5 个团簇

团簇	溶剂化	O-Na 键	Na-2s	
		长度（单位：Å）	衰变宽度 Γ（单位：毫电子伏特）	寿命 τ（单位：飞秒）
钠$^+$-氢$_2$氧	第一	2.24	113.97	5.78
Stumph等	第一	2.30	—	7.0[a]
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{2+0}$	第一	2.26	302.89	2.17
几何构型-A[b]	第一	2.18, 4.12	209.54	3.14
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{1+1}$	第二	2.18，4.12	154.66	4.25
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{3+0}$	第一部分	2.29	335.25	1.96
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{2+1}$	第二	2.23，3.88	260.37	2.53
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{4+0}$	第一部分	2.32	400.64	1.64
Stumph等	第一	2.30	365.00	1.8[a]
实验的	部分	—	—	3.1[c]
钠$^+$-(氢$_2$氧)$_{4+1}$	第二	2.32, 2.30 4.05	419.73	1.57

注：O-Na 键长四舍五入至小数点后两位。

a:使用 Fano-ADC-Stieltjes 方法。钠和氧采用 cc-pCVTZ+2s2p2d1f KBG 基组；氢采用 cc-pVTZ +1s1p1d KBG 函数

b: 第一 具有氧不对称排列的溶剂化几何构型 xygens

c：NaCl水溶液中的实验值，参考文献[39]

表 IV. Mg^{2+}-$(H_2O)_n$；n=1,4 团簇中 Mg-2s TBS 的寿命（衰变宽度）

团簇	溶剂化	氧–镁键	Mg-2s	
		长度（单位：Å）	衰变宽度 Γ（单位：meV）	寿命 τ（单位：fs）
镁$^{2+}$-氢$_2$氧	第一	1.93	266.50	2.47
Stumph等	第一	2.08	178	3.6
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{2+0}$	第一	1.95, 1.95	508.55	1.29
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{1+1}$	第二	1.84, 3.95	382.31	1.72
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{3+0}$	第一	1.97	588.46	1.12
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{2+1}$	第二	1.92, 3.41	512.82	1.28
镁$^{2+}$-(氢$_2$氧)$_{4+0}$	首先	2.00	—	—
Stumph等人		2.08	560	1.17
实验的			—	1.5

注：O-Mg 键长四舍五入至小数点后两位。

a：Fano-ADC-St ieltjes 方法。Mg 和 O 使用 cc-pCVTZ+2s2p2d1f KBG 基组；H：cc-pVTZ +1s1p1d KBG 函数

b：氧原子不对称排列时的第一溶剂化几何构型

c：$MgCl_2$ 水溶液中的实验值，参考文献[39]

以及各自团簇中 Mg-2s TBS 的寿命。我们观察到，随着水分子数量增加，衰变宽度也随之增大。然而，我们还注意到，随着 Na^+-$(H_2O)_n$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_n$ 团簇中的 n 值增大，O-Na 和 O-Mg 键长的变化并不明显。因此，我们得出结论：水分子数量的增加对衰变宽度的影响更大。随着水分子数量增加，能量低于目标态电离势的双电离势数量也会增加。当 n 值较大时，Na-2s 和 Mg-2s TBS 会有更多衰变通道发生衰变。因此，我们观察到，随着 Na^+-$(H_2O)_n$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_n$ 中 n 值增加，Na-2s/Mg-2s 暂态束缚态衰变更快（即寿命更短）。

我们研究了二聚体和三聚体的两种可能结构，以考察溶剂化壳层的影响。研究发现，Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 的 Na-2s 寿命（4.26 fs）长于 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ （2.17 fs）。由于这两种情况下可能的衰变通道数量几乎相同，因此只能从 O-Na 键长和第二个水分子的位置来解释这一差异。这两项

