
A Lokális Egyensúlyi Nagykanonikus Monte Carlo (LEMC) módszer stacionárius diffúzió tanulmányozására

Boda Dezső

dezsoboda@gmail.com

Pannon Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

Munkatársak:

- **Dirk Gillespie**, *Rush University Medical Center, Chicago*
- **Kristóf Tamás**, *Pannon Egyetem, Veszprém*

Cél: ionok stacionárius diffúziójának tanulmányozása

a **Nernst-Planck egyenlet** alapján:

$$\mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r}) = -\frac{1}{kT} D^\alpha(\mathbf{r}) c^\alpha(\mathbf{r}) \nabla \mu^\alpha(\mathbf{r})$$

- $\mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r})$ a részecskeáramsűrűség (fluxus)
- $D^\alpha(\mathbf{r})$ a diffúziós együttható (input)
- $c^\alpha(\mathbf{r})$ a sűrűség (koncentráció)
- $\mu^\alpha(\mathbf{r}) = \mu_c^\alpha(\mathbf{r}) + z^\alpha e \Phi(\mathbf{r})$ az elektrokémiai potenciál
- $\mu_c^\alpha(\mathbf{r})$ a kémiai potenciál, z^α a töltésszám, e az elektrontöltés és $\Phi(\mathbf{r})$ az elektromos potenciál, T a hőmérséklet
- Kémiai és elektromos munka nem szétválaszthatók: $\mu^\alpha(\mathbf{r})$ a változó

Lezárás: statisztikus mechanika

- Szükség van egy kapcsolatra (lezárás, „closure”) $\{c^1(\mathbf{r}), \dots, c^M(\mathbf{r})\}$ és $\{\mu^1(\mathbf{r}), \dots, \mu^M(\mathbf{r})\}$ között
- Mivel egy *molekuláris modell* alapján dolgozunk, ezt a lezárást a *statisztikus mechanika* adja meg.
- **Javaslatunk:** használjuk a Monte Carlo (MC) szimulációs módszert erre a célra.
- **Probléma:** a rendszerünk *nem-egyensúlyi*.
- **Feloldás:** a *lokális egyensúly* feltételezése.

Lokális egyensúly: posztulátum vagy hipotézis?

N. W. Tschoegl: *Fundamentals of Equilibrium and Steady-State Thermodynamics:*

További három posztulátum:

Lokális egyensúly: „Although a thermodynamic system as a whole may not be in equilibrium, small elements of its volume may be considered to be in thermodynamic equilibrium locally. Elements in local equilibrium can be characterized by the same state functions that characterize global equilibrium in equilibrium thermodynamics.”

Fenomenológiai egyenlet: „The generalized thermodynamic vector fluxes depend on all the generalized thermodynamic driving forces through the phenomenological coefficients: $\mathbf{J} = \mathbf{L}\mathbf{F}$.”

Reciprocitási (Onsager) relációk: „The phenomenological coefficients are related by the Onsager reciprocity relations, $L_{ik} = L_{ki}$, if there are no forces determined by a vector product.”

Lokális egyensúly: posztulátum vagy hipotézis?

It will now be assumed that, although the total system is not in equilibrium, there exists within small mass elements a state of „local” equilibrium, for which the total entropy s is the same function of u , v and c_k as in real equilibrium. ... **This hypothesis of „local” equilibrium can, from a macroscopic point of view, only be justified by virtue of the validity of the conclusions derived from it.** ... In agreement with the hypothesis of local equilibrium one should therefore assume

$$Tds = du^* + pdv - \sum_{k=1}^n \mu_k^* dc_k$$

to hold outside equilibrium in the form

$$T \frac{ds}{dt} = d \frac{u^*}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k^* \frac{dc_k}{dt}$$

(S. R. de Groot and P. Mazur: *Non-Equilibrium Thermodynamics*)

Lokális egyensúly: posztulátum vagy hipotézis?

„... we must assume that we can apply the laws of equilibrium thermodynamics, at least on a local scale, in nonequilibrium systems. This assumption is called the **local thermodynamic equilibrium postulate**. We expect that this postulate should be valid for systems that are sufficiently close to equilibrium (de Groot and Mazur, 1962). This macroscopic theory provides no information on how small these deviations from equilibrium should be in order for local thermodynamic equilibrium to hold. **It turns out, however, that the local thermodynamic equilibrium postulate is satisfied for a wide variety of systems over a wide range of conditions.**”

(**D. J. Evans and G. P. Morriss:** *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*)

Lokális egyensúly: posztulátum vagy hipotézis?

„With the local equilibrium assumption, concepts like temperature, internal energy density, and entropy density can be defined as fields throughout a nonequilibrium system. Instead of expressing the local equilibrium thermodynamics of a small volume element V in an extensive entropy function $S(E, V, N)$, we prefer to consider the densities of entropy, internal energy, and mass:

$$s = \frac{S}{V}, \quad \epsilon = \frac{E}{V}, \quad \rho = \frac{mN}{V},$$

where m is the mass of a particle. The function $s(\rho, \epsilon)$, or alternatively the function $\epsilon(\rho, s)$, contains all of the thermodynamic information.”

(H. C. Öttinger: *Beyond Equilibrium Thermodynamics*)

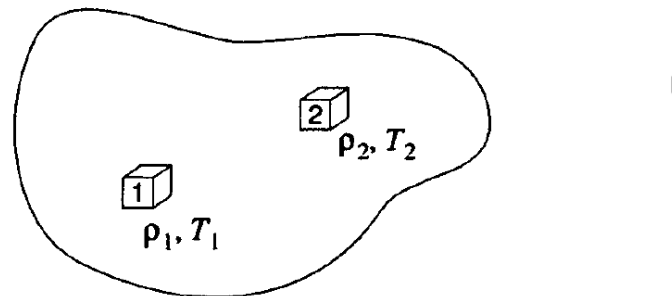


Fig. 2.1 A global nonequilibrium system with local equilibrium systems 1 and 2.

Lokális egyensúly: posztulátum vagy hipotézis?

- „A klasszikus termodinamikai mennyiségek, mint pl. a hőmérséklet, az entrópia, csak egyensúlyi rendszerekre érvényesek, nemegyensúlyi állapotokra nincsenek definiálva. Ezt a problémát a **celluláris egyensúly (lokális egyensúly)** hipotézise oldja fel. Eszerint a kontinuumot olyan elemi cellák összességének tekintjük, amelyekben külön-külön teljesülnek az egyensúlyi feltételek, annak ellenére, hogy a teljes rendszer nincs egyensúlyban, benne transzportfolyamatok játszódhatnak le.”

(Zrínyi Miklós: *A fizikai kémia alapjai III*)

■ Az egyensúly fogalma:

„A rendszer egyensúlyban van, amikor sem annak állapota, sem környezetének állapota ‘időben nem fejlődik’.”

(Kiss Endre: *Irreverzibilis hővezetési folyamat extrémumelv szerinti szubharmonikus megoldása elliptikus kvázilineáris másodrendű parciális differenciálegyenlettel (PhD értekezés)*)

Lokális egyensúly: az elemi cella méretének problémája

- **Mi az elemi cella minimális mérete?**
- **Zrínyi:** a molekulák számának relatív fluktuációja elhanyagolhatóan kicsi ($1\mu\text{m}^3$ gázokban)
- **Evans:** „One obvious condition that must be met is that **the characteristic distances over which inhomogeneities occur in the nonequilibrium system must be large in terms of molecular dimensions.** If this is not the case then the thermodynamic state variables will change so rapidly in space that a local thermodynamic state cannot be defined. Similarly the timescale for nonequilibrium change in the system must be large compared to the timescales required for the attainment of local equilibrium. az inhomogenitás távolságskálája nagyobb kell legyen a molekuláris dimenzióknál.”
- **Feltevésünk:** az elemi cella mérete mikroszkopikusan kicsi lehet.

Lokális egyensúly: az elemi cella méretének problémája

■ **Feltevésünk:** az elemi cella mérete mikroszkopikusan kicsi lehet.

■ **Kérdés:**

ez egy olyan feltevés, amit a gyakorlat igazol

„This hypothesis of local equilibrium can, from a macroscopic point of view, only be justified by virtue of the validity of the conclusions derived from it. (de Groot and Mazur)”

vagy levezethető elemi megfontolásokból?

„The distributon function

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{u}; t) = n(\mathbf{r}; t) = \left\{ \frac{m}{2\pi kT(\mathbf{r}; t)} \right\}^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{m\{\mathbf{u} - \mathbf{v}(\mathbf{r}; t)\}^2}{2kT(\mathbf{r}; t)} \right]$$

(the solution of the Fokker-Planck equation) can be said to represent a „local equilibrium distribution”,

depending on the space coordinates and on time only through the non-equilibrium quantities $n(\mathbf{r}; t)$, $\mathbf{v}(\mathbf{r}; t)$

and $T(\mathbf{r}; t)$. (de Groot and Mazur)”

Hogy csinálták mások?

- A lezárás a **Poisson-Boltzmann** elmélet: Poisson-Nernst-Planck (PNP) elmélet
 - csak ideális oldatokra érvényes (mean-field)
- A lezárás egy **sűrűségfükcionál (DFT)** elmélet (Gillespie)
 - csak korlátozott geometriákra és párpotenciálokra alkalmazható
- Bár nem mindig mondják ki, a lokális egyensúly feltételezése ezekben a módszerekben is jelen van.
- **A szimuláció előnyei**
 - Elvileg egzakt (rendszerméret-függés)
 - Többféle rendszerre alkalmazható (problémák nagy sűrűségen)
 - Poisson-egyenlet automatikusan teljesül

A Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) módszer

- Mi a természetes sokasága a szimulációnak?
- A rendszert kis elemi cellákra osztjuk: \mathcal{B}_i .
- **Feltesszük, hogy ezek a cellák lokális egyensúlyban vannak.**
- Egy ilyen elemi cella egy nyitott rendszer
 - konstans térfogattal, V_i
 - konstans hőmérsékleten, T
 - konstans elektrokémiai potenciállal, μ_i^α
- Ez a nagykanonikus (GC) sokaság.
- **Az elemi cellákra külön-külön GCMC szimulációkat hajtunk végre az adott cella $\{\mu_i^\alpha, V_i, T\}$ változóit használva, mint a sokaság független változóit.**

A Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) módszer

- Egyedi ion \mathcal{B}_i elemi cellába való **behelyezésének** ill. **kivételének** elfogadási valószínűsége a Metropolis mintavételezési sémában:

$$p_i^\alpha(\chi) = \min \left\{ 1, \frac{N_i^\alpha! V_i^\chi}{(N_i^\alpha + \chi)!} \exp \left(-\frac{\Delta U - \chi \mu_i^\alpha}{kT} \right) \right\}$$

- N_i^α az α típusú ionok száma a \mathcal{B}_i cellában behelyezés/kivétel előtt
 - ΔU az energiaváltozás
 - $\chi = 1$ behelyezésre ill. $\chi = -1$ kivételre
- **Ion-áthelyezés** a \mathcal{B}_i cellából a \mathcal{B}_j cellába:

$$p_{i \rightarrow j}^\alpha = \min \left\{ 1, \exp \left(-\frac{\Delta U - (\mu_j^\alpha - \mu_i^\alpha)}{kT} \right) \right\}$$

A Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) módszer

- A különböző elemi cellákra végrehajtott GCMC szimulációk a hőmérsékleten (T) és az energián (ΔU) keresztül „csatolódnak”.
- A \mathcal{B}_i cellában lévő részecskék „érezik” a cellán kívüli részecskéket: a velük való kölcsönhatás megjelenik ΔU -ban.
- **LEMC** eredménye: a $\{c^1(\mathbf{r}), \dots, c^M(\mathbf{r})\}$ és $\{\mu^1(\mathbf{r}), \dots, \mu^M(\mathbf{r})\}$ közötti kapcsolat
- AZ NP EGYENLETBŐL A FLUXUS SZÁMÍTHATÓ.
- A fluxusnak ki kell elégítenie a kontinuitási egyenletet (anyagmegmaradás):

$$\nabla \cdot \mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r}) = 0$$

Önkonzisztens iterációs eljárás

- az LEMC szimuláció **inputja** az elektrokémiai potenciál, **outputja** a koncentráció
- az NP egyenlet **inputja** a fenti kettő és a diffúziós együttható, **outputja** a fluxus
- **Nincs arra semmi garancia, hogy még egy intelligens találgatás az elektrokémiai potenciálra a számolás végén olyan fluxust ad, ami kielégíti a kontinuitási egyenletet.**
- Ezért az elektrokémiai potenciált újraszámoljuk, hogy kielégítse
 - a kontinuitási egyenletet
 - és a peremfeltételeket
- ez az újraszámolt elektrokémiai potenciál viszont nem konzisztens a koncentrációval
- használható viszont, mint a következő iteráció bemenő paramétere

Az iterációs algoritmus

■ Divergenciatétel:

$$0 = \int_{\mathcal{D}_i} \nabla \cdot \mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r}) dV = \oint_{S_i} \mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{a}$$

minden elemi cellára (S_i a \mathcal{D}_i cellát körbezáró felület)

- Ez a felület további S_{ij} felületelemekre osztható, amiken \mathbf{j}^α és a többi fizikai mennyiség állandó értéket vesz fel
- ekkor az integrál összeggel helyettesíthető

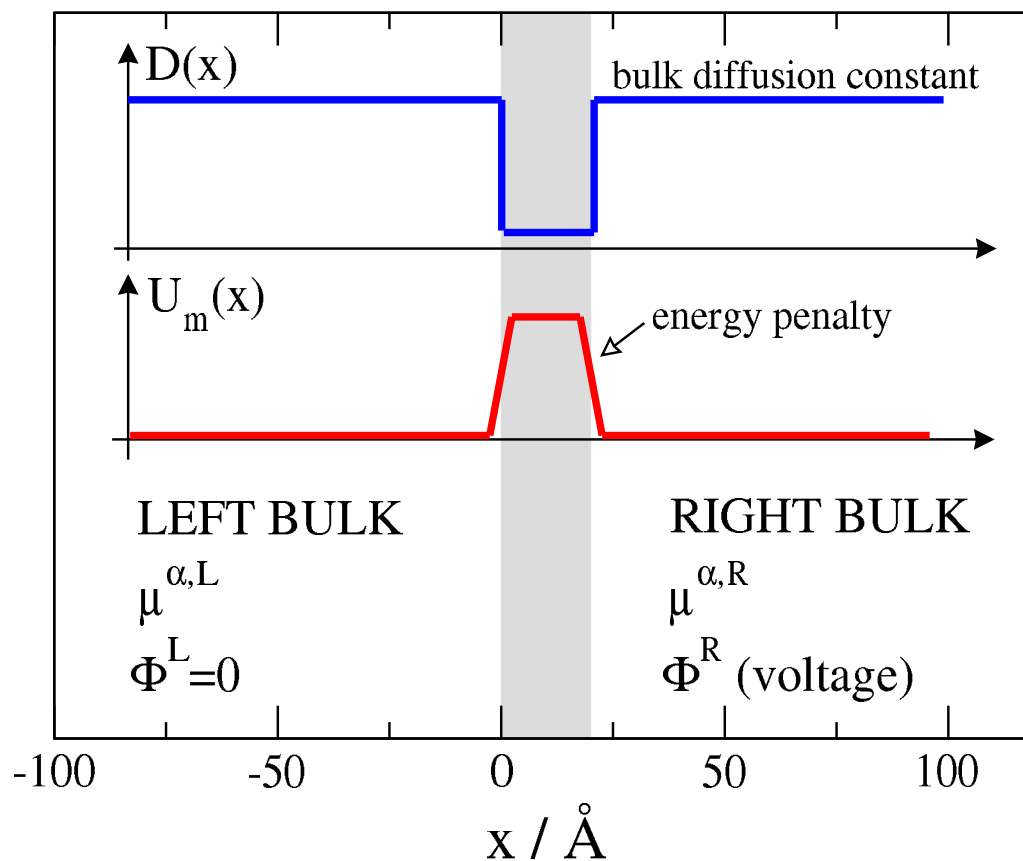
$$0 = \sum_{j, S_{ij} \in S_i} \mathbf{j}_{ij}^\alpha \cdot \mathbf{n}_{ij} a_{ij}$$

- A $[n + 1]$ -ik iterációra számolt elektrokémiai potenciál a $[n]$ -edik iterációban kapott koncentrációkból adódik:

$$0 = \sum_{j, S_{ij} \in S_i} D_{ij}^\alpha c_{ij}^\alpha [n] \nabla \mu_{ij}^\alpha [n + 1] \cdot \mathbf{n}_{ij} a_{ij}$$

Síkszimmetria: ionok diffúzója egy membránon keresztül

- Ionok membránba való adszorpciójának valószínűségét egy $U_m^\alpha > 0$ potenciálgáttal hangoljuk
- Ionok membránban való mozgékonyágát egy $D_{\text{membrane}} < D_{\text{bulk}}$ diffúziós együtthatóval hangoljuk
- A \mathcal{D}_i elemi cellák Δx magasságú, $L \times L$ alapterületű téglatestek



Kezdeti feltétel a kémiai potenciálra

■ Peremfeltételek:

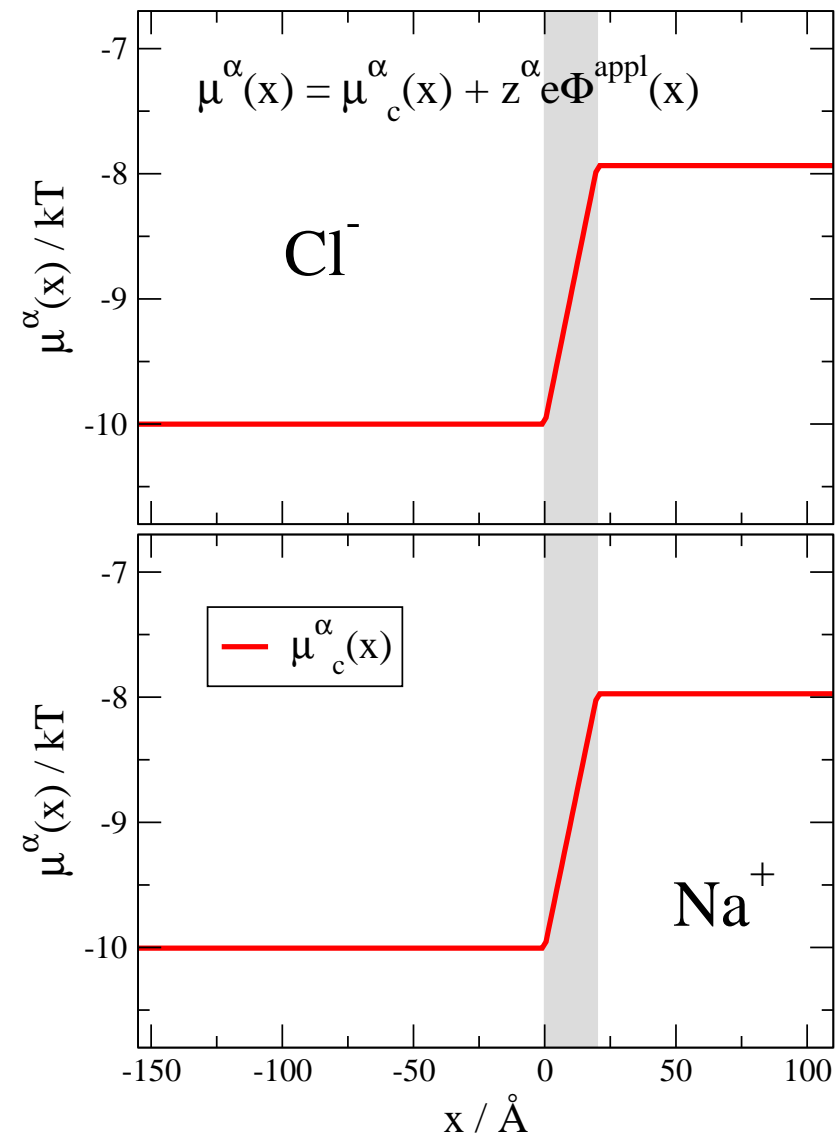
1. adott tömbfázisbeli koncentrációknak (0.1 M és 1 M NaCl) megfelelő μ_c^α **kémiai potenciálok**

– ezeket az *Adaptive GCMC* módszerrel kapjuk (Malasics and Boda (*J. Chem. Phys.*, **132**, 244103, 2010))

2. **elektromos potenciálok**

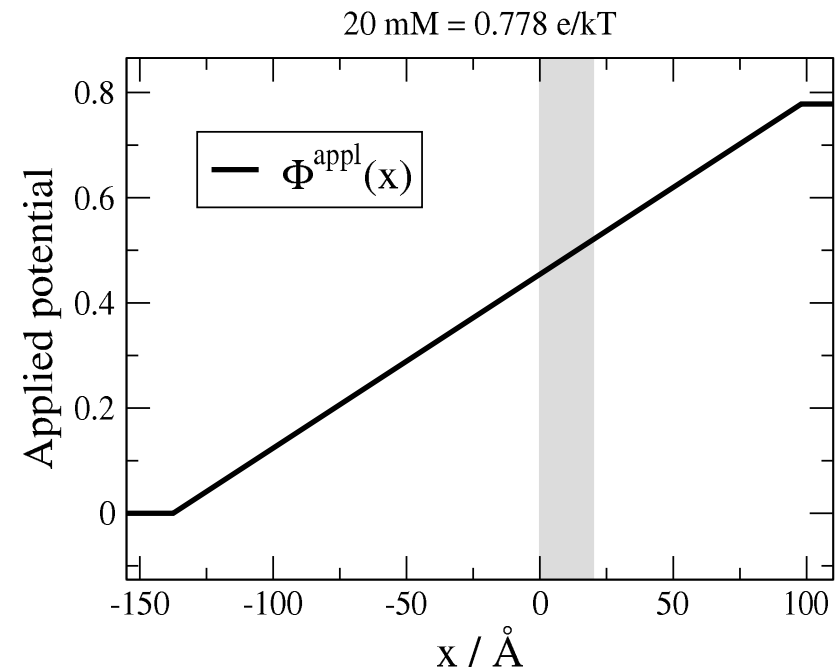
rögzítettek a két oldalon.

