# 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 Schmickler 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 полуволны на поляризационных кривых 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 Schmickler [18], при котором первая реакция является внешнесферным электронным переносом на сольватированную молекулу $O_2$ с образованием аниона $O_2^-$ на расстоянии $\sim 6$ Å от каталитической поверхности.

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

**Таблица 1.** Параметры внутримолекулярных степеней свободы для интермедиатов реакции восстановления кислорода.

| | |
|---|---|
| Молекула $O_2$ | |
| $r^0_{OO} = 1.204$ Å | $k^r_{OO} = 40.7$ эВ/Å$^2$ |
| Ион $O_2^-$ | |
| $r^0_{OO} = 1.348$ Å | $k^r_{OO} = 20.9$ эВ/Å$^2$ |
| Радикал OH | |
| $r^0_{OH} = 0.977$ Å | $k^r_{OH} = 24.2$ эВ/Å$^2$ |
| Ион $OH^-$ | |
| $r^0_{OH} = 0.97$ Å | $k^r_{OH} = 23.8$ эВ/Å$^2$ |
| Радикал OOH | |
| $r^0_{OO} = 1.326$ Å | $k^r_{OO} = 22.1$ эВ/Å$^2$ |
| $r^0_{OH} = 1.326$ Å | $k^r_{OH} = 22.1$ эВ/Å$^2$ |
| $\theta^0_{\angle OOH} = 105.6°$ | $k^r_{\angle OOH} = 9.73 \times 10^{-4}$ эВ/град$^2$ |

расчету, который позволяет уйти от упомянутого выше необоснованно сильного предположения, исключающего внешнесферный перенос на сольватированные частицы, и получить самосогласованную полную свободную энергию интермедиатов 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-интермедиата PBK, вторая — совместное моделирование молекулы воды и интермедиата PBK, третья — моделирование графеновой поверхности и молекулы воды.

Расчеты систем интермедиат и интермедиат-вода проводились с непериодическими 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 Becke-Johnson [22]. Критерий сходимости при самосогласованном расчете составлял $2.5 \times 10^{-11}$ Хартри. При расчете равновесной геометрии интермедиатов 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

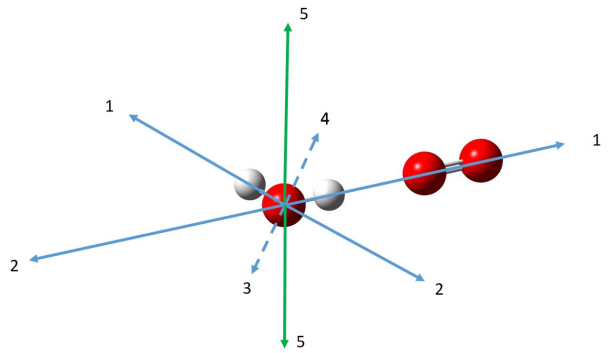


**Рисунок 1.** Пять выделенных направлений, по которым осуществлялось сканирование энергии для пары $H_2O$–$O_2$. Красные и белые шарики обозначают атомы кислорода и водорода, соответственно.

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 5×5×1. Графен моделировался в суперъячейке размером $12.8 \times 12.3 \times 20$ Å с расстоянием 20 Å 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 Å. Системы, использующиеся для расчета энергий гидратации, состояли из 727 молекул воды и одной молекулы интермедиата. Расчеты проводились в NPT-ансамбле с термостатом и баростатом Гувера при температуре 300 K 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 Å x 25.56 Å, возле которой расположен слой воды из 810 молекул толщиной порядка 40 Å. Также в систему был добавлен слой вакуума до 100 Å. Моделирование проводилось в NVT-ансамбле с термостатом Гувера при температуре 300 K. 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 интермедиатов PBK. Зависимость энергии системы от длины связи в молекуле и величины угла (для OOH) аппроксимировалась гармоническим потенциалом:

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

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

| Взаимодействие | Взаимодействующие атомы | $A_i$(эВ) | $B_i$(Å$^{-1}$) | $C_i$(эВ·Å$^6$) |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$–O | $O_{воды}$ – $O_{радикал}$ | 2486 | 3.860 | 61.85 |
| | $H_{воды}$ – $O_{радикал}$ | 377.2 | 4.262 | 4.264 |
| $H_2O$–$O_2$ | $O_{воды}$ – $O_{радикал}$ | 802.2 | 2.927 | 104.9 |
| | $H_{воды}$ – $O_{радикал}$ | 149.1 | 4.097 | 0.0 |
| $H_2O$–$O_2^-$ | $O_{воды}$ – $O_{радикал}$ | 3447 | 3.319 | 234.7 |
| | $H_{воды}$- - $O_{радикал}$ | 30.54 | 2.946 | 0.0 |
| $H_2O$–OH | $O_{воды}$ – $O_{радикал}$ | 632.1 | 2.560 | 242.2 |
| | $O_{воды}$ – $H_{радикал}$ | 425.5 | 4.300 | 2.563 |
| | $H_{воды}$ – $O_{радикал}$ | 34.69 | 3.141 | 0.0 |
| | $H_{воды}$ – $H_{радикал}$ | 602.9 | 4.605 | 7.260 |
| $H_2O$–$OH^-$ | $O_{воды}$ – $O_{радикал}$ | 6220 | 3.561 | 260.0 |
| | $O_{воды}$ – $H_{радикал}$ | 103.2 | 3.105 | 3.956 |
| | $H_{воды}$ – $O_{радикал}$ | 52.51 | 3.075 | 0.0 |
| | $H_{воды}$ – $H_{радикал}$ | 4962 | 7.731 | 0.0 |
| $H_2O$–$O^1O^2H$ | $O_{воды}$ – $O^1{}_{радикал}$ | 983.3 | 2.517 | 395.2 |
| | $O_{воды}$ – $O^2{}_{радикал}$ | 1307 | 3.212 | 99.74 |
| | $H_{воды}$ – $O^1{}_{радикал}$ | 1510 | 6.146 | 0.0 |
| | $H_{воды}$ – $O^2{}_{радикал}$ | 114.9 | 3.405 | 3.035 |
| | $O_{воды}$ – $H_{радикал}$ | 1296 | 5.568 | 1.377 |
| | $H_{воды}$ – $H_{радикал}$ | 359.9 | 5.040 | 2.182 |

где $k_i^r$ и $k_i^\theta$ — силовые константы для связей и углов, соответственно, $r_i^0$ и $\theta_i^0$ — 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 OOH (таблица 1) в рамках DFT, согласно описанию в разделе 2. После было проведено варьирование длины связи в диапазоне ±0.1 Å с шагом 0.01 Å; угол в молекуле OOH был исследован в диапазоне ±10° от равновесного с шагом 1 градус. Зависимость энергии от длины связи была аппроксимирована параболой и определены параметры $k_i^r$ и $k_i^\theta$. 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 $H_2O$–$O_2$. После проведения серии расчетов была проведена оптимизация параметров с использованием методов дифференциальной эволюции и basinhopping [28] в пакете scipy.optimize [29]. В качестве потенциала для межмолекулярных взаимодействий была выбрана сумма кулоновского потенциала и потенциала Букингема:

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

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] ($O_2^-$: $q(O^1) = q(O^2) = -0.5$; OH: $q(O) = -0.38, q(H) = 0.38$; OOH: $q(O^1) = -0.24$, $q(O^2) = 0.39$, $q(H) = -0.15$), 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 нереакционных 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.

