

《高等物理化学》

(凝聚相) 化学动力学部分

史强, qshi@iccas.ac.cn, 82616163

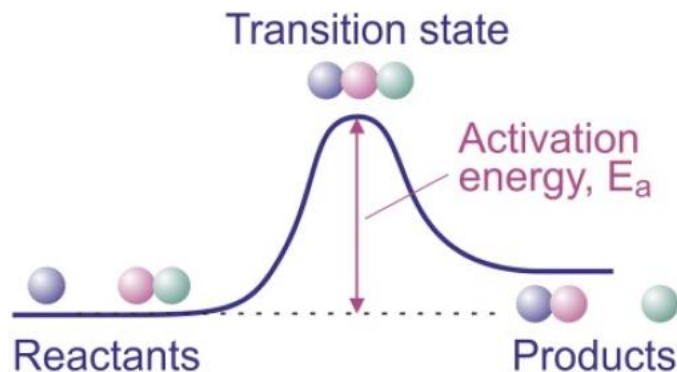
- (1) 势能面的概念, 过渡态理论;
- (2) 电子转移反应;
- (3) 激发态能量转移;
- (4) 吸收发射光谱、时间分辨光谱。

闫亚明, yanyaming@iccas.ac.cn, 62564822
柳燕莺, liuyanying@iccas.ac.cn, 62564822

2018.11.22, Lecture 2

- (1) 玻恩-奥本海默近似
- (2) 绝热态和透热态
- (3) 电子转移反应的物理图象
- (4) 电子转移速率1: 线性响应理论
- (5) 小结

上节内容回顾



$$k_{TST} = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$k = \alpha_{tunnuling} K_{recrossing} K_{ZPE} k_{TST}^{classical}$$

隧穿修正

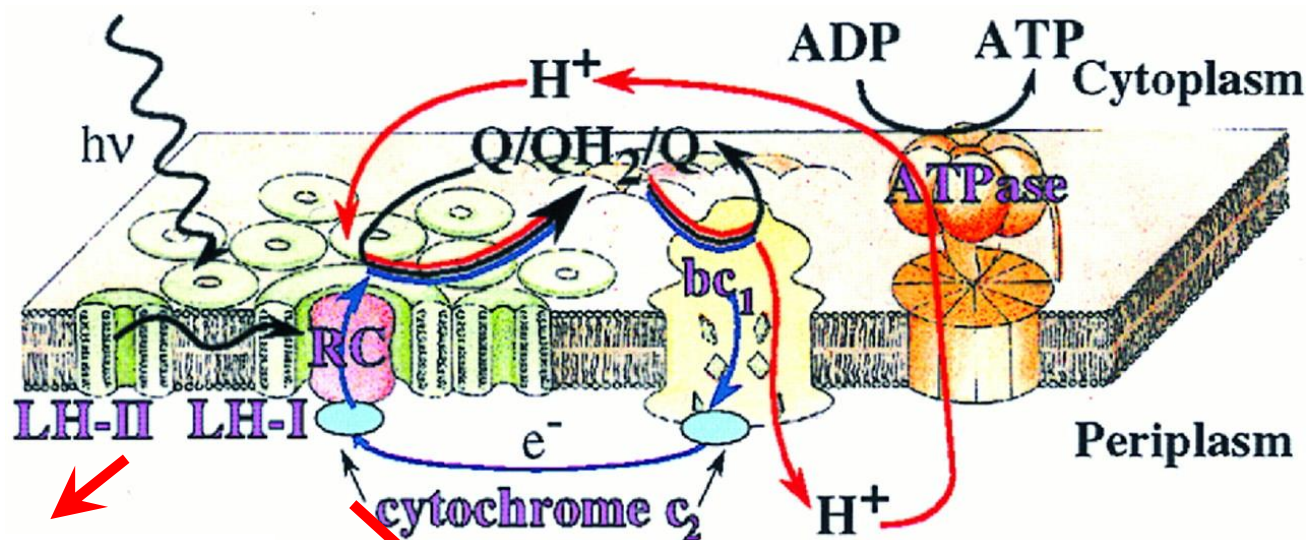
反复穿越
交叉面修正

零点能修正

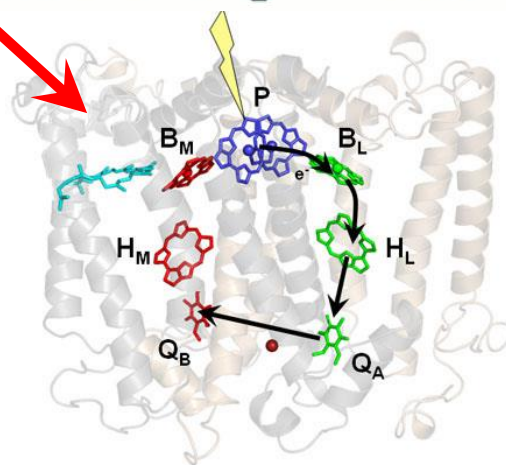
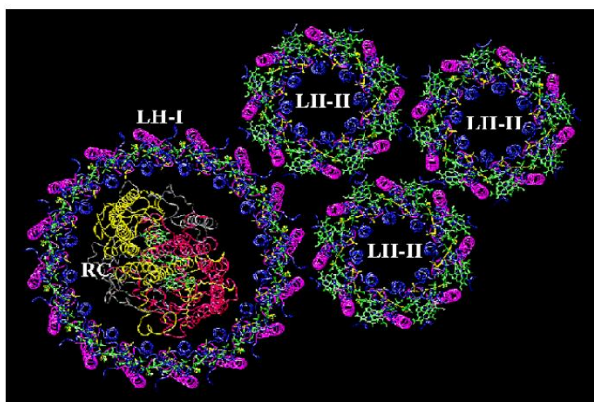
单个势能面上原子核的运动规律

化学中的电子过程

光合作用体系中的电子过程



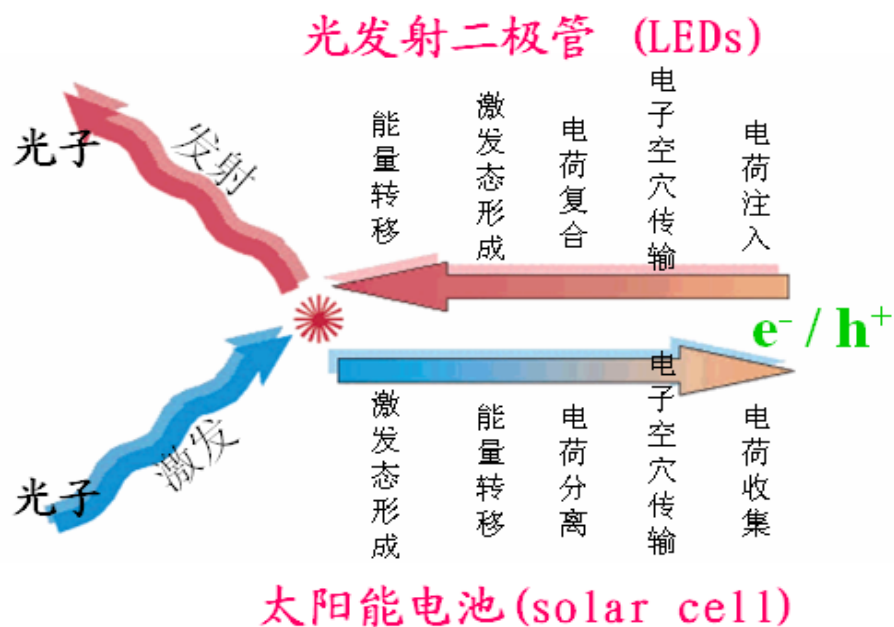
捕光体系 (light-harvesting, LH)



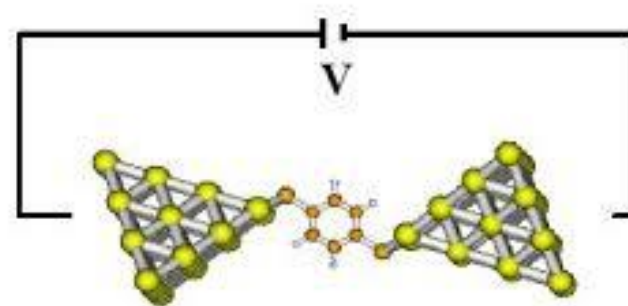
...

LH2: 吸收太阳光 & 能量转移

分子材料与器件

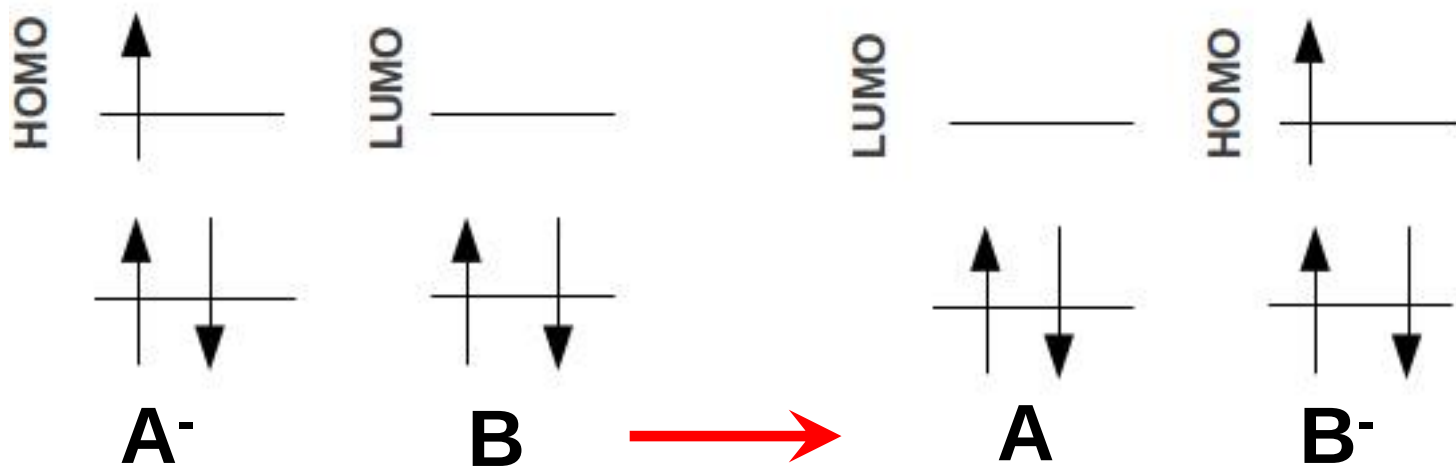


有机光电材料

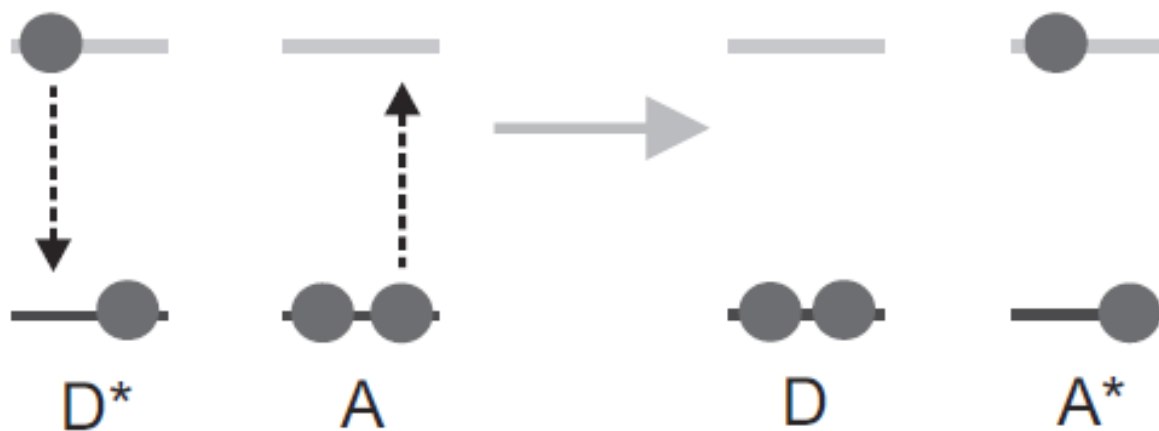


分子结器件

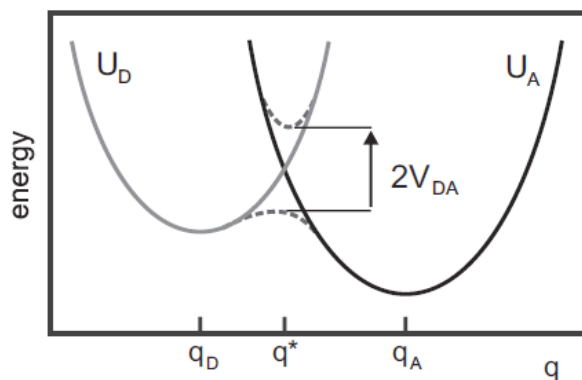
电子转移



激发态能量转移



电子转移速率： Marcus公式



$$k_{ET} = K^2 \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 k_B T \lambda}} \exp \left\{ -\frac{(-\Delta \varepsilon + \lambda)^2}{4 \lambda k_B T} \right\}$$

