

Силовое поле для активных форм кислорода и его применение для исследования реакции восстановления кислорода на поверхности графена

В. А. Кисленко, С. В. Павлов, П. М. Чекушкин и С. А. Кисленко
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2,
Москва 125412, Россия

E-mail: vitaly.kislenko@gmail.com

Статья поступила в редакцию 27 августа 2025 г.

Аннотация. Разработано полноатомное силовое поле для молекулярно-динамического моделирования гидратированных активных форм кислорода O , O_2 , O_2^- , OH , OH^- , OOH , являющихся интермедиатами реакции восстановления кислорода. Силовое поле, совместимое с моделью воды TIP3P. Для апробации силового поля рассчитаны свободные энергии гидратации интермедиатов. Показано, что хемосорбция интермедиатов на графене сопровождается существенной реконструкцией поверхности, что делает невозможным корректное описание процесса в рамках нереакционного силового поля. Для расчета потенциала средней силы интермедиатов вблизи поверхности предложена гибридная квантово-классическая схема, при которой взаимодействие с растворителем рассчитывается с помощью классической молекулярной динамики, а взаимодействие интермедиат-поверхность, приводящее к образованию химических связей и реконструкции поверхности, — с помощью DFT. Обнаружено, что для O_2 хемосорбированное состояние энергетически менее выгодно по сравнению с гидратированным и физически адсорбированным состояниями, что указывает на возможную реализацию механизма Schmeidler при восстановлении кислорода на поверхности графена.

1. ВВЕДЕНИЕ

Поведение гидратированных активных форм кислорода имеет важное значение в химии биологических систем [1, 2] и атмосферы [3, 4]. Кроме того, активные формы кислорода являются интермедиатами реакции восстановления кислорода (РВК), протекающей на катоде водород-кислородного топливного элемента [5]. Понимание особенностей гидратации активных форм кислорода вблизи поверхности важно для разработки новых эффективных электрокатализаторов для РВК. Таким образом, разработка силового поля для молекулярно-динамического (МД) моделирования активных форм кислорода в водной среде актуальна для широкого круга прикладных задач.

Данная работа посвящена разработке силового поля для активных форм кислорода O , O_2 , O_2^- , OH , OH^- , OOH , являющихся интермедиатами РВК в водной среде [6]. Наиболее активными катализаторами РВК являются металлы платиновой группы, однако высокая стоимость и ограниченная долговечность данных материалов определяют актуальность поиска альтернативных катализаторов с меньшими затратами и повышенной стабильностью. В качестве перспективного направления рассматривается применение химически модифицированных графеноподобных материалов [7–9].

К настоящему времени накоплен значительный объем данных, свидетельствующих о каталитической активности графенов, допированных различными гетероатомами, включая серу, фосфор и бор [9]. Однако большая часть работ посвящена исследованию графенов, допированных азотом, что делает электрокаталитический эффект азотных примесей наиболее достоверно установленным. Допирование азотом снижает перенапряжение РВК на 100–200 мВ [10–12] и способствует протеканию реакции преимущественно по четырехэлектронному механизму [11, 13]. Рекордные значения потенциала полувольтны на поляризационных кри-

вых составляют 0.8–0.85 В, что уступает на 0.05–0.07 В лучшим Pt/C катализаторам.

В структуре графеноподобных материалов различают три типа азотных центров: пиридиновый, пиррольный и графитовый. Определение их роли в механизме РВК является предметом дискуссий. В частности, в работе [14] каталитическая активность приписывается графитовому азоту, тогда как в [15] — пиридиновому. Согласно данным [11], оба типа центров (пиридиновый и графитовый) способствуют ускорению реакции, тогда как в [13] показано, что графитовый азот повышает предельный диффузионный ток, а пиридиновый снижает перенапряжение процесса. Дальнейшее развитие исследований в данной области, в частности, установление механизма каталитического действия азота, требует применения расчетных методов и теоретического анализа.

Наибольшее распространение при исследовании электрокаталитических реакций в настоящее время получил метод Nørskov, известный как вычислительный водородный электрод (ВВЭ) [16]. Данный подход позволяет рассчитывать профили свободной энергии многостадийных электрохимических процессов при фиксированном потенциале. Следует отметить, однако, что метод ВВЭ основан на ряде упрощений, которые могут не выполняться в реальных системах [17], в частности, в данном методе предполагается, что гетерогенный перенос электрона происходит только с участием адсорбированных/хемосорбированных частиц. Таким образом, полностью исключается протекание реакции по механизму Schmeidler [18], при котором первая реакция является внешнесферным электронным переносом на сольватированную молекулу O_2 с образованием аниона O_2^- на расстоянии $\sim 6 \text{ \AA}$ от каталитической поверхности.

Данная работа посвящена разработке силового поля для классической молекулярной динамики и последующему гибриднему квантово-классическому

Таблица 1. Параметры внутримолекулярных степеней свободы для интермединатов реакции восстановления кислорода.

