采用快速Ewald求和计算单个离子化学势的 Donnan 巨正则蒙特卡洛模拟

Alexandre P. dos Santos,[1] Amin Bakhshandeh,[2] 和 Yan Levin[1, a)1)*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15051, CEP 91501-970, Porto Alegre,RS Brazil.* ,2)*Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande 96203-900,Brazil*

arXiv:2611.30961v1 [cond-mat.stat-mech] 23 Nov 2026

我们提出一种采用快速埃瓦尔德求和的 Donnan 巨正则蒙特卡洛（GCMC）模拟方法，用于准确、高效地计算 $\alpha_+ : \alpha_-$ 电解质溶液中单个离子的过剩化学势。通过引入一种动态内部静电势来惩罚净电荷涨落并维持平均电中性（$\langle Q_t \rangle = 0$），该方法无需牺牲收敛速度或破坏热力学一致性，即可进行单离子 GCMC 试探移动。与 Widom粒子插入法不同，后者存在严重的相空间采样瓶颈，且需要针对每种离子分别进行虚拟插入；Donnan 巨正则蒙特卡洛方案能够同时给出对应于所得体相浓度 c_b 的单个过剩化学势 $\mu_+^{\rm ex}$和 $\mu_-^{\rm ex}$，且数值收敛迅速。改变参考活度参数 c_r，即可高效构建完整的 $\mu_\pm^{\rm ex}(c_b)$ 曲线。与均方球形近似（MSA）的比较表明，该方法对尺寸对称电解质具有出色的一致性，同时也凸显了线性响应理论在尺寸不对称离子体系中的失效；在这类体系中，静电关联与空腔效应会发生强烈耦合。

I. 引言

电解质溶液中单个离子种类的热力学表征，仍然是物理化学和电化学的基石[1–5]。尽管只有满足整体电中性的化学势组合[6] 能够通过宏观热力学测量直接获得，但单离子性质却支配着众多基本物理现象。这些现象包括流体与固体界面上的离子特异性吸附、生物膜传输、蛋白质溶解度与结晶（Hofmeister序列）、胶体稳定性，以及定向分离过程中不同离子的选择性[7–9]。

在研究受限水溶液电解质时，必须处理单个离子的化学势，这一点尤为重要；这类电解质存在于纳米多孔超级电容器电极、生物通道、黏土矿物和纳米流体器件中[10–18]。在与外部电解质储库接触的宏观开放或受限几何体系中，严格的局部电中性可能遭到破坏，导致孔隙基质内出现显著的电荷积累或耗减[19]。由于局部物种分配取决于单个离子的电化学势 $\tilde{\mu}_+ = \mu_+ + q_+\psi$ 和 $\tilde{\mu}_- = \mu_- + q_-\psi$，采用局部成对插入的传统建模技术难以胜任[20–22]。若要使用标准的中性团簇插入移动研究此类非电中性的受限环境，就必须对完整的电化学电池进行建模——包括多孔阳极、多孔阴极，以及足够大的中间体相电解质储库——这需要庞大的模拟域，并导致高得令人难以承受的计算成本[23–25]。此外，在中高离子强度下或空间拥挤的纳米孔内，多粒子试探性插入的接受率会呈指数级趋近于零[26,27]。

这种区别的一个突出例子出现在恒定 pH 和反应性电化学系统[28]中。水合氢离子的活度——以及由此定义的物理 pH——严格地根据电化学势的纯化学（内禀）贡献 $\mu_{\rm H^+}$ 来定义 [8,12,29–31]。当纳米限域几何结构或多孔介质相对于外部体相储库形成静电内电势差时，局部化学势会发生偏移。因此，孔隙内的局部平衡 pH 与体相储库中的 pH 存在根本差异，其差异程度与 Donnan 电势[28,32]成正比。要准确描述此类局部反应平衡，就必须明确且彼此解耦地了解单离子化学势。

从计算角度来看，巨正则蒙特卡罗（GCMC）模拟通过允许粒子数在固定化学势下波动，为研究开放系统提供了一个自然框架[33,34]。然而，对离子流体执行 GCMC 模拟面临着严峻的技术挑战。为避免周期性边界条件下净未补偿电荷所引起的发散静电能项，

传统的 GCMC 模拟采用同时插入或删除中性离子团簇（ν_+阳离子 + ν_-阴离子）的方法。

为避免模拟完整电化学晶胞所带来的计算开销，研究人员提出了迭代巨正则蒙特卡罗算法，可在模拟过程中动态调整输入化学势，使其匹配目标体相浓度[35]。然而，这些早期方法采用最小镜像约定，并结合简单的截断实空间库仑势。尽管

a)电子邮件：levin@if.ufrgs.br

这种方法计算起来简单，但截断 $1/r$ 静电相互作用对于离子流体而言存在根本性问题。它会在截断边界处引入严重的阶跃不连续，违反局部电中性求和规则（例如 Stillinger–Lovett 条件），忽略对集体极化至关重要的长程屏蔽尾部，并完全无法捕捉周期性系统[36–40]固有的宏观边界电势降。

为绕过这些局限，并直接在单个目标区域内进行真正的单离子巨正则蒙特卡罗试探插入，需要一种适用于长程周期性边界条件的精确框架。单个离子的化学势可以通过单粒子 Widom 试探粒子插入方案计算；该方案能够恰当地考虑非电中性 Ewald 系统中的残余背景自能[41]，并且仍是衡量其他计算方法的黄金标准。然而，由于 Widom 插入依赖于将虚拟试探粒子插入未受扰动的平衡构型中，因此要计算高密度、强关联或尺寸不对称电解质中的自由能，就需要进行大量相空间采样，导致数值收敛缓慢[42]。

为了克服这些采样瓶颈，同时保持静电学处理的精确性，近期研究在胶体悬浮液[43] 以及受限系统[44]的反应性恒定 pH Ewald 模拟[3] 中引入了一种动态 Donnan 电势框架。该框架通过动态调整静电势参数，以计入系统与储库之间的 Donnan 电势降，从而确立了系统与储库之间电化学势的精确等价关系，并直接预测局部 pH 偏移和电荷调节平衡，而无需显式模拟储库。

在本研究中，我们利用这一动态唐南概念，构建了一种巨正则蒙特卡罗方法，可直接计算各离子的过剩化学势。通过引入自适应的内部静电势 ψ_R，动态抑制净电荷涨落并实现宏观电荷中性（$\langle Q_t\rangle = 0$），我们的方法可在单个模拟盒中直接进行单离子巨正则蒙特卡罗插入和删除试探移动。该框架采用精确快速的长程三维 Ewald 求和，在保持静电性质正确的同时，显式考虑与周期性 Ewald 晶体边界截断相关的瞬时 Bethe 电势 ϕ_B。对于给定的参考活度 c_r，一次模拟即可快速收敛，同时得到物理体相浓度 c_b以及各离子的过剩化学势 μ_+^{ex} 和 μ_-^{ex}。我们通过与直接的单粒子 Widom 插入计算以及针对尺寸对称电解质的平均球近似（MSA）[45] 进行比较，验证了该方法，并展示了它在静电作用与位阻空腔相互作用之间存在强非线性耦合、导致线性响应液态理论失效的条件下的实用性。