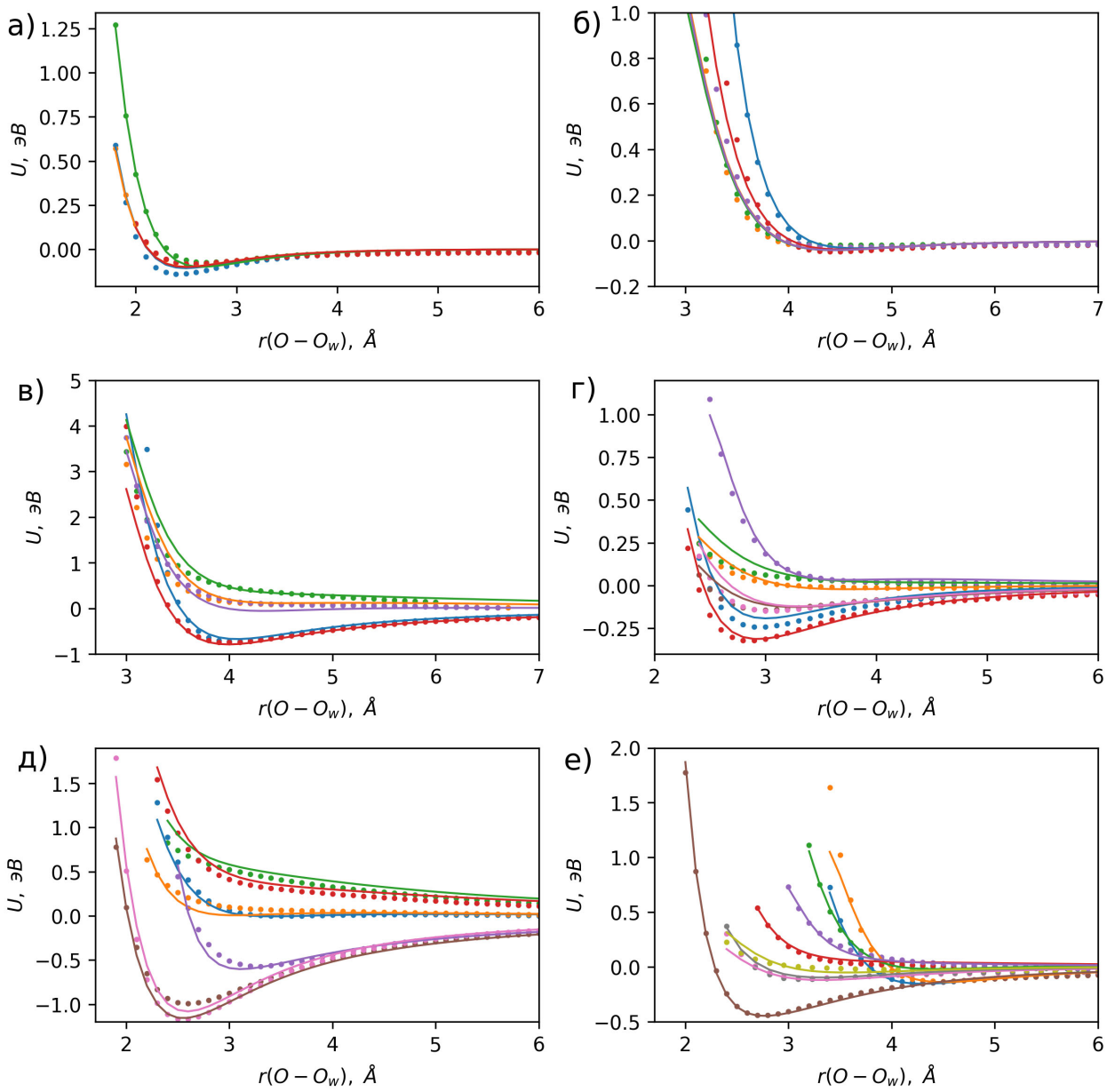


**Рисунок 2.** Профили энергии взаимодействия между $H_2O$ и различными интермедиатами ((*а*) — $H_2O$–O, (*б*) — $H_2O$–$O_2$, (*в*) — $H_2O$–$O_2^-$, (*г*) — $H_2O$–OH, (*д*) — $H_2O$–$OH^-$, (*е*) — $H_2O$–OOH) вдоль различных направлений сканирования, полученные в рамках DFT-расчетов (точки), а также 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) | $B_i$(Å$^{-1}$) | $C_i$(эВ·Å$^6$) |
|---|---|---|---|
| Бездефектный графен | | | |
| $O_{воды}$ – C | 7787 | 3.794 | 4.299 |
| $H_{воды}$ – C | 144 | 5.212 | 2.112 |
| N-допированный графен | | | |
| $O_{воды}$ – $C_1$ | 2669 | 3.124 | 248.0 |
| $O_{воды}$ – $C_2$ | 867.6 | 2.655 | 105.8 |
| $O_{воды}$ – $C_3$ | 10610 | 4.740 | 0.0 |
| $O_{воды}$ – 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 PBK 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]:

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

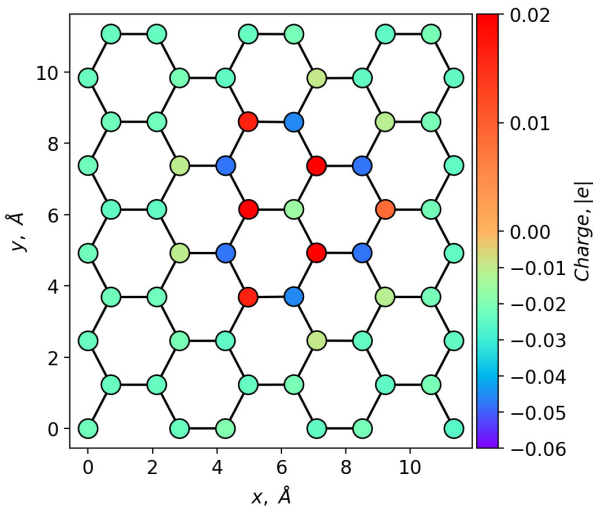


**Рисунок 3.** Частичные атомные заряды в графене вблизи азотной примеси, полученные методом DDEC6.

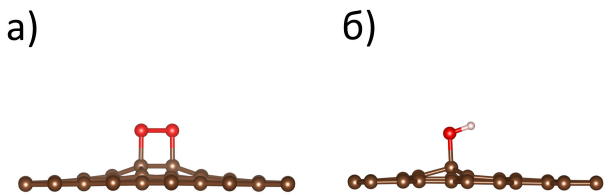


**Рисунок 4.** Оптимизированная конфигурация хемосорбированной молекулы $O_2$ (*а*) и радикала OH (*б*) на поверхности бездефектного графена, полученные в DFT-расчетах.

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 $\lambda$ от 1 до 0. В данной работе использовалась полиномиальная функция

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

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

Сходимость интегралов в зависимости от верхнего предела интегрирования $\lambda_{min}$ 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 | $\Delta G_{solv}$ (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 $\pi$-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 нереакционных 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

