

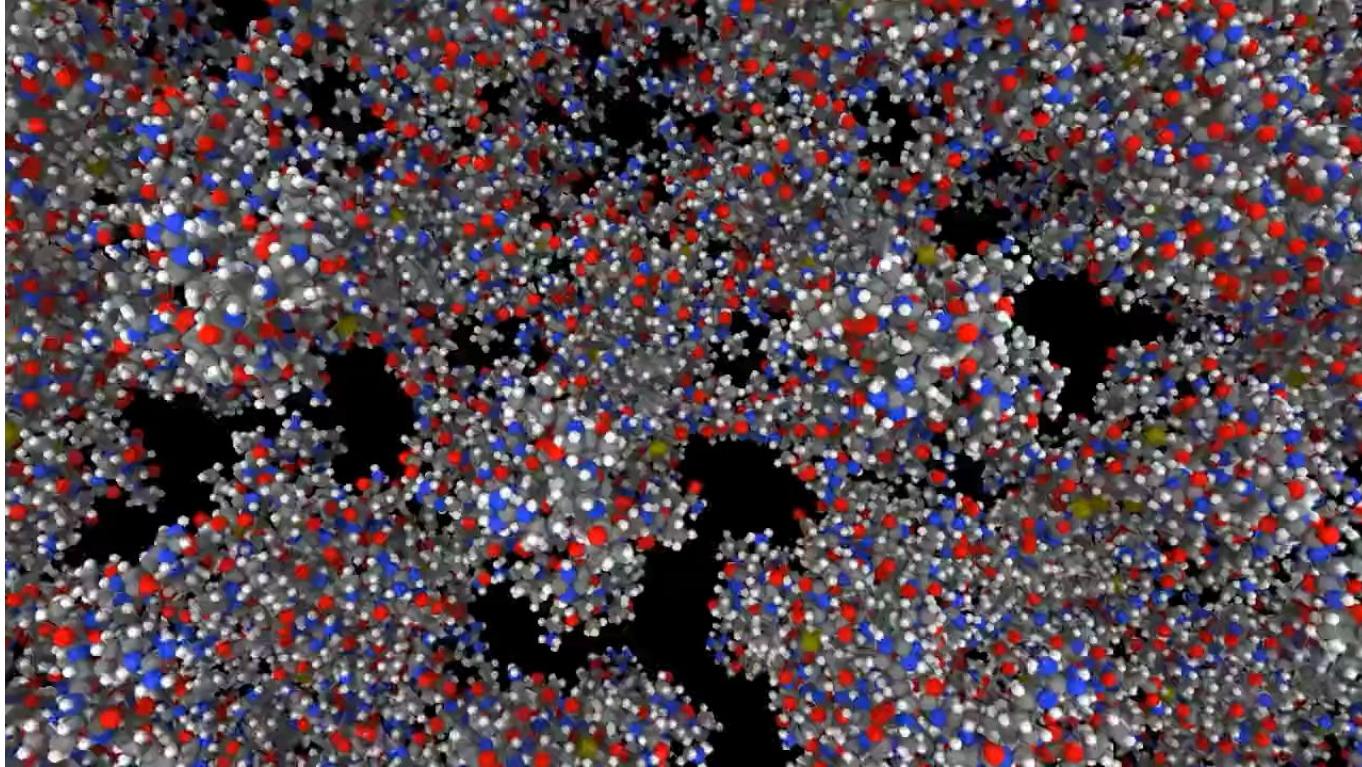


CRICOS - 00233E | TEQSA: PRV12076

Simulating electrolytes with NNPs

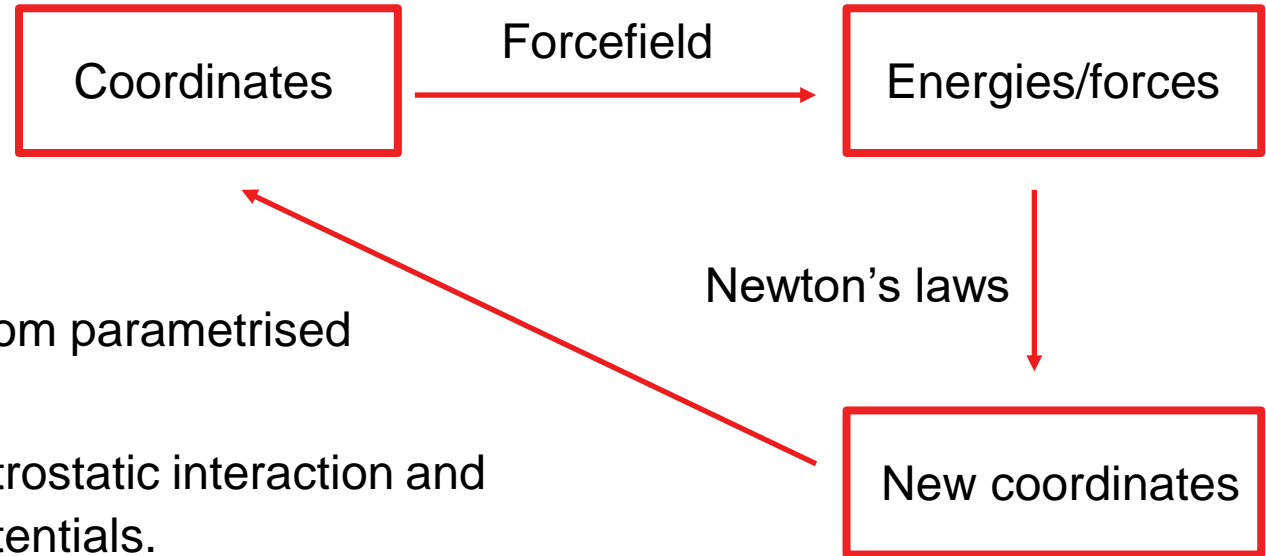
Timothy T. Duignan

Large scale first principles simulations

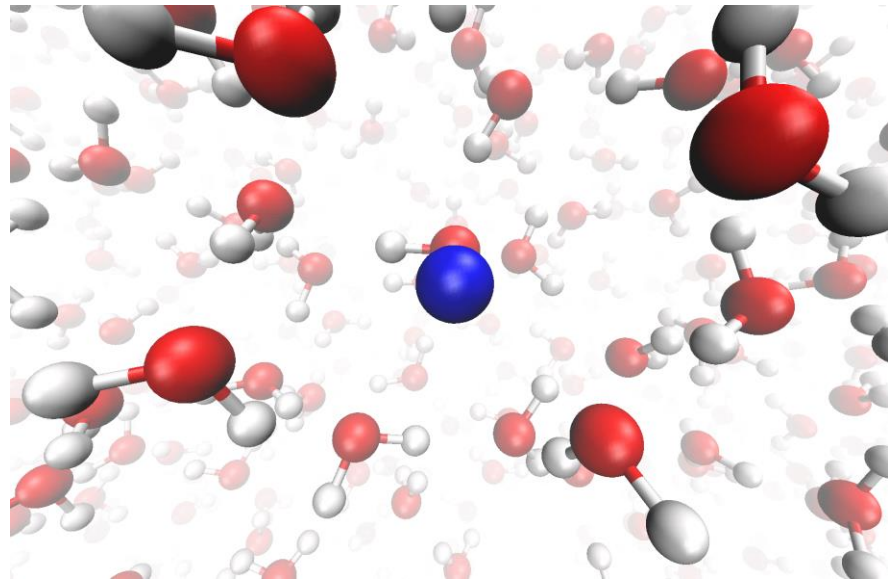


Musaelian, Johansson, Batzner, Kozinsky arXiv:2304.10061

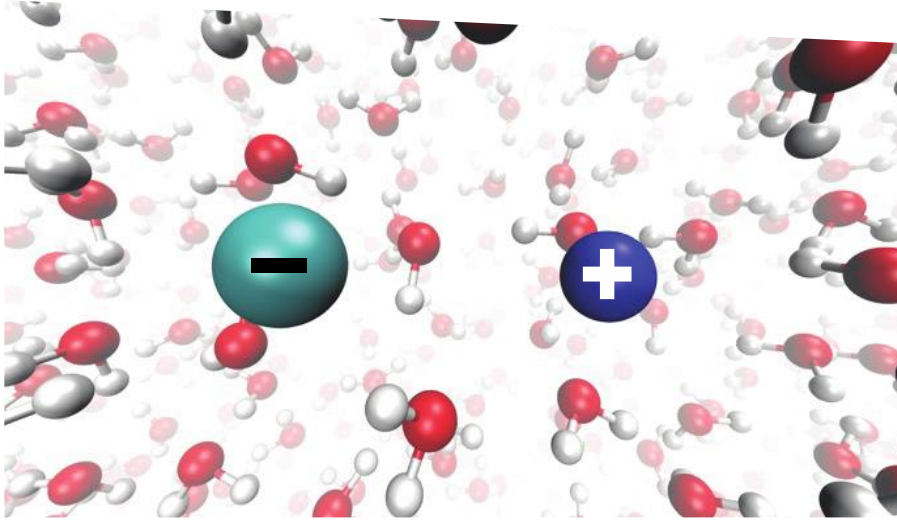
Classical molecular dynamics (CMD)



- Calculate forces from parametrised forcefield.
- Composed of electrostatic interaction and Lennard-Jones potentials.
- Very fast and useful
- Parameter determination is extremely challenging.



Classical models



PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 9. 1. Mai 1923.
Redaktionschluss für No. 11 am 10. Mai 1923.

24. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:
P. Debye u. E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte. S. 185. Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1923.
S. 205.
Personalien. S. 208.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der Elektrolyte.

I. Gefrierpunktniedrigung und verwandte Erscheinungen.

Von P. Debye und E. Hückel¹⁾,

§ 1. Einleitung.

Bekanntlich deutet die Arrheniussche Dissoziationshypothese die bei den Elektrolytlösungen beobachteten abnormal großen Werte von osmotischem Druck, Gefrierpunktniedrigung usw., durch die Existenz freier Ionen und der damit Hand in Hand gehenden Vermehrung der Zahl der Einzelteilchen. Die quantitative Theorie stützt sich auf die von van't