

15.1 引言

前面两章在讨论分子受到溶剂碰撞而弛豫或者激发的讨论，以及讨论单分子反应和双分子反应时，都做了溶剂时刻处于平衡态的近似，即认为溶剂的弛豫时间极端，当溶质分子发生一些改变的时候，溶剂瞬间达到平衡，其对溶质的影响用涨落耗散进行描述。然而当溶质分子的反应尺度也短，与溶剂的弛豫达到一个量级的时候，这种近似就是失效的，此时溶剂“跟不上”溶质的变化，系统进入非平衡溶剂化，典型的例子有光诱导电子转移，激发态质子转移，冲击波或超快激光激发下的化学反应。因此本章主要讨论溶剂的运动，

考虑一个极端的光电离的例子，一个中性的原子在水中，自然周围溶剂环绕，达成一个平衡态(a)，然后假设光电离使得该原子带了一个负电荷，并且该电离过程认为是立即完成(电子跃迁远快于核运动，这是垂直跃迁的概念，毕竟中性原子以及周围周围的溶剂的运动本身是核的运动，自然比电子的尺度要大)，那么此时，环境的溶剂还没有反应过来(b)。随后，溶剂会在一定的时间内，如果是极性溶剂，那么就会把正电荷端对准着原子，这个弛豫的过程，就是溶剂的二次平衡过程，一直到该过程完成，此时溶剂的构型已经发生了改变，记为(c)。

一般而言上述 E_b-E_a 就是垂直电离能，而 E_c-E_a 就是绝热电离能，绝热二字就是认为溶剂的弛豫是无限快的，因此这种情况下(b)构型的存在窗口趋近于零，那么实验测得的一般就是绝热电离能。我们在前两章讨论的问题，其实都是讨论的(a) \rightarrow (c)的过程。当然了实际上这种光电离过程是存在(b)的，也是可以测的。同时我们定义(b) \rightarrow (c)过程的能量 $E_c - E_b$ 则为溶剂重组能 (solvent reorganization energy) (这是下一章的主题)。随着技术的发展，超快光谱技术最近使得(b) \rightarrow (c)过程的时间演化 (“溶剂化动力学”) 可以被实验观测。本章的主题正是这一过程的尺度分析，以及溶剂化带来的宏观观测值的影响。但本章不讨论系统弛豫过程的构型转化，弛豫后的最稳定构型，弛豫后的分布函数等等，这些问题跑MD一般也解决不了，是长久的老问题了。

15.2 介电弛豫与德拜模型

方程形式与模型假设

$$\mathcal{D}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathcal{E}(\mathbf{r}', t')$$

考虑一个最基本线性响应形式，这是我们这一章的起点，体现了两个核心物理思想：

1. 因果性 (Causality)：积分上限为 t ，表示当前 \mathcal{D} 只依赖于过去和现在的 \mathcal{E} ，不能“预知未来”；
2. 非局域性 (Non-locality)： $\mathcal{D}(\mathbf{r}, t)$ 可能受远处 \mathbf{r}' 处电场的影响，因为极化具有长程库仑作用。

这个表达式说明，电位移 \mathcal{D} 是电场 \mathcal{E} 的时空卷积，核函数 $\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ 就是介电响应函数，描述介质如何“记住”过去的电场并作出响应。对于特定状态的系统，一般而言，介电响应函数只与系统本身的性质有关(除非外加电场极大)。稍后我们会引用一些假设，确定这里的线性相应函数。一旦线性响应函数确认，该方程就只有 \mathcal{D}, \mathcal{E} 是未知的，即知道了电位移就能求解电场，知道电场可以求解电位移。

我们先简化模型方便求解，假设整个空间的电场是均匀的(或者说电场的影响是局域性)并且介质是各向同性的，得到简化后的形式：

$$\mathcal{D}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \varepsilon(t - t') \mathcal{E}(\mathbf{r}, t')$$

假设	物理意义	是否合理？
局域响应 $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$	忽略空间非局域效应， 即认为极化只取决于同一点的电场历史	在分子尺度上不成立 (如水分子间有取向关联)， 但在宏观尺度误差小
标量 ε	假设材料各向同性（如液体）， 忽略张量特性	对液体成立；对晶体需用张量
均匀性	ε 不显含 \mathbf{r}	若介质均匀

这是一个实用且有效的近似，牺牲一点微观精度，换来巨大数学便利。

傅里叶频域讨论

随后，我们发现电位移是一个时间卷积，跟傅里叶变换有一点点相似，这意味着我们可以利用傅里叶变换进行一些讨论

考虑到在物理系统中，响应不能先于激励发生，这就是因果性（causality）。这意味着：

- 介电响应函数 $\varepsilon(t)$ 满足：

$$\varepsilon(t) = 0 \quad \text{当} \quad t < 0$$

因为在场施加之前，系统不可能有响应。所以我们可以将原积分上限从 t 延伸到 $+\infty$ ，这不改变结果，即：

$$\mathcal{D}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \varepsilon(t - t') \mathcal{E}(t') = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \varepsilon(t - t') \mathcal{E}(t')$$

我们采用如下傅里叶变换对的约定：

$$\mathcal{F}[f(t)] = f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} f(t)$$

$$\mathcal{F}^{-1}[f(\omega)] = f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} f(\omega)$$

我们要求的是对电位移的傅里叶正变换，即 $\mathcal{D}(\omega) = \mathcal{F}[\mathcal{D}(t)]$ ：

因此等式两边做卷积

$$\mathcal{D}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \mathcal{D}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dt' \varepsilon(t - t') \mathcal{E}(t') \right)$$

交换积分顺序：

$$\mathcal{D}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \mathcal{E}(t') \left(\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \varepsilon(t - t') \right)$$