Молекула O ₂	
$r_{\text{OO}}^0 = 1.204 \text{ \AA}$	$k_{\text{OO}}^r = 40.7 \text{ эВ/\AA}^2$
Ион O ₂ ⁻	
$r_{\text{OO}}^0 = 1.348 \text{ \AA}$	$k_{\text{OO}}^r = 20.9 \text{ эВ/\AA}^2$
Радикал OH	
$r_{\text{OH}}^0 = 0.977 \text{ \AA}$	$k_{\text{OH}}^r = 24.2 \text{ эВ/\AA}^2$
Ион OH ⁻	
$r_{\text{OH}}^0 = 0.97 \text{ \AA}$	$k_{\text{OH}}^r = 23.8 \text{ эВ/\AA}^2$
Радикал OOH	
$r_{\text{OO}}^0 = 1.326 \text{ \AA}$	$k_{\text{OO}}^r = 22.1 \text{ эВ/\AA}^2$
$r_{\text{OH}}^0 = 1.326 \text{ \AA}$	$k_{\text{OH}}^r = 22.1 \text{ эВ/\AA}^2$
$\theta_{\text{ZOON}}^0 = 105.6^\circ$	$k_{\text{ZOON}}^r = 9.73 \times 10^{-4} \text{ эВ/град}^2$

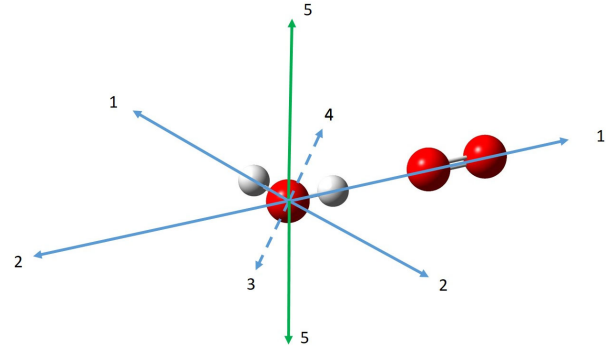
расчету, который позволяет уйти от упомянутого выше необоснованно сильного предположения, исключаящего внешнесферный перенос на сольватированные частицы, и получить самосогласованную полную свободную энергию интермединатов вблизи поверхности с учетом взаимодействия с полем в двойном слое и энтропийного вклада перестройки сольватной оболочки при адсорбции.

2. ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для получения набора данных, необходимого для создания межчастичных потенциалов взаимодействия, были проведены три серии DFT-расчетов. Первая включает в себя моделирование отдельной молекулы-интермедината РВК, вторая — совместное моделирование молекулы воды и интермедината РВК, третья — моделирование графеновой поверхности и молекулы воды.

Расчеты систем интермединат и интермединат-вода проводились с неперIODическими граничными условиями в программном пакете ORCA [19]. В качестве обменно-корреляционного функционала был выбран гибридный функционал B3LYP с базисным набором def2-TZVP [20]. Для корректного учета Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий была использована поправка DFT-D3 [21] с функцией демпфирования Веке-Johnson [22]. Критерий сходимости при самосогласованном расчете составлял 2.5×10^{-11} Хартри. При расчете равновесной геометрии интермединатов критерий по силам составлял 10^{-8} Хартри/Бор.

Расчеты систем графен-молекула проводились методом DFT с периодическими граничными условиями в программном пакете JDFTx [23] с учетом спин-поляризации. В качестве обменно-корреляционного функционала был использован GGA-PBE [24] с DFT-D3 [21] коррекцией Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Были применены ультрамягкие псевдопотенциалы типа GBRV [25]. Энергия обрезания для волновых функций и электронной плотности была 30 и 140 Хартри, соответственно. Критерий сходимости электронных


Рисунок 1. Пять выделенных направлений, по которым осуществлялось сканирование энергии для пары H₂O–O₂. Красные и белые шарики обозначают атомы кислорода и водорода, соответственно.

шагов составлял 10^{-8} Хартри. Порог сходимости для разности энергий и среднеквадратичных сил во время ионной оптимизации составил 10^{-6} Хартри и 10^{-5} Хартри/Бор, соответственно. Для выборки зоны Бриллюэна использовалась гамма-центрированная сетка размерностью $5 \times 5 \times 1$. Графен моделировался в суперъячейке размером $12.8 \times 12.3 \times 20 \text{ \AA}$ с расстоянием 20 \AA в направлении, перпендикулярном плоскости графена.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось в программном пакете DLPOLY [26]. Расчет энергий гидратации производился в модифицированной версии пакета [27], позволяющей использовать гибридный гамильтониан, плавно выключающий или включающий взаимодействие между молекулой и растворителем. Интегрирование уравнений движения осуществлялось с шагом 1 фс. Для расчета электростатических взаимодействий применялся метод Эвальда с радиусом обрезания, равным 12 \AA . Системы, используемые для расчета энергий гидратации, состояли из 727 молекул воды и одной молекулы интермедината. Расчеты проводились в NPT-ансамбле с термостатом и баростатом Гувера при температуре 300 К и давлении 1 атм. Длина траекторий для сбора данных составляла 0.4 нс, после предварительной релаксации в 0.1 нс. Системы для расчета потенциала средней силы представляли из себя графеновую стенку размером $25.56 \text{ \AA} \times 25.56 \text{ \AA}$, возле которой расположен слой воды из 810 молекул толщиной порядка 40 \AA . Также в систему был добавлен слой вакуума до 100 \AA . Моделирование проводилось в NVT-ансамбле с термостатом Гувера при температуре 300 К. Время сбора данных составляло 1 нс, время релаксации — 0.1 нс.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Разработка силового поля

В качестве первого этапа разработки потенциалов взаимодействия были получены параметры внутримолекулярных степеней свободы для интермединатов РВК. Зависимость энергии системы от длины связи в молекуле и величины угла (для OOH) аппроксимировалась гармоническим потенциалом:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i k_i^r (r_i^0 - r_i)^2 + \sum_i k_i^\theta (\theta_i^0 - \theta_i)^2, \quad (1)$$

Таблица 2. Параметры межмолекулярных взаимодействий для интермедиатов реакции восстановления кислорода.

