

14.1 引言

研究凝聚态化学，相较于普通的化学反应，要额外考虑扩散过程，即考虑一个能垒极低的反应，当两个反应物分子落在一块立刻就生成产物的反应，此时在凝聚相里面，反应物分子的分布不一定均匀，运动很有可能受到溶剂的限制，从而导致反应物分子无法凑到一块，因此反应速率就有可能受到扩散速率的影响。反之，考虑能垒高的反应，其反应速率或许受到该能垒的影响会更大，需要源源不断地分子与溶剂的碰撞提升能量，这个过程比两个分子凑到一块的过程要慢，此时就是一个能垒主导的过程。由此，我们需要谨慎处理上述的能垒以及扩散过程的影响。

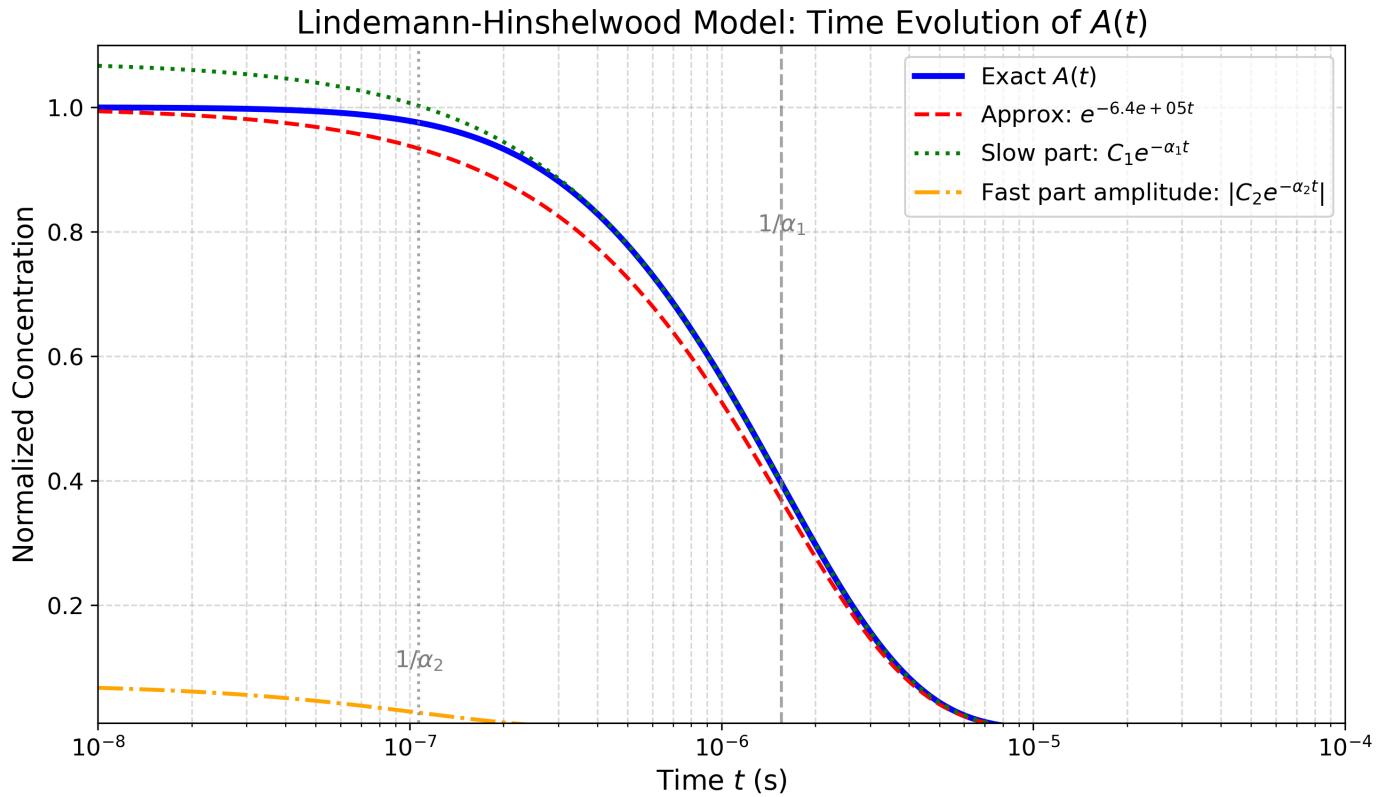
14.2 单分子过程

单分子过程不需要考虑反应物分子的随机运动到一块才开始反应的因子，因此可以很方便排除这类溶剂对双分子碰撞的影响，因而我们可以只研究能垒影响，也就是研究溶剂与分子传递能量使得获得足够的能量越过能垒的影响(以及分子反应完成后多余的能量也要通过与溶剂的碰撞传递给溶剂)。

1. 我们首先考虑一级反应，这是一个合理的假设，因为显然单分子反应，其分子减少的速率只与个数相关，因为各个分子的衰变都是独立的。但是注意，随着反应的进行，或许溶剂会受到影响，例如反应放热使得溶剂温度升高。因此往往我们要假设溶剂是大量的，其受到的影响可以忽略。
2. 再考虑一个问题，对于一个给定的分子初始态，其要变到产物，跨过的能垒是固定的。然而，对于一个凝聚态体系，分子的初始态并不是纯的，以振动为例，可能大部分处于 $\mu = 0$ 的基态，少部分处于 $\mu = 3$ 的激发态，显然不同振动模式的态其要发生我们所需要的反应的能垒是不同的，而这些振动模式彼此之间，会存在转化，但是这样就太复杂了，因此我们用准平衡近似，认为随着反应的进行，尽管总的反应物分子减少了，但分子不同的振动态之间的比例，认为是维持不变的。由此，我们就只需要对不同的振动态分析反应速率，乘上权重(比如玻尔兹曼分布权重)，再加权，就得到了实验观察的速率。
3. 上述值得考虑的是一些极端情况，例如 $\mu = 0$ 的态不会发生我们期望的反应，即这个态 $k_1 = 0$ ，但 $\mu = 2$ 有可能发生,即 $k_2 \neq 0$ ，由此，我们的反应物必须源源不断与溶剂碰撞，通过 $k_{1 \leftarrow 2}, k_{2 \leftarrow 1}$ 的转化平衡,得到 $\mu = 2$ 的反应物，然后才能发生单分子反应。对于这么一个系统，按照书上的(14.2)的公式进行建模，目测粗略分析一下，可以知道这是一个高压下单分子反应，低压下双分子反应；因为高压下认为 M 极少，碰撞激发反应时刻处于平衡，此时反应是被卡在 k_2 主导的高振动态分子往产物的反应，因此反应速率与高振动态分子成比例，而平衡态近似下(比如玻尔兹曼分布)，显然总的分子数量越多，处于高振动态的分子也线性增多，由此我们说这是一级反应；当然，低压下，认为高振动态往产物的过程是极快不可逆的，此时分子卡在低振动态与惰性气体碰撞产生高振动态的过程中，这是一个二级过程，因而整体过程是二级的。后续的式子近似得到(14.3),(14.4)都是对上面我们的目测分析，做更严格一些的数学分析和近似处理，从而更加严格地拿到结论。
4. 定量求解线性微分方程组。上面的分析只是定性的，但是我们发现(14.2)是一个简单的线性常系数一阶微分方程组，因此其数学解是存在的，只需要求解对应的矩阵形式的特征根即可，这是ODE课

程的内容。该矩阵的特征方程即是(14.5)，求解得到的两个特征根，然后代入初始条件，并且利用韦达定理，得到(14.6)，至此这些过程都是ODE课程的基本内容，是数学上严格的。同时注意这两个特征根，虽然是不同 k 的函数，可能看起来分析有点复杂。但是实际上，由于默认地我们标记 $\alpha_1 < \alpha_2$ ，因此无论其物理意义如何，根据(14.6)里总的衰减 $A(t)$ 式子，我们显然可以看出来两个根分别在一个指数上，这意味着各自控制一个衰减通道，又因为 $\alpha_1 < \alpha_2$ ，因此我们总可以先人为的赋予 α_2 快过程的意义，另外一个赋予慢过程的意义。取极端的情况 $\alpha_1 \ll \alpha_2$ ，得到(14.7)，此时系统的衰变只由慢通道 α_1 决定速率，并且此时高低振动态的分子比例可以进行近似，得到(14.8)。

5. 数值模拟程序可以检验这个近似是否正确，



图中展示了Lindemann-Hinshelwood模型下活化分子 A^* （即文中 A_2 ）和反应物 A （即 A_1 ）随时间的演化曲线。通过对准稳态近似（QSSA）的解析解（图中红色，也是书中式(14.7)近似后的式子）与完整动力学方程的数值解（图中蓝色，书中(14.6)）。并且我们把蓝色的线，为了研究方便，拆成绿线和黄线两个部分，即(14.6)式子中的分子的前一项和后一项，很明显可以看出，长时间的情况下，黄线贴近0.0，过程由绿线主导。图中给出的实际上是一个居中的过程，实际上只要各个速率的数量级稍微不一致，黄线就无限贴近于0.0，那么这幅图从一开始就是绿红蓝全部都是重合的，近似是非常成立的。即，赋予快慢过程以及快慢通道的研究策略，是大部分情况下成立的。该程序的代码为 [subexe14-1.py](#)

6. 不过纵使我们能接受至此的近似，但我们发现，两个根的表达式有些难以分析，究竟各个反应速率在什么情况下，这种近似是合理的呢？那么随后教材使用了特征根的进一步技巧，该近似的结果是(14.9)。这是一个超越之前(14.4)的准稳态近似的结果。其技巧如下：

对于特征根方差

$$\alpha^2 - \alpha(k_2 + \bar{k}_{21} + \bar{k}_{12}) + \bar{k}_{21}k_2 = 0$$

令：

- $S = k_2 + \bar{k}_{21} + \bar{k}_{12}$
- $P = \bar{k}_{21}k_2$

则两个根为：

$$\alpha_{1,2} = \frac{1}{2} \left(S \pm \sqrt{S^2 - 4P} \right)$$

如果系统满足：

$$\alpha_1 \ll \alpha_2$$

那么注意到：

- $\alpha_1\alpha_2 = P = \bar{k}_{21}k_2$ (由二次方程根与系数关系)
- $\alpha_1 + \alpha_2 = S$

如果我们假设 $\alpha_1 \ll \alpha_2$, 则 $\alpha_2 \approx S$, 所以：

$$\alpha_1 = \frac{P}{\alpha_2} \approx \frac{\bar{k}_{21}k_2}{S} = \frac{\bar{k}_{21}k_2}{k_2 + \bar{k}_{12} + \bar{k}_{21}}$$

这正是 Eq. (14.9)! 所以：

| Eq. (14.9) 的来源是：利用 $\alpha_1\alpha_2 = \bar{k}_{21}k_2$ 和 $\alpha_2 \approx S$ (即 $\alpha_1 \ll \alpha_2$) 所作的一阶近似。

7. 那么此时在加上之前我们说，在 $\alpha_1 \ll \alpha_2$ 时，分子的行为近似为慢通道控制，那么这就是说，这 α_1 正是我们表现的反应速率，实验测得的真实反应速率 k ，由此就是正式的(14.9)，并且也能进一步利用韦达定理，将(14.8)，上下同乘 α_2 ，然后韦达定理代换，然后同除以 k_2 ，然后利用 $\alpha_2 \approx S = k_2 + \bar{k}_{21} + \bar{k}_{12}$ ，最后就拿到(14.10)。这个式子显然在高压极限下 $k_2 \ll \bar{k}_{12}$ 是退化为玻尔兹曼分布的，而在低压下，显然是偏离的。此外考虑振动能级差很大的情况下，由速率方程定义 $k = k_2 A_2 / A$ ，其中因为能级差很大，因此近似认为 $A \approx A_1$ ，那么替换掉，然后利用(14.10)代入，最终就能还原(14.4)，得到之前的结论。不过值得注意的是在液体或固体中，即使环境原子 M 很多，碰撞频繁，但是 k_2 本身也可能下降，这将在以后的模型解释具体的下降规律(在后续第四节)。下一节我们先讨论TST模型

14.3 过渡态理论

一个比较简单友好的理论，假定处在某个构型(一维，某个坐标)下的粒子如果具有向着产物运动的速度，就完成反应并且不再考虑产物向反应物的过程。此时反应速率完全可以由平衡态进行构建，做一下(14.12~15)的积分代入就得到结果。不过这是一个一维的模型，后面维度一上来就公式复杂了。

但是核心的思想还是一样的，此时系统的坐标和速度都要用向量表示，然后对势能面取极值点定义反应物和产物，显然之前一维情况的关键过渡点，此时会是一个高维度的面，由解析几何的知识，总可以将这么一个面在数学上用 $f(x^{N+1}) = 0$ 来表示一个 $N + 1$ 维空间的一个面(可以额外加一些限制减小面的取值范围，不过这不影响大局)，这是完全数学的结论，因此此时我们的反应过渡态要定义在这么一个面上，整个空间被划为两个部分，对于 $f(x^{N+1}) < 0$ 可以归到反应物区域， $f(x^{N+1}) > 0$ 则对应产物区域。由此出现了面的具体选取问题，一般而言选取鞍点对应的面应该是一个不错的主意，但我们先讨论一般的非鞍点的情况。此时我们的一维速率的计算公式(14.12)，可以很当然地使用高维 δ 函数进行取点限制，使用 Θ 阶跃函数取动量为正的方向，此外注意高维的模型，动量不一定都是我们期望的反应方向的矢量，要涉及到把动量投影到反应方向的问题，这可以用对过渡态界面函数求梯度再点乘动量，即 $\nabla f \cdot p$ 。由此，我们就得到了式(14.21)。然后我们再考虑，假定反应的关键只在于某一个反应坐标上，即，我们的反应物跟产物的区别，可能只跟一根键的旋转有关，那么取反应界面函数的表达式为 $f(x^{N+1}) = x_0 - x_{S0}$ ，此时上述的理论，此时重新退化为一个一维的问题，以反应坐标为维度的一维问题，对应使用(14.23)表达，这与之前的(14.12)是极为相似的，但注意这里的反应维度是约化的维度，其具体形式是比较难以计算的，比如(14.25)如果写成约化概率分布的话，其显然是基本上求不出来的，大概率只能频繁地跑采样拿近似的概率函数，这跟之前一维近似谐振子模型的解析势和概率函数是难度天壤之别的，因此只能说背后的概念是相似的，不能说是简单的。