令 $u = t - t'$ ，则 $t = u + t'$ ， $dt = du$ ，代入得：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \varepsilon(t - t') = \int_{-\infty}^{\infty} du e^{i\omega(u+t')} \varepsilon(u) = e^{i\omega t'} \int_{-\infty}^{\infty} du e^{i\omega u} \varepsilon(u)$$

所以：

$$\mathcal{D}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \mathcal{E}(t') e^{i\omega t'} \left(\int_{-\infty}^{\infty} du e^{i\omega u} \varepsilon(u) \right)$$

注意到两项各自也是傅里叶卷积的形式：

- $\int_{-\infty}^{\infty} dt' \mathcal{E}(t') e^{i\omega t'} = \mathcal{E}(\omega)$
- $\int_{-\infty}^{\infty} du e^{i\omega u} \varepsilon(u) = \varepsilon(\omega)$

因此：

$$\mathcal{D}(\omega) = \varepsilon(\omega) \mathcal{E}(\omega)$$

这样我们就拿到了傅里叶形式的电位移表达式，注意这里介电响应函数的卷积形式可以进一步简化，由于 $\varepsilon(t) = 0$ for $t < 0$ ，我们有：

$$\varepsilon(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \varepsilon(t) = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \varepsilon(t)$$

这正是书中给出的定义：

$$\varepsilon(\omega) \equiv \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \varepsilon(t)$$

随后，为了描述介电响应中的快过程与慢过程，我们将 $\varepsilon(t)$ 写成如下形式：

$$\varepsilon(t) = 2\varepsilon_e \delta(t) + \tilde{\varepsilon}(t)$$

这个形式是有迹可循的，因为我们之前说过，介电响应函数是体系自身的性质，这里是套用了德拜模型的 $\tilde{\varepsilon}(t)$ 的形式，然后加上了第一项 δ 函数，这是因为我们比德拜模型，多的就是在零时刻的中性原子的光激发，带来了一个电荷，这个电荷的作用结果就是一个单纯的标量 ε_e ，因此整体的介电响应函数就如此写。这里的系数 $2\varepsilon_e$ 看似奇怪，实际上是归一化的约定，可以暂时不必深究。

那么代入电位移的公式从而得到：

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(t) &= \varepsilon_e \mathcal{E}(t) + \int_{-\infty}^t dt' \tilde{\varepsilon}(t-t') \mathcal{E}(t') \\ \mathcal{D}(\omega) &= \varepsilon_e \mathcal{E}(\omega) + \tilde{\varepsilon}(\omega) \mathcal{E}(\omega) \end{aligned}$$

然后我们把得到模型的具体表达式引入

$$\tilde{\varepsilon}(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_e}{\tau_D} e^{-t/\tau_D}$$

德拜模型原本的物理模型的含义是：

- 这是一个指数弛豫核，代表偶极子在粘性环境中转动的平均行为；
- τ_D ：Debye 弛豫时间（典型值：水 ~ 8 ps）；
- 幅度 $(\varepsilon_s - \varepsilon_e)/\tau_D$ ：确保总积分匹配静态极限。

我们现在考虑的一个溶剂系统，虽然说可能跟德拜模型的具体参数不太一样，但是整体行为上，这是一个很好的形式，即指数衰减的形式，有不少的例子可以证明这个形式还是很好用的

那么注意德拜模型是时间域的函数，我们前面利用过傅里叶形式作为工具，因此这里要对整个模型的介电响应函数求一次傅里叶(连带着光激发的那一项电荷快过程顺便也做一下)

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_e + \int_0^\infty dt \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_e}{\tau_D} e^{-t/\tau_D} e^{i\omega t} \\ &= \varepsilon_e + (\varepsilon_s - \varepsilon_e) \int_0^\infty \frac{dt}{\tau_D} e^{-(1-i\omega\tau_D)t/\tau_D} \\ &= \varepsilon_e + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_e}{1 - i\omega\tau_D} \end{aligned}$$

这就是著名的 Debye 介电函数：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_e + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_e}{1 - i\omega\tau_D}$$

其中第一项就是光激发的电荷项， δ 函数做傅里叶自动变成了标量

求解电场与电位移关系式

我们关于傅里叶频域的分析至此告一段落，之后我们回到解方程上，考虑之前写出来的电位移函数方程，现在我们只有 $\mathcal{D}(t)$ 和 $\mathcal{E}(t)$ 是不知道的，知道其中一个就可以求解另外一个。我们先做一些形式上的研究

$$\mathcal{D}(t) = \varepsilon_e \mathcal{E}(t) + \int_{-\infty}^t dt' \tilde{\varepsilon}(t-t') \mathcal{E}(t')$$

对两边关于时间 t 求导，得：

$$\frac{d\mathcal{D}}{dt} = \varepsilon_e \frac{d\mathcal{E}}{dt} + \mathcal{E}(t) \tilde{\varepsilon}(0) + \int_{-\infty}^t dt' \left(\frac{d\tilde{\varepsilon}}{dt} \right)_{t-t'} \mathcal{E}(t')$$

注意这里的求导过程需要慢慢来，因为这是一个变上限积分，且被积函数依赖于 t （通过 $\tilde{\varepsilon}(t-t')$ ），所以我们必须使用 Leibniz 积分法则（也叫含参积分求导法则）：

对于：

$$B(t) = \int_{a(t)}^{b(t)} f(t, t') dt'$$

其导数为：

$$\frac{dB}{dt} = f(t, b(t)) \frac{db}{dt} - f(t, a(t)) \frac{da}{dt} + \int_{a(t)}^{b(t)} \frac{\partial}{\partial t} f(t, t') dt'$$