指前因子

活化能

R. A. Marcus, 1992
Nobel Prize
Theory originally
developed in 1955-56

1. 为什么是两个势能面？它们代表什么？
2. 电子转移反应是怎么发生的？
3. 反应的过渡态是什么，反应坐标是什么？
4. Marcus公式里的耦合常数 K , ΔG 和 λ 是什么？
5. 电子转移反应速率公式是怎么得到的？

本节参考书目

- **B0近似，多个势能面上的运动：**

May and Kuhn, “**Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems**”

A. Nitzan, “**Chemical dynamics in condensed phases**”.

- **电子转移的基本概念、物理图像：**

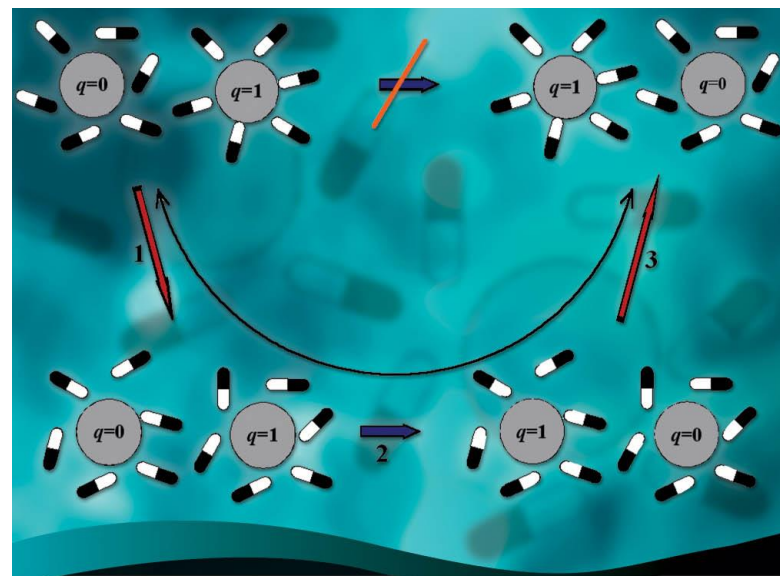
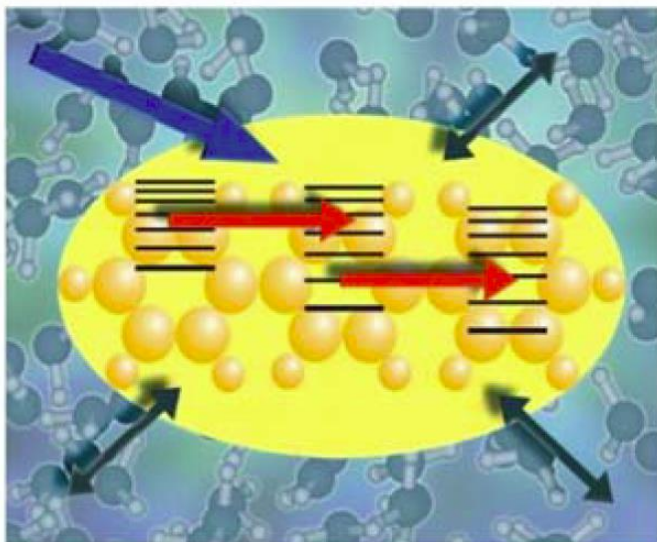
David Chandler Essay Chap.2 in “**Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations**” Eds. Berne and Cicotti (Chandler 主页可下载
gold.cchem.berkeley.edu/Pubs/DC154.pdf)

Volkhard May, Oliver Kühn

WILEY-VCH

Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems

Third, Revised and Enlarged Edition



Chemical Dynamics in Condensed Phases

Relaxation, Transfer, and Reactions in Condensed Molecular Systems

Abraham Nitzan

OXFORD GRADUATE TEXTS

May and Kuhn, Chap. 2, 7

Nitzan, Chap. 16

电子转移理论

1. 玻恩-奥本海默近似
2. 绝热态和透热态
3. 电子转移理论
 - 3.1 电子转移的物理图像
 - 3.2 电子转移反应速率
 - 3.2.1 用线性响应理论计算反应速率
 - 3.2.1 Landau-Zener 公式
 - 3.2.3 Bixon-Jortner 公式
 - 3.3 电子转移反应的微观模型

包含多个电子态的势能面

玻恩-奥本海默近似

Why Born-Oppenheimer Approximation?

- 势能面的概念（电子和核运动分开处理）
- 不同势能面上运动的耦合（电子转移涉及至少两个势能面）

1. 玻恩-奥本海默近似

电子-原子核体系总的哈密顿量

$$H_{mol} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

原子单位：电子质量=1，电荷=1，...

$$H_{mol} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

电子动能

原子核动能

原子核-
电子间库
仑吸引

原子核库
伦排斥

电子间库
伦排斥

对总的哈密顿量进行再划分

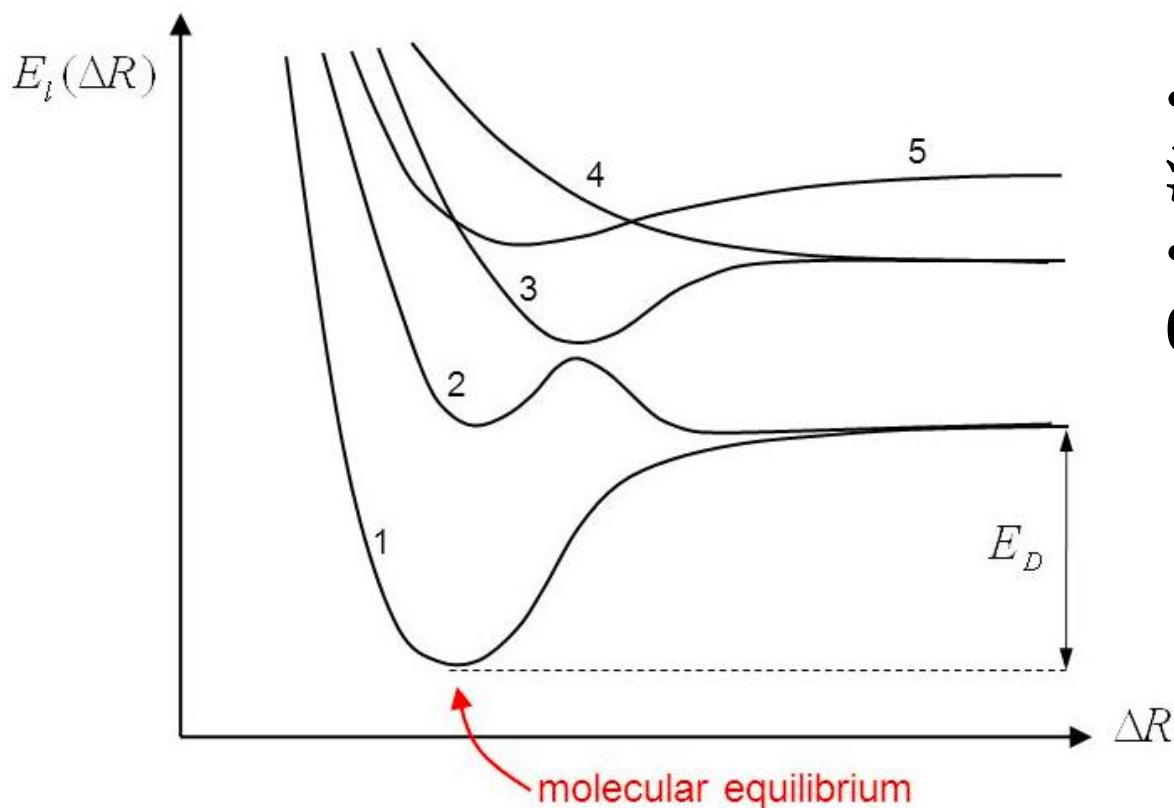
$$H_{mol} = T_{nuc}(\mathbf{R}) + T_{el}(\mathbf{r}) + V_{el-nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{nuc-nuc}(\mathbf{R}) + V_{el-el}(\mathbf{r})$$

第一步：先考虑与电子相关的项——核坐标变成一个参数

$$H_{el} = T_{el}(\mathbf{r}) + V_{el-nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{el-el}(\mathbf{r})$$

求解电子自由度的薛定谔方程（势能面的概念）

$$H_{\text{el}}(R)\phi_a(r; R) = E_a(R)\phi_a(r; R)$$



双原子分子势能面

- 平衡位置，基态到激发态能级差**2-3eV**;
- 振动能级差，**0.01-0.4eV**

原因：电子质量远小于原子核质量

存在问题区域：高激发态、远离平衡构型

绝热过程和非绝热过程

Adiabtic and diabatic processes

- 热力学里的绝热过程：外界条件改变足够慢，系统处在准平衡状态
1. 绝热(adiabatic)情况，原子核运动慢，电子完全跟随原子核，只需要考虑原子核的运动，
 2. 透热(diabatic)情况，电子不能完全跟随原子核，需要考虑不同势能面上的耦合运动

电子和原子核的耦合运动

总的波函数按电子本征态展开（目标：原子核运动方程）

$$\psi(r; R) = \sum_a \chi_a(R) \phi_a(r; R) .$$

$$H_{\text{mol}} \psi(r; R) = (H_{\text{el}}(R) + T_{\text{nuc}} + V_{\text{nuc-nuc}}) \sum_a \chi_a(R) \phi_a(r; R)$$

$$= \sum_a [E_a(R) + V_{\text{nuc-nuc}}] \chi_a(R) \phi_a(r; R)$$

$$+ \sum_a T_{\text{nuc}} \chi_a(R) \phi_a(r; R)$$

原子核动能项：
同时作用在两项上

$$= \mathcal{E} \sum_a \chi_a(R) \phi_a(r; R) .$$

核心问题是动能项

$$\begin{aligned}\int dr \phi_b^*(r; R) H_{\text{mol}} \psi(r; R) &= [E_b(R) + V_{\text{nuc-nuc}}] \chi_b(R) \\ &+ \sum_a \int dr \phi_b^*(r; R) T_{\text{nuc}} \phi_a(r; R) \chi_a(R) \\ &= \mathcal{E} \chi_b(R) .\end{aligned}$$

$$P_n = -i\hbar \nabla_n$$

$$\begin{aligned}T_{\text{nuc}} \phi_a(r; R) \chi_a(R) &= \sum_n \frac{1}{2M_n} P_n P_n \phi_a(r; R) \chi_a(R) \\ &= \sum_n \frac{1}{2M_n} P_n [\phi_a(r; R) P_n \chi_a(R) + \chi_a(R) P_n \phi_a(r; R)]\end{aligned}$$

$$T_{\text{nuc}} \phi_a(r; R) \chi_a(R) = \sum_n \frac{1}{2M_n} \left\{ [P_n^2 \phi_a(r; R)] \chi_a(R) \right. \\
+ 2[P_n \phi_a(r; R)] P_n \chi_a(R) \\
\left. + \phi_a(r; R) P_n^2 \chi_a(R) \right\}. \quad \text{“正常”核动能算符}$$

为了得到核运动的方程，需要处理另外两项（非绝热项）

$$\Theta_{ab} = \int dr \phi_a(r; R) T_{\text{nuc}} \phi_b(r; R) \\
+ \sum_n \frac{1}{M_n} \left[\int dr \phi_a(r; R) P_n \phi_b(r; R) \right] P_n .$$

$$(T_{\text{nuc}} + E_a(R) + V_{\text{nuc-nuc}} + \Theta_{aa} - \mathcal{E}) \chi_a(R) = - \sum_{b \neq a} \Theta_{ab} \chi_b(R) .$$

核运动波函数在不同势能面上的运动是相互耦合的
 方程到目前为止还是精确的（求解困难）

Θ_{ab} : 非绝热耦合项（涉及两个势能面）

Θ_{aa} : 对单个势能面的非绝热修正

$$U_a(R) = E_a(R) + V_{\text{nuc-nuc}}(R) + \Theta_{aa} .$$

单个势能面的非绝热修正一般很小，仅在极高精度的光谱计算中需要考虑（例如水分子振转光谱 cm^{-1} 精度的计算， $1\text{kcal/mol}=349.75\text{cm}^{-1}$ ）

BO近似：忽略非绝热（耦合）项 $\Theta_{ab} = 0$

$$H_a(R)\chi_a(R) = (T_{\text{nuc}} + U_a(R))\chi_a(R) = \mathcal{E}\chi_a(R) ,$$