- ## ■ A $\mu_c^\alpha(x)$ függvényt a két szélső érték között találgatjuk (lineáris esés a membránban)



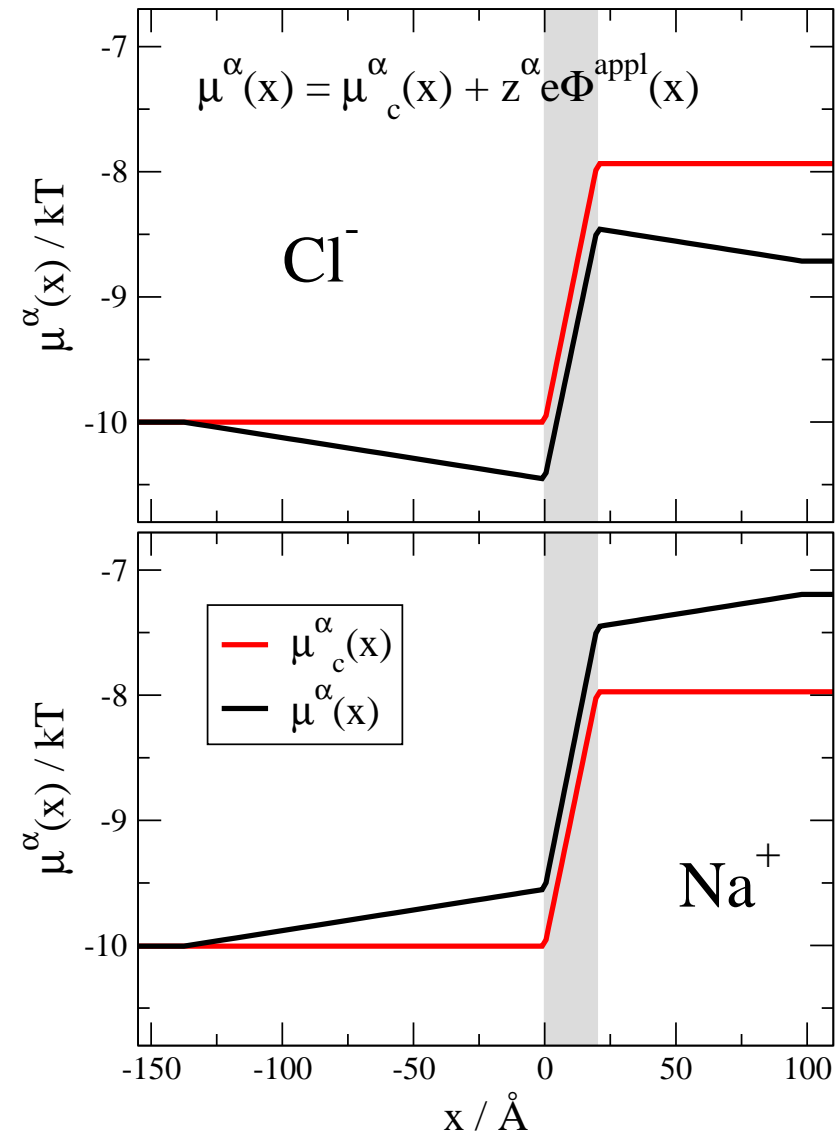
Külső potenciál

- A **külső (applied) potenciál**, $\Phi^{\text{appl}}(x)$, a Laplace-egyenlet megoldása az Φ -re előírt (Dirichlet) peremfeltételekkel
- **Síkszimmetriában** ez a szélső értékek (0 és 20 mV) közötti **lineáris** interpoláció
- Az ionnak ezzel való **kölcsönhatását** ($z^\alpha e\Phi^{\text{appl}}(x)$) a $\mu_c^\alpha(x)$ kémiai potenciálhoz hozzáadva kapjuk az elektrokémiai potenciált
- **Fontos!** A $z^\alpha e\Phi^{\text{appl}}(x)$ a $\mu_c^\alpha(x)$ kölcsönhatás a ΔU energiában is megjelenik!



Kezdeti feltétel az elektrokémiai potenciálra

- Az elektrokémiai potenciál a $\mu_c^\alpha(x)$ és $z^\alpha e\Phi^{\text{appl}}(x)$ a $\mu_c^\alpha(x)$ tagok összege (kémiai és elektromos munka)
- Ez a két tag nem választható szét, az elektrokémiai potenciált iteráljuk
- A tömbfázisokban a külső térrel való kölcsönhatás a ΔU és a μ_i^α tagban kioltják egymást



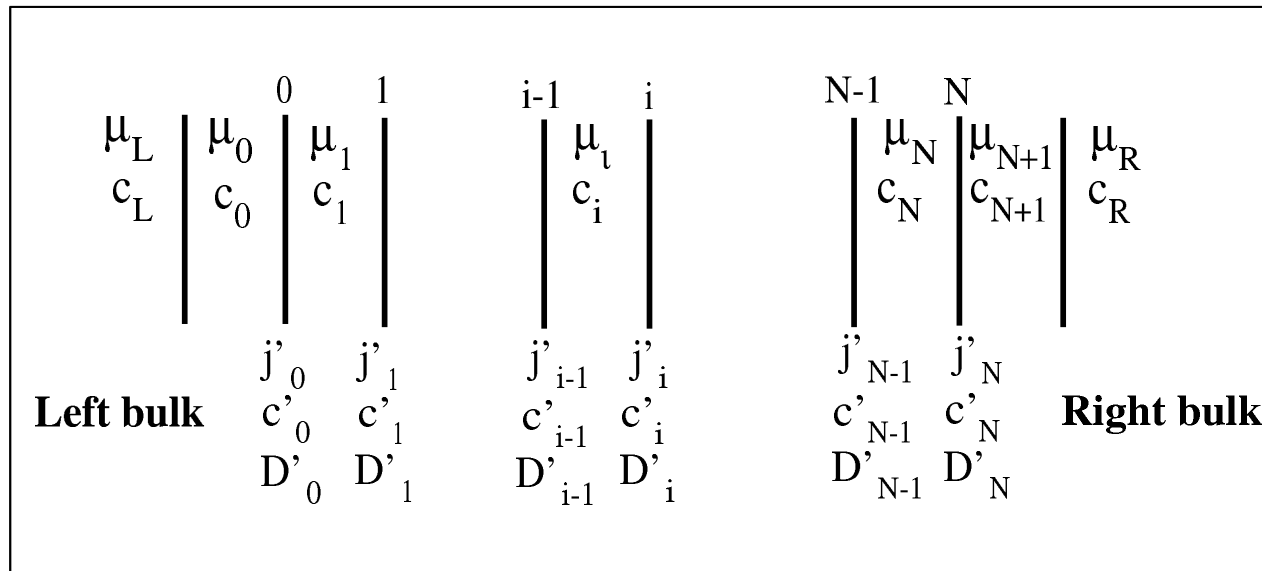
Az iterációs algoritmus a síkszimmetriára

$$0 = j_i(\text{jobbra}) - j_i(\text{balra}) = j'_i - j'_{i-1}$$

$$0 = \left(-\frac{D'_i}{kT} c'_i \frac{\mu_{i+1} - \mu_i}{\Delta x} \right) - \left(-\frac{D'_{i-1}}{kT} c'_{i-1} \frac{\mu_i - \mu_{i-1}}{\Delta x} \right)$$

$$0 = -\frac{D'_i}{kT} \frac{c_{i+1} + c_i}{2} \frac{\mu_{i+1} - \mu_i}{\Delta x} + \frac{D'_{i-1}}{kT} \frac{c_i + c_{i-1}}{2} \frac{\mu_i - \mu_{i-1}}{\Delta x}$$

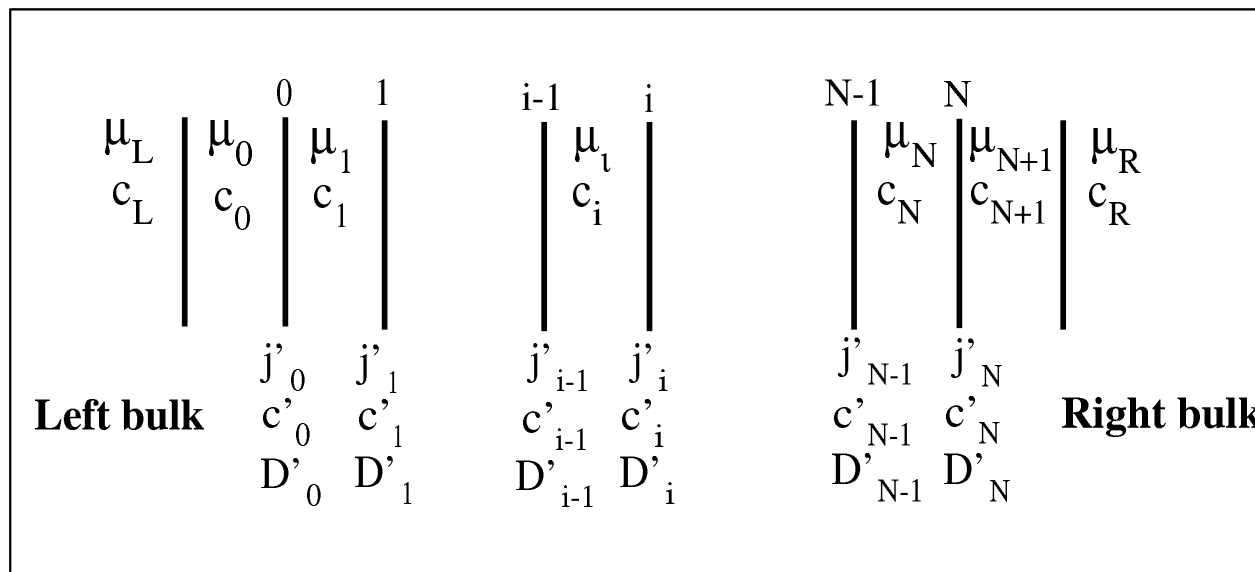
Peremfeltételek: $\mu_0 = \mu_L, \mu_{N+1} = \mu_R, c_0 = c_L$ és $c_{N+1} = c_R$