II. 模型与理论框架

考虑一种不对称的 α_+：由中性盐完全解离形成的 α_- 电解质，

$$M_{\nu_+}^{\alpha_+} X_{\nu_-}^{\alpha_-} \rightleftharpoons \nu_+ M^{\alpha_+} + \nu_- X^{\alpha_-} \ , \tag{1}$$

其中，α_+ 和 α_- 表示离子的绝对价数。盐化学式单元的整体电中性要求

$$\nu_+\alpha_+ - \nu_-\alpha_- = 0 \ . \tag{2}$$

在盐浓度为 c_b的宏观电中性体相溶液中，离子的化学计量浓度分别为 $c_+ = \nu_+ c_b$ 和 $c_- = \nu_- c_b$。

当模拟区域与外部电解质储库处于开放热力学平衡时，相平衡要求单离子电化学势相等，

$$\tilde{\mu}_\pm^{\mathrm{cell}} = \tilde{\mu}_\pm^{\mathrm{reservoir}} \ . \tag{3}$$

为建立严谨的单离子巨正则蒙特卡罗（GCMC）框架，所有静电势均相对于参考储库的容器壁定义，并将其设为零电势参考态。通过在储库容器壁上设置表面电荷密度，储库体相液体内部的静电（伽伐尼）势相对于容器壁偏移至 $+\psi_R$。调节容器壁的表面电荷，即可将储库体相中的单离子电化学势设定为选定的活度水平 c_r:

$$\beta\tilde{\mu}_\pm^{\mathrm{reservoir}} = \ln\left(\frac{c_r}{c^\ominus}\right) \ , \tag{4}$$

其中，$c^\ominus = 1$ M 为标准参考浓度。请注意，在这一特定情况下，我们对 ψ_R 进行了调整，使阳离子和阴离子的电化学势即使在非对称电解质中也相同。

在周期性 Ewald 模拟单元内，进入的离子会受到局部离子间关联和位阻功 $\mu^{\mathrm{ex,\ local}}_{\pm}$ 的影响；此外，当离子从外部储库进入模拟单元时，还会跨越宏观晶体边界处的静电势阶跃——贝特电势降 $q_\pm\langle\phi_B\rangle$（见附录 A）。以电势为 0 的储库壁为参照，模拟盒内的平均静电势为 $\langle\phi_B+\psi_R\rangle$。因此，晶胞内的总单离子电化学势可写为

$$\beta\tilde{\mu}_\pm^{\mathrm{cell}} = \ln\left(\frac{\langle c_\pm\rangle}{c^\ominus}\right) + \beta\mu_\pm^{\mathrm{ex,\ local}} + \beta q_\pm\langle\phi_B+\psi_R\rangle \ . \tag{5}$$

令储库与模拟单元之间的单离子电化学势相等（$\tilde{\mu}_\pm^{\mathrm{reservoir}} = \tilde{\mu}_\pm^{\mathrm{cell}}$），可得基本的相平衡条件:

$$\ln\left(\frac{c_r}{c^\ominus}\right) = \ln\left(\frac{\langle c_\pm\rangle}{c^\ominus}\right) + \beta\mu_\pm^{\mathrm{ex,\ local}} + \beta q_\pm\langle\phi_B+\psi_R\rangle \ , \tag{6}$$

这直接将局部离子过量化学势表示为组合势平均值 $\langle\phi_B+\psi_R\rangle$:

$$\beta\mu_{\pm}^{\mathrm{ex,\ local}}=\ln\left(\frac{c_r}{\langle c_{\pm}\rangle}\right)-\beta q_{\pm}\langle\phi_B+\psi_R\rangle\ . \tag{7}$$

模拟盒中离子的完整物理过量化学势 $\mu_{\pm}^{\mathrm{ex}}$由局部关联贡献和宏观边界电势项组成:

$$\beta\mu_{\pm}^{\mathrm{ex}}=\beta\mu_{\pm}^{\mathrm{ex,\ local}}+\beta q_{\pm}\langle\phi_B\rangle\ . \tag{8}$$

如附录 A 所示，对于空间均匀的体相电解质，在标准周期性边界条件（PBC）下，$\langle\phi_B\rangle=0$恒等于零，因此 $\mu_{\pm}^{\mathrm{ex}}=\mu^{\mathrm{ex},\ \pm}{}^{\mathrm{local}}$ 和

$$\beta\mu_{\pm}^{\mathrm{ex}}=\ln\left(\frac{c_r}{\langle c_{\pm}\rangle}\right)-\beta q_{\pm}\langle\phi_B+\psi_R\rangle\ . \tag{9}$$

在应用 $\langle\phi_B\rangle=0$ 之前，通过组合平均值 $\langle\phi_B+\psi_R\rangle$来计算 $\mu^{\mathrm{ex,\ 局部\pm}}$，在统计上优于单独计算 $\langle\psi_R\rangle$：由于巨正则蒙特卡罗的接受概率严格取决于总和 $\phi_B+\psi_R$，对 ψ_R 的动态反馈会直接补偿 ϕ_B中的瞬时波动，使 ϕ_B 与 ψ_R 强烈负相关，从而大幅降低 $\langle\phi_B+\psi_R\rangle$的统计方差。

在开放模拟区域中，任意选择电势偏移 ψ_R 会造成能量失衡，导致晶胞吸收某一种离子种类的数量超过另一种，从而产生未补偿的净电荷 $Q_t=\sum_i q_i\neq 0$。采用理想导体边界条件的三维周期性埃瓦尔德求和会通过隐式的均匀背景电荷自动中和 Q_t；而具有 $\langle Q_t\rangle\neq 0$ 的模拟盒仍会形成不符合物理实际的非中性伪影。

为恢复真实的物理体相状态，系统必须在平均意义上满足宏观电荷中性，$\langle Q_t\rangle=0$。这要求选择唯一的电势对齐方式 ψ_R，使晶胞内的平均离子数目遵循严格化学计量比，$\alpha_+\langle c_+\rangle-\alpha_-\langle c_-\rangle=0$。在这一电势条件下，模拟单元代表处于平衡盐浓度 $c_b=\langle c_+\rangle/\nu_+=\langle c_-\rangle/\nu_-$ 下的真实宏观体相电解质。

