arXiv:2302.01799v1 [physics.chem-ph] 3 Feb 2023

电解质中的电噪声：理论视角

Thê Hoang Ngoc Minh,[1, a)] Jeongmin Kim,[1, a)] Giovanni Pireddu，[1] Iurii Chubak，[1] Swetha Nair，[1] 和 Benjamin Rotenberg[1, 2, b)]1)索邦大学、法国国家科学研究中心、电解质与界面纳米系统物理化学实验室，法国巴黎 *F-75005*2)电化学储能网络 *(RS2E)*，法国国家科学研究中心 *FR CNRS 3459*，法国亚眠 *Cedex 80039*

（日期：2023年2月6日）

看似毫不相关的实验，例如纳米管中的电解质输运、纳米尺度电化学、核磁共振弛豫测量和表面力平衡仪测量，探测的都是电学涨落：电流、电荷与极化、场梯度（针对四极核）以及耦合的质量/电荷密度。这些不同可观测量的涨落，源自离子和溶剂分子相同的底层微观动力学。原则上，这些动力学相关的长度和时间尺度都编码在动态结构因子中。然而，要对涵盖多个数量级的频率和波矢下的动态结构因子进行建模，仍是一项巨大挑战，这使得人们难以从溶剂化动力学、扩散、离子间静电与流体动力学相互作用、离子与固体表面的相互作用等物理过程的角度来解读实验结果。本文重点阐述电荷-电荷动态结构因子在电解质电学可观测量涨落中的核心作用，并为多种互补实验提供统一的视角。我们还以氯化钠水溶液电解质这一特殊情形为例，利用显式离子以及显式或隐式溶剂进行模拟，对这一量进行分析。我们讨论标准泊松-能斯特-普朗克理论能否捕捉模拟结果，以及如何改进其预测。最后，我们探讨离子和水对总电荷涨落的贡献。本研究展现了当前一项持续推进的工作，旨在全面理解体相和受限电解质中的电学涨落，从而帮助实验人员解读测得的电噪声中所编码的微观性质。

电解质由溶剂中的离子构成，而离子流体通常具有的一项重要性质，是能够在外加电场作用下导电。由此产生的电流，源自驱动力、离子间相互作用以及离子与溶剂分子间相互作用的共同影响；这些作用通常可从静电效应和流体动力学效应，以及扩散（热涨落）与摩擦（耗散）的角度来理解。由于离子和溶剂分子具有（多极）电荷分布，它们与电磁场的耦合是许多实验技术的核心，这些技术可探测宽广的频率范围，包括介电弛豫光谱[1,2]，、红外和拉曼太赫兹光谱[3]，；这些技术与低频电导率测量[4]相结合，能够发挥很好的作用。借助分子模拟[5–15]或频率依赖电导率的解析理论[16–18]，可以更好地从微观机制，尤其是溶剂化动力学的角度，解释这些实验。

通过功率谱密度分析电流涨落，发现体相电解质[19,20]以及近来涉及单个纳米孔中离子电流的实验[21–23]均呈现低频下的代数行为（“$1/f$”，即“有色噪声”）。这些观察促使人们开展了大量理论和模拟研究，以探究其微观起源[24–30]。这种电噪声也应用于电化学阻抗测量[31–33]以及采用电极的纳米流体装置[34,35]。电极的电荷涨落也可以通过模拟[36–39]进行分析，以研究纳米电容器的界面性质。如第一节[40,41]所述，原子所感受到的静电势或电场涨落与其微观环境的动力学密切相关，尤其是溶剂极化；这些涨落在电子转移反应、水自解离[42,43]以及离子对解离[44–46]中发挥着重要作用。电场梯度（电场梯度）的涨落驱动四极核的核磁共振（核磁共振）弛豫，因此原则上也能为了解其周围的微观涨落提供信息[47]。在此，分子模拟再次证明非常有用，能够定量模拟电场梯度涨落，并为从分子运动角度阐释四极核磁弛豫开辟道路[48–58]。

电荷涨落的动力学也与离子之间的静态关联以及极性溶剂有关。通常，人们从屏蔽的角度理解这些关联：溶剂对离子间静电相互作用的屏蔽（溶剂的介电常数会削弱库仑相互作用），以及离子对静电势的屏蔽（由经典的德拜-休克尔理论及相应的屏蔽长度描述）。近年来，离子与溶剂之间静态关联的问题重新引起关注，这是因为有报告称，在使用离子液体和浓电解质的表面力平衡实验中观察到了长程力[59–62]，并出现了与德拜-休克尔图像相悖的“反常欠屏蔽”。从动力学角度来看，线性响应理论提供了一条实用途径，可利用格林-久保或爱因斯坦-赫尔方关系，通过涉及电流或极化相应关联函数的模拟，确定频率依赖电导率或介电率，尽管

a）这些作者对本研究的贡献相同 b）电子邮箱：benjamin.rotenberg@sorbonne-universite.fr

可移动电荷与极性分子之间的区分是一个微妙的问题[63–65]。将电解质，甚至纯溶剂，限制在中性、带电或金属壁面之间，会带来更多复杂性，因为这会改变极性分子与离子之间的静态和动态关联。当限制壁面间距减小到几十纳米以下时，这种影响有时会十分显著，改变静态介电常数和频率依赖介电率[66–78]，或光谱响应[79]。

电荷密度的空间和时间相关性可通过电荷-电荷中间散射函数或电荷-电荷动态结构因子来量化。前者是波数k和时间t的函数，其初始值为静态结构因子；后者则是k和频率ω的函数。它们可通过分子模拟确定并分析（纯水的相关研究例如参见文献 80–82）。电流和极化对电场的依赖波数和频率的响应，与相应的电导率和介电率张量[83–88]直接相关。虽然这些量无法直接测量，但上述实验对应的大多数可观测量都可表示为特殊情形（宏观极限下的$k \to 0$，静态极限下的$t \to 0$或$\omega \to 0$），或表示为对各模态的加权积分。因此，至少在原理上，这些实验提供了互补的窗口，用于观测不同空间和时间尺度上的电荷涨落。

在此，我们强调电解质中电荷-电荷动态结构因子对于电学可观测量涨落的核心作用，并为看似无关的实验提供统一的视角。我们还针对氯化钠水溶液电解质这一特殊情形进行分析，采用含有显式离子以及显式或隐式溶剂的模拟。我们探讨标准平均场泊松-能斯特-普朗克理论能否捕捉模拟结果，以及如何改进其预测。最后，我们讨论离子和水对总电荷涨落的贡献。第一节概述电解质中的电学涨落，介绍相关物理量及其与各种实验可观测量的联系。第二节介绍本研究采用的理论和数值方法。最后，第三节报告并讨论研究结果。

I. 电解质中的电学涨落

A. 电荷密度和电流涨落

我们考虑由N个带有（部分）电荷$q_i = z_i e$的经典粒子组成的系综，其中e是元电荷，z_i是化合价。系统的微观状态由粒子的位置$\vec{r}_i(t)$和速度$\vec{v}_i(t)$表征，据此可以确定瞬时电荷密度

$$\rho_q(\vec{r},t) = \sum_{i=1}^{N} q_i \delta\left[\vec{r}_i(t) - \vec{r}\right] \tag{1}$$

以及电流密度

$$\vec{j}_q(\vec{r},t) = \sum_{i=1}^{N} q_i \vec{v}_i(t) \delta\left[\vec{r}_i(t) - \vec{r}\right], \tag{2}$$

其中，下标q表示电荷，δ表示狄拉克δ函数。这些物理量的涨落可在倒易空间和频率空间中方便地进行分析，因此我们引入如下空间傅里叶变换

$$\hat{A}(\vec{k}) = \int_V A(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, \mathrm{d}\vec{r}, \tag{3}$$

其中V是系统的体积，而时间拉普拉斯变换（拉普拉斯变量为$s = -i\omega$）

$$\tilde{B}(\omega) = \int_0^\infty B(t) e^{+i\omega t}\, \mathrm{d}t\,. \tag{4}$$

对于电荷密度，可得

$$\hat{\rho}_q(\vec{k},t) = \sum_{i=1}^{N} q_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i(t)} \tag{5}$$

由此可以定义电荷-电荷中间散射函数[89]

$$F_{qq}(\vec{k},t) = \frac{1}{N}\langle \hat{\rho}_q(\vec{k},t)\hat{\rho}_q(-\vec{k},0)\rangle, \tag{6}$$

其中$\langle\cdots\rangle$表示系综平均。文献中也有以体积而非粒子数进行归一化的做法。对于各向同性体相系统，该量仅取决于波矢k的模。F_{qq}的初始值（当$t = 0$时）为电荷-电荷静态结构因子

$$S_{qq}(\vec{k}) = F_{qq}(\vec{k},t=0) = \frac{1}{N}\left\langle \left|\hat{\rho}_q(\vec{k},t=0)\right|^2 \right\rangle, \tag{7}$$

而F_{qq}的拉普拉斯变换给出电荷-电荷动态结构因子

$$S_{qq}(\vec{k},\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F_{qq}(\vec{k},t) e^{+i\omega t}\, \mathrm{d}t = \tilde{F}_{qq}(\vec{k},\omega) + \tilde{F}_{qq}(\vec{k},-\omega)\,. \tag{8}$$

$F_{qq}(\vec{k},t)$可通过逆傅里叶变换求得

$$F_{qq}(\vec{k},t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} S_{qq}(\vec{k},\omega) e^{-i\omega t}\, \mathrm{d}\omega\,. \tag{9}$$

尽管上述量与许多实验性质以各种方式相关，尤其是系统对外电场的响应，但无法在实验中直接测量它们随波数k和频率ω的变化。第一节 I B节将介绍一些可观测量。也可以根据其他密度定义类似的函数，例如例如 以每个原子的质量或中子散射长度，而非其电荷作为权重，

相应的散射函数与电场诱导的电荷或电流以外的响应相关；本文不讨论这些响应（参见例如 关于纯水中电声耦合的参考文献[90]）。然而，我们强调，结合系统对各种扰动的响应，可以从互补的角度了解粒子的动力学——正如例如 X射线和中子衍射为了解水的结构提供了互补信息[91,92]。

B. 与各种可观测量的联系

在第一节 A 中介绍了描述电荷涨落的量之后，我们现在讨论它们与各种性质之间的联系。首先，我们在第一节 B 1 中介绍一些常见量，这些量与体相液体对外场的电流或极化响应有关。随后，我们在第一节 B 2 中介绍较少讨论的可观测量，例如电场梯度；在第一节 B 3 中介绍电解质在金属电极上诱导的电荷。

1. 电流与极化

通常通过引入单色扰动 $\vec{E}^{ext}(\vec{k}\ \omega)$来研究电荷分布对外电场的响应。我们关注的是电流 $\vec{j}_q(\vec{k}\ \omega)$（根据式 3 和式 4，由式 2 定义）。通常会将净电荷与每个分子的高阶矩（尤其是其偶极矩）分开，从而区分“自由”电荷和“束缚”电荷，并引入极化密度 $\vec{P}(\vec{r},t)$，其散度等于束缚电荷密度的负值。于是，总电流被分为自由电荷项和极化电流项（极化对时间的导数）。外场对电流 $\vec{j}_q(\vec{k}\ \omega)$和极化 $\vec{P}(\vec{k}\ \omega)$的影响，则通过响应函数来描述；这些响应函数与波数以及频率依赖介电率和电导率有关。这些量通过在样品内部引入麦克斯韦场 $\vec{E}(\vec{k}\ \omega)$来定义。由于系统本身对外场产生屏蔽，该场不同于外场。电导率张量由欧姆定律定义（此处使用傅里叶变换而非拉普拉斯变换）：

$$\vec{j}_q(\vec{k},\omega) = \sigma(\vec{k},\omega)\cdot\vec{E}(\vec{k},\omega) \tag{10}$$