Hoff herrührende Übertragung der Gesetze idealer Gase auf die verdünnten Lösungen zur Berechnung ihres osmotischen Druckes. Da es möglich ist, diese Übertragung thermodynamisch zu begründen, so besteht kein Zweifel an der Gültigkeit der Grundlagen im allgemeinen.

Bei endlicher Konzentration aber ergeben sich für Gefrierpunktniedrigung, Leitfähigkeit usw. Werte, welche kleiner sind, als man auf den ersten Blick beim Vorhandensein einer vollkommenen Dissoziation der Elektrolyte in Ionen erwarten müßte. Ist z. B. P_k der osmotische Druck, welcher sich nach dem klassischen van't Hoff'schen Gesetz für vollkommene Dissoziation ergibt, so ist der tatsächlich zu beobachtende osmotische Druck kleiner, so daß

$$P = f_0 P_k,$$

wobei in Übereinstimmung mit Bjerrum²⁾ der

1) Angeregt wurde ich zu den vorliegenden Überlegungen durch einen Vortrag von E. Bauer in der hiesigen Physikalischen Gesellschaft über die Ghosh'schen Arbeiten. Die allgemeinen Gesichtspunkte, von denen hier zur Berechnung von Gefrierpunktniedrigung, sowie der Leitfähigkeit ausgegangen wird, führten mich unter anderem zu dem Grenzgesetz mit der zweiten Wurzel der Konzentration, ich konnte darüber im Winter 1921 im hiesigen Kolloquium berichten. Unter der tätigen Mithilfe meines Assistenten Dr. E. Hückel fand dann im Winter 1922 die eingehende Diskussion der Ergebnisse und ihre Zusammenfassung statt. P. Debye.

2) N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie 24, 231, 1918.