应用到我们的情况：

- 上限： $b(t) = t$ ，下限： $a(t) = -\infty$ （常数）
- $f(t, t') = \tilde{\varepsilon}(t-t') \mathcal{E}(t')$

于是：

$$\frac{dB}{dt} = \underbrace{[\tilde{\varepsilon}(t-t') \mathcal{E}(t')]_{t'=t}}_{\text{上限贡献}} \cdot \frac{dt}{dt} + \int_{-\infty}^t \frac{\partial}{\partial t} [\tilde{\varepsilon}(t-t') \mathcal{E}(t')] dt'$$

第一项：边界项（上限贡献）

当 $t' = t$ 时， $t - t' = 0$ ，所以：

$$\tilde{\varepsilon}(t - t')\mathcal{E}(t')\Big|_{t'=t} = \tilde{\varepsilon}(0)\mathcal{E}(t)$$

乘以上限变化率 $\frac{dt}{dt} = 1$ ，得：

$$\text{边界项} = \mathcal{E}(t)\tilde{\varepsilon}(0)$$

第二项：积分内对 t 的偏导

注意： $\mathcal{E}(t')$ 是 t' 的函数，与 t 无关；而 $\tilde{\varepsilon}(t - t')$ 是 t 的函数。

所以：

$$\frac{\partial}{\partial t} [\tilde{\varepsilon}(t - t')\mathcal{E}(t')] = \left(\frac{d\tilde{\varepsilon}}{d\tau} \Big|_{\tau=t-t'} \right) \mathcal{E}(t') = \left(\frac{d\tilde{\varepsilon}}{dt} \right)_{t-t'} \mathcal{E}(t')$$

因此：

$$\int_{-\infty}^t \frac{\partial}{\partial t} [\dots] dt' = \int_{-\infty}^t \left(\frac{d\tilde{\varepsilon}}{dt} \right)_{t-t'} \mathcal{E}(t') dt'$$

合并结果得到：

$$\frac{d\mathcal{D}}{dt} = \frac{dA}{dt} + \frac{dB}{dt} = \varepsilon_e \frac{d\mathcal{E}}{dt} + \mathcal{E}(t)\tilde{\varepsilon}(0) + \int_{-\infty}^t \left(\frac{d\tilde{\varepsilon}}{dt} \right)_{t-t'} \mathcal{E}(t') dt'$$

注意这里用了符号简写

$$\left(\frac{d\tilde{\varepsilon}}{dt} \right)_{t-t'} \text{ 是简写，意思是 } \frac{d\tilde{\varepsilon}}{d\tau}(\tau) \Big|_{\tau=t-t'}$$

接下来使用以下两个关系，这两个关系都可以直接在德拜模型里代入值或者做求导拿到：

- $\tilde{\varepsilon}(0) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_e}{\tau_D}$
- $\int_{-\infty}^t dt' \left(\frac{d\tilde{\varepsilon}}{dt} \right)_{t-t'} \mathcal{E}(t') = -\frac{1}{\tau_D} \int_{-\infty}^t dt' \tilde{\varepsilon}(t - t')\mathcal{E}(t') = -\frac{1}{\tau_D} (\mathcal{D}(t) - \varepsilon_e \mathcal{E}(t))$

于是往回代入：

$$\frac{d}{dt} (\mathcal{D} - \varepsilon_e \mathcal{E}) = -\frac{1}{\tau_D} (\mathcal{D} - \varepsilon_s \mathcal{E})$$

这个式子的一个重要结果是：所隐含的弛豫行为依赖于实验的实施方式。即，这个方程知道了 $\mathcal{E}(t)$ 的条件，就能得到 $\mathcal{D}(t)$ 的变化，反之亦然。

静电场的阶跃与电位移阶跃

我们可以考虑静电场的一个阶跃变化：

$$\mathcal{E}(t) = \begin{cases} 0, & t < 0, \\ \mathcal{E}, & t \geq 0 \end{cases}$$

在此之后， \mathcal{E} 保持恒定，因此 \mathcal{D} 在恒定电场下随时间演化。此时式 (15.12) 变为：

$$\frac{d\mathcal{D}}{dt} = -\frac{1}{\tau_D}\mathcal{D} + \frac{\epsilon_s}{\tau_D}\mathcal{E}$$

这是一个一阶非齐次ODE，其解很快地可以写出来：

$$\mathcal{D}(t) = \mathcal{D}(t=0)e^{-t/\tau_D} + \epsilon_s\mathcal{E}\left(1 - e^{-t/\tau_D}\right)$$

这个解含有一个初值条件待定的参数，当时间趋于无穷时 ($t \rightarrow \infty$)， \mathcal{D} 达到平衡值 $\epsilon_s\mathcal{E}$ 。

而初值条件是很显然的，因为在电场跃变后的瞬间 ($t = 0^+$)，溶剂中的核自由度（如分子偶极取向）来不及响应，只有电子云可以瞬时极化。因此，总极化强度由 ϵ_e 进行描述：

$$\mathcal{D}(t=0) = \epsilon_e\mathcal{E}$$

代入得：

$$\mathcal{D}(t) = \left[\epsilon_s \left(1 - e^{-t/\tau_D}\right) + \epsilon_e e^{-t/\tau_D} \right] \mathcal{E}$$

由此可见，电位移 $\mathcal{D}(t)$ 从初始值 $\epsilon_e\mathcal{E}$ 指数弛豫到最终平衡值 $\epsilon_s\mathcal{E}$ ，特征时间为 τ_D 。

这种情况的一个实验实现是：一个电容器，其两平行电极之间充满介电溶剂。当电极间的电势差突然接通并保持恒定时，一开始溶剂的极化由电子云决定，随后溶剂的极化开始弛豫。在整个过程中，电场 \mathcal{E} 保持不变（由电势差除以电极间距决定）。为了维持电场恒定，随着溶剂极化的增加，电极表面的电荷密度必须相应变化，实验期间这些所需电荷由电压源提供。