Взаимодействие	Взаимодействующие атомы	A_i (эВ)	B_i (\AA^{-1})	C_i (эВ· \AA^6)
$\text{H}_2\text{O}-\text{O}$	$\text{O}_{\text{воды}} - \text{O}_{\text{радикал}}$	2486	3.860	61.85
	$\text{H}_{\text{воды}} - \text{O}_{\text{радикал}}$	377.2	4.262	4.264
$\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$	$\text{O}_{\text{воды}} - \text{O}_{\text{радикал}}$	802.2	2.927	104.9
	$\text{H}_{\text{воды}} - \text{O}_{\text{радикал}}$	149.1	4.097	0.0
$\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2^-$	$\text{O}_{\text{воды}} - \text{O}_{\text{радикал}}$	3447	3.319	234.7
	$\text{H}_{\text{воды}} - \text{O}_{\text{радикал}}$	30.54	2.946	0.0
$\text{H}_2\text{O}-\text{OH}$	$\text{O}_{\text{воды}} - \text{O}_{\text{радикал}}$	632.1	2.560	242.2
	$\text{O}_{\text{воды}} - \text{H}_{\text{радикал}}$	425.5	4.300	2.563
	$\text{H}_{\text{воды}} - \text{O}_{\text{радикал}}$	34.69	3.141	0.0
	$\text{H}_{\text{воды}} - \text{H}_{\text{радикал}}$	602.9	4.605	7.260
$\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$	$\text{O}_{\text{воды}} - \text{O}_{\text{радикал}}$	6220	3.561	260.0
	$\text{O}_{\text{воды}} - \text{H}_{\text{радикал}}$	103.2	3.105	3.956
	$\text{H}_{\text{воды}} - \text{O}_{\text{радикал}}$	52.51	3.075	0.0
	$\text{H}_{\text{воды}} - \text{H}_{\text{радикал}}$	4962	7.731	0.0
$\text{H}_2\text{O}-\text{O}^1\text{O}^2\text{H}$	$\text{O}_{\text{воды}} - \text{O}^1_{\text{радикал}}$	983.3	2.517	395.2
	$\text{O}_{\text{воды}} - \text{O}^2_{\text{радикал}}$	1307	3.212	99.74
	$\text{H}_{\text{воды}} - \text{O}^1_{\text{радикал}}$	1510	6.146	0.0
	$\text{H}_{\text{воды}} - \text{O}^2_{\text{радикал}}$	114.9	3.405	3.035
	$\text{O}_{\text{воды}} - \text{H}_{\text{радикал}}$	1296	5.568	1.377
	$\text{H}_{\text{воды}} - \text{H}_{\text{радикал}}$	359.9	5.040	2.182

где k_i^r и k_i^θ — силовые константы для связей и углов, соответственно, r_i^0 и θ_i^0 — равновесные длины связей и равновесные значения углов.

Для получения параметров внутримолекулярных взаимодействий были получены равновесные длины связей и углов для молекулы O_2 , ионов O_2^- и OH^- , а также радикалов OH и OON (таблица 1) в рамках DFT, согласно описанию в разделе 2. После было проведено варьирование длины связи в диапазоне $\pm 0.1 \text{ \AA}$ с шагом 0.01 \AA ; угол в молекуле OON был исследован в диапазоне $\pm 10^\circ$ от равновесного с шагом 1 градус. Зависимость энергии от длины связи была аппроксимирована параболой и определены параметры k_i^r и k_i^θ . Полученные значения констант гармонического потенциала представлены в таблице 1.

Для получения межмолекулярных потенциалов взаимодействия было проведено DFT-сканирование энергии вдоль различных выделенных направлений и взаимных ориентаций молекулы воды и интермедиата. На рисунке 1 приведены примеры направлений сканирования для пары $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$. После проведения серии расчетов была проведена оптимизация параметров с использованием методов дифференциальной эволюции и basin-hopping [28] в пакете `scipy.optimize` [29]. В качестве потенциала для межмолекулярных взаимодействий была выбрана сумма кулоновского потенциала и потенциала Букингема:

$$U(r) = \sum_i A_i \exp(-B_i r) + C_i / r^6 + \sum_{i,j} q_i q_j / r^6. \quad (2)$$

На рисунке 2 представлены профили энергии взаимодействия между H_2O и интермедиатами, рассчитанные в рамках DFT (точки на графиках) и с применением полученного силового поля (сплошные линии на графиках). Частичные заряды атомов в молекулах

интермедиатов были получены методом ESP [30] (O_2^- : $q(\text{O}^1) = q(\text{O}^2) = -0.5$; OH : $q(\text{O}) = -0.38$, $q(\text{H}) = 0.38$; OON : $q(\text{O}^1) = -0.24$, $q(\text{O}^2) = 0.39$, $q(\text{H}) = -0.15$), для молекулы воды были использованы заряды из модели TIP3P [31]. Итоговые параметры межмолекулярных взаимодействий представлены в таблице 2.

Для разработки потенциалов взаимодействия между водой и графеном рассчитывалась энергия взаимодействия молекулы воды с графеном в зависимости от расстояния до поверхности для четырех различных положений на поверхности. Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие аппроксимировалось потенциалом Букингема. В случае бездефектного графена все атомы поверхности считались эквивалентными и незаряженными. Для допированных азотом графенов учитывалась неэквивалентность атомов поверхности как с точки зрения заряда, так и Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия. Заряды атомов N-допированного графена были аппроксимированы методом DDEC6 [32], и показаны на рисунке 3. Исходя из этих расчетов, принято решение выделить следующие типы атомов: атом азота N, ближайший к азоту атом углерода C_1 , атомы углерода C_2 , отделенные от N двумя связями, все остальные атомы C_3 . Разработанные в настоящей статье потенциалы взаимодействия вода-графен приведены в таблице 3.