还可以进一步分为纵向电导率和横向电导率

$$\sigma(\vec{k},\omega) = \frac{\vec{k}\vec{k}}{k^2}\sigma_l(\vec{k},\omega) + \left[\mathbf{I} - \frac{\vec{k}\vec{k}}{k^2}\right]\sigma_t(\vec{k},\omega), \tag{11}$$

其中$\mathbf{I}$ 为单位张量。介电率张量定义为

$$\vec{P}(\vec{k},\omega) = \varepsilon_0\left[\varepsilon(\vec{k},\omega) - \mathbf{I}\right]\cdot\vec{E}(\vec{k},\omega), \tag{12}$$

同样可以分为纵向分量和横向分量。

这种对自由电荷和束缚电荷的区分在原理上并非必要；然而，介电谱等实验实际上会同时探测这两种贡献。电导率或介电常数与微观响应之间的关系（将在下文描述）可以用总电流来表述，等价地，也可以用总极化来表述；总极化包含了所谓“自由”电荷通过迁移极化所作的贡献（即相应电流对时间的积分）。总电荷 $\vec{}$与极化的关系为 $\nabla\cdot P = -\rho_q$，总电流与极化的关系则为 $\vec{j}_q = \partial_t\vec{P}$（有关连续介质层次的更完整描述，见参考文献 94）。这一关系结合方程 10 和 12，可得广义电导率与介电常数之间的关系[64,89]

$$\sigma(k,\omega) = -i\omega\varepsilon_0\left[\varepsilon(k,\omega) - \mathbf{I}\right], \tag{13}$$

这通常用于介电谱学中的$k = 0$。在此背景下，有时还会引入表观介电常数（见例如 文献64） $\varepsilon(\omega) + i\sigma(0)/\varepsilon_0\omega$，使得在$k \to 0$ 的极限下， $\omega \to 0$ 公式13可化为静态电导率，而静态电导率可以通过电流自相关函数的格林-久保积分计算得到[89]。

另一方面，响应函数或磁化率表示外场 $\vec{E}^{ext}(\vec{k}\ \omega)$诱导的电荷、极化或电流变化。它们与介电率和电导率之间的联系取决于边界条件（尤其是在使用周期性边界条件的模拟中）[85,86,88]，也取决于考察的是纵向响应还是横向响应。当可以忽略迟滞效应时，对于$k \neq 0$，极化的响应与介电常数之间的关系为[82,88]:

$$\chi_l(k,\omega) = 1 - \frac{1}{\varepsilon_l(k,\omega)}, \tag{14}$$

$$\chi_t(k,\omega) = \varepsilon_t(k,\omega) - 1. \tag{15}$$

线性响应理论由此给出了相关响应函数的表达式，这些表达式以电流和平衡态下极化的涨落为基础[88]。例如，对于不可极化系统，上述关联函数与$S_{qq}(\vec{k})$和 $\tilde{F}_{qq}(\vec{k}\ \omega)$的关系为[82,84,89,95]

$$\chi_l(\vec{k},\omega) = \frac{\beta N}{V\varepsilon_0 k^2}\left[S_{qq}(\vec{k}) + i\omega\tilde{F}_{qq}(\vec{k},\omega)\right], \tag{16}$$

其中 $\beta = 1/\mathrm{k}_B\mathrm{T}$，$\mathrm{k}_B$ 为玻尔兹曼常数，T 为温度。由于 $S_{qq}(\vec{\mathrm{k}}\ \omega) = 2\,\mathrm{Re}\left[\tilde{\mathrm{F}}_{qq}(\vec{\mathrm{k}}\ \omega)\right]$（由公式 8 以及 $\mathrm{F}_{qq}(\vec{\mathrm{k}},\mathrm{t})$ 是时间的偶函数这一事实可知），也可以得到 $\mathrm{Im}\left[\chi_l(\vec{\mathrm{k}}\ \omega)\right]$ 与 $\mathrm{S}_{qq}(\vec{\mathrm{k}}\ \omega)$ 之间的这一关系，而实部则可通过克拉默-克若尼关系得到。请注意，这种形式的涨落-耗散关系适用于经典极限，原则上将频率范围限制在 $\omega \ll \mathrm{k}_B\mathrm{T}/\hbar$，其中约化普朗克常数[80]。某些分子振动可能对应不满足这一约束的频率，但在水溶液电解质的应用中，我们将在分子模拟中使用刚性水模型，以抑制高

频率振动。如上所述，目前的讨论也仅限于电荷分布的经典非极化模型；我们还指出，从头算描述可能会带来进一步的复杂性（参见例如参考文献 96）。

等式 16 右侧分母中的 k^2 因子反映了极化与电荷之间的联系，在傅里叶空间中可写为 $\tilde{\rho}_q = \mathrm{i}\vec{\mathrm{k}} \cdot \vec{\mathrm{P}}$。利用拉普拉斯变换的初值定理，$\lim_{\omega\to\infty}\left[-\mathrm{i}\omega\, \tilde{\mathrm{F}}_{qq}(\mathrm{k}\ \omega)\right] = \mathrm{F}_{qq}(\mathrm{k},\mathrm{t}\ =\ 0)\ = \mathrm{S}_{qq}(\vec{\mathrm{k}})$，因此 $\lim_{\omega\to\infty}\chi_l(\vec{\mathrm{k}}\ \omega)\ =\ 0$，且 $\lim_{\omega\to\infty}\varepsilon_l(\vec{\mathrm{k}}\ \omega)\ = 1$。如上所述，在介电谱实验中，人们只能获取 $\mathrm{k}\ \to 0$ 极限，因此响应函数并非 k 和 ω 的直接函数。不过，不同实验可以提供关于 $\mathrm{F}_{qq}(\mathrm{k},\mathrm{t})$（或其他与电荷涨落动力学相关的量）的互补信息，例如第一节 I B 2 中所示。

虽然我们主要强调了电流对电场的线性响应，但值得注意的是，先前的研究也通过电流与质量流的交叉关联考察了电动耦合[90,97–99]。受早期关于离子流体中耦合输运现象的理论研究[84]启发，也有可能从各种密度涨落中提取输运系数，正如近期针对非带电系统的热导率所提出的那样[100]。此外，近期还提出了基于电流涨落大偏差的方法，用于预测系统对强外场的响应，包括离子与溶剂之间的耦合[101,102]。

2. 电势、电场与场梯度

涨落源（电荷）会导致电势 ϕ（标量）、电场 $\vec{E}\ = -\nabla\phi$（矢量）和场梯度 $\mathbf{V}\ = -\nabla\nabla\phi$（二阶张量）发生涨落。离子周围的溶剂化动力学可通过光谱实验进行探测；某些可观测量与基态和激发态之间电子分布的变化有关，而这种变化与电势、电场或场梯度的涨落耦合[5–7]。这些涨落及其对离子或复杂溶液的相互影响，可以通过分子模拟[103–107]采样，也可以采用基于连续介质静电学[108–110]、（高斯）场论[111–114]或模耦合理论的分析方法建模；模耦合理论涉及中间散射函数，例如 $F_{qq}(k,t)$（参见例如 文献[115]）。这些涨落受界面（溶质周围或气水界面）影响的情况，也通过相同的方法进行了研究[116–121]

Marcus 也认识到，这些涨落在溶液中的电子转移反应中发挥着关键作用；他的开创性工作在连续介质静电学框架下捕捉了溶剂极化的影响[40,41]。后来，人们利用从头算和经典分子模拟[122]对所谓垂直能隙及相应的重组自由能涨落进行了采样，并通过例如，分子密度泛函理论[123]在隐式溶剂理论中对其进行了更好的描述。同样的概念也被应用于金属界面附近的氧化还原反应[124–127]（另见 I B3节）。电场涨落在水自解离[42]以及水中的振动退相干[128]中也发挥着重要作用

和离子对解离[44–46]。

可通过四极核（自旋 $I \geq 1$的核，例如 $^{7}\mathrm{Li}^{+}$、$^{23}\mathrm{Na}^{+}$、$^{25}\mathrm{Mg}^{2+}$、$^{39}\mathrm{K}^{+}$等）的核磁共振弛豫测量实验，探测电场梯度（EFG）张量 $V_{\alpha\beta}$ 的动力学，因为只要存在核四极矩 eQ 与 $V_{\alpha\beta}$ 之间的耦合，该耦合通常就会主导弛豫[47]。假设磁场 $\vec{B}$ 沿实验室坐标系的 z 方向，且满足极端窄化区条件（即，电场梯度涨落的典型时间尺度远小于核的拉莫尔频率的倒数），则四极溶质的纵向弛豫速率 $1/T_1$ 可表示为[48–55]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8}\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\left(\frac{eQ}{\hbar}\right)^2 (1+\gamma_\infty)^2 \int_0^{+\infty} \mathrm{d}t\, \langle V_{zz}(t)V_{zz}(0)\rangle\ . \tag{17}$$

为简便起见，在式 17 中，我们假设原子核处电子云对电场梯度的贡献可通过 Sternheimer（反）屏蔽因子[129]，γ_∞纳入，因此 V_{zz} 是采用溶质周围经典电荷分布得到的电场梯度张量的 zz 分量。然而，要更准确地预测水溶液电解质中四极核磁共振弛豫速率，还需要改进 Sternheimer 近似[56,58]。近期也有研究利用分子模拟考察离子液体中的四极弛豫[57]。

相关的自相关函数 $\langle V_{zz}(t)V_{zz}(0)\rangle$可与电解质的电荷-电荷中间散射函数 $F_{qq}(\vec{k},\ t)$联系起来，见公式 6。正如 Perng 和 Ladanyi[130]所示

$$\langle V_{zz}(t)V_{zz}(0)\rangle \approx \int_0^{+\infty} \mathrm{d}k\, W(k) F_{qq}(\vec{k},t), \tag{18}$$

其中，权重函数 $W(k)\ = \frac{8}{5} j_{21}(ka)\ a^2$_考虑了溶质的有限半径 a，而$j_1(x)$是第一类球贝塞尔函数。需要注意的是，Perng 和 Ladanyi[130] 的介电理论依赖于一系列近似：（*i*）忽略溶质运动；（*ii*）采用空腔构造来考虑有限离子尺寸 a；（*iii*）假定电解质具有平移对称性，即 假设溶质周围的电荷密度涨落与体相中的相同。尽管这些近似过度简化了溶剂化动力学[51,52]，的微观细节，公式 18 提供了一种直接的方法，可将电场梯度涨落的弛豫与溶液集体介电模式的弛豫联系起来。

3. 电极上感应的电荷

在纳米电化学器件中通过电极记录的电涨落，与电解质的微观动力学相关联[34,35]。电极表面会响应外部电荷的存在而发生极化，从而在金属表面产生感应电荷密度。电极响应与外部电荷密度之间的关系，可以通过格林函数来表示，同时考虑适当的边界条件[131]。电极响应与外部电荷