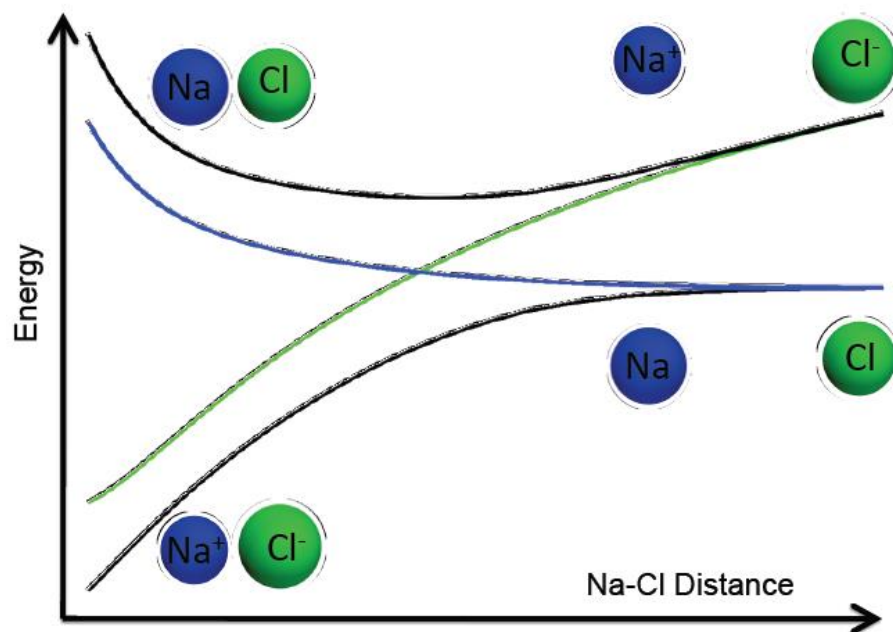
多数情况下非对角项和对角项都忽略，实现了核运动和电子运动的分离

B0近似的重要意义

1. 将电子运动和原子核运动分离，电子部分问题即量子化学（**电子必须做量子力学处理**），核运动在单个势能面上进行，极大地简化了问题（电子-原子核耦合运动至今还是一个难题）
2. 单个势能面上的运动有很好的经典近似（**化学问题中，核运动经常可做经典近似**），多个势能面上的运动没有广泛适用的经典近似。

2. 绝热态与透热态

Adiabatic states VS Diabatic states



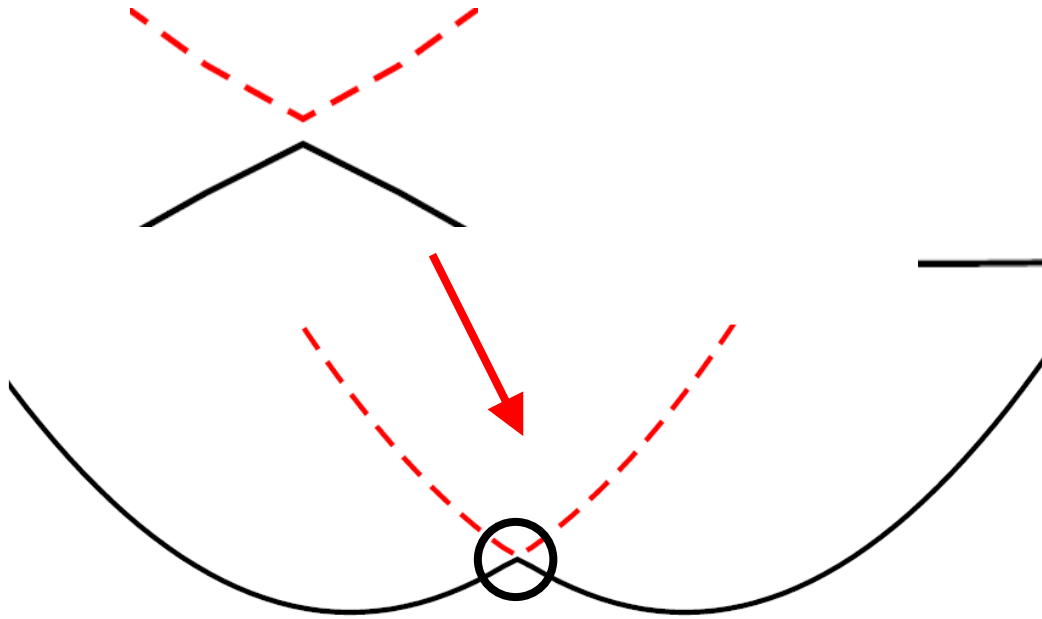
绝热态：给定核构型下电子哈密顿量的本征态（定义明确）

透热态：保持电子波函数特性的电子态（不唯一）

绝热态计算简便，透热态更反映化学键的本质

例子1：一维回避交叉

Avoided Crossing



Derivative Coupling



耦合（能级劈裂）越小，
导数耦合越尖锐

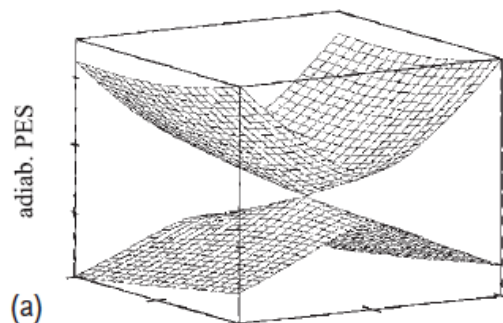
势能面间耦合形式不同：

绝热态： $\Theta_{ab} : P, P^2$ ，耦合是动量算符（一般保留一次项）

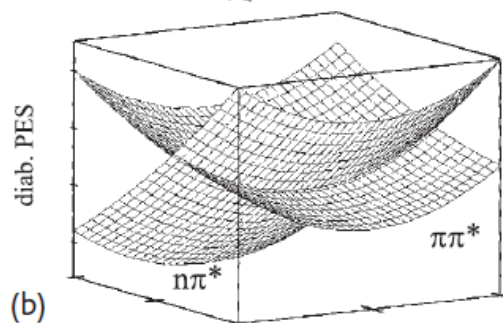
透热态： $V(R)$ ，或者是常数 V ，耦合只与坐标有关

例子2：锥形交叉 (May/kuhn ch.2.7)

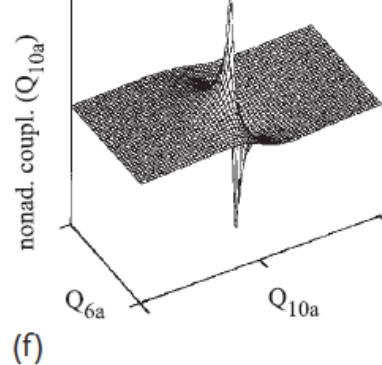
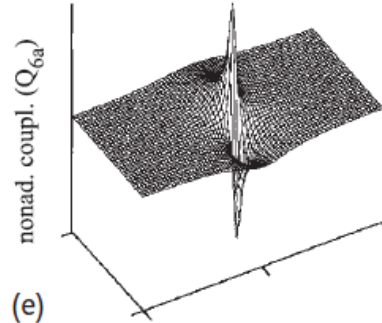
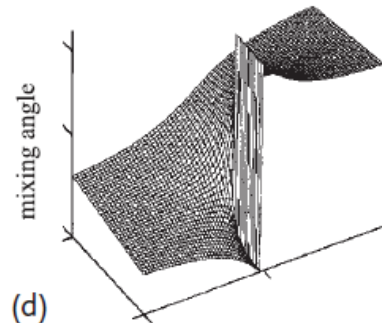
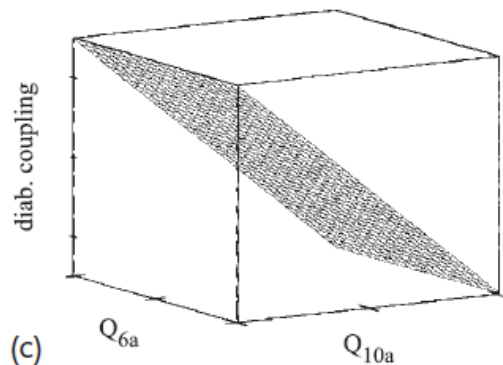
绝热势能面