因素是这两种结构之间的主要差异。还有一个可能影响 Na-2s TBS 寿命的因素，即非辐射衰变过程的类型。Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 中可能由 ICD 主导，而 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 中可能由 ETMD 主导，反之亦然。为确定这一点，我们计算了分衰变宽度。计算结果表明，在 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 中，ICD 和 ETMD 衰变过程的速率分别是 Na^+-$(H_2O)_{1+1}$中的 1.88 倍和 2.69 倍。不过，对于这两种几何构型，ICD 都是占主导地位的衰变通道。现在的问题是，水分子的位置还是 O-Na 键长对 Na-2s TBS 寿命的影响更大。为了解答这一问题，我们研究了 Na^+-$(H_2O)_2$ 团簇的一种新几何构型，称为几何构型 A。几何构型 A 中水分子的位置与 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 相似，两个水分子都位于第一溶剂化层（与 Na^+ 离子直接接触）。几何构型 A 的 O-Na 键长与 Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 的 O-Na 键长相近，分别为 2.179 Å 和 4.121 Å。表 III 列出了 Na^+-$(H_2O)_{1-5}$ 团簇中的 O-Na 键长。比较几何构型 A 与 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 中的 Na-2s TBS 寿命，可以确定键长对 Na-2s TBS 寿命的影响，因为两种几何构型的差异仅在于 O-Na 键长，而水分子的位置相同。另一方面，比较几何构型 A 与 Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 中的 Na-2s TBS 寿命，可以确定水分子位置对 Na-2s TBS 寿命的影响，因为两种几何构型的差异仅在于水分子位置，而 O-Na 键长相同。Na^+-$(H_2O)_{2+0}$、Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 和几何构型 A 中 Na-2s TBS 的寿命分别为 2.17 fs、4.25 fs 和 3.14 fs。Na^+-$(H_2O)_{2+0}$和 Na^+-$(H_2O)_{1+1}$中的 Na-2s TBS 寿命差分别为 0.97 fs 和 1.115 fs。这些差异是以几何构型 A 中 Na-2s TBS 的寿命为基准得出的。这表明，水分子位置的影响（1.11 fs）略大于键长的影响（0.96 fs），因此我们得出结论：第二个水分子的位置（即几何效应）的影响超过键长的影响。此外，我们还发现，在所有具有第二溶剂化层的结构中，Na-2s/Mg-2s TBS 的寿命都长于相应第一溶剂化层结构中的寿命。例如，Na^+-$(H_2O)_{2+1}$ 中 Na-2s TBS 的寿命长于 Na^+-$(H_2O)_{3+0}$。值得注意的是，在第一溶剂化层结构中，Na/Mg 2s 电离态的偶极矩以及 2s 电离态相对于基态偶极矩的变化都接近于零。而在所有团簇的第二溶剂化层结构中，Na/Mg 2s 电离态的偶极矩和偶极矩变化都不为零。补充信息中给出了所有结构的偶极矩。我们观察到，随着第二溶剂化层中团簇尺寸增大，偶极矩会减小。这表明，偶极矩对稳定 Na-2s/Mg-2s TBS 也起着重要作用。

我们还注意到，除 Na^+-H_2O 和 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 之外，Na-2s TBS 的寿命在任意两个相邻的第一溶剂化结构之间的下降幅度都很小。存在两个因素。

这是导致 Na-2s TBS 在 Na^+-H_2O 与 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 之间寿命大幅下降的原因。第一个因素是衰变通道的数量。与 Na^+-H_2O 相比，Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 中的衰变通道数量增加了三倍以上，而任意两个相邻的第一溶剂化结构之间的衰变通道数量增加幅度均不到两倍。第二个因素是偶极矩。Na^+-H_2O 具有非零偶极矩，而其他第一溶剂化壳层结构在其基态以及 Na-2s 电离过程中均不具有非零偶极矩。非零偶极矩使 Na^+-H_2O 中 Na-2s TBS 的寿命得以延长。第一个因素使 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 中 Na-2s TBS 的寿命下降幅度超过预期，而第二个因素则延长了 Na^+-H_2O 中 Na-2s TBS 的寿命。因此，Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 与 Na^+-H_2O 之间的 Na-2s TBS 寿命差距较大。在 Mg^{2+}-$(H_2O)_{2+0}$ 与 Mg^{2+}-H_2O 之间的 Mg-2s TBS 寿命中，也观察到了类似的较大差距。然而，钠中的差距大于镁中的差距。这是由电荷效应造成的。如果我们比较 n=1 为 3 时钠-水团簇（5.78 fs 至 1.96 fs）、镁-水团簇（2.47 fs 至 1.12 fs）和氖-水团簇[40]（86 fs 至 16 fs）中的 TBS 寿命值，就会发现氖-水团簇中的寿命值下降得更快。这意味着氖-水团簇中的衰变速率最快，而镁-水团簇中的衰变速率最慢。这是由于金属的存在及其所带的电荷造成的。通过比较 n=1 为 4 时氖团簇[41]（168 fs 至 33 fs）与我们研究的团簇（钠-水团簇（2.47 fs 至 1.04 fs）和镁-水团簇（5.78 fs 至 1.64））中 TBS 的寿命，也可以得出类似的结论。显然，氖团簇的衰变速率为 $1/R^6$，但金属-水团簇的衰变速率不一定相同。因此，我们得出结论：金属离子上的电荷越高，衰变就越慢，而且衰变不会以 $1/R^6$ 的速率发生。

