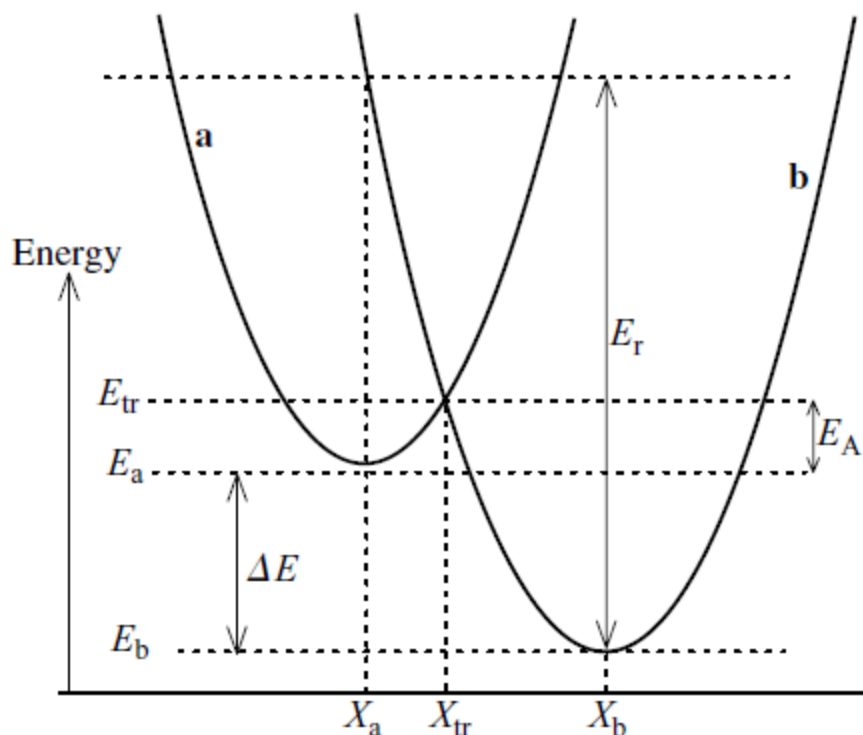


16.1 引言

在讨论溶剂效应后，本章来到了重要的电子反应理论。这是因为，溶剂往往是极性的，电子反应理论带来所研究的体系的电荷的重新排布这当然会引起溶剂进行对应的响应，因此我们上一章完成了关于溶剂响应电荷的讨论，这一章才能接着讨论电子的转移过程。电子转移过程的重要性毋庸置疑，毕竟任何的氧化还原反应都是电子转移过程，以及其衍生的构型重排，以及涉及的溶剂重排过程。

当然，我们仍然要采取一些近似，这些近似是必要的——如若不然，过于复杂，难以分析，同时也是合理的；我们假设电子转移的过程是瞬时的，而核的运动，也就是溶剂的运动是一个长时间的过程。那么，进一步，我们可以类比非绝热动力学，假设电子转移是一个双态过程，横轴是溶剂的构型，在反应物构型时最稳定的电子态 S_0 本质上是电荷在反应物这一侧，那么随着构型变化，在产物区域， S_0 是电荷在产物这一侧；而 S_1 的概念则相对，是反应物时电荷在产物，产物时电荷在反应物。两个势能面的交叉点，就是电荷“无损转移”的过程，该过程就是非绝热动力学里面的态转移，其具体转移速率，后续可以用LZ进行估算。也就是，整体势能面如图所示



进一步的如果接受这种假设，我们还可以定义一些物理意义较强的量，这里 E_A 就是一种类似于活化能的能垒，溶剂从稳定的 X_a 构型跑到势能面交叉点 X_{tr} 就要克服这么一个能垒。而跨越能垒后，如果说这是一个放热反应，那么产物能量自然更低，如此，反应前后放热就是 ΔE ；此外我们还可以定义垂直激发能，即反应物分子不走构型弛豫，而是直接在反应物最稳定构型的地方垂直激发到 S_1 的电子态，这对应 E_r ，不过这种一般是很少发生的，或者说，相较于走反应通道而言，是往往少的。但是显然假设 $E_r \approx E_A$ 是差不多量级的时候，在 X_a , X_{tr} 发生电子态转移的概率可能是差不多的，此时 X_{tr} 有可能因

为反应物爬坡势垒情形，服从玻尔兹曼分布下，对应分子比例少，而使得反而垂直激发的通道占据主导。这确实也是有可能发生的。

16.2 抛物型模型假设

这一节，为了在上面的假设基础上，得到一些具体的结论，我们对势能面的函数进行二次型的假设，是很有必要的。而关于该假设是否合理，我们放到下一节论证，在这一节我们只讨论如果势能面真的是如图所示的二次型，我们进一步可以得到什么样的结论。

势能面参数

将两个势能面视作顶点不同的二次函数，其表达式显然可以写为

$$W_a(X) = E_a + \frac{1}{2}K(X - X_a)^2, \quad W_b(X) = E_b + \frac{1}{2}K(X - X_b)^2$$

假设系统产物态是 a ，则要走势能面交叉通道反应，就意味着电子态只有在电子能量守恒时才能引发向态 b 的跃迁，即当两个势能面相交时，令 $W_a(X) = W_b(X)$ ，解得交叉点 X_{tr} ：

$$E_a + \frac{1}{2}K(X - X_a)^2 = E_b + \frac{1}{2}K(X - X_b)^2$$

展开平方项并整理：

$$E_a - E_b + \frac{1}{2}K[(X^2 - 2XX_a + X_a^2) - (X^2 - 2XX_b + X_b^2)] = 0$$

$$E_a - E_b + \frac{1}{2}K[-2X(X_a - X_b) + (X_a^2 - X_b^2)] = 0$$

$$\Rightarrow X_{\text{tr}} = \frac{E_b - E_a + \frac{1}{2}K(X_b^2 - X_a^2)}{K(X_b - X_a)}$$

$$X_{\text{tr}} \equiv \frac{E_b - E_a + \frac{1}{2}K(X_b^2 - X_a^2)}{K(X_b - X_a)}$$

那么在该构型附近，两个电子态几乎简并，电子转移过程可以发生。因此， X_{tr} 所代表的构型就是该反应的过渡态，由此，自然的定义反应 $a \rightarrow b$ 的活化能为：

$$E_A = W_a(X_{\text{tr}}) - W_a(X_a) = \frac{1}{2}K(X_{\text{tr}} - X_a)^2$$

这个式子可以进一步变形为更具有物理意义的形式，代入 X_{tr} 表达式后经过代数运算（略去中间步骤），可得：

$$E_A = \frac{(\Delta E - E_r)^2}{4E_r}, \quad \text{其中 } \Delta E = E_a - E_b, \quad E_r = \frac{1}{2}K(X_a - X_b)^2$$

这里额外定义了重组能 E_r ，其物理意义正是垂直激发能

- 在弗兰克-康登原理下，电子跃迁是“垂直”的（Franck-Condon principle），即核坐标不变。
- 若系统在 X_a 处处于 a 态基态，突然跃迁到 b 态，则能量为 $W_b(X_a)$ ，高于 b 态的最低点 $W_b(X_b)$ ，多余的能量 $W_b(X_a) - W_b(X_b) = E_r$ 必须通过核运动释放（如振动弛豫）。
- 因此 E_r 被称为重组能，代表溶剂为适应电子转移所需重排的能量代价。

跃迁计算

下面，对于势能面交叉区域，显然的简并的势能面是会被耦合打破的，我们考虑非绝热耦合 V_{ab} 打破。此时打破简并后，能量低的态会继续下降该数值，即活化能在 E_A 的基础上下降，那么，此时活化能为：

$$E_A - V_{ab} \equiv E_\Lambda$$

在前面几章讨论过此类非绝热类型跃迁的处理

- 在非绝热极限（ V_{ab} 很小）下，跃迁概率低，仍可用交叉点附近的Landau-Zener模型处理。
- 在绝热极限（ V_{ab} 较大）下，系统会停留在下支绝热势能面上，实际势垒降低为 $E_A - |V_{ab}|$ 。

简单起见，势能面交叉图像我们沿用Landau-Zener理论处理，该理论给出在一次动力学穿越事件中两个电子态之间发生跃迁的概率。这里 X_{tr} 对应第2.4节中的 R^* 。使用该理论计算电子转移速率需满足以下假设：

1. Landau-Zener理论的基本假设成立：核动力学可用经典力学描述（例如忽略隧穿效应），且曲线交叉事件是局域的。
2. 热弛豫（溶剂重组）速度远快于反应速率，因此在整个反应过程中核构型分布保持热平衡。
3. 在单次表面交叉事件的时间尺度上，可忽略溶剂的动态相互作用；且各次穿越事件可视为相互独立。这使得我们可以在每次事件中使用Landau-Zener公式计算跃迁概率。

当假设(1)-(3)满足时，我们引用第14.3.5节的扩展过渡态理论，得到电子转移速率系数的表达式：

$$k = \int_0^\infty d\dot{X} \dot{X} P(X_{tr}, \dot{X}) P_{b \rightarrow a}(\dot{X})$$

其中 $P_{b \rightarrow a}(\dot{X})$ 是Landau-Zener跃迁概率

$$P_{b \rightarrow a}(\dot{X}) = 1 - \exp \left(-\frac{2\pi|V_{ab}|^2}{\hbar|\dot{X}\Delta F|} \right) \Big|_{\dot{X}=\dot{X}_{tr}}$$

$P(X_{\text{tr}}, \dot{X})$ 的定义是

$$\begin{aligned} P(X_{\text{tr}}, \dot{X}) &= \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta m \dot{X}^2/2} \cdot \frac{\exp(-\beta E_{\Lambda})}{\int_{-\infty}^{X_{\text{tr}}} dX \exp(-\beta(W_a(X) - E_a))} \\ &= \frac{\beta}{2\pi} (mK)^{1/2} \exp(-\beta E_{\Lambda}) e^{-\beta m \dot{X}^2/2} \end{aligned}$$