密度分布之间的联系表明，电极上感应的电荷可用于推断电解质的静态和动力学性质。

分子模拟中，人们采用了多种策略来模拟感应电荷[38]并理解其对电解质构型的依赖[132,133]。纳米电容器（即被限制在两个可极化电极之间的电解质）的分子模拟，已被用于根据感应电荷的涨落估算电化学性质，并了解这些性质与受限电解质行为之间的关系。电容器的微分电容C_{diff}，即 电极上的平均电荷对其间施加电压的导数 $\Delta\Psi$，可根据电极总电荷的涨落[36,37,134,135]进行估算

$$C_{\mathrm{diff}} = \frac{\partial\langle Q\rangle}{\partial\Delta\Psi} = \beta\langle\delta Q^2\rangle\,, \tag{19}$$

其中 $\delta Q = Q - \langle Q\rangle$。此外，频率依赖的导纳$Y(\omega)$可通过电极电荷的动态涨落，利用以下涨落—耗散关系[136]进行估算

$$Y(\omega) = \beta\left[i\omega\langle\delta Q^2\rangle + \omega^2\int_0^\infty\langle\delta Q(0)\delta Q(t)\rangle e^{-i\omega t}\mathrm{d}t\right]. \tag{20}$$

在没有施加电压时，电极上感应的总电荷与电解质在垂直于电极表面方向上的总极化成正比。在有限电压下，电极电荷与极化之间的关系还包含一个与外场大小成正比的贡献[137]。因此，可以利用电解质极化改写公式 19 和 20，从而将纳米电容器的电化学性质与电解质的微观涨落直接联系起来。

II. 水溶液电解质的电荷-电荷动态结构因子

现在，我们以氯化钠水溶液这一具体情形来说明上述讨论。我们利用分子动力学（MD）模拟，研究由显式离子和溶剂分子构成的电解质中的电荷-电荷动态结构因子；同时，也研究由显式离子和介电常数为ε_r 的隐式溶剂构成的体系，并采用朗之万动力学（LD）和布朗动力学（BD）进行模拟。我们还考察与隐式溶剂描述相对应的理论预测。理论和模拟的具体细节分别见第II A节和第II B节。所有结果均在第III节中报告并讨论。

A. 理论

1. 泊松-能斯特-普朗克

电解质溶液动力学的一种标准理论是泊松-能斯特-普朗克（PNP）模型[138]。尽管该模型较为简单，并且随着盐浓度增加存在局限性，但它捕捉了离子动力学的基本要素，即热扩散以及静电相互作用的影响，这些因素是在平均场层次上处理的。该模型将离子物种局部密度 $\rho_\alpha(\vec{r},t)$ 的守恒（能斯特-普朗克）方程与电荷为 $q_\alpha = z_\alpha e$、扩散系数为 D_α 的离子物种结合起来：

$$\frac{\partial\rho_\alpha}{\partial t} + \nabla\cdot[-D_\alpha\nabla\rho_\alpha - \beta D_\alpha q_\alpha\rho_\alpha\nabla\phi] = 0\,, \tag{21}$$

其中隐式溶剂中的静电势满足泊松方程：

$$\Delta\phi = -\frac{\rho_q}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\,. \tag{22}$$

通过考虑浓度和电势相对于平均值的小偏差，$\rho_\alpha(\vec{r},\,t) = \rho_\alpha^0 + \delta\rho_\alpha(\vec{r},\,t)$，并将PNP方程线性化，即可得到解析结果。在平衡态下，可得到德拜-休克尔（线性化泊松-玻尔兹曼）解，其中电势和密度扰动以特征德拜屏蔽长度 $\lambda_D = \kappa_D^{-1}$衰减，且

$$\kappa_D^2 = 4\pi l_B\sum_\alpha\rho_\alpha^0 z_\alpha^2 \tag{23}$$

以及比约姆长度 $l_B = \beta e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r$。电荷涨落会在所谓的德拜弛豫时间内弛豫

$$\frac{1}{\tau_D} = 4\pi l_B\sum_\alpha\rho_\alpha z_\alpha^2 D_\alpha\,. \tag{24}$$

虽然在阳离子和阴离子的扩散系数不同时也能得到一般情况下的解析结果，但下文仅讨论更简单的情形，即二者相等，$D_+ = D_- = D$；与模拟结果比较时，采用 Na^+ 和 Cl^- 离子的平均扩散系数。扩散系数的差异会产生内部电场，长时间后这一过程会使离子共同扩散（能斯特-哈特利）[139]。平均扩散系数 $D = (D_+ + D_-)/2$ 的结果忽略了 $|D_+ - D_-|/|D_+ + D_-|$ 阶的修正。在这一简化假设下，德拜时间式（24）可化简为 $\tau_D = 1/D\kappa_D^2$，而第一节 A 部分中定义的各个量可通过解析方法计算：

$$S_{qq}^{\mathrm{PNP}}(k) = \frac{k^2}{k^2+\kappa_D^2}\,, \tag{25}$$

$$F_{qq}^{\mathrm{PNP}}(k,t) = S_{qq}^{\mathrm{PNP}}(k)e^{-D(k^2+\kappa_D^2)t}\,, \tag{26}$$

$$\tilde{F}_{qq}^{\mathrm{PNP}}(k,\omega) = \frac{S_{qq}^{\mathrm{PNP}}(k)}{-i\omega + D(k^2+\kappa_D^2)}\,, \tag{27}$$

$$S_{qq}^{\mathrm{PNP}}(k,\omega) = \frac{2Dk^2}{\omega^2 + D^2(k^2+\kappa_D^2)^2}\,. \tag{28}$$

2. 动态密度泛函理论

上述结果可以稍作推广，以突破 PNP 模型的一些局限。该模型将电解质视为一种离子气体，

其中离子仅通过平均场静电势相互作用。这一模型是动态密度泛函理论（DDFT）的一种特殊情形。相关步骤的详细说明可参见 te Vrugt 等人近期发表的综述等[140]。DDFT 对密度场$\rho(\vec{r},\ t)$的演化建模如下：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\beta D \cdot \rho \nabla \frac{\delta \mathscr{F}[\rho]}{\delta \rho} \right), \tag{29}$$

其中，右侧来自通量的散度；该通量涉及与密度无关的迁移率 βD 以及局部化学势的梯度，而局部化学势是自由能泛函 $\mathscr{F}[\rho]$的泛函导数。后者可分解为理想项（对应通常的化学势理想部分）和源自相互作用的超额项。将超额项描述为平均场静电能，即可得到 PNP 模型；但也可以纳入更复杂的模型，以捕捉离子之间的某些位阻和静电关联，例如例如 。与 PNP 情形一样，随后可在密度为 ρ_0 的均匀态附近对密度进行线性化，从而得到超额密度 $\delta\rho = \rho - \rho_0$的以下演化方程：

$$\frac{\partial \delta\rho}{\partial t} = D\Delta\delta\rho - D\rho_0\Delta \int c^{(2)}(\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|;\rho_0)\,\delta\rho(\vec{r}',t)\mathrm{d}\vec{r}', \tag{30}$$

其中，$c^{(2)}(r;\rho_0)$是密度为 ρ_0的均匀流体的直接对关联函数；该函数除以因子 k_BT后，等于自由能的二阶泛函导数。利用关系 $1-\rho_0\hat{}c^{(2)}(k;\rho_0) = S(k)$，在倒易空间中很容易求得该方程的解。其中，静态结构因子来自奥恩斯坦–泽尼克方程（参见文献 89），结果为：

$$\delta\hat{\rho}(k,t) = \delta\hat{\rho}(k,0)e^{-Dk^2t/S(k)}. \tag{31}$$

对于电荷-电荷关联函数，这将使方程 26 和 28 扩展为：

$$F_{qq}(k,t) \simeq S_{qq}(k)\,e^{-Dk^2t/S_{qq}(k)} \tag{32}$$

and

$$S_{qq}(k,\omega) \simeq \frac{2Dk^2}{\omega^2 + [Dk^2/S_{qq}(k)]^2}. \tag{33}$$

如果能通过改进自由能泛函或模拟获得更准确的结构模型，就可以利用这一结果，在泊松-能斯特-普朗克理论之外对电荷分布的动力学进行建模。我们将在第III节A中考察后一种策略。不过应当牢记，这些结果同样依赖于对平均密度进行线性化，并忽略了可能影响动力学的特征，例如流体动力学效应。我们还注意到，其他形式的密度泛函理论，尤其是随机密度泛函理论（采用各种近似），近年来也被用于预测电解质的电导率，其中考虑了热噪声，并在某些情况下还考虑了流体动力学效应；既包括平衡态，也包括在外加电场作用下的非平衡稳态，既涉及体相，也涉及限域体系[24–28,141–146]。

3. 弹道区

对于显式溶剂体系，根据牛顿运动定律，高频（$\omega \to \infty$）和短距离（$k \to \infty$）下的行为可建模为弹道区，前提是所探测的距离足够短（通常是离子与分子间距的一小部分，且与它们的尺寸相当）。在这种情况下，也可以忽略离子间关联，因此离子求和的关联函数可简化为自项之和。由此得到的结构因子可理解为每种离子的速度麦克斯韦–玻尔兹曼分布 ω/k [89]：

$$S_{qq}^{\mathrm{Ball.}}(k,\omega) = \frac{1}{2}\left[\sqrt{\frac{2\pi\beta m_+}{k^2}} e^{-\beta m_+ \omega^2/2k^2} + \sqrt{\frac{2\pi\beta m_-}{k^2}} e^{-\beta m_- \omega^2/2k^2} \right], \tag{34}$$

其中，m_+ 和m_- 分别是阳离子和阴离子的质量。

B. 模拟细节

我们采用分子动力学、朗之万动力学和布朗动力学模拟，对体相氯化钠水溶液进行模拟，所有模拟均使用周期性边界条件。对于分子动力学模拟，模拟系统由$N_{\mathrm{water}} = 3050$ 个水分子和$N_{\mathrm{NaCl}} = 70$ 对离子组成。水分子采用 SPC/E 水模型[147]描述，离子则采用 Joung-Cheatham 力场[148]描述。异种粒子间的短程 Lennard-琼斯相互作用采用 Lorentz-Berthelot 混合规则计算；相互作用在截断距离$r = 9$ Å处截断并平移。长程静电相互作用采用 PPPM 方法[149]计算。牛顿运动方程采用速度 Verlet 算法积分，时间步长为 $\delta t = 2$ fs；水分子采用 SHAKE 算法[150]处理为刚性分子。首先，在 Nosé-Hoover 压强调节器和温度调节器下，将离子溶液在$p = 1$ atm 和$T = 298.15$ K 下进行平衡，二者的时间常数分别为 1000 fs 和 100 fs。所得平均盒子尺寸$L_{box} = 45.6$ Å，对应盐浓度为 1.23 M；随后在相同温度下进行NVT 模拟。我们进行了三次独立模拟，每次至少先平衡 20 ns，再进行 80 ns 的生产模拟。每次生产模拟分为 6 个区块，并在分析中视为相互独立。我们还采用相同流程和相同数量的水分子对纯水进行模拟，并在无限稀释条件下对仅含一个阳离子和一个阴离子的系统进行模拟，根据其均方位移斜率确定扩散系数。静态介电常数 ε_s 根据氯化钠水溶液和纯水中水的总偶极矩M_W 的涨落计算为[88]

$$\varepsilon_s = 1 + \frac{\beta}{3\varepsilon_0 V}\langle \delta\vec{M}_W^2 \rangle, \tag{35}$$