透热势能面



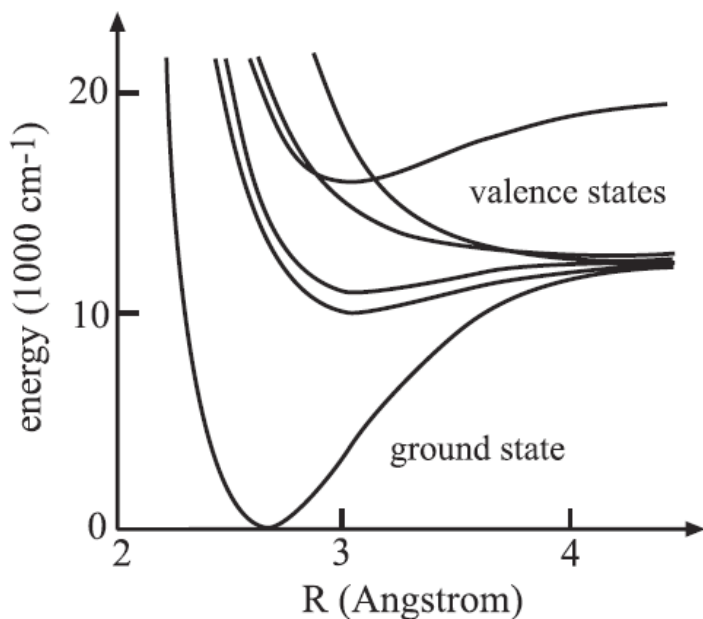
透热耦合



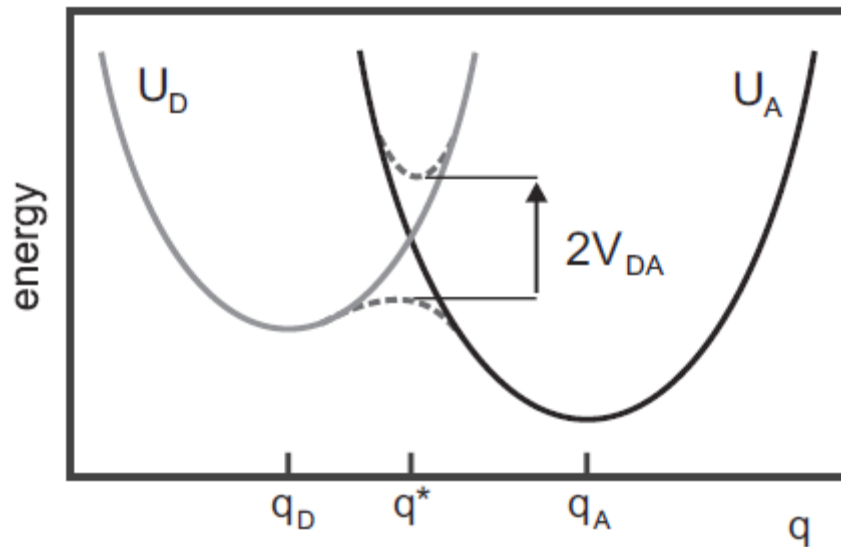
绝热耦合

需要考虑多势能面运动的问题

1. 非绝热耦合较大—势能面交叉或接近交叉

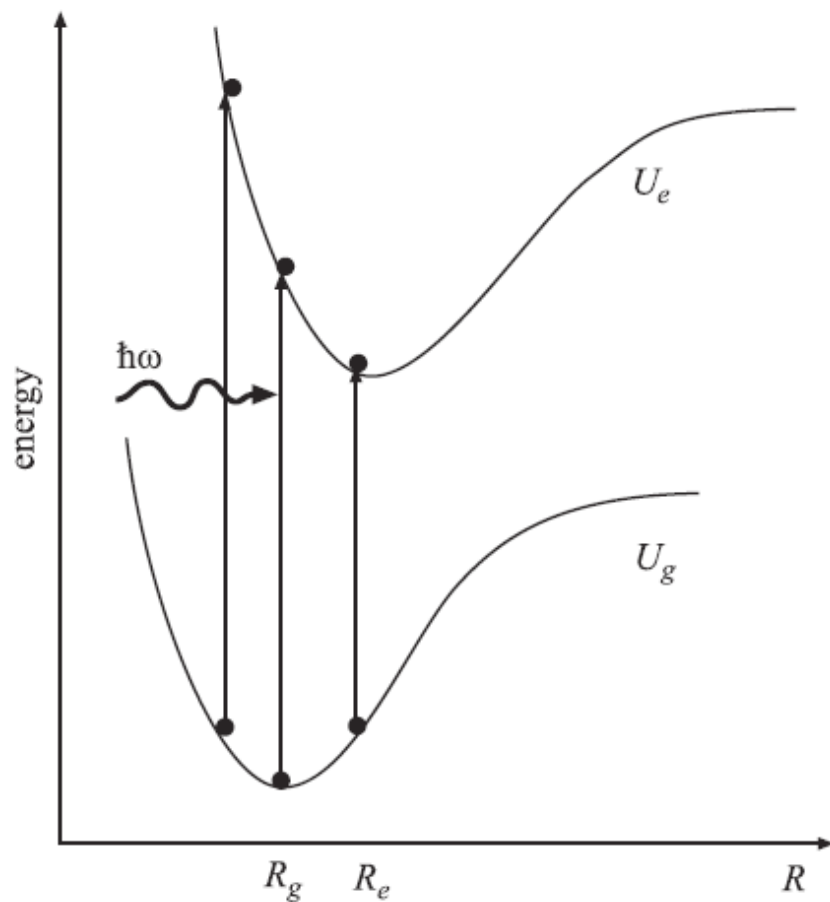


激发态化学反应

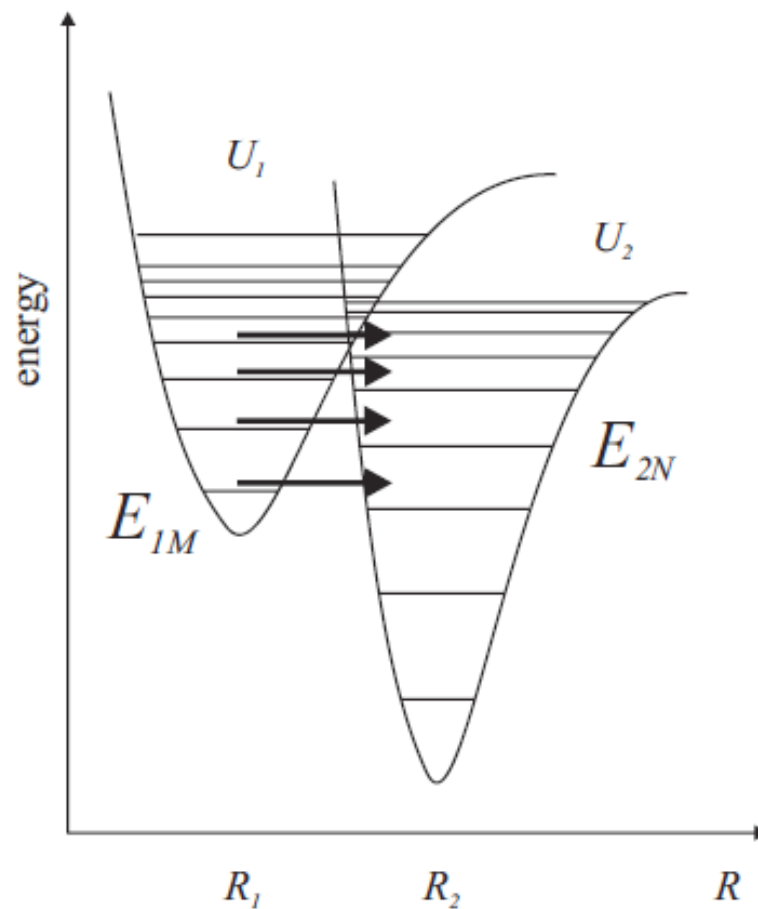


电子转移

2. 势能面之间的跃迁



辐射跃迁、光谱



非绝热耦合引起的无辐射跃迁、能量转移

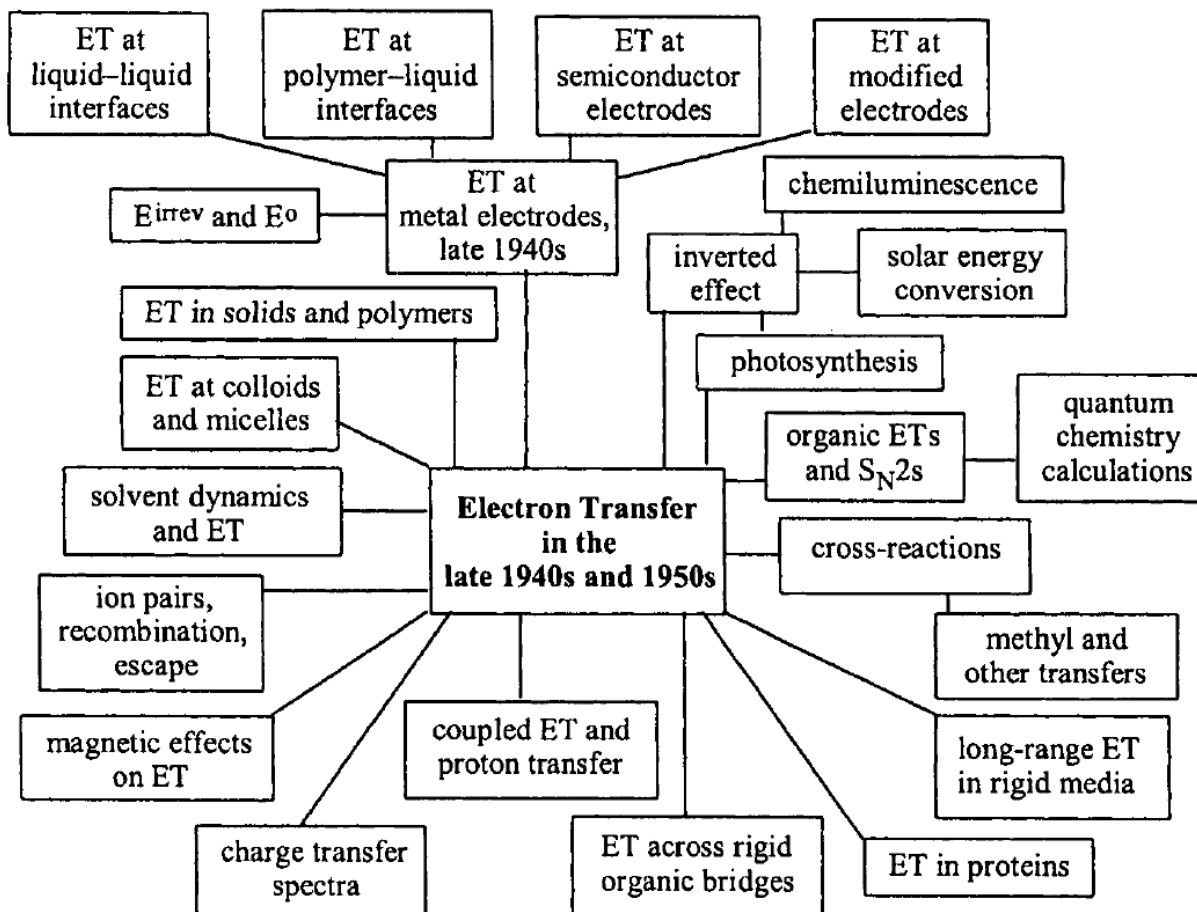
电子转移理论

1. 玻恩-奥本海默近似
2. 绝热态和透热态
3. 电子转移理论
 - 3.1 电子转移的物理图像
 - 3.2 电子转移反应速率
 - 3.2.1 用线性响应理论计算反应速率
 - 3.2.1 Landau-Zener 公式
 - 3.2.2 Marcus 公式
 - 3.2.3 Bixon-Jortner 公式
 - 3.3 电子转移反应的微观模型

3. 电子转移理论

- 电子转移反应发生在**不同的势能面之间**（不处理单个势能面上的电荷转移）
- **透热表象与绝热表象**（May & Kuhn book Chap. 2.7）
- **核运动在理解电子转移中的重要性**（电子转移的过渡态由核运动的涨落达到）

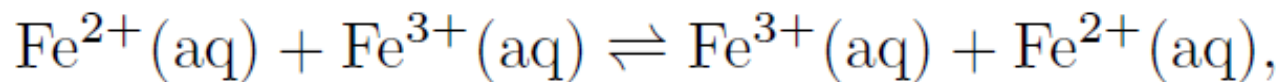
电子转移反应的普遍性



Marcus 2000, Preface in "Electron transfer in chemistry"

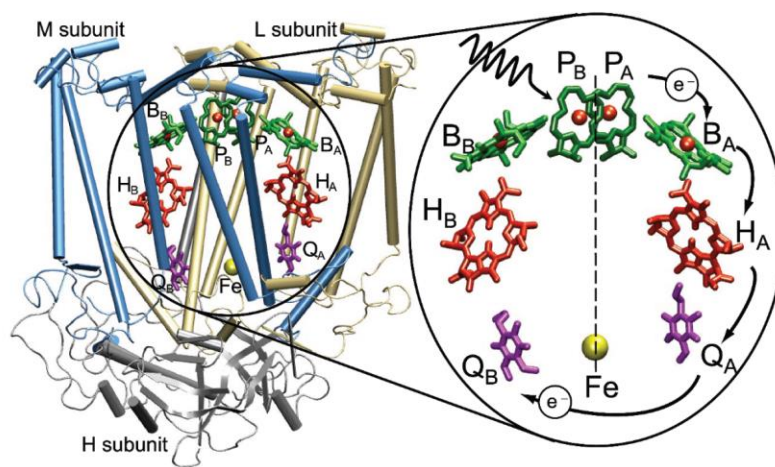
电子转移反应举例

1. 溶液中的自交换反应, (40s-50s, 早期工作)

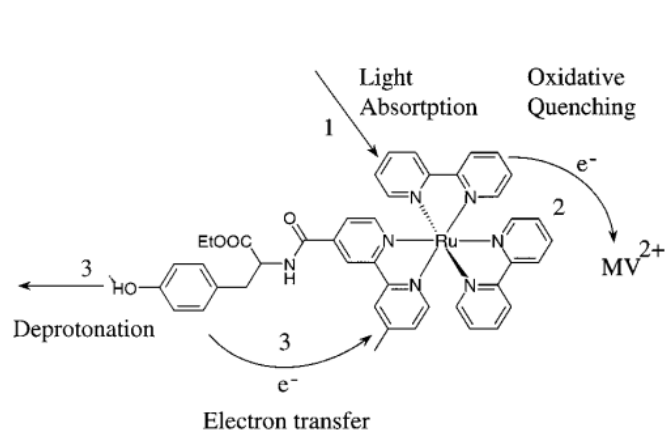


代表性成果: **Marcus Theory**

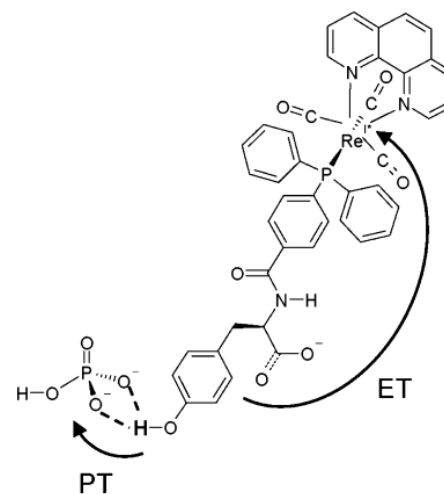
2. 生物分子: 光合作用中的电子转移 (80s-10s); 长程电子转移



3. 质子耦合电子转移 (90s-010s)



Sjodin et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 3932-3936



Reece et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 9448-9458

4. 电化学、有机光电材料、光伏器件等...