在 Na^+-$(H_2O)_4$，中，我们计算得到的 Na-2s TBS 寿命（1.64 fs）与 Stumph 等人的理论结果（1.80 fs）相当一致。然而，这远低于实验值（3.0 fs）。理论值与实验值之间的差异处于 FANO-ADC 方法的误差范围内。我们知道，气相中钠离子的溶剂化壳层数接近 4。因此，比较 Na^+-$(H_2O)_{4+1}$ 和 Na^+-$(H_2O)_4$ 中 Na-2s TBS 的寿命，也可以揭示溶剂化壳层对衰变的影响。Na^+-$(H_2O)_4$ 和 Na^+-$(H_2O)_{4+1}$ 中 Na-2s TBS 的寿命分别为 1.64 fs 和 1.57 fs。由于水分子数量增加导致衰变通道增多，离开第一溶剂化层范围后，寿命仍在缩短。然而，Na-2s TBS 寿命的差异（0.07 fs）表明，达到第一溶剂化层范围后，溶剂化壳层的影响可以忽略不计。

IV. 结论

在本文中，我们以 Na^+-$(H_2O)_{n=1-5}$ 和 Mg^{2+}-$(H_2O)_{n=1-5}$ 团簇为测试体系，研究了溶剂化壳层对电离势（IP）、双电离势（DIP）以及 2s 电离态寿命的影响。我们已经

具体考察了多个变量对 Na-2s/Mg-2s 暂态束缚态寿命的影响，包括水分子的数量、溶剂化壳层的影响，以及金属离子电荷的影响。采用 Fano-ADC(2)X 方法计算衰变宽度，并采用 CAS-自洽场、MS-CASPT2 和 EOM-CCSD 方法报告体系的电离势。最低双电离势采用 MS-CASPT2 方法计算。

关于 IP 和 DIP 的结论如下。首先，随着钠-水团簇和镁-水团簇尺寸增大，最低 DIP 和 IP 值会降低。例如，随着镁-水团簇尺寸增大，Mg-2s 的 EOM-CCSD IP 值会降低。团簇尺寸增大时 IP 值降低，是因为有效核电荷（ENC）减小。我们还观察到，即使达到第一溶剂化层后，IP 值仍会持续降低。不过，达到第一溶剂化层后，IP 的降幅较小。因此，我们得出结论：只有形成第一溶剂化层后，团簇 IP 的变化才会变得不显著；在此之前，团簇尺寸的变化会对其产生显著影响。最低 DIP 降低，是因为团簇中的水分子增多，减弱了两个电离物种之间的排斥作用。最低 DIP 取决于几何构型，因此，我们没有观察到第一和第二溶剂化层结构的最低 DIP 值呈现任何普遍趋势。其次，对于 Na^+-$(H_2O)_2$，第二溶剂化层中的最低 DIP 低于同一团簇第一溶剂化层中的最低 DIP。这是因为两个带正电荷的水分子之间存在较强的排斥作用。与此同时，对于 Na^+-$(H_2O)_3$，第一溶剂化层中的最低 DIP 高于同一团簇第二溶剂化层中的最低 DIP。第二溶剂化层中的第三个水分子使电荷稳定在第一溶剂化层的两个水分子上。第三，对于 Na^+-$(H_2O)_{n=2,3}$，第二溶剂化层的 IP 高于第一溶剂化层。这是因为第一溶剂化层中的水分子直接相连，从而稳定了金属离子上的正电荷，使 ENC 降低。关于钠-水团簇和镁-水团簇中 TBS 寿命的结论如下。a.) 随着团簇尺寸增大（或 n 增大），TBS 的寿命会缩短。这是因为可能的衰变通道数量增加。b.) 在第二溶剂化层结构中，Na-2s/Mg-2s TBS 的寿命高于各自对应的第一溶剂化层结构。例如，Na-2s TBS 在 Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 中的寿命（4.25 fs）高于其在 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 中的寿命（2.17 fs）。这是由两个原因造成的。(i) Na^+-$(H_2O)_{1+1}$中的一条 O-Na 键长增加，从而降低了衰变速率。(ii) 第二个水分子位置的变化（非对称位置）在体系中诱导出偶极矩。这会使介质产生极化，从而稳定 Na-2s TBS 并延长其寿命。换言之，与 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$相比，Na-2s TBS 在 Na^+-$(H_2O)_{1+1}$ 中的寿命增加了 96%；而对于三聚体，从第一溶剂化层到第二溶剂化层的寿命增幅仅为 29%。这表明，随着水分子增多，第一和第二溶剂化层之间的寿命差异会减小。因此，当金属-水团簇完成第一溶剂化层后，Na-2s/Mg-2s 的寿命将趋于饱和形成第一溶剂化层后。c.) Na-2s TBS 在 Na^+-H_2O 与 Na^+-$(H_2O)_{2+0}$ 之间的寿命差（3.61 fs），大于 Mg-2s TBS 在 Mg^{2+}-H_2O 与 Mg^{2+}-$(H_2O)_{2+0}$之间的寿命差（1.18 fs）。将我们的结果（钠-水团簇和镁-水团簇）与氖-水团簇[40]（或氖团簇[41]）进行比较后，我们发现，氖-水团簇（或氖团簇）的衰变速率最快，而镁-水团簇的衰变速率最慢。不同团簇中的衰变速率不同，是由金属离子的电荷效应造成的。显然，金属-水团簇的衰变速率不一定与氖团簇相同，后者的衰变速率为 $1/R^6$。因此，我们得出结论：金属离子上的电荷越高，衰变越慢，且衰变速率不遵循 $1/R^6$。d.) Na-2s TBS 在相应团簇中的寿命高于 Mg-2s TBS。例如，Na-2s TBS 在 Na^+-H_2O 中的寿命（5.78 fs）高于 Mg-2s TBS 在 Mg^{2+}-H_2O 中的寿命（2.47 fs）。原因如下：(i) 镁-水团簇中的衰变通道数量多于钠-水团簇。(ii) 镁-水团簇的金属-氧键长小于钠-水团簇。(iii) 镁上的电荷较高，会在周围的水分子中诱导极化，从而稳定体系。