其中V 是模拟盒的体积。

对于隐式溶剂模拟（朗之万动力学和布朗动力学），短程

离子间相互作用与上述分子动力学模拟中的相互作用相同。库仑相互作用仍使用 PPPM 方法计算，但会受到溶剂介电常数的屏蔽。我们采用实验值[151] $\varepsilon_r = 78.5$，该值略大于 SPC/E 水模型的值（$\varepsilon_r = 70.5$）[152]。布朗动力学中离子的扩散系数$D_\pm$，或朗之万动力学中对应的摩擦系数（$\gamma_\pm = 1/\beta D_\pm$），取自上述无限稀释条件下的分子动力学模拟，即：$D_{Na^+} = 1.54\ 10^{-9}\ m^2.s^{-1}$ 和$D_{Cl^-} = 1.28\ 10^{-9}\ m^2.s^{-1}$。运动方程采用速度 Verlet 算法积分，时间步长为 $\delta t = 2$ fs；欠阻尼朗之万动力学使用固定在$T = 298.15$ K 的朗之万恒温器，而布朗动力学则使用过阻尼BAOAB积分器[153]，时间步长为 $\delta t = 25$ fs。这些模拟的计算需求远低于分子动力学，因此我们采用更大的系统，在边长为$2L_{box}$的立方盒中包含 $N_{NaCl} = 560$ 对离子，以研究相同的盐浓度1.23 M，并进行更长时间的模拟。对于朗之万动力学和布朗动力学，我们均进行了五次独立模拟。每次生产模拟的总时间，朗之万动力学为 5 μs，布朗动力学为 50 μs。随后，每次模拟均分为50个区块，并在分析中将其视为相互独立。

所有分子动力学、朗之万动力学和布朗动力学模拟均使用 LAMMPS 模拟软件包进行[154]。对于分子动力学、朗之万动力学和布朗动力学，分别每隔 6 fs、400 fs 和 1 ps 对电荷密度的傅里叶分量 $\hat{\rho}_q(\vec{k},t)$（式 5）进行采样。选取的波矢需与周期性边界条件相容，并满足 $|\vec{k}| = nk_{min}$，其中 $k_{min} = 2\pi/L_{box}$，L_{box}为分子动力学模拟的盒子尺寸，n 为 1 到 256 之间的整数。

这涵盖了 0.2 至 45.6 埃的长度尺度，小于粒子尺寸，但大于电解质中的典型相关长度。对于盒子尺寸为 $2L_{box}$ 的朗之万动力学和布朗动力学模拟，我们还考虑 $|\vec{k}| = k_{min}/2$。随后，使用快速傅里叶变换（FFT），根据 $\hat{\rho}_q(\vec{k},t)$ 的时间序列计算相关函数 $F_{qq}(\vec{k},t)$ 及其傅里叶变换 $S_{qq}(\vec{k}\ \omega)$。在没有外场时，空间的三个方向等价。为提高统计精度，我们考虑x、y 和z 方向上的波矢，并对结果取平均。报告的结果还对各次运行和区块取平均，不确定度则估计为独立实现之间的标准误差。

III. 结果

第IIIA节首先考察离子对电荷涨落的贡献，并比较含显式溶剂时的分子动力学模拟结果、采用隐式溶剂的朗之万动力学和布朗动力学结果，以及第一节中所述的理论预测。随后，第III B节讨论离子和水对总电荷涨落的贡献。

A. 离子对电荷涨落的贡献

图1展示了不同描述层次下的静态电荷-电荷结构因子$S_{qq}(k) = F_{qq}(\vec{k},t = 0)$。对于足够大的$k > 10$ 埃$^{-1}$，对应于短于离子尺寸的波长（因此距离远小于离子间的典型距离），所有结果都趋于

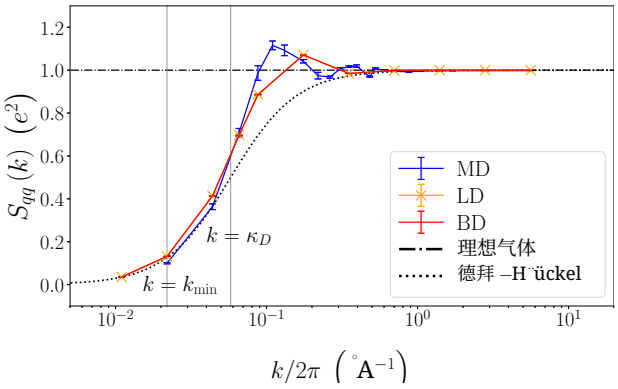


图 1. 静态电荷-电荷结构因子 $S_{qq}(k)$（见公式 7），仅包含离子。图中展示了分子动力学（MD，蓝色）、朗之万动力学（LD，黄色）和布朗动力学（BD，红色）模拟的结果，波矢范围从 MD 模拟盒尺寸对应的最小值 k $2\pi/\ _{box}$ 256 $_{min}$ $_{min} =$ 45.6 L 到 k，对应的波长介于 45.6 和 0.2 埃之间；此外，还展示了 LD 和 BD 情况下 $k_{min}/2$ 处的结果，此时使用了更大的模拟盒。结果还与 PNP 理论的预测（见公式 26，虚线）以及理想气体的预测（点划线）进行了比较。竖直点线标示出 $k = k_{min}$ 和 $k = \kappa_D$，即德拜屏蔽长度的倒数。

理想气体结果$S_{qq}(k) = 1$。对于足够小的$k \lesssim \kappa_D$，分子动力学、朗之万动力学和布朗动力学的结果相似，且可由线性化平均场德拜–许克尔理论很好地描述。尽管可访问的波矢范围有限，模拟结果似乎遵循相应的k^2 标度关系（见式25），这反映了离子对电场的屏蔽作用（另见第III B节关于Stillinger-Lovett条件的讨论）。然而，对于较高盐浓度（通常超过 10^{-2} M），德拜-休克尔理论无法定量描述，而本文考虑的正是这种浓度。在中等k范围内，这一点显而易见：即使隐式溶剂模拟的结果也无法复现，这表明在此范围内离子-离子相关的重要性，这种相关可能源于静电作用，也可能源于位阻[155,156]。此外，布朗动力学的结果也偏离了分子动力学结果。这凸显了底层隐式溶剂模型在长度尺度与离子和水分子尺寸相当时的（预期）局限性。

图 2a 展示了由公式 8 定义的电荷-电荷动态结构因子 $S_{qq}(k\ \omega)$，仅包含离子；该因子随频率 ω 变化，并以其初始值归一化。图中给出了 MD、LD 和 BD 模拟在若干选定波矢下的结果，波矢范围从 MD 模拟盒尺寸对应的最小值 $k_{min} = 2\pi/L_{box}$ 到 256k{v16>，对应的波长介于 45.6 和 0.2 埃之间。MD 预测值按原子数之比 $2N_{NaCl}/(3N_{water} + 2N_{NaCl})$ 进行缩放，因为这些数值会出现在电荷-电荷动态结构因子的定义中（见公式 6）。我们还给出了 PNP 理论的预测（公式 28），以及在最大波数处弹道区的预测（公式 34）。

对于所有波矢和描述层次，$S_{qq}(\vec{k}\ \omega)$ 都会从其初始值衰减至 0（当 $\omega \to \infty$ 时），但交叉发生在更高频率处——

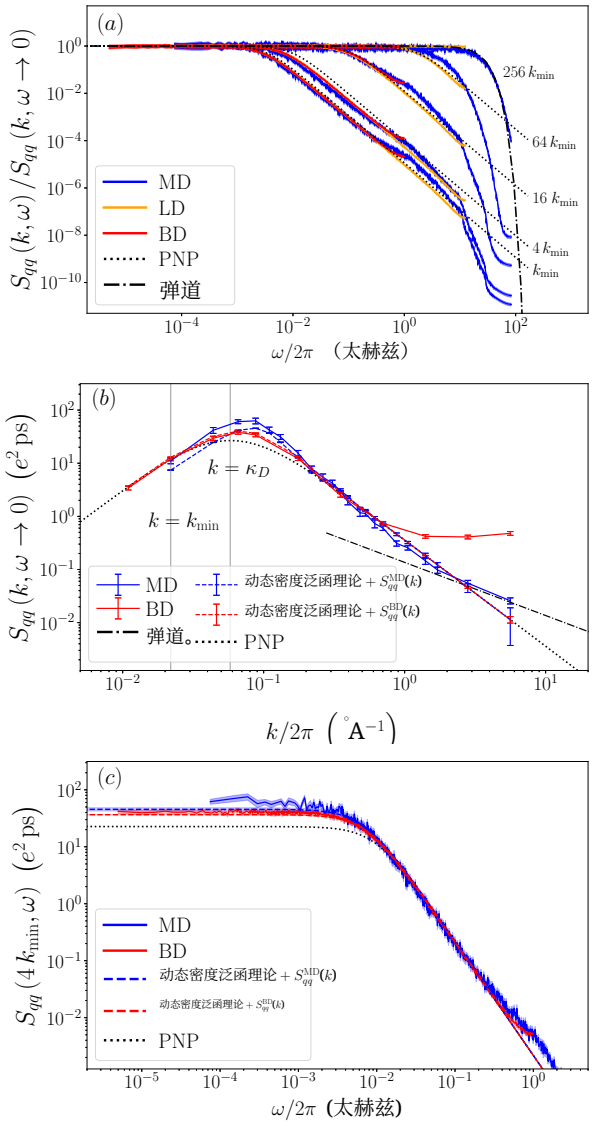


图2。（a）动态电荷-电荷结构因子 $S_{qq}(\vec{k}\ \omega)$（见公式 8），仅包含离子，并以其初始值 $S_{qq}(\vec{k}\ \omega=0)$ 归一化，该初始值见面板（b）。两个面板均展示了分子动力学（MD，蓝色）、朗之万动力学（LD，黄色，仅见面板（a））和布朗动力学（BD，红色）模拟结果；波矢范围从 MD 模拟盒尺寸所对应的最小值 $k_{min}=2\pi/L_{box}$ 到 $256k_{min}$，对应波长介于 45.6 埃和 0.2 埃之间；此外还展示了 LD 和 BD 情况下的 $k_{min}/2$，此时使用了更大的模拟盒。（c）MD 和 BD 得到的 $k=4k_{min}$ 对应的动态电荷-电荷结构因子。模拟结果还与动力学密度泛函理论公式 33（DDFT，虚线）的预测进行比较；其中所用静态结构因子 $S_{qq}(k)$ 取自面板（b）和（c）中对应的模拟，或在所有面板中取自德拜-休克尔理论（*i.e.* 即泊松-能斯特-普朗克，见公式 28，黑色点线）。在面板（b）和（c）中，为与其他模型比较，MD 预测值按原子数的相应比例进行了缩放（见正文）。面板（a）和（b）还展示了弹道区的预测结果（公式 34，点划线）。面板（b）中的竖直点线表示 $k=k_{min}$ 和 $k=\kappa_D$，即德拜屏蔽长度的倒数。