但我们要做的溶剂化动力学实验的条件是不同的

- 实验中发生的不是电压跃变，而是电荷分布的跃变（例如分子发生电子激发或电荷转移）；
- 这意味着是电位移 \mathcal{D} 发生跃变，而不再是电场 \mathcal{E} 恒定。

因此，我们现在是已知电位移的阶跃：

$$\mathcal{D}(t) = \begin{cases} 0, & t < 0, \\ \mathcal{D}, & t \geq 0 \end{cases}$$

即：在 $t = 0$ 时刻， \mathcal{D} 突然建立并保持恒定。这里我们再说一下我们说，溶剂弛豫是电位移已知的过程，是因为泊松方程 $\nabla \cdot \mathcal{D}(\mathbf{r}, t) = 4\pi\rho_{\text{free}}(\mathbf{r}, t)$ ，我们本质上是体系光激发带来了电荷的改变(或者更一般地，化学反应带来的电荷分布改变)，因此我们改变的是 \mathcal{D} ，从而导致体系的外电场是发生变化的。

在这种情况下，我们求解的是在恒定 \mathcal{D} 下电场 $\mathcal{E}(t)$ 的演化：

$$\frac{d}{dt}\mathcal{E} = -\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_e\tau_D}\left(\mathcal{E} - \frac{1}{\varepsilon_s}\mathcal{D}\right), \quad t > 0$$

这个方程也是经典的一阶非齐次ODE，解为

$$\mathcal{E}(t) = \frac{1}{\varepsilon_s}\mathcal{D} + \left(\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s}\right)\mathcal{D}e^{-t/\tau_L}$$

其中 τ_L 定义为纵向弛豫时间 (longitudinal relaxation time)：

$$\tau_L = \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_s}\tau_D$$

我们看到，在这种情况下，弛豫过程的特征时间为 τ_L ，它可能与 τ_D 显著不同。

例如，在水中：

- $\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_s} \cong \frac{1}{40}$
- $\tau_D \cong 8 \text{ ps}$
- 因此 $\tau_L \approx \frac{8}{40} = 0.2 \text{ ps}$

也就是说，电场改变后电位移的平衡时间 τ_D ，与电位移改变后电场的平衡时间 τ_L ，是有可能显著不同的。整体而言，我们说溶剂的弛豫是一个电位移阶跃的过程，就是说

步骤	物理过程	关键方程
①	光激发 \rightarrow 溶质电荷分布突变	$\rho_{\text{free}}(t = 0^+) \neq \rho_{\text{free}}(t = 0^-)$
②	ρ_{free} 突变 $\Rightarrow \mathcal{D}$ 跃变	$\nabla \cdot \mathcal{D} = 4\pi\rho_{\text{free}}$
③	系统孤立 $\Rightarrow \mathcal{D}$ 保持恒定	$\partial_t \rho_{\text{free}} = 0 \Rightarrow \mathcal{D}(t) = \text{const}$
④	溶剂偶极开始响应 $\Rightarrow \mathcal{P}(t)$ 增长	动力学方程 (如 Debye 模型)
⑤	$\mathcal{P}(t)$ 增长 $\Rightarrow \mathcal{E}(t)$ 减小	$\mathcal{E}(t) = \mathcal{D} - 4\pi\mathcal{P}(t)$

步骤	物理过程	关键方程
⑥	最终达到平衡： $\mathcal{E} = \mathcal{D}/\epsilon_s$	静电平衡条件

即，分子的电荷跃迁设定了 \mathcal{D} 的值，随后，溶剂本身固有的性质是介电响应函数，那么现在我们知道了这两个，就可以根据上面的方程拿到电场的演化，也就是溶剂的极化动力学决定了 $\mathcal{E}(t)$ 如何随时间演化，但是需要注意的是溶剂极化本质上是影响 \mathcal{P} ，进而通过 $\mathcal{E}(t) = \mathcal{D} - 4\pi\mathcal{P}(t)$ 影响外电场，达到屏蔽作用。由于溶剂发生弛豫的驱动力是来源于外电场的，这意味着

- 在恒 \mathcal{E} 实验中：
 - 电场一直恒定存在；
 - 偶极子可以“从容地”旋转；
 - 所以弛豫时间就是分子转动时间 τ_D 。
- 在恒 \mathcal{D} 实验中：
 - 电场 $\mathcal{E}(t)$ 随着 $\mathcal{P}(t)$ 增大而减小；
 - 驱动力 $\propto \mathcal{E}(t)$ 本身在衰减；
 - 但是注意，尽管驱动力在衰减，这似乎是说弛豫时间是变长的，但事实上，弛豫是被加速的，此时特征时间为：

$$\tau_L = \frac{\epsilon_e}{\epsilon_s}\tau_D \ll \tau_D$$

这是因为虽然电场 $\mathcal{E}(t)$ 随 $\mathcal{P}(t)$ 增加而减小（驱动力减弱），但：

- 初始电场更高 ($\mathcal{E}_0 = \mathcal{D}/\epsilon_e$)，导致初始极化率更高；
 - 方程中的恢复系数更大： $\gamma = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_e\tau_D} \gg \frac{1}{\tau_D}$ ；
 - 系统能量迅速释放，推动快速趋向平衡；
 - 因此宏观上表现为更短的弛豫时间 $\tau_L = \frac{\epsilon_e}{\epsilon_s}\tau_D \ll \tau_D$ 。