3. 电子转移理论

3.1 电子转移的物理图像

3.2 电子转移反应速率

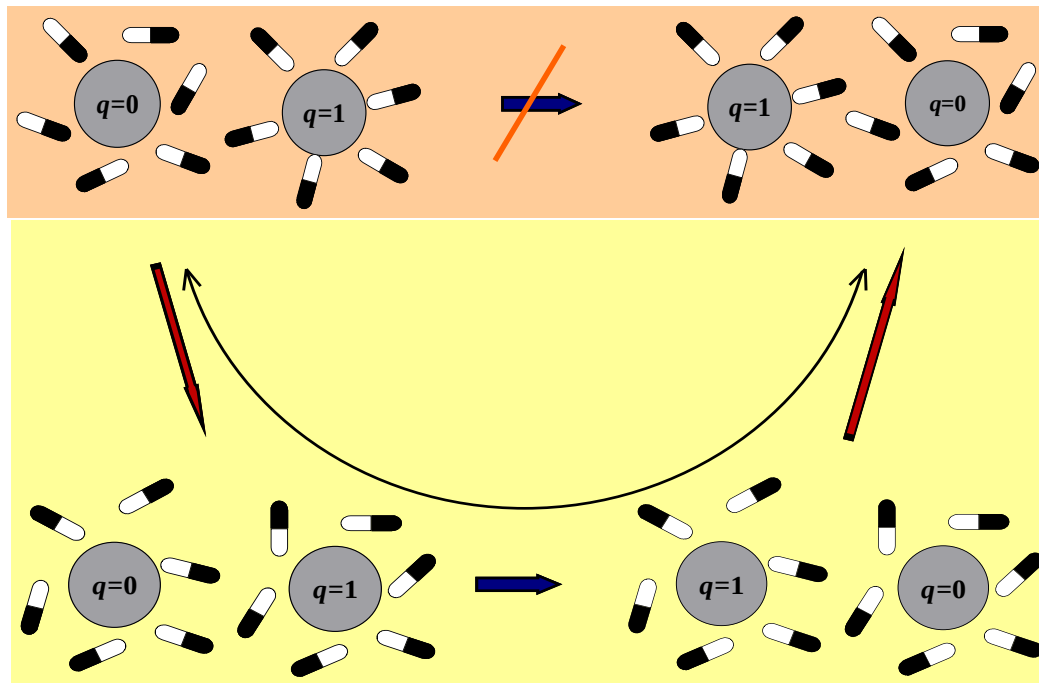
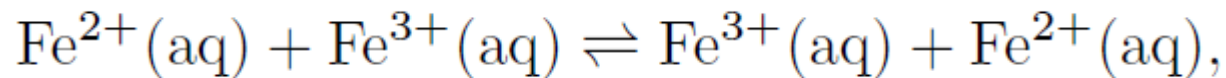
3.2.1 Marcus 公式

3.2.2 Landau-Zener 公式

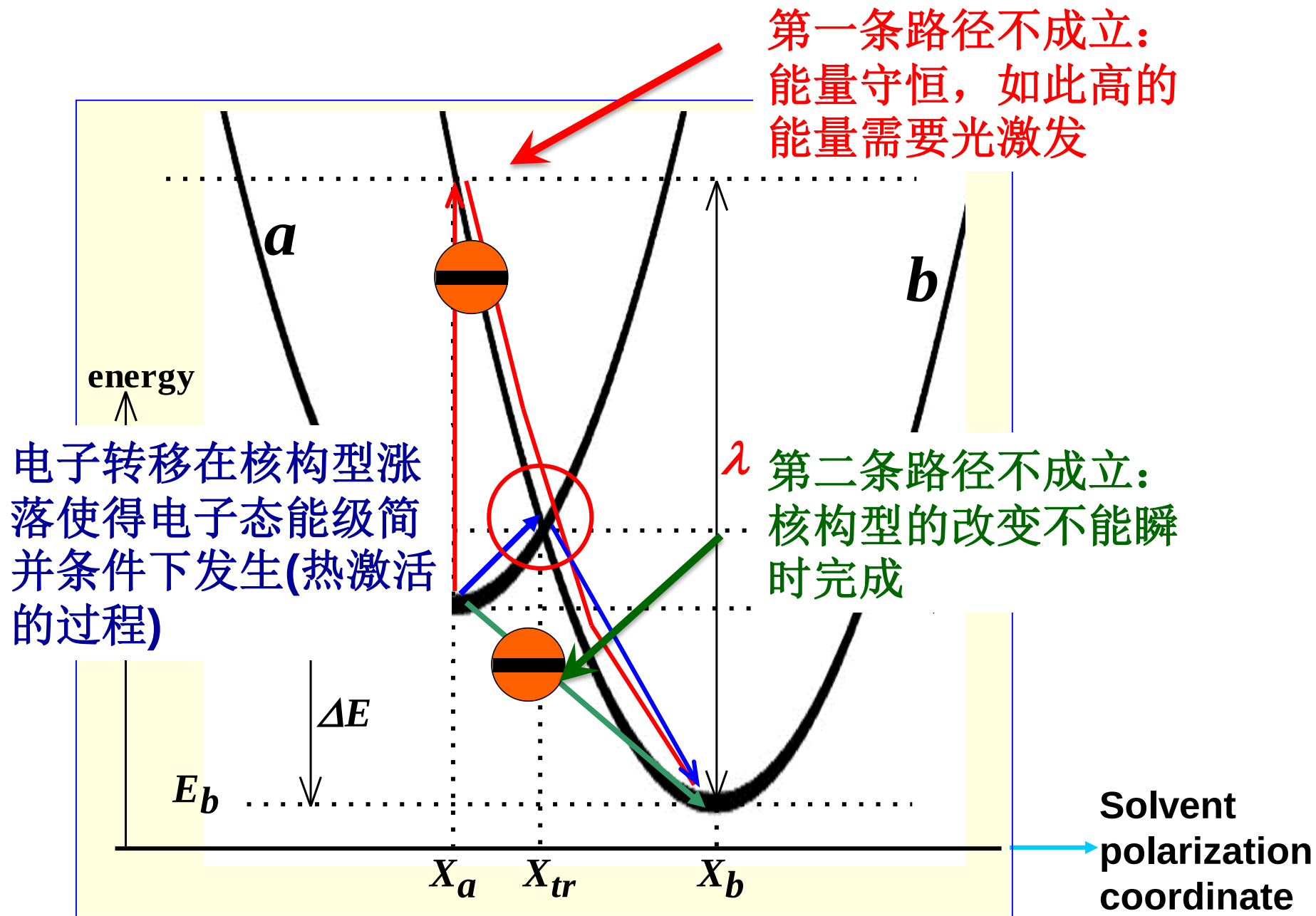
3.2.3 Bixon-Jortner 公式

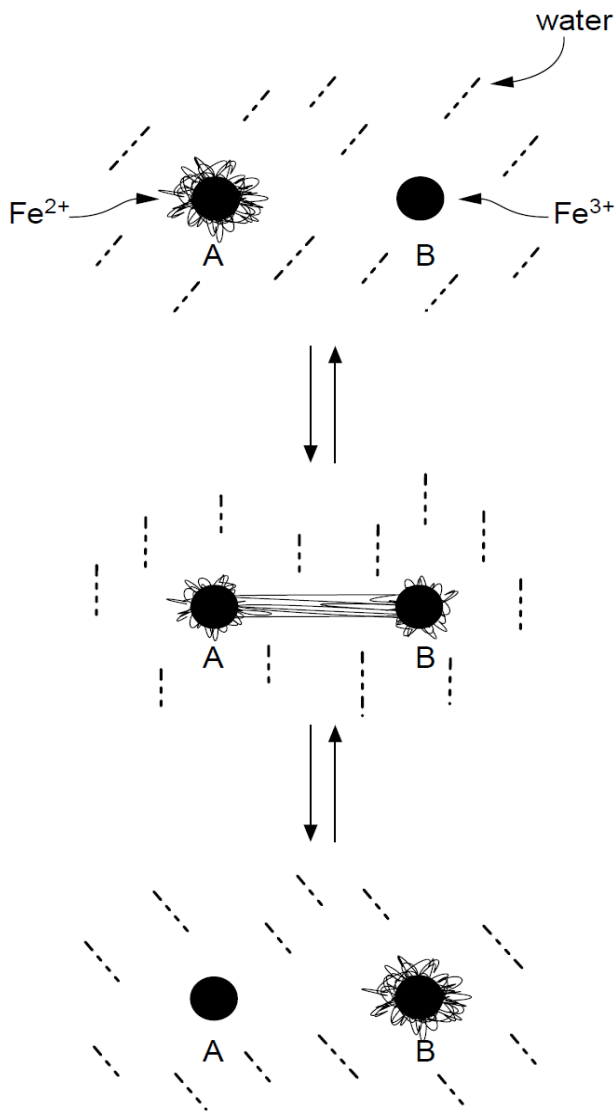
3.3 电子转移反应的微观模型

3.1 物理图像



电子转移反应涉及两个耦合的势能面；**反应由核运动的涨落控制**，电子转移只在两个电子态能量简并时发生



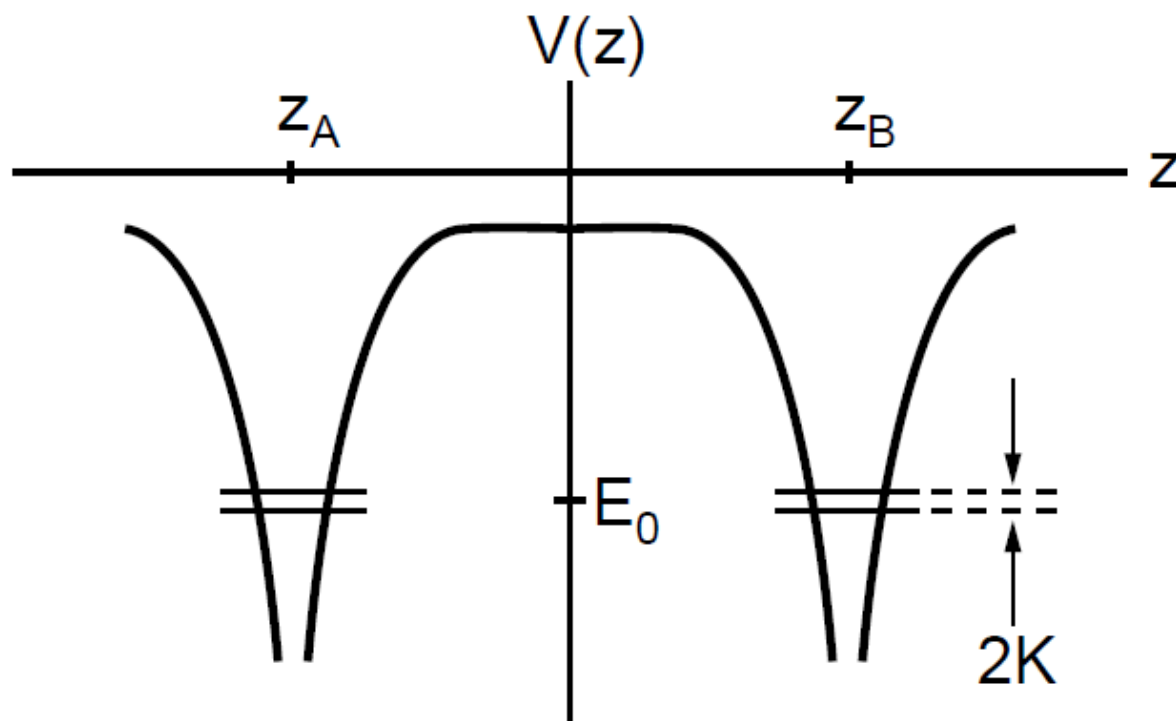


The Marcus scenario

1. 初始态，电子在**A Site**上，溶剂分子的极化效应使得**A·B**的能量远低于**AB⁻**的能量。
2. 过渡态，环境的**非常偶然的涨落**使得在**A·B**态的能量与**AB⁻**态的能量简并。电子跃迁有可能发生。
3. 终态，溶剂分子**弛豫**到**AB⁻**态的平衡构型。电子转移反应完成。

下一步：用哪些物理量描述电子转移反应？

电子能级简并（过渡态）的情况



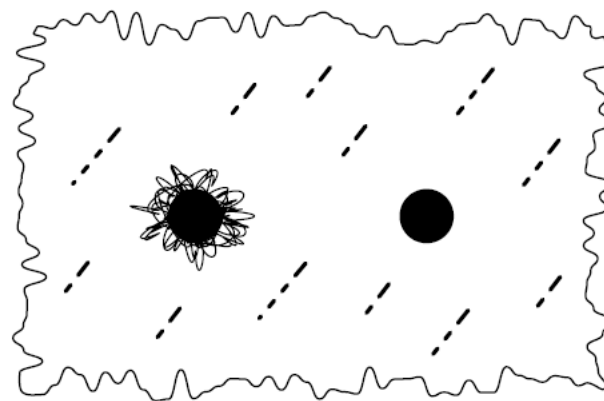
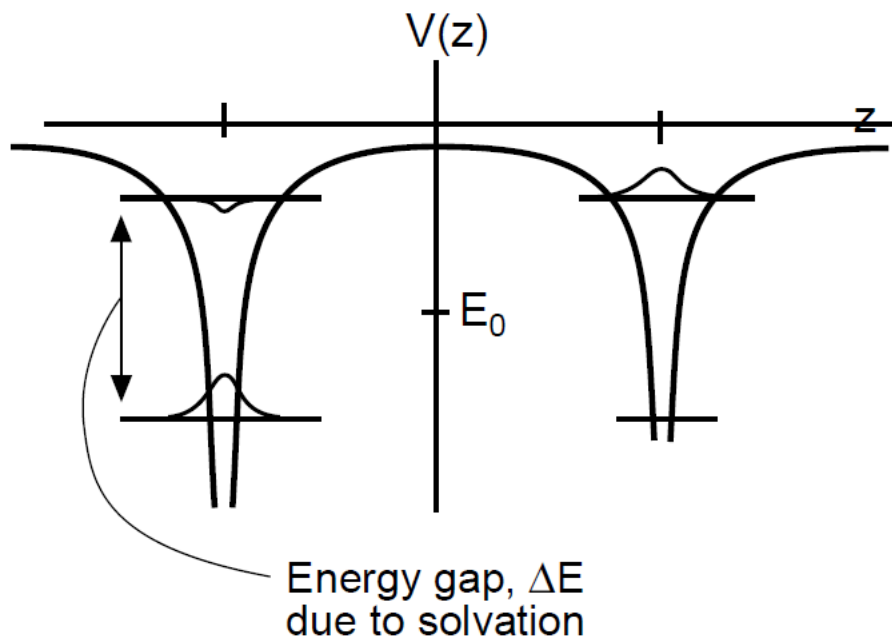
能级劈裂: $E_0 \pm K$