随着k增大，交叉发生在更高频率处，这反映了电荷在较短长度尺度上的去相关更快。此外，衰减形状取决于k和描述层次。对于最大的$k=256k_{min}$，MD 结果遵循公式 34 预测的高斯衰减，且无需任何可调参数。当波长短于离子和分子之间的距离时，预期会出现这种弹道区，而隐式溶剂模型无法捕捉到这一现象。随着k 减小，$S_{qq}(\vec{k}\ \omega)$ 逐渐趋向一条极限曲线（对应$k\to 0$ 极限，尽管有限的盒子尺寸无法达到该极限）；在很宽的频率范围内，这条曲线呈现洛伦兹形状。MD 结果中的某些特征，尤其是高频处的特征，无法通过隐式溶剂模拟再现，因为这类模拟忽略了短时动力学的细节，仅用摩擦力对其进行建模。尽管如此，LD 和 BD 模拟都能正确捕捉较低频率处的行为，包括曲线形状和交叉频率；交叉频率会随着k增大而升高。这证实了 LD 和 BD 中摩擦系数选取的合理性；该系数是根据分子动力学模拟中的扩散系数确定的，详见第二节 B。显然，由于 BD 的时间步长大于 MD，使用这类模拟所能采样的最高频率无法达到 MD 的水平，但它们可用于探测较低频率。

PNP理论（公式 28）预测的洛伦兹型衰减，对应于电荷在距离$1/\sqrt{k^2+\kappa_D^2}$上的扩散；该距离会随着k 减小而增大，并在$k\ll\kappa_D$ 的极限下趋于德拜长度 $\lambda_D\sim 0.364$ Å。相应的交叉频率为$D\kappa_D^2$，即德拜时间的倒数。这些预测与 LD 和 BD 模拟在半定量上吻合，但观测到的交叉频率略高于模拟结果。造成这种差异的因素可能有多个，尤其是如上所述，在如此高的盐浓度下，离子间的静态关联无法得到很好的描述。此外，应当注意，对于此处考虑的高浓度，德拜长度比离子尺寸更短，因此它并非最相关的相关长度[61, 62, 155–162]。根据更一般的 DDFT 方法（公式 33），在$k\to 0$ 极限下，交叉频率的预测值为 $\lim_{k\to 0}Dk^2/S_{qq}(k)$；当自由能泛函对应于德拜-休克尔理论时，该值简化为$D\kappa_D^2$。

图2b所示的动态电荷-电荷结构因子$S_{qq}(\vec{k}\ \omega=0)$的初始值，也展示了迄今讨论的不同描述层次在频率依赖性方面的诸多相似之处与差异。布朗动力学模拟在k 较小和较大时正确再现了分子动力学结果，但未能捕捉中间范围内的行为；在该范围内，最大值的位置预测得相当准确（接近 κ_D），但数值偏低。PNP理论同样捕捉到了这两个极限范围，对于中间范围内的布朗动力学结果则只能作定性描述：它预测的最大值出现在$k=\kappa_D$，但与布朗动力学相比仍偏低。在动态密度泛函理论的结果（式33）中引入来自布朗动力学的静态结构因子$S_{qq}(k)$，显著改善了预测结果。这表明，PNP理论的大部分局限都源于德拜-休克尔理论无法预测此处所考虑的相对高浓度下的结构（见图1）。

对于分子动力学，仅在式33中引入$S_{qq}(k)$，不足以恢复$S_{qq}(\vec{k}\ \omega=0)$。

对于非零频率，也可以观察到相同的现象，如图 2c 所示的 $k = 4k_{min} = 0.55$ Å^{-1} 所示。在所考察的范围内（低于 1 THz，显著低于图 2a 所涵盖的上限范围），BD 能够正确捕捉 MD 的高频结果，以及趋向于 $\omega \to 0$ 值的交叉频率。后者被 BD 低估了。PNP 高估了交叉频率，并低估了 $\omega \to 0$ 极限。在方程 33 中引入来自 BD 的静态结构因子，可以较好地描述 $S_{qq}(\vec{k}\ \omega)$；但对 MD 采用相同方法只能部分改善结果，这表明与显式溶剂相关的动态关联所产生的其他效应正在发挥作用。尽管这超出了本文的研究范围，但或许可以通过更先进的 DDFT 捕捉其中一部分效应，具体而言，可放宽 BD 模拟中与密度无关的迁移率[140]，这一假设，例如 *e.g.* 引入流体动力学相互作用[163–165]，或采用其他能够考虑与流体动力学流耦合的先进介观模拟技术[166–169]，并将其纳入电解质输运的解析理论[14,28,142–144,170,171]。

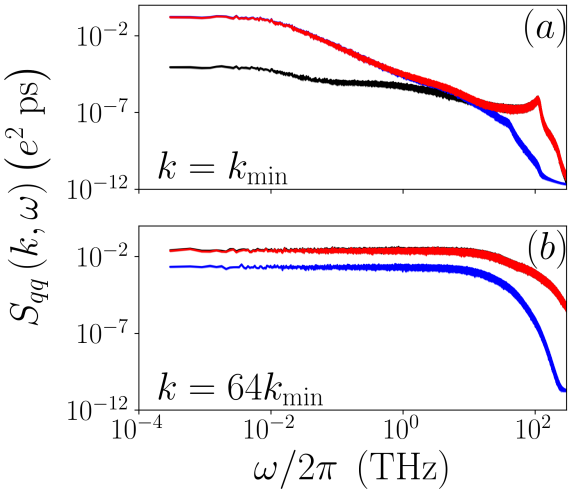


图3. 显式溶剂分子动力学模拟中，动态电荷-电荷结构因子随频率的变化，分别对应$k = k_{min}$ (a)和$k = 64k_{min}$ (b)。每个面板都显示总$S^{tot}_{qq}(k\ \omega)$（黑色），以及离子-离子相关$S^{I}_{qq}(k\ \omega)$（蓝色）和水-水相关$S^{W}_{qq}(k\ \omega)$（红色）的贡献（见方程37）。

B. 离子和水对电荷涨落的贡献

现在，我们聚焦于采用显式溶剂的分子动力学模拟，分析离子和水对电荷-电荷动态结构因子的贡献。为此，我们将公式 5 中的电荷密度拆分为两部分，分别对 Na^+ 和 Cl^- 离子（I）以及水的氧原子和氢原子（W）求和：

$$\tilde{\rho}_q(\vec{k},t) = \tilde{\rho}^{\mathrm{I}}_q(\vec{k},t) + \tilde{\rho}^{\mathrm{W}}_q(\vec{k},t)\,. \tag{36}$$

由公式 6 和 8 定义的电荷-电荷动态结构因子可表示为

$$S^{tot}_{qq}(k,\omega) = S^{I}_{qq}(k,\omega) + S^{W}_{qq}(k,\omega) + S^{IW}_{qq}(k,\omega)\,, \tag{37}$$

分别对应离子-离子、水-水和交叉项。请注意，对于 $\langle \hat{\rho}_q(\vec{k},t)\,\hat{\rho}_q(-\vec{k},0)\rangle$ 的所有三项贡献，公式 6 中的分母均为 N，即原子总数。

图 3a 和 3b 展示了总的 $S_{qq}(k\ \omega)$，以及在 $k = k_{min}$ 和 $k = 64k_{min}$ 时的离子-离子和水-水贡献，它们分别代表 $k \to 0$ 和 $k \to \infty$ 区间。交叉关联通常为负（见下文），因此未在双对数尺度图中显示，但可由其他项推知。在小 k 和大 k 区间，高频下的总电荷涨落基本上仅对应于水的贡献，离子-离子项和交叉项可以忽略。事实上，在大 k 时，这一现象在整个频率范围内均成立（对于 $\omega \to 0$ 极限，另见下文对图 4c 的讨论）。但 $k \to 0$ 时并非如此：在低频下，离子-离子和水-水贡献相近，且远大于总的 $S_{qq}(k\ \omega)$，这表明交叉项至关重要。

离子-水相关的重要性进一步阐释见图4a，其中展示了低频极限$S_{qq}(k\ \omega \to 0)$的各项贡献（以及总贡献）随k的变化。对于$k/2\pi \lesssim 0.3$ 埃$^{-1}$，交叉项为负，几乎抵消了另外两项贡献之和，而这两项贡献的大小相近（$S^{tot}_{qq} \ll S^{W}_{qq} \approx S^{I}_{qq}$）。在静态极限下，离子-离子相互作用受到介电溶剂的屏蔽；水也会受到离子存在的显著影响：既包括离子紧邻区域形成溶剂化壳层，也包括较远距离处离子对电场的屏蔽，这会改变溶剂分子之间的偶极（及更高阶）相关。液态理论（例如 积分方程[172–175]）能够描述这种静态的相互屏蔽；Kjellander提出的“着饰离子”图景也能对此加以刻画，并强调了非局域静电学[176–181]的关键作用。

零频极限$S_{qq}(k\ \omega \to 0)$并非静态电荷-电荷结构因子，后者对应$t = 0$而非 $\omega = 0$，而是反映静态外电场存在时离子与水之间的相互屏蔽。在$(k\ \omega) \to 0$ 极限下，由水偶极子引起的极化涨落与离子位移之间的相关（分别为$\vec{P}_W$ 和迁移极化 $\vec{P}_I$）体现于Stillinger-Lovett条件[182,183]中。根据参考文献[65,87]，，这些求和规则可表示为$\langle \vec{P}_W \cdot \vec{P}_I \rangle = -\langle |\vec{P}_W|^2 \rangle$ 以及 $\langle |\vec{P}_W|^2 \rangle = \langle |\vec{P}_I|^2 \rangle - 3\varepsilon_0 k_B T/V$。图4a所示结果表明，水与离子之间的这些（反）相关在有限k 下仍然存在，对应的距离大于分子尺寸。请注意，在我们的分析中，S^{IW}_{qq} 包含离子-水项和水-离子项，因此相较于第一条求和规则会多出一个因子2。

图4b还以双对数尺度展示了与面板4a相同的结果（交叉项除外），并将其与纯水的结-

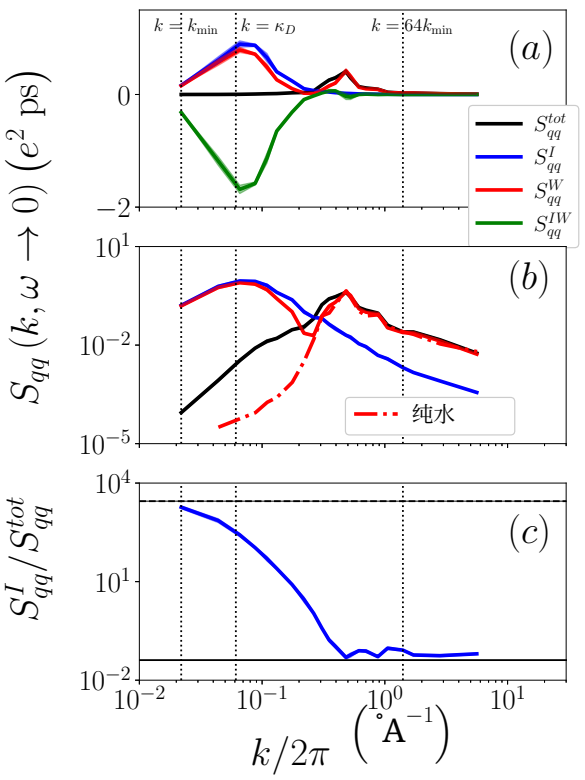


图4. 采用显式溶剂的分子动力学模拟中，动态电荷-电荷结构因子 $S_{qq}(k\ \omega \to 0)$ 的零频极限随 k 变化的关系，分别以对数-线性尺度（a）和双对数尺度（b）表示。两个面板均以黑色显示总因子 S_{qq}^{tot}，并以蓝色显示离子-离子相关的贡献 S_{qq}^{I}，以红色显示水-水相关的贡献 S_{qq}^{W}（见方程37）。面板（a）还以绿色显示离子-水交叉相关 S_{qq}^{IW}；面板（b）则进一步显示纯水的结果（红色点划线）。面板（c）显示离子贡献与总贡献之比，即 $S_{qq}^{I}(k\ \omega \to 0)/S_{qq}^{tot}(k\ \omega \to 0)$。所有面板中的竖直点线分别表示 $k = k_{min}$ 和 $k = 64k_{min}$（图3中考察的值），以及 $k = \kappa_D$，即德拜屏蔽长度的倒数。面板（c）中的上、下水平线分别表示静态介电常数的平方 ε_s^2（使用有限浓度下模拟确定的数值，见方程35），以及比值 $(\sum_{i\in I} q_i^2)/(\sum_{i\in all} q_i^2)$。