致谢

RK 感谢科学与工业研究理事会（CSIR）提供的经费支持。作者感谢 CSIR-国家化学实验室和阿育王大学提供的计算设施。AG 感谢 SERB（SRG/2022/001115）提供的经费支持。

数据可用性声明

支持本研究结果的数据可在本文 [及其补充材料]中获取。

参考文献

[1]D. H. H. M. Viering, J. H. F. de Baaij, S. B. Walsh, R. Kleta 和 D. Bock-enhauer, 《Pediatr. Nephrol.》**32**, 1123–1135 (2017). [2]R. Swaminathan, 《Clin. Biochem. Rev.》**24(2)**, 47–66 (2003). [3]M. Horowitz, A. M. Al Alawi, S. W. Majoni 和 H. Falhammar, 《Int. J. Endocrinol.》**2018**, 9041694 (2018). [4]M. D. Forrest, 《Front. Physiol.》**5**, 472 (2014). [5]M. V. Clausen, F. Hilbers 和 H. Poulsen, 《Front. Physiol.》**8**, 371 (2017). [6]J. S. Rao, T. C. Dinadayalane, J. Leszczynski 和 G. N. Sastry, 《J. Phys. Chem. A》**112**, 12944–12953 (2008), pMID: 18834092. [7] R. Kumar, A. Ghosh 和 N. Vaval, 《J. Chem. Theory Comput.》**18**, 807–816 (2022), pMID: 35019266. [8]B. Hartke, A. Charvat, M. Reich 和 B. Abel, 《J. Chem. Phys.》**116**, 3588–3600 (2002). [9]J. J. Fifen 和 N. Agmon, 《J. Chem. Theory Comput.》**12**, 1656–1673 (2016), pMID: 26913993. [10]T. Miteva, J. Wenzel, S. Klaiman, A. Dreuw 和 K. Gokhberg, 《Phys. Chem. Chem. Phys.》**18**, 16671–16681 (2016).