这里各项的物理含义是：

- $P(X_{\text{tr}}, \dot{X})$ ：在热平衡下，系统出现在 X_{tr} 处且具有速度 \dot{X} 的概率密度（通常为麦克斯韦-玻尔兹曼分布），注意该点的势能已是耦合后的新活化能 E_{Λ} 而不是旧的活化能 E_A 。
- \dot{X} ：穿越速度。
- 积分 $\int d\dot{X} \dot{X} P(X_{\text{tr}}, \dot{X})$ 表示单位时间内穿过 X_{tr} 的“通量”。
- 每次穿越的成功概率为 $P_{b \rightarrow a}(\dot{X})$ ，总速率是通量与跃迁概率的乘积的平均。

下面，我们只需要考虑一下对LZ理论取一下极限情况，就可以得到速率表达式的具体行驶了。

先看概率密度的表达式，由两部分组成：

- 动能部分： $\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta m \dot{X}^2/2}$

这是经典统计力学中速度 \dot{X} 的麦克斯韦分布（归一化因子为 $(\beta m/2\pi)^{1/2}$ ）。

- 位置部分： $\frac{\exp(-\beta E_{\Lambda})}{\int_{-\infty}^{X_{\text{tr}}} dX e^{-\beta(W_a(X) - E_a)}}$

表示在热平衡下，系统处于 $X < X_{\text{tr}}$ 区域（即反应物侧）并“刚好到达” X_{tr} 的条件概率密度。

先处理位置项的分母的积分：

$$Z_a^{\text{left}} = \int_{-\infty}^{X_{\text{tr}}} dX \exp(-\beta(W_a(X) - E_a)) = \int_{-\infty}^{X_{\text{tr}}} dX \exp\left(-\beta \cdot \frac{1}{2} K (X - X_a)^2\right)$$

若 X_{tr} 远在 X_a 右侧（即活化能高），可近似将上限扩展为 ∞ ：

$$Z_a^{\text{left}} \approx \int_{-\infty}^{\infty} dX e^{-\beta K (X - X_a)^2/2} = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta K}}$$

于是：

$$\frac{1}{Z_a^{\text{left}}} \approx \sqrt{\frac{\beta K}{2\pi}}$$

代入原式：

$$P(X_{\text{tr}}, \dot{X}) = \underbrace{\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta m \dot{X}^2/2}}_{\text{速度分布}} \cdot \underbrace{e^{-\beta E_{\Lambda}} \cdot \sqrt{\frac{\beta K}{2\pi}}}_{\text{位置概率修正}}$$

$$= \frac{\beta}{2\pi} \sqrt{mK} e^{-\beta E_{\Lambda}} e^{-\beta m \dot{X}^2/2}$$

绝热极限

然后，LZ部分我们还没有进行处理，但是我们可以先讨论一个简单情形，考虑绝热极限下，跃迁概率 $P_{b \leftarrow a} \rightarrow 1$ ，此时反应速率退化为标准的过渡态理论结果，可以引用14.15的结论直接得出结论，但是这里我们慢慢来继续积分，再次展示过程。将跃迁概率 $P_{b \leftarrow a} \rightarrow 1$ 代入速率表达式，然后利用前面做过的积分，此时我们的速率是

$$k_{\text{ad}} = \frac{\beta}{2\pi} \sqrt{mK} e^{-\beta E_{\Lambda}} \int_0^{\infty} d\dot{X} \dot{X} e^{-\beta m \dot{X}^2/2}$$

令积分：

$$I = \int_0^{\infty} \dot{X} e^{-\beta m \dot{X}^2/2} d\dot{X}$$

令 $u = \beta m \dot{X}^2/2$ ，则 $du = \beta m \dot{X} d\dot{X}$ ，即：

$$d\dot{X} = \frac{du}{\beta m \dot{X}} \Rightarrow \dot{X} d\dot{X} = \frac{du}{\beta m}$$

当 $\dot{X} = 0$ ， $u = 0$ ； $\dot{X} \rightarrow \infty$ ， $u \rightarrow \infty$

所以：

$$I = \int_0^{\infty} e^{-u} \cdot \frac{du}{\beta m} = \frac{1}{\beta m}$$

因此：

$$k_{\text{ad}} = \frac{\beta}{2\pi} \sqrt{mK} e^{-\beta E_{\Lambda}} \cdot \frac{1}{\beta m} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} e^{-\beta E_{\Lambda}}$$

即：

$$k_{\text{ad}} = \frac{\omega_s}{2\pi} e^{-\beta E_{\Lambda}}, \quad \omega_s = \sqrt{\frac{K}{m}}$$

至此，我们就拿到了一个形似TST理论的速率公式。

- 该情形为，当电子-核耦合强 ($|V_{ab}|$ 大)，系统始终处于下支绝热势能面，反应沿单一势能面进行。
- 活化能为 $E_{\Lambda} = E_A - |V_{ab}|$ 。
- 频率因子 $\omega_s = \sqrt{K/m}$ 是反应坐标在势阱底部的振动频率。

非绝热极限

讨论完上述绝热极限后，我们再看看正常情况，此时我们需要显然式写出LZ跃迁概率的表达式里面的势能面斜率项，根据定义其应该为

$$|\Delta F| = \left| \frac{dW_b}{dX} - \frac{dW_a}{dX} \right|_{X=X_{tr}}$$

已知：

$$\begin{aligned} W_a(X) &= E_a + \frac{1}{2}K(X - X_a)^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{dW_a}{dX} = K(X - X_a) \\ W_b(X) &= E_b + \frac{1}{2}K(X - X_b)^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{dW_b}{dX} = K(X - X_b) \end{aligned}$$

因此：

$$\frac{dW_b}{dX} - \frac{dW_a}{dX} = K[(X - X_b) - (X - X_a)] = K(X_a - X_b)$$

取绝对值：

$$|\Delta F| = |K(X_a - X_b)| = K|X_b - X_a|$$

通常假设 $X_b > X_a$ ，所以：

$$|\Delta F| = K(X_b - X_a)$$

至此，这一项也拿到了，那么后续只剩下了进一步做积分分析，指数是不是很便于处理的，因此我们假设非绝热极限 $V_{ab} \rightarrow 0$

从总速率公式：

$$k = \int_0^{\infty} d\dot{X} \dot{X} P(X_{tr}, \dot{X}) P_{LZ}(\dot{X})$$

代入：

- $P(X_{tr}, \dot{X}) = \frac{\beta}{2\pi} \sqrt{mK} e^{-\beta E_{\Lambda}} e^{-\beta m \dot{X}^2 / 2}$
- $P_{LZ}(\dot{X}) = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi|V_{ab}|^2}{\hbar|\dot{X}\Delta F|}\right) \approx \frac{2\pi|V_{ab}|^2}{\hbar|\dot{X}\Delta F|}$ (对指数项取非绝热极限, $V_{ab} \rightarrow 0$)

则：

$$k_{\text{na}} \approx \int_0^\infty d\dot{X} \dot{X} \cdot C \cdot e^{-\beta m \dot{X}^2 / 2} \cdot \frac{A}{\dot{X}} = C A \int_0^\infty d\dot{X} e^{-\beta m \dot{X}^2 / 2}$$

其中 $C = \frac{\beta}{2\pi} \sqrt{mK} e^{-\beta E_\Lambda}$, $A = \frac{2\pi |V_{ab}|^2}{\hbar |\Delta F|}$

高斯积分：

$$\int_0^\infty e^{-\alpha \dot{X}^2} d\dot{X} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \alpha = \beta m / 2 \Rightarrow \int_0^\infty e^{-\beta m \dot{X}^2 / 2} d\dot{X} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}$$

代入得：

$$k_{\text{na}} = \frac{\beta}{2\pi} \sqrt{mK} e^{-\beta E_\Lambda} \cdot \frac{2\pi |V_{ab}|^2}{\hbar |\Delta F|} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}$$

化简得到：

$$k_{\text{na}} = \underbrace{\sqrt{\frac{\pi \beta K}{2}}}_{\text{通量因子}} \cdot \underbrace{\frac{|V_{ab}|^2}{\hbar |\Delta F|}}_{\text{跃迁效率}} \cdot \underbrace{e^{-\beta E_\Lambda}}_{\text{热激活}}$$

我们可以进一步讨论各项物理意义

1. $e^{-\beta E_\Lambda}$ ：热激活因子

- 表示系统热激发到势垒顶部 (X_{tr}) 的概率；
- 与绝热情况类似，但此处势垒未降低，因为跃迁发生在顶部附近，未改变有效势能面；
- 在非绝热极限中，系统仍沿非绝热势运动，故活化能为原始势垒高度 E_Λ 。

2. $\sqrt{\frac{\pi \beta K}{2}}$ ：有效通量因子

- 来自速度分布的积分 $\int e^{-\beta m \dot{X}^2 / 2} d\dot{X}$ ，代表“有多少系统到达 X_{tr} ”；
- βK 体现势阱曲率和温度对分布的影响；
- 这个因子具有 $[\text{time}^{-1}]$ 的量纲（稍后验证）。

3. $\frac{|V_{ab}|^2}{\hbar |\Delta F|}$ ：非绝热跃迁效率

- 是 Landau-Zener 跃迁概率在小耦合下的线性近似；
- $|\Delta F| = \left| \frac{d(W_b - W_a)}{dX} \right|$ 是两势能面交叉处的相对斜率；

- $\frac{|V_{ab}|^2}{\hbar|\Delta F|}$ 具有 频率量纲，表示单位时间内因非绝热耦合导致的跃迁速率；
- 物理意义：斜率越大，穿越越快，跃迁越难；耦合越强，跃迁越容易。