В рамках DFT-расчетов было обнаружено, что интермедиаты (в отличие от молекулы воды) приводят к существенной реконструкции графеновой поверхности вследствие хемосорбции (рисунок 4). Учет таких эффектов в рамках нерреакционных силовых полей затруднителен. В этой связи для расчета потенциалов средней силы (ПСС) реагента и интермедиатов вблизи поверхности была применена гибридная квантово-классическая схема, описанная в разделе 3.3.

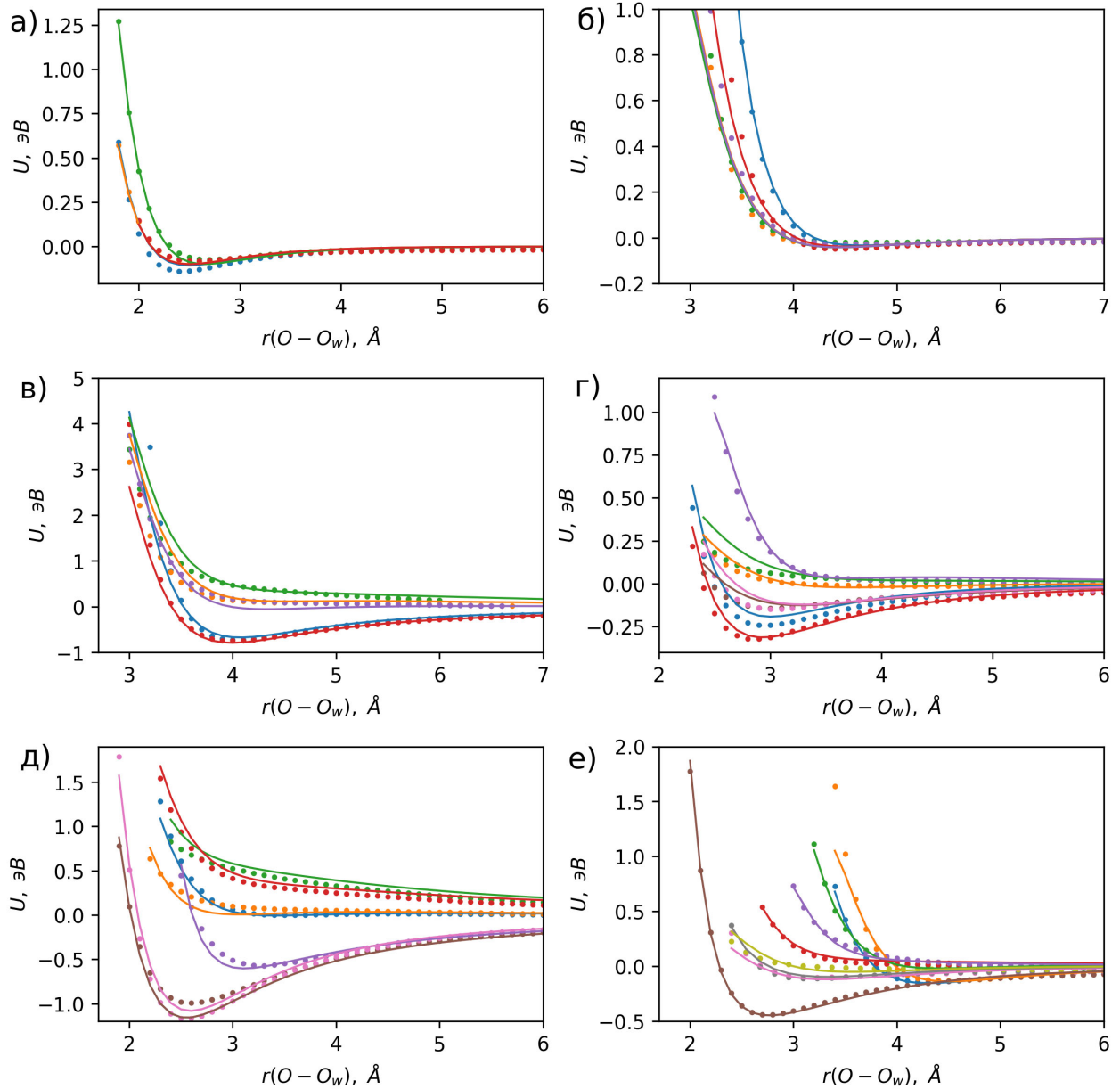


Рисунок 2. Профили энергии взаимодействия между H_2O и различными интермедиатами ((а) — $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$, (б) — $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$, (в) — $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2^-$, (г) — $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}$, (д) — $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$, (е) — $\text{H}_2\text{O}-\text{OOH}$) вдоль различных направлений сканирования, полученные в рамках DFT-расчетов (точки), а также аппроксимирующие их кривые, полученные с помощью разработанного силового поля. По оси x отложено расстояние между атомом кислорода интермедиата и атомом кислорода воды.

Таблица 3. Параметры для описания взаимодействия вода-графен.