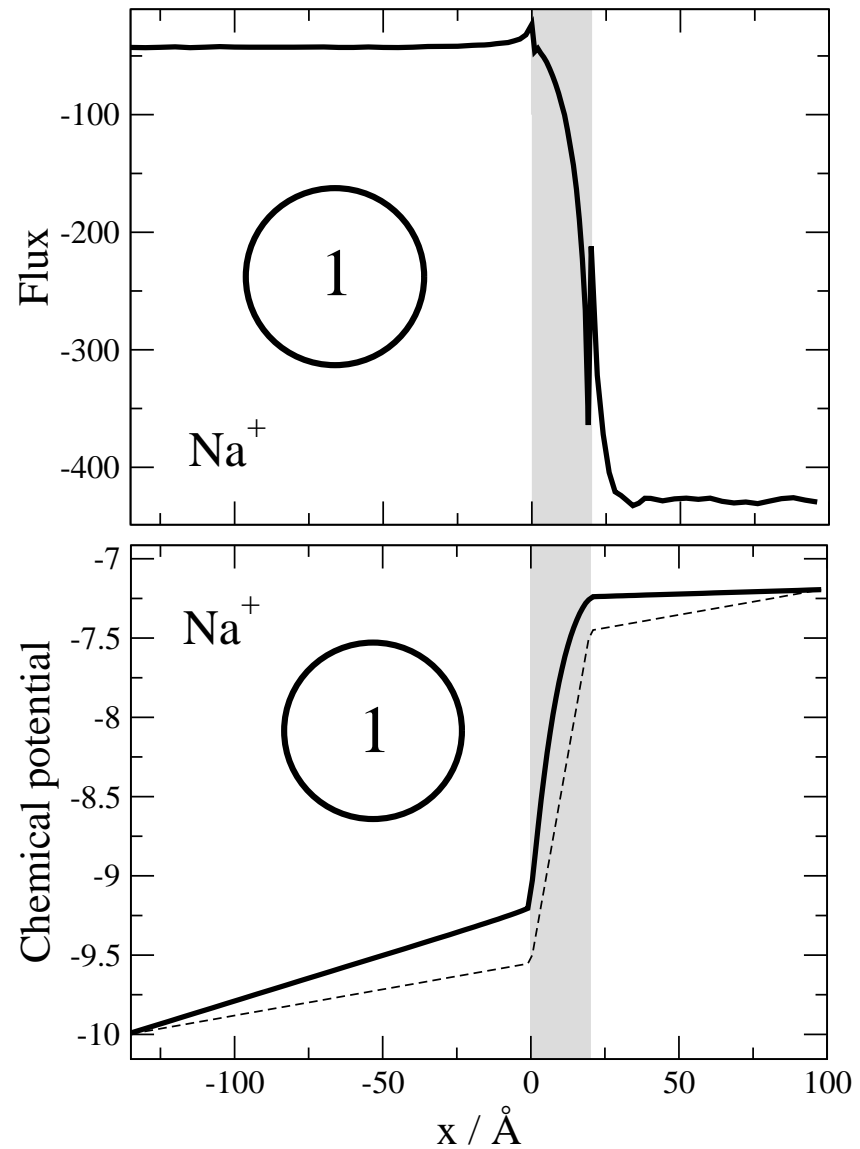
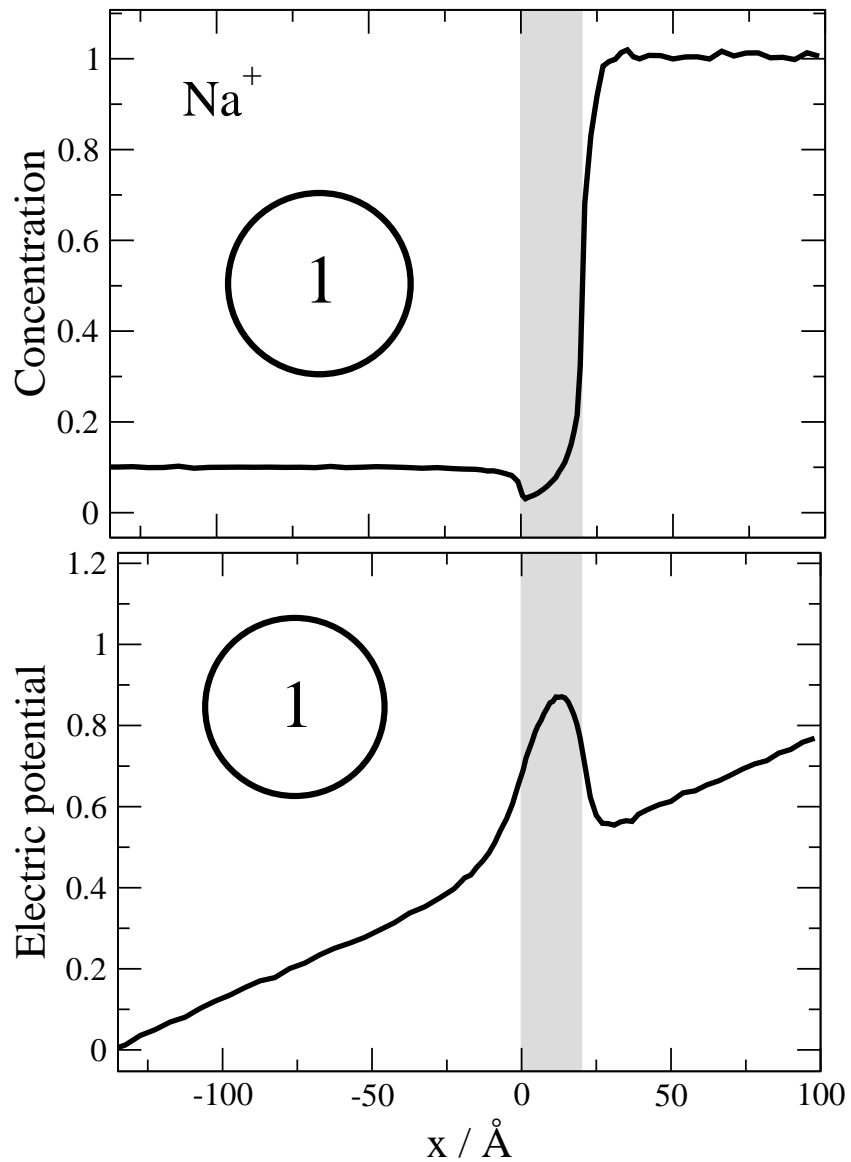
Az iterációs algoritmus a síkszimmetriára

$$0 = -\frac{D'_i}{kT} \frac{c_{i+1} + c_i}{2} \frac{\mu_{i+1} - \mu_i}{\Delta x} + \frac{D'_{i-1}}{kT} \frac{c_i + c_{i-1}}{2} \frac{\mu_i - \mu_{i-1}}{\Delta x}$$

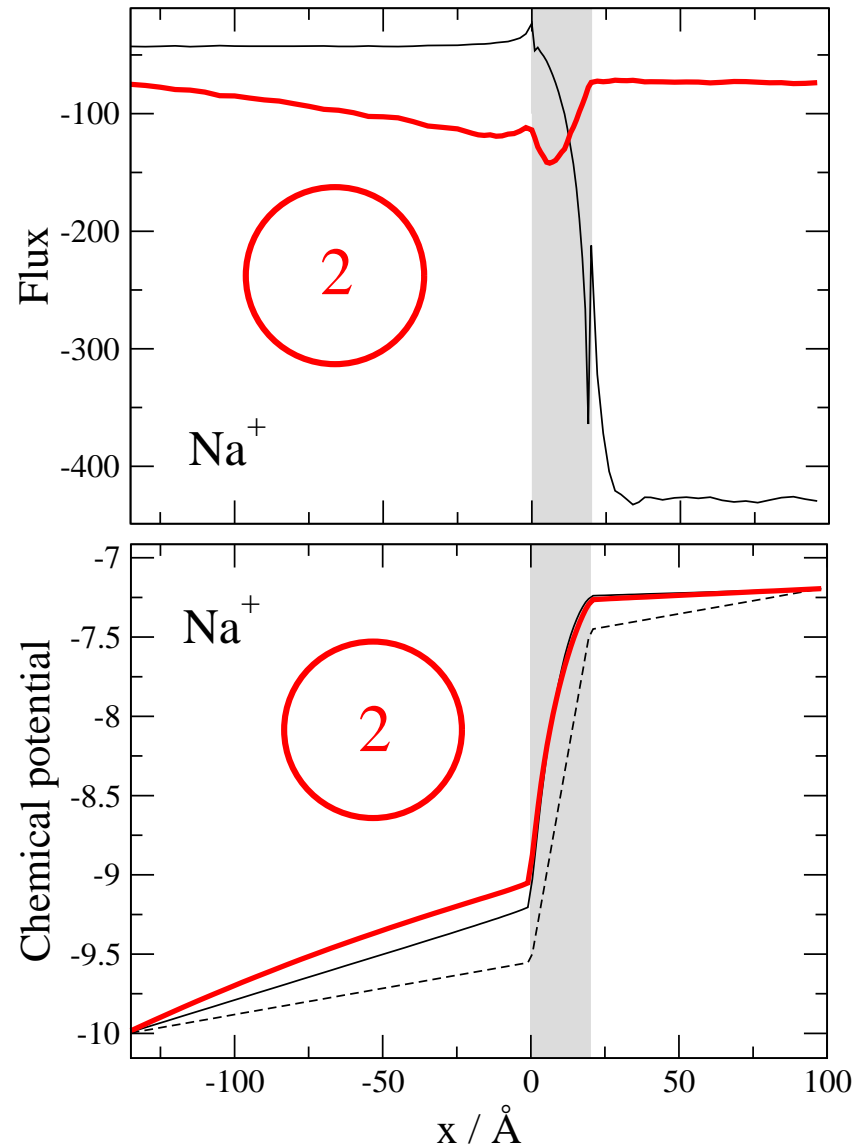
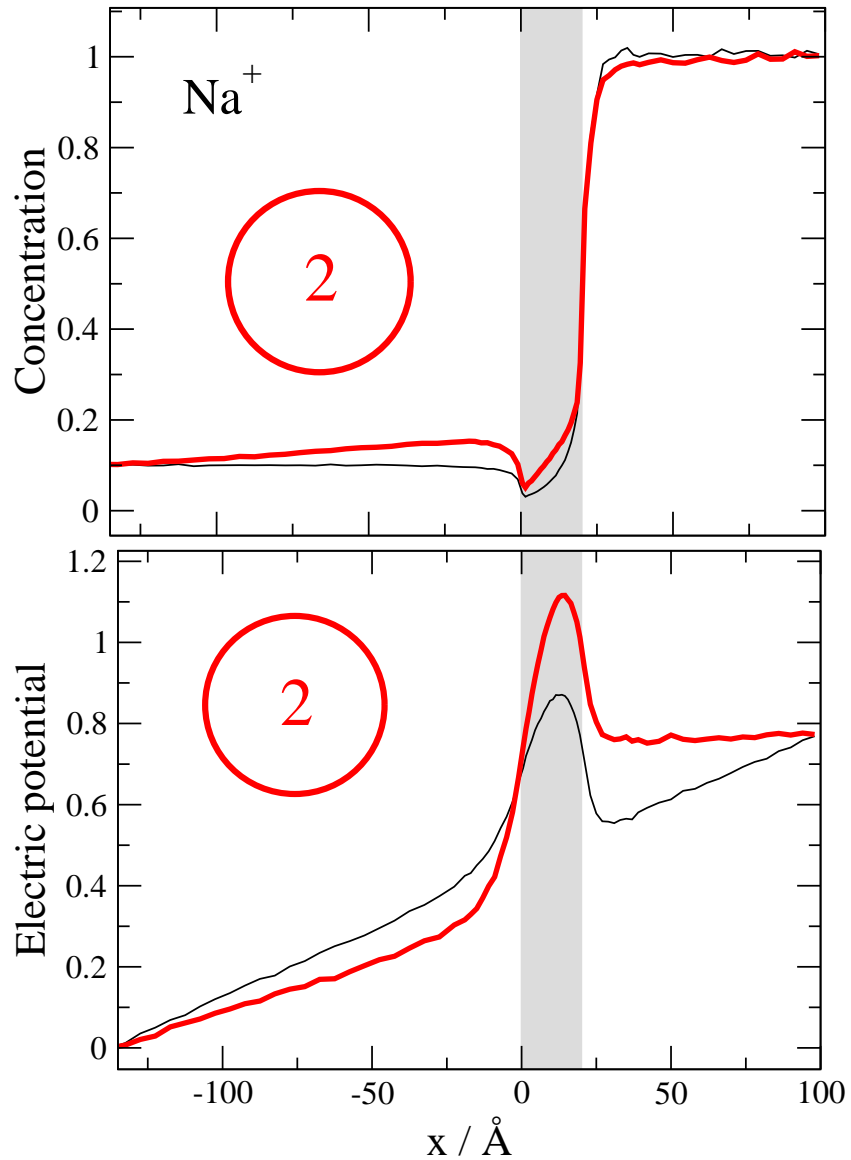
- N lineáris egyenlet ($i = 1, \dots, N$) N ismeretlenre (μ_1, \dots, μ_N).
- a c_i koncentrációk az $[n]$ -edik iterációból valók
- a μ_i elektrokémiai potenciálok az $[n + 1]$ -ik iterációra számolódnak