能级劈裂大小 = 2 倍耦合
强度（仅在能级简并时成立）

$$H_0 = \sum_{n=A,B} E_0 |n\rangle \langle n| + (-K)(|A\rangle \langle B| + |B\rangle \langle A|)$$

$$H_0 = \begin{bmatrix} 0 & -K \\ -K & 0 \end{bmatrix} \quad -K = \langle A | H_0 | B \rangle \quad \text{取 } (E_0 = 0)$$

处在平衡位置（反应物、产物）及过渡态的能量



A polarized solvent

核自由度在给定电子态上达到平衡 $E_{\text{solvation}}^{(A)} \approx -(e^2/a)(1 - 1/\epsilon)$

只有快速（电子）自由度达到平衡 $E_{\text{solvation}}^{(\text{TS})} \approx -(e^2/a)(1 - 1/\epsilon_\infty)$

a : 离子半径, ϵ : 静态介电常数, ϵ_∞ : 光频介电常数

溶剂化效应

以水为例:

$$\epsilon \approx 80$$

$$1 - 1/\epsilon \simeq 1$$

$$\epsilon_{\infty} \approx 2.$$

$$a \sim 5 \text{\AA}$$

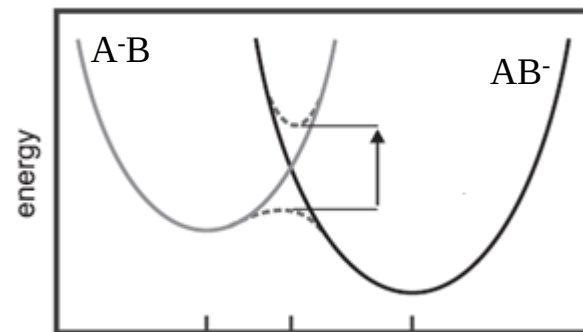
$$\Delta E \sim (e^2/a)(1/\epsilon_{\infty} - 1/\epsilon) \approx e^2/a\epsilon_{\infty} \sim 1 \text{ eV}.$$

核运动的哈密顿量模型

- 两个势能面

A·B: 电子在Donor（给体）上

AB⁻: 电子在Acceptor（受体）上



$$H = \begin{bmatrix} 0 & -K \\ -K & -\Delta\epsilon \end{bmatrix} - \mathcal{E} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + H_b(x_1, x_2, \dots, x_N) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$
$$= \begin{bmatrix} H_A & -K \\ -K & H_B \end{bmatrix}.$$

$$\Delta E = H_B - H_A = -2\mathcal{E} - \Delta\epsilon$$

$\Delta\epsilon$ 给体和受体能级的不对称性

$-2\mathcal{E}$ 环境对能量差的贡献

两个势能面能量差

电子转移的驱动力
(driving force)

电子转移反应的反应坐标

$$H_b(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad \text{b: bath,}$$

指电荷不存在情况下溶剂分子极化的涨落

是多个自由度 $x_1, x_2, \dots, x_N$ 的函数

$$P_b(\mathcal{E}) \propto \exp[-\beta F_b(\mathcal{E})] \quad F_b(\mathcal{E}) \text{ (Potential of mean force)}$$

库伦力是长程相互作用—大量自由度的贡献

$$\text{假设 } \mathcal{E} \text{ 满足高斯分布} \quad \langle \mathcal{E}^2 \rangle_b = \alpha / \beta = k_B T \alpha$$

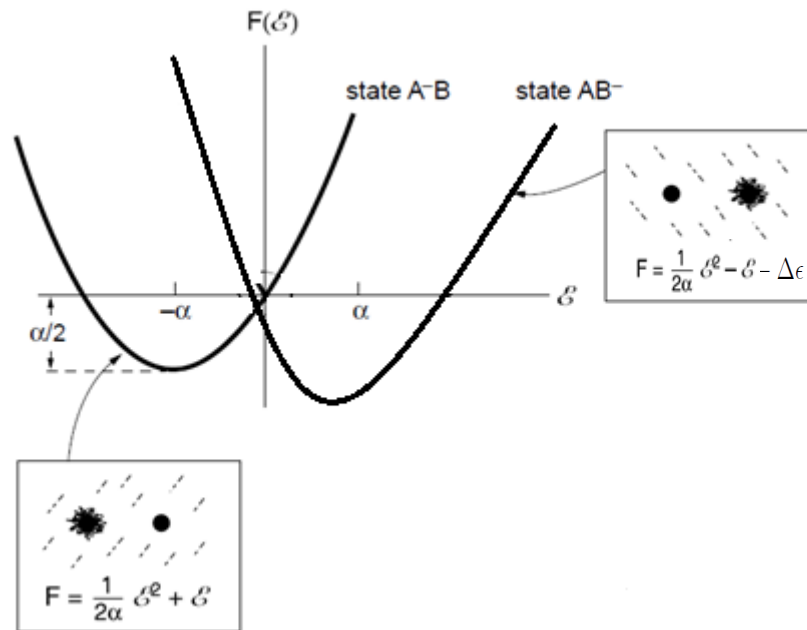
$$\text{中心极限定理 } F_b(\mathcal{E}) = \frac{1}{2\alpha} \mathcal{E}^2 \quad \text{平均值是0 (既不偏向Donor也不偏向Acceptor)}$$

$$F_A(\mathcal{E}) = \frac{1}{2\alpha}\mathcal{E}^2 + \mathcal{E}.$$

$$F_B(\mathcal{E}) = \frac{1}{2\alpha}\mathcal{E}^2 - \mathcal{E} - \Delta\epsilon$$

$$2\alpha = \lambda.$$

$$\lambda \approx \frac{e^2}{a} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right).$$



求解两个抛物线的交点：

$$E_{act} = \frac{(-\Delta_\epsilon + \lambda)^2}{4\lambda}$$

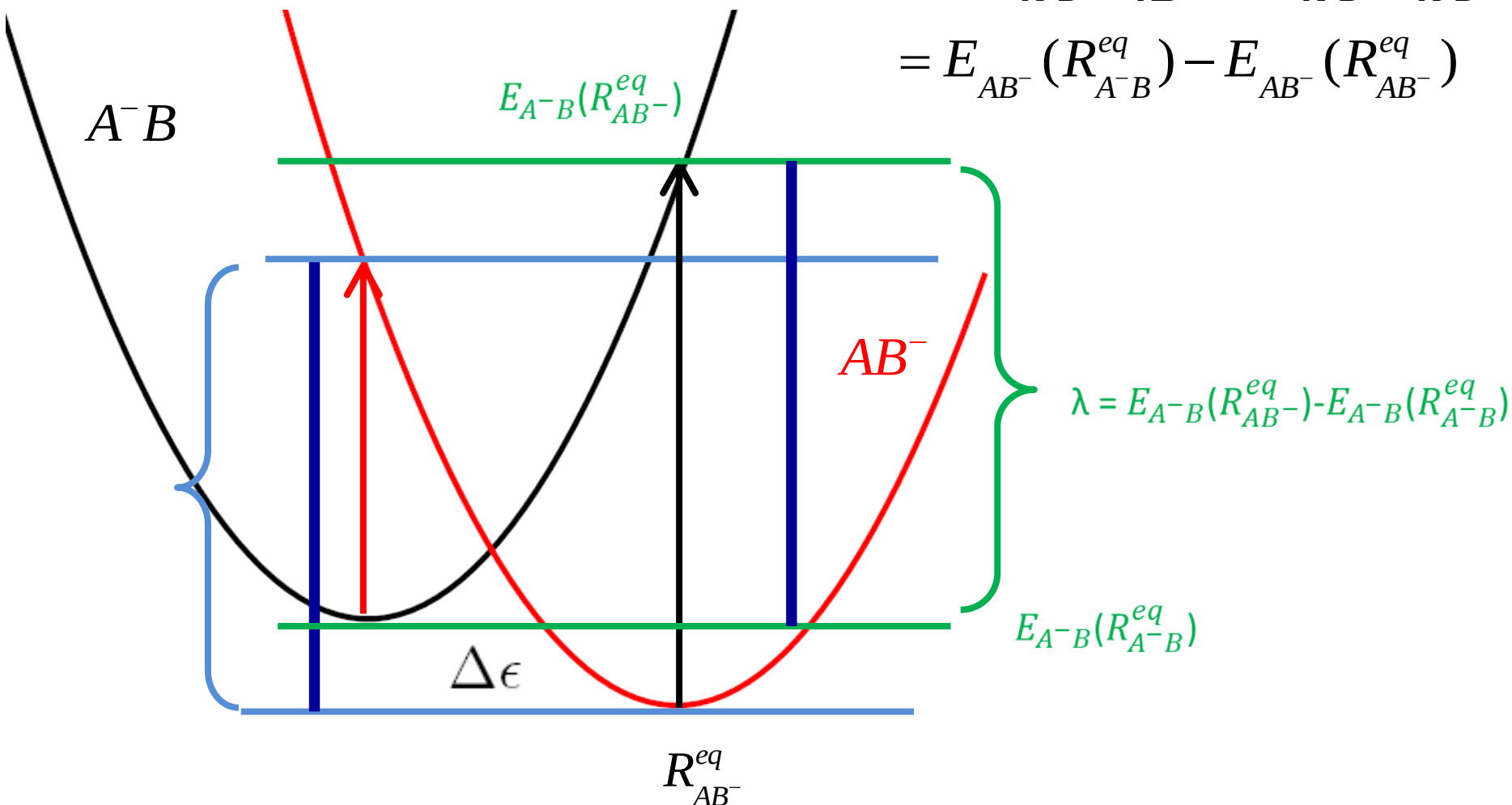
反应速率正比于

$$e^{-E_{act}/k_B T} = \exp\left\{-\frac{(-\Delta_\epsilon + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right\}$$

重整能(Reorganization energy)

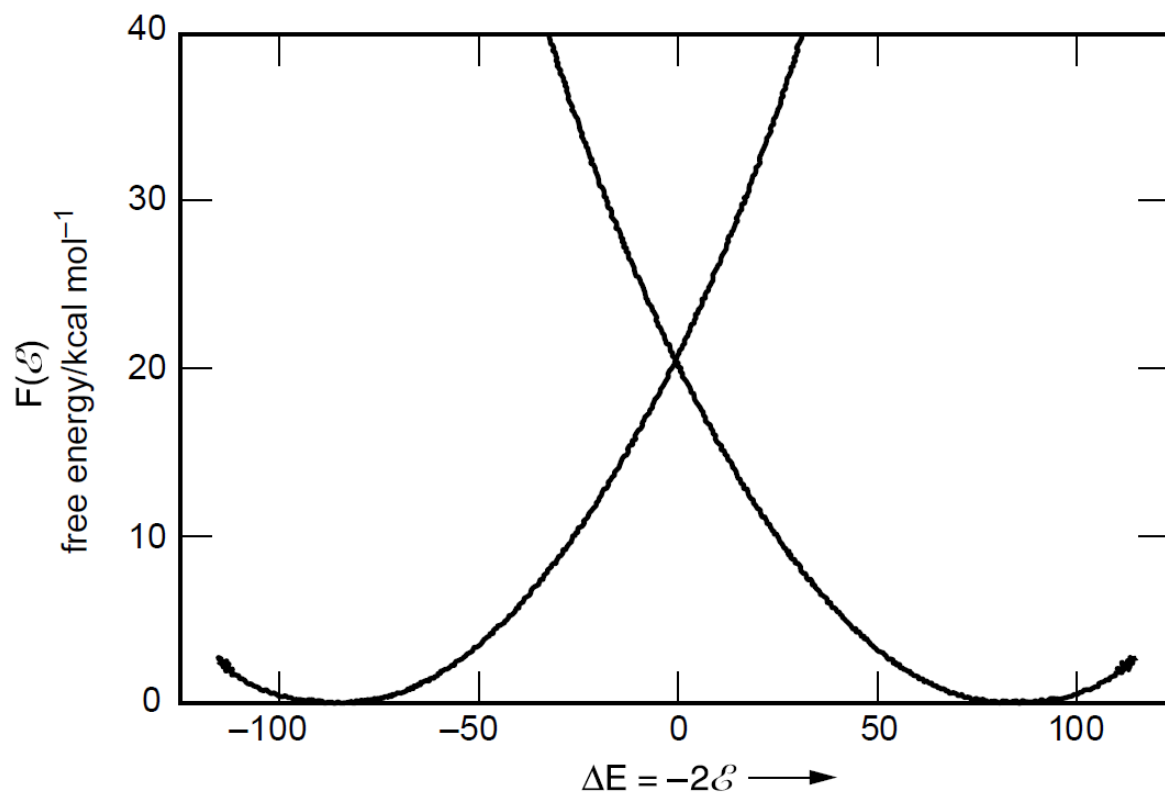
$$\lambda = E_{A^-B}(R_{AB^-}^{eq}) - E_{A^-B}(R_{A^-B}^{eq})$$