15.3 线性响应理论

上一节的处理是用了，把溶剂看作一个均匀、各向同性的介电体，用宏观极化和均匀电场描述性质，这当然是很大程度上很粗糙的理论，因为实际中我们很多溶剂介质，离完全连续和均匀，是有一些距离的，而我们做的德拜模型的介电响应函数的形式，很多时候会失效。此外，我们采用德拜模型，溶质一开始就含参 $\tau_D, \epsilon_e, \epsilon_s$ ，这些参数不一定准，也不一定适用，而且也要预先测，由此计算出的 τ_L 确实可能误差会有一些大。此外，这个理论是完全经典，无法推广到量子的理论。

这一节我们改用新的理论，线性响应理论 (Linear Response Theory)，其核心思想是，系统的非平衡响应 = 其平衡态下的自发涨落的时间关联。这是由 Ryogo Kubo 等人在 20 世纪 50 年代建立的统计力学框架，适用于经典或量子系统。在这一小节，我们不再使用宏观 \mathcal{P} 或 \mathcal{E} ；而是关注溶质位置处的局部反应场 $\Phi(\mathbf{r}_j)$ ；并且这个 Φ 是由所有溶剂分子的偶极取向共同决定的。这个理论允许在无参数的情况下得到 τ_L ，也能得到一些体系弛豫函数相关的性质。

但是注意，无论是上一节还是这一节，都只能回答一些外部测量的期望值，在本节关注的电场的应用，自然回答的是电势的涨落。而关于具体的分布函数，高阶矩（如方差、偏度）如何变化，相空间中哪些区域被抑制或增强(哪些构型出现的更多或者更少)，这些都是无法回答的。

但至少这一节我们是从分子级开始的讨论，后续存在过渡到量子的可能性，而不像上一节经典级的连续同性假设，那就无法往量子过渡了。

模型定义

我们先从哈密顿开始

$$H = H_0 + H_1$$

- 这是标准的微扰哈密顿量分解；
- H_0 ：未受扰动时系统的能量（如纯溶剂）；
- H_1 ：由于外部扰动（如溶质电荷变化）引入的能量项。

在基础的量子力学里，在微扰论里这个形式我们应该见的不少

$$H_1 = - \sum_j A_j F_j(t)$$

我们总是写成系统变量 A_j 与外加时间依赖扰动 $F_j(t)$ 的乘积之和，从而形成一个能量项。这里的围绕能量的形式，常见的就是系统自旋和外加磁场的作用，比如上面取 $A_j = \mu_{\pm}, F_j(t) = B(t)$

现在我们考虑的是电场，那么自然的， H_1 此时就应该是与电有关的项，比如

- 若 $F_j(t) = q(t)$ (外部电荷), 则 $A_j = \Phi(\mathbf{r}_j)$ (该点电势);
- 若 $F_j(t) = \mathcal{E}(t)$ (外电场), 则 $A_j = \mu$ (偶极矩);

这里的 Φ 是要研究系统本身的性质, 其源于系统本身的电荷分布 q, μ, Q 等, 该场就会与外部系统的电荷或者密度场响应从而改变体系总的能量。

我们说溶剂的弛豫, 就是说溶质发生了极快的化学反应使得外部场, 比如说外部的电荷 $q(t)$ 瞬间改变了大小或者位置, 随后系统内部的 Φ 发生重排弛豫的过程。也就是说, 我们把溶质的瞬间电荷/偶极跃迁 (如光激发) 被视为外部扰动; 随后求解溶剂系统内部的 Φ 的响应变化。这跟上一节也是类似地, 都是认为扰动是给定的, 随后研究溶剂的演化方程。

若外部系统的电荷不止一个, 存在多个, 即当 $\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_j q_j(t)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ 时, 上式变为:

$$H_1 = \sum_j \Phi(\mathbf{r}_j) q_j(t)$$

也就是多个电荷分别叠加的形式。对于外加电荷场取为连续分布 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 的形式, 我们也是一样的可以写出相互作用哈密顿量, 把上面的求和情况写为积分即可:

$$H_1 = \int d^3r \Phi(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, t)$$

在这种情况下, $\rho(\mathbf{r})$ 被视为“外部力”, 而 $\Phi(\mathbf{r})$ 是系统对该外力的响应。我们也可以方便地将电荷分布表示为点矩 (如偶极子、四极子等), 并与相应的局域势梯度张量耦合。这里的偶极子四极子可以认为是一种数学泰勒展开技巧

假设 $\rho_{\text{solute}}(\mathbf{r})$ 是局域的 (例如一个分子或离子), 我们可以将 $\Phi_{\text{solvent}}(\mathbf{r})$ 在 \mathbf{r}_0 处做泰勒展开:

$$\Phi_{\text{solvent}}(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}_0) + (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \cdot \nabla \Phi|_{\mathbf{r}_0} + \frac{1}{2}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)_i (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)_j \partial_i \partial_j \Phi|_{\mathbf{r}_0} + \dots$$

代入 H_1 :

$$H_1 = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\Phi(\mathbf{r}_0) + (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \cdot \nabla \Phi + \frac{1}{2}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)_i (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)_j \partial_i \partial_j \Phi + \dots \right]$$

逐项积分, 定义多极矩, 第0阶: 单极项 (总电荷)

$$q = \int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \Rightarrow \quad H_1^{(0)} = q\Phi(\mathbf{r}_0)$$

第1阶: 偶极项

$$\mu_i = \int (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)_i \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \Rightarrow \quad H_1^{(1)} = \mu_i \partial_i \Phi = \boldsymbol{\mu} \cdot \nabla \Phi(\mathbf{r}_0)$$

四极项

$$Q_{ij} = \int (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)_i (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)_j \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \Rightarrow H_1^{(2)} = \frac{1}{2} Q_{ij} \partial_i \partial_j \Phi = \frac{1}{2} \mathbf{Q} : \nabla \nabla \Phi(\mathbf{r}_0)$$