那么，至此我们就拿到了非绝热极限下的反应速率，结合上面绝热极限的速率，我们就完成了对双抛物线模型的反应速率的初步讨论。

后续我们可以做的事有，超越双抛物线模型：将简化的单坐标模型推广到真实溶剂环境，考虑其能量涨落谱（如介电响应）和动力学相关函数（如溶剂弛豫时间），这引向连续介质模型或分子动力学模拟。

我们也可以超越LZ理论，精确描述电子跃迁过程：在势能面交叉区域，必须考虑量子相干性、非绝热耦合动力学（如Ehrenfest、surface hopping、或精确量子求解），而不仅仅是Landau-Zener概率。

16.3 电子转移的连续介质介电理论

上一章，我们在抛物线势能面假设下，最终推导出了重要的反应速率，这意味着，我们已经在电荷转移过程的理论理解上迈出了很大一步。这一章，我们证明上一章所用的双抛物线的形式是合理的。

我们知道当满足以下两个条件时，电子跃迁允许发生：

- (1) 跃迁前后两个电子态的能量相等(或者近似耦合相等)；
- (2) 由于尺度分离，跃迁是瞬时的，对比之下核位置保持不变，这就是说溶剂核带来的极化 P_n 是不变的。

因此，这种跃迁只能发生在核位置通过涨落进入满足条件(1)的构型之后。并且，这种涨落必须在电子跃迁发生之前出现。这就是说

- 电子跃迁发生的必要条件是：两个电子态在当前核构型下能量相等 \rightarrow 势能面交叉。
- 但初始平衡态 ($P_n = P_{n0}$) 不满足这一点。
- 所以必须等待热涨落使 P_n 偏离 P_{n0} ，使得在当前 P_n 下，态 a 和态 b 的能量相等。
- 这种涨落是在原始电荷分布 ρ_0 下发生的，即溶剂“自发地”调整到了现在比较适合 ρ_0 的构型，同时未来也比较适合 ρ_1 的极化状态。
- 一旦达到这个“过渡构型”，电子即可瞬间跃迁至 ρ_1 ，随后溶剂再弛豫至新平衡。

于是，现在问题来到等待涨落的这一过程的研究。我们关注的是在溶质电荷分布 ρ 恒定条件下发生的溶剂构型变化，在这个过程，尽管我们尚且知道的信息有限，但是目前我们可以知道其特征如下：

1. P_n 因溶剂核的热运动而涨落；
2. 时间尺度分离，在这个涨落过程中， P_e 作为快速变量，始终可以假设满足平衡关系 $P_e = \frac{\epsilon_e - 1}{4\pi} \mathcal{E}$ ；
3. $\mathcal{D} =$ 常数（仅取决于 ρ ）。

注意，关系式 $\mathcal{E} = \mathcal{D} - 4\pi P$ 和 $P = P_n + P_e$ 始终由定义成立。但一般情况下 $\mathcal{D} \neq \epsilon_s \mathcal{E}$ ；两者相等仅在平衡态下成立。

问题来到，我们该如何计算关于平衡态的涨落概率。具体的，在这个例子里，这是一个非平衡过程，是需要考虑更多因素的。

有效自由能

我们考虑一个由经典哈密顿量 $H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ 描述的系统，其中 $\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N$ 表示所有粒子的位置和动量。相空间概率分布为：

$$f = Q^{-1} e^{-\beta H}$$

其中 Q 是正则配分函数：

$$Q = \iint d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H} = e^{-\beta F}$$

定义， F 是亥姆霍兹自由能。考虑我们上面一直在强调核构型的运动，反应的坐标一直都只说了是原子核，因此考虑一个既受到电子影响又受到核影响的自由能是意义有限的，因此我们要把这个全维度的哈密顿限制游戏啊，写出一个系统在某一动力学变量 $X(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ 被限制为固定值 \bar{X} 时的配分函数，这里的可以理解为核构型的维度，那么：

$$\bar{Q}(\bar{X}) = \iint d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H} \delta(\bar{X} - X) \equiv e^{-\beta \bar{F}(\bar{X})}$$

Q 与 \bar{Q} 显然满足：

$$Q = \int d\bar{X} \bar{Q}(\bar{X}) = \int d\bar{X} e^{-\beta \bar{F}(\bar{X})}$$

这是很自然的，因为在约化的维度下做约化自由度的积分，跟全自由度做全积分的结果当然是一样的，那么根据定义，变量 X 取值为 约化自由度 \bar{X} 的概率为：

$$P_{\bar{X}}(\bar{X}) = \frac{\bar{Q}(\bar{X})}{Q} = e^{-\beta[\bar{F}(\bar{X}) - F]}$$

这个式子就是非平衡涨落的基础，因为

- $\bar{F}(\bar{X})$ ：这是在 $X = \bar{X}$ 约束下的有效自由能，即在核构型空间的有效自由能；
- $P(\bar{X}) \propto e^{-\beta \Delta F}$ ，其中 $\Delta F = \bar{F}(\bar{X}) - F$ 是偏离平衡的自由能代价；
- 这是涨落理论的基础：任何非平衡构型的概率由其自由能惩罚决定。

在有了这个理论后，我们再回顾一下我们的反应各个阶段

阶段	过程	时间尺度
1	系统处于态0平衡： ρ_0, P_{n0}	——
2	热涨落使 P_n 涨至 P_n^* ，使得在 ρ_0 下， $E_a(P_n^*) = E_b(P_n^*)$	~ps
3	电子瞬间跃迁： $\rho_0 \rightarrow \rho_1$ ， P_n 不变	~fs
4	溶剂弛豫： $P_n \rightarrow P_{n1}$ ，释放重组能	~ps

虚拟热力学循环计算

这里，第2步的涨落概率决定了总反应速率。因此下面我们聚焦于这个过程。我们为涨落引入一个参数 θ ，它定义了一个虚构的电荷分布 ρ_θ ：

$$\rho_\theta = \rho_0 + \theta(\rho_1 - \rho_0)$$

相应地，通过 ρ_θ 可以进一步定义了一个核极化 $P_{n\theta}$ ，该核极化的含义是在电荷分布为 ρ_θ 的平衡系统（“态 θ ”）中所达到的核极化。

现在，在原始态0（ $\rho = \rho_0$ ）中， P_{n0} 是初始状态对应的平衡核构型，即反应坐标的起点，在势能面曲线上，取 ρ_0 这条曲线对应的势能面的作为初始反应物的能量；取 ρ_1 这条曲线对应的势能面的点就是垂直跃迁的能量。从这个角度，这个 $P_{n\theta}$ 构型是一个偏离平衡的涨落，其特征由 ρ_1 和 θ 共同决定。

但是，现在有一个问题，我们上面说 $P_{n\theta}$ 是在电荷分布为 ρ_θ 的平衡系统（“态 θ ”）中所达到的核极化，这意味着该系统的电荷分布是 ρ_θ 。即，又不是 ρ_0 ，也不是 ρ_1 的电荷构型，这只是一个假象的构型，我们现在希望计算的是在 $P_{n\theta}$ 这一个核坐标下，对应 ρ_0 电荷构型的点，与初始情形 P_{n0} ， ρ_0 的能量差，这才是我们涨落要克服的约化自由度下的自由能的能量。但是我们现在似乎，拿不到这样的定义？

为此，为了获得这种涨落的概率，我们使用一个热力学循环技巧，我们对这样的 $P_{n\theta}$ 核构型且 ρ_0 为电荷构型的态定义为态 t 。我们希望计算受限平衡态 t 与完全平衡态 P_{n0} ， ρ_0 之间的自由能差 $\Delta G_{0 \rightarrow t}$ 。这是在恒温恒压下从态0到态 t 所需的可逆功,即我们所求。

目前，我们三个态

态	电荷 ρ	核极化 P_n	是否平衡
0	ρ_0	P_{n0}	✔ 是
θ	ρ_θ	$P_{n\theta}$	✔ 是
t	ρ_0	$P_{n\theta}$	✘ 否（人为约束）

这三个态通过热力学循环进行联系，因为 $0 \rightarrow \theta$ 这个过程是平衡态之间的变化，这是有可逆功定义的，而 $\theta \rightarrow t$ 这个过程尽管终点是非平衡态，但是这其实无所谓，因为这两个过程只是相差了电荷的差异，我们之前假设过电荷是极速响应，因此这个过程的能量变化，就是简单的电荷变化，即，视为一个可逆的充电放电过程。那么我们要求的自由能差 $\Delta G_{0 \rightarrow t}$ 此时变为

$$\Delta G_{0 \rightarrow t} = \Delta G_{\theta \rightarrow t} - \Delta G_{\theta \rightarrow 0}$$

于是，对这三个态进行电动力学的分析

平衡态 0（ $\rho = \rho_0$ ）

- $\nabla \cdot \mathcal{D}_0 = 4\pi\rho_0 \rightarrow \mathcal{D}_0$ 由 ρ_0 决定；
- $\mathcal{E}_0 = \varepsilon_s^{-1}\mathcal{D}_0$ (平衡条件)；
- 极化：

$$\mathbf{P}_{0e} = \frac{\varepsilon_e - 1}{4\pi} \mathcal{E}_0 \quad (\text{电子极化})$$

$$\mathbf{P}_{0n} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_e}{4\pi} \mathcal{E}_0 \quad (\text{核极化})$$

$$\mathbf{P}_0 = \mathbf{P}_{0e} + \mathbf{P}_{0n} = \frac{\varepsilon_s - 1}{4\pi} \mathcal{E}_0$$

平衡态 θ ($\rho = \rho_\theta$)，所有关系与态0相同，只是将下标“0”替换为“ θ ”：

- \mathcal{D}_θ 由 ρ_θ 决定；
- $\mathcal{E}_\theta = \varepsilon_s^{-1}\mathcal{D}_\theta$ ；
- 极化 $P_{\theta n}$ 是 ρ_θ 下的平衡核极化。