$$= E_{AB^-}(R_{A^-B}^{eq}) - E_{AB^-}(R_{AB^-}^{eq})$$



同一个势能面上 (A或B) 不同平衡构型能量差

Test the Gaussian assumption



Fe²⁺, Fe³⁺自交换反应

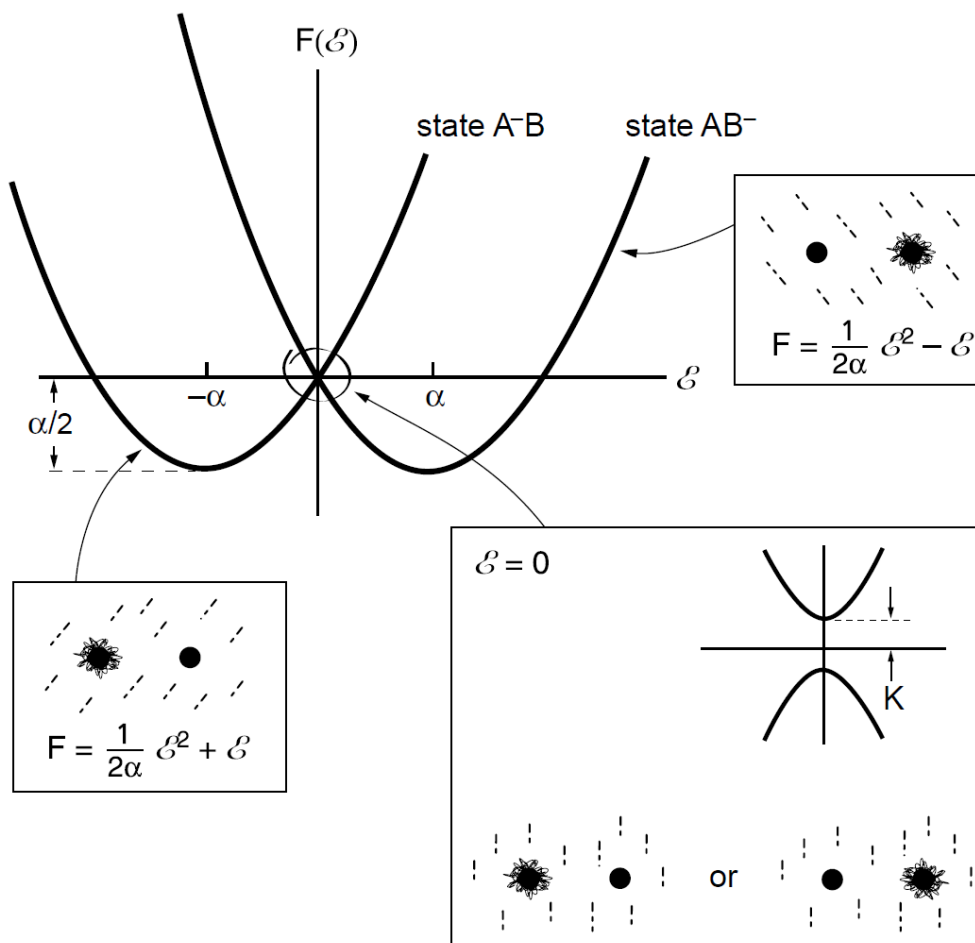
$$\Delta\epsilon = 0$$

$$P_A(\mathcal{E}) = \left\langle \delta \left[\mathcal{E} + \frac{1}{2} (H_B - H_A) \right] \right\rangle_A$$

分子动力学模拟结果验证了高斯统计

Chandler et al.
JCP, 89, 3248(1988)

总结：电子转移的能量图像



Energy gap, $\Delta E = H_B - H_A = -2\mathcal{E}$

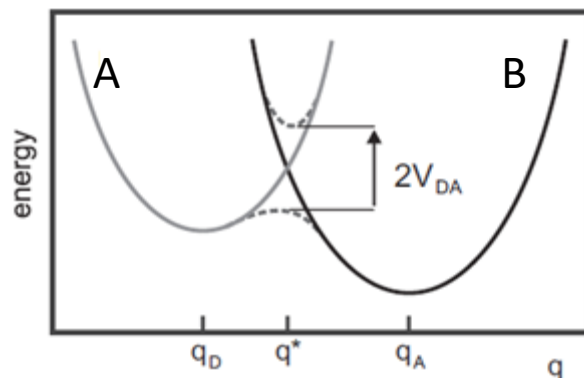
3.2.1用线性响应理论计算电子反应速率

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{BA}c_A(t) + k_{AB}c_B(t)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_{BA}c_A(t) - k_{AB}c_B(t),$$

$$\Delta c_A(t)/\Delta c_A(0) = \langle \delta n_A(0) \delta n_A(t) \rangle / \langle (\delta n_A)^2 \rangle.$$

$$\exp(-t/\tau_{rxn}) = \langle \delta n_A(0) \delta n_A(t) \rangle / \langle (\delta n_A)^2 \rangle.$$



$$H = \begin{bmatrix} 0 & -K \\ -K & -\Delta\epsilon \end{bmatrix} - \mathcal{E} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + H_b(x_1, x_2, \dots, x_N) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} H_A & -K \\ -K & H_B \end{bmatrix} \quad n_A = h = |A\rangle\langle A|$$

$$h = |A\rangle\langle A| \quad \text{or} \quad h = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$k(t) = -\frac{d}{dt} \frac{\langle h \delta h(t) \rangle}{\langle h \delta h \rangle} \sim k_{\text{ET}} e^{-k_{\text{ET}} t}$$

$$\langle h \delta h(t) \rangle = \text{Tr} e^{-\beta H} h e^{iHt/\hbar} \delta h e^{-iHt/\hbar} / \text{Tr} e^{-\beta H}$$

$$\delta h = h - \langle h \rangle = |A\rangle\langle A| - \text{Tr}(e^{-\beta H} |A\rangle\langle A|) / \text{Tr}(e^{-\beta H})$$

$$\frac{d}{dt} h(t) = \frac{i}{\hbar} [H, h] = \frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & -K \\ K & 0 \end{pmatrix} = \frac{i}{\hbar} F$$

$$k_{ET} \approx \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{i}{\hbar} \frac{1}{\langle h\delta h \rangle} \text{Tr} \left[e^{-\beta H} e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |A\rangle \langle A| e^{\frac{i}{\hbar} H t} F \right] / \text{Tr}(e^{-\beta H})$$

对右边再求一次导数

$$k_{ET} \approx \int_0^\infty dt \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{\langle h\delta h \rangle} \text{Tr} \left[e^{-\beta H} F e^{\frac{i}{\hbar} H t} F e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \right] / \text{Tr}(e^{-\beta H})$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{\langle h\delta h \rangle} \int_0^\infty dt \langle FF(t) \rangle \quad \text{Flux-Flux关联函数}$$

1. 这个公式是非微扰的，一些情况下可以严格计算，路径积分等

2. FGR可以通过进一步近似得到

$$e^{-\beta H} \approx \begin{pmatrix} e^{-\beta H_A} & 0 \\ 0 & e^{-\beta H_B} \end{pmatrix} \quad e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \approx \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} H_A t} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i}{\hbar} H_B t} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dt \langle FF(t) \rangle &= \int_0^\infty dt \\ &Tr \left[\begin{pmatrix} e^{-\beta H_A} & 0 \\ 0 & e^{-\beta H_B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -K \\ K & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar} H_A t} & 0 \\ 0 & e^{\frac{i}{\hbar} H_B t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -K \\ K & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} H_A t} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i}{\hbar} H_B t} \end{pmatrix} \right] \\ &= -K^2 \int_0^\infty dt Tr \left[e^{-\beta H_A} e^{\frac{i}{\hbar} H_B t} e^{-\frac{i}{\hbar} H_A t} + e^{-\beta H_B} e^{\frac{i}{\hbar} H_A t} e^{-\frac{i}{\hbar} H_B t} \right] \end{aligned}$$

$$k_{A \rightarrow B} = \frac{K^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^\infty dt \langle e^{iH_A t/\hbar} e^{-iH_B t/\hbar} \rangle_A + O(K^4)$$

$$\langle h\delta h(t) \rangle = |A\rangle \langle A|$$

$$k_{A \rightarrow B} = \frac{2K^2}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \left\langle e^{-\frac{i}{\hbar} H_A(t-\tau)} e^{\frac{i}{\hbar} H_B(t-\tau)} \right\rangle_A + O(K^4)$$

$$\langle \cdots \rangle_A = \text{Tr} e^{-\beta H_A} [\cdots] / \text{Tr} e^{-\beta H_A}$$

经典近似： H_A 和 H_B 可交换

$$k = \frac{K^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left\langle e^{-\frac{i}{\hbar} (H_A - H_B)t} \right\rangle_A$$

静态极限： H_A 和 H_B 可做常数处理

$$[k_{A \rightarrow B}]_{cl} = \frac{2\pi K^2}{\hbar} \langle \delta(H_A - H_B) \rangle_A = \frac{2\pi K^2}{\hbar} \langle \delta(\Delta E) \rangle_A$$

根据前面的讨论 $H_A - H_B = 2\mathcal{E} + \Delta\epsilon$

$$F_A(\mathcal{E}) = \frac{1}{2\alpha}\mathcal{E}^2 + \mathcal{E}.$$

$$P_A(\mathcal{E}) = \sqrt{\frac{\lambda k_B T}{\pi}} e^{-\frac{(\mathcal{E} + \lambda/2)^2}{\lambda k_B T}}$$

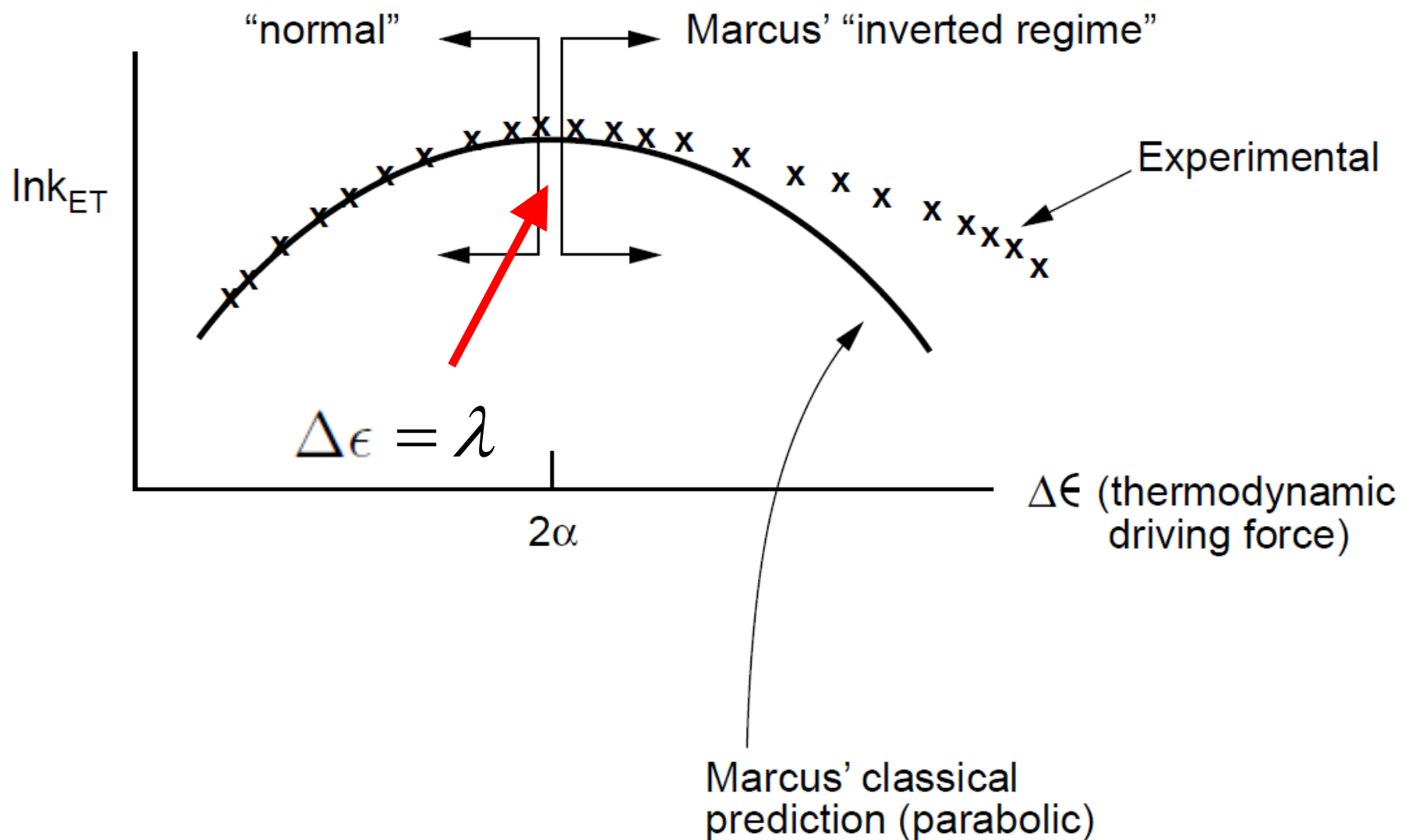
$$\delta(H_A - H_B) \rightarrow \frac{1}{2} \delta(\mathcal{E} + \Delta\epsilon / 2) \quad (\mathcal{E}^* = -\Delta\epsilon / 2)$$

$$P_A(\mathcal{E}^*) = \sqrt{\frac{\lambda k_B T}{\pi}} e^{-\frac{(-\Delta\epsilon + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}}$$