继续做近似，一个很简单的假设是动量和坐标是彼此独立的，因此(14.23)的分子分母关于速度的积分都可以提出来，这是之前算过的高斯积分，结果是一个比例 $\sqrt{2\pi\beta}$ ，于是整个式子就得到了(14.26)

然后，进行进一步的谐振子展开近似。显然，对于 $N+1$ 个自由度，总可以进行二阶求导分子拿到Hessian矩阵，将分子的自由度改为 $N+1$ 个彼此独立的振动模式，随后我们考虑两种参考点的展开。对于分母，显然我们希望在一个稳定构型附近展开，也就是取一个局部极小值点，此时展开结果正是(14.27)，全都是实频，参考势能零点是0。另一个参考是过渡态区域，我们认为这是一个鞍点的情况，参考前面定义的势能零点下，这个点的势能是 E_B ，无非是这些振动模式中大部分是正频率，以 ω_S 标记，一个导致鞍点的虚频以 ω_B 标记，就得到了(14.28)，沿着 ω_B, x_B 这个方向走就是我们想要的产物，这个维度就是关键的约化的维度。由此，我们将势能函数进行了近似，那么积分，就完全可以做了，因为各个高斯积分此时都是独立的，我们简单给出分母的处理。

令 $q_i = x_i - x_{A_i}$ ，并注意到 $\Theta[-(x_0 - x_{S0})] \approx \Theta(-q_0)$ (因 $x_{S0} > x_{A0}$ 且热分布集中于 $q_0 \approx 0$)，则分母近似为：

$$Z_{\text{denom}} \approx \int dq_0 e^{-\frac{\beta}{2}\omega_{A0}^2 q_0^2} \Theta(-q_0) \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} dq_i e^{-\frac{\beta}{2}\omega_{Ai}^2 q_i^2}$$

利用高斯积分公式：

- $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-aq^2} dq = \sqrt{\pi/a}$
- $\int_{-\infty}^0 e^{-aq^2} dq = \frac{1}{2} \sqrt{\pi/a}$

得：

$$Z_{\text{denom}} = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta\omega_{A0}^2}} \right) \prod_{i=1}^N \sqrt{\frac{2\pi}{\beta\omega_{Ai}^2}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{\beta}} \right)^{N+1} \frac{1}{\prod_{i=0}^N \omega_{Ai}}$$

对于过渡态区域的积分也是一样的处理，这里注意一下反应坐标的维度 ω_B, x_B 这个维度是不做积分的，因为有一个 δ 函数对这跟维度做了归一性。因此最终得到了(14.29)，即包含了反应物的振动模式连乘，以及过渡态的实频率(与反应坐标无关的部分)的连乘。但是注意速率里面是跟反应路径上的虚频是无关的，这是因为虚频告诉我们，“这条路是下坡的，是反应的”，但 TST 只数“有多少人走到了路口”，不关心走到路口后跌的有多快，所以速率不依赖虚频的具体值。

进一步的，如果说体系刚好比较特殊，比如振动模式/反应维度上 ω_B 刚好对应在初始参考模式下，与某一个模式 ω_{A0} 是同一个模式，那么可以在连乘单独提出这一项，对于其他项全部改写到指数上，就得到(14.30)，此时体系的反应速率中，非反应路径的影响改写成了 S_B 这一项。考虑一个更加特殊的体系，如果认为除了反应路径上的分子振动是有影响的，其他维度的势能面是完全平的定值，或者说反正只要满足 S_B 表达式中，分子分母的频率依次对应，导致分式为1，导致该熵为0，那么此时这个式子就退化为了(14.16)，一个完全的一维体系。而实际操作中，多维体系的熵不为零，由此导致与一维的差异诞生，这种差异往往是很难分析很难计算的，但至少，我们看到了相似点，以及看到了指数衰减的性质，还有频率相关的性质。

尽管TST理论的假设可能过多，但其表现还是大部分情况下令人满意，归根究底就是抓住了最重要的活化能概念，指出反应路径上最关键的势垒，而势垒大部分情况下占据主导的地位，因此结果一般都还可以。但是我们必须知道其何时失效。一个很明显的例子是强耦合的体系，或者说，环境十分稠密，作用十分频繁的体系，此时显然分子一过渡点，往后再也不返回的假设是失效的。因此，TST理论给出的是一个上界速率。另一个例子是弱耦合体系，即分子并不是时刻处于玻尔兹曼分布的平衡态，此时我们需要像上一节一样讨论，大部分分子处于基态振动态，等待与环境碰撞到激发振动态，然后再发生反应，这整个过程自然也是一个等待碰撞的过程，即一个上一节势阱动力学的例子，简单的分析即可得到(14.31)，也就是如之前一样的。

此外，TST的相空间的定义是经典的，在量子力学中：不存在确定的轨迹，位置与动量不能同时确定，“穿越”概念模糊(量子隧穿、叠加态)，因此，本节一般而言还是以经典的近似为主，关于量子部分，则会有大的误差。

下面一小部分开始讨论多个电子势能面带来的反应速率的影响，也就是，到了反应构型，但是不一定所有的正向走的分子都能落到想要的产物势能面上，因此本质上来说，其实就是一个概率因子，由此得到式(14.32)，并且这个概率因子，有一个很好的理论(不是完全精确，但是是很好的近似)，来描述，也就是Landau-Zener 跃迁概率，式(14.33)。当绝热近似下自然该式子是1，即回归到之前的理论。下面研究非绝热的时候，将这个概率式子代入，下面的问题就是如何做积分。

首先考虑一下把跃迁概率指数展开到一阶 $P_{b \leftarrow a}(\dot{R}) = \frac{2\pi|V_{ab}|^2}{\hbar|\dot{R}\Delta F|} \Big|_{R=R^*}$ ，并且考虑配分函数和概率函数写为显式(14.35)的形式，代入得到

$$k = \int_0^\infty d\dot{R} \dot{R} \cdot \left[Z^{-1} e^{-\beta E_a(R^*)} e^{-\frac{1}{2}\beta m \dot{R}^2} \right] \cdot \left[\frac{2\pi|V_{ab}|^2}{\hbar|\dot{R}\Delta F|} \right]$$

注意：

- $|\Delta F|$ 是常数 (在 R^* 处取值)，与 \dot{R} 无关
- $|V_{ab}|$ 也是常数
- $e^{-\beta E_a(R^*)}$ 与 \dot{R} 无关

所以可以提出所有常数项：

$$k = Z^{-1} e^{-\beta E_a(R^*)} \cdot \frac{2\pi|V_{ab}|^2}{\hbar|\Delta F|} \int_0^\infty d\dot{R} \dot{R} \cdot \frac{1}{\dot{R}} e^{-\frac{1}{2}\beta m \dot{R}^2}$$

注意LZ模型是一个一维的模型，因此上述的速度也是一维的，因此 $\dot{R} \cdot \frac{1}{\dot{R}} = 1$ ，所以积分简化为：

$$\int_0^\infty e^{-\frac{1}{2}\beta m \dot{R}^2} d\dot{R}$$

这是一个高斯积分，结果是显然的 $\sqrt{\frac{\pi}{2\beta m}}$ ；然后考虑配分函数部分的积分，书上进一步利用了LZ模型的谐振子势假设，即 $E_a(R) = \frac{1}{2}m\omega_a^2 R^2$ ，那么这个也是高斯积分，然后配分函数里速度部分是做过很多次的高斯型积分，最终

$$Z = \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}} \cdot \frac{1}{\omega_a} \right) \cdot \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}} \right) = \frac{2\pi}{\beta m \omega_a}$$

代入速率表达式：

$$k = \left(\frac{\beta m \omega_a}{2\pi} \right) e^{-\beta E_a(R^*)} \cdot \frac{2\pi|V_{ab}|^2}{\hbar|\Delta F|} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2\beta m}}$$

化简得到：

$$k = |V_{ab}|^2 \cdot \omega_a \cdot \frac{1}{\hbar |\Delta F|} \cdot \sqrt{\beta m} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot e^{-\beta E_a(R^*)}$$

这就是书上省略的部分。

这一小节最后一部分讨论隧穿因子。由于隧穿是一个量子因素，因此下面的讨论，比如一维电子气，要量子化，此时讨论具体的坐标或者速度没有太大的意义。因此不同于之前LZ概率修正下的TST模型，此处我们的反应速率要改为对能量积分，被积的量是很好分析的

想象一个长度为 L 的一维金属导线（反应物区），电子在此区域热化，服从费米-狄拉克分布。

- 在能量区间 $[E, E + dE]$ 内，电子数为： $\rho(E)f(E)dE$
- 单位长度内的电子数为： $\frac{\rho(E)f(E)}{L}dE = n(E)dE$
- 这些电子以速度 $v(E)$ 向右运动
- 单位时间内，能“扫过”某个截面的电子数为： $v(E) \cdot n(E)dE$
- 但由于只有一半电子向右运动，所以乘以 $1/2$
- 每个电子有隧穿概率 $T(E)$ ，因此实际穿过去的数量要乘以 $T(E)$

所以单位时间穿过的总电子数为：

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^\infty v(E)n(E)T(E)dE$$

这就是教材中的式子。然后考虑到电子态密度和速度表达式里面的能量可以抵消，就得到了(14.38)

14.4 Kramers模型

简介

本节进一步考虑溶剂对化学反应的影响。之前已经证明过，可以认为，在反应路径上，非反应坐标的维度起到了一个“熵”的作用，即改变势能面形状的作用，但这种带来的影响是可以显著的。考虑一个分子与溶剂相互作用的情况，显然溶剂自由度并不在反应路径上，然而，溶剂显著地会以熵的形式改变分子的反应势能面，也就是，我们称为自由能面，不同于分子在真空中的能垒，我们把溶剂环境下的能垒称为自由能垒 ΔG^\ddagger 。比如极性溶剂可以稳定带电过渡态，从而降低自由能垒，加速反应。除此之外，溶剂还会通过动力学摩擦、能量传递速率、记忆效应等方式影响反应速率，但是这些影响无法用简单的TST解释，因为此时体系已经脱离了TST模型的中等耦合假设的范畴。正如之前说，极弱耦合导致能量难以传递，体系一直在等待能量积累，并不是热平衡状态，自然也就不满足TST假设，以及极强耦合的情况下，分子就算有正的穿过过渡点的速率，但是该速率的值是很小的(见后文讨论)，耦合强相当于过阻尼，进一步降低速率，使得速率变得极易被随机涨落推回原势阱，进而宏观上相当于降低了反应速率。因此本节使用朗之万随机过程，回答这个强耦合下反应速率降低的问题。

首先，利用第八章的随机过程的知识，朗之万方程可以导出Fokker-Planck方程，描述概率密度函数的演化，该概率密度函数的稳态则是玻尔兹曼分布，实际的概率密度分布，我们采用准稳态近似的情况下，就写为对平衡态分布的一个偏离 f ，即式(14.43)，此时我们转而研究偏离函数 f ，该函数研究起来是简单一些的，只需要研究式(14.44)的演化即可。

那么，现在我们可以开始模型的构建和反应的定义。一个显然的事实是，概率分布函数 $P(x, t)$ 在一个给定的反应物区域的积分 $\int dx$ ，就会得到目前体系的反应物分子的比例 $A(t)$ ，考察该比例随时间的演化，显然其下降意味着分子离开了反应物区域，自然就成为了产物，因此这个减少速率就是减少的分子量 $kA(t) = J(t) = -\frac{dA(t)}{dt}$ ，这里 $J(t)$ 是“逃逸通量”，即概率密度流的写法，将 $A(t)$ 除过去，自然我们就拿到了反应速率的定义，也就是 $k = \frac{J(t)}{A(t)}$ ，问题出在 $J(t)$ 和 $A(t)$ 都随时间变化， $k(t)$ 可能不是常数。

考虑一个游泳池放水问题，在最北部放水，整个水池的水面可能不是同时下降的，毕竟南部的水位总是滞后于北部，那么自然，北部的接近管道的水压就与南边不同，这就会影响流出的水流的速率，也就是流出通量，这就是说，在开始放水后， $A(t)$ 从一开始的整个游泳池稳态的均一水面（或者游泳池是一个倒圆锥，但无所谓，反正是稳态），变成了一个不均匀的水面，此外 $J(t)$ 也会受到一些影响，因此反应速率，就很难计算了。当然了，水的流动性还是不错的，考虑极端情况，比如泥浆的流出，那显然上述的不均匀性带来的影响就更大了。因此，我们下面要考虑一个近似，认为粒子在势阱内热化很快（短时间尺度），逃逸过程极慢（长时间尺度）。也就是，泳池的放水速率是很慢的，内部平衡速率是很快的，使得放水的过程中，泳池的水面分布还是不变的，即 $A(t), J(t)$ 此时都与时间无关，那么自然的反应速率就拿到定义了。因此，在这样的，整体分布不变，准稳态的近似下，我们下面可以结合之前的随机过程进行分析。

过阻尼情形

第一个情形是过阻尼的情形，因为这个最简单，这就是说，分子的概率分布只与位置有关，因为外部的阻力是极大，使得Fokker-Planck方程退化为Smoluchowski方程，写成密度流的形式，就是书上的(14.45)

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t)$$

其中概率流为：

$$J(x, t) = -D \left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta \frac{dV}{dx} \right) P(x, t)$$