Взаимодействующие атомы	A_i (эВ)	B_i (\AA^{-1})	C_i (эВ $\cdot\text{\AA}^6$)
Бездефектный графен			
$\text{O}_{\text{воды}} - \text{C}$	7787	3.794	4.299
$\text{H}_{\text{воды}} - \text{C}$	144	5.212	2.112
N-допированный графен			
$\text{O}_{\text{воды}} - \text{C}_1$	2669	3.124	248.0
$\text{O}_{\text{воды}} - \text{C}_2$	867.6	2.655	105.8
$\text{O}_{\text{воды}} - \text{C}_3$	10610	4.740	0.0
$\text{O}_{\text{воды}} - \text{N}$	15910	5.401	0.0

3.2. Расчет свободной энергии сольватации O_2 и интермедиатов в воде

Для апробации силового поля рассчитывались свободные энергии гидратации молекулы кислорода и интермедиатов РВК методом термодинамического интегрирования. Расчеты выполнены в программном пакете DL-POLY. Метод предполагает виртуальный процесс перевода сольватированной молекулы в воде в состояние, при котором взаимодействие с растворителем (водой) отключено (молекула в “вакууме”). Свободная энергия данного процесса равна энергии сольватации с обратным знаком и записывается в виде [27]:

$$\Delta G = -\Delta G_{sol} = \int_1^{\lambda_{min}} \left\langle (H_1 - H_0) \frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda, \quad (3)$$

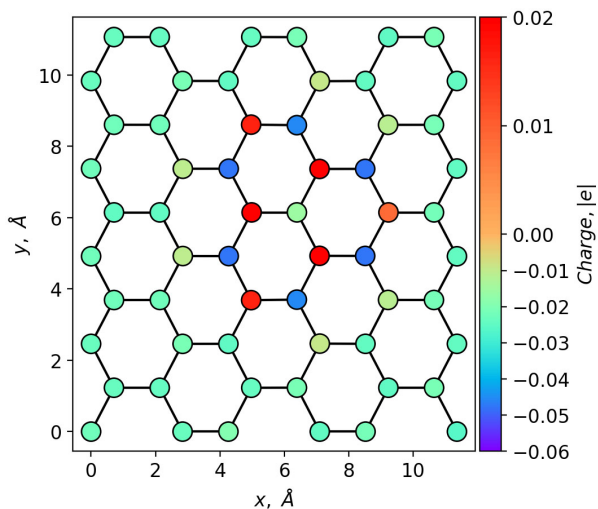


Рисунок 3. Частичные атомные заряды в графене вблизи азотной примеси, полученные методом DDEC6.

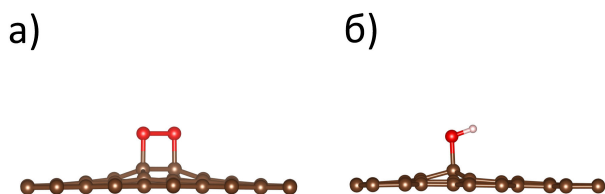


Рисунок 4. Оптимизированная конфигурация хемосорбированной молекулы O_2 (а) и радикала OH (б) на поверхности бездефектного графена, полученные в DFT-расчетах.

где H_1 и H_0 — гамильтонианы системы с включенным и выключенным взаимодействием между исследуемой молекулой и растворителем; $f(\lambda)$ — смешивающая функция, реализующая ряд промежуточных состояний при изменении параметра λ от 1 до 0. В данной работе использовалась полиномиальная функция

$$f(\lambda) = 1 - (1 - \lambda)^k \sum_{i=0}^{k-1} \frac{(k-1+i)!}{(k-1)!i!} \lambda^i \quad (4)$$

при $k = 6$, обеспечивающая хорошую сходимость интеграла.

Сходимость интегралов в зависимости от верхнего предела интегрирования λ_{min} для всех исследуемых в настоящей статье интермедиатов показана на рисунке 5. Видно, что интеграл сходится при $\lambda_{min} \sim 0.01$. Полученные значения свободных энергий гидратации представлены в таблице 4. Энергия гидратации OH^- хорошо согласуется со значением -103 ккал/моль, полученным в работе [33]. В работе [34] приводится энергия образования моногидрата O_2^- равная -18 ккал/моль. Эта величина находится между энергиями образования моногидрата хлора и фтора (-13.1 и -23.3 ккал/моль, соответственно). Экспериментальные свободные энергии гидратации для Cl^- и F^- составляют -81.2 и -111 ккал/моль [33]. Следовательно, энергия гидратации O_2^- вероятно порядка -100 ккал/моль, что по абсолютной величине несколько меньше полученного в

Таблица 4. Свободные энергии Гиббса гидратации интермедиатов РВК.

Радикал	ΔG_{solv} (ккал/моль)
O	-17
O_2	-13
OH	-6.2
OOH	-31
OH^-	-95
O_2^-	-147

настоящей статье значения -147 ккал/моль. Насколько нам известно, энергии гидратации для радикалов O , OH , OOH в литературе не представлены.

3.3. Расчет потенциалов средней силы

Хемосорбция O_2 и интермедиатов на поверхности вызывает ярко выраженную реконструкцию графенового листа (рисунок 4), при которой π -сопряженная система в графене деформируется, а атом углерода, с которым формируется химическая связь, смещается из плоскости графена, переходя в sp^3 -гибридизованное состояние. Соседние атомы также претерпевают некоторое смещение. В качестве количественного критерия для определения атомов поверхности, которые формируют химическую связь с атомами интермедиата, был использован метод определения порядка связи на основе электронной плотности DDEC6 [35]. Согласно данной модели, порядок связи между атомом кислорода интермедиата и ближайшим атомом углерода графена равен 0.81 и 0.85 для O_2 и OH , соответственно. Порядок связи между атомом кислорода интермедиата и любым другим атомом поверхности меньше как минимум на порядок. Поэтому мы считаем, что каждый атом кислорода формирует химическую связь ровно с одним атомом углерода, что проиллюстрировано соединением атомов на рисунке 4.