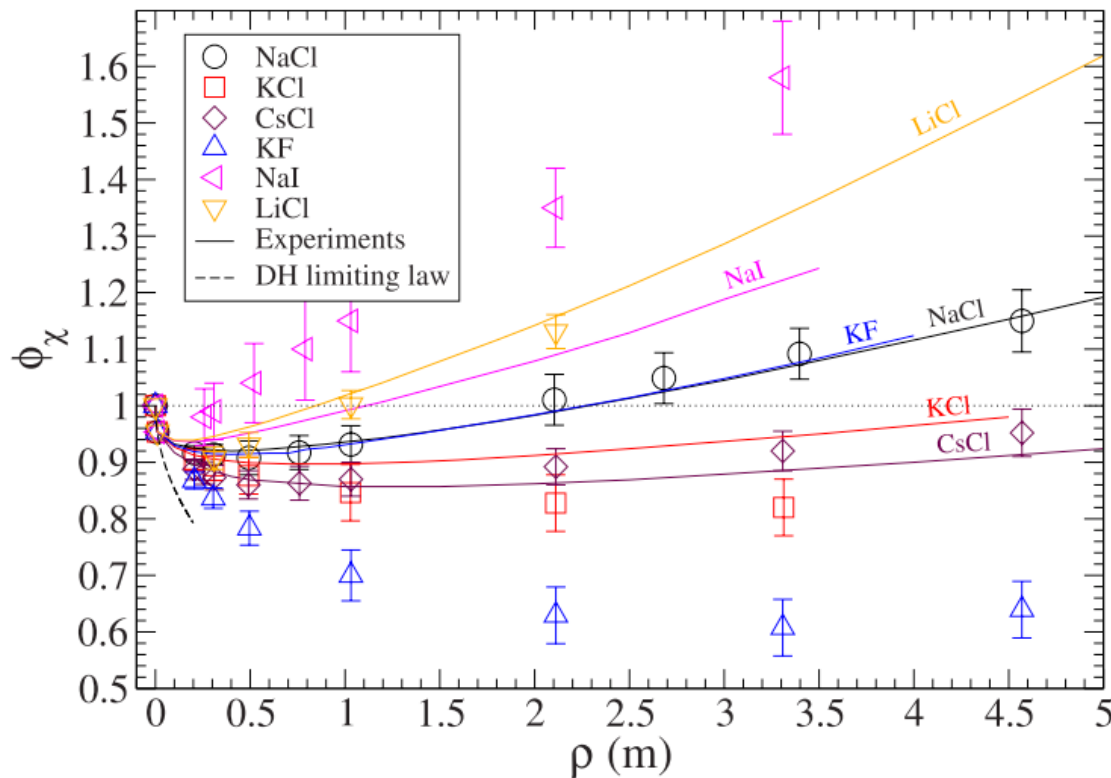
hiermit eingeführte „osmotische Koeffizient“ f_0 , unabhängig von jeder Theorie, jene Abweichungen messen soll und als Funktion von Konzentration, Druck und Temperatur beobachtbar ist. In Wirklichkeit beziehen sich solche Beobachtungen nicht unmittelbar auf den osmotischen Druck selber, sondern auf Gefrierpunktniedrigung, bzw. Siedepunkterhöhung, welche beide aus thermodynamischen Gründen mit Hilfe desselben osmotischen Koeffizienten f_0 aus ihren nach dem van't Hoff'schen Gesetz für vollkommene Dissoziation folgenden Grenzwerten ableitbar sind.

Die nächstliegende Annahme zur Erklärung des Auftretens jenes osmotischen Koeffizienten ist die klassische, wonach nicht alle Moleküle in Ionen dissoziiert sind, sondern zwischen dissoziierten und undissoziierten Molekülen ein Gleichgewicht besteht, welches von der Gesamtkonzentration, sowie von Druck und Temperatur abhängt. Die Zahl der freien Einzelteilchen ist dementsprechend variabel, und zwar würde sie direkt proportional f_0 zu setzen sein. Die quantitative Theorie dieser Abhängigkeiten, soweit sie sich auf die Konzentration beziehen, stützt sich auf den Guldberg-Waageschen Ansatz, die Abhängigkeit der in diesem Ansatz auftretenden Gleichgewichtskonstanten von Temperatur und Druck ist nach van't Hoff auf thermodynamischem Wege zu bestimmen. Auch der ganze Komplex von Abhängigkeiten, mit Einschluß des Guldberg-Waageschen Ansatzes kann, wie Planck zeigte, thermodynamisch begründet werden.

Da die elektrische Leitfähigkeit nur durch die Ionen bedingt wird und nach der klassischen Theorie aus f_0 die Zahl der Ionen ohne weiteres folgt, so erhebt diese Theorie die Forderung des unmittelbaren, bekannten Zusammenhanges zwischen den beiden Abhängigkeiten von Leitfähigkeit einerseits, osmotischem Druck andererseits von der Konzentration.

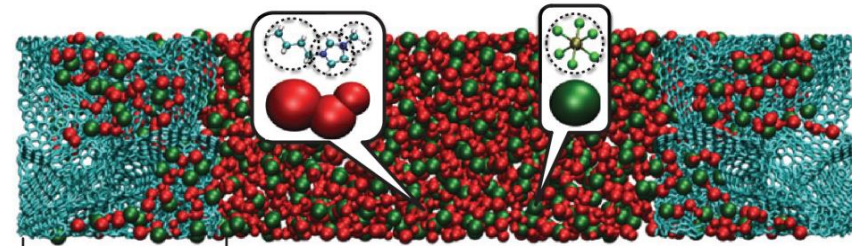
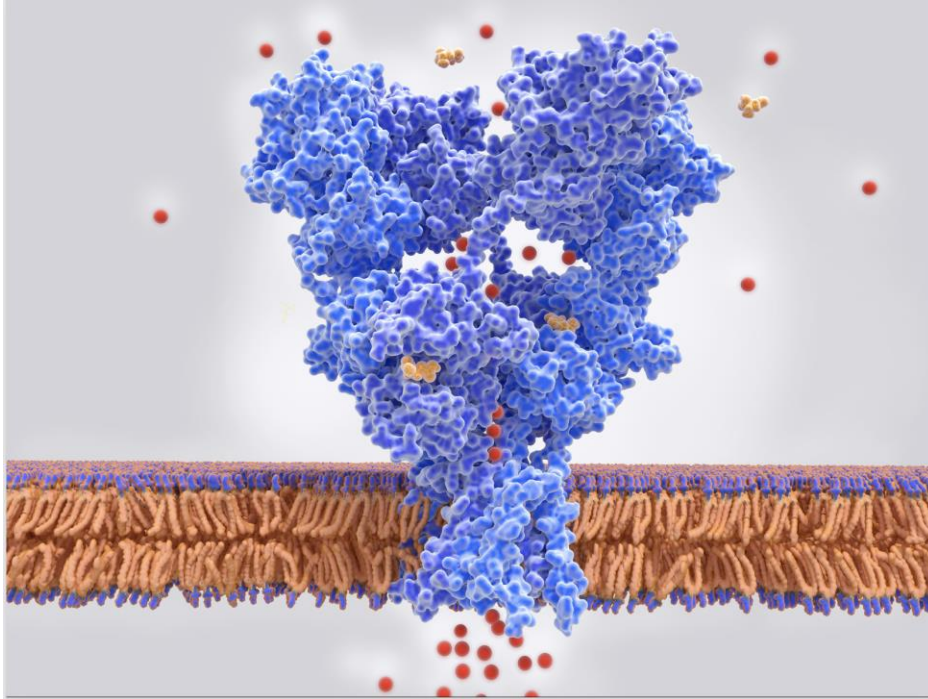
Eine große Gruppe von Elektrolyten, die starken Säuren, Basen und die Salze derselben, zusammengefaßt unter dem Namen der „starken“