扩散常数由涨落-耗散定理给出：

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma}$$

之前说我们采用准稳态近似，因此这里的概率流定义里面的分布 $P(x, t)$ 是稳态的分布，一般就是玻尔兹曼分布，或者是约化反应维度里面的分布函数，写作 $P_{ss}S(x)$ ，即是

$$D \left(\beta \frac{dV}{dx} + \frac{d}{dx} \right) P_{ss}(x) = -J$$

或者写成：

$$\frac{d}{dx} P_{ss} + \beta \frac{dV}{dx} P_{ss} = -\frac{J}{D(x)}$$

这是一个一阶线性常微分方程，可以用积分因子法求解，非常标准的ODE做法。

使用积分因子 $e^{\beta V(x)}$ ，乘两边提取微分号，改为：

$$\frac{d}{dx} \left(P_{ss} e^{\beta V(x)} \right) = -\frac{J}{D(x)} e^{\beta V(x)}$$

两边积分得：

$$P_{ss}(x) e^{\beta V(x)} = -J \int_{x_0}^x \frac{e^{\beta V(x')}}{D(x')} dx' + C$$

显然，我们可以施加人工边界条件：

- 在反应物区深处（如 $x = x_0$ ）： $P_{ss}(x_0) = P_0$ （固定）
- 在产物区远处（如 $x \rightarrow \infty$ ）： $P_{ss}(x) = 0$

由此我们最终结果就是书上(14.52)式子

$$P_{ss}(x) = J e^{-\beta V(x)} \int_x^\infty \frac{e^{\beta V(x')}}{D(x')} dx'$$

那么现在我们那到了准稳态概率分布，自然，我们将概率流 J 除以在反应物区间积分的概率 $\int_{well} dx P_{ss}(x)$ ，就是之前我们说过的反应速率，那么直接代入在这里刚刚求解得到的准稳态概率密度公式，我们就有书上的(14.53)

$$k = \frac{J}{\int_{-\infty}^{x_B} dx P_{ss}(x)} = \left[\int_{-\infty}^{x_B} dx e^{-\beta V(x)} \int_x^\infty dx' \frac{e^{\beta V(x')}}{D(x')} \right]^{-1}$$

至此，我们的建模近似工作已经完成，速率公式分析公式也完成了，下面就是如何做积分的问题。

由于外层积分的取值范围，因此内层积分的区域是在 $-\infty \rightarrow x_B$ ，由于在我们的一维体系或者说在约化的反应维度下，显然势能面曲线在过渡态附近是取最高的，才权重最大，因此主要贡献来自于势垒附近

区域 $x' \approx x_B$, 因此可将 $\exp[\beta V(x')]$ 近似为:

$$\exp\left[\beta\left(E_B - \frac{1}{2}m\omega_B^2(x' - x_B)^2\right)\right]$$

而外层积分的主要贡献在指数上自然是能量越低越好, 因此来自于势阱底部 $x = 0$ 附近, 因此 $\exp[-\beta V(x)]$ 可近似为:

$$\exp\left(-\frac{1}{2}\beta m\omega_0^2 x^2\right)$$

于是, 速率表达式变为:

$$k = \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2}\beta m\omega_0^2 x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{e^{\beta [E_B - \frac{1}{2}m\omega_B^2(x' - x_B)^2]}}{D(x_B)} \right]^{-1}$$

这里还额外扩大了积分限, 但是无所谓反正指数衰减是极快的, 不影响结果。现在这两个积分都可以直接计算。利用扩散系数的结论 $D = (\beta m \gamma)^{-1}$, 高斯积分结果为:

$$k = \frac{\omega_0 \omega_B}{2\pi\gamma} e^{-\beta E_B} = \frac{\omega_B}{\gamma} k_{\text{TST}}$$

所得到的反应速率可以表示为一个修正后的过渡态理论 (TST) 速率。回顾一下, 我们考虑的是阻尼 γ 远快于系统中任何其他特征速率的情形。因此, 修正因子 $\omega_B/\gamma < 1$, 小于 1, 符合预期。

即: 高摩擦极限下的 Kramers 速率 = TST 速率 \times 小于 1 的修正因子

这表明: 即使粒子到达过渡态, 由于强阻尼, 它并不能立即离开, 而是可能“卡住”或缓慢滑下, 导致实际速率低于 TST 预测。

中等及大的阻尼

上述的情形我们得出结论, 在阻尼极大的情况下, 增大阻尼反应速率下降。不过倒过来, 我们将其阻尼恢复到一个正常范围, 反应速率应该是趋近于标准TST的, 但是这种趋近, 是否是跟上面的公式一样反比例的? 还是说, 在中等阻尼的情况下, 速率的公式的形式有一些变化? 以及, 如何过渡到低阻尼的情形? 这些都尚且未解决。因此本节解决中等阻尼的问题。

首先就是之前的过阻尼的忽视速率分布的假设不成立, 因此此时概率分布函数恢复到含坐标含速度含时间的情形, 也因此, 此时我们的方程要用Kramers方程。此时我们当然可以定义一个准稳态分布函数 $P_{SS}(x, v)$, 但是遗憾的是, 之前我们就直接拿这种准稳态近似用就行了, 因为其只要考虑有多少分子到达边界离开即可, 不需要考虑产物区域的分子是否回来。然而现在, 我们不得不考虑产物区域分子也占据了一定的概率, 因此, 我们 $P_{SS}(x, v)$ 并不完全是玻尔兹曼分布(或类似) $P_{eq}(x, v)$ 的形式, 而是

$$P_{ss}(x, v) \rightarrow P_{eq}(x, v), \quad x \rightarrow -\infty \quad (\text{反应物区})$$

$$P_{ss}(x, v) \rightarrow 0, \quad x \rightarrow +\infty \quad (\text{产物区})$$

这种情况下，我们自然可以利用偏离函数的定义，其满足 $f(x \rightarrow \infty) = 0$ and $f(x \rightarrow -\infty) = 1$

将偏离函数与 $P_{eq}(x, v)$ 乘起来近似为我们整个系统的概率分布函数。然后，我们再考虑整个系统的分布是准稳态的，那么由此，自然偏离函数也是不随时间变化的，由此我们的偏离函数，由随机过程的性质，并且使用式(14.61)势能在过渡区域的谐振子展开的形式，要满足的性质就是

$$v \frac{\partial f}{\partial x} + F(x) \frac{\partial f}{\partial v} = \gamma \frac{k_B T}{m} \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} - \gamma v \frac{\partial f}{\partial v}$$

现在我们只需要对这个PDE进行求解，但是这有些超过我们的知识了，因此我们给出求解答案是

$$f(x, v) = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi k_B T}} \int_{-\infty}^{v+\Gamma x} dz e^{-\alpha m z^2 / 2k_B T}$$

这是一个误差函数型解 (erf-like)，表示沿组合变量 $u = v + \Gamma x$ 的累积高斯分布。

- Γ : 待定常数，代表特征方向的斜率

$$\Gamma = - \left(\frac{\gamma}{2} + \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \omega_B^2} \right) \quad (14.66)$$

- 这个表达式来自将试探解代入原方程后要求系数匹配。
- 它有两个特征频率的组合：阻尼 γ 和势垒曲率 ω_B
- 注意 $\Gamma < 0$ ，说明逃逸方向是 $v + \Gamma x$ ，即高速度或负位置有利于逃逸
- α : 有效温度参数

$$\alpha = -\frac{\Gamma + \gamma}{\gamma} \quad (14.65b)$$

- 由于 $\Gamma < -\gamma$ (可验证)，所以 $\alpha > 0$
- 它控制高斯积分的宽度，反映有效噪声尺度

由此我们拿到了偏离函数，那么整体的函数就是

$$P_{ss}^{(B)}(x, v) = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi k_B T}} P_{eq}^{(B)}(x, v) \int_{-\infty}^{v+\Gamma x} dz e^{-\alpha m z^2 / 2k_B T}$$

其中局部平衡分布的定义自然是参考玻尔兹曼分布，暂未做归一化，其形式为：

$$P_{eq}^{(B)}(x, v) = e^{-\beta(E_B - \frac{1}{2}m\omega_B^2 x^2 + \frac{1}{2}mv^2)}$$

借用这个定义，我们可以计算概率流 J 了。根据概率流原始的定义，就是概率乘以速率再对速率积分，即：

$$J(x) = \int_{-\infty}^{\infty} v P_{ss}^{(B)}(x, v) dv$$

将式 (14.67) 中的稳态分布代入：

$$P_{ss}^{(B)}(x, v) = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi k_B T}} P_{eq}^{(B)}(x, v) \int_{-\infty}^{v+\Gamma x} e^{-\alpha m z^2 / 2k_B T} dz$$

其中平衡部分为：

$$P_{eq}^{(B)}(x, v) = e^{-\beta(E_B - \frac{1}{2}m\omega_B^2 x^2 + \frac{1}{2}mv^2)} = e^{-\beta E_B} e^{\frac{1}{2}\beta m\omega_B^2 x^2} e^{-\frac{1}{2}\beta mv^2}$$

因此，

$$J(x) = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi k_B T}} e^{-\beta E_B} \int_{-\infty}^{\infty} dv v e^{\frac{1}{2}\beta m\omega_B^2 x^2} e^{-\frac{1}{2}\beta mv^2} \int_{-\infty}^{v+\Gamma x} e^{-\frac{\alpha m}{2k_B T} z^2} dz$$

注意 $e^{\frac{1}{2}\beta m\omega_B^2 x^2}$ 是仅关于 x 的因子，但它将被后续积分中的依赖关系所“吸收”。为简化，令：

- $\beta = 1/k_B T$
- $a = \frac{1}{2}\beta m = \frac{m}{2k_B T}$
- $b = \frac{\alpha m}{2k_B T}$

则：

$$J(x) = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi k_B T}} e^{-\beta E_B} e^{a\omega_B^2 x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv v e^{-2av^2} \int_{-\infty}^{v+\Gamma x} e^{-bz^2} dz$$

现在使用分部积分技巧：利用

$$ve^{-2av^2} = -\frac{1}{4a} \frac{\partial}{\partial v} (e^{-2av^2})$$

于是：

$$J(x) = -\sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi k_B T}} \frac{e^{-\beta E_B}}{4a} e^{a\omega_B^2 x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv \frac{\partial}{\partial v} (e^{-2av^2}) \int_{-\infty}^{v+\Gamma x} e^{-bz^2} dz$$

对上式进行分部积分：

$$\int u'v dv = - \int uv' dv \quad (\text{边界项为零})$$

得：

$$J(x) = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi k_B T}} \frac{e^{-\beta E_B}}{4a} e^{a\omega_B^2 x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-2av^2} \cdot \frac{\partial}{\partial v} \left(\int_{-\infty}^{v+\Gamma x} e^{-bz^2} dz \right)$$

而：

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\int_{-\infty}^{v+\Gamma x} e^{-bz^2} dz \right) = e^{-b(v+\Gamma x)^2}$$

所以：

$$J(x) = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi k_B T}} \frac{e^{-\beta E_B}}{4a} e^{a\omega_B^2 x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-2av^2} e^{-b(v+\Gamma x)^2}$$

这是一个高斯积分。合并指数项：

$$-2av^2 - b(v + \Gamma x)^2 = -[(2a + b)v^2 + 2b\Gamma x v + b\Gamma^2 x^2]$$

完成平方后积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Av^2 - 2Bv - C} dv = \sqrt{\frac{\pi}{A}} e^{B^2/A - C}$$

但关键在于：积分后会得到一个关于 x^2 的表达式，包含 $e^{a\omega_B^2 x^2}$ 和来自高斯积分的 $e^{-(\dots)x^2}$ 项。

奇迹发生了：由于参数 α 和 Γ 是通过方程自洽确定的（见式 14.66），这些 x^2 项精确抵消！

具体而言，代入 Γ 和 α 的表达式后可验证：

$$a\omega_B^2 x^2 - [\text{来自高斯积分的二次项}] \propto 0$$

即：所有显式的 x -依赖完全消失。

最终结果为：

$$J = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi k_B T}} \cdot \frac{1}{4a} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2a+b}} \cdot \exp \left(\frac{(b\Gamma)^2}{4a(2a+b)} - \frac{b\Gamma^2}{2a+b} \right) \cdot e^{-\beta E_B}$$

经过代数化简（详见 Appendix 14A），并利用：

- $a = \frac{m}{2k_B T}$, $b = \frac{\alpha m}{2k_B T}$
- $\alpha = -\frac{\Gamma + \gamma}{\gamma}$
- $\Gamma = -\left(\frac{\gamma}{2} + \sqrt{(\gamma/2)^2 + \omega_B^2}\right)$

可得：

$$J = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi k_B T}} \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi}{\alpha + 1}\right)^{1/2} e^{-\beta E_B} \quad (14.69)$$

“注意到概率流最后是不随坐标变化的，这是因为在稳态条件下，相空间中的概率流满足连续性方程：

$$\frac{\partial}{\partial x} J_x + \frac{\partial}{\partial v} J_v = 0$$

对速度积分后，边界项 $J_v|_{v=\pm\infty} \rightarrow 0$ ，故有：

$$\frac{d}{dx} \int_{-\infty}^{\infty} J_x(x, v) dv = 0 \quad \Rightarrow \quad J(x) = \text{常数}$$

这表明净概率流在空间各处守恒，不会在某处积累或耗尽。因此，尽管我们使用的分布 $P_{ss}^{(B)}(x, v)$ 仅在势垒顶部附近有效，但只要计算出的 J 是常数，它就代表了整个系统的稳态逃逸通量。

更深刻地说，这种坐标无关性反映了系统已达到非平衡稳态：反应物不断越过势垒，产物不断被移除（或补充），形成稳定的单向流。这也保证了逃逸速率 $k = J/\mathcal{N}$ 的合理性，其中 \mathcal{N} 是反应物区域的总概率布居。

总结一下就是，虽然 $P_{ss}^{(B)}(x, v)$ 显含 x ，但积分后 $J(x)$ 的 x -依赖被精确抵消

这种抵消源于参数 Γ 和 α 的自洽选取，确保解满足原始方程

物理本质是：稳态 \Rightarrow 概率流守恒 $\Rightarrow J = \text{const}$

因此，式 (14.69) 给出的是一个全局有效的、与位置无关的逃逸通量

这正是 Kramers 理论的优美之处：局部解蕴含全局物理。

然后，我们继续利用反应速率的定义

$$k = \frac{\text{稳态逃逸通量}}{\text{反应物区总布居}}$$

这就是说我们要计算的是

$$k = \mathcal{N}^{-1} J \quad , \quad \mathcal{N} = \int_{\text{well}} dx \int dv P_{ss}(x, v)$$