III. 模拟方案与实现

我们考虑一个体积为 $V=L^3$ 的立方模拟单元，其中包含 N_+ 个电荷为 $q_+=\alpha_+e$ 、半径为 r_+ 的阳离子，以及 N_- 个电荷为 $q_-=-\alpha_-e$ 、半径为 r_- 的阴离子；这些离子浸没在介电常数为 ε 的连续介质中。离子在接触距离 r_i+r_j 处通过硬核排斥相互作用，并通过长程库仑力相互作用。

将模拟盒在三维空间中周期性复制后，通过 Ewald 求和计算得到的总静电能 U 为 [3]

$$\begin{aligned}U\ =\ &\sum_{\mathbf{n}'=-\infty}^{\infty}\frac{2\pi}{\varepsilon L^3|\boldsymbol{k}|^2}\exp\left(-\frac{|\boldsymbol{k}|^2}{4\kappa_e^2}\right)\left[A(\boldsymbol{k})^2+B(\boldsymbol{k})^2\right]\\&+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{q_iq_j\,\mathrm{erfc}(\kappa_e|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|)}{\varepsilon|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}\\&-\sum_{i=1}^{N}\frac{q_i^2\kappa_e}{\varepsilon\sqrt{\pi}}-\frac{\pi Q_t^2}{2\varepsilon L^3\kappa_e^2}+\frac{2\pi\boldsymbol{M}^2}{3\varepsilon L^3}\ ,\end{aligned} \tag{10}$$

其中，$N=N_++N_-$ 为粒子总数，$Q_t=\sum_{i=1}^{N}q_i$ 为盒中的净电荷，结构因子为

$$\begin{aligned}A(\boldsymbol{k})&=\sum_{i=1}^{N}q_i\cos(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i)\\B(\boldsymbol{k})&=-\sum_{i=1}^{N}q_i\sin(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i)\\\boldsymbol{M}&=\sum_{i=1}^{N}q_i\boldsymbol{r}_i\ .\end{aligned} \tag{11}$$

倒格矢为 $\boldsymbol{k}=(2\pi/L)\,\boldsymbol{n}$，其分量 $\boldsymbol{n}=(n_x、n_y、n_z)$ 为整数；上标撇号表示排除零矢量 $\boldsymbol{n}=(0,0,0)$。阻尼参数设为 $\kappa_e=5/L$。公式（10）中的 Q_t^2 项描述了均匀补偿背景电荷的自能；该背景电荷在单个离子的插入和删除移动过程中中和非零净电荷涨落（$Q_t\neq 0$）。$\boldsymbol{M}^2$ 项源于倒空间 Ewald 求和中的 $k=0$ 项。从物理上看，它表示宏观 Ewald 晶体表面“束缚”电荷所产生的能量贡献，其表面电荷密度为 $\sigma_b\sim\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{n}$；其中，$\boldsymbol{n}$ 是宏观球形 Ewald 晶体表面的外法向[3]。如果模拟单元的电荷分布具有非零的四极矩迹，除了 Ewald 晶体表面的束缚电荷外，还会存在偶极层。根据文献[3], , 携带瞬时净未补偿电荷 Q_t 且具有均匀中和背景的模拟单元内部的修正 Bethe 电势 ϕ_B 为:

$$\phi_B=-\frac{2\pi}{3\varepsilon V}\sum_{i=1}^{N}q_ir_i^2+\frac{\pi Q_t}{6\varepsilon L}\ , \tag{12}$$

其中 $\mathbf{r}_i\in[-L/2,L/2)^3$ 是周期性模拟盒内的离子坐标。我们指出，Bethe 电势和能量中的 $\boldsymbol{M}^2$ 项都源自倒易空间 Ewald 求和中的奇异 $k=0$ 项，并且在理想导体边界条件下会消失。还需要注意的是，Bethe 电势不会直接

计入晶胞内离子的静电能；然而，当离子进入或离开晶胞时，必须克服该电势做功。模拟包含两种移动：巨正则插入/删除和离子的正则位移。在正则移动过程中，我们设想 Ewald 晶体被理想导体包裹；此时感应像电荷会完全抵消能量中的 $\boldsymbol{M}^2$ 项以及 Bethe 电势，因此正则位移仅由理想导体 Ewald 能决定。另一方面，在插入和删除移动过程中，必须将 Ewald 晶体从理想导体中解开，使进入或离开模拟单元的离子穿过晶体的边界层，并感受到束缚表面电荷 σ_b 和偶极层共同产生的电势。因此，在计算巨正则蒙特卡罗插入和删除移动的 $\Delta U_{\mathrm{Ewald}} = U_{\mathrm{new}} - U_{\mathrm{old}}$ 时，公式（10）中的所有成对项、自能项、净电荷背景项和宏观表面偶极（$\boldsymbol{M}^2$）项均包含在内，而偶极层电势 ϕ_B 则明确地出现在接受准则中。

结构因子 $A(\boldsymbol{k})$ 和 $B(\boldsymbol{k})$ 取决于各个离子的坐标。因此，插入、删除或位移离子 i时，更新 $A(\boldsymbol{k})$ 和 $B(\boldsymbol{k})$ 只需修改对应于该单个粒子的特定三角函数项，而无需重新计算对所有 N 离子的完整求和。这种增量式 $O(1)$ 更新使得单离子巨正则蒙特卡罗试探移动中的倒易空间能量计算极为迅速，进一步提高了算法的整体计算效率。

单离子试探移动根据盐的化学计量比提出。插入尝试以概率 $p_a(+) = \nu_+/\nu_t$ 选择一个阳离子，或以概率 $p_a(-) = \nu_-/\nu_t$选择一个阴离子，其中 $\nu_t = \nu_+ + \nu_-$，并在体积为 V的范围内均匀随机生成试探位置 $\mathbf{r}$。对于删除移动，从模拟单元中当前存在的所有 $N = N_+ + N_-$ 粒子中均匀随机选取一个已有粒子，因此选中任意特定离子的概率为 $1/N$。

为使模拟单元趋于宏观电中性，同时以参考活度 c_r 强制其与储库达到热力学平衡，纳入修正后的 Bethe 边界电势 ϕ_B 和动态电势偏移 ψ_R 的单离子接受概率如下：

$$P_a(\pm) = \min\left[1, \frac{Vc_r}{N_\pm + 1} e^{-\beta \Delta U_{\mathrm{Ewald}} - \beta q_\pm [\phi_B + \psi_R]}\right], \tag{13}$$

对于插入物种 $\pm$ 的离子，

$$P_d(\pm) = \min\left[1, \frac{N_\pm}{Vc_r} e^{-\beta \Delta U_{\mathrm{Ewald}} + \beta q_\pm [\phi_B + \psi_R]}\right], \tag{14}$$