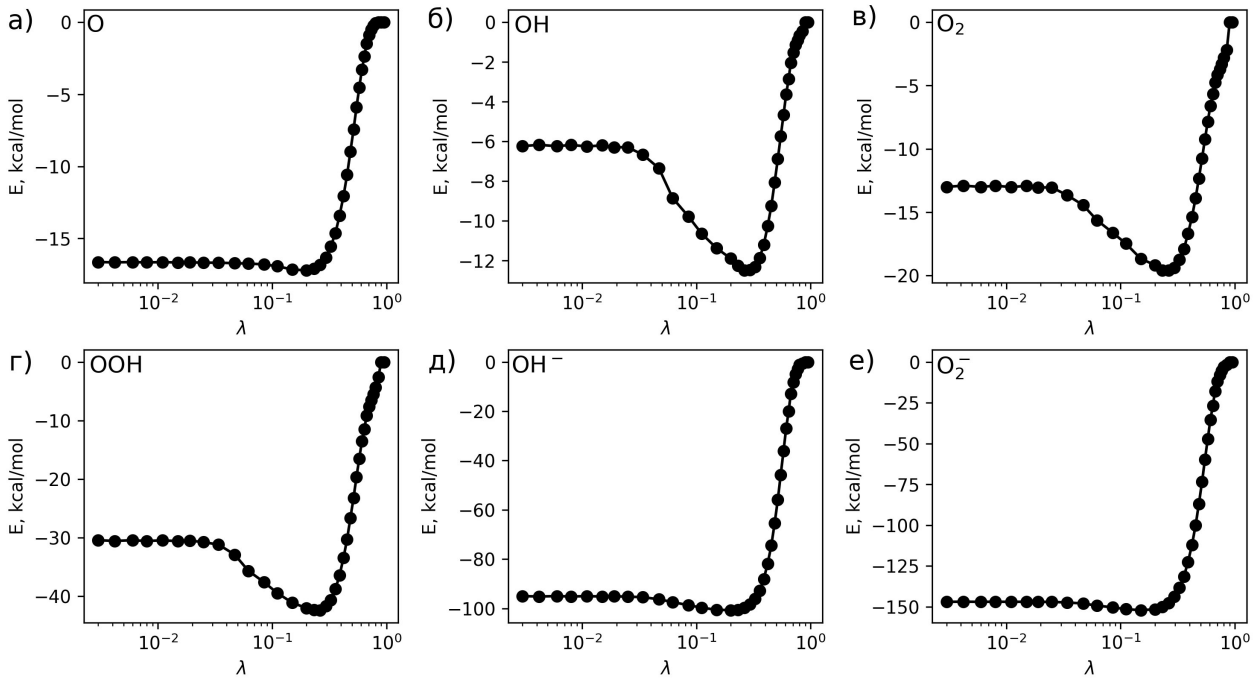


**Рисунок 5.** Сходимость интеграла сольватации интермедиатов РВК в методе термодинамического интегрирования.

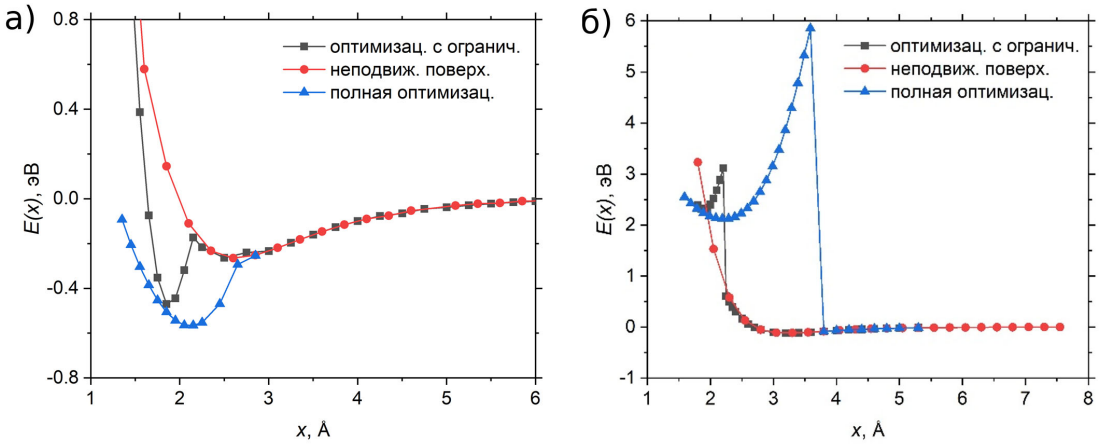


**Рисунок 6.** Энергия системы в зависимости от расстояния между исходным положением бездефектного графена (до оптимизации) и радикалом OH (*а*) и молекулой $O_2$ (*б*). Красные кривые — расчеты для жесткого неподвижного графена. Черные кривые — расчет, в котором при оптимизации все атомы поверхности,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

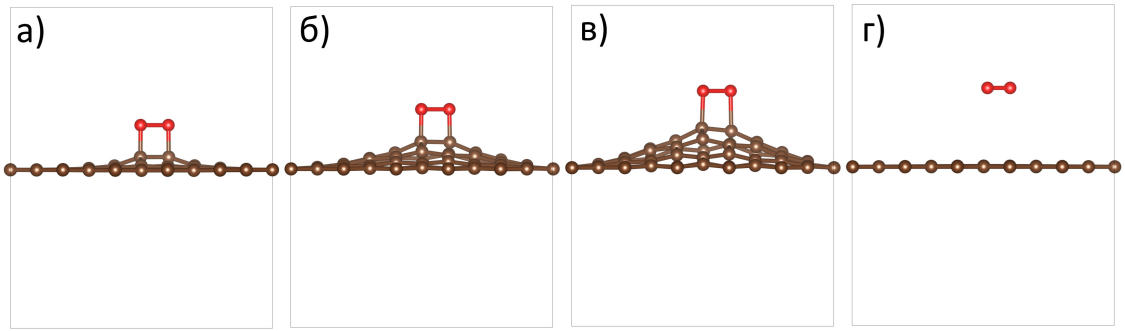


**Рисунок 7.** Эффект “выгибания” графена при оптимизации для различных расстояний между $O_2$ и исходной (неоптимизированной) плоскостью графена.