下面计算分母，由于在反应物井内 ($x < x_B = 0$)，即远离势垒时，有分布趋近于平衡态分布 $P_{ss}(x, v) \approx P_{eq}(x, v)$

因此在井底展开势能：

$$V(x) \approx \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2 \quad (\omega_0: \text{井底振子频率})$$

于是局部平衡分布的表达是：

$$P_{ss}^{(W)}(x, v) = P_{eq}^{(W)}(x, v) = e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2)} \quad (14.70)$$

所以：

$$\mathcal{N} = \int_{-\infty}^0 dx \int_{-\infty}^{\infty} dv P_{eq}^{(W)}(x, v) = \int_{-\infty}^0 dx e^{-\beta \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2} \cdot \int dv e^{-\beta \frac{1}{2}mv^2}$$

高斯积分得：

$$\int_{-\infty}^0 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \int e^{-bv^2} dv = \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

所以：

$$\mathcal{N} \propto \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} \cdot (\text{归一化常数})$$

具体地（假设归一化）：

$$\mathcal{N} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{\beta m \omega_0} = \frac{\pi}{\beta m \omega_0} \quad (\text{数量级})$$

将 J 和 \mathcal{N} 结合，得到：

$$k = \frac{J}{\mathcal{N}} = [\text{prefactor}(\gamma, \omega_B, \omega_0)] \cdot e^{-\beta E_B}$$

其具体形式为：

$$k = \frac{\omega_r}{\omega_B} \cdot \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\beta E_B} = k_{\text{TST}} \cdot \frac{\omega_r}{\omega_B}$$

其中：

$$\omega_r = \sqrt{\omega_B^2 + \frac{\gamma^2}{4}} - \frac{\gamma}{2} \quad (14.74)$$

这里 $k_{\text{TST}} = \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\beta E_B}$ 是过渡态理论 (TST) 给出的速率，而 ω_r/ω_B 是动力学修正因子，反映了阻尼和势垒曲率对逃逸过程的影响。

- 强阻尼极限 ($\gamma \rightarrow \infty$):

此时 $\omega_r \approx \frac{\omega_B^2}{\gamma}$, 故

$$\frac{\omega_r}{\omega_B} \approx \frac{\omega_B}{\gamma} \quad \Rightarrow \quad k \approx k_{\text{TST}} \cdot \frac{\omega_B}{\gamma}$$

与之前通过 Smoluchowski 方程得到的过阻尼极限结果 (14.55) 一致。

- 弱阻尼极限 ($\gamma \rightarrow 0$):

此时 $\omega_r \rightarrow \omega_B$, 因此

$$k \rightarrow k_{\text{TST}}$$

即速率趋于标准 TST 预测值。

尽管公式 (14.73) 和 (14.74) 成功地连接了弱阻尼与强阻尼两种极限, 但它无法描述在极小摩擦下速率趋于零的物理图像。其根本原因在于我们所采用的边界条件假设:

| 当 $x \rightarrow \infty$ 时, $P_{\text{ss}}(x, v) \rightarrow P_{\text{eq}}(x, v)$

这一假设等价于认为: 反应物势阱内部始终维持局部热平衡。这只有在热弛豫时间远短于逃逸时间时才成立。然而, 在 $\gamma \rightarrow 0$ 的极限下, 粒子一旦获得足够能量就可能长时间振荡而不逃逸, 导致高能尾部耗尽, 破坏了局部平衡假设。

因此, 在极低摩擦区域, 必须放弃“阱内热平衡”的假设, 采用更精细的方法 (如非平衡初态构造或谱投影法) 来处理该极限, 这将是后续讨论的重点。

低阻尼情形

在低摩擦情况下，粒子在势阱内反复振荡，能量衰减缓慢；逃逸不再是“越过势垒一次就成功”的过程，而是需要多次尝试，并在每次振荡中通过与环境交换能量逐步积累足够能量才能逃逸。因此，决定速率的关键过程不再是越过势垒的瞬时行为，而是能量在阱内的缓慢松弛（energy relaxation）。

γ 是系统与热浴的耦合强度参数，但它并不直接等于能量交换速率。例如，在 Langevin 方程中：

$$m\ddot{x} + \gamma m\dot{x} + V'(x) = \xi(t)$$

其中 γ 决定了阻尼和噪声强度（通过涨落-耗散定理），但实际的能量弛豫速率 k_{relax} 还依赖于系统的力学结构（如频率、非谐性等）。

特别地：

- 在第 13 章中，使用量子谐振子模型计算了能量弛豫速率。
- 而在当前的 Kramers 模型中，虽然使用的是经典非谐振子（因为势阱非完全谐波），但在 $\gamma \rightarrow 0$ 下，我们也关心同样的问题：能量是如何通过微弱耦合慢慢流失或积累的？

这引出了一个重要问题：我们能否用马尔可夫、经典 Langevin 动力学来描述这种低阻尼下的能量输运？作者指出：这个假设值得怀疑，将在后续章节再讨论（暗示量子效应或记忆效应可能重要）。但目前先暂且接受经典 Markovian 框架，专注于数学求解。

由此，我们先进行多尺度分析（multiscale analysis）

在低阻尼极限下，系统存在三个显著不同的时间尺度：

时间尺度	物理含义	对应速率
最快	相位振荡周期	ω （阱频率）
中等	能量变化速率	γ （阻尼/能量交换）
最慢	逃逸速率	k （待求）

满足不等式：

$$k \ll \gamma \ll \omega$$

这意味着：

- 粒子在势阱内以频率 ω 快速振荡（相位 ϕ 快变）
- 每次振荡过程中，由于微弱阻尼，能量略有变化（能量 E 慢变）

- 经过许多周期后，能量逐渐上升，直到足以逃逸

这就是说，在考虑能量交换之前，我们可以认为谐振子的内部周期运动可以先做一个平均，并且为了方便起见，我们将粒子的坐标速率的震荡，投影到作用量-角度空间，这也是一个哈密顿力学里常用的技巧，如果不熟悉谐振子的这种表示形式，那么可以先去复习一下或者问问AI。若此做，体系的能量只由作用量决定

$$E(K) = \int_0^K dK' \omega(K') \Rightarrow \frac{dE}{dK} = \omega(K)$$

反过来的变换是：

$$K(E) = \int_0^E dE' \omega^{-1}(E')$$

- 若势阱为谐振子，会有： $\omega(K) = \omega_0 = \text{const}$ ，则 $E = \omega_0 K$ ，即能量正比于“量子数”。
- 若势阱为非谐振子（更接近真实化学势垒）： $\omega(K)$ 随 K 增大而变化（通常减小），反映频率随振幅增大而降低（softening mode）。

因此， $\omega(E)$ 的依赖关系直接体现了势阱的非谐性。

不过我们关键落在近似上，上面说过谐振子内部的运动是快于能量交换的，因此其对外界的反应将会与相位无关，从而只与作用量有关，而作用量又与能量对应，因此可以对 Langevin 动力学进行时间平均（over fast oscillations），会得到关于能量 E 或作用量 K 的有效随机动力学。结果是一个类似于 Smoluchowski 方程的能量演化方程（见 Appendix 14B 推导）：

$$\frac{\partial P(E, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E} \left[D(E) \left(1 + k_B T \frac{\partial}{\partial E} \right) \omega(E) P(E) \right]$$

其中：

- $P(E, t)$ ：在时间 t 时，系统具有能量 E 的概率密度，该概率密度不再是满足热平衡的玻尔兹曼（或相近）的分布
- $\omega(E)$ ：该能量下的局部振荡频率
- $D(E)$ ：能量扩散系数，由系统-环境耦合决定

具体形式为：

$$D(E) = \gamma K(E) \tag{14.76}$$

- $K(E)$ 是作用量，可以经典对应理解为“当前能量所对应的轨道占据数”或“等效激发级数”
- γ 是阻尼系数，反映系统与热浴的耦合强度

所以 $D(E) = \gamma K(E)$ 意味着：

能量扩散速率正比于当前轨道的“尺寸”(作用量, 占据数) 和耦合强度

这与第13章中量子谐振子的结果惊人地一致, 在量子耗散理论中 (第13章), 从第 n 能级向下跃迁的速率满足:

$$k_n \propto \gamma n$$

其中 n 是量子数。而在经典极限下, $n \leftrightarrow K/\hbar$, 因此:

$$\text{经典能量扩散速率 } D(E) \propto \gamma K \sim \gamma n$$

这正是量子结果的经典对应!

回到方程上, 此时方括号又是我们的概率流的定义, 这意味着我们再取一下准稳态近似, 那么此时准稳态概率流可以写作

$$D(E) \left(1 + \beta^{-1} \frac{d}{dE} \right) \omega(E) P_{ss}(E) = -J_E$$

其中 $\beta = 1/k_B T$, 负号表示通量向上 (向 E_B)。下面准备解方程, 令:

$$y(E) := \omega(E) P_{ss}(E)$$

代入上式得:

$$D(E) (y(E) + \beta^{-1} y'(E)) = -J_E \quad \Rightarrow \quad y'(E) + \beta y(E) = -\beta J_E \frac{1}{D(E)}$$

这是一个一阶线性常微分方程, 可用积分因子法求解。积分因子为 $e^{\beta E}$, 两边乘之:

$$\frac{d}{dE} (y(E) e^{\beta E}) = -\beta J_E \frac{e^{\beta E}}{D(E)}$$

积分 (注意边界条件 $P(E_B) = 0 \Rightarrow y(E_B) = 0$):

$$y(E) e^{\beta E} = -\beta J_E \int_{E_B}^E dE' \frac{e^{\beta E'}}{D(E')} \quad \Rightarrow \quad y(E) = -\beta J_E e^{-\beta E} \int_{E_B}^E dE' \frac{e^{\beta E'}}{D(E')}$$

还原 $P_{ss}(E) = y(E)/\omega(E)$:

$$P_{ss}(E) = \frac{\beta J_E e^{-\beta E}}{\omega(E)} \int_E^{E_B} dE' \frac{e^{\beta E'}}{D(E')} \tag{14.83}$$

然后又是老套路, 拿到了准稳态概率分布之后, 使用概率流除以稳态概率在反应物区域的积分就得到反应速率, 即我们要计算的分母是

$$\mathcal{N} = \int_0^{E_B} dE P_{ss}(E) = \beta J_E \int_0^{E_B} \frac{dE}{\omega(E)} e^{-\beta E} \int_E^{E_B} \frac{dE'}{D(E')} e^{\beta E'}$$

这里积分上限取势垒 E_B 是因为反应物都没到势垒上，一旦抵达势垒就会发生反应。继续计算，代入之前的概率流，所以结果就出来了：

$$k = \frac{J_E}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\beta} \left[\int_0^{E_B} \frac{dE}{\omega(E)} e^{-\beta E} \int_E^{E_B} \frac{dE'}{D(E')} e^{\beta E'} \right]^{-1} \quad (14.84)$$

这就是低阻尼极限下逃逸率的精确表达式，适用于任意形状的势阱和扩散系数 $D(E)$ 。

考虑物理上最常见的极限：

- $\beta E_B \gg 1$: 势垒远高于热能 (高势垒)
- 温度不太低：可用经典统计

此时指数因子强烈抑制积分贡献区域，这跟上一小节的处理差不多，都是重新考虑积分区域的主导部分：

积分	主导区域	近似处理
外层积分 $\int_0^{E_B} dE e^{-\beta E} / \omega(E)$	$E \approx 0$ (阱底)	$\omega(E) \approx \omega_0$
内层积分 $\int_E^{E_B} dE' e^{\beta E'} / D(E')$	$E' \approx E_B$	$D(E') \approx D(E_B)$

因此可近似：

$$k \simeq \frac{1}{\beta} \left[\frac{1}{\omega_0} \int_0^{E_B} dE e^{-\beta E} \cdot \frac{1}{D(E_B)} \int_0^{E_B} dE' e^{\beta E'} \right]^{-1}$$

计算两个积分（扩展到无穷不影响主要贡献）：

- $\int_0^{E_B} e^{-\beta E} dE \approx \int_0^\infty e^{-\beta E} dE = \frac{1}{\beta}$
- $\int_0^{E_B} e^{\beta E'} dE' \approx \int_{-\infty}^{E_B} e^{\beta E'} dE' = \frac{e^{\beta E_B}}{\beta}$

代入：

$$k \simeq \frac{1}{\beta} \left[\frac{1}{\omega_0 D(E_B)} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{e^{\beta E_B}}{\beta} \right]^{-1} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\omega_0 D(E_B)}{1} \cdot \beta^2 e^{-\beta E_B}$$

最终得到：

$$k \simeq \omega_0 D(E_B) \beta e^{-\beta E_B} = \gamma \omega_0 K(E_B) \beta e^{-\beta E_B} \quad (*)$$

注意这里与 γ 成正比，也就是说，弱阻尼情况下，增加环境耦合有利于反应发生的，这也符合之前我们的与中等阻尼的过渡的情形。若势垒附近仍近似为谐振子，则 $K(E_B) \approx E_B/\omega_B$ ，但更常见的是直接保留 $K(E_B)$ ，毕竟可能有时候会用其他势能曲线比如Morse势。

至此，我们就完成了最后一种阻尼情形的分析。然后我们进行一些讨论，对本节进行总结。

- 在低阻尼极限下，我们从经典 Langevin 方程或 Kramers 方程出发，通过快变量平均（相位 ϕ ），得到了一个关于能量 E 的扩散方程（即前面的 Eq. 14.75）。
- 这个过程被称为“能量扩散”(energy diffusion)，意味着系统的能量在热浴作用下连续地、缓慢地演化。
- 作者指出：这种机制在量子谐振子的主方程处理（Section 8.3.3）中有直接对应。

经典（低阻尼）	量子（耗散系统）
能量 E 连续变化（扩散）	能级跃迁： $n \leftrightarrow n \pm 1$
扩散系数 $D(E) \propto K(E) \sim E/\omega$	跃迁速率 $k_n \propto n$ （向下）
平均能量缓慢上升至 E_B	激发通过声子吸收逐步升高

这两种看似不同的机制——经典连续扩散 vs 量子离散跃迁——在物理图像上是统一的：

能量通过与环境的微弱相互作用逐步积累，最终越过势垒。

这类过程被统称为“弱碰撞模型”(weak collision model)。

- 每次环境扰动（如一个溶剂分子碰撞）只引起系统能量的小变化
- 能量演化是渐进的、逐步的
- 在经典中表现为扩散，在量子中表现为邻近能级跃迁
- 更适合描述稀薄气体或弱耦合系统

强碰撞模型 (Strong Collision Model)

- 每一次碰撞都足以使分子完全热化 (thermalized)
- 系统状态被“重置”为平衡分布 $P_{\text{eq}}(m)$
- 数学上表示为：

$$k_{m \leftarrow n} = \alpha P_{\text{eq}}(m)$$

其中 α 是碰撞频率，与初态 n 无关

- 即：不管原来在哪，一次碰撞后就按玻尔兹曼分布随机跳到某个能级 m
- 更适合描述稠密液体或强耦合系统

也就是说，同一个主方程形式（如 Eq. 8.93），可以代入不同类型的跃迁速率，从而代表不同物理机制。

考虑主方程：

$$\frac{dP_n}{dt} = \sum_m (k_{n \leftarrow m} P_m - k_{m \leftarrow n} P_n)$$

模型	跃迁速率 $k_{n \leftarrow m}$	物理图像
弱碰撞	$k_{n \leftarrow m} \propto \delta_{abs(n-m),1}$	一步步爬坡
强碰撞	$k_{n \leftarrow m} = \alpha P_{\text{eq}}(n)$	每次撞一下就随机重置

原文提到：

For more details on the use and implications of such models see the review paper by Hänggi, Talkner, and Borkovec cited at the end of this chapter.