Classical molecular dynamics predictivity



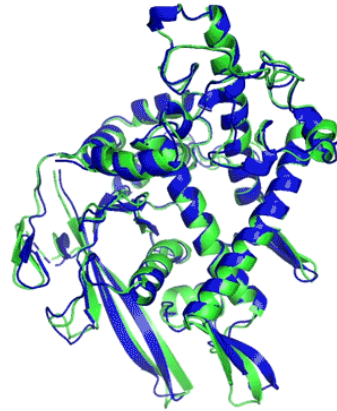
Kalcher, Dzuibella J Chem. Phys. 130 134507 10.1063/1.3097530

Crucial throughout biology and materials science

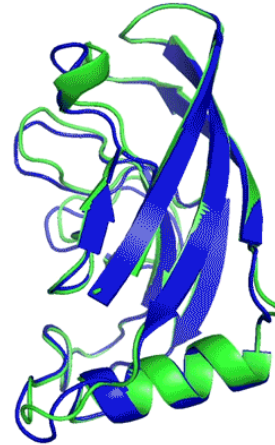


Merlet et al. DOI:10.1038/nmat3260

Implications of AI for Science



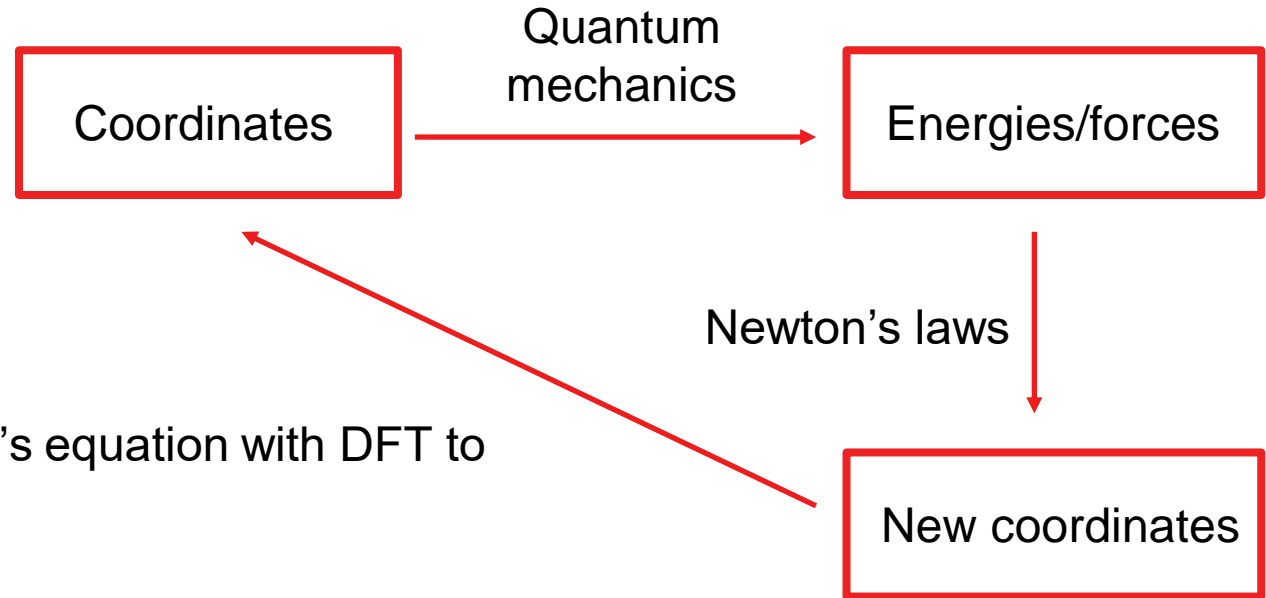
T1037 / 6vr4
90.7 GDT
(RNA polymerase domain)



T1049 / 6y4f
93.3 GDT
(adhesin tip)

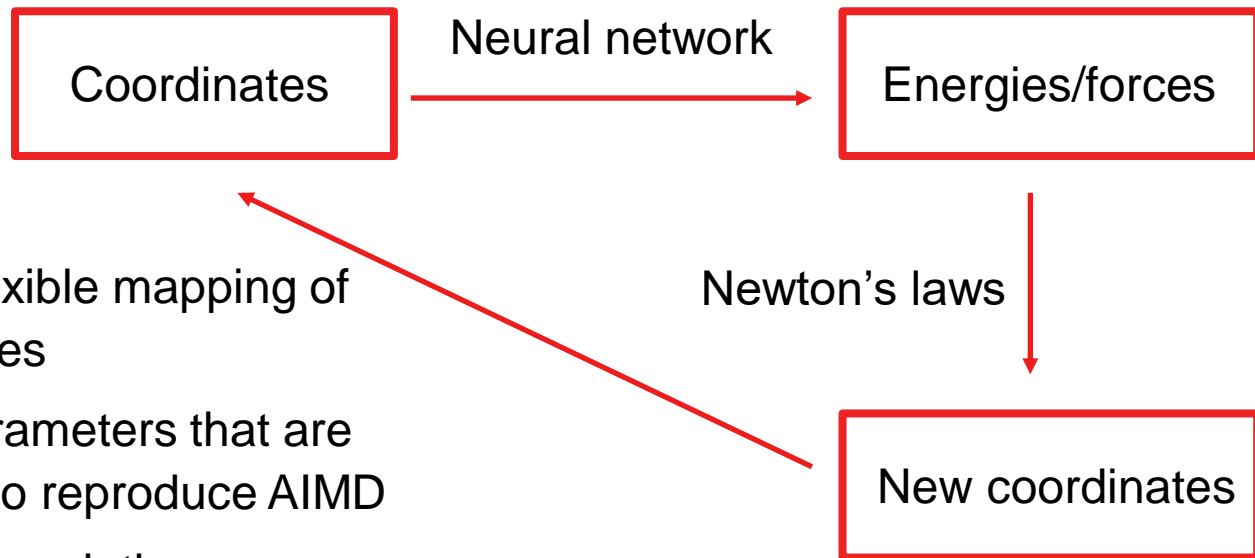
- Experimental result
- Computational prediction

Ab initio molecular dynamics (AIMD)



- Solve Schrodinger's equation with DFT to calculate forces
- Enabled by:
 - Increased computer power
 - Improved algorithms / software: CP2K
- Still too slow