[11]P. Wang, R. Shi, Y. Su, L. Tang, X. Huang 和 J. Zhao, 《Front. Chem.》 **7**, 624 2019( ). [12]V. Stumpf, K. Gokhberg 和 L. S. Cederbaum, Nat. Chem **8**, 237–241 (2016). [13]T. Jahnke, U. Hergenhahn, B. Winter, R. Dörner, U. Frühling, P. V. Demekhin, K. Gokhberg, L. S. Cederbaum, A. Ehresmann, A. Knie 和 A. Dreuw, Chem. Rev. **120**, 11295–11369 (2020), pMID: 33035051. [14]R. Kumar 和 N. Vaval, ChemPhysChem **24**, e202200340 (2023). [15]J. L. Hemmerich, R. Bennett 和 S. Y. Buhmann, Nat. Commun. **9**, 2934 (2018). [16]N. V. Kryzhevoi 和 L. S. Cederbaum, Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 1306 (2011). [17]A. Ghosh 和 N. Vaval, 《J. Chem. Phys.》**141**, 234108 (2014). [18]V. Stumpf, C. Brunken 和 K. Gokhberg, 《J. Chem. Phys.》**145**, 104306 (2016). [19]W. P. Reinhardt, Comput. Phys. Commun. **17**, 1–21 (1979). [20]U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866–1878 (1961). [21]V. Averbukh 和 L. S. Cederbaum, 《J. Chem. Phys.》**123**, 204107 (2005). [22]P. Koloren˘c 和 V. Averbukh, 《J. Chem. Phys.》**135**, 134314 (2011). [23]M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski 和 D. J. Fox, 《Gaussian-09》, Gaussian Inc., Wallingford CT (2009). [24]P. J. Stephens、F. J. Devlin、C. F. Chabalowski 和 M. J. Frisch, 《J. Phys. Chem.》**98**, 11623–11627 (1994). [25]A. D. Becke, 《J. Chem. Phys.》**98**, 5648–5652 (1993). [26]C. Lee、W. Yang 和 R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785–789 (1988). [27]S. H. Vosko、L. Wilk 和 M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200–1211 (1980). [28]R. Krishnan、J. S. Binkley、R. Seeger 和 J. A. Pople, 《J. Chem. Phys.》**72**, 650 654 1980– ( ). [29]K. Andersson、P. Å. Malmqvist、B. O. Roos、A. J. Sadlej 和 K. Wolinski, 《J. Phys. Chem.》**94**, 5483–5488 (1990). [30]H.-J. Werner 和 P. J. Knowles, 《J. Chem. Phys.》**82**, 5053–5063 (1985). [31]K. Andersson、P. Å. Malmqvist 和 B. O. Roos, 《J. Chem. Phys》**96**, 1218– 1226 (1992). [32]T. H. Dunning, 《J. Chem. Phys.》**90**, 1007–1023 (1989). [33]P.-O. Widmark、B. J. Persson 和 B. O. Roos, Theor. Chim. Acta**79**, 419– 432 (1991). [34]F. Aquilante、J. Autschbach、R. K. Carlson、L. F. Chibotaru、M. G. Delcey、L. De Vico、I. Fdez. Galván、N. Ferré、L. M. Frutos、L. Gagliardi、M. Gar- avelli、A. Giussani、C. E. Hoyer、G. Li Manni、H. Lischka、D. Ma、P. Å. Malmqvist、T. Müller、A. Nenov、M. Olivucci、T. B. Pedersen、D. Peng、F. Plasser、B. Pritchard、M. Reiher、I. Rivalta、I. Schapiro、J. Segarra-Martí、M. Stenrup、D. G. Truhlar、L. Ungur、A. Valentini、S. Vancoillie、V. Verya- zov、V. P. Vysotskiy、O. Weingart、F. Zapata 和 R. Lindh, J. Comput. Chem. **37**, 506–541 (2016). [35]K. Kaufmann、W. Baumeister 和 M. Jungen, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **22**, 2223–2240 (1989). [36]J. C. Phillips, Phys. Rev. **123**, 420–424 (1961). [37]B. O. Roos、P. R. Taylor 和 P. E. M. Sigbahn, Chem. Phys. **48**, 157–173 (1980). [38]J. F. Stanton 和 J. Gauss, 《J. Chem. Phys.》**103**, 1064–1076 (1995). [39]G. Öhrwall、N. Ottosson、W. Pokapanich、S. Legendre、S. Svensson 和 O. Björneholm, J. Phys. Chem. B **114**, 17057–17061 (2010), pMID: 21128639.[40]A. Ghosh、S. Pal 和 N. Vaval, 《J. Chem. Phys.》**139**, 064112 (2013). [41]N. Vaval 和 L. S. Cederbaum, 《J. Chem. Phys.》**126**, 164110 (2007).