受限平衡态 t (虚构态)

- $\rho_t = \rho_0 \rightarrow \mathcal{D}_t = \mathcal{D}_0$ ；
- 但核极化被人为限制为 $P_{nt} = P_{n\theta}$ (即 ρ_θ 下的平衡值)；
- 电子极化仍局部平衡： $P_{et} = \frac{\varepsilon_e - 1}{4\pi} \mathcal{E}_t$ ；
- 总极化： $P_t = P_{et} + P_{nt}$ ；
- 电场由泊松方程决定： $\mathcal{E}_t = \mathcal{D}_0 - 4\pi P_t$ ；
- 注意： $\mathcal{E}_t \neq \varepsilon_s^{-1}\mathcal{D}_0 \rightarrow$ 非平衡态。

计算 $\Delta G_{\theta \rightarrow t}$

自由能差 $\Delta G_{\theta \rightarrow t}$ 是在恒温恒压下从态 θ 到态 t 的可逆功，这就是一个充放电过程，考虑电势变化即可。在初始态 θ ，离子表面的电势可写为裸（真空）项与溶剂极化贡献项之和：

$$\Phi_\theta = \frac{q_\theta}{\varepsilon_s a} = \frac{q_\theta}{a} + \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - 1 \right) \frac{q_\theta}{a}$$

- 球形离子电势： $\Phi = \frac{q}{\varepsilon_s a}$ ；
- 第一项 $\frac{q_\theta}{a}$ ：真空电势；
- 第二项 $\left(\frac{1}{\varepsilon_s} - 1 \right) \frac{q_\theta}{a}$ ：溶剂屏蔽效应（负贡献）。

现在在核极化不变的条件下，向离子添加一小量电荷 ξ 。此时离子表面的电势为：

$$\Phi(\xi) = \frac{q_\theta}{\varepsilon_s a} + \frac{\xi}{\varepsilon_e a} = \frac{q_\theta}{a} + \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - 1 \right) \frac{q_\theta}{a} + \frac{\xi}{a} + \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - 1 \right) \frac{\xi}{a}$$

注意这里电势是在原本的基础上，直接补 $\frac{\xi}{\varepsilon_e a}$ ，这是因为

- 向离子添加小量电荷 ξ ，但核极化 P_n 被冻结（不能重排）；
- 因此：
 - 原有电荷 q_θ 的屏蔽仍由 静态介电常数 ε_s 决定（因为极化是“旧的”）；
 - 新增电荷 ξ 的屏蔽只能由 电子极化 ε_e 提供（核来不及响应）；
- 所以总电势是两部分之和

于是，重复该过程进行可逆充电过程，直到 $\xi = q_0 - q_\theta$ 时，系统将变为态 t 。为得到引起这一变化的可逆功，需将 $\Phi(\xi)$ 从 $\xi = 0$ 到 $\xi = q_0 - q_\theta$ 积分，结果为：

$$\begin{aligned}\Delta G_{\theta \rightarrow t} &= \int_0^{\Delta q} \left(\frac{q_\theta}{\varepsilon_s a} + \frac{\xi}{\varepsilon_e a} \right) d\xi \\ &= \frac{q_\theta}{\varepsilon_s a} \Delta q + \frac{1}{\varepsilon_e a} \cdot \frac{(\Delta q)^2}{2} \\ &= \frac{q_\theta(q_0 - q_\theta)}{\varepsilon_s a} + \frac{(q_0 - q_\theta)^2}{2\varepsilon_e a}\end{aligned}$$

代入 $q_\theta = q_0 + \theta(q_1 - q_0)$ ，可得：

$$\Delta G_{\theta \rightarrow t} = \frac{q_0(q_0 - q_1)}{\varepsilon_s a} \theta + \frac{(q_1 - q_0)^2}{a} \left(\frac{1}{2\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \theta^2$$

计算 $\Delta G_{\theta \rightarrow 0}$

过程 $\theta \rightarrow 0$ 是两个无约束平衡态之间的转变，自由能变化仍由可逆功计算。考虑电荷为 q_θ 的一般平衡态，其表面电势为

$$\Phi_\theta = \frac{q_\theta}{\varepsilon_s a}$$

比上面的计算简单的是，这里核自由度也是释放的，也能参与电势的构建,因此对其进行任意的电荷 ξ 的扣减：

$$\Phi(\xi) = \frac{q_\theta - \xi}{\varepsilon_s a}$$

该过程因为是放电，所以功为 $-\int_0^{q_\theta - q_0} \Phi(\xi) d\xi$ ，结果为：

$$\begin{aligned}
\Delta G_{\theta \rightarrow 0} &= - \int_0^{q_\theta - q_0} \frac{q_\theta - \xi}{\varepsilon_s a} d\xi \\
&\stackrel{\text{令}}{=} q = q_\theta - \xi \\
&= \int_{q_\theta}^{q_0} \frac{q}{\varepsilon_s a} dq \\
&= \frac{1}{\varepsilon_s a} \cdot \frac{1}{2} (q_0^2 - q_\theta^2) \\
&= \frac{1}{2\varepsilon_s a} (q_0 - q_\theta)(q_0 + q_\theta)
\end{aligned}$$

代入 $q_\theta = q_0 + \theta(q_1 - q_0)$ ，这里的括号乘法变为：

$$(q_0 - q_\theta)(q_0 + q_\theta) = \theta(q_0 - q_1)(2q_0 - \theta(q_0 - q_1)) = 2\theta q_0(q_0 - q_1) - \theta^2(q_0 - q_1)^2$$

所以最终答案为：

$$\Delta G_{\theta \rightarrow 0} = \frac{1}{2\varepsilon_s a} [2\theta q_0(q_0 - q_1) - \theta^2(q_0 - q_1)^2] = \frac{q_0(q_0 - q_1)}{\varepsilon_s a} \theta - \frac{(q_0 - q_1)^2}{2\varepsilon_s a} \theta^2$$

计算 $\Delta G_{0 \rightarrow t}$ 与物理意义

最终，利用前面两个结果，我们得到：在溶质电荷为 q_0 的平衡态0附近，溶剂核极化涨落的“势能面”为：

$$\begin{aligned}
\Delta G_{0 \rightarrow t} &= \Delta G_{\theta \rightarrow t} - \Delta G_{\theta \rightarrow 0} \\
&= [\dots \theta + A\theta^2] - [\dots \theta + B\theta^2] \\
&= \left(\frac{(q_1 - q_0)^2}{a} \left(\frac{1}{2\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) + \frac{(q_0 - q_1)^2}{2\varepsilon_s a} \right) \theta^2 \\
&= \frac{(q_1 - q_0)^2}{2a} \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \theta^2
\end{aligned}$$

这就是我们要的约化核自由度下的涨落要克服的能垒，将其定义为 $W_0(\theta)$

- $W_0(\theta)$ 是在固定溶质电荷 q_0 下，溶剂核极化涨落到“本应属于 q_θ 的平衡构型”的自由能代价；
- 它是一个抛物线势能面，中心在 $\theta = 0$ ；
- 系数 $\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} > 0$ （因为 $\varepsilon_s > \varepsilon_e$ ），所以势能面开口向上。

然而，不要忘了，我们上一届假设的势能面曲线是关于溶剂构型 X ，或者说用 P_n 标记，是关于这样的变量的二次函数，然而我们现在证明的是关于虚拟电荷 θ 的二次函数，这二者的关联，是否是线性的？

视角	坐标	自由能形式	来源
电荷插值视角	θ (无量纲)	$W_0(\theta) = \lambda\theta^2$	虚构充电过程
溶剂涨落视角	P_n (极化矢量场)	$W_0(P_n) = \frac{1}{2}K P_n - P_{n0} ^2$	线性响应理论

证明电荷插值坐标与溶剂核坐标等价

我们现在的任务是：证明这两个描述等价。如此，才能证明上一节的抛物线势能面假设成立

在连续介质模型中，球形离子的 θ 核极化表面密度 θ 为：

$$\sigma_n = P_n \cdot \hat{r} = \frac{q}{4\pi a^2} \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right)$$

即，在模型中，核极化强度 P_n 正比于电荷 q

现在考虑不同情形的核极化定义：

- P_{n0} ：对应 q_0 的平衡核极化
- P_{n1} ：对应 q_1 的平衡核极化
- $P_{n\theta}$ ：对应 $q_\theta = q_0 + \theta(q_1 - q_0)$ 的平衡核极化

由于上述平衡极化强度正比于电荷，那么把电荷式两边的量全部替换为极化，现在有：

$$P_{n\theta} = P_{n0} + \theta(P_{n1} - P_{n0}) \quad \Rightarrow \quad P_{n\theta} - P_{n0} = \theta\Delta P_n$$

其中 $\Delta P_n = P_{n1} - P_{n0} \propto q_1 - q_0$

所以从这个角度， θ 是 P_n 的 θ 归一化位移 θ ，这是一个新的介于[0,1]的自由度，也就是一个很好的反应坐标的定义。

下面，我们将 $W_0(\theta)$ 写成 $W_0(P_n)$

我们已有：

$$W_0(\theta) = \frac{(q_1 - q_0)^2}{2a} \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \theta^2$$

从前面的线性关系：

$$\Delta P_n = P_{n1} - P_{n0} = \frac{q_1 - q_0}{4\pi a^2} \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \quad \Rightarrow \quad q_1 - q_0 = \frac{4\pi a^2 \Delta P_n}{\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s}}$$