对于移除物种 $\pm$ 的离子。

此处，ϕ_B 是严格由晶胞内的 N 背景离子决定的 Bethe 边界电势，不包括进入或离开系统的试探离子。对于插入移动（$N \to N+1$），ϕ_B 使用插入前晶胞中当前存在的 N离子进行计算。对于删除移动（$N+1 \to N$），ϕ_B使用删除离子移除后晶胞中剩余的 N离子进行计算。在这两种情况下，进入或离开的离子都不会对ϕ_B作出贡献。这确保了插入的边界功 $+q_\pm\phi_B$ 与删除的边界功 $-q_\pm\phi_B$ 始终大小相等、方向相反，从而严格保持细致平衡。还应注意，尽管对于空间均匀且各向同性的体相电解质，在 PBC 下 Bethe 电势和单元偶极矩的系综平均值都为零（$\langle\phi_B\rangle = 0$ 和 $\langle \mathbf{M}\rangle = \mathbf{0}$，见附录 A），但在特定构型的瞬间，晶胞内既存在非零的 Bethe 电势 ϕ_B，也存在有限的偶极矩 $\mathbf{M}$，因此，穿过展开边界的离子会感受到这些瞬时贡献。

在模拟过程中，每次试探移动后都会迭代更新均匀电势偏移 ψ_R，以惩罚任何瞬时的净电荷累积 Q_t:

$$\psi_R^{(n+1)} = \psi_R^{(n)} + \xi Q_t^{(n)}/N\ , \tag{15}$$

其中，$\xi = 0.001\ k_BT/e$ 为松弛参数，初始值设为 $\psi_R^{(0)} = 0$。在生产阶段，通常先进行 10^6 次试探移动以实现初始平衡，随后对每 10^3 次离子移动采样一次，共收集 10^4 个构型，用于数据收集，以获得浓度 $\langle c_\pm\rangle$ 和总静电势 $\langle\phi_B + \psi_R\rangle$ 的系综平均。

当模拟达到稳态平衡后，动态更新规则保证平均净电荷为零，即 $\langle Q_t\rangle = 0$。在此状态下，盒内的离子数严格遵循由电中性决定的化学计量比，即 $\alpha_+\langle c_+\rangle - \alpha_-\langle c_-\rangle = 0$。因此，模拟单元代表了处于平衡盐浓度 $c_b = \langle c_+\rangle/\nu_+ = \langle c_-\rangle/\nu_-$ 下真实的宏观体相电解质溶液。

蒙特卡罗更新规则将化学计量插入提议（$p_a(\pm) = \nu_\pm/\nu_t$）与均匀全局删除提议（$1/N$）相结合。在瞬时电荷中性（$Q_t = 0$）条件下，离子数目严格遵循 $N_+/N_- = \nu_+/\nu_-$，这在代数上保证了选择物种 $\pm$ 的离子进行删除的概率 $N_\pm/N$与其插入提议概率 $\nu_\pm/\nu_t$完全相等。任何偏离电中性的瞬时涨落（$Q_t \neq 0$）都会引入短暂的提议不对称性；然而，这些电荷涨落会通过对均匀势移位的迭代更新（式（15））受到动态调节。在瞬态平衡阶段，这种非马尔可夫反馈会有意打破细致平衡，作为叠加于随机蒙特卡罗链之上的确定性梯度下降，强制推动系统趋向宏观电中性（$\langle Q_t\rangle = 0$）。至关重要的是，一旦达到这一平衡状态，细致平衡便会有效恢复。随着系统围绕 $Q_t = 0$对称涨落，系综平均 $\langle N_\pm/N\rangle$ 将严格收敛于 $\nu_\pm/\nu_t$，从而中和

结构提议不对称性，同时 $\langle\phi_B+\psi_R\rangle$ 锚定在稳定平衡值。在这一生产阶段，正向与反向接受概率之间残留的微观能量失配按 exp $[-\beta q_\pm \xi Q_t/N]$ 的尺度变化。通过保持足够小的松弛参数（$\xi = 0.001\ k_BT/e$），这一瞬态差异相较于热涨落始终可以忽略，并且在采样系综上进行严格时间平均后趋于零。

从热力学角度看，参考储库与中性模拟盒之间的相平衡要求单个离子的电化学势相等。令 $\tilde{\mu}_\pm^{\text{reservoir}}$ 与 $\tilde{\mu}_\pm^{\text{cell}}$ 相等，可将局部过量化学势 $\mu^{\text{ex},\ \pm}{}^{\text{local}}$ 表示为采样得到的体相浓度 $\langle c_\pm\rangle$ 和收敛后的平均值 $\langle\phi_B+\psi_R\rangle$ 的函数；再结合 $\langle\phi_B\rangle = 0$，即可得到完整的单个离子过量化学势 $\mu_\pm^{\text{ex}}$：

$$\beta\mu_\pm^{\text{ex}} = \beta\mu_\pm^{\text{ex, local}} = \ln\left(\frac{c_r}{\langle c_\pm\rangle}\right) - \beta q_\pm\langle\phi_B+\psi_R\rangle\ . \quad (16)$$

为了维持 $\langle Q_t\rangle = 0$，ϕ_B 与 ψ_R 会反向波动（呈负相关），因此对组合平均值 $\langle\phi_B+\psi_R\rangle$ 进行采样，比单独对 ψ_R 取平均能显著加快收敛。此外，由于在单离子 GCMC移动过程中会同时采样阳离子和阴离子，在固定参考活度 c_r 下进行一次模拟，即可快速得到与平衡体相浓度 c_b对应的一对完整的单个离子过剩化学势 $\{\mu_+^{\text{ex}}, \mu_-^{\text{ex}}\}$。

IV. 结果与讨论

为展示 Donnan GCMC 方法的准确性和数值效率，我们研究了具有不同价态化学计量比（1 : 1、2 : 1 和 3 : 1）及离子尺寸不对称性的水溶液电解质溶液。在所有模拟中，溶剂均被建模为连续介电介质，其相对介电常数为 $\varepsilon = 78.4$，对应室温 $T = 298.15$ K 下的 Bjerrum长度 $l_B = \beta e^2/\varepsilon = 7.14$ Å。由于在 PBC 下 $\langle\phi_B\rangle = 0$，进入式（16）的收敛平衡平均值 $\langle\phi_B+\psi_R\rangle$ 等于 $\langle\psi_R\rangle$，其与过剩化学势一同绘于图 1–6 中（简称为 $\beta e\psi_R$）。

作为比较的理论基准是平均球近似（MSA）[45]，，该近似对于弱耦合极限下的 1 : 1 对称电解质非常准确，而这一极限与室温水相关。在 MSA 框架内，单个离子的过剩化学势 μ_i^{MSA} 表示为静电关联项与硬核排除体积（空腔）贡献之和：

$$\beta\mu_i^{\text{MSA}} = \beta\mu_i^{\text{el}} + \beta\mu_i^{\text{hc}}\ . \quad (17)$$