这是指著名综述：

P. Hänggi, P. Talkner, M. Borkovec, "Reaction-rate theory: Fifty years after Kramers", Reviews of Modern Physics, Vol. 62, No. 2, 251–341 (1990)

这篇 RMP 是 Kramers 理论领域最权威的综述之一，涵盖了：

- Kramers 转折行为 (turnover)
- 量子隧穿与热激活的统一
- 非马尔可夫效应
- 随机共振
- 生物物理中的应用 (如蛋白质折叠)

强烈推荐进一步阅读。

Kramers 理论的意义与局限性

- 公式 (14.73)-(14.74)：强/中等阻尼极限下的逃逸率 (Kramers turnover 公式)
- 公式 (14.86)：弱阻尼极限下的逃逸率 (能量扩散近似)
- 这些结果早在 1940 年由 Hendrik Kramers 在论文 "Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions" 中提出

但是亦有尖锐的评价

As a quantitative tool for evaluating such rates this theory is useless. Its great importance stems from its conceptual value.

这句话看似尖锐，实则极为深刻。因为原始 Kramers 模型做了太多理想化假设：

1. 一维势能面（实际是多维）
2. Markovian 白噪声热浴（真实溶剂有记忆）
3. 简单 Langevin 动力学（忽略非线性耦合）
4. 局域热平衡假设
5. 忽略量子效应（低温下隧穿主导）

所以在真实化学体系中，直接套用 Kramers 公式无法精确预测反应速率。

但它的概念价值极高！

It has provided a framework within which dynamic medium effects on thermal chemical reactions may be analyzed and discussed...

Kramers 的伟大贡献在于：

1. 首次将反应速率视为动力学过程，而非仅热力学平衡问题
2. 提出了“阻尼调控速率”的思想：速率不仅取决于势垒高度，还取决于环境摩擦
3. 揭示了速率随阻尼增加先升后降的“turnover”现象
4. 建立了过渡态理论（TST）与扩散控制之间的桥梁
5. 开创了非平衡统计物理在化学反应中的应用

14.5 超越Kramers模型的讨论与发展

一维简化模型

如之前讨论，随着阻尼的增大，反应速率应该是先线性增大，再平稳维持，最后反比例下降的三个平台。图14.5的虚线表示了这一个过程。然而，对于真实的分子，比如小分子在低摩擦的情况下，其应该是属于实线的情况，其最好的反应速率，也达不到 k_{TST} ，这是因为其势阱内的热平衡是没有那么平衡的，正是这一条件导致了低摩擦区 TST 的失效，毕竟小分子的振动能量弛豫通常效率很低，在低温下的洁净原子环境中可能非常缓慢（时间尺度可达 1×10^{-6} 秒）。不过值得庆祝的是，相比之下，大分子的能量弛豫非常快，可达皮秒（ 10^{-12} s）量级。这种差异并非源于它们与环境耦合的强弱，而是因为大分子内部存在更多能够以较小能量量子释放能量的弛豫通道。因此，大分子在势阱内的热平衡更为高效，导致图 14.5 中虚线所示的行为。也就是说，Kramers模型，在大分子下，还是比较成功的。然而，问题也随之而来，研究大分子，恐怕就不能局限于之前的一维或者约化一维模型了。

通用的拼接公式

判断一个阻尼究竟属于哪个区域，从而代入之前提到的三种情况的公式是有一些不让人满意的——我们总是期望找到一个通解。因此，有一种实用的经验型拼接公式是这样的

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{low damping}}} + \frac{1}{k_{\text{moderate to large damping}}}$$

考虑到该理论在现实情况下的定性本质，这种经验性的拼接方法是合理且实用的。一种严格的理论处理方法基于对势垒动力学的正则模分析（见下文第 14.5.3 节），并补充考虑“反应性势垒模”与势阱内其他自由度之间的能量交换速率。它导出了如下表达式：

$$k = k_{TST} \frac{\omega_r}{\omega_B} \exp \left\{ \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{\ln [1 - \exp(-\frac{\delta}{4}(1 + y^2))] }{1 + y^2} \right\}$$

其中：

- ω_B 和 ω_r 分别由公式 (14.61) 和 (14.74) 给出，
- $\delta = D(E_B)/k_B T$ ，而 $D(E)$ 来自公式 (14.78)。

当 $\delta > 1$ 时，指数修正项趋于 1，此时恢复公式 (14.73)。但在推导这个公式是如何来的之前，我们先讨论一下非马尔可夫过程。

非马尔可夫效应

回顾之前的中及高阻尼的情形，反应速率的具体形式为：

$$k = \frac{\omega_r}{\omega_B} \cdot \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\beta E_B} = k_{\text{TST}} \cdot \frac{\omega_r}{\omega_B}$$

其中反应频率的定义是

$$\omega_r = \sqrt{\omega_B^2 + \frac{\gamma^2}{4}} - \frac{\gamma}{2} \quad (14.74)$$

也就是说，反应频率是一个过渡态简正频率和阻尼系数的函数。现在，可以证明(课本也跳了，要参考文献)，如果考虑一个非马尔可夫过程，即修改一开始的马氏过程假设的方程，修改为

$$\ddot{x} = -\frac{1}{m} \frac{\partial V(x)}{\partial x} - \int_0^t d\tau Z(t-\tau) \dot{x}(\tau) + \frac{1}{m} R(t)$$

其中，平稳随机力 $R(t)$ 与摩擦核 $Z(t)$ 满足：

- $\langle R \rangle = 0$
- $\langle R(0)R(t) \rangle = m k_B T Z(t)$

也就是说，将马氏过程的阻尼和随机力退化为一个具有记忆效应的记忆函数 $Z(t)$ 。

在非马尔可夫情况下，反应频率 ω_r 被替换为方程：

$$\lambda^2 - \omega_B^2 + \lambda \tilde{Z}(\lambda) = 0$$

的最大实正根。

- $\tilde{Z}(\lambda)$ 是记忆核的拉普拉斯变换 → 包含了整个历史摩擦的影响
- 这个方程来自求解稳定流形或逃逸率的谱方法
- 当 $Z(t) = 2\gamma\delta(t)$ ，则 $\tilde{Z}(\lambda) = 2\gamma$ ，方程变为：

$$\lambda^2 + 2\gamma\lambda - \omega_B^2 = 0$$

解得 $\lambda \approx \omega_B^2 / (2\gamma)$ (高阻尼近似)，恢复经典 Kramers 结果

所以这是一个统一框架，能处理任意记忆时间尺度。具体的推导过程，需要参考文献

| R. F. Grote and J. T. Hynes, J. Chem. Phys. 73, 2715 (1980); 74, 4465 (1981).

对于低阻尼的情形，由随机过程的知识，写出能量扩散方程，仍为：

$$\frac{\partial P(E, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E} \left[D(E) \frac{\partial}{\partial E} (P(E, t)/P_{\text{eq}}(E)) \right]$$

但关键的能量扩散系数 $D(E)$ 由马氏过程的形式

$$D(E) = 2\gamma K(E) \quad \text{或等价形式}$$

现在改为：

$$D(E) = \frac{m}{\omega(E)} \int_0^\infty dt Z(t) \langle v(0)v(t) \rangle_E$$

详细过程可以参考

B. Carmeli and A. Nitzan, Phys. Rev. Lett. 49, 423 (1982); Chem. Phys. Lett. 102, 517 (1983).

对于谐振子轨道， $\langle v(0)v(t) \rangle_E = \frac{E}{m} \cos(\omega t)$ ，所以：

$$D(E) = \frac{1}{2} K(E) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} Z(t) = \frac{1}{2} K(E) \cdot \hat{Z}(\omega)$$

也就是说，能量扩散速率正比于记忆核在系统本征频率处的傅里叶分量！

值得一提的是，上面中高阻尼过程是记忆核的拉普拉斯变换，这里低阻尼是记忆核的傅里叶分量，这本质上或许代表了不同过程主导的影响，或许可以进一步讨论。

回到低阻尼的情况来，我们可以引入一个具体的记忆核的模型来揭示非马尔可夫效应的独特之处，定义记忆核为指数衰减：

$$Z(t) = \frac{\gamma}{\tau_c} e^{-|t|/\tau_c} \quad \Rightarrow \quad \hat{Z}(\omega) = \frac{2\gamma}{1 + (\omega\tau_c)^2}$$

代入得：

$$D(E) = K(E) \cdot \frac{\gamma}{1 + (\omega\tau_c)^2}$$

这里的记忆核里面有一个内生参数 τ_c ，我们考虑取阻尼极限下 τ_c 的表现引起的后果

极限	行为	物理图像
$\gamma \rightarrow \infty, \tau_c$ 固定	$D(E) \rightarrow \infty$	环境响应快，能量交换迅速 → 势阱快速热化
$\gamma \rightarrow \infty$, 但 $\tau_c \propto \gamma$ (即 τ_c/γ 恒定)	$D(E) \sim \gamma/(\gamma^2) \rightarrow 0$	环境变得“沉重迟缓”，无法及时响应 → 能量传递受阻

这就是非马尔可夫效应的关键，高粘度 \neq 高摩擦响应能力。现实液体中往往有关系：

- 粘度 $\eta \propto \gamma$
- 但同时相关时间 $\tau_c \propto \eta$ (斯托克斯-爱因斯坦关系)

所以在非常粘稠的液体中，是上面的第二种极限，虽然摩擦系数大，但环境“太慢”，不能有效帮助能量转移。这会导致：

- 即使在高 γ 下，能量扩散仍受限
- Kramers turnover 曲线可能不会下降得那么快
- 甚至可能出现“再上升”现象 (retarded diffusion)

这种再上升的现象在数值模拟中已经观测到，可以参考

J. E. Straub, M. Berkovec, and B. J. Berne, J. Chem. Phys. 83, 3172; 84, 1788 (1986).

简正模式表象

事实上，这一小节没有回答之前提出的问题，即之前说简正模式表象可以统一三种不同程度的阻尼公式，而本文仅仅是给出了概念和一些讨论，没有给出严格地证明。但是，这应该也够了，如果想要参考原文的话，或许这里就难以写下了。因此，下面只是概念性的描述。

我们的整个系统-热浴模型 (Caldeira-Leggett 类型)，其性质

- 哈密顿量结构: $\hat{H} = \hat{H}_{\text{sys}} + \hat{H}_{\text{bath}} + \hat{H}_{\text{int}}$
- 相互作用是线性的(一般都会这么建)，势能为二次型 \rightarrow 整个哈密顿量是双线性的 (bilinear)
- 因此，整个系统可对角化，得到一组独立的简正模 (normal modes)

也就是说，“摩擦”和“阻尼”只是因为我们选择了“反应坐标 + 热浴”这种表象。如果我们换到全局简正模表象，所有模式都不再耦合，也就没有“能量耗散”或“摩擦”了！

因此，假定我们能够做这样的全局表象的简正展开(当然这一般不可能，比如一个7原子分子+300个水分子环境，那这就是 $(7 + 300 \times 3) \times 3 - 6 = 2715$, 要抽简正模所需要的Hessian矩阵是 2715×2715 维的，这当然没可能)，但，总之先假定我们能够找到这样的变换关系。由此，我们在旧的反应坐标表象下定义过渡态，在势垒顶部 (过渡态)，分子系统的势能具有一个负曲率方向 (即不稳定方向)：

- 展开到二次项: $\frac{1}{2}m(\omega_B^2 x^2)$ ，其中 $\omega_B^2 < 0$ ，所以频率是虚数

随后我们回到整体全局简正模里，加上热浴的部分后，整个高维势面在这个地方，仍然会是一个鞍点，那么对该鞍点重新进行全局简正模分析，会得到一个具有虚频率的简正模，这就是新的“反应坐标”

此时，这个新模式不再是纯分子自由度，而是：

$$q_{\text{rxn}} = c_0 x + \sum_k c_k y_k$$

即包含了部分溶剂自由度（热浴模）的混合模（注意速度也在这里面）

其自然是一个复杂的高维坐标(2715维)，但令人惊喜的是，在这个新表象中：

- 所有模式独立演化（无相互作用）
- 反应模是一个虚频模： $q(t) \sim e^{+\lambda t}$ ，指数增长
- 初始波包沿此模演化，直接从反应物流向产物
- 没有“回跨”(recrossing) ——因为没有其他模与之耦合，即一个固定的独立的简正坐标的运动是确定！