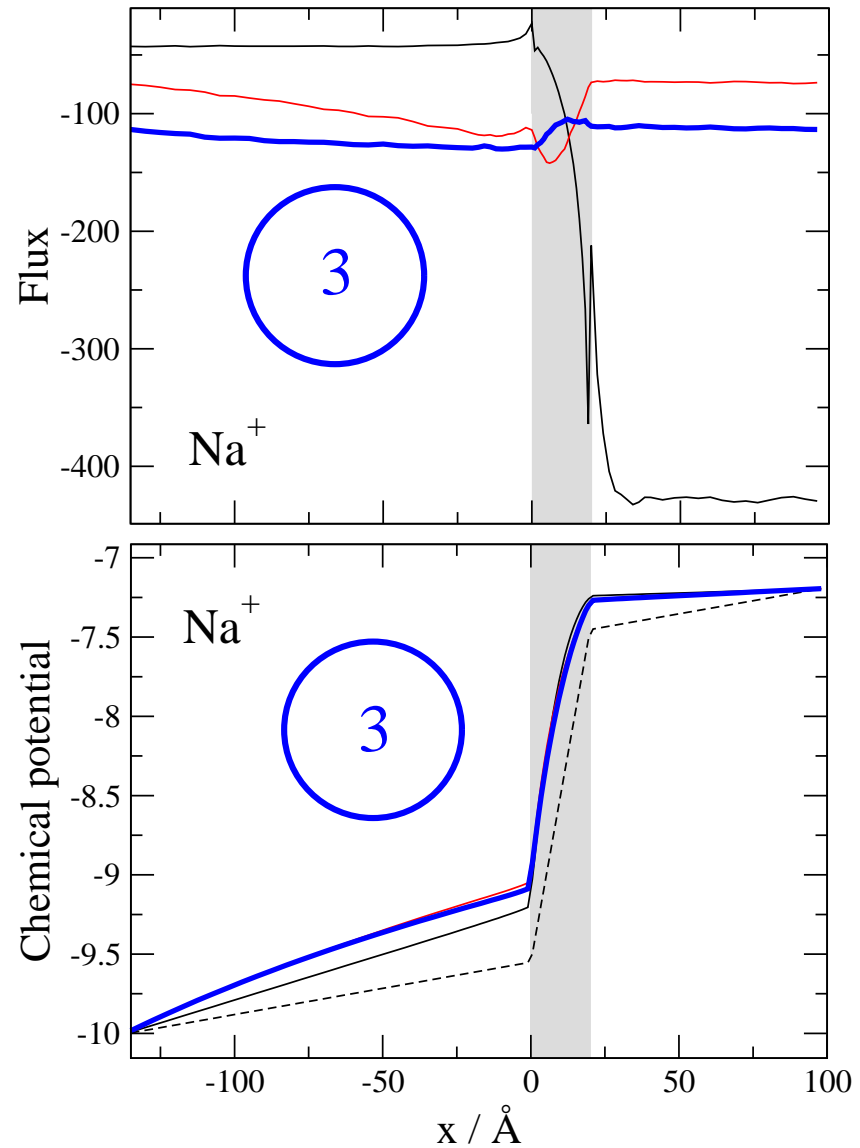
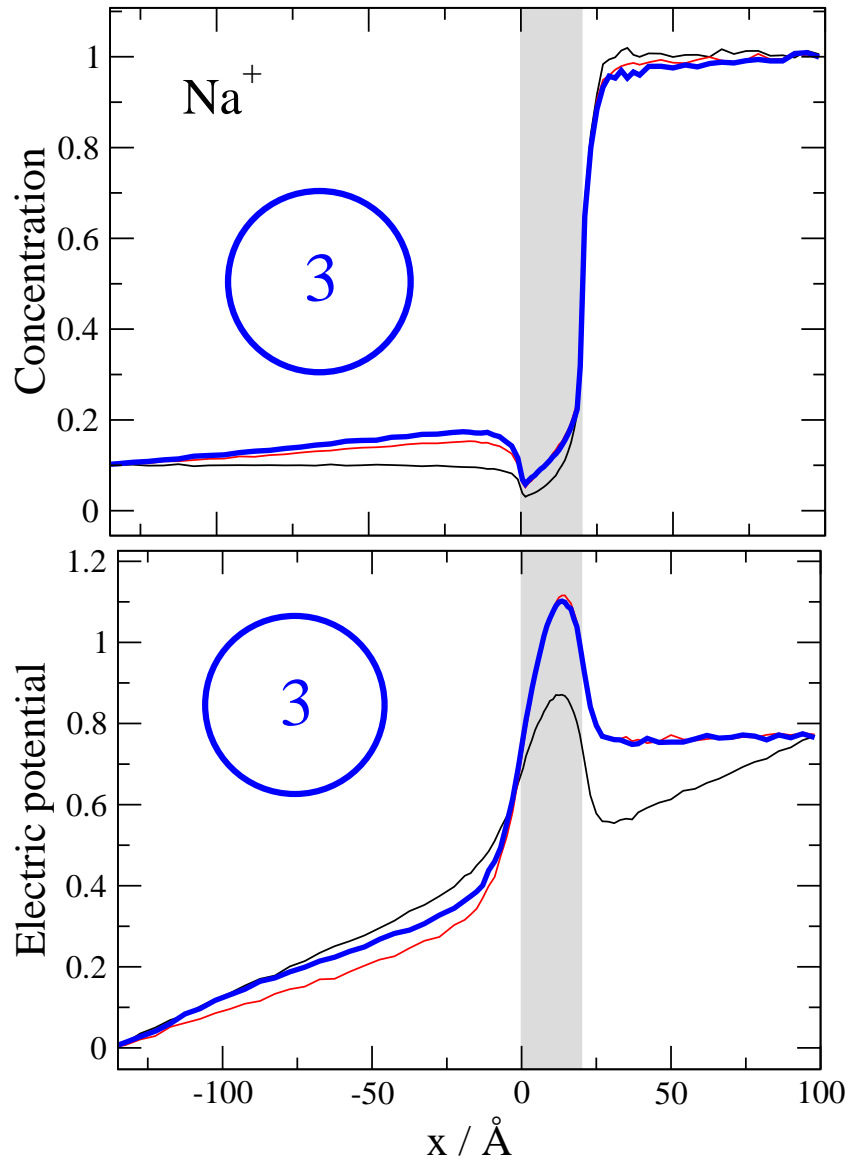
1. iteráció