果进行了比较。在较大的k 下（探测的长度尺度与分子内距离相近或更小），离子溶液中水的行为与纯水相似；但当$k \to 0$ （通常$k \lesssim \kappa_D$）时，水对$S_{qq}(k\ \omega \to 0)$的贡献则遵循离子的行为。这再次说明了前文讨论的水与离子涨落之间的相关性。在这一小k 区间内，$S_{qq}^{I} \approx S_{qq}^{W}$，而总$S_{qq}^{tot}$虽然小得多，却呈现出相似的随$k$衰减的趋势。正如第一节A所述，在此区间内，基于纯溶剂静态介电常数 ε_r 的隐式溶剂模型能够较好地描述$S_{qq}^{I}(k\ \omega)$。尽管该模型显然不足以描述较大k下的电荷涨落，但我们可以考察在$k \to 0$ 和 $\omega \to 0$ 的极限下，总电荷涨落是否可以仅由离子的贡献来表示。例如，在静态极限下，静电溶剂中点离子产生的势或电场可表示为裸离子产生的势或电场除以介电常数，因为溶剂的贡献是离子贡献的 $(-1 + 1/\varepsilon_r)$ 倍（另见公式 14），并且几乎会抵消后者；对于 $\varepsilon_r \gg 1$，水就是这种情况。

图 4c 给出了$\omega \to 0$极限下离子贡献与总电荷-电荷动态结构因子的比值，即 $S_{qq}^{I}(k\ \omega \to 0)/S_{qq}^{tot}(k\ \omega \to 0)$。对于 $k \to \infty$，该比值趋于一个平台，这与如下预期一致：在长度尺度无限短的极限下，只有每个原子的“自身”项对定义电荷-电荷结构因子的乘积有贡献（见公式 6），由此得到比值 $(\sum_{i\in I} q_i^2)\ /\ (\sum_{i\in all} q_i^2) \approx 0.04$。相反的极限 $k \to 0$则更值得关注，此时比值 S_{qq}^{I}/S_{qq}^{tot}似乎趋于一个平台。由于在此极限下，离子贡献在定性上可由泊松-能斯特-普朗克结果很好地描述（见图 2b），因此可利用公式 28 估算零频极限，其标度为 $\kappa_D^{-4} \propto \varepsilon_r^2$。因此可以推测，这一因子也对应于离子的裸贡献（真空中）与溶液中离子贡献之比，正如上文对屏蔽势的解释。图 4c 还显示了对应于 ε_s^2 的平台；离子溶液的介电常数 $\varepsilon_s = 53.0 \pm 0.3$（由公式 35 得出）比纯溶剂的介电常数低一个因子，这与此前报道的该浓度下的结果相符[64,184]。尽管 k 的范围受模拟盒有限尺寸的限制，且对数尺度无法准确显示平台的具体数值，但与数值结果的一致性支持了上述讨论。需要指出的是，以上分析忽略了静态介电常数对k的依赖性，即 非局域静电效应，而多位作者已强调了这类效应的重要性[185–188]。通过分子模拟分析$S_{qq}^{tot}(k\ \omega)$ 的各项贡献，有助于深入了解如何改进连续介质描述，不仅涉及静态介电常数，也包括其动态响应。

IV. 结论

我们阐明了电涨落在多种实验中所起的作用。这些实验探测各种可观测量，而它们都反映了离子和溶剂分子共同具有的底层动力学。电荷的微观涨落编码在电荷-电荷中间散射函数或电荷-电荷动态结构因子中，$S_{qq}(k\ \omega)$。尽管无法直接测量这些量随波数和时间或频率的变化，但许多可观测量都可以表示为特例（宏观极限下的$k \to 0$，静态极限下的 $\omega \to 0$），或表示为依赖于所关注性质的各个模态上的积分。在这项工作中，我们通过几个例子对此加以说明，以强调结合看似无关、却能从互补角度揭示电荷微观涨落的实验的重要性。

我们讨论了几种用于模拟电解质中电荷涨落动力学的理论方法，并展示了采用显式和隐式溶剂模型对 ≈ 1 M 水溶液中的氯化钠进行模拟所得的新结果。正如预期的那样，对于这种相当高的浓度，线性化泊松-能斯特-普朗克理论无法定量预测整个波数和频率范围内的电荷-电荷动态

结构因子。尽管如此，它仍能捕捉小k 和 ω 范围内的主要特征。将朗之万或布朗动力学得到的静态关联引入动态密度泛函理论方程 33 的更一般结果中，可以显著改善对中间k 范围内$S_{qq}(k\ \omega)$ 的预测。这表明，在所考虑的情形下，线性化PNP的主要局限在于相应的自由能泛函，而非其动力学描述本身。然而，隐式溶剂模拟忽略了其他重要特征，包括离子被分子溶剂溶剂化的相关效应（在大k 和 ω时）以及离子通过溶剂产生的流体动力耦合（在小k 和 ω时）。这一点反映在：将分子模拟得到的静态关联引入动态密度泛函理论的结果中，仍不足以定量预测动态结构因子。

最后，我们通过分子动力学模拟分析了离子-离子、水-水和离子-水相关性对总电荷-电荷动态结构因子的贡献。即使在这一相对较高的浓度下，对于较大的k，$S_{qq}(k\ \omega)$在所有频率下都由水主导；对于所有k，在高频下也同样如此。相反，在较小的k 和 ω 下，总$S_{qq}(k\ \omega)$远小于离子和水各自的贡献，而这两者的贡献大小相当，这是因为它们之间存在很强的负相关。我们从屏蔽这一普遍背景出发讨论了这些结果，例如在（$k\ \omega$）$\rightarrow 0$ 极限下，由离子和水的相互影响所产生的精确求和规则（Stillinger-Lovett条件）。研究表明，这些相关性在有限波数下依然存在，对应的距离大于分子尺寸。此外，这些结果还表明，在（$k\ \omega$）$\rightarrow 0$ 极限下，仍有可能仅通过离子贡献并结合一个包含静态介电常数的缩放因子来表示总$S_{qq}(k\ \omega)$，从而与类PNP描述建立联系。利用分子模拟分析$S_{qq}^{\alpha\sigma}(k\ \omega)$的各项贡献，有助于深入了解如何改进连续描述，不仅包括静态介电常数，也包括其动态响应。

本文中的示例主要与介电谱学和阻抗测量有关，尽管核磁共振弛豫展示了一种截然不同的实验类型。这些只是众多可用于获取离子流体中电荷微观动力学信息的方法中的少数几种——而相关研究远不止水溶液电解质这一重要情形。尤其是，在电动／电声实验中可以探测电荷与质量或动量等其他性质之间的交叉关联；这些关联与作用于离子上的摩擦中的静电贡献有关[90,107]。此外，还可以借助准弹性中子散射等其他实验获取特定信息，其中氢原子贡献显著。我们希望，本文对离子流体动力学所提出的这一跨领域视角，能够促使采用不同实验技术的专家结合各自互补的观点，共同研究相同的系统。

作者贡献

ThêHoang NgocMinh: 概念化（共同）；正式分析（共同）；调查（牵头）；方法学（共同）；验证（共同）；撰写／初稿准备（共同）；撰写／审阅与编辑（协助）；**Jeong-minKim:** 概念化（共同）；正式分析（共同）；调查（牵头）；方法学（共同）；验证（共同）；撰写／初稿准备（共同）；撰写／审阅与编辑（协助）；**Giovanni Pireddu:** 概念化（共同）；验证（共同）；撰写／初稿准备（协助）；撰写／审阅与编辑（协助）；**IuriiChubak:** 概念化（共同）；验证（共同）；撰写／初稿准备（协助）；撰写／审阅与编辑（协助）；**SwethaNair:**验证（协助）；**BenjaminRotenberg:** 概念化（牵头）；正式分析（共同）；经费获取（牵头）；调查（协助）；方法学（共同）；监督（牵头）；验证（共同）；撰写／初稿准备（牵头）；撰写／审阅与编辑（牵头）。

利益冲突

没有需要声明的利益冲突。

致谢

作者感谢 Sophie Marbach、Pierre Illien、Antoine Carof、Lydéric Bocquet 和 Susan Perkin 提供的宝贵讨论。本项目获得了欧盟地平线2020研究与创新计划下欧洲研究委员会的资助（项目 SENSES，资助协议编号：863473）。作者感谢 GENCI-IDRIS 提供高性能计算资源（资助编号：2022-AD010912966R1）。

注释与参考文献

[1]F. Kremer 和 A. Schönhals 编，《宽带介电谱》（Springer Berlin Heidelberg，柏林，海德堡，2003年）。[2]R. Buchner，载于 J. Samios 和 V. A. Durov 编的《液体结构与动力学的新方法：实验、理论与模拟》，北约科学丛书（Springer Netherlands，多德雷赫特，2004年），第265–288页。[3]V. Balos、N. K. Kaliannan、H. Elgabarty、M. Wolf、T. D. Kühne 和 M. Sajadi，《自然·化学》（2022年），10.1038/s41557-022-00977-2。[4]V. Balos、S. Imoto、R. R. Netz、M. Bonn、D. J. Bonthuis、Y. Nagata 和 J. Hunger，《自然·通讯》**11**，1611（2020年）。[5]M. Maroncelli 和 G. R. Fleming，《化学物理学杂志》**89**，5044（1988年）。[6]F. O. Raineri、H. Resat、B. Perng、F. Hirata 和 H. L. Friedman，《化学物理学杂志》**100**，1477（1994年），出版方：美国物理联合会。[7] R. Jimenez、G. R. Fleming、P. V. Kumar 和 M. Maroncelli，《自然》**369**，471（1994年）。[8]G. Stirnemann、E. Wernersson、P. Jungwirth 和 D. Laage，《美国化学会志》**135**，11824（2013年）。[9]D. Laage 和 G. Stirnemann，《物理化学杂志 B》**123**，3312（2019年）。[10]R. Buchner 和 G. Hefter，《物理化学与化学物理》**11**，8984（2009年）。[11]M. Heyden、J. Sun、S. Funkner、G. Mathias、H. Forbert、M. Havenith 和 D. Marx，《美国国家科学院院刊》**107**，12068（2010年）。[12]I. Popov、P. B. Ishai、A. Khamzin 和 Y. Feldman，《物理化学与化学物理》**18**，13941（2016年），出版方：英国皇家化学会。