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 ($x < 3.6$ Å на рисунке 6(*б*)) после оптимизации происходит "выгибание" графена, при этом длина связи C–O остается практически неизменной (рисунок 7). При $x = 3.8$ Å происходит "отрыв" молекулы с резким изменением длины связи C–O (рисунки 7(*в*), 7(*г*)). 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 $\sim 6$ Å соответствует полностью гидратированной молекуле. Минимум в области $\sim 3$ Å и $\sim 2$ Å — 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 $\sim 0.3$ 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 Schmickler [18], при котором первая реакция является внешнесферным электронным переносом на сольватированную молекулу в области $\sim 6$ Å. 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 графенов. Показано, что реакция восстановления кислорода на графене может протекать по механизму Schmickler через внешнесферный электронный перенос, а хемосорбция кислорода энергетически невыгодна.

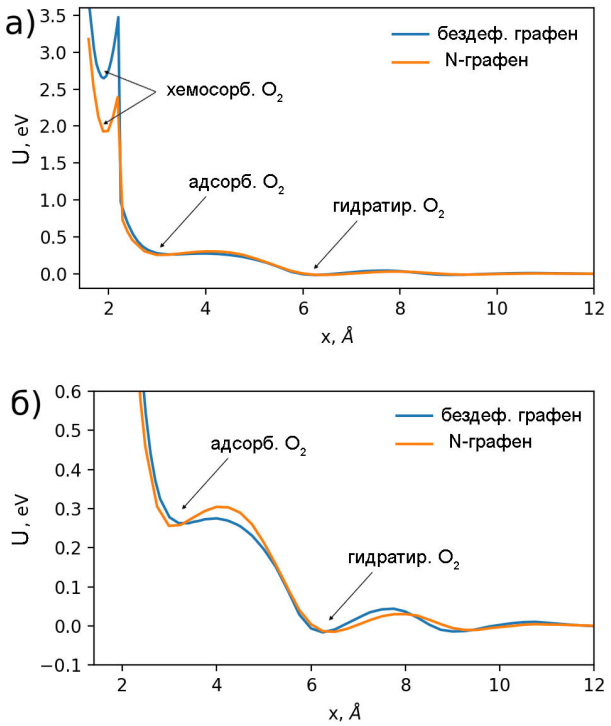


**Рисунок 8.** (*а*) — Потенциалы средней силы (свободные энергии) для $O_2$ в воде вблизи бездефектного и N-допированного графенов; (*б*) — расчет для $O_2$ с укрупненным масштабом по оси $y$.

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Farber J L 1994 *Environmental health perspectives* **102** 17–24
2. Van Breusegem F, Vranová E, Dat J F and Inzé D 2001 *Plant science* **161** 405–414
3. Anglada J M, Martins-Costa M, Francisco J S and Ruiz-Lopez M F 2015 *Accounts of chemical research* **48** 575–583
4. Khurshid S, Siegel J and Kinney K 2014 *Atmospheric Chemistry and Physics* **14** 6777–6784
5. Ferriday T B and Middleton P H 2021 *International journal of hydrogen energy* **46** 18489–18510
6. Kislenko V A, Pavlov S V, Nikitina V A and Kislenko S A 2024 *Physical Chemistry Chemical Physics* **26** 293–303
7. Ma R, Lin G, Zhou Y, Liu Q, Zhang T, Shan G, Yang M and Wang J 2019 *NPJ Computational Materials* **5** 78
8. 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
9. Wang B, Liu B and Dai L 2021 *Advanced Sustainable Systems* **5** 2000134
10. Jia Y *et al* 2019 *Nature Catalysis* **2** 688–695
11. 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