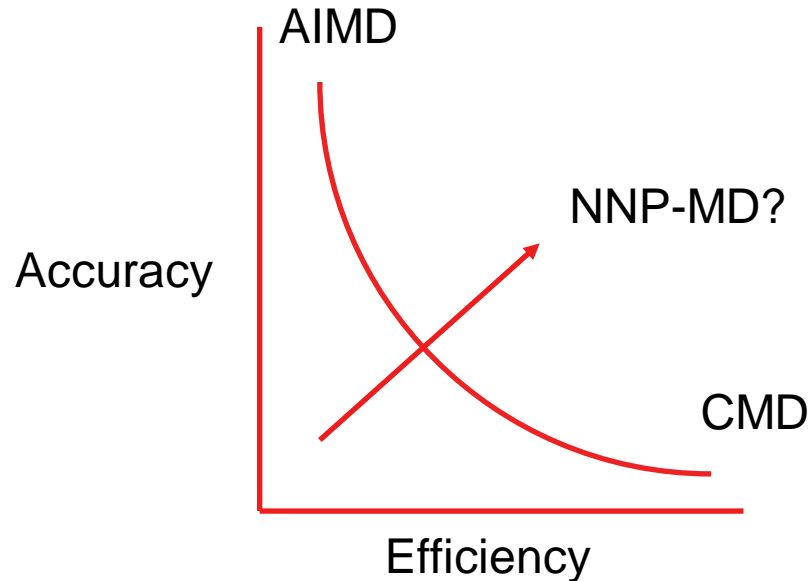
Neural Network Potential Molecular Dynamics (NNP-MD)



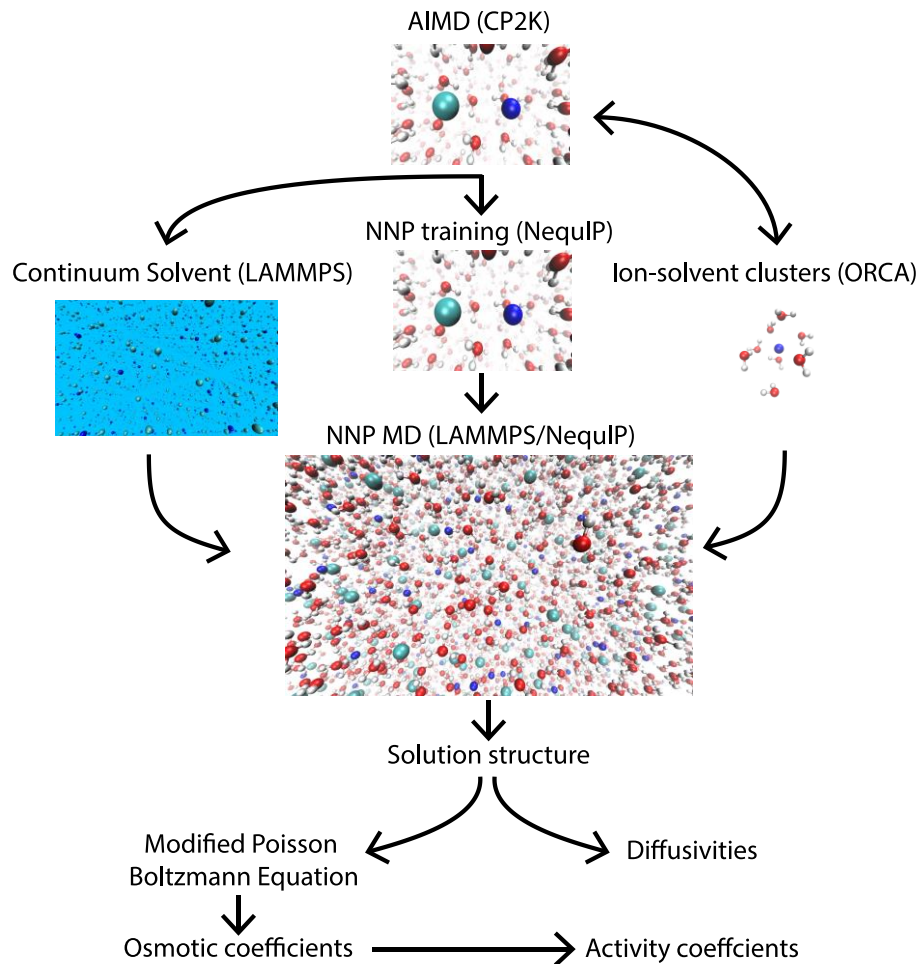
- Neural network: flexible mapping of coordinates to forces
- Contains many parameters that are adjusted (trained) to reproduce AIMD
- Enabled by the AI revolution:
 - Better GPUs
 - Better libraries (Pytorch, JAX)
 - Better algorithms (equivariance)

Potential breakthrough

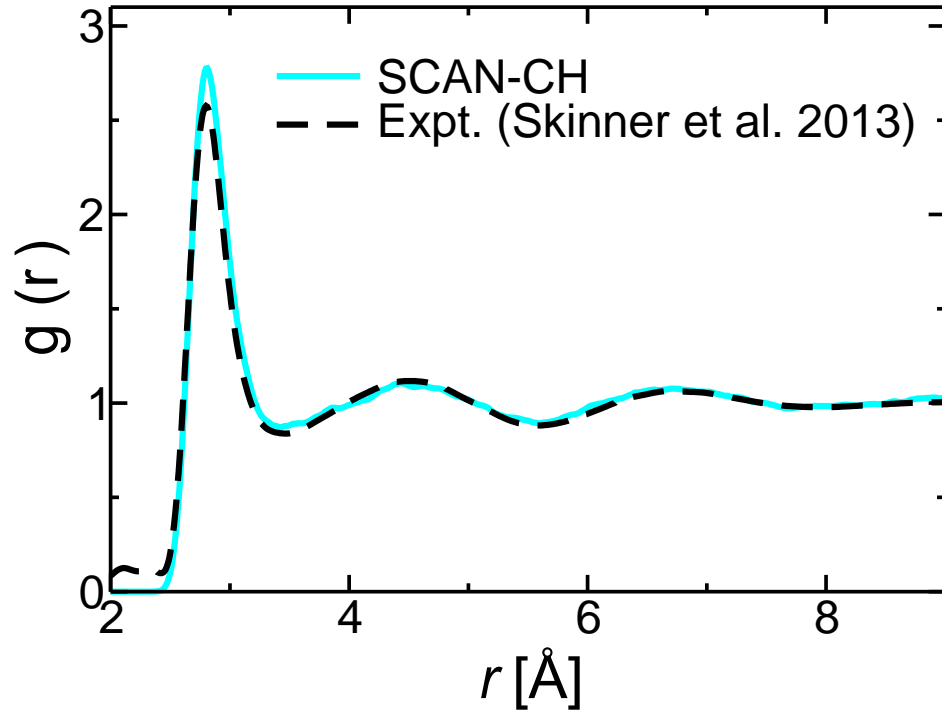
- NNPs enables long time, large spatial scale simulations with ab initio accuracy
- Orders of magnitude faster than AIMD