Из-за образования химической связи и наличия вышеописанной реконструкции поверхности расчет ПСС в рамках классической молекулярной динамики с использованием нерреакционных силовых полей не представляется возможным. Один из типовых подходов, широко используемый в литературе — пренебречь реконструкцией поверхности (приближение жесткой неподвижной поверхности). Однако, это радикально изменяет свойства исследуемой системы. DFT-расчеты перестают предсказывать хемосорбцию, качественно искажая адсорбционный энергетический профиль (рисунок 6). В связи с этим в данной работе мы применили следующий гибридный квантово-классический подход. Вначале был проведен расчет ПСС методом молекулярной динамики с использованием разработанного силового поля в ситуации, когда взаимодействие интермедиат–поверхность отключено (но включены взаимодействия интермедиат–вода, вода–поверхность). Это позволяет явно учесть влияние растворителя на свободную энергию исследуемых объектов вблизи каталитической поверхности. Неучтенное взаимодействие интермедиат–поверхность было получено в отдельном DFT-расчете интермедиат–поверхность без учета растворителя. Итоговый профиль был получен суммированием обоих

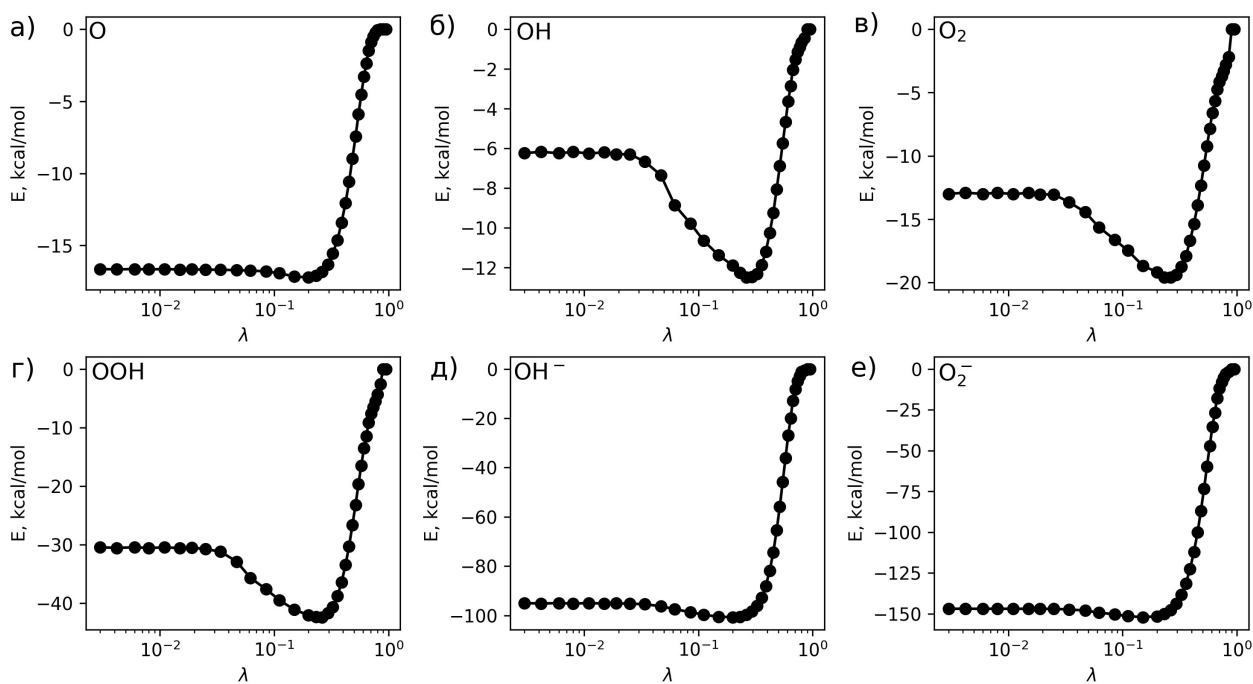


Рисунок 5. Сходимость интеграла сольватации интермедиатов РВК в методе термодинамического интегрирования.

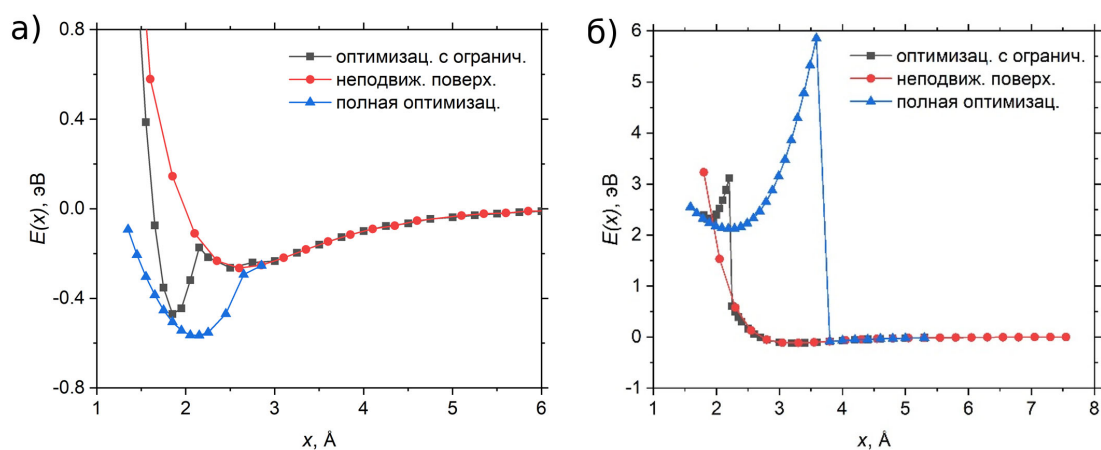


Рисунок 6. Энергия системы в зависимости от расстояния между исходным положением бездефектного графена (до оптимизации) и радикалом OH (а) и молекулой O_2 (б). Красные кривые — расчеты для жесткого неподвижного графена. Черные кривые — расчет, в котором при оптимизации все атомы поверхности, не участвующие в образовании химической связи с адсорбатом, находятся в исходной плоскости графена. Синие кривые — расчеты с полной оптимизацией.