价数为 α_i 的离子所产生的静电贡献

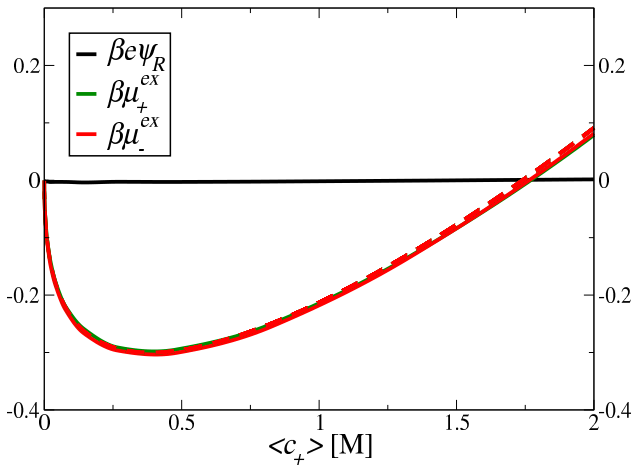

图1. 1：1电解质中单个离子的过剩化学势：$\beta\mu_+^{\text{ex}}$（单价阳离子）和 $\beta\mu_-^{\text{ex}}$（单价阴离子），其中尺寸对称离子为（$r_+ = 2$ Å，$r_- = 2$ Å）。实线表示 Donnan GCMC 模拟结果，虚线表示MSA理论。黑色实线表示平均储库电势 $\beta e\psi_R$。对于对称电解质，阴离子和阳离子的化学势相同，因此曲线重合。此外，MSA具有极高的准确性，其结果与模拟结果无法区分。

半径为 r_i 的离子可表示为

$$\beta\mu_i^{\text{el}} = -\frac{\alpha_i^2 l_B\Gamma}{1+2\Gamma r_i}\ , \quad (18)$$

对于尺寸对称离子（$r_+ = r_- = r$），屏蔽参数可简化为 $\Gamma = \left(-1+\sqrt{1+4\kappa r}\right)/(4r)$，其中 $\kappa = \sqrt{4\pi l_B\sum_j \alpha_j^2 c_j}$ 为德拜长度倒数。

对于尺寸对称体系中的硬核空腔贡献（$r_+ = r_- = r$），我们采用硬球的 Carnahan-Starling 超额化学势：

$$\beta\mu_i^{\text{hc}} = \frac{8\phi - 9\phi^2 + 3\phi^3}{(1-\phi)^3}\ , \quad (19)$$

其中，$\phi = \frac{4\pi}{3}r^3 c_t$ 为总离子堆积分数，且$c_t = c_+ + c_-$。

图1展示了尺寸对称离子（$r_+ = r_- = 2$ Å）的 1:1 电解质中各离子的超额化学势。对称性保证了 $\mu_+^{\text{ex}} = \mu_-^{\text{ex}}$，而 Donnan GCMC 结果在整个浓度范围内均与基准MSA理论完美吻合。

图2展示了 1 : 1 尺寸不对称（$r_+ = 2$ Å，$r_- = 3$ Å）电解质的化学势。在图2中，当阴离子半径增至 $r_- = 3$ Å 时，更强的硬核排斥体积斥力使 μ_-^{ex} 在中高盐浓度下显著高于 μ_+^{ex}。遗憾的是，已知 MSA 不适用于尺寸不对称电解质。因此，我们未在图2中绘出 MSA。

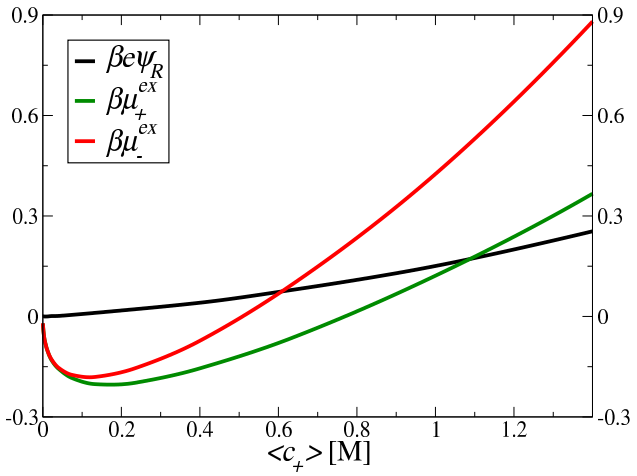

图2。对于具有尺寸不对称离子（$r_+ = 2$ ˚Å、 $r_- = 3$ ˚Å）的1：1电解质，由 Donnan GCMC 模拟获得的各离子过剩化学势和平均储库电势 $\beta e\psi_R$ 。

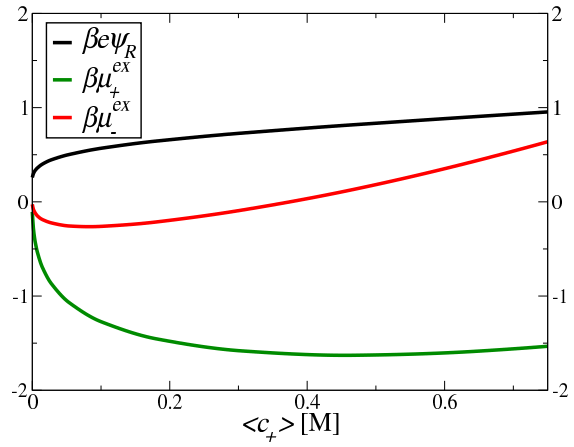

图4。对于具有尺寸不对称离子（$r_+ = 2$ ˚Å、 $r_- = 3$ ˚Å）的2：1电解质，由 Donnan GCMC 模拟获得的各离子过剩化学势和平均储库电势 $\beta e\psi_R$ 。

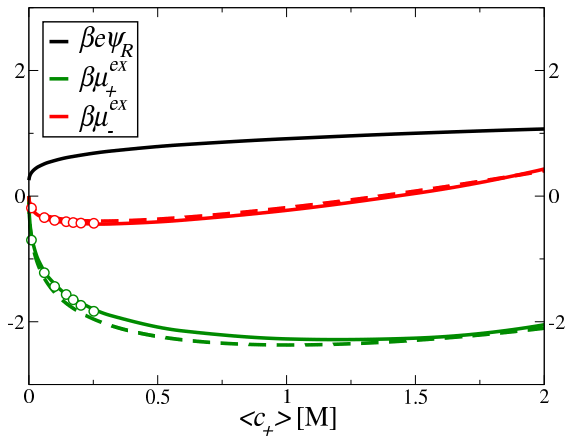

图3。对于具有尺寸对称离子（$r_+ = 2$ ˚Å、 $r_- = 2$ ˚Å）的2：1电解质，各离子过剩化学势 $\beta\mu_+^{ex}$（多价阳离子）和 $\beta\mu_-^{ex}$（单价阴离子）。实线表示 Donnan GCMC 模拟结果，虚线表示 MSA理论，空心标记表示直接的单粒子 Widom插入计算，黑色实线表示 $\beta e\psi_R$。