所以在这个表象里：TST 成立不是近似，而是精确的！前提是选对了反应坐标。

这解释了为什么 Kramers 速率公式的形式是：

$$k = \kappa \cdot k_{\text{TST}}, \quad \kappa = \frac{\text{实际通量}}{\text{最大可能通量}}$$

而 $\kappa < 1$ 的“修正”其实是因为我们用了错误的反应坐标（只含分子自由度），导致观察到回跨。毕竟真正的反应坐标是全局简正模中的虚频模。

14.6 实验观测值的讨论

这一节简单讨论了二苯乙烯的激发态异构化过程受溶剂阻尼的反应速率影响的实验结果。先前的模型告诉我们，我们应该期望在低阻尼，即近气相、中等阻尼即临界流体，高阻尼即液相三种实验中测量的反应速率是先上升再平缓再下降的，但是具体实验做起来是有不少难点的。

1. 实验测量的“宏观摩擦”（如粘度、自扩散系数）不等于反应坐标所感受到的“微观摩擦”，也就是测量溶剂的粘度，可能确实跟阻尼有关联，但不完全能合理地等价；
2. 溶剂依赖的自由能势垒本身会变化，掩盖了纯动力学效应，即不同溶剂，其约化的反应维度的势能面是可能有差异的
3. 控制气体、临界流体、液相三种典型的情况是有一定难度的，即早期的实验只在液相中进行（如烷烃类溶剂），粘度变化有限，实际上该区域是属于高阻尼尾巴区域的，自然无论如何做都拿不到期望的反应速率曲线；一直到后来实验条件有了改善，能探索不同相的反应，才观察到典型实验结果。

整体而言，Kramers理论还是一个成功的具有启示性的理论。

方面	结论
Kramers turnover 是否存在?	存在, 实验观测到速率在中等摩擦时达到最大值
是否所有溶液反应都处于高阻尼区?	大多数是, 因为液相摩擦较强; 气相或超临界流体才进入低阻尼区
Kramers 理论能否定量拟合实验?	只有在修正自由能势垒后才可; 否则偏差显著
宏观粘度能否代表微观摩擦?	不能, 需引入溶剂特异性参数或第一性原理计算谱密度
非马尔可夫效应重要吗?	可能被高估; 许多“记忆效应” 其实是势垒变化或摩擦异质性的体现

在教材里还讨论了二苯乙烯的激发态异构化过程的实验的额外两个问题, 一个是该反应作为一个多电子态的反应, 能否绝热近似, 即起始是从S1开始, 会不会经过CI跑到S0态上而影响结论, 这个问题的答案是可以忽略, 因为该反应恰好势能面的行为可以忽略 $S1 \rightarrow S0$ 的情况, 因此这是一个比较幸运的例子。另一个问题是该反应作为一个光激发实验, 可能分子被飞秒脉冲激发至高振动能级, 此时系统远未达到各个振动能级间热平衡, 那么反应可能在振动弛豫完成前就已经发生, 那么这就不符合Karmars理论的假设了。这个问题的答案是, 确实, 经过时间尺度分析, 的确有风险, 振动能尚未完全弛豫, 反应可能由初始“过剩能量”直接驱动, 因此可能确实需要谨慎一点, 不过幸运的是, 影响或许也没那么大。

14.7 数值模拟

这一节提供了一个很不错的想法解决数值模拟的问题。我们的问题是, 如何通过数值模拟计算一个系统从势阱中逃逸的速率 k ? 特别是当这个事件非常稀有 (rare event) 时——例如因为势垒很高 ($E_B \gg k_B T$), 导致逃逸概率极低。

- 在分子动力学 (MD) 或朗之万动力学模拟中, 若势垒高度 $E_B \gg k_B T$, 则逃逸速率 $k \propto e^{-\beta E_B}$ 极小;
- 意味着平均逃逸时间 $\tau \sim 1/k$ 可能远大于可模拟的时间尺度 (如纳秒 vs 微秒);
- 因此, 直接运行动力学模拟去“看到”一次逃逸事件几乎是不可能的。

作者提出一个聪明的策略: 我们不直接计算总速率 k , 而是将其写成:

$$k = \alpha \cdot k_{\text{TST}}$$

其中:

- k_{TST} : 过渡态理论 (Transition State Theory) 给出的上界估计;
- α : 动力学校正因子, 反映摩擦、回溯轨迹、非平衡效应等。

过渡态理论速率 k_{TST}

对于模型势能（如式 14.39，应为抛物线阱 + 势垒）：

$$k_{\text{TST}} = \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\beta E_B}$$

- ω_0 : 反应物阱底部的振动频率 (curvature)；
- $e^{-\beta E_B}$: Boltzmann 因子，表示能越过势垒的粒子比例；
- 它只依赖平衡统计性质（相空间积分），不含动力学细节。

但 TST 假设：所有穿过过渡态 ($x = x_B$) 且向外运动的轨迹都是“反应性的”——这高估了真实速率。真实速率更低，因为部分轨迹会“回弹”所以：TST 高估了速率，真实速率应乘以一个小于 1 的修正因子 α 。

因此，我们的问题来到如何计算 α ? ——轨迹回溯法 (Trajectory Recrossing Analysis)

这种思路的步骤如下：

1. 从势垒顶点 $x = x_B$ 开始，考虑所有向外方向的平衡通量 (equilibrium flux)；
 - 初始速度 $v > 0$ ，服从 Maxwell-Boltzmann 分布 (温度 T)；
 - 这些轨迹代表“试图逃逸”的集合。
2. 反转速度方向：令 $v \rightarrow -v$ ，即让这些粒子从 x_B 向势阱内部运动；
 - 相当于“重放历史”：这些新轨迹模拟的是：那些曾经到达 x_B 并向外走的粒子，它们是从哪里来的？
3. 积分运动方程（如朗之万方程）向前演化这些“倒放历史”的轨迹；
 - 系统受阻尼和噪声作用（真实环境）；
 - 观察这些粒子进入势阱后的命运。
4. 判断是否“被捕获”(trapped)：
 - 设定一个判据：如果粒子在返回过程中损失了至少 $\sim k_B T$ 的能量（通过与热浴耦合），就认为它被“有效捕获”；
 - 否则，它可能很快再次冲向势垒并逃逸。
5. 定义修正因子 α ：

$$\alpha = \frac{\text{become trapped}}{\text{total number of trajectories}}$$

即：在反向演化中被捕获的轨迹所占的比例。

这样做的优势在于

- 所有轨迹都从 x_B 开始，向内运动；

- 结束条件明确：
 - 要么重新逃逸（未被捕获）；
 - 要么损失 $\sim k_B T$ 能量 → 被捕获；
- 时间尺度短 (ps–ns量级)，远小于平均逃逸时间；
- 可并行大量运行，统计 α 。

这里要注意一个理解上的问题，即，什么叫反向演化判断是否逃逸？我们可以这么理解，考虑一个粒子的爬山问题。

阻尼就像摩擦力，总是阻碍运动，不管上山还是下山。

但在追踪粒子逃逸时，我们关心的是：

“它是靠自己的动能冲上去的，还是被环境‘推’上去的？”

我们用“反向测试”来判断：

- 正向过程：粒子从势阱出发，试图翻越势垒。它有一定的初动能，同时受到环境随机力（如热涨落）的影响。如果一路上的随机力在关键时刻恰好是“顺风”——即与运动方向一致，提供助力——就能帮助它克服阻尼耗散，成功翻山。
- 反向过程：我们从粒子首次越过势垒顶（过渡态）的位置开始，保持完全相同的噪声实现（即同一段“风”），但将初始速度反向（让它往回走）。此时，原来助力的“顺风”变成了“逆风”，而阻尼依然存在，继续耗散能量。

虽然阻尼在两个方向都起刹车作用，

但关键区别在于能量的净收支：

- 上山时：顺风输入能量，部分抵消阻尼耗散 → 可能实现净加速，成功逃逸
- 下山时：逆风抽出能量，再加上阻尼持续耗散 → 双重能量流失 → 粒子迅速减速，被拉回原势阱

因此：

阻尼本身不偏袒任何方向，但它放大了噪声方向与运动方向匹配性的影响。

如果在反向演化中，粒子因“逆风+阻尼”被迅速捕获，说明它在正向过程中高度依赖环境涨落的协同作用——这次逃逸是一次“一次性”的、不可逆的事件，应被视为有效的反应。

然而，还有一种情况必须排除：

有些粒子在反向演化中仍然能够逃逸，即使面对“逆风”和阻尼也不被束缚。

这说明它的动能非常大，远超势垒高度 ($E \gg \Delta U$)，其运动由惯性主导，不需要环境助力就能来回穿越势垒。这种轨迹看似“成功”，但实际上属于高能振荡，它会反复穿越势垒，前进与返回的通量几乎相等，净反应通量为零。

在统计物理中（如Kramers速率理论），我们只关心不可逆的净转移。因此：

只有那些在反向测试中被迅速拉回的轨迹，才被认为是“真正逃逸”，计入反应速率；而那些即使逆风也能冲出去的，属于可逆过程，不构成有效的反应事件。

所以总结来说：

阻尼虽总是刹车，但它与环境噪声的配合，决定了系统是否“依赖涨落”而逃逸。
我们通过反向演化测试，筛选出那些“侥幸上去、再也回不来”的轨迹——
它们才是由环境协同驱动的、真正的、不可逆的反应。

当然，实际的模拟中，我们只有从山顶开始的粒子，并不存在预先知道的完全相同的风（即相同的噪声序列）。因此我们的噪声序列是随机生成的，但这并不致命，因为我们只要噪声序列足够多，对于同样的初始条件，重复跑噪声下的演化统计结果，最后做一次平均即可。

程序模拟

我们提供四个程序供验证。但是笔者写最后一个程序的时候发现有点bug，因此第二个第三个程序其实都是不对的，又考虑到第二第三个程序本身是第四个程序的一部分，因此不再修改，这两个就不给了。

- [subexe14-2.py](#) 用于运行单条反转轨迹，其给出该轨迹随时间变化的坐标、能量图，以及在相空间的运动图，以及给出势能面示意图。
- [subexe14-3.py](#) 用于给出指定初始速度下，以不同的随机数种子，运行千次，得到总的逃脱率的比例。
- [subexe14-4.py](#) 在上述的基础上，加入不同的初始速度的变量，比如从0.01 到 0.5 的初始速度共五十个初始速度，都跑一千次随机数种子，随后以玻尔兹曼加权这些不同速度的逃脱率。
- [subexe14-5.py](#) 是上述的优化(也是Debug过的版本)。与其在离散速度上遍历多次并加权，不如直接从玻尔兹曼分布中采样初始速度，让统计权重自然体现在系综中。即，此时初始速度就是概率采样出来的，那么做系综平均就只需要除以总模拟次数就够了，这样是更加高效的做法。能以更低的开销，得到更加精细的曲线。结果可以拿到加权逃逸率，还能分析得到哪个速度主导了逃逸，即，小的速度出现比率大但是容易被捕获，大的速度容易逃逸但是出现概率小，因此这样也可以精细地分析出最佳逃逸速度。

下面的图，第二列的图的红线是参考的玻尔兹曼分布，实际中我们的初始速度是按照这个玻尔兹曼分布的概率随机生成的，因此实际生成的速度是红色柱状图，是有一点点偏离玻尔兹曼分布的，但是这无所谓。随后，对于每个速度，都进行依次随机种子跑一次动力学，看看其是否被捕捉。每个柱子内的轨迹，也就是速度区间，各自都会有一个捕获率，做成了蓝色的折线图。而考虑到速度高的轨迹，逃脱率高，也就是蓝线高，但是红线低，实际上在正则系综里出现的概率低，因此，我们可以做一下通量分