代入 $W_0(\theta)$ ：

$$\begin{aligned}
W_0(\theta) &= \frac{1}{2a} \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{4\pi a^2 \Delta P_n}{\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s}} \right)^2 \theta^2 \\
&= \frac{1}{2a} \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \cdot \frac{16\pi^2 a^4 (\Delta P_n)^2}{\left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right)^2} \theta^2 \\
&= \frac{8\pi^2 a^3}{\left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right)} (\Delta P_n)^2 \theta^2
\end{aligned}$$

又考虑到 $\theta = \frac{P_n - P_{n0}}{\Delta P_n}$ ，两边平方得到 $\theta^2 = \frac{(P_n - P_{n0})^2}{(\Delta P_n)^2}$

代入：

$$W_0(P_n) = \frac{8\pi^2 a^3}{\left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right)} (P_n - P_{n0})^2$$

结果正是：

$$W_0(P_n) = K(P_n - P_{n0})^2, \quad K = \frac{8\pi^2 a^3}{\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s}} > 0$$

至此，我们就证明了， q_0 电荷构型对应的核构型的势能面曲线，是这样的一个抛物线的形式，这就证明了上一节的假设。

由于溶剂核坐标与电荷差值坐标只是线性的转换关系，但电荷差值坐标本身有[0,1]限制，作为天然的反应坐标是很合适的，因此方便起见，我们回到该坐标系下

进一步考虑我们在上一节把抛物线的曲率用 K 来描述，现在我们可以给出严格地该曲率的定义。

$$W_0(\theta) = \frac{1}{2} K \theta^2, \quad K = \frac{(\Delta q)^2}{2a} \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right)$$

进一步的，我们也可以定义外重组能（outer-sphere reorganization energy）：

$$\lambda_{\text{out}} = W_0(\theta = 1) = \frac{(q_1 - q_0)^2}{2a} \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right)$$

这也是上一节中的一个重要参数。

随后，我们还可以给出 q_1 的势能面 $W_1(\theta)$ 的形式，很容易重复之前的过程，可以证明这也是一个抛物线的形式，只是其基准线，即抛物线的谷底有不同。以 θ 为横轴，可以画出两条势能面的曲线分别是

$$W_0(\theta) = E_0 + \lambda_{\text{out}}\theta^2$$

$$W_1(\theta) = E_1 + \lambda_{\text{out}}(1 - \theta)^2$$

其中：

- E_0, E_1 ：电子能级（真空能差）；注意两个能级高低没有限制，因为之前的步骤只限制曲线为抛物线，但是并不限制谷底的参数。
- λ_{out} ：溶剂重组能。

跃迁发生在 $W_0(\theta) = W_1(\theta)$ 处，解得：

$$\theta^* = \frac{E_1 - E_0 + \lambda_{\text{out}}}{2\lambda_{\text{out}}}$$

上一节的活化能：

$$E_a = W_0(\theta^*) - W_0(0) = \frac{(E_1 - E_0 - \lambda_{\text{out}})^2}{4\lambda_{\text{out}}}$$

至此，我们从简单的电动力学出发，考察非平衡涨落，证明了上一节的假设的合理性。

绘图案例理解(好像纵轴单位有问题，但是无所谓，这不影响理解)

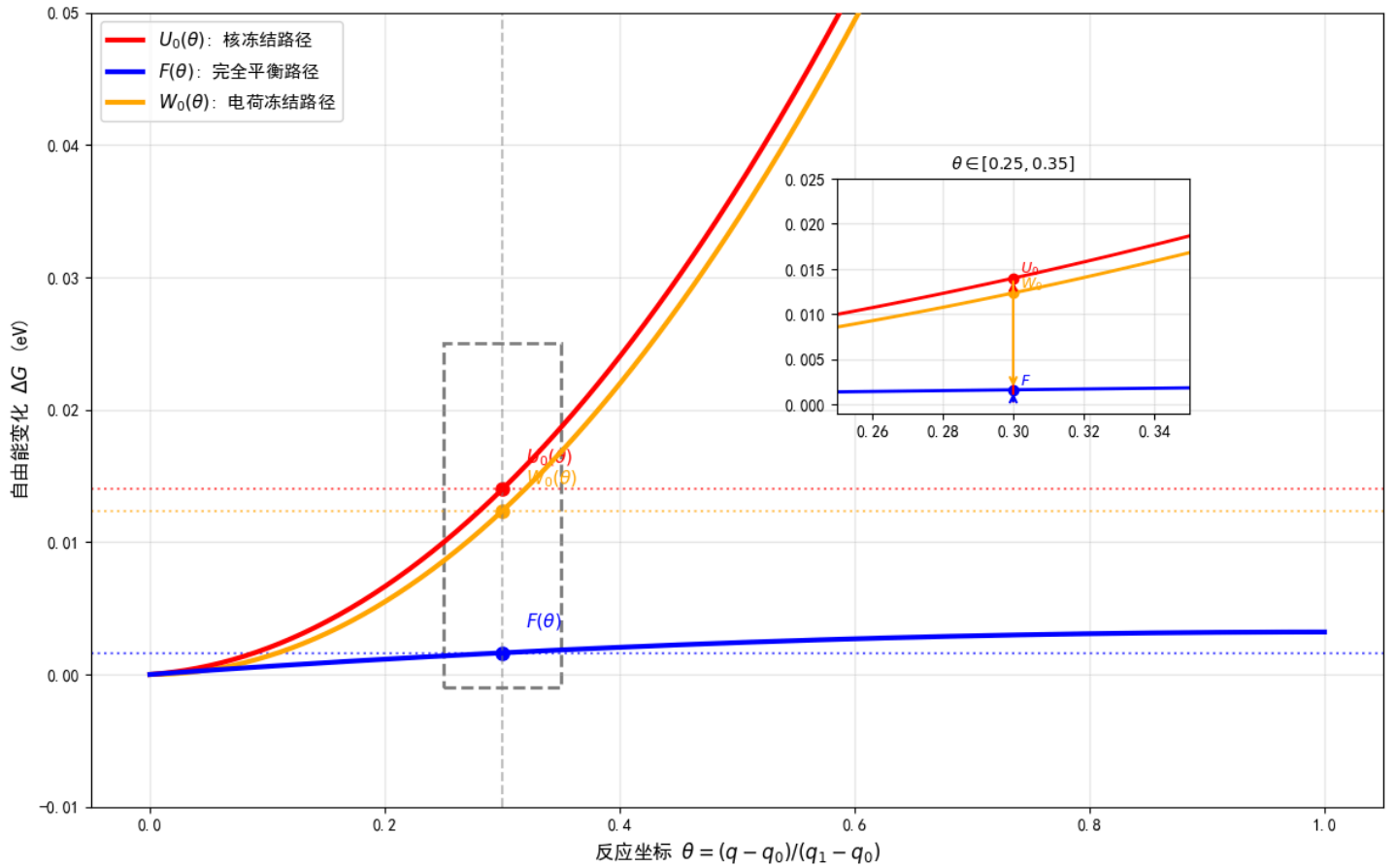
我们提供一幅图来深化理解。考虑水溶液中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间电子转移过程，其参数假设如下

参数	符号	数值	单位	物理意义
离子半径	a	2.0	Å	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的有效离子半径
静电常数组合	$K = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a}$	3.60	eV	点电荷自能尺度
水的静态介电常数	ϵ_s	78.0	—	慢自由度（取向极化）响应
水的电子介电常数	ϵ_e	1.78	—	快自由度（电子极化）响应
内禀自由能差	ΔG°	-0.5	eV	产物相对于反应物的热力学驱动力
重组能	λ	1.976	eV	电子转移所需重排溶剂的能量

引入反应坐标 $\theta \in [0, 1]$ ，表示电荷分布从完全 Fe^{2+} ($\theta = 0$) 到完全 Fe^{3+} ($\theta = 1$) 的连续变化：

- $\theta = 0$: 系统为 Fe^{2+} + 溶剂适配于 +2 电荷
- $\theta = 1$: 系统为 Fe^{3+} + 溶剂适配于 +3 电荷

热力学循环：三条自由能路径（严格公式）



如图所示，一共有三种不同颜色的线，现在我们假设看不到图中橙色的线(因为这是我们的结论)，我们只能看到红色的线和蓝色的线

● 红色曲线：核冻结路径 $U_0(\theta)$

红色曲线表示“电子先变，核不动”的非平衡过程。这条曲线对应的势能表达式，是之前计算的

$$\Delta G_{\theta \rightarrow t} = \frac{q_0(q_0 - q_1)}{\varepsilon_s a} \theta + \frac{(q_1 - q_0)^2}{a} \left(\frac{1}{2\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \theta^2$$

● 蓝色曲线：完全平衡路径 $F(\theta)$

这条曲线对应的势能表达式，是之前计算的

$$\Delta G_{\theta \rightarrow 0} = \frac{q_0(q_0 - q_1)}{\varepsilon_s a} \theta - \frac{(q_0 - q_1)^2}{2\varepsilon_s a} \theta^2$$

● 橙色曲线：电荷冻结路径 $W_0(\theta)$

这条曲线对应的势能表达式，是上面两个路径之差，自然也是之前计算的

$$\Delta G_{0 \rightarrow t} = \frac{(q_1 - q_0)^2}{2a} \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \theta^2$$

图中在 $\theta = 0.3$ 处：

$$F(\theta) = 0.001635 \text{ eV}$$

$$W_0(\theta) = 0.012352 \text{ eV}$$

$$F + W_0 = 0.013987 \text{ eV}$$

$$U_0(\theta) = 0.013987 \text{ eV}$$

这代表了仅由溶剂构型变化引起的能量代价，即在电荷未变的情况下“提前”让溶剂为未来的电荷状态做准备。这正是我们所期望的要求的量，我们就是想要在核约化自由度下，考察溶剂核涨落所需要的自由能。

双离子反应

先前讨论的例子，只是单个离子充电放电的过程，实际上的氧化还原反应应该是双中心的，一个充电一个放电。一个很显然的是，将上一节的各自过程，迁移为双离子是很标准很轻松的。因此，现在我们来做一个。