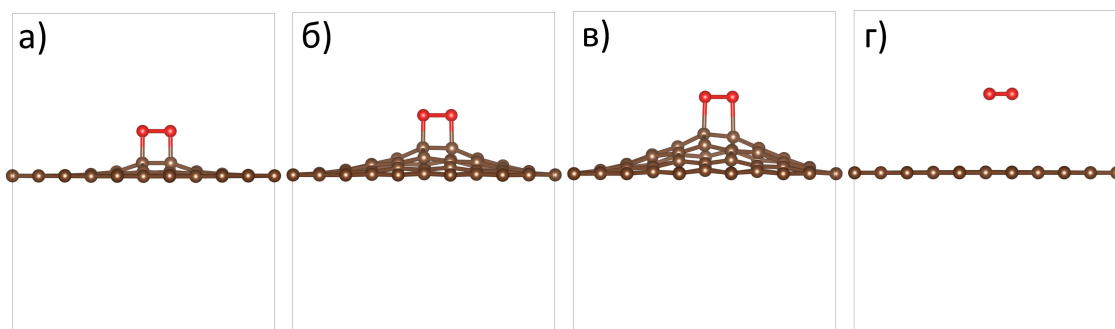


Рисунок 7. Эффект “выгибания” графена при оптимизации для различных расстояний между O_2 и исходной (неоптимизированной) плоскостью графена.

вкладов. Это позволило скорректировать ПСС и корректно описать транспорт интермедиата в водном растворе к исследуемой поверхности.

В DFT-расчетах зависимости энергии от расстояния между молекулой и графеном так же возникают трудности. Для большого набора расстояний между молекулой O_2 и начальным (неоптимизированным) положением плоскости графена ($x < 3.6 \text{ \AA}$ на рисунке 6(б)) после оптимизации происходит “выгибание” графена, при этом длина связи C–O остается практически неизменной (рисунок 7). При $x = 3.8 \text{ \AA}$ происходит “отрыв” молекулы с резким изменением длины связи C–O (рисунки 7(е), 7(з)). Для решения данной проблемы принято решение наложить ограничение, при котором все атомы поверхности, не участвующие в образовании химической связи с адсорбатом, находятся в процессе оптимизации в исходной плоскости. Это позволяет учесть возможность интермедиатов хемосорбироваться на поверхность графена, однако, вносит некоторую систематическую ошибку в определение барьера профиля энергии адсорбции. При этом, стоит отметить, что энергия хемосорбированного состояния молекулы меняется слабо при различных вариантах фиксации геометрии.

Результаты расчетов ПСС для O_2 и OH на поверхности бездефектного и N-допированного графенов показаны на рисунке 8. Потенциал средней силы имеет несколько минимумов. Минимум в области $\sim 6 \text{ \AA}$ соответствует полностью гидратированной молекуле. Минимум в области $\sim 3 \text{ \AA}$ и $\sim 2 \text{ \AA}$ — состоянию физической и химической адсорбции соответственно. Интересно отметить, что для O_2 хемосорбированное состояние лежит по энергии существенно выше, чем адсорбированное состояние, что согласуется с литературными данными [36, 37]. Адсорбция O_2 на поверхности также требует преодоления энергетического барьера $\sim 0.3 \text{ эВ}$, связанного с частичной десольватацией. Состояние физической адсорбции на 0.25 эВ менее энергетически выгодно по сравнению с полностью гидратированной молекулой. Это говорит о том, что при нулевом заряде поверхность обеднена адсорбированными/хемосорбированными молекулами O_2 . Результат позволяет впервые обоснованно предположить, что на поверхности графена (в том числе N-допированного) реакция восстановления кислорода в щелочной среде может протекать по механизму Schickler [18], при котором первая реакция является внешнесферным электронным переносом на сольватированную молекулу в области $\sim 6 \text{ \AA}$. Данный механизм ранее не рассматривался в силу принципиальной невозможности его изучения в рамках стандартного подхода Nørskov.

4. ВЫВОДЫ

В данной работе разработано силовое поле для МД-моделирования интермедиатов реакции восстановления кислорода O , O_2 , O_2^- , OH, OH^- , OOH в воде, а также воды на поверхности бездефектного и N-допированного графена. Рассчитаны свободные энергии гидратации интермедиатов методом термодинамического интегрирования; расчетное значение для OH^- хорошо согласуется с экспериментом, а для интермедиатов O , OH и OOH получено впервые. Получены потенциалы средней силы для молекулы O_2 при переносе из объема растворителя на поверхность бездефектного и N-допированного гра-