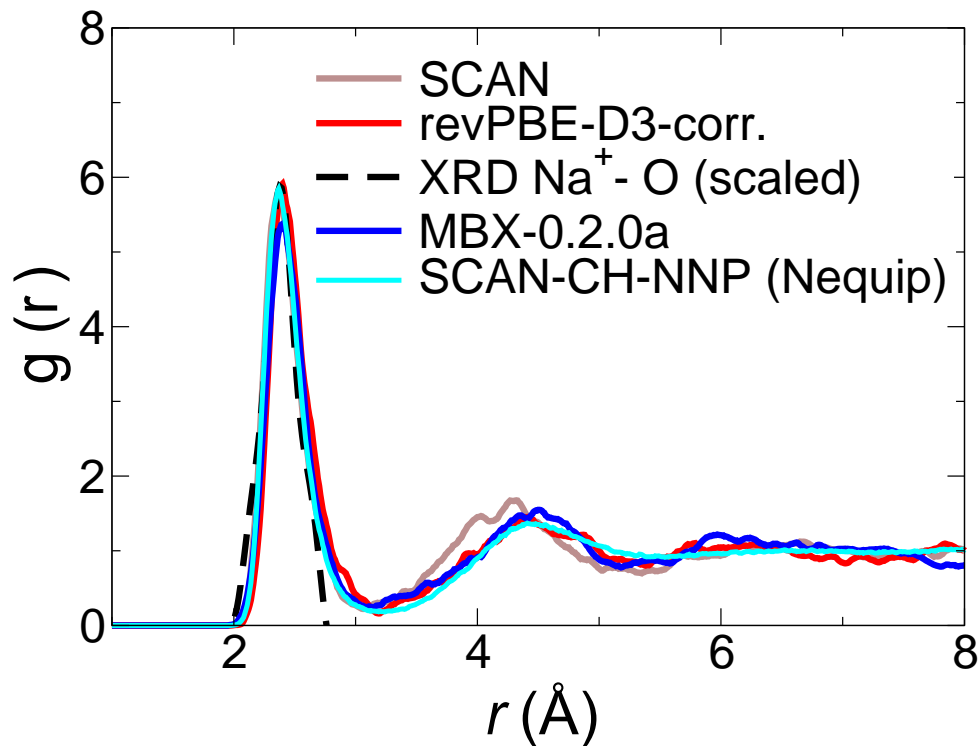
Workflow



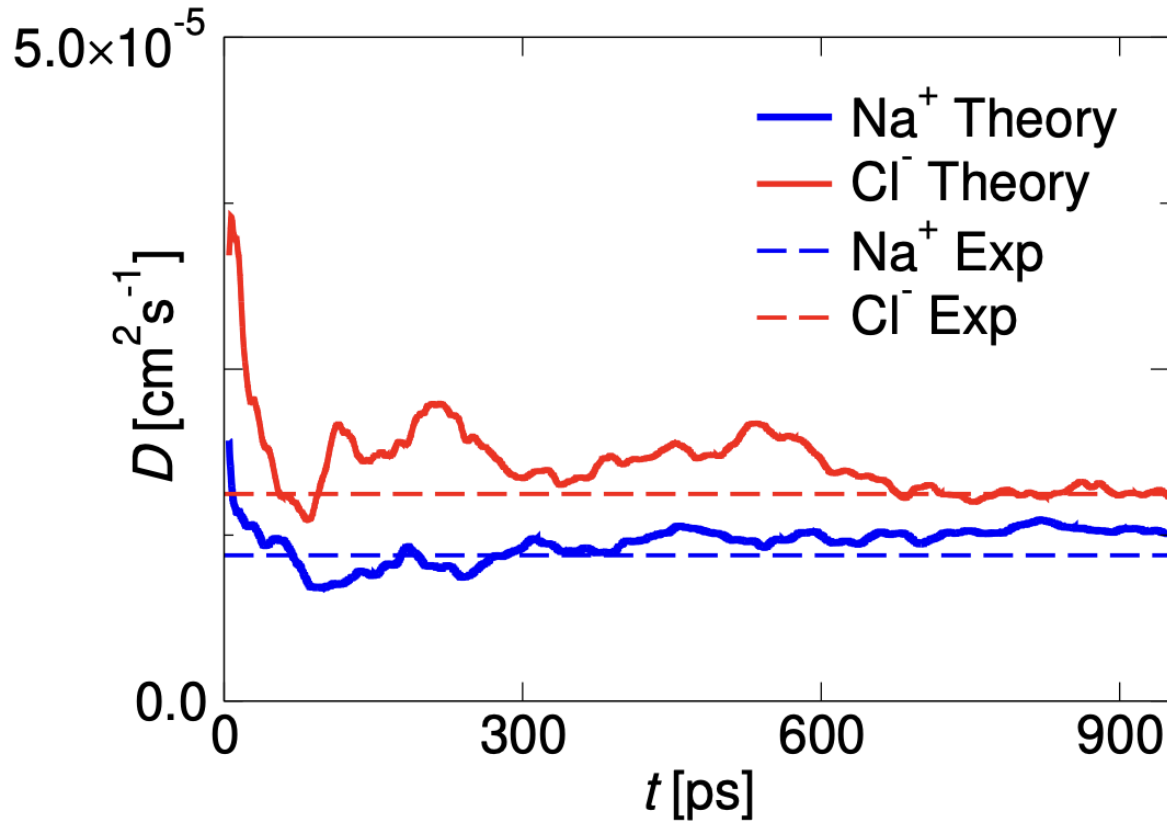
Water structure



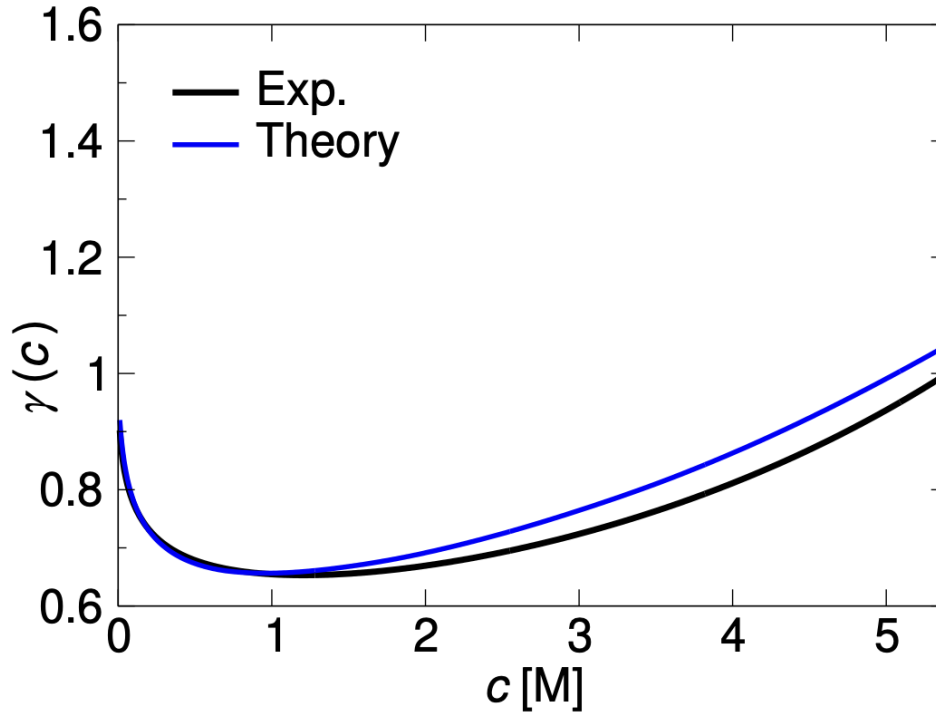
Sodium-water structure



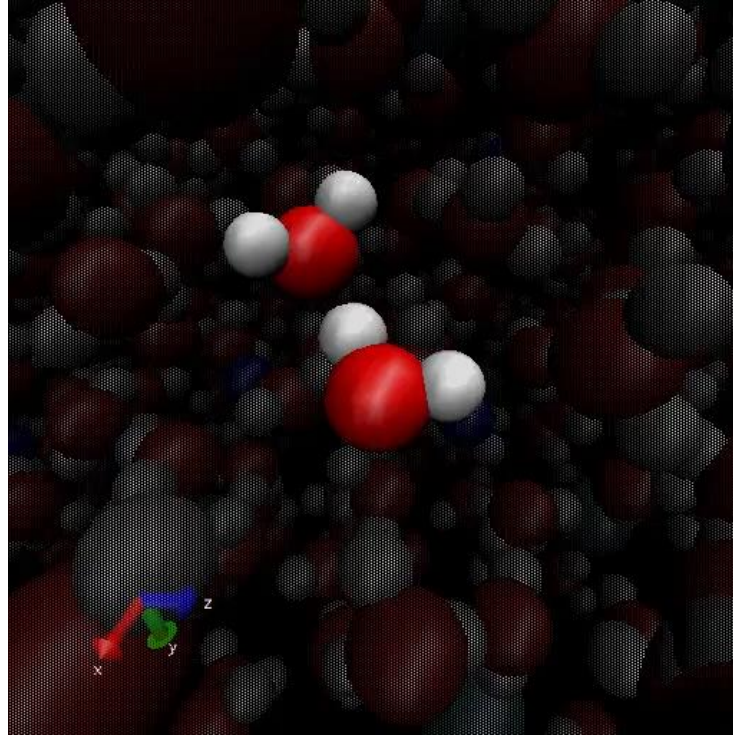
Kinetic properties (Diffusivities)



Thermodynamic properties (Activities)



Example (water self ionization/Grotthuss hopping)



Other uses for AI in molecular simulation

- Direct solution of Schrödinger equation.
 - Orbnet (Qiao et al., J. Chem. Phys. 153, 124111 (2020))
 - DM21 (Kirkpatrick et al., Science 374, 1385 (2021))
- Predicting whole trajectories:
 - Vlachas et al., J. Chem. Theory Comput. 18, 1, 538–549 (2022)
 - Winkler et al. arxiv.org/abs/2201.01195 (2022)
- Coarse Graining
 - Flow matching (Köhler et al. DOI:0.1021/acs.jctc.3c00016)

Conclusions

- Approaching a new era in the field of molecular simulation
- Large spatial and temporal scales are accessible with ab initio accuracy