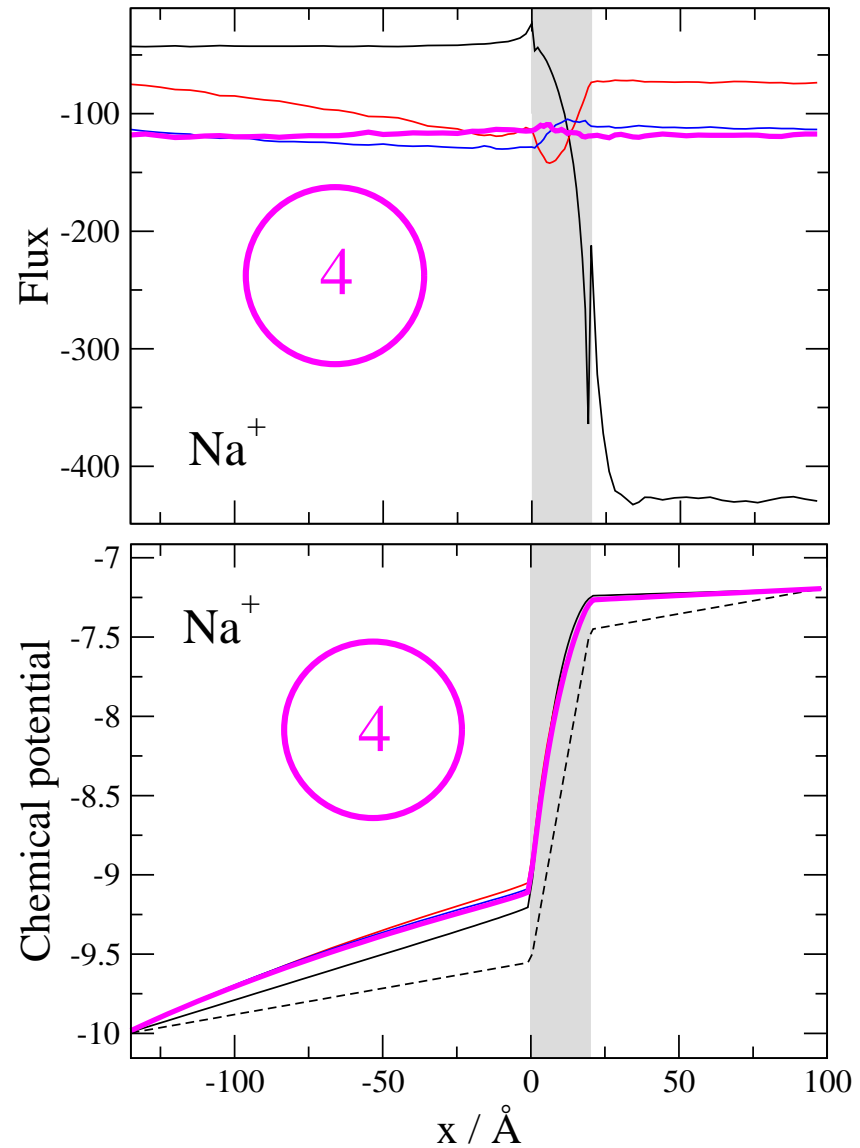
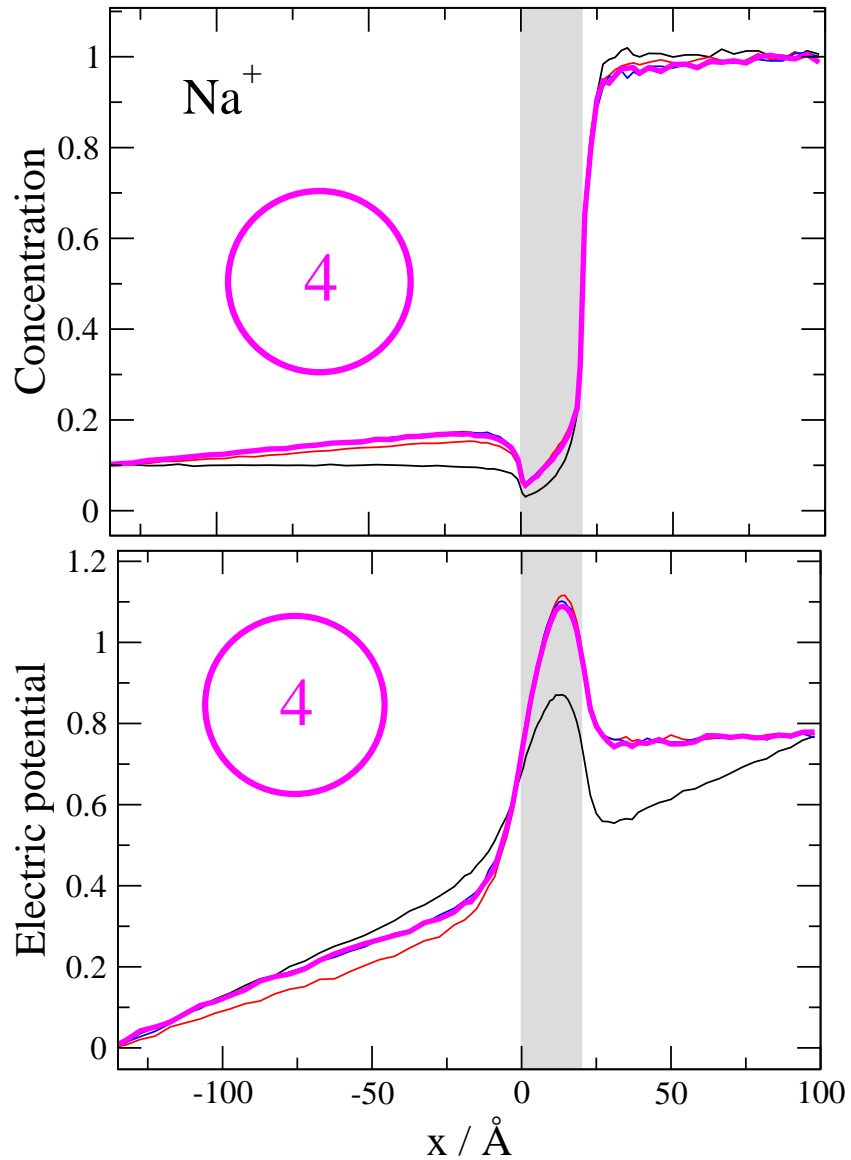
2. iteráció



3. iteráció

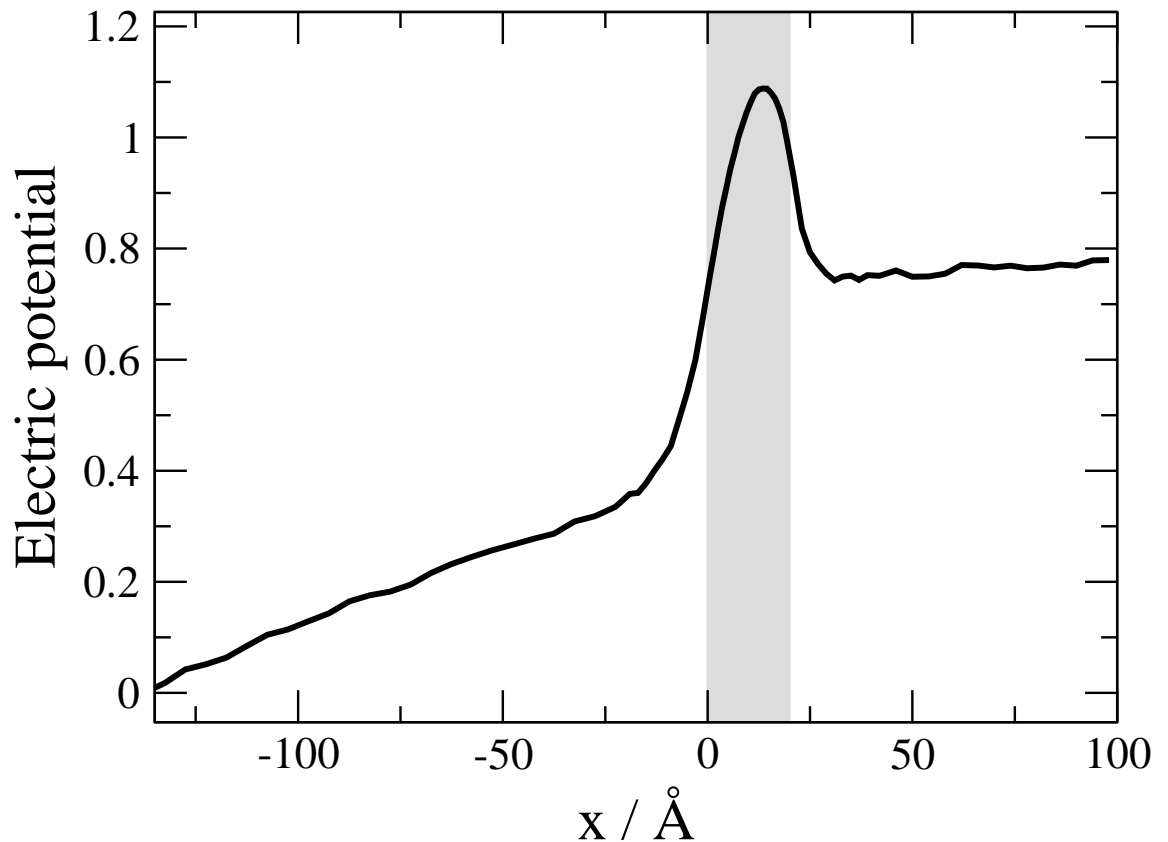


4. iteráció



Az elektromos potenciál profiljának eredete

- A membránban és a membrán mellett kialakuló kettősrétegek produkálják azt az „ellenteret”, amely a külső potenciált egyenúlyozza.



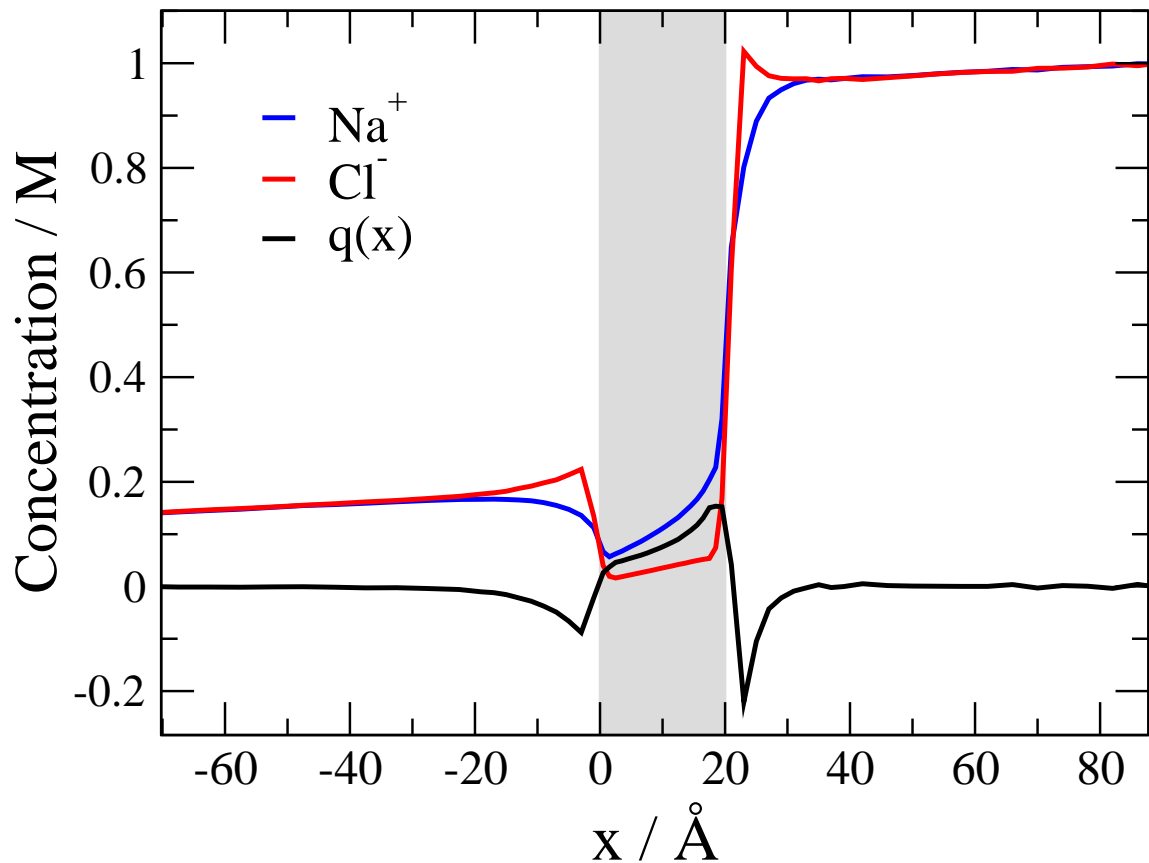
2008, „Semiconductor Structures” Workshop at WPI:

„Double layers are everywhere”

Nem vicceltem.

Az elektromos potenciál profiljának eredete

- A membránban és a membrán mellett kialakuló kettősrétegek produkálják azt az „ellentert”, amely a külső potenciált egyenúlyozza.