注：有时定义无迹四极矩 $Q_{ij}^{\text{traceless}} = Q_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} Q_{kk}$ ，以消除单极贡献。

继续展开可得更高阶项，如：

$$H_1^{(3)} \propto \mathbf{\Omega} : \nabla \nabla \nabla \Phi$$

所以整体为：

$$H_1 = q\Phi(\mathbf{r}_0) + \boldsymbol{\mu} \cdot \nabla \Phi(\mathbf{r}_0) + \frac{1}{2} \mathbf{Q} : \nabla \nabla \Phi(\mathbf{r}_0) + \dots$$

显然我们研究的往往是系综，即溶剂本身存在的形式是多样的，对应的 Φ 也是无数的，我们实验能观察到是其期望值，那么此时我们的能量是

$$H_1 = q\langle\Phi(\mathbf{r}_0)\rangle + \boldsymbol{\mu} \cdot \langle\nabla\Phi(\mathbf{r}_0)\rangle + \frac{1}{2} \mathbf{Q} : \langle\nabla\nabla\Phi(\mathbf{r}_0)\rangle + \dots$$

其中 $\langle\cdots\rangle$ 表示在扰动存在下该可观测量的通常平均值。显然其中我们看第一项，由电荷 q 引起的平均势 $\langle\Phi\rangle$ 在线性响应近似下，虽然说我们无法给出具体的观测平均值的结果，但是显然，其正比于该电荷 q ，即：

$$q\langle\Phi\rangle = \alpha q$$

因此，在外界系统创建电荷 q 所需的能量为：

$$\int_0^q dq' \langle\Phi\rangle q' = \int_0^q dq' \alpha q' = \frac{1}{2} \alpha q^2 = \frac{1}{2} q\langle\Phi\rangle$$

现在将线性响应理论应用于外部力突变后发生的弛豫过程（见第11.1.2节）。考虑一个简单情形： $H_1 = -AF(t)$ ，其中 $F(t)$ 具有如下形式：

$$F(t) = \begin{cases} -q, & t < 0 \\ 0, & t \geq 0 \end{cases}$$

即在某一个固定位置突然增加一个正电荷 q ，其中 $-A = \Phi$ 是该位置的电势。这个情形类似于一开始我们提到的光激发为体系突然带来了一个负电荷。

Kubo 泛函公式

我们需要引用这样的公式来求解，在统计物理中，线性响应理论的核心公式（Kubo 泛函）是：

对于一个微扰 $H_1(t) = -AF(t)$ ，系统对某个可观测量 B 的响应为：

$$\langle B(t) \rangle - \langle B \rangle_0 = \beta \int_{-\infty}^t dt' F(t') \langle [A(0), B(t')] \rangle_0 \quad (11.15)$$

其中：

- A, B 是两个力学量（Heisenberg 图像下）；
- $F(t)$ 是外部力（force）；
- $\langle \cdots \rangle_0$ 是在未扰动哈密顿量 H_0 下的平衡系综平均；
- $\beta = 1/k_B T$ ；
- $[A, B]$ 是交换子（经典极限下变为泊松括号或直接退化为关联函数）。

这就是著名的 Kubo 公式。

但在许多经典系统（如溶剂化）中，若 A 和 B 是对易的变量（如电势和电荷），且系统初始处于平衡态，则可简化为：

$$\langle B(t) \rangle - \langle B(\infty) \rangle = \beta \int_{-\infty}^t dt' F(t') \langle A(0) B(t') \rangle_0^c$$

其中 $\langle \cdots \rangle^c = \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle$ 是关联函数。对于自关联函数 $\langle A(0) A(t) \rangle^c$ ，下面的写法往往采用 $\langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle$ 的形式，是等价的。其中各项定义为

- $\Phi(t)$ ：溶剂在溶质位置产生的瞬时反应场电势；
- $\langle \Phi \rangle$ ：长时间平均值（平衡态下的平均响应，微扰前）；
- $\delta \Phi(t) = \Phi(t) - \langle \Phi \rangle$ ：瞬时涨落；

我们现在把一般公式 (11.15) 应用于当前场景：

通用符号	当前物理意义
$H_1 = -AF(t)$	微扰哈密顿量
$F(t)$	外部“力” → 实际上是电荷的变化
A	与力共轭的“位移”变量 → 这里是电势 Φ
B	我们关心的响应量 → 也是电势 Φ

因此现在，我们使用公式 (11.15)，并将其中的 B 替换为 Φ ，因为我们关心的是电荷所在位置的静电势响应。

同时引入一点记号变化： $\langle B \rangle_0$ 是在未扰动哈密顿量 H_0 下可观测测量 B 的平均值，它也等于 $\langle B(t) \rangle$ 在 $t \rightarrow \infty$ 时的极限值。因此我们可以写作 $\langle B(\infty) \rangle$ 而非 $\langle B \rangle_0$ 。

溶剂化函数

将 $B = \Phi$ 、 $A = -\Phi$ 、 $F = -q$ 代入 (11.15)，得到：

$$\langle \Phi(t) \rangle - \langle \Phi(\infty) \rangle = \beta q \langle \Phi(0) \Phi(t) \rangle_0^c = \beta q \langle \delta \Phi(0) \delta \Phi(t) \rangle_0$$

等式右边的下标 0 表示平均是在未扰动哈密顿量下进行的，这里取为 H_0 —— 即 $t > 0$ 时的哈密顿量。然而，在线性响应理论中，我们同样也是可以用总哈密顿量 $H = H_0 + H_1$ 来计算这个平均值的，这不会引起结果改变，这是因为微扰哈密顿带来的影响：

$$\beta q (\langle \delta \Phi(0) \delta \Phi(t) \rangle_{H_0} - \langle \delta \Phi(0) \delta \Phi(t) \rangle_H)$$