- True quantitative predictivity should be possible
- I believe this tool will be considered critical for the understanding and design for biological and materials science systems.
- Interest in this field is rapidly growing both in industry and academia

THANK YOU

Students: Junji Zhang and Joshua Pagotto

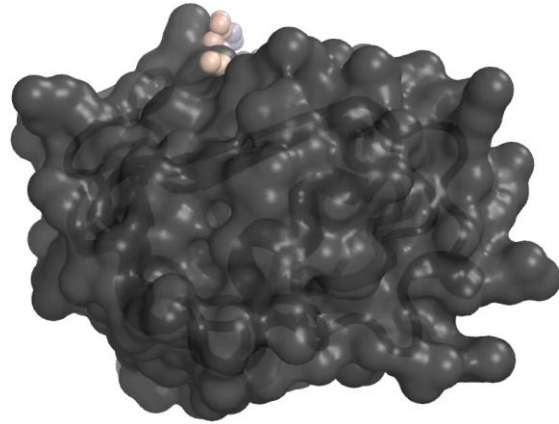
Computing time: NCI

Funding: ARC

Many collaborators and advisors

You for your attention!

Implications of AI for Science

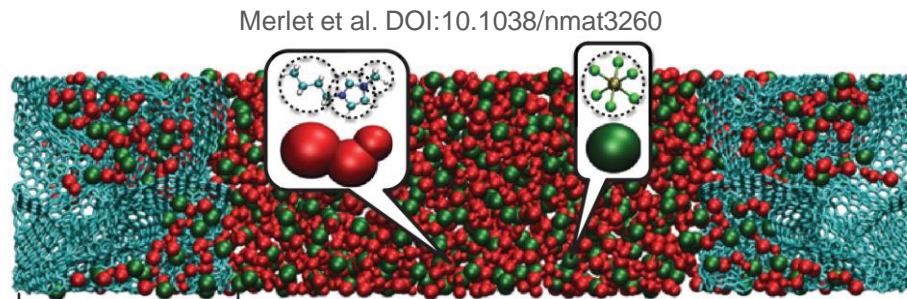


<https://www.bakerlab.org/2022/11/30/diffusion-model-for-protein-design/>

Conclusions

- Approaching a new era in the field of molecular simulation
- Large spatial and temporal scales are accessible with ab initio accuracy
- True quantitative predictivity should be possible
- I believe this tool will be considered critical for the understanding and design for biological and materials science systems.
- Interest in this field is rapidly growing.