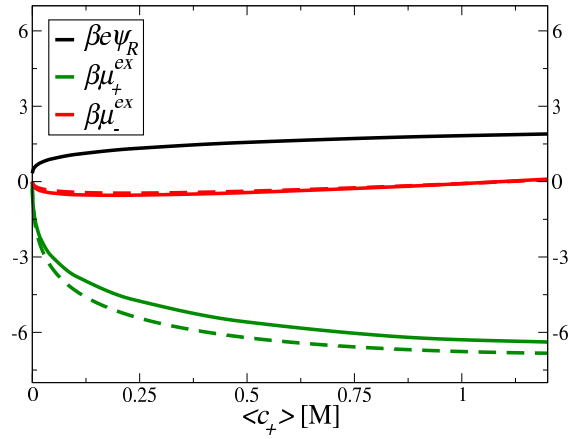

图 5. 3:1 尺寸对称电解质（$r_+ = 2$ ˚A， $r_- = 2$ ˚A）的单个过剩化学势。虚线表示 MSA理论，彩色实线表示 Donnan 巨正则蒙特卡罗模拟数据，黑色实线表示 $\beta e\psi_R$。

图3展示了尺寸对称离子（$r_+ = 2$ ˚A 和 $r_- = 2$ ˚A）的 2 : 1 电解质的单个过剩化学势。Donnan GC MC 的结果与参考文献[41]中的直接单粒子 Widom 插入计算结果高度吻合。令人惊讶的是，尽管 2 : 1 电解质进入了中等耦合区间，我们发现，在整个浓度范围内（最高达 2 M），MSA 也与模拟结果相当吻合。值得注意的是，尽管过剩化学势

二价阳离子的化学势 μ_+^{ex} 由于多价离子关联而受到显著的负静电修正，单价阴离子 μ_-^{ex}则呈现较为温和的下降。与 Widom 插入模拟的结果完美吻合，证实了我们的动态势方法在热力学上的严谨性，同时只需极短的计算时间便可实现数值收敛。图 4 展示了盐浓度为 2:1、阳离子尺寸为 $r_+ = 2$ ˚A 且阴离子尺寸更大的体系 $r_- = 3$ ˚A 的模拟结果。结果表明，离子尺寸的细微变化会使过量化学势曲线相较于对称体系产生巨大差异。

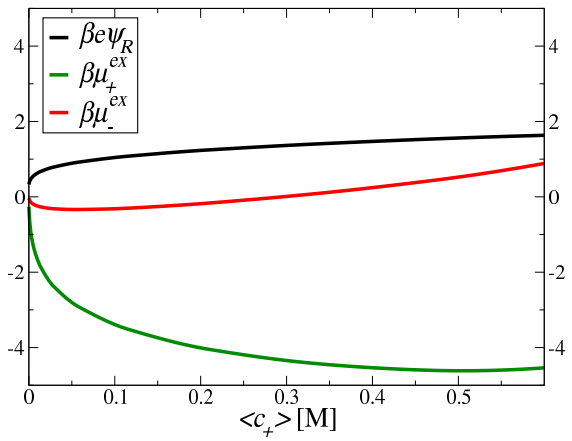

图 6. 通过 Donnan GCMC 模拟获得的单个离子过剩化学势和平均储库电势 $\beta e\psi_R$，适用于 3:1 尺寸不对称电解质（$r_+ = 2$ ˚A，$r_- = 3$ ˚A）。

图 5 所示的 3:1 对称电解质（$r_+ = 2$ ˚A，$r_- = 2$ ˚A）中，三价阳离子周围强烈的静电关联主导了低浓度区间，使 μ_+^{ex}急剧下降。在此，Donnan GCMC 与 MSA理论的吻合度在浓度约为 50 mM 之前仍然良好；超过这一浓度后，随着多价离子关联增强，偏差逐渐增大。最后，图 6 展示了 3:1 尺寸不对称电解质（$r_+ = 2$ ˚A，$r_- = 3$ ˚A）的结果，表明即使在高度不对称的体系中，Donnan GCMC 方法仍能平稳运行并迅速实现统计收敛。

V. 结论

在本研究中，我们开发了一种 Donnan 巨正则蒙特卡罗模拟方法，利用快速三维 Ewald 求和计算电解质溶液中的单个离子过剩化学势。通过引入动态内电静（伽伐尼）电势偏移 ψ_R，该偏移会动态惩罚未补偿的净电荷涨落，使模拟单元在平均意义上满足宏观电荷中性（$\langle Q_t \rangle$ =0）。这种自洽的电势匹配支持执行主动的单离子巨正则蒙特卡洛插入和删除移动，同时不会触发发散的背景电势项，也不会违反热力学一致性。

我们针对尺寸对称的 1 : 1 和 2 : 1 电解质，将该方案与直接的单粒子 Widom 插入计算（采用 Ewald 求和）以及平均球近似（MSA）理论进行了验证。对于对称的 1 : 1 和 2 : 1 盐，结果与 MSA 高度吻合，直至达到摩尔浓度；而对于 3 : 1 盐，浓度高于 50 mM 后，由于强静电关联，结果开始出现偏差。该模拟方法使我们能够获得尺寸高度不对称的电解质（$r_+ \neq r_-$）的化学势；由于静电屏蔽与硬核位阻空腔相互作用之间存在非线性耦合，目前尚无适用于这类电解质的精确液态理论。

不同于标准的中性离子对巨正则蒙特卡洛算法——后者在致密或受限环境中会遭遇严重的相空间采样瓶颈——以及单粒子 Widom 插入法——后者需要对相空间进行大量采样，并针对每种物种分别进行计算成本高昂的虚拟插入——Donnan 巨正则蒙特卡洛方案能够在一次模拟运行中同时获得完整的单个离子过量化学势集合 $\{\mu_+^{\mathrm{ex}}, \mu_-^{\mathrm{ex}}\}$ 以及相应的物理体相浓度 c_b，并实现快速的数值收敛。明确的比较表明，Donnan 巨正则蒙特卡洛算法的收敛速度比 Widom 插入法快一个数量级。此外，在一次模拟中即可获得阴离子和阳离子的化学势，而 Widom 插入法则需要进行两次独立模拟。

除了体相溶液热力学之外，本文建立的框架还提供了设置非均匀和纳米限域系统巨正则系综模拟中热力学平衡所需的精确单离子过量化学势，例如超级电容器多孔电极、生物通道和黏土矿物，从而避免模拟完整多组分电化学晶胞所带来的高昂计算开销。