作为微扰，这是必须是 q^2 阶的小量，而物理上，我们可以反过来计算，考虑增加的是负电荷：从 $F(t) = 0$ ($t < 0$) 变为 $F(t) = -q$ ($t > 0$)，从而交换 H_0 和 H 的角色，而线性响应结果不变。

我们发现：当溶剂中某一点的电荷突然改变 q 时，该点的电势变化为：

$$\langle \Phi(t) \rangle - \langle \Phi(\infty) \rangle = \frac{q}{k_B T} \langle \delta \Phi(0) \delta \Phi(t) \rangle \quad (15.26)$$

根据我们之前讨论创造电荷时要注入的能量，就是说是相应溶剂化能差的线性响应近似。我们可以定义一个溶剂化函数 (solvation function)，形式为：

$$S(t) \equiv \frac{E_{\text{solv}}(t) - E_{\text{solv}}(\infty)}{E_{\text{solv}}(0) - E_{\text{solv}}(\infty)} \quad (15.28)$$

在上述我们的推导中，由于能量直接与 Φ 成比例，那么分子分母变为：

$$S(t) = \frac{\langle \Phi(t) \rangle - \langle \Phi(\infty) \rangle}{\langle \Phi(0) \rangle - \langle \Phi(\infty) \rangle} \quad (15.29)$$

再利用推导出来的 (15.26) 代入分子，此外令其中 $t = 0$ 代入分母，我们得到：

$$S(t) \stackrel{\text{LR}}{=} C(t) \equiv \frac{\langle \delta \Phi(0) \delta \Phi(t) \rangle}{\langle \delta \Phi^2(0) \rangle} \quad (15.30)$$

这个非平衡溶剂化函数 $S(t)$ 是可以直接观测的（例如通过监测动态谱线位移，如图15.2所示），在这一节的线性响应近似理论下，我们看到该函数等于溶质离子位置处溶剂响应电势的平衡涨落时间关联函数 $C(t)$ 。

并且我们看到了溶剂化函数，就是自关联函数，这意味着，我们如果可以进行MD模拟拿到自关联函数，也就是溶剂化函数。我们只需要

步骤 1：构建系统

- 放一个溶质分子（如苯甲腈、香豆素等）到水盒子中；
- 使用力场（如 AMBER、OPLS）或从头算（AIMD）进行模拟；
- 系综：NVT 或 NPT，温度控制好。

步骤 2：定义反应场电势 $\Phi(t)$

在溶质所在位置（通常是电荷中心或偶极中心），计算由所有溶剂分子产生的静电势：

$$\Phi(t) = \sum_{i \in \text{solvent}} \frac{q_i(t)}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i(t)|} + \sum_{i \in \text{solvent}} \frac{\boldsymbol{\mu}_i(t) \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i(t))}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i(t)|^3}$$

- 如果溶剂是极性分子（如水），主要贡献来自偶极；
- 可通过 LAMMPS、GROMACS、CP2K 等软件输出偶极/电荷分布，再后处理计算 $\Phi(t)$ ；
- 或使用“探针电荷法”在固定点计算静电势（如 VMD、APBS、or custom script）。

步骤 3：时间平均与涨落

- 对 $\Phi(t)$ 做长时间平均： $\langle \Phi \rangle_0 = \frac{1}{T} \int_0^T \Phi(t) dt$
- 计算涨落： $\delta\Phi(t) = \Phi(t) - \langle \Phi \rangle_0$

步骤 4：计算关联函数

$$C(t) = \frac{\langle \delta\Phi(0)\delta\Phi(t) \rangle}{\langle \delta\Phi^2 \rangle} = \frac{1}{\langle \delta\Phi^2 \rangle} \cdot \frac{1}{T} \int_0^{T-t} \delta\Phi(t') \delta\Phi(t' + t) dt'$$

- 使用 FFT 快速计算（`numpy.correlate`，`scipy.signal.correlate`）；
- 归一化后得到 $C(t)$ ，即为预测的 $S(t)$ 。

如此我们就拿到了溶剂化函数。又考虑溶剂化函数，其形式为

$$S(t) = \frac{E(t) - E(\infty)}{E(0^+) - E(\infty)}$$

观察可以知道，这个函数的值应该是一个从1开始，随时间增长不断下降，最终趋于0的函数。也就是该函数本质上表征了，其从被微扰的一刻开始，能量下降恢复度；刚开始微扰的时候没有恢复能量，值为1，随后越来越稳定，趋近于0。因此，本质上这跟弛豫时间是挂钩的，即我们常常可以假设其形式应该为指数下降

$$S(t) = \frac{E(t) - E(\infty)}{E(0^+) - E(\infty)} \rightarrow e^{-t/\tau_L}$$

显然对 $S(t)$ 积分，就会得到特征弛豫时间，这是溶剂的响应时间，自然记为 τ_L ，这跟我们上一节讨论的是一个东西，只是上一节我们是经验参数得到的 $\tau_L = \frac{\epsilon_e}{\epsilon_s} \tau_D$

当然，我们本身跑MD就能拿到 $S(t)$ 的具体形式，如果其不满足指数衰减的形式，也不必强求，可能体系确实存在较稳定的过渡态，形成一个平台期，但上一节的理论是完全无法处理这种情况的，而这一节，确实是有这个能力。