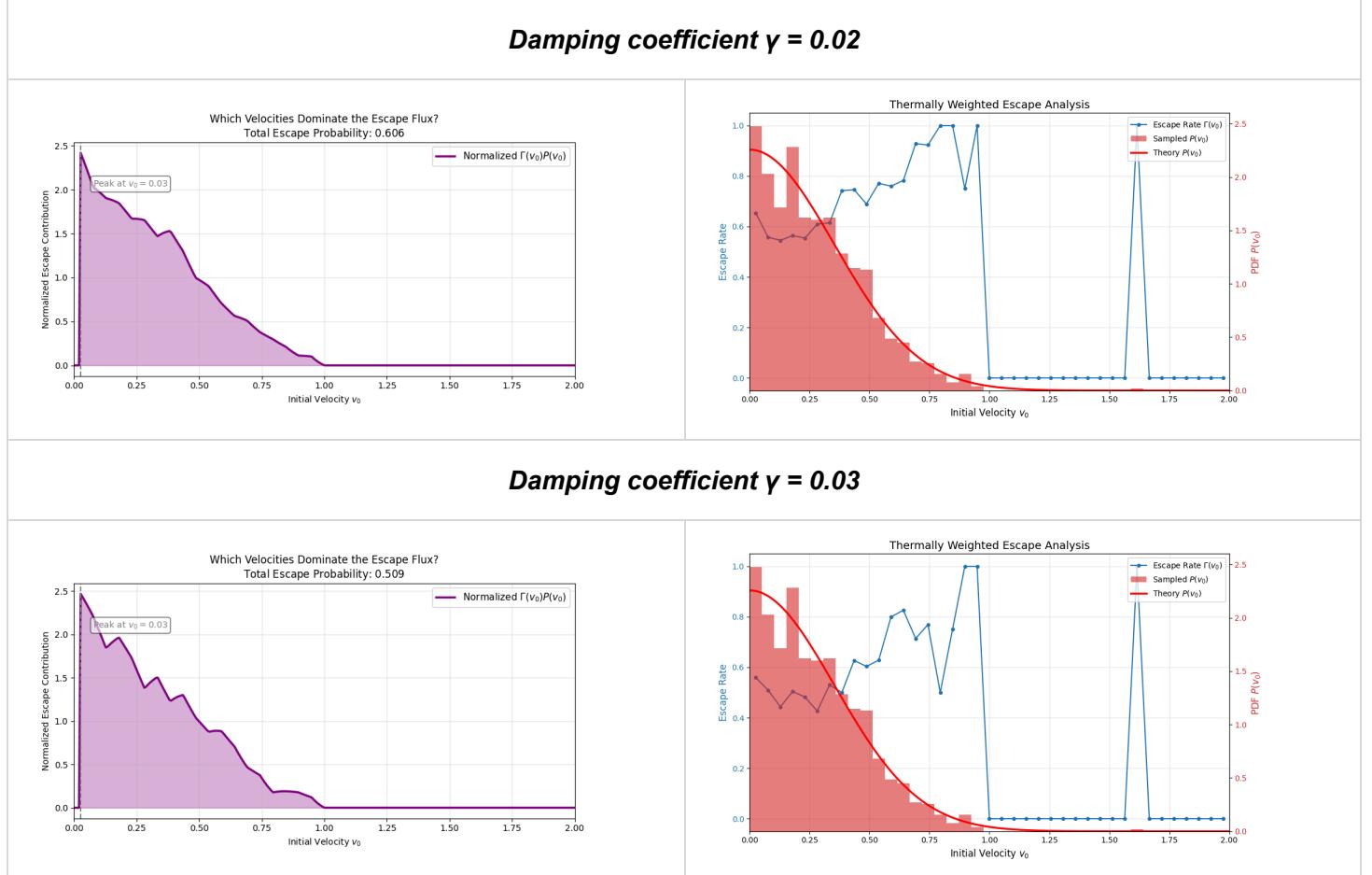
析，即分析所有的逃脱的轨迹里，各个速度占比是多少，得到紫色的图，当然，紫色的对横轴速度做积分，就是我们最终的逃脱率了(逃脱率直接对跑的所有轨迹算术平均也是一个结果，大数定律下二者等价)。遗憾的是最后发现似乎确实是低速度主导通量，本来笔者以为会有一个小平台的，即可能大概 $v = 0.08$ 左右的尖峰，该速度主导通量，结果不是。这里， $v=0.03$ 而不是趋近于零主要是因为划柱状图的box精度有限。呃但是笔者还是觉得会有一个小平台，感觉要严格证明不存在平台的话，只能看看有没有一个解析的逃脱率对速度求偏导严格证明导数小于零的方法？但是这整个过程都是随机主导的，这涉及的随机微积分工具可能做不出来，最后还是得数值模拟吧……

最终的结论是这样的， γ 是阻尼，这几行依次是 $\gamma = 0.02, 0.03, 0.10, 0.175, 0.25, 0.50, 1.0, 2.0, 3.0, 8.0$

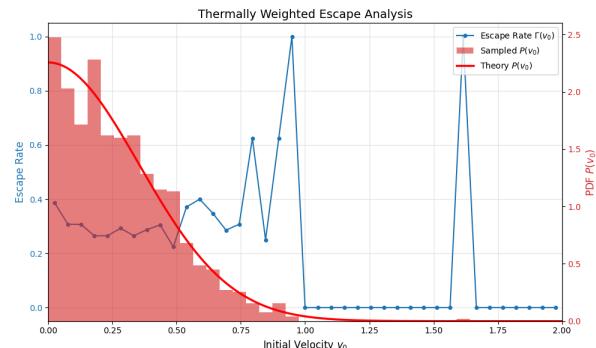
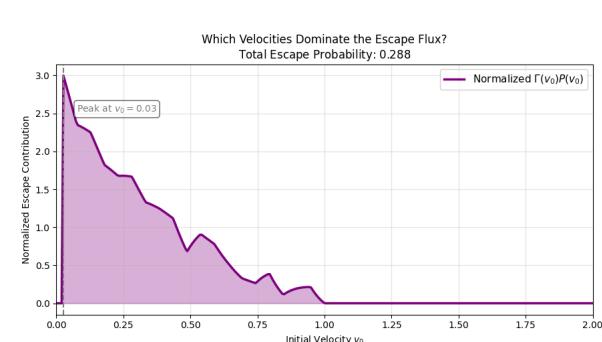
势垒是 0.25，温度是 $k_B T = 0.125$

在阻尼其很小的时候，有效TST应该是很小的，随着 γ 阻尼增大，有效TST也增大。对应着 α 很小，也就是在模拟程序里面 *Escape* 比例居多，随着 γ 阻尼增大， α 变大，*Escape* 比例变小。毕竟逃脱代表不稳定代表无效轨迹。

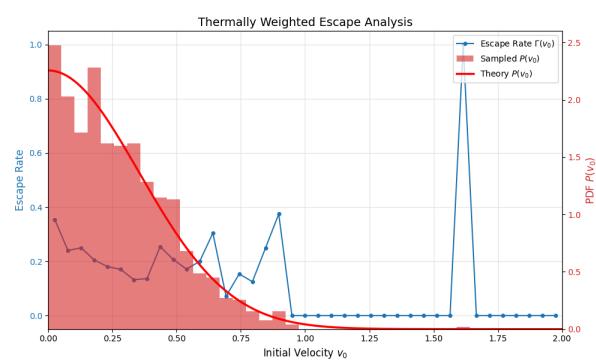
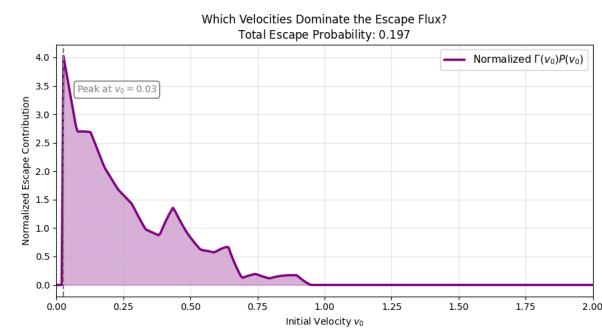
我们也看到了 $\gamma = 0.02$ 第一行的两幅图里，随着速度增大，*Escape* 上升，也就是更容易逃脱，更代表无效，这也是符合预期的。那么第一行到第二行 $\gamma = 0.02 \rightarrow 0.03$ ，显然我们也看到了如图所示，都有逃脱比例下降，这是符合预期的。



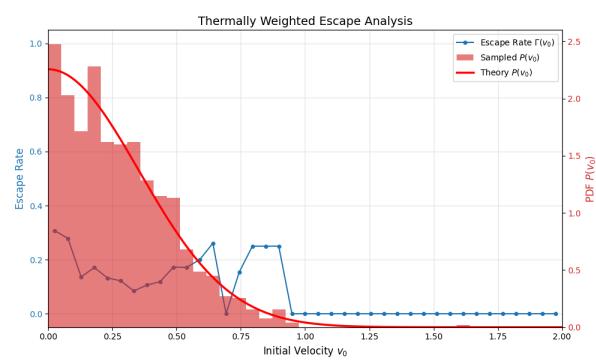
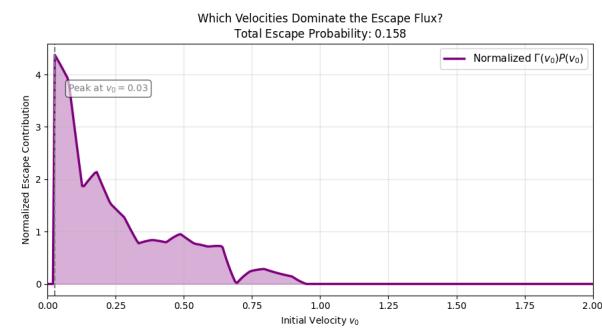
Damping coefficient $\gamma = 0.10$



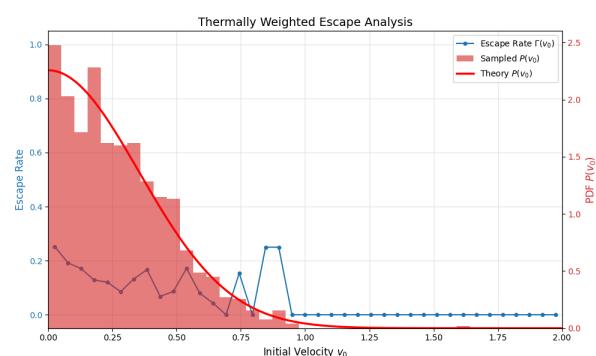
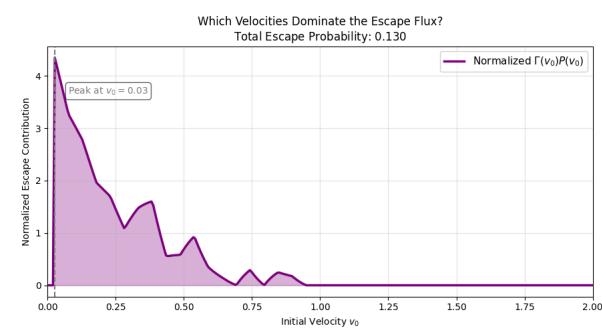
Damping coefficient $\gamma = 0.175$



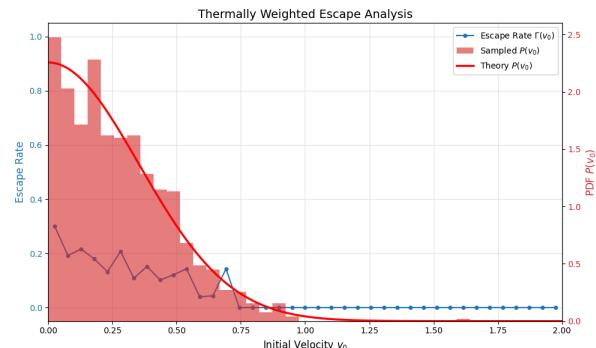
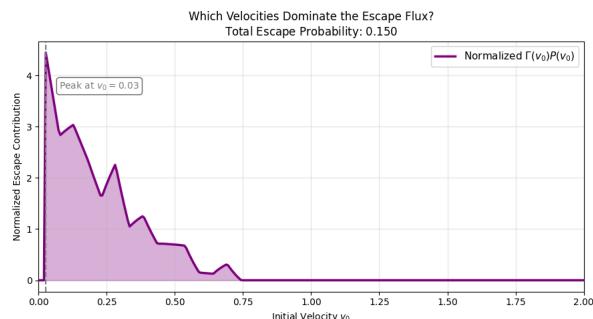
Damping coefficient $\gamma = 0.25$



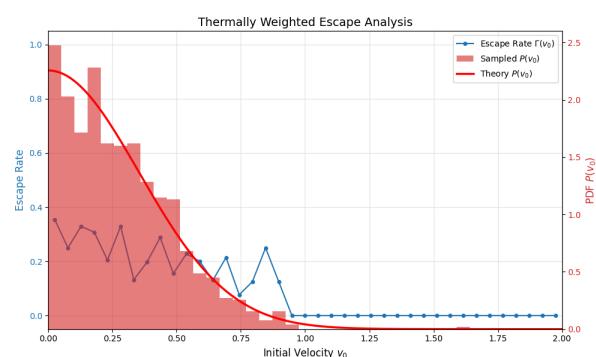
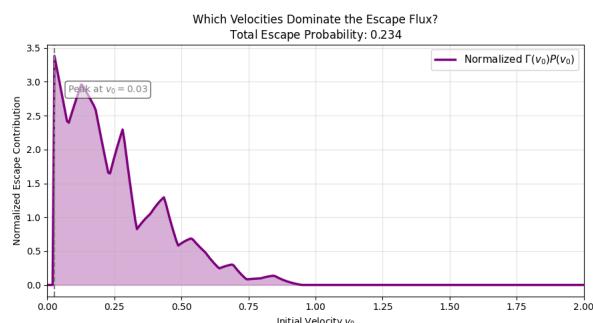
Damping coefficient $\gamma = 0.50$



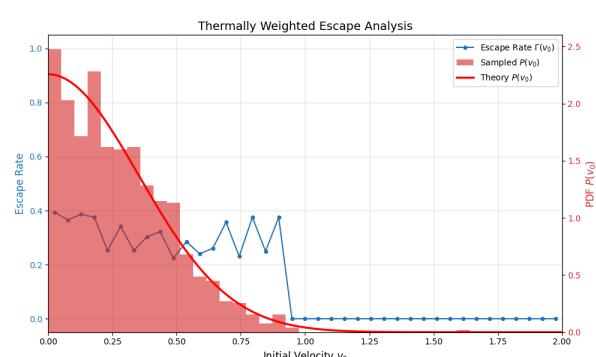
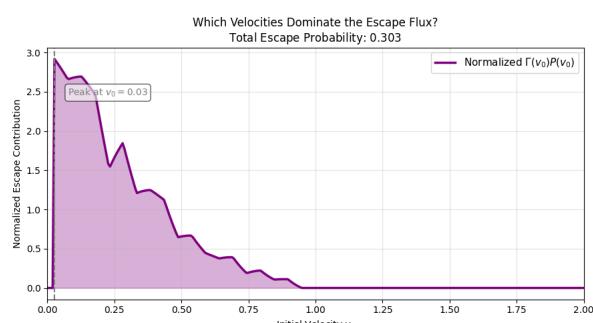
Damping coefficient $\gamma = 1.0$



Damping coefficient $\gamma = 2.0$

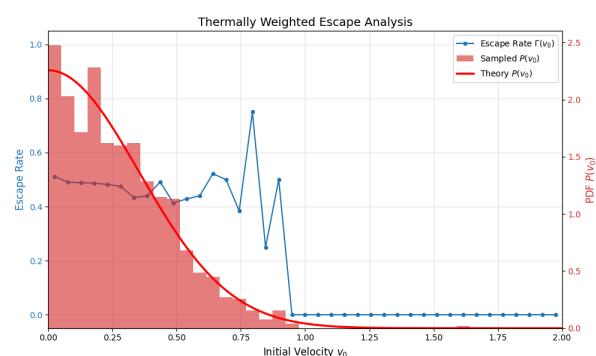


Damping coefficient $\gamma = 3.0$



Damping coefficient $\gamma = 8.0$

这图忘记保存了，反正结论是概率0.454



也发现了随着阻尼从0.02增大，逃脱率先下降，到阻尼约0.5左右最低，然后加大阻尼，逃脱率又上升，这对应过欠阻尼(有效TST低，逃脱率高)，到正常阻尼(有效TST高，逃脱率低)，再到过阻尼(有效TST低，逃脱率高)的状态。其成因，之前几章分析过了。