考虑电子电荷在两个原子中心 A 和 B 之间的转移。在这种情况下：

$$\rho_0 = (q_A^{(0)}, q_B^{(0)}) \rightarrow \rho_1 = (q_A^{(1)}, q_B^{(1)})$$

电荷守恒要求：

$$q_A^{(0)} + q_B^{(0)} = q_A^{(1)} + q_B^{(1)}$$

设对应半径分别为 R_A 和 R_B ，它们之间的距离为 R_{AB} 。假设 $R_{AB} \gg R_A, R_B$ ，因此往后我们可以使用简单的静电关系。从初态 0 的出发，我们期望的反应方向应该是等待核极化涨落，该涨落朝向终态 1 方向。如此，我们仍然定义反应坐标 θ ，其基本形式与之前是一样的，都是取 0 表示初态，取 1 表示末态：

$$\begin{aligned} q_{\theta A} &= q_A^{(0)} + \theta [q_A^{(1)} - q_A^{(0)}] \\ q_{\theta B} &= q_B^{(0)} + \theta [q_B^{(1)} - q_B^{(0)}] \end{aligned}$$

现在重复之前的计算，但有两个修改。首先，离子 A 表面的电势不仅来自其自身电荷，还包括离子 B 的贡献，因此之前的计算的表达式应改为：

$$\Phi_\theta = \frac{q_\theta}{\varepsilon_s a} \Rightarrow \Phi_{\theta A} = \frac{q_{\theta A}}{\varepsilon_s R_A} + \frac{q_{\theta B}}{\varepsilon_s R_{AB}}$$

其次，之前的充放电只需要考虑单个离子的过程，现在我们所需的电功是分别对 A 和 B 进行充放电所做功的总和。尽管在氧化还原反应里，这个过程是同时发生的，即一个充电另一个放电，但是，近似期间我们可以分别计算它们对总充电能的贡献。**下面，我们都记作对A充电，增加电量 ξ ，相反地对B放电。**

考虑改变 A 的充电状态对自由能变化的贡献。与之前类似，我们首先计算从无约束的平衡态 θ 到受限态 t 所需的可逆功。对于当前过程，该受限态的构造方式如下：从状态 θ 出发，在保持核极化冻结的条件下，将电量 ξ 从 B 转移到 A （或 $-\xi$ 从 A 转移到 B ）。当 $\xi = \xi_{\text{final}} = q_{0A} - q_{\theta A} = q_{\theta B} - q_{0B}$ 时，过程完成（此时 A 和 B 上的最终电荷分别为 q_{0A} 和 q_{0B} ）。

类似于式 (16.28) 的电势表达式现在变为：

$$\Phi_A(\xi) = \frac{q_{\theta A}}{\varepsilon_s R_A} + \frac{\xi}{\varepsilon_e R_A} + \frac{q_{\theta B}}{\varepsilon_s R_{AB}} - \frac{\xi}{\varepsilon_e R_{AB}}$$

将 ξ 从 0 积分至 ξ_{final} ，得到：

$$\Delta G_{\theta \rightarrow t}^A = \left(\frac{q_{\theta A}}{\varepsilon_s R_A} + \frac{q_{\theta B}}{\varepsilon_s R_{AB}} \right) (q_{0A} - q_{\theta A}) + \left(\frac{1}{2\varepsilon_e R_A} - \frac{1}{2\varepsilon_e R_{AB}} \right) (q_{0A} - q_{\theta A})^2$$

接下来，考虑在两个平衡态 θ 与 0 之间的转变 $\theta \rightarrow 0$ ， ξ 的变化方式相同，但 A 上的电势为：

$$\Phi_A(\xi) = \frac{q_{\theta A} + \xi}{\varepsilon_s R_A} + \frac{q_{\theta B} - \xi}{\varepsilon_s R_{AB}}$$

当 ξ 从 0 变化到 ξ_{final} 时，该过程的充电能为：

$$\Delta G_{\theta \rightarrow 0}^A = \left(\frac{q_{\theta A}}{\varepsilon_s R_A} + \frac{q_{\theta B}}{\varepsilon_s R_{AB}} \right) (q_{0A} - q_{\theta A}) + \left(\frac{1}{2\varepsilon_s R_A} - \frac{1}{2\varepsilon_s R_{AB}} \right) (q_{0A} - q_{\theta A})^2$$

二者相减去就是我们要的自由能，并令 $(q_{0A} - q_{\theta A})^2 = (q_{0B} - q_{\theta B})^2 \equiv (q_0 - q_1)^2 \theta^2$ ，对自由能进行化简得到：

$$\Delta G_{0 \rightarrow t}^A = \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2R_A} - \frac{1}{2R_{AB}} \right) \Delta q^2 \theta^2$$

其中 $\Delta q = |q_0 - q_1|$ 是在 $0 \rightarrow 1$ 过程中从 A 转移到 B 的电荷量。

改变 B 的充电状态所对应的等效功可通过把式中所有 A 与 B 互换来获得。二者之和即为从状态 0 到状态 t 所需的总可逆功，给出该过程的自由能变化：

$$\Delta G_{0 \rightarrow t} = \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2R_A} + \frac{1}{2R_B} - \frac{1}{R_{AB}} \right) \Delta q^2 \theta^2$$

这里再给出详细计算B做功的过程，以免读者担心这里因为充放电过程混淆正负号出现问题。

$$\Phi_B(\xi) = \frac{q_{\theta B}}{\varepsilon_s R_B} - \frac{\xi}{\varepsilon_e R_B} + \frac{q_{\theta A}}{\varepsilon_s R_{AB}} + \frac{\xi}{\varepsilon_e R_{AB}}$$

注意： ξ 是从 B 移到 A 的电荷，这里式子的 ξ 的符号已经正确的做出了更改。然后，进行积分 $\int_0^{\xi_{\text{final}}} \Phi_B(\xi) d\xi$ ，其中 $\xi_{\text{final}} = q_{0A} - q_{\theta A} = -(q_{0B} - q_{\theta B})$ 得到：

$$\Delta G_{\theta \rightarrow t}^B = \left(\frac{q_{\theta B}}{\varepsilon_s R_B} + \frac{q_{\theta A}}{\varepsilon_s R_{AB}} \right) (q_{0B} - q_{\theta B}) + \left(\frac{1}{2\varepsilon_e R_B} - \frac{1}{2\varepsilon_e R_{AB}} \right) (q_{0B} - q_{\theta B})^2$$

同理另一个过程：

$$\Delta G_{\theta \rightarrow 0}^B = \left(\frac{q_{\theta B}}{\varepsilon_s R_B} + \frac{q_{\theta A}}{\varepsilon_s R_{AB}} \right) (q_{0B} - q_{\theta B}) + \left(\frac{1}{2\varepsilon_s R_B} - \frac{1}{2\varepsilon_s R_{AB}} \right) (q_{0B} - q_{\theta B})^2$$

相减得：

$$\Delta G_{0 \rightarrow t}^B = \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2R_B} - \frac{1}{2R_{AB}} \right) (q_{0B} - q_{\theta B})^2$$

由于 $(q_{0B} - q_{\theta B})^2 = \theta^2 (\Delta q)^2$ ，所以：

$$\Delta G_{0 \rightarrow t}^B = \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2R_B} - \frac{1}{2R_{AB}} \right) \Delta q^2 \theta^2$$

至此就证明了只是调换一下AB的符号，总的能量就是

$$\Delta G_{0 \rightarrow t} = \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2R_A} + \frac{1}{2R_B} - \frac{1}{R_{AB}} \right) \Delta q^2 \theta^2$$

将此结果与单个离子情形下得到的进行比较，我们再次看到一个抛物线形的自由能面，只是“力常数”不同。这种差异来源于不同的几何因子。

一样的，如果写出抛物线的形式，其力常数很容易确定出来

$$W_0(\theta) = E_0 + \frac{1}{2} K \theta^2$$

那么力常数应该是：

$$K = 2 \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2R_A} + \frac{1}{2R_B} - \frac{1}{R_{AB}} \right) \Delta q^2$$

该自由能可用于计算溶剂介电环境在初始状态 $0 = (q_A^{(0)}, q_B^{(0)})$ 附近由溶剂核构型进行涨落的概率。

显然，同样的计算也可围绕状态 $1 = (q_A^{(1)}, q_B^{(1)})$ 进行。该状态具有不同的电子本征能 E_1 ，而介电环境最稳定的状态为 $\theta = 1$ 。相应的自由能面为：

$$W_1(\theta) = E_1 + \frac{1}{2}K(1 - \theta)^2$$

其中力常数 K 与前相同。再次注意， K 的量纲为 [能量]。

在这个的基础上，我们可以进一步考虑反应速率。由于拿到了抛物线的表达式，我们可以确定该电子转移反应的重组能（reorganization energy）和活化能（activation energy）：

$$E_r = \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2R_A} + \frac{1}{2R_B} - \frac{1}{R_{AB}} \right) \Delta q^2$$

$$E_A = \frac{[(E_a - E_b) - E_r]^2}{4E_r}; \quad \text{对应 } a \rightarrow b \text{ 转移}$$

在绝热极限下，有：

$$k_{ad} = \frac{\omega_s}{2\pi} e^{-\beta \tilde{E}_A}; \quad \omega_s = \left(\frac{K}{m} \right)^{1/2}; \quad \tilde{E}_A = E_A - |V_{a,b}|$$

而在非绝热极限下，也使用之前的结论，速率为：

$$k_{na} = \sqrt{\frac{\pi\beta K}{2}} \cdot \frac{|V_{a,b}|^2}{\hbar K} e^{-\beta E_A}$$