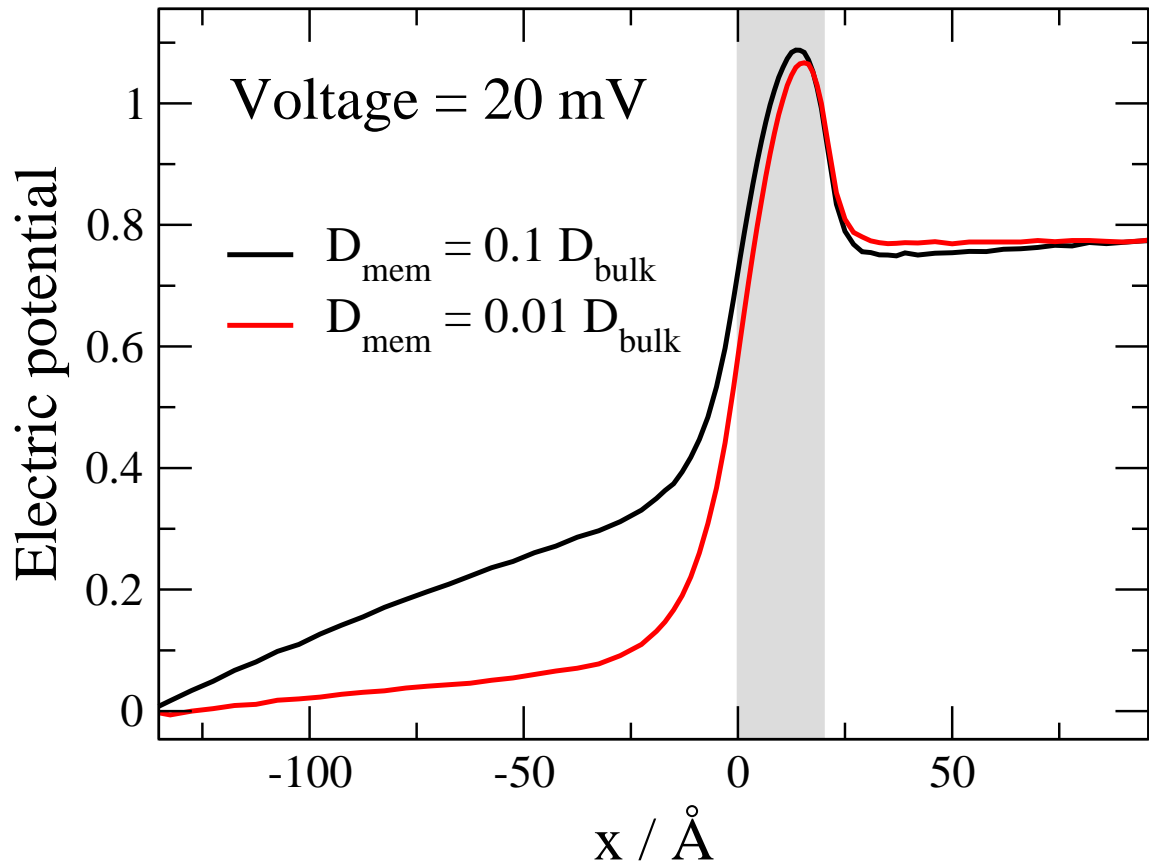
2008, „Semiconductor Structures” Workshop at WPI:

„Double layers are everywhere”

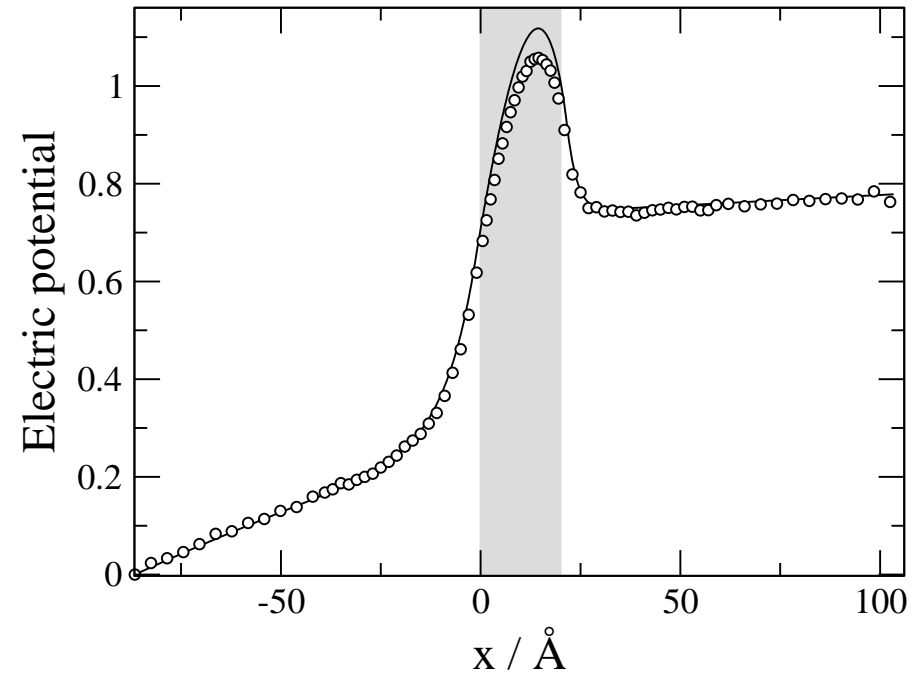
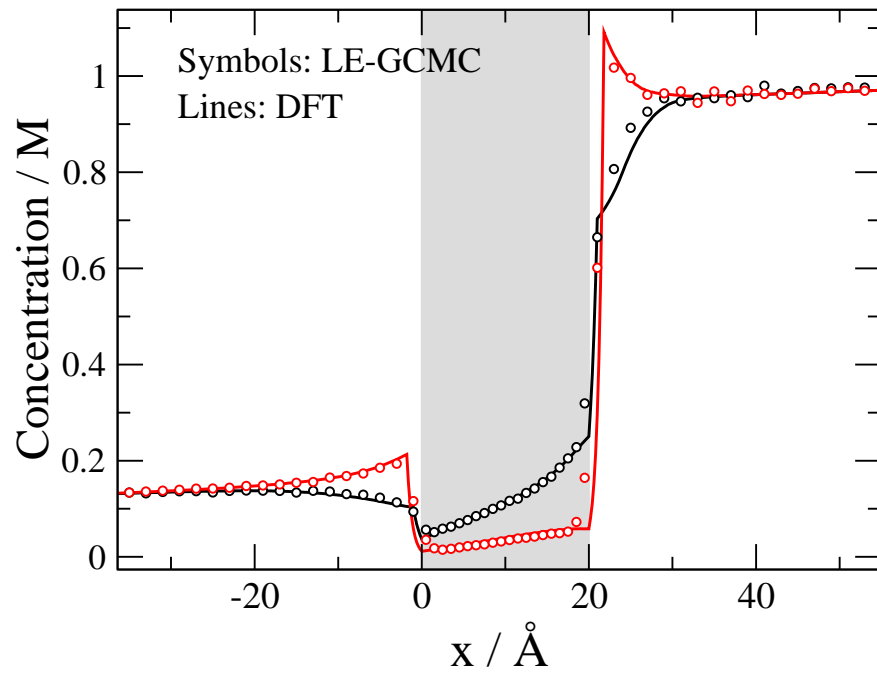
Nem vicceltem.

A membrán-beli diffúziós együttható hatása

- Ha a membránban egy kicsi diffúziós együtthatót használunk, az a membránt egy nagy ellenállású szakasszá teszi.



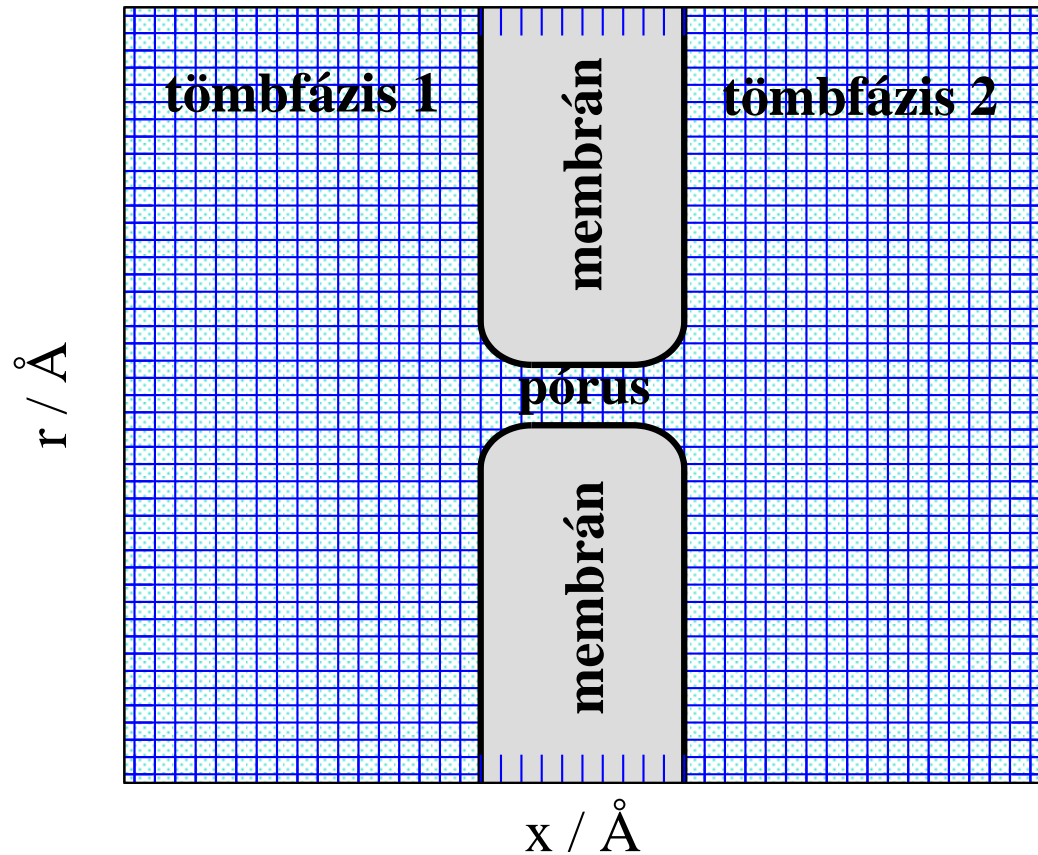
DFT+PNP (by Dirk Gillespie) és NP+LEMC összehasonlítása



Ugyanazt csináljuk!