致谢

本研究部分得到了 CNPq 项目 303310/2025-1 的资助。

VI. 数据与软件可用性

数据及其基础理论框架均已完整收录于已发表的文章及其附录中。

附录 A：周期性埃瓦尔德模拟中的贝特表面势与细致平衡

在本附录中，我们说明为何在周期性边界条件（PBC）下，空间均匀的体相电解质的贝特表面电势系综平均为零（$\langle \phi_B \rangle = 0$），并概述按需计算的实现方式，以及蒙特卡罗试探移动过程中的细致平衡条件。

1. 周期性边界条件下 Bethe 电势的平均值消失

考虑一个以原点为中心、体积为 $V = L^3$ 的立方模拟单元，其中包含 N 个电荷为 q_i 、位置矢量为$\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$的离子。在三维 Ewald 求和下，瞬时贝特电势由晶胞内电荷分布的二阶径向矩决定 [式（12）]:

$$\phi_B = -\frac{2\pi}{3\varepsilon V}\sum_{i=1}^{N} q_i|\mathbf{r}_i|^2 + \frac{\pi Q_t}{6\varepsilon L}\ , \tag{A1}$$

其中 $Q_t = \sum_{i=1}^{N} q_i$ 是盒内的瞬时净电荷。

在标准三维周期性边界条件下，粒子坐标位于中心模拟盒 $-L/2 \le x_i, y_i, z_i < L/2$ 内。对于空间均匀的体相电解质，平移不变性决定了每种物种 $s \in \{+,-\}$ 的单粒子密度分布 $\langle\rho_s(\mathbf{r})\rangle$ 在整个体积内均匀:

$$\langle\rho_s(\mathbf{r})\rangle = \frac{N_s}{V}\ . \tag{A2}$$

计算二阶径向矩总和的系综平均值可得:

$$\begin{aligned}\left\langle \sum_{i=1}^{N} q_i|\mathbf{r}_i|^2 \right\rangle &= \sum_{s=\pm} q_s \int_V |\mathbf{r}|^2 \langle\rho_s(\mathbf{r})\rangle\, d^3r \\ &= \left(\frac{1}{V}\int_V |\mathbf{r}|^2\, d^3r\right)\sum_{s=\pm} q_s N_s\ . \end{aligned} \tag{A3}$$

立方晶胞体积 $V = L^3$ 上的几何积分为

$$C_{\rm box} = \frac{1}{L^3}\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}(x^2+y^2+z^2)\,dx\,dy\,dz = \frac{L^2}{4}\ , \tag{A4}$$

由此得到

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} q_i|\mathbf{r}_i|^2 \right\rangle = C_{\rm box}\langle Q_t\rangle\ . \tag{A5}$$

因此，对公式（A1）取系综平均可得:

$$\begin{aligned}\langle\phi_B\rangle &= -\frac{2\pi}{3\varepsilon V}C_{\rm box}\langle Q_t\rangle + \frac{\pi\langle Q_t\rangle}{6\varepsilon L} \\ &= \left(-\frac{2\pi}{3\varepsilon V}\frac{L^2}{4} + \frac{\pi}{6\varepsilon L}\right)\langle Q_t\rangle = 0\ . \end{aligned} \tag{A6}$$

因此，在 PBC 下，$\langle\phi_B\rangle = 0$ 对于任何均匀体相电解质都恒为零，无论离子价态或静电耦合强度如何。

2. 蒙特卡罗模拟中的计算实现与细致平衡

必须明确区分正则空间位移移动与巨正则蒙特卡罗（GCMC）粒子交换移动在边界项方面的差异。从热力学角度看，在正则位移移动过程中，模拟单元处于导体锡箔边界条件下，这会使宏观表面偶极项 $\frac{2\pi|\mathbf{M}|^2}{3\varepsilon L^3}$（由 $k = 0$ 倒易项产生）和 Bethe 电势 ϕ_B 严格为零。由于总粒子数 N 保持不变，且没有电荷穿过宏观边界，内部流体采样完全由锡箔屏蔽的埃瓦尔德能量决定。因此，正则位移仅根据理想导体 Ewald 能的差值接受或拒绝，$P_{\rm acc} = \min[1, \exp(-\beta\Delta U_{\rm tinfoil})]$。

相反，在 GCMC 单离子插入和删除试移动过程中，一个离子会显式穿越无限 Ewald 晶体的宏观边界。概念上，为了在外部参考储库与晶胞之间转移离子，系统会暂时从理想导体包覆中解开，以计入穿越宏观晶体界面所需的静电功。尽管在空间均匀且各向同性的体相电解质中，$\langle\phi_B\rangle = 0$ 和 $\langle\mathbf{M}\rangle = \mathbf{0}$ 在周期性边界条件下取平均为零，但在给定构型的瞬时状态下，晶胞内同时存在非零的 Bethe 电势 ϕ_B 以及有限的单元偶极矩 $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^{N} q_i\mathbf{r}_i$ 。在边界转移过程中，离子会感受到这些瞬时边界贡献：宏观表面电荷偶极能 $\Delta\left(\frac{2\pi|\mathbf{M}|^2}{3\varepsilon L^3}\right)$ 的变化包含在 $\Delta U_{\rm Ewald}$ [公式（10）], 中，而表面偶极层电势 ϕ_B 则显式地进入$q_\pm$边界穿越功$\phi_B + \psi_R$（ P_a）以及 P_d（±）中。粒子交换完成后，晶胞重新包覆理想导体层，以恢复正则平衡化。

为保持严格的细致平衡（微观可逆性），在储库与模拟晶胞之间转移离子时，必须使用不包含进入或离开粒子的状态的 N 背景离子来计算相应的贝特边界功。也就是说，对于插入移动（$N \to N+1$）， ϕ_B 使用插入前晶胞中的 N 离子进行计算。对于删除移动（$N+1 \to N$）， ϕ_B 使用移除被删除粒子后留下的N 离子进行计算。在两个方向上，穿过边界的离子均不对 ϕ_B 作出贡献，从而确保 $\Delta E_{\rm deletion} = -\Delta E_{\rm insertion}$。

在提出巨正则蒙特卡罗试探移动的瞬间按需计算 ϕ_B , 其执行流程如下:

1. 计算背景二阶矩 $S^{(N)}$[$O(N)$]: 使用 N 背景离子（待插入晶胞中的 N 离子，或删除后剩余的 N 离子）的周期性盒子坐标 $\mathbf{r}_i \in [-L/2, L/2)^3$ ，计算二阶径向

矩 $S^{(N)} = \sum_{i=1}^{N} q_i|\mathbf{r}_i|^2$ 和净背景电荷 $Q_t^{(N)} = \sum_{i=1}^{N} q_i$。

2. 计算背景Bethe势 ϕ_B：将 $S^{(N)}$ 和 $Q_t^{(N)}$ 代入公式 (A1)：

$$\phi_B = -\frac{2\pi}{3\varepsilon V} S^{(N)} + \frac{\pi Q_t^{(N)}}{6\varepsilon L} \ . \tag{A7}$$