对于这两种不同的极限，有一些需要讨论的。对于前者绝热极限，该理论无法给出“质量”参数 m ，注意这里的质量的量纲为 [质量] \times [长度]²，是一个约化转动惯量型参数，反映的是核极化集体模式的响应惰性。而这一参数是确定绝热速率表达式中出现的频率 ω_s 所必需的。

对于后者，这个式子不涉及“沿势能面运动”的动力学过程，所以不需要惯性参数 m ，那么式子中除了非绝热耦合矩阵元 $V_{a,b}$ 本身之外，计算公式所需的所有其他参数，均已在此介电理论框架内得以确定。至于这个怎么算，这是另一码事了。且听下回分解(

16.4 FC原理出发的物理对应

前面几节的做法是：

- 构造 $W_0(\theta)$ 和 $W_1(\theta)$ ；
- 假设它们是抛物线(后面也证明了其应该是抛物线)；
- 代入 Landau-Zener 或 Kramers 公式得到速率。

但这有一个隐患：

自由能面是热力学量，而电子跃迁是量子过程——能否直接用于动力学？

黄金规则速率公式

因此，在这一节，我们仅以活化能 E_A 为输入，通过电子态 a 与 b 之间跃迁速率的费米黄金则，推导出非绝热速率的另一种表达式。抄一遍黄金规则如下：

$$k_{b \leftarrow a}(E_{ab}) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{a,b}|^2 \frac{1}{Q_a} \sum_i e^{-\beta E_{a,i}} \sum_f |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2 \delta(E_{ab} + E_{a,i} - E_{b,f})$$

其中，根据定义：

- $E_{a,i}$ 是电子态 a 的多维核势能面上振动能级的能量，相对于该势能面底部（称为“电子本征能”）测量；
- $\chi_{a,i}$ 是相应的核波函数；这里我们没有做任何近似的情况下，核自由度是整个系统，包括反应中心分子，靠近分子的内层溶剂，离分子很远的外层溶剂
- 类似地定义 $E_{b,f}$ 和 $\chi_{b,f}$ ；
- $|\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2$ 是与此电子跃迁相关的弗兰克-康登因子（Franck-Condon factor, FC 因子）；
- $E_{ab} = E_a - E_b \equiv \Delta E$ 是电子态 a 与 b 的电子本征能之差；
- $Q_a = \sum_i \exp(-\beta E_{a,i})$ 是电子态 a 中核自由度的配分函数。

在写出这个黄金规则时，我们使用了康登近似，即任意两个电子-振动（vibronic）波函数之间的耦合矩阵元可分解为电子矩阵元 $V_{a,b}$ 与一个仅依赖于核坐标的重叠函数的乘积。这是在第十二章使用过的。

现在，可以进一步分离黄金规则的各项，写作：

$$k_{b \leftarrow a}(E_{ab}) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{a,b}|^2 F(\Delta E) \quad (16.53)$$

其中定义函数

$$F(\Delta E) = \frac{1}{Q_a} \sum_i e^{-\beta E_{a,i}} \sum_f |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2 \delta(\Delta E + E_{a,i} - E_{b,f})$$

称为热平均后的弗兰克-康登因子 (thermally averaged Franck-Condon factor)。

该函数满足以下性质：

1. 归一化条件 (求和规则)：

$$\int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta E) F(\Delta E) = 1 \quad (16.55)$$

2. 细致平衡关系：

$$F(\Delta E) = F(-\Delta E) \cdot e^{\beta \Delta E}, \quad \beta = (k_B T)^{-1} \quad (16.56)$$

3. 无电子-振动耦合极限：

若电子与核运动之间无耦合，则

$$F(\Delta E) = \delta(\Delta E) \quad (16.57)$$

我们对这三个性质进行证明

证明 (16.55)：归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta E) F(\Delta E) = 1$$

对 $F(\Delta E)$ 积分：

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} F(\Delta E) d(\Delta E) &= \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta E) \cdot \frac{1}{Q_a} \sum_i e^{-\beta E_{a,i}} \sum_f |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2 \delta(\Delta E + E_{a,i} - E_{b,f}) \\ &= \frac{1}{Q_a} \sum_i e^{-\beta E_{a,i}} \sum_f |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\Delta E + E_{a,i} - E_{b,f}) d(\Delta E) \end{aligned}$$

利用 $\int \delta(x) dx = 1$ ，内层积分结果为 1：

$$= \frac{1}{Q_a} \sum_i e^{-\beta E_{a,i}} \sum_f |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2$$

注意： $\sum_f |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2$ 是态 $|\chi_{a,i}\rangle$ 在 $\{|\chi_{b,f}\rangle\}$ 基下的展开系数模平方和。由于 $\{|\chi_{b,f}\rangle\}$ 是完备正交基，有：

$$\sum_f |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2 = \langle \chi_{a,i} | \left(\sum_f |\chi_{b,f}\rangle \langle \chi_{b,f}| \right) | \chi_{a,i} \rangle = \langle \chi_{a,i} | \chi_{a,i} \rangle = 1$$

所以：

$$\int F(\Delta E) d(\Delta E) = \frac{1}{Q_a} \sum_i e^{-\beta E_{a,i}} \cdot 1 = \frac{1}{Q_a} Q_a = 1$$

得证。

证明 (16.56)：细致平衡关系

式子(16.56) 应理解为：

$$F_{a \rightarrow b}(\Delta E) = F_{b \rightarrow a}(-\Delta E) \cdot e^{\beta \Delta E}$$

这是标准的量子跃迁细致平衡关系。

然而，在原文中，所有表达式都只定义了以 a 为初态的 $F(\Delta E)$ ，所以若要使 (16.56) 成立，必须假设两个电子态的核配分函数相等（即 $Q_a = Q_b$ ）且系统对称。我们将在此合理假设下完成证明。

从 $F_{b \rightarrow a}(-\Delta E)$ 出发，定义为：

$$F_{b \rightarrow a}(-\Delta E) = \frac{1}{Q_b} \sum_f e^{-\beta E_{b,f}} \sum_i |\langle \chi_{b,f} | \chi_{a,i} \rangle|^2 \delta(-\Delta E + E_{b,f} - E_{a,i})$$

注意到：

- $|\langle \chi_{b,f} | \chi_{a,i} \rangle|^2 = |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2$
- $\delta(-\Delta E + E_{b,f} - E_{a,i}) = \delta(\Delta E + E_{a,i} - E_{b,f})$

所以：

$$F_{b \rightarrow a}(-\Delta E) = \frac{1}{Q_b} \sum_{f,i} e^{-\beta E_{b,f}} |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2 \delta(\Delta E + E_{a,i} - E_{b,f})$$

考虑两边乘积 $e^{\beta \Delta E}$ ：

$$F_{b \rightarrow a}(-\Delta E) \cdot e^{\beta \Delta E} = \frac{1}{Q_b} \sum_{i,f} e^{-\beta E_{b,f}} e^{\beta \Delta E} |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2 \delta(\Delta E + E_{a,i} - E_{b,f})$$

在狄拉克 δ 函数的约束里（即 $\Delta E + E_{a,i} - E_{b,f} = 0$ ），有：

$$E_{b,f} = \Delta E + E_{a,i} \Rightarrow e^{-\beta E_{b,f}} e^{\beta \Delta E} = e^{-\beta(\Delta E + E_{a,i})} e^{\beta \Delta E} = e^{-\beta E_{a,i}}$$

因此，在 δ 函数作用下，我们可以将 $e^{-\beta E_{b,f}} e^{\beta \Delta E}$ 替换为 $e^{-\beta E_{a,i}}$ ，于是：

$$F_{b \rightarrow a}(-\Delta E) \cdot e^{\beta \Delta E} = \frac{1}{Q_b} \sum_{i,f} e^{-\beta E_{a,i}} |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2 \delta(\Delta E + E_{a,i} - E_{b,f})$$

而右边正是：

$$= \frac{Q_a}{Q_b} \cdot \underbrace{\frac{1}{Q_a} \sum_{i,f} e^{-\beta E_{a,i}} |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2 \delta(\Delta E + E_{a,i} - E_{b,f})}_{=F_{a \rightarrow b}(\Delta E)}$$

所以：

$$F_{b \rightarrow a}(-\Delta E) \cdot e^{\beta \Delta E} = \frac{Q_a}{Q_b} F_{a \rightarrow b}(\Delta E)$$

即：

$$F_{a \rightarrow b}(\Delta E) = \frac{Q_b}{Q_a} F_{b \rightarrow a}(-\Delta E) \cdot e^{\beta \Delta E}$$

当 $Q_a = Q_b$ 时，有：

$$F_{a \rightarrow b}(\Delta E) = F_{b \rightarrow a}(-\Delta E) \cdot e^{\beta \Delta E}$$

在原文中， $F(-\Delta E)$ 被写作与 $F(\Delta E)$ 同一函数，这意味着它隐含地假设了对称性（即两个电子态的核自由度统计性质相同）。在马库斯理论中，由于两个势能面形状相同（等曲率抛物线），这一对称性自然满足，因此 (16.56) 成立。

证明 (16.57)：无耦合极限

“无耦合”意味着：两个电子态的核哈密顿量相同，即：

- $E_{a,i} = E_{b,i} = E_i$ （相同能级）
- $\chi_{a,i} = \chi_{b,i}$ （相同波函数）

因此，弗兰克-康登因子：

$$|\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2 = |\langle \chi_i | \chi_f \rangle|^2 = \delta_{if}$$

代入 $F(\Delta E)$ ：

$$\begin{aligned}
F(\Delta E) &= \frac{1}{Q_a} \sum_i e^{-\beta E_i} \sum_f \delta_{if} \delta(\Delta E + E_i - E_f) \\
&= \frac{1}{Q_a} \sum_i e^{-\beta E_i} \delta(\Delta E + E_i - E_i) \\
&= \frac{1}{Q_a} \sum_i e^{-\beta E_i} \delta(\Delta E) \\
&= \frac{Q_a}{Q_a} \delta(\Delta E) = \delta(\Delta E)
\end{aligned}$$