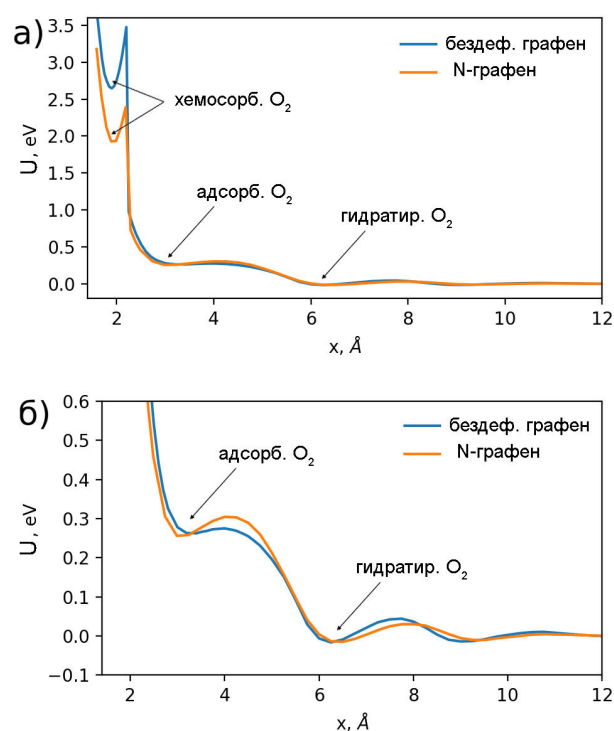


Рисунок 8. (а) — Потенциалы средней силы (свободные энергии) для O_2 в воде вблизи бездефектного и N-допированного графенов; (б) — расчет для O_2 с укрупненным масштабом по оси y .

фенов. Показано, что реакция восстановления кислорода на графене может протекать по механизму Schickler через внешнесферный электронный перенос, а хемосорбция кислорода энергетически невыгодна.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075–00269–25–00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Farber J L 1994 *Environmental health perspectives* **102** 17–24
- Van Breusegem F, Vranová E, Dat J F and Inzé D 2001 *Plant science* **161** 405–414
- Anglada J M, Martins-Costa M, Francisco J S and Ruiz-Lopez M F 2015 *Accounts of chemical research* **48** 575–583
- Khurshid S, Siegel J and Kinney K 2014 *Atmospheric Chemistry and Physics* **14** 6777–6784
- Ferriday T B and Middleton P H 2021 *International journal of hydrogen energy* **46** 18489–18510
- Kislenko V A, Pavlov S V, Nikitina V A and Kislenko S A 2024 *Physical Chemistry Chemical Physics* **26** 293–303
- Ma R, Lin G, Zhou Y, Liu Q, Zhang T, Shan G, Yang M and Wang J 2019 *NPJ Computational Materials* **5** 78
- Zhang L, Lin C Y, Zhang D, Gong L, Zhu Y, Zhao Z, Xu Q, Li H and Xia Z 2019 *Advanced Materials* **31** 1805252
- Wang B, Liu B and Dai L 2021 *Advanced Sustainable Systems* **5** 2000134
- Jia Y et al 2019 *Nature Catalysis* **2** 688–695
- Begum H, Ahmed M S and Kim Y B 2020 *Scientific Reports* **10** 12431

12. Tabassum H, Zou R, Mahmood A, Liang Z and Guo S 2016 *Journal of Materials Chemistry A* **4** 16469–16475
13. Lai L, Potts J R, Zhan D, Wang L, Poh C K, Tang C, Gong H, Shen Z, Lin J and Ruoff R S 2012 *Energy & Environmental Science* **5** 7936–7942
14. Yang H B *et al* 2016 *Science advances* **2** e1501122
15. Guo D, Shibuya R, Akiba C, Saji S, Kondo T and Nakamura J 2016 *Science* **351** 361–365
16. Nørskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin J R, Bligaard T and Jonsson H 2004 *The Journal of Physical Chemistry B* **108** 17886–17892
17. Oberhofer H 2020 *Electrocatalysis Beyond the Computational Hydrogen Electrode* (Cham, Switzerland: Springer International Publishing) pp 1505–1537
18. Ignaczak A, Nazmutdinov R, Goduljan A, de Campos Pinto L M, Juarez F, Quaino P, Belletti G, Santos E and Schmickler W 2017 *Electrocatalysis* **8** 554–564
19. Neese F 2012 *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2** 73–78
20. Weigend F and Ahlrichs R 2005 *Physical Chemistry Chemical Physics* **7** 3297–3305
21. Grimme S, Antony J, Ehrlich S and Krieg H 2010 *The Journal of chemical physics* **132** 154104
22. Grimme S, Ehrlich S and Goerigk L 2011 *Journal of computational chemistry* **32** 1456–1465
23. Sundararaman R, Letchworth-Weaver K, Schwarz K A, Gunceler D, Ozhabes Y and Arias T A 2017 *SoftwareX* **6** 278–284
24. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Physical review letters* **77** 3865
25. Garrity K F, Bennett J W, Rabe K M and Vanderbilt D 2014 *Computational Materials Science* **81** 446–452
26. Smith W, Yong C and Rodger P 2002 *Molecular Simulation* **28** 385–471
27. Cazade P A, Bordat P, Baraille I, Brown R, Smith W and Todorov I 2011 *Molecular Simulation* **37** 43–52
28. Olson B, Hashmi I, Molloy K and Shehu A 2012 *Advances in Artificial Intelligence* **2012** 674832
29. Virtanen P *et al* 2020 *Nature Methods* **17** 261–272
30. Dupradeau F Y, Pigache A, Zaffran T, Savineau C, Lelong R, Grivel N, Lelong D, Rosanski W and Cieplak P 2010 *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** 7821–7839
31. Mark P and Nilsson L 2001 *The Journal of Physical Chemistry A* **105** 9954–9960
32. Manz T A and Limas N G 2016 *RSC Adv.* **6** 47771–47801
33. Marcus Y 1991 *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **87** 2995–2999
34. Albright J P and McCammon J A 1986 *Chemical Physics Letters* **125** 454–458
35. Manz T A 2017 *RSC advances* **7** 45552–45581
36. Okamoto Y 2009 *Applied Surface Science* **256** 335–341
37. Sorescu D C, Jordan K D and Avouris P 2001 *The Journal of Physical Chemistry B* **105** 11227–11232