整体而言，我们与上一节的对比，如下

特征	连续介质模型	线性响应理论
溶剂描述	连续、均匀介质	离散、多体热力学系统
响应机制	极化 \mathcal{P} 发展	电势涨落 $\delta\Phi(t)$ 关联
时间演化	唯象方程（如 Debye）	从平衡涨落推导
输入参数	$\epsilon_s, \epsilon_e, \tau_D$	分子力场（如 TIP3P 水）
是否含微观结构	否	是（氢键、局域有序等）
是否可预测 $S(t)$ 形状	只能单指数或固定函数	可预测任意复杂形状（多指数、非指数）
实现方式	解微分方程	分子模拟 + 数据分析
是否“量子”？	经典	通常是经典统计，但可推广到量子

关于想要找扰动后的运动趋势，最稳定构型等等，这些理论当然做不到——事实上现在也没什么很好的方法找一类系统的稳定构型，跑MD速度有限，大系统跑不动同时大系统的相空间太大，初始能量给小了越不过势垒可能探索不到新的相区域，初始能量给高了又容易跑崩。因此这两节的内容，能回答统计上的信息，基本上就已经做的不错了。

15.4 溶剂化动力学的讨论

本章的内容虽然不多，但是溶剂化过程却并非是无意义的，其作为化学反应的驱动力背景

- 溶剂化直接影响电荷重排过程（如电子转移、质子转移）；
- 特别是下一章将讨论的电子转移反应（electron transfer reactions）；
- 溶剂的极化弛豫决定了反应是否能跨越活化能垒（见 Marcus 理论）；

即，在一些化学反应中，溶剂是反应的“参与者”，不是旁观者。

关于溶剂的弛豫过程的具体发生了什么，近几十年来也有一些猜想和实验：

问题	传统观点	新发现（本节核心）
溶剂化是扩散过程吗？	是， 由分子扩散和转动主导 (Debye)	否：前 70% 是弹道运动，快于碰撞
连续介质模型有效吗？	对宏观性质有效	对飞秒过程失效： 忽略分子离散性和局部结构
线性响应理论普适吗？	是，小扰动下成立	有条件成立： 在强极性探针或结构扰动下可能失效
溶剂响应时间由 τ_D 决定？	是	否：实际响应由 $\tau_L = \frac{\epsilon_e}{\epsilon_s} \tau_D$ 主导， 且含多尺度成分

15.5 量子溶质

考虑一个量子效应显著的溶质，例如，一个电子，其主导的溶剂化效应，与之前的相比，会复杂很多，此时，溶剂化效应将不再是由溶剂动力学完全主导的过程，这是因为。

考虑电子位置涨落的标准差的定义

$$\langle (\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle)^2 \rangle^{1/2} = \langle \Psi(\mathbf{r}, t) | (\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle)^2 | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle^{1/2}$$

- $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ：电子在液体中的波函数（可能是含时的）；
- $(\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle)^2$ ：偏离平均位置的平方；
- 整体表示电子在溶剂中→局域化程度→的度量。

此时我们研究溶剂化的过程，尽管电子是溶质，但我们也需要研究这个量随时间演化，即研究电子的局域化程度随时间的演化：

- 初始：电子可能是自由的、离域的（ Δr 大）；
- 随着溶剂重排，形成“溶剂穴”(solvent cavity)，电子被束缚；
- 波函数收缩 → Δr 减小 → 但注意：→动能反而增加→（不确定性原理）！

因此→电子溶剂化不仅是周围溶剂的势能降低的过程，更是溶质本身量子态重构的过程→。即，用表格表示

离子溶剂化	电子溶剂化
主要是→势能降低→的过程： 带电离子吸引极性溶剂分子 → 极化 → 释放能量	涉及→势能和动能的复杂竞争→

除此之外，还有更麻烦的事，即量子效应显著时，电子可能存在多个电子态允许相互转化。即，之前考虑的离子溶剂化作为一个经典过程，不会涉及不同电子态的势能面越前问题

离子溶剂化	电子溶剂化
基本上是→经典过程→： 离子在固定电荷下，溶剂偶极围绕它转动 → 沿单一势能面弛豫	涉及→多个电子态→和→ 非绝热跃迁→

- →离子溶剂化→：
 - 离子电荷固定 → 溶剂感受到的势场固定；
 - 溶剂分子在其上做经典运动（转动、扩散）；
 - 可用朗之万方程或连续介质模型描述；
 - 即使有氢原子运动（如水中），也只是轻质量引起的修正。
- →电子溶剂化→：
 - 电子本身是量子客体，其波函数与溶剂极化→自洽耦合→；
 - 存在多个电子态：
 - 高能态：电子较离域；
 - 低能态：电子局域于 cavity 中；
 - 溶剂重排过程中，电子可能从一个态→非绝热地跃迁→到另一个态；
 - 因此整个过程不能用单个势能面描述，必须考虑→非绝热耦合→（nonadiabatic transitions）；

实验中，上述的电子溶剂化过程的多个吸收峰确实已经观测到了。要解决这类量子效应显著的问题，恐怕不得不采用量子动力学进行模拟。

文本最后指出：

“the process of electron solvation offers another example of a localized quantum process taking place in an otherwise essentially classical environment.”

这正是现代非平衡统计物理的核心主题之一。

值得一提的是，除了本章的问题外，前面几章也有类似的需要量子处理的系统，包括：

系统	量子部分	经典环境
1. 电子溶剂化	电子波函数演化	溶剂分子转动/平动
2. 高频分子振动弛豫（Ch.13）	振动能级跃迁	溶剂热浴
3. 电子转移反应（Ch.16）	电子在供体/受体间跃迁	溶剂重排

这些系统的共同特征都是

- 一个小的量子子系统；
- 耦合到一个大的、可以用经典统计描述的环境；
- 因此，往往我们采用非平衡动力学由量子-经典混合动力学方法模拟（如 Ehrenfest、surface hopping、QCLE 等）。