[13]S. I. Mamatkulov、K. F. Rinne、R. Buchner、R. R. Netz 和 D. J. Bonthuis，《化学物理学杂志》148，222812（2018年）。[14]P. Banerjee 和 B. Bagchi，《化学物理学杂志》150，190901（2019年）。[15]S. Carlson、F. N. Brünig、P. Loche、D. J. Bonthuis 和 R. R. Netz，《物理化学杂志 A》124，5599（2020年）。[16]A. Chandra、D. Wei 和 G. N. Patey，《化学物理学杂志》99，2083（1993年）。[17]A. Chandra 和 B. Bagchi，《化学物理学杂志》112，1876（2000年）。[18]T. Yamaguchi、T. Matsuoka 和 S. Koda，《化学物理学杂志》127，234501（2007年）。[19]F. N. Hooge，《物理学快报 A》33，169（1970年）。[20]D. Vasilescu、M. Teboul、H. Kranck 和 F. Gutmann，《电化学学报》19，181（1974年）。[21]D. P. Hoogerheide、S. Garaj 和 J. A. Golovchenko，《物理评论快报》102，256804（2009年）。[22]S. J. Heerema、G. F. Schneider、M. Rozemuller、L. Vicarelli、H. W. Zandbergen 和 C. Dekker，《纳米技术》26，074001（2015年）。[23]E. Secchi、A. Niguès、L. Jubin、A. Siria 和 L. Bocquet，《物理评论快报》116，154501（2016年）。[24]M. Zorkot、R. Golestanian 和 D. J. Bonthuis，《欧洲物理学杂志专题》225，1583（2016年）。[25]M. Zorkot、R. Golestanian 和 D. J. Bonthuis，《纳米快报》16，2205（2016年）。[26]M. Zorkot 和 R. Golestanian，《物理学杂志：凝聚态》30，134001（2018年3月）。[27]S. Mahdisoltani 和 R. Golestanian，《物理评论快报》126，158002（2021年）。[28]J.-P. Péraud、A. J. Nonaka、J. B. Bell、A. Donev 和 A. L. Garcia，《美国国家科学院院刊》114，10829（2017年）。[29]S. Gravelle、R. R. Netz 和 L. Bocquet，《纳米快报》19，7265（2019年）。[30]S. Marbach，《化学物理学杂志》154，171101（2021年）。[31]U. Bertocci 和 F. Huet，《腐蚀》51，131（1995年）。[32]S. Wang、J. Zhang、O. Gharbi、V. Vivier、M. Gao 和 M. E. Orazem，《自然综述：方法导论》1，41（2021年）。[33]V. Vivier 和 M. E. Orazem，《化学评论》122，11131（2022年）。[34]M. A. G. Zevenbergen、P. S. Singh、E. D. Goluch、B. L. Wolfrum 和 S. G. Lemay，《分析化学》81，8203（2009年）。[35]K. Mathwig、D. Mampallil、S. Kang 和 S. G. Lemay，《物理评论快报》109，118302（2012年）。[36]D. T. Limmer、C. Merlet、M. Salanne、D. Chandler、P. A. Madden、R. van Roij 和 B. Rotenberg，《物理评论快报》111，106102（2013年）。[37]L. Scalfi、D. T. Limmer、A. Coretti、S. Bonella、P. A. Madden、M. Salanne 和 B. Rotenberg，《物理化学与化学物理》22，10480（2020年）。[38]L. Scalfi、M. Salanne 和 B. Rotenberg，《物理化学年度评论》72，189（2021年）。[39]P. Cats、R. S. Sitlapersad、W. K. den Otter、A. R. Thornton 和 R. van Roij，《溶液化学杂志》（2021年），10.1007/s10953-021-01090-7。[40]R. A. Marcus，《化学物理学杂志》24，966（1956年）。[41]R. A. Marcus，《化学物理学杂志》43，679（1965年）。[42]P. L. Geissler、C. Dellago、D. Chandler、J. Hutter 和 M. Parrinello，《科学》291，2121（2001年）。[43]A. Hassanali、M. K. Prakash、H. Eshet 和 M. Parrinello，《美国国家科学院院刊》108，20410（2011年）。[44]P. L. Geissler、C. Dellago 和 D. Chandler，《物理化学杂志 B》103，3706（1999年）。[45]A. J. Ballard 和 C. Dellago，《物理化学杂志 B》116，13490（2012年）。[46]J. A. Kattirtzi、D. T. Limmer 和 A. P. Willard，《美国国家科学院院刊》114，13374（2017年）。[47]A. Abragam，《核磁学原理》（牛津大学出版社，1961年）。[48]S. Engström、B. Jönsson 和 R. W. Impey，《化学物理学杂志》80，5481（1984年）。[49]S. Badu、L. Truflandier 和 J. Autschbach，《化学理论与计算杂志》9，4074（2013年）。[50]A. Carof, M. Salanne, T. Charpentier, and B. Rotenberg，《物理化学杂志 B》118, 13252 (2014年)。[51]A. Carof, M. Salanne, T. Charpentier, and B. Rotenberg，《化学物理学杂志》143, 194504 (2015年)。[52]A. Carof, M. Salanne, T. Charpentier, and B. Rotenberg，《化学物理学杂志》145, 124508 (2016年)。[53]A. Philips, A. Marchenko, L. A. Truflandier, and J. Autschbach，《化学理论与计算杂志》13, 4397 (2017年)。[54]A. Philips and J. Autschbach，《化学理论与计算杂志》16, 5835 (2020年)，出版方：美国化学会。[55]M. Mohammadi, S. Benders, and A. Jerschow，《化学物理学杂志》153, 184502 2020( )。[56]I. Chubak, L. Scalfi, A. Carof, and B. Rotenberg，《化学理论与计算杂志》17, 6006 (2021年)，出版方：美国化学会。[57]Y. Gimbal-Zofka, B. Karg, K. Dziubinska-Kühn, M. Kowalska, T. A. Wesolowski, and C. A. Rumble，《化学物理学杂志》157, 244502 2022( )，出版方：美国物理联合会。[58]I. Chubak, L. Alon, E. V. Silletta, G. Madelin, A. Jerschow, and B. Roten- berg，《自然·通讯》14, 84 (2023)。[59]M. A. Gebbie, M. Valtiner, X. Banquy, E. T. Fox, W. A. Henderson, and J. N. Israelachvili，《美国国家科学院院刊》110, 9674 2013( )。[60]M. A. Gebbie, H. A. Dobbs, M. Valtiner, and J. N. Israelachvili，《美国国家科学院院刊》112, 7432 (2015年)。[61]A. A. Lee, C. S. Perez-Martinez, A. M. Smith, and S. Perkin，《物理评论快报》119, 026002 (2017年)。[62]A. A. Lee, C. S. Perez-Martinez, A. M. Smith, and S. Perkin，《法拉第讨论》199, 239 (2017年)。[63]M. Sega and C. Schröder，《物理化学杂志 A》119, 1539 (2015年)，出版方：美国化学会。[64]M. Sega, S. S. Kantorovich, A. Arnold, and C. Holm，载于《宽带介电光谱学最新进展》，Y. P. Kalmykov 编（Springer Netherlands，多德雷赫特，2013年），第103–122页，丛书名称：北约科学促进和平与安全丛书 B辑：物理学与生物物理学。[65]S. J. Cox and M. Sprik，《化学物理学杂志》151, 064506 (2019年)，出版方：美国物理联合会出版社 LLCAIP Publishing。[66]V. Ballenegger and J.-P. Hansen，《欧洲物理快报》63, 381 (2003)。[67]V. Ballenegger and J.-P. Hansen，《化学物理学杂志》122, 114711 2005( )，出版方：美国物理联合会。[68]B. Rotenberg, J.-F. Dufrêche, and P. Turq，《化学物理学杂志》123, 154902 (2005)。[69]S. Gekle and R. R. Netz，《化学物理学杂志》137, 104704 (2012年)。[70]A. Schlaich, E. W. Knapp, and R. R. Netz，《物理评论快报》117, 048001 2016( )。[71]L. Fumagalli, A. Esfandiar, R. Fabregas, S. Hu, P. Ares, A. Janar- danan, Q. Yang, B. Radha, T. Taniguchi, K. Watanabe, G. Gomila, K. S. Novoselov, and A. K. Geim，《科学》360, 1339 (2018年)。[72]P. Loche, C. Ayaz, A. Schlaich, D. J. Bonthuis, and R. R. Netz，《物理化学快报》9, 6463 (2018年)。[73]P. Loche, C. Ayaz, A. Wolde-Kidan, A. Schlaich, and R. R. Netz，《物理化学杂志 B》124, 4365 (2020年)，出版方：美国化学会。[74]A. P. d. Santos, Y. Uematsu, A. Rathert, P. Loche, and R. R. Netz，《化学物理学杂志》153, 034103 (2020年)，出版方：美国物理联合会出版社 LLCAIP Publishing。[75]S. Mondal and B. Bagchi，《化学物理学杂志》154, 044501 (2021年)。[76]J.-F. Olivieri, J. T. Hynes, and D. Laage，《物理化学快报》12, 4319 (2021年)，出版方：美国化学会。[77]S. J. Cox and P. L. Geissler，《化学科学》13, 9102 (2022年)。[78]T. R. Underwood and I. C. Bourg，《物理化学杂志 B》，acs.jpcb.1c09688 (2022年)。[79]S. Ruiz-Barragan, F. Sebastiani, P. Schienbein, J. Abraham, G. Schwaab, R. R. Nair, M. Havenith, and D. Marx，《物理化学与化学物理》24, 24734 (2022年)，出版方：英国皇家化学会。[80]P. A. Bopp, A. A. Kornyshev, and G. Sutmann，《化学物理学杂志》109, 1939 (1998)，出版方：美国物理联合会。