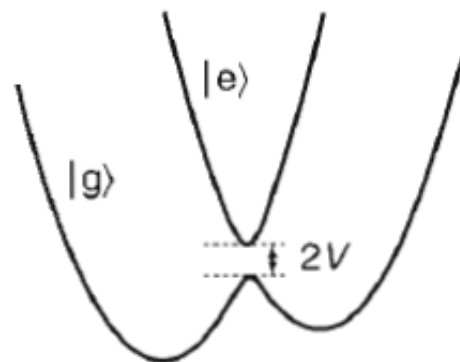
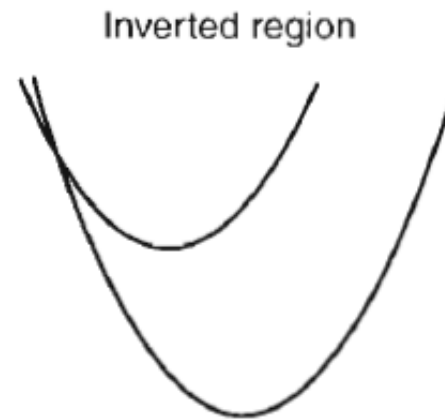
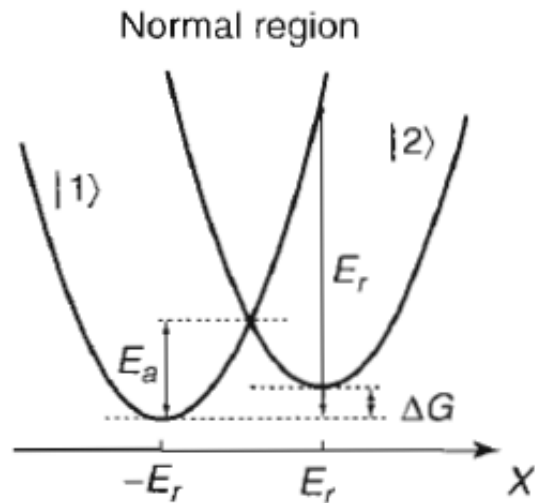
$$k_{ET} = K^2 \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 k_B T \lambda}} \exp \left\{ -\frac{(-\Delta\epsilon + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right\}$$

Marcus公式

Marcus 抛物线



Inverted region

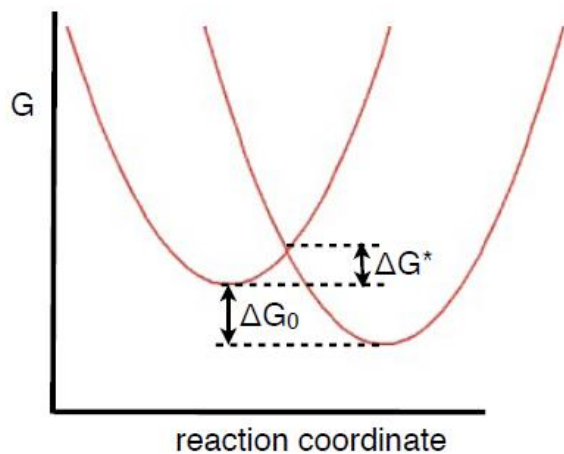


$$\Delta G^* = \frac{(-\Delta\epsilon + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (\Delta G_0 = \Delta\epsilon)$$

$$\Delta G_0 < \lambda$$

Normal Region

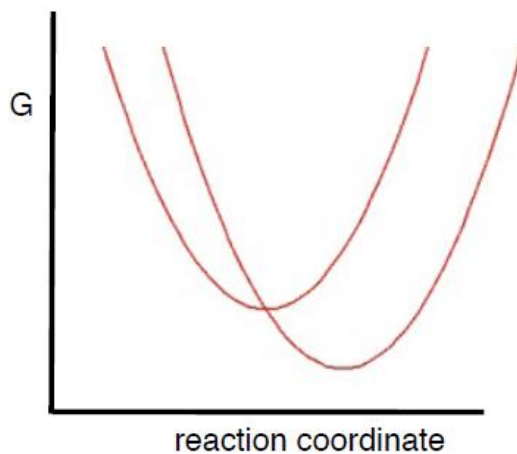
Increasing of the “driving force” ΔG_0 increases the rate (as expected)



$$\Delta G_0 = \lambda$$

Maximum rate

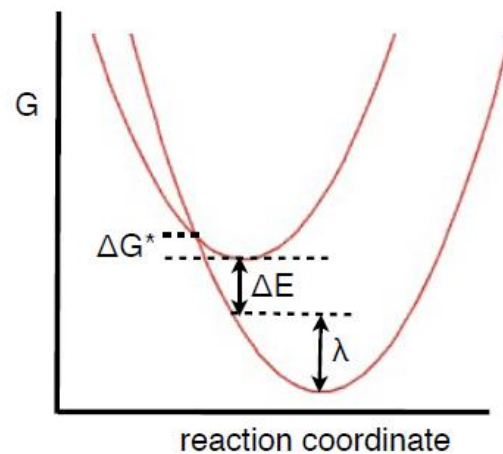
No barrier; $\Delta G^* = 0$,
 $\Delta G_0 = \lambda$



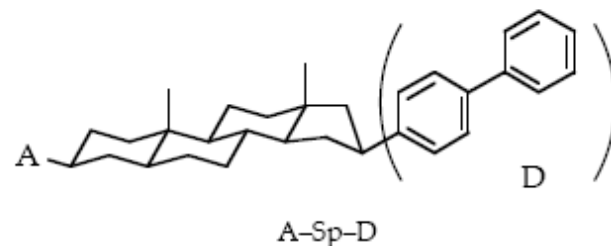
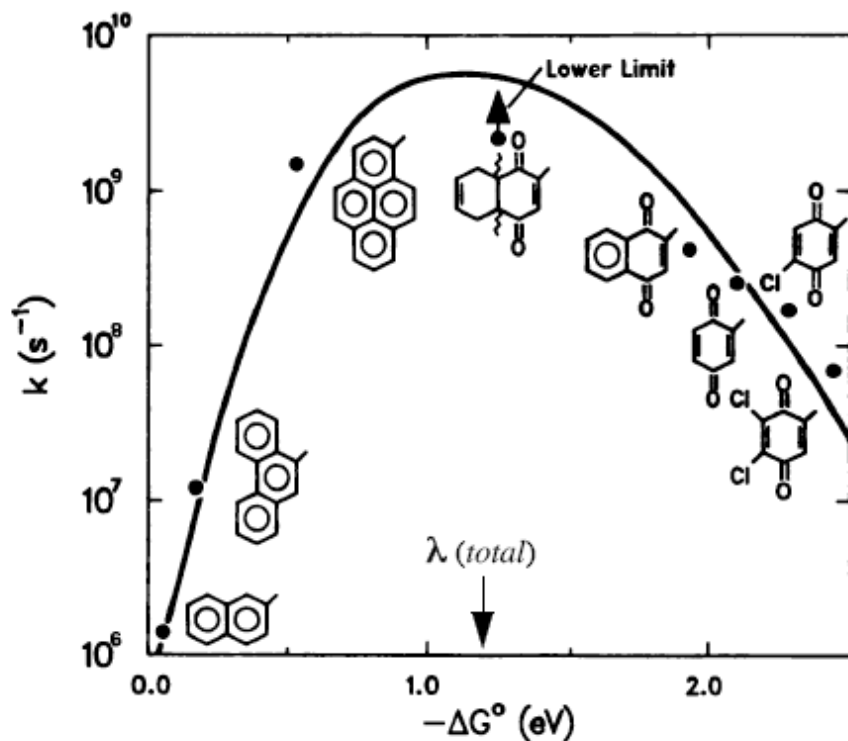
$$\Delta G_0 > \lambda$$

Inverted Region

Inverted region: barrier increases with ΔG_0 (rate decreases)



Marcus Inverted Region: Experimental Verification

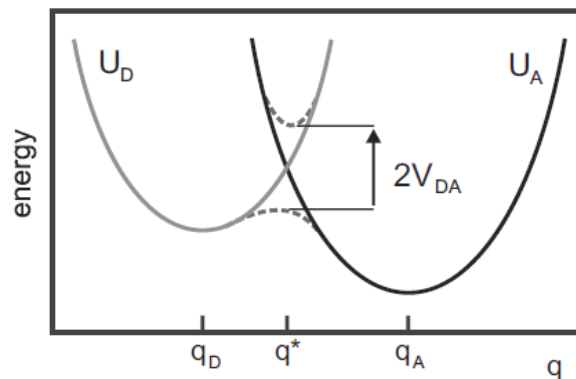
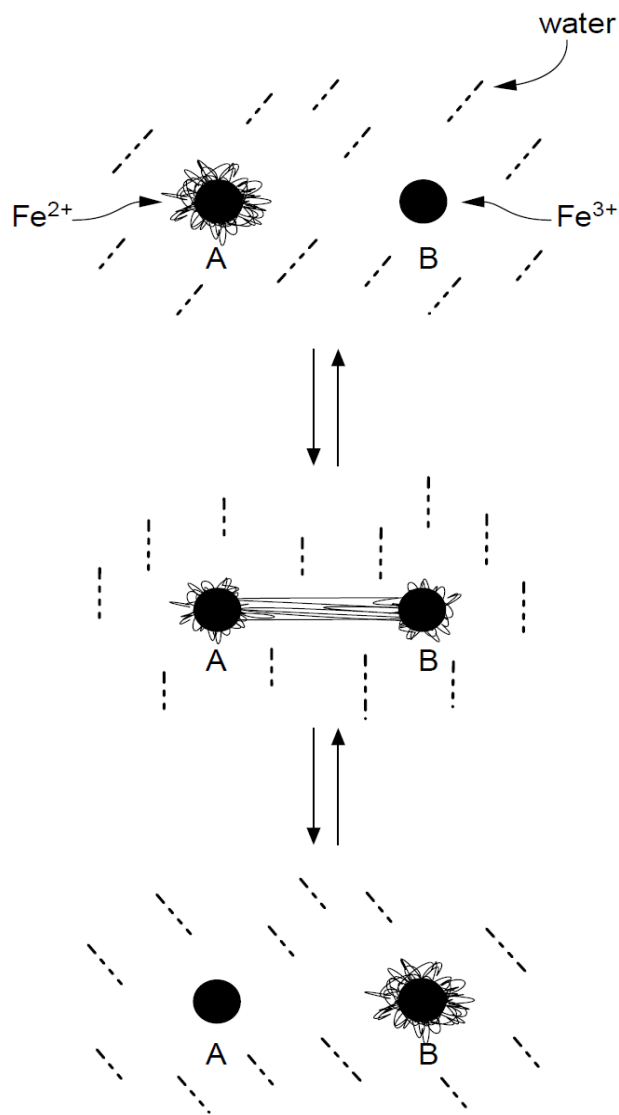


Gerhard L. Closs

Intramolecular electron transfer rate constants as a function of ΔG° in methyltetrahydrofuran solution at 206 K. From: Closs, G. L.; Calcaterra, L. T.; Green, H. J.; Penfield, K. W.; Miller J. R., J. Phys. Chem. 1986, 90, 3673

这个工作对Marcus得奖起了重要作用

小结：Marcus公式



1. 非绝热反应
2. 过渡态
3. 三个重要参数

$$k_{ET} = K^2 \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 k_B T \lambda}} \exp \left\{ -\frac{(-\Delta \varepsilon + \lambda)^2}{4 \lambda k_B T} \right\}$$

指前因子

活化能