并且也发现在过阻尼阶段，速度不再像欠阻尼一样，高速度的逃脱率趋近于1.0了。而是过阻尼时，各个速度的逃脱率均等，因为过阻尼时速度分布不再重要，都被热浴磨擦掉了，很快系统就忘记了过往的速度，转而完全随机运动了。另一个就是，可能极高摩擦的情况，我们是一个双势阱模型，在两个势阱中间起步的话，可能开局一两步的随机力就决定是掉到左边还是掉到右边，因此这个概率接近0.5。

对于 γ 小的模拟，可能有模拟时长的问题，就是说，可能模拟窗口太短了，可能存在分子在模拟窗口外被捕获，导致了低估了捕获率，高估了逃脱率。但是对于 $\gamma = 0.1$ 以上应该就没这问题，这个点应该捕获平均时长是12，我们模拟窗口是50，因此应该是收敛了。到 $\gamma = 0.25$ 时，捕获平均时长是9.6。

14.8 扩散控制的过程

这是一个收尾的讨论点与之前都不同的小节。之前讨论的都是Kramers逃逸理论单分子过程，这一节简单说一说双分子过程，就结束本章了。

Smoluchowski扩散-反应模型（双分子、扩散控制反应）

如果说Kramers模型是“一个粒子如何从一个状态逃逸出去”——关注能量激活和动力学阻尼；

那么双分子反应模型则是“一个粒子如何扩散到另一个粒子身边”——关注空间运输和相遇概率。并且假设两个分子一旦相遇，立即发生反应。或者说，认为与分子相遇的时间尺度而言，两个分子反应的时间尺度很短，因此近似立即反应完成。

在这种情况下，我们可以假定，分子的动能不重要，只关心位置分布，因为其具体动能无论高或者低，都要等到分子汇合才开始反应，而这个反应尺度很短，近似很快完成，因此动能不重要，而倒过来，扩散驱动的汇合才重要，也就是位置重要，我们只需要考虑坐标函数；

$$\frac{d[B]}{dt} = -k[B][A]$$

这是宏观化学动力学中的标准二级反应速率方程， k 是待求的双分子速率常数。

这一节的目标是：

从微观扩散和相互作用势出发，推导出这个 k 的表达式。

由于我们的假设已经说了，只需要考虑位置分布，因此考虑全空间内，引入 B 分子的浓度场 $B(\mathbf{r}, t)$ ，只含坐标，该浓度场的演化由广义扩散方程（Smoluchowski 方程）描述：

$$\frac{\partial B(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} \quad \text{其中} \quad \mathbf{J} = -D (\beta \nabla V + \nabla) B(\mathbf{r}, t)$$

- \mathbf{J} : 粒子流密度 (flux)
- D : 扩散系数
- $V(\mathbf{r})$: A 与 B 之间的相互作用势 (如 Lennard-Jones 势、库仑势等)
- $\beta = 1/k_B T$, 热力学因子
- 第二项 ∇B 是普通扩散 (Fick 定律)
- 第一项 $\beta(\nabla V)B$ 是势场驱动的漂移 (类似于力 $-\nabla V$ 导致的定向运动)

这个方程描述了：在势场 $V(r)$ 中，分子 B 如何因扩散和势场力共同作用而运动。其中势场就是因为分子 A 的存在而发生一些改变。

为了求解这个扩散问题并得到反应速率，我们采用了类似于“Kramers 逃逸理论”的方法，对这个分子 B 的浓度场，我们假设边界条件：

1. 远场 (bulk) 条件：当 $r \rightarrow \infty$,

$$B(r) \rightarrow B_\infty = \text{常数}$$

即远处 B 的浓度保持为体相浓度。这是显然的，因为我们可以假定把分子 A 固定在原点，显然无穷远处，分子 B 的浓度就是普通的体相浓度。当然了，实际的情形可能在体系里，不止有原点有 A 分子，但是这无所谓，我们可以认为在无穷远处 B 均匀地趋于体相浓度，而在原点附近， B 浓度下降，因而不断地有 B 往原点扩散，发生反应。

2. 反应边界条件：当 B 靠近 A 到某个临界距离 R^* 时 (比如分子接触半径)，它立即反应并“消失”：

$$B(r = R^*) = 0$$

这称为吸收边界条件 (absorbing boundary condition)。显然，被吸收的分子，就是被反应的分子，就可以联络起我们所需要的反应速率。而既然这部分的分子都被吸收了，浓度场变为零，那么这就会引起无穷远的分子向原点扩散，因而不断地反应，扩散来多少反应多少，计算反应速率只需要看看扩散的速率。

简单起见，假设 A 和 B 是球形分子，且 $V = V(r)$ 只依赖于相对距离 $r = |\mathbf{r}|$ ，所以系统具有球对称性。因此：

- 浓度 $B(r)$ 和通量 \mathbf{J} 都只依赖于 r
- 通量只有径向分量 $J(r)$

在稳态 (steady state) 下, 通过任意以 A 为中心的球面的总通量是常数 (因为球壳内粒子数不变, 反应掉多少, 补充多少):

$$\int_{\text{sphere}} \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S} = -J_0 \quad \Rightarrow \quad J(r) = -\frac{J_0}{4\pi r^2}$$

也就是说, 考虑以原点(以A分子为原点)的球面内, 越靠内, 该球的面积越小, 但是流入的总物质量(也是被反应掉的物质)是一样的, 因而流入的通量就会越大。

- $J_0 > 0$ 表示净流入速率 (单位时间穿过球面进入 R^* 内的粒子数)
- 负号表示通量方向向内

将 $J(r) = -\frac{J_0}{4\pi r^2}$ 代入 Smoluchowski 通量公式:

$$J(r) = -D \left[\beta \frac{dV}{dr} + \frac{d}{dr} \right] B(r)$$

得到:

$$\frac{J_0}{4\pi r^2} = D \left[\beta \frac{dV}{dr} B(r) + \frac{dB}{dr} \right]$$

移项即得到原文中的 Eq. (14.105):

$$J_0 = 4\pi D r^2 \left[\beta \frac{dV}{dr} + \frac{d}{dr} \right] B(r)$$

这就是我们考虑了准稳态下的方程, 我们只需要解出来浓度场的表达式即可, 这是一个二阶ODE。为了简化方程, 也为了更容易解方程, 令:

$$B(r) = b(r) e^{-\beta V(r)}$$

这相当于把平衡玻尔兹曼分布 $e^{-\beta V(r)}$ 提取出来, $b(r)$ 描述偏离平衡的部分。

(实际上这一步, 或者说凡是类似的方程, 都可以看作是一个解方程技巧, 因为玻尔兹曼分布本身就是无扩散无概率流的准稳态情况下的方程的通解, 因而这相当于是降低了待求解的复杂度)

总之这个变换的好处是: 将漂移项 ($\beta \nabla_r V \cdot B$) 吸收到新变量中, 简化方程。

得到:

$$\frac{db(r)}{dr} = \frac{J_0}{4\pi D} \frac{e^{\beta V(r)}}{r^2}$$

这个方程就好解了，由于我们最关心的是反应界面 R^* 附近的浓度场，因此对上式积分，下限取反应界面：

$$b(\infty) - b(R^*) = \frac{J_0}{4\pi D} \int_{R^*}^{\infty} \frac{e^{\beta V(r)}}{r^2} dr$$

定义一个特征长度 λ ：

$$\lambda^{-1} \equiv \int_{R^*}^{\infty} \frac{e^{\beta V(r)}}{r^2} dr \Rightarrow b(\infty) - b(R^*) = \frac{J_0}{4\pi D \lambda}$$

这样，我们的 $b(r)$ 就算是基本上解出来了，然后我们考虑边界条件

- 当 $r \rightarrow \infty, V(r) \rightarrow 0$, 所以:

$$B(\infty) = b(\infty)e^0 = b(\infty) = B_{\infty} \equiv B$$

即无穷远处的准稳态浓度等于体相浓度

- 在 $r = R^*$, 记:

$$B^* = B(R^*), \quad V^* = V(R^*) \Rightarrow B^* = b(R^*)e^{-\beta V^*}$$

代入前面的积分结果：

$$b - \frac{b^*}{e^{-\beta V^*}} = \frac{J_0}{4\pi D \lambda} \quad (\text{Eq. 14.107})$$

我们稍微讨论一下 λ 的物理意义：

- 它是一个有效反应长度，反映势场 $V(r)$ 对扩散通量的修正
- 若 $V(r) = 0$ (无相互作用)，即A就像不存在一样，不对B吸引也不排斥B，就像原点处不存在东西，则：

$$\lambda^{-1} = \int_{R^*}^{\infty} \frac{1}{r^2} dr = \frac{1}{R^*} \Rightarrow \lambda = R^*$$

→ 回到经典的 Smoluchowski 结果(这个的具体讨论见后文)

我们回到解的讨论上，对于式(14.107)，也可以补上玻尔兹曼分布，然后式两边移项，写为 B^* 的形式

$$B^* = \left(B - \frac{J_0}{4\pi D \lambda} \right) e^{-\beta V^*} \quad (\text{Eq. 14.108})$$

这就是浓度场 $B(r)$ 是在反应界面的浓度，至此，我们的方程就解完了，拿到反应面浓度的表达式了，那么下面只需要定义什么是反应速率即可

考虑宏观速率方程：

$$\frac{d[B]}{dt} = -k[B][A]$$

而从微观角度看，我们的物质B是如何被消耗的：

- 上面已经假设，每个放在原点的 A 分子，单位时间“捕获” J_0 个 B 分子
- 若单位体积有 $[A]$ 个 A 分子，则总消耗速率可以写作：

$$\frac{d[B]}{dt} = -J_0[A]$$

对比宏观和微观的消耗，得：

$$kB[A] = J_0[A] \Rightarrow J_0 = kB$$

这样，我们就建立起了宏观速率与微观的捕获 J_0 的联系，那么代入 Eq. (14.108) 提取体相浓度B，得：

$$B^* = Be^{-\beta V^*} \left(1 - \frac{k}{4\pi D \lambda}\right) \quad (\text{Eq. 14.111})$$

至此，我们就拿到了反应界面附近的B分子浓度 B^* 与反应速率的联系。

考虑两种决定速率系数 k 的情况

情况一：瞬时反应（完全吸收）

当 $r = R^*$ 时，反应立即发生 → 界面浓度为零 $B^* = 0$

代入上式：

$$0 = Be^{-\beta V^*} \left(1 - \frac{k}{4\pi D \lambda}\right) \Rightarrow k = 4\pi D \lambda$$

这是扩散控制反应的标准结果，即反应完全由扩散的原理进行控制。

- 若进一步假设，A与B的作用下，势场是平庸的 $V(r) \equiv 0$ ，那么之前讨论过此时特征长度是 $\lambda = R^*$ ，则：

$$k = 4\pi D R^*$$

- 这是经典 Smoluchowski 速率，其含义是在扩散控制、无相互作用、瞬时反应条件下，从体相扩散到反应半径处的稳态通量，是一个分析意义较大的参考速率。
- 若有吸引势 ($V^* < 0$)， $\lambda > R^*$ ，速率增大
- 若有排斥势 ($V^* > 0$)， $\lambda < R^*$ ，速率减小

情况二：有限反应速率（部分吸收）

更一般地，AB分子接触后，化学反应不是瞬时的，而是以一个化学速率 k^* 发生，这就要求：

$$\text{反应速率} = k^* B^*[A] \Rightarrow kB[A] = k^* B^*[A] \Rightarrow kB = k^* B^*$$

上面式子，左边都是宏观表达式，即 k 宏观速率， B 宏观体相浓度。右边是微观表达式， k^* 微观化学反应速率， B^* 微观界面附近浓度

此时再把该等式代表的 k ，代入 Eq. (14.111)：

$$\frac{kB}{k^*} = Be^{-\beta V^*} \left(1 - \frac{k}{4\pi D \lambda} \right)$$

解出 k ：

$$k = \frac{\frac{4\pi D \lambda}{k^* e^{-\beta V^*}}}{1 + \frac{4\pi D \lambda}{k^* e^{-\beta V^*}}} \quad (\text{Eq. 14.114})$$

这个公式揭示了反应速率由扩散和化学两个步骤共同决定：

极限	条件	结果	物理图像
扩散控制极限	$k^* \rightarrow \infty$ 或 $D \rightarrow 0$	$k = 4\pi D \lambda$	反应一旦接触就发生，速率由扩散决定，扩散是慢的
活化控制极限	$k^* \rightarrow 0$ 或 $D \rightarrow \infty$	$k = k^* e^{-\beta V^*}$	扩散很快，但反应本身慢（需克服势垒）

因此，可以认为这是一个串联系统：



总速率：

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{diff}}} + \frac{1}{k_{\text{chem}}}, \quad k_{\text{chem}} = k^* e^{-\beta V^*}$$

至此，我们可以说，对于双分子反应， A 与 B 分子聚集到临界距离 R^* 后发生反应的速率系数 k^* 是该理论中的一个参数。如果我们把形成的 $A\text{-}B$ 复合物视为一个单一分子，原则上可以利用第 14.4 和 14.5 节中讨论的方法，将其作为涉及该复合物的单分子反应来计算 k^* 。进而再结合起扩散过程的扩散反应系数，就可以比较良好地描述双分子反应。

但是，需要牢记的是，我们是在一个特定的简单模型下处理扩散控制反应的。当扩散过程本身更为复杂时，会出现更复杂的情况，例如扩散发生在受限路径上，或由“门控”机制控制。此外，反应发生在某一固定距离的假设并不总是成立，例如当 B 分子为激发态分子并通过荧光猝灭消失时，即属此类情况。