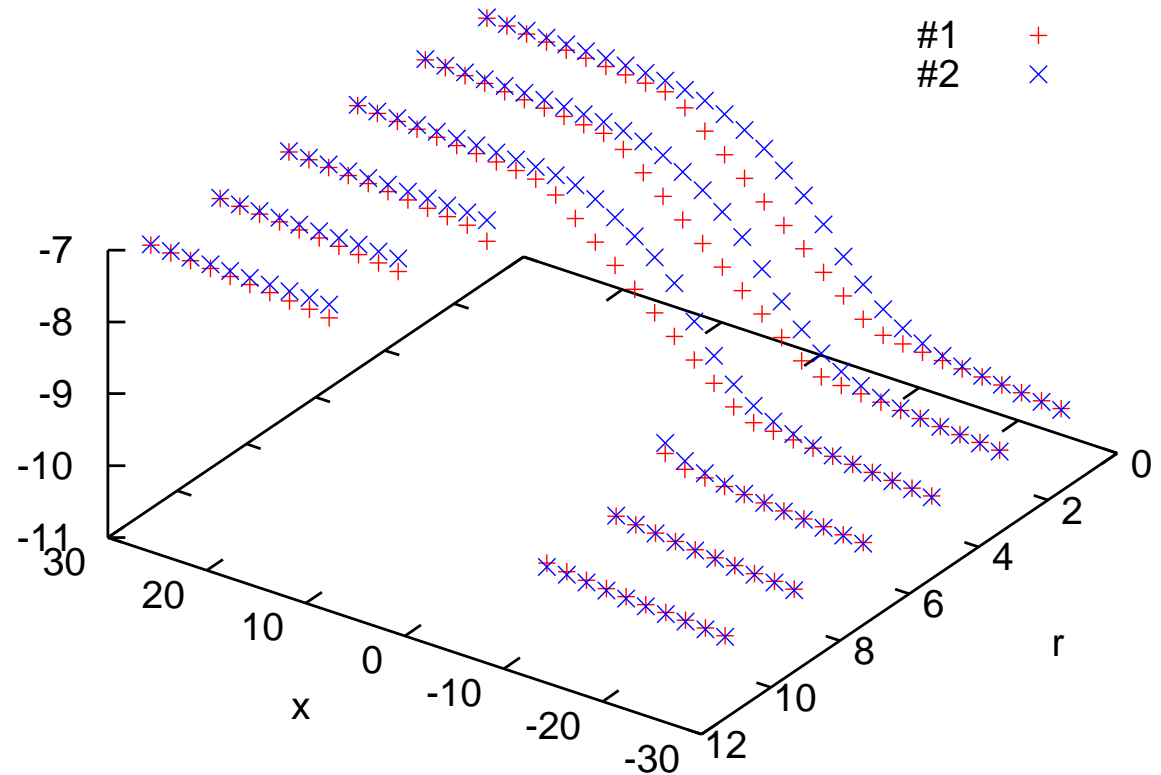
Hengerszimmetria: ionok diffúzója egy póruson keresztül

- A pórus fala negatív töltésű
- Peremfeltételek egy henger két felének a felszínén
- A \mathcal{D}_i elemi cellák $\Delta x \times \Delta r$ téglalapok az (x, r) síkban
- 3D-ben ezek gyűrűk



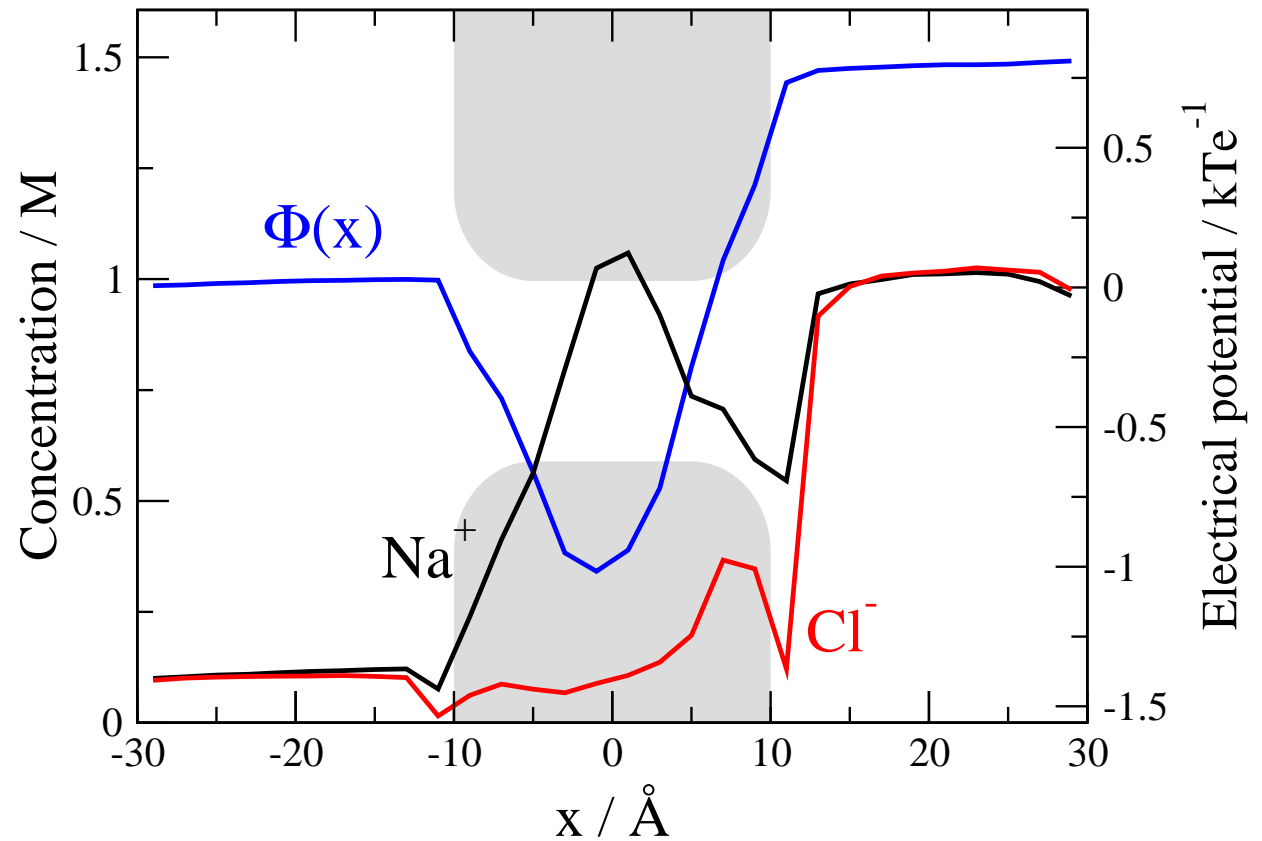
Hengerszimmetria: ionok diffúziója egy póruson keresztül

- A fizikai mennyiségek most felületek az (x, r) síkon
- Az ábra az elektrokémiai potenciált mutatja
- A konvergencia nagyon gyors



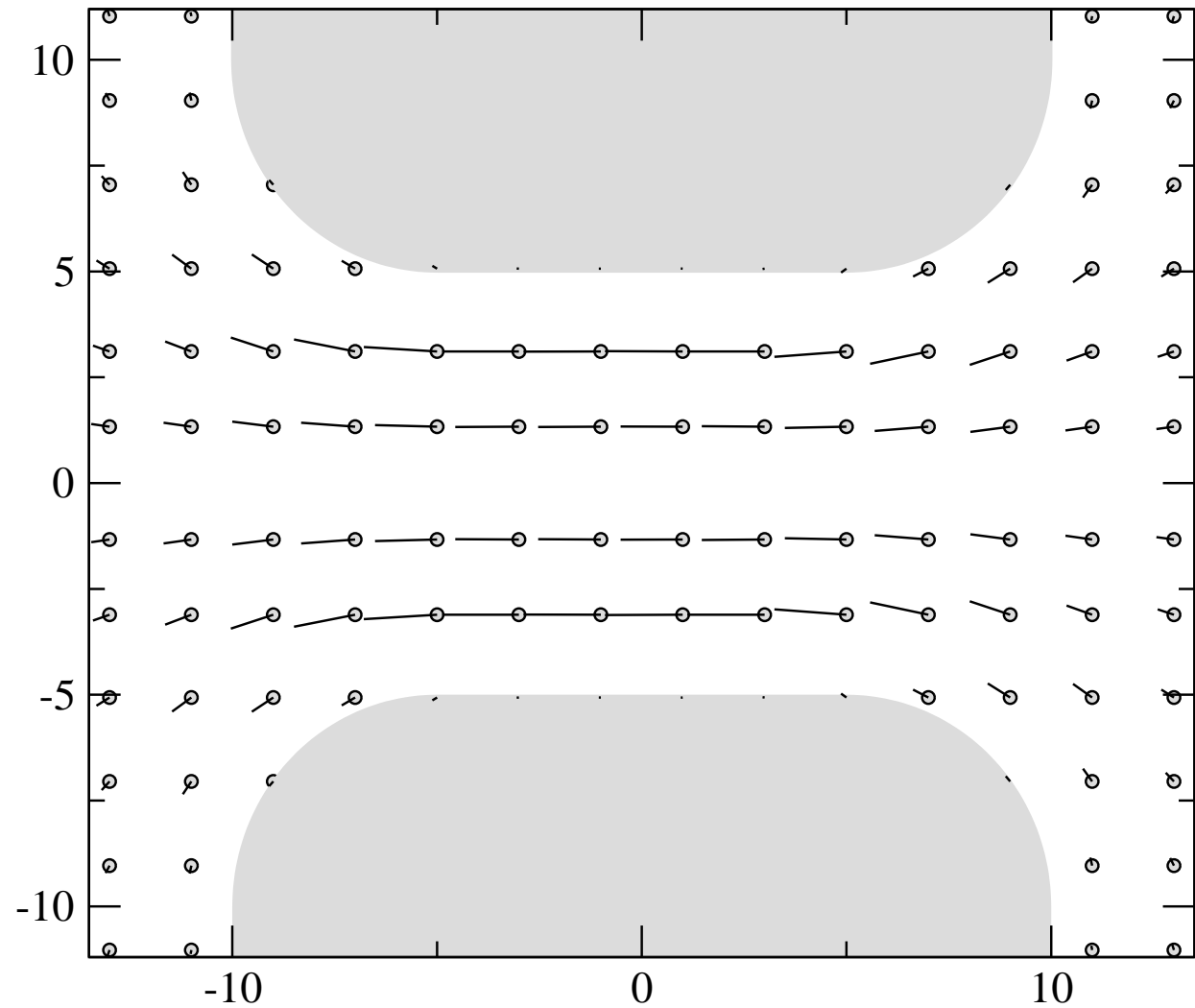
Hengerszimmetria: ionok diffúzója egy póruson keresztül

- Az r dimenzióra átlagolva emészthetőbb ábrákat kapunk



Hengerszimmetria: ionok diffúziója egy póruson keresztül

■ Fluxus:
„áramlási
kép” a
póruson
keresztül



Pro vs. kontra

■ Előnyök:

- A módszer hatékony és gyorsan konvergál az alkalmazott implicit-víz modellre
- „All-atom” modellekre is alkalmazható (nagy sűrűségeen problémák léphetnek fel a GCMC szimulációkkal)
- Töltetlen molekulák diffúziójára is alkalmazható.

■ Hátrányok:

- A transzport nem feltétlenül diffúzió - ekkor az NP egyenlet nem alkalmazható.
- Honnan vesszük a diffúziós együtthatót? Kísérletekhez illeszthető paraméter.

Felvezető Kristóf Tamás előadásához

- Itt az LEMC módszer volt az NP egyenlet „lezárása”. A fluxust egy makroszkopikus transzportegyenletből kaptuk.
- Mi van ha a fluxust **közvetlenül** szimuláljuk? (*molekuladinamika, dinamikus Monte Carlo, Langevin dinamika, Brown dinamika*)
 - Ekkor az LEMC szimuláció dolga: *hajtóerő fenntartása*
 - A dinamikus szimuláció mintavételezi a fluxust (virtuális lépések).
 - *Az iterációra itt is szükség van.*
 - **Előny:** fluxus közvetlen szimulálása
 - **Hátrány:** időigényesebb
 - Implicit vízmodell esetén a diffúziós együttható problémája nem megkerülhető.