黄金规则对比抛物线及LZ理论结果

需要强调的是，至此，我们引入速率表达式的近似只有两点：

- 使用了费米黄金则（适用于弱耦合、非绝热极限）；
- 以及康登近似（在电子光谱应用中已被证实是成功的）。

但是为了与之前的理论做一个比较，我们思考一个问题。

我们之前未作近似，核自由度此时此刻还是全维度的，包括反应中心分子，内层溶剂，外层溶剂所有自由度。

但是，我们认为，溶剂对电子过程的影响，应该可以分为两个部分，其一是量子效应显著的，高频的溶剂行为，此时我们自然要用这一节讨论的量子FC来离散处理，但是并不是所有溶剂分子都是如此重要，甚至可能任何溶剂的量子效应都不显著；也就是我们考虑第二个部分，溶剂都被视为经典的缓慢的介电响应(这是我们上一节使用过的经典框架里的合理近似)，在经典连续极限下，如果溶剂分子自由度要体现在 FC 因子中，其应当使得我们的量子FC原理导出的反应速率退化回上一节的理论。

也就是说，考虑经典极限，我们从FC原理出发定义的弗兰克-康登因子 $F(\Delta E)$ ，即式 (16.53)，应该与之前基于抛物线假设及LZ理论出发得到的式(16.51)应当等价，方便起见，我们抄一下前面的式子。

$$\begin{aligned}
k_{\text{na}} &= \sqrt{\frac{\pi\beta K}{2}} \cdot \frac{|V_{a,b}|^2}{\hbar K} e^{-\beta E_A} & E_A &= \frac{[(E_a - E_b) - E_r]^2}{4E_r} \quad (16.51) \\
F(\Delta E) &= \frac{1}{Q_a} \sum_i e^{-\beta E_{a,i}} \sum_f |\langle \chi_{a,i} | \chi_{b,f} \rangle|^2 \delta(\Delta E + E_{a,i} - E_{b,f})
\end{aligned}$$

很容易观察发现，要发生退化，我们的弗兰克-康登因子 $F(\Delta E)$ 其中的狄拉克函数，应当写为如下的高斯形式，其高斯偏移正是(16.51)中出现的 E_r ：

$$F(\Delta E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi E_r k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta E - E_r)^2}{4E_r k_B T}\right) \quad (16.58)$$

其中指数前因子是根据归一化条件确定的。

将式 (16.53) 和 (16.58) 结合，得到所需的速率表达式：

$$k_{b \leftarrow a, \text{na}}(\Delta E) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{E_r k_B T}} |V_{a,b}|^2 \exp \left(-\frac{(E_{ab} - E_r)^2}{4E_r k_B T} \right) \quad (16.59)$$

(这里可以进一步使用 $2E_r = K$ 进行化简，由于该式子要退化，其应当与经典理论导出的16.51完全一致，但是笔者发现好像少个系数2?暂且不知道什么情况，不过这不重要)

下标 “na” 再次强调所考虑过程的非绝热特性。

值得注意的是，这一结果与第 12 章中自旋-玻色子模型在热激发极限下得到的电子态跃迁速率式 (12.69) 完全一致。这就是说，在第十二章里，我们也考虑了一个量子的速率式，然后考虑其经典极限，也拿到了这个式子。

之前第 12 章的处理并未基于连续介质介电模型，其重组能（见式 (12.22)）为：

$$E_r = \hbar \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \tilde{\lambda}_{\alpha}^2 \quad (16.60)$$

它是通过核子系统的正则模频率 ω_{α} 与耦合系数 $\tilde{\lambda}_{\alpha}$ 表达的，不一定源于介电弛豫。然而从几何上看，第 12 章与第 16 章中出现的重组能在物理图像上是相似的。都是抛物线力常数平方的形式。

这暗示我们，我们现在要考虑的溶剂效应，或许可以分为两个部分，其一部分，量子的部分不可忽视的，我们用标准的FC原理导出的量子的表述(16.53)，其二部分，我们考虑稍微外层的溶剂，进行经典近似，对应是(16.59)

这两部分贡献有时分别被称为内壳层（inner shell）和外壳层（outer shell）响应。

需要强调的是，分子核自由度与溶剂核自由度之间的划分在某种程度上是一种人为选择。例如，我们可以将分子第一溶剂壳层内的溶剂运动划归为分子子系统的一部分，即也升级为量子部分进行考虑。

但，问题随之而来，“内部”定义是很模糊的；更重要的是，并非所有高频模式都属于‘分子内部’（如第一壳层溶剂也可能高频），并且，难道高频部分，就一定要完全的量子力学处理吗？能否在某些特殊情况下，也采取近似，比如量子隧穿极限近似呢？

为此，我们假设核波函数可以分解为高频与低频部分的乘积，例如：

$$\chi_{a,i} = \chi_{a,i}^h \chi_{a,i}^l$$

相应地，

$$E_{a,i} = E_{a,i}^h + E_{a,i}^l, \quad Q_a = Q_a^h Q_a^l$$

然后在未做近似的FC原理导出的式里，利用狄拉克 δ 函数的恒等式分离能量自由度：

$$\delta(\Delta E + E_{a,i}^h + E_{a,i}^l - E_{b,f}^h - E_{b,f}^l) = \int du \delta(\Delta E - u + E_{a,i}^h - E_{b,f}^h) \delta(u + E_{a,i}^l - E_{b,f}^l)$$

可以得到新的表达式为

$$k_{b \leftarrow a, \text{na}}(\Delta E) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{a,b}|^2 \int du F^h(\Delta E - u) F^l(u) \quad (16.62)$$

该式子成功分离了高频和低频自由度，进一步的，我们可以把其中高频部分写回量子求和的形式，而低频部分则直接改为经典的连续函数，得到

$$k(E_{ab}) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ab}|^2 \int du \underbrace{\left[\frac{1}{Q_a^{\text{high}}} \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{a,\alpha}^{\text{high}}} \sum_{\beta} |\langle \phi_{a,\alpha} | \phi_{b,\beta} \rangle|^2 \delta(\dots) \right]}_{\text{量子部分 } F^{\text{high}}(E_{ab}-u)} \cdot \underbrace{\rho^{\text{low}}(u)}_{\text{经典部分 } F^{\text{low}}(u)}$$

- 高频模式 (F^h)：可能需用正常量子力学处理，但是有时允许进一步作近似，用量子隧穿极限（第 12.5.3 节）处理；
- 低频模式 (F^l)：可用经典热激发极限（第 12.5.4 节）处理。
- 这种分离使得我们可以构建混合模型（hybrid model），更真实地描述复杂体系中的电子转移动力学。

下面我们简单带过一下量子隧穿极限，熟悉的就可以不用看了。该极限是“正常量子力学处理”中的一个特殊极限情况，假设：

- 初态主要是基态 ($n = 0$)；
- 末态可通过量子跃迁到达任意振动态；
- 热布居可忽略 ($T \rightarrow 0$)；
- 电子耦合 V_{ab} 很弱（非绝热极限）。

在量子隧穿极限下，我们做以下近似：

- 假设 1：初态几乎全是基态
 - 因为 $\hbar\omega \gg k_B T$ ，激发态布居指数级压低；
 - 所以只保留 $i = 0$ （初态为振动基态）；
 - 权重 $e^{-\beta E_{a,i}} \approx \delta_{i0}$
- 假设 2：电子耦合极弱（非绝热）
 - 跃迁概率正比于 $|V_{ab}|^2$ ；
 - 但核部分仍需精确计算 $|\langle \chi_{a,0} | \chi_{b,f} \rangle|^2$
- 结果：

$$k(E_{ab}) \approx \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ab}|^2 \sum_f |\langle \chi_{a,0} | \chi_{b,f} \rangle|^2 \delta(E_{ab} - E_{b,f}^{(0)})$$

- 其中 $E_{b,f}^{(0)} = E_{b,f} - E_{a,0}$ 是相对于初态基态的能量差。

由此，我们就说高频部分，有时候有一部分也可以用量子隧穿近似做一个简化。而低频部分，则更不用说了，经典近似。可能为数不多要量子力学处理的就是反应分子了。

作为一个例子(AI生成的，笔者感觉很有道理)： $Ru(bpy)_3^{2+} \rightarrow ^{3+}$ 的电子转移，其能否使用经典处理，判断如下

自由度	频率	$\hbar\omega/k_BT$	处理方式
Ru–N 伸缩振动	$\sim 500\text{ cm}^{-1}$	$\sim 240\text{ meV} / 25\text{ meV} \approx 10$	必须量子处理 ($\hbar\omega \gg k_BT$)
bpy 环弯曲	$\sim 300\text{ cm}^{-1}$	$\sim 150\text{ meV} \approx 6 \times k_BT$	仍需量子处理
第一水层转动	$\sim 200\text{ cm}^{-1}$	$\sim 100\text{ meV} \approx 4 \times k_BT$	可半量子或近似经典
体相水 Debye 模	$\sim 18\text{ cm}^{-1}$	$\sim 9\text{ meV} < k_BT$	可安全用经典极限

但是，能否使用量子隧穿，则需要注意

自由度	是否可用“量子隧穿极限”？	原因
Ru–N 伸缩振动	是，非常合适	高频、 $\hbar\omega \gg k_BT$ 、初态几乎全在基态
bpy 环弯曲	部分适用，但需谨慎	$\hbar\omega \sim 6k_BT$ ，热激发略有贡献，可近似使用
第一水层转动	不适用	已接近经典区域，更适合热极限或混合处理
体相水 Debye 模	完全不适用	经典低频模式，应使用热激发极限