[81]I. P. Omelyan, 《分子物理学》93, 123 (1998)。[82]B. M. Ladanyi and B.-C. Perng, 《AIP会议论文集》492, 250 (1999年), 出版方：美国物理联合会。[83]R. L. Fulton, 《化学物理学杂志》68, 3095 (1978)，出版方：美国物理联合会。[84]P. V. Giaquinta, M. Parrinello, and M. P. Tosi, 《物理学A：统计力学及其应用》92, 185 (1978)。[85]B. U. Felderhof, 《物理学A：统计力学及其应用》101, 275 1980( )。[86]E. L. Pollock and B. J. Alder, 《物理评论快报》46, 950 (1981)，出版方：美国物理学会。[87]J. M. Caillol, D. Levesque, and J. J. Weis, 《化学物理学杂志》85, 6645 (1986)，出版方：美国物理联合会。[88]J. M. Caillol, 《欧洲物理快报》4, 159 (1987)。[89]J. P. Hansen and I. R. McDonald, 《简单液体理论》，第4版（Elsevier，阿姆斯特丹，2013年）。[90]F. Sedlmeier, S. Shadkhoo, R. Bruinsma, and R. R. Netz, 《化学物理学杂志》140, 054512 (2014)。[91]A. K. Soper, 《物理学杂志：凝聚态》19, 335206 (2007年)。[92]K. Amann-Winkel, M.-C. Bellissent-Funel, L. E. Bove, T. Loerting, A. Nilsson, A. Paciaroni, D. Schlesinger, a nd L. Skinner, 《化学评论》116, 7570 (2016年)，出版方：美国化学会。[93]C. Schröder, M. Haberler, and O. Steinhauser, 《化学物理学杂志》128, 134501 (2008)。[94]M. Sprik, 《物理评论E》103, 022803 (2021年)。[95]P. Madden and D. Kivelson，载于《化学物理学进展》（约翰·威立父子出版公司，有限公司，1984年），第467–566页。[96]F. Grasselli and S. Baroni, 《自然·物理》15, 967 (2019年)。[97]V. Marry, J.-F. Dufrêche, M. Jardat, and P. Turq, 《分子物理学》101, 3111 2003( )。[98]H. Yoshida, H. Mizuno, T. Kinjo, H. Washizu, and J.-L. Barrat, 《化学物理学杂志》140, 214701 (2014)。[99]E. Mangaud and B. Rotenberg, 《化学物理学杂志》153, 044125 2020( )，出版方：美国物理联合会。[100]B. Cheng and D. Frenkel, 《物理评论快报》125, 130602 (2020年)。[101]D. Lesnicki, C. Y. Gao, B. Rotenberg, and D. T. Limmer, 《物理评论快报》124, 206001 (2020年)。[102]D. Lesnicki, C. Y. Gao, D. T. Limmer, and B. Rotenberg, 《化学物理学杂志》155, 014507 (2021年)。[103]B. Reischl, J. Köfinger, and C. Dellago, 《分子物理学》107, 495 (2009)。[104]D. V. Matyushov, 《物理化学杂志 B》115, 10715 (2011年)。[105]D. R. Martin and D. V. Matyushov, 《物理化学杂志 B》116, 10294 (2012年)。[106]B. Sellner, M. Valiev, and S. M. Kathmann, 《物理化学杂志 B》(2013)，10.1021/jp405578w。[107]T. Samanta and D. V. Matyushov, 《化学物理学杂志》，5.0088835 (2022年)。[108]J. T. Hynes and P. G. Wolynes, 《化学物理学杂志》75, 395 (1981)。[109]J. Stenhammar, P. Linse, P.-Å. Malmqvist, and G. Karlström, 《化学物理学杂志》130, 124521 (2009)。[110]J. Stenhammar, P. Linse, and G. Karlström, 《化学物理快报》501, 364 2011( )。[111]X. Song, D. Chandler, and R. A. Marcus, 《物理化学杂志》100, 11954 (1996)。[112]D. R. Martin and D. V. Matyushov, 《欧洲物理快报》82, 16003 (2008)。[113]D. R. Martin and D. V. Matyushov, 《物理评论E》78, 041206 (2008)。[114]A. Levy, D. Andelman, and H. Orland, 《物理评论快报》108, 227801 2012( )。[115]S. Roy, S. Yashonath, and B. Bagchi, 《化学物理学杂志》142, 124502 (2015年)，出版方：美国物理联合会。[116]J. Noah-Vanhoucke and P. L. Geissler, 《美国国家科学院院刊》106, 15125 (2009)。[117]M. Dinpajooh and D. V. Matyushov, 《化学物理学杂志》143, 044511 2015( )。[118]M. Dinpajooh and D. V. Matyushov, 《化学物理学杂志》145, 014504 2016( )。[119]M. Dinpajooh, M. D. Newton, and D. V. Matyushov, 《化学物理学杂志》146, 064504 (2017年)。[120]S. Seyedi, D. R. Martin, and D. V. Matyushov, 《物理学杂志：凝聚态》31，325101（2019），出版方：IOP 出版社。[121]D. V. Matyushov, 《物理化学杂志 B》125，8282（2021），出版方：美国化学会。[122]J. Blumberger and M. Sprik，载于《凝聚态系统中的计算机模拟：从材料到化学生物学》第2卷，物理学讲义第704号，由 M. F. Professor、G. C. Professor 和 K. B. Professor 编（Springer Berlin Heidelberg，2006），第481–506页。[123]G. Jeanmairet, B. Rotenberg, M. Levesque, D. Borgis, and M. Salanne, 《化学科学》10，2130（2019）。[124]S. K. Reed, P. A. Madden, and A. Papadopoulos, 《化学物理学杂志》128，124701（2008），出版方：美国物理联合会。[125]K. Takahashi, H. Nakano, and H. Sato, 《化学物理学杂志》153，054126（2020）。[126]A. M. Limaye, W. Ding, and A. P. Willard, 《化学物理学杂志》152，114706（2020）。[127]J. Kim, B. M. Savoie, and T. F. Miller III, 《物理化学杂志 C》125，4614（2021）。[128]J. D. Eaves, A. Tokmakoff, and P. L. Geissler, 《物理化学杂志 A》109，9424（2005）。[129]R. Sternheimer, 《物理评论》80，102（1950）。[130]B.-C. Perng and B. M. Ladanyi, 《化学物理学杂志》109，676（1998）。[131]M. Girotto, A. P. dos Santos, and Y. Levin, 《化学物理学杂志》147，074109（2017），https://doi.org/10.1063/1.4989388。[132]I. L. Geada, H. Ramezani-Dakhel, T. Jamil, M. Sulpizi, and H. Heinz, 《自然·通讯》9，716（2018）。[133]G. Pireddu, L. Scalfi, and B. Rotenberg, 《化学物理学杂志》155，204705（2021），https://doi.org/10.1063/5.0076127。[134]J. Johnson, 《物理评论》32，97（1928）。[135]H. Nyquist, 《物理评论》32，110（1928）。[136]G. Pireddu and B. Rotenberg, “纳米电容器的频率依赖阻抗：以电极电荷涨落探测电解质动力学”（2022）。[137]K. Takae and A. Onuki, 《化学物理学杂志》143，154503（2015）。[138]R. J. Hunter, 《胶体科学基础》，第2版（牛津大学出版社，2001）。[139]R. A. Robinson and R. H. Stokes, 《电解质溶液：第二修订版》（多佛出版社，2002），第286–292页。[140]M. te Vrugt, H. Löwen, and R. Wittkowski, 《物理学进展》69，121（2020）。[141]S. Mahdisoltani and R. Golestanian, （2021），10.1088/1367-2630/ac0f1a，出版方：IOP 出版社。[142]V. Démery and D. S. Dean, 《统计力学杂志：理论与实验》2016，023106（2016）。[143]A. Donev, A. L. Garcia, J.-P. Péraud, A. J. Nonaka, and J. B. Bell, 《电化学最新观点》13，1（2019）。[144]Y. Avni, R. M. Adar, D. Andelman, and H. Orland, 《物理评论快报》128，098002（2022）。[145]Y. Avni, D. Andelman, and H. Orland, 《化学物理学杂志》157，154502（2022），出版方：美国物理联合会。[146]H. Bonneau, V. Démery, and E. Raphaël, “电解质电导率的时间响应”（2023）。[147]H. Berendsen, J. Grigera, and T. Straatsma, 《物理化学杂志》91，6269（1987）。[148]Z. Mester and A. Z. Panagiotopoulos, 《化学物理学杂志》142，044507（2015）。[149]R. W. Hockney and J. W. Eastwood, 《利用粒子进行计算机模拟》（布里斯托尔：希尔格，1988，1988）。[150]H. C. Andersen, 《计算物理学杂志》52，24（1983）。[151]C. G. Malmberg and A. A. Maryott, 《美国国家标准局研究杂志》56，1（1956）。[152]H. R. Sánchez, 《分子液体杂志》288，111021（2019）。[153]B. Leimkuhler and C. Matthews, 《应用数学研究快报》2013，34（2012）。[154]A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in ’t Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton, 《计算物理通讯》271，108171（2022）。[155]R. Leote de Carvalho and R. Evans, 《分子物理学》83，619（1994）。

[156]F. Coupette, A. A. Lee, and A. Härtel, 《物理评论快报》**121**, 075501（2018）。[157]J. Janeˇcek and R. R. Netz, 《化学物理学杂志》**130**, 074502（2009）。[158]B. Rotenberg, O. Bernard, and J.-P. Hansen, 《物理学杂志：凝聚态》**30**, 054005（2018）。[159]S. W. Coles, C. Park, R. Nikam, M. Kanduˇc, J. Dzubiella, and B. Rotenberg, 《物理化学杂志 B》**124**, 1778（2020）。[160]E. Krucker-Velasquez and J. W. Swan, 《化学物理学杂志》**155**, 134903（2021）。[161]J. Zeman, S. Kondrat, and C. Holm, 《化学物理学杂志》**155**, 204501（2021），出版方：美国物理联合会。[162]P. Cats, R. Evans, A. Härtel, and R. van Roij, 《化学物理学杂志》**154**, 124504（2021），出版方：美国物理联合会。[163]M. Jardat, O. Bernard, P. Turq, and G. R. Kneller, 《化学物理学杂志》**110**, 7993（1999）。[164]M. Jardat, S. Durand-Vidal, P. Turq, and G. R. Kneller, 《分子液体杂志》《液体物理学——基础、亮点与挑战》**85**, 45（2000）。[165]M. Jardat and P. Turq, 《物理化学杂志》**218**, 699（2004）。[166]V. Dahirel, X. Zhao, B. Couet, G. Batôt, and M. Jardat, 《物理评论E》**98**, 053301（2018）。[167]B. Rotenberg, I. Pagonabarraga, and D. Frenkel, 《法拉第讨论》**144**, 223（2010）。[168]I. Pagonabarraga, B. Rotenberg, and D. Frenkel, 《物理化学与化学物理》**12**, 9566（2010）。[169]I. Tischler, F. Weik, R. Kaufmann, M. Kuron, R. Weeber, and C. Holm, 《计算科学杂志》, 101770（2022）。

[170]J.-F. Dufrêche、O. Bernard、S. Durand-Vidal 和 P. Turq, 《物理化学杂志 B》**109**, 9873（2005）。[171]C. Contreras Aburto 和 G. Nägele, 《化学物理学杂志》**139**, 134109（2013）。[172]L. Belloni、D. Borgis 和 M. Levesque, 《物理化学快报》**9**, 1985（2018）。[173]D. Borgis、L. Belloni 和 M. Levesque, 《物理化学快报》**9**, 3698（2018）。[174]J.-P. Simonin, 《AIP进展》**10**, 095213（2020）。[175]J.-P. Simonin 和 J. S. Høye, 《化学物理学杂志》**155**, 114502（2021）。[176]R. Kjellander 和 D. J. Mitchell, 《化学物理快报》**200**, 76（1992）。[177]R. Kjellander, 《胶体杂志》**69**, 20（2007年）。[178]R. Kjellander, 《化学物理学杂志》**145**, 124503（2016）。[179]R. Kjellander, 《化学物理学杂志》**148**, 193701（2018）。[180]R. Kjellander, 《软物质》（2019），10.1039/C9SM00712A。[181]R. Kjellander, 《物理化学与化学物理》**22**, 23952（2020），出版商：英国皇家化学会。[182]F. H. Stillinger 和 R. Lovett, 《化学物理学杂志》**48**, 3858（1968），出版商：美国物理联合会。[183]F. H. Stillinger 和 R. Lovett, 《化学物理学杂志》**49**, 1991（1968），出版商：美国物理联合会。[184]I. Kalcher 和 J. Dzubiella, 《化学物理学杂志》**130**, 134507（2009年）。[185]P. A. Bopp、A. A. Kornyshev 和 G. Sutmann, 《物理评论快报》**76**, 1280（1996），出版商：美国物理学会。[186]R. Kjellander, 《物理化学与化学物理》**18**, 18985（2016）。[187]H. Berthoumieux 和 F. Paillusson, 《化学物理学杂志》**150**, 094507（2019）。[188]M. Vatin、A. Porro、N. Sator、J.-F. Dufrêche 和 H. Berthoumieux, 《分子物理学》**119**, e1825849（2021）。