3. 评估试探能量变化和接受率：对于在 $\mathbf{r}_{\text{trial}}$处试探插入物种 $\pm$，计入 $P_a(\pm)$ 的净能量变化为：

$$\Delta E_{\text{ins}} = \Delta U_{\text{Ewald}} + q_{\pm}\left(\phi_B + \psi_R\right) \ . \tag{A8}$$

对于试探删除物种 $\pm$中的离子 k，计入 $P_d(\pm)$ 的净能量变化为：

$$\Delta E_{\text{del}} = \Delta U_{\text{Ewald}} - q_{\pm}\left(\phi_B + \psi_R\right) \ . \tag{A9}$$

此处 ΔU_{Ewald} 包括 $N+1$ 态与N 态之间所有 Ewald 成对项、自能、净电荷背景和宏观表面偶极（M^2）项。

[1]W. R. Browne, *Electrochemistry*, 第100卷（牛津大学出版社, 2018）。[2]Y. Levin, 《物理学进展报告》65，1577（2002）。[3]Y. Levin 和 A. Bakhshandeh, 《化学物理学杂志》159（2023）。[4]J. Newman 和 N. P. Balsara, *Electrochemical systems*（John Wiley & Sons, 2021）。[5]J. Devgan, *Principles of electrochemistry*（Educohack Press, 2025）。[6] A. P. dos Santos、Y. Uematsu、A. Rathert、P. Loche 和 R. R. Netz, 《化学物理学杂志》153，034103（2020）。[7]Y. Levin、A. P. dos Santos 和 A. Diehl, 《物理评论快报》103，257802（2009）。[8]D. Beyer 和 C. Holm, 大分子化学与物理 227，e00476（2026）。[9] D. Beyer、P. M. Blanco、J. Landsgesell、P. Kosovan 和 C. Holm, 《化学理论与计算杂志》21，1396（2025）。[10]A. P. dos Santos、F. Jim´enez-´Angeles、A. Ehlen 和 M. Olvera de la Cruz, 《物理评论研究》5，043174（2023）。[11]M. Valisk´o 和 D. Boda, 《物理化学杂志B》119，1546（2015）。[12]E. A. Guggenheim, 《物理化学杂志》33，842（1929）。[13]S. Stenberg、B. Stenqvist、C. Woodward 和 J. Forsman, 《物理化学：化学物理》22，13659（2020）。[14]T. Aslyamov、K. Sinkov 和 I. Akhatov，纳米材料 12，587（2022）。[15]D. Boda、J. Giri、D. Henderson、B. Eisenberg 和 D. Gillespie, 《化学物理学杂志》134，055102（2011）。[16]Y.-W. Hsiao 和 M. Hedstr¨om, 《物理化学杂志B》126，8873（2022）。[17]M. Hedstr¨om 和 O. Karnland, 《地球化学与宇宙化学学报》77，266（2012）。[18]N. R. Aluru、F. Aydin、M. Z. Bazant、D. Blankschtein、A. H. Brozena、J. P. de Souza、M. Elimelech、S. Faucher、J. T. Fourkas、V. B. Koman、M. Kuehne、H. J. Kulik、H.-K. Li、Y. Li、Z. Li、A. Majumdar、J. Martis、R. P. Misra、A. Noy、T. A. Pham、H. Qu、A. Rayabharam、M. A. Reed、C. L. Ritt、E. Schwegler、Z. Siwy、M. S. Strano、Y. Wang、Y.-C. Yao、C. Zhan 和 Z. Zhang, 《化学评论》123，2737（2023）。[19]T. Colla、M. Girotto、A. P. Dos Santos 和 Y. Levin, 《化学物理学杂志》145（2016）。[20]A. Malasics 和 D. Boda, 《化学物理学杂志》132，244103（2010）。[21]T. S. Sørensen 和 P. Sloth, 《化学学会志：法拉第汇刊》88，571（1992）。[22]S. W. de Leeuw、J. W. Perram 和 E. R. Smith, 《伦敦皇家学会会刊A辑：数学与物理科学》373，27（1980）。[23]D. Boda 和 D. Gillespie, 《分子液体杂志》391，123372（2023）。[24]S. A. Barr 和 A. Z. Panagiotopoulos, 《物理评论E辑》86，016703（2012）。[25]L. Zeng、T. Wu、T. Ye、T. Mo、R. Qiao 和 G. Feng, 《自然·计算科学》1，725（2021）。[26]H. W. Hatch、S. W. Hall、J. R. Errington 和 V. K. Shen, 《化学物理学杂志》151，144109（2019）。[27]J. Kim、L. Belloni 和 B. Rotenberg, 《化学物理学杂志》159，144802（2023）。[28]J. Landsgesell、L. Nov´a、O. Rud、F. Uhl´ık、D. Sean、P. Hebbeker、C. Holm 和 P. Ko˘sovan, 《软物质》15，1155（2019）。[29]C. Labbez 和 B. J¨onsson，载于（施普林格，）第–页。[30]J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*（学术出版社，2011）。[31]P. W. Atkins、J. de Paula 和 J. Keeler, *Atkins' Physical Chemistry* 2023（牛津大学出版社，）。[32]Y. Levin 和 A. Bakhshandeh, 《软物质》19，3519（2023）。[33]D. Frenkel 和 B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* 2 ，第2版（学术出版社，2002）。[34]J. P. Valleau 和 L. K. Cohen, 《化学物理学杂志》72，5935（1980）。[35]A. Malasics、D. Gillespie 和 D. Boda, 《化学物理学杂志》128，124102（2008）。[36]C. J. Fennell 和 J. D. Gezelter, 《化学物理学杂志》124，234104（2006）。[37]J. Stillinger, Frank H. 和 R. Lovett, 《化学物理学杂志》49，1991（1968）。[38]V. Ballenegger, 《化学物理学杂志》140，161102（2014）。[39]S. Kale 和 J. Herzfeld, 《化学理论与计算杂志》7，3620（2011）。[40]J. M. Falc´on-Gonz´alez、C. Contreras-Aburto、M. Lara-Pe˜na、M. Heinen、C. Avenda˜no、A. Gil-Villegas 和 R. Casta˜neda-Priego, 《化学物理学杂志》153，234901（2020）。[41]A. Bakhshandeh 和 Y. Levin, 《化学物理学杂志》156（2022）。[42]B. Widom, 《化学物理学杂志》39，2808（1963）。[43]A. Bakhshandeh、D. Frydel 和 Y. Levin, 《化学物理学杂志》156（2022）。[44]Y. Levin 和 A. Bakhshandeh, 《物理化学杂志B》130，10792（2026）。[45]J. S. Høye 和 E. Lomba, 《化学物理学杂志》88，5790（1988）。