Batteries performance/recycling

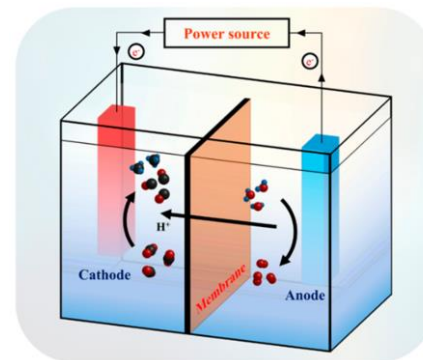


CO₂ conversion/capture

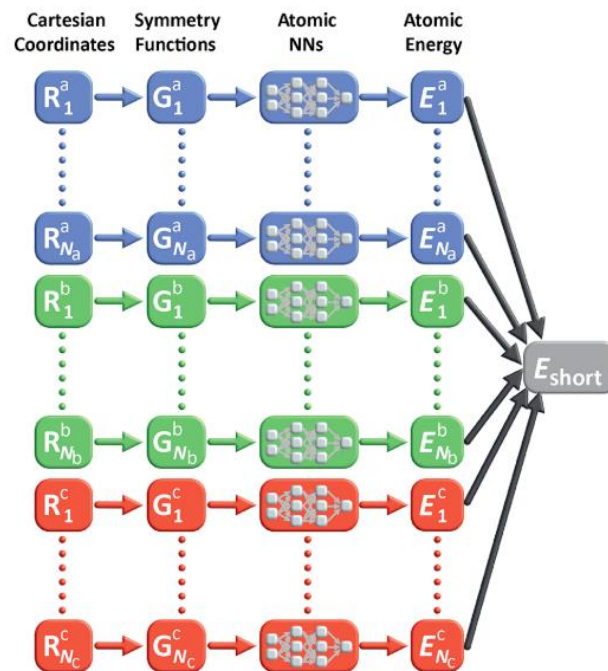
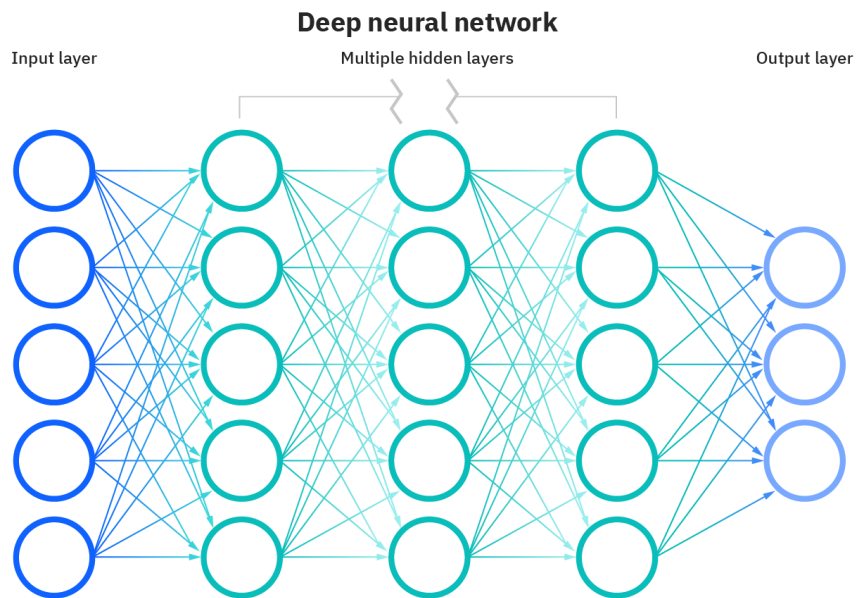
Keith et al. DOI:10.1016/j.joule.2018.05.006



Hiragond et al. DOI:10.3390/catal10010098

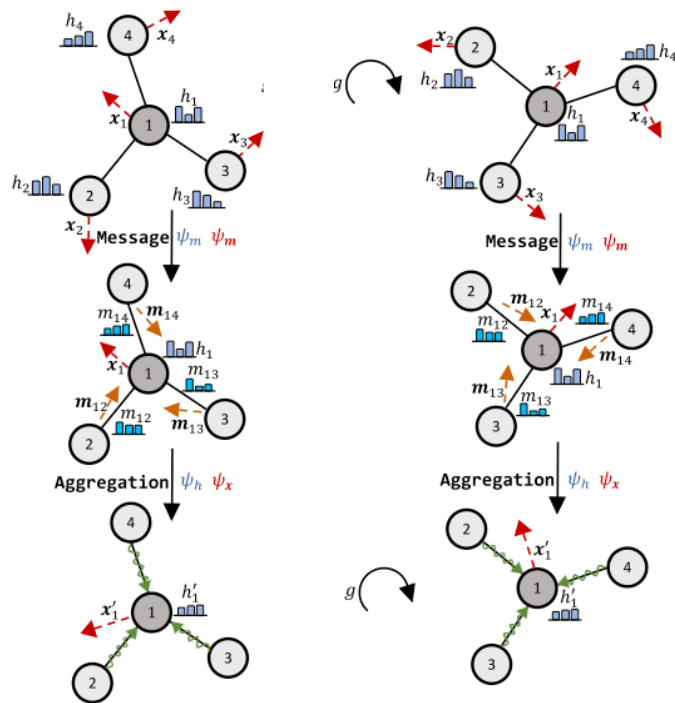


Dense feed forward/multilayer perception (DeepMD)

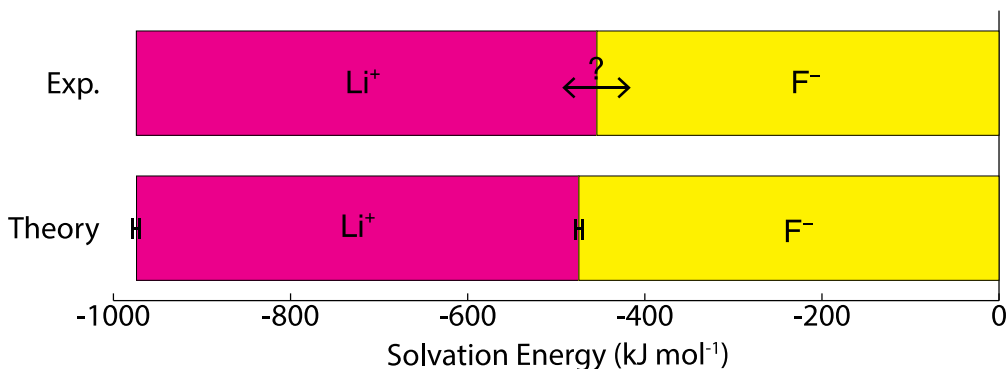


Behler DOI:10.1021/acs.chemrev.0c00868

Equivariant graph neural networks (NequIP)



AIMD Success: Ionic solvation free energies



Duignan et al. Chem. Sci. DOI:10.1039/c7sc02138k

