

本教程以石墨烯单铁原子缺陷结构 Fe/SVG 为例^[1]，展示如何使用固定电势法（fixed-potential method, FPM）计算 ORR 反应在某恒定电势时的自由能。常规方法计算教程请参考 [Case_ORR](#)。

在 FPM 计算中，电极电势 U_{FPM} 定义为：

$$U_{\text{FPM}} = U_{\text{SHE}} - U$$

其中 $U_{\text{SHE}} = -4.4 \text{ V}$ 为标准氢电极电势， U 为相对标准氢电极的外加电势。本教程以理想氧电极电势下的自由能计算为例，其中 $U = 1.23 \text{ V}$ ， $U_{\text{FPM}} = -5.63 \text{ V}$ 。

注 1：FPM 计算可能会碰到收敛困难的情况，具体需要调整的参数会在教程中额外说明，以下所有输入文件参数仅供参考！

1、石墨烯、Fe/SVG 结构优化

请参考 [Case_ORR](#)。

2、使用 FPM 计算 $U_{\text{FPM}} = -5.63 \text{ V}$ 时 Fe/SVG 的总能

2.1 准备输入文件

a. etot.input

在考虑溶剂效应的前提下，还需要设置 FIX_FERMI 参数，etot.input 如下：

```
1 4
JOB = SCF
IN.ATOM = atom.config
IN.PSP1 = C.SG15.PBE.UPF
IN.PSP2 = Fe.SG15.PBE.UPF
MP_N123 = 3 3 1 0 0 0
ECUT = 60
ECUT2 = 240
VDW = DFT-D3
SPIN = 2
IN.SOLVENT = T
FIX_FERMI = T -5.63 0.1 0.06
SYS_TYPE = 2
```

注 2：FIX_FERMI 中第二个参数即 U_{FPM} 。

注 3：为了使计算稳定，使用 FPM 需要将展宽增加到 0.2 甚至 0.3 eV，通过设置 SYS_TYPE=2 可以直接将展宽调整为 0.2 eV。对于较难收敛的体系，可以尝试修改和添加以下参数：

```
FIX_FERMI = T -5.63 0.02 0.06
PULAY_MIX_OPT = 100 1 0 0.00000 1.00000
```

b. IN.SOLVENT:

必须设置 POISSON_BOLTZMANN 和 AKK0_DEBY 参数，IN.SOLVENT 文件如下：

```
DIELECTRIC_CONST = 78
SURFACE_TENSION = 50
PRESSURE = -0.35
RHOMAX_DIELECTRIC = 0.005
```

```

RHOMIN_DIELECTRIC = 0.0001
DIELECTRIC_MODEL = ATOM_CHARGE
PARAM_CHARGE.1 = 1.0, 1.0, 1.00
PARAM_CHARGE.2 = 1.0, 1.0, 1.00
PARAM_CHARGE.3 = 1.0, 1.0, 1.00
RHOMAX_CAVITY = 0.005
RHOMIN_CAVITY = 0.0001
POISSON_BOLTZMANN = T
AKK0_DEBY = 0.036

```

注 4: AKK0_DEBY 代表溶液中离子浓度，为使结果合理，所有计算 AKK0_DEBY 应保持一致，如 0.036。较小的数值如 0.01 在一定程度上可以帮助计算收敛。

c. 结构、赝势及 pbs 脚本略。

2.2 计算结果与处理

提交任务进行计算，计算结束后得到总能 E_{tot} 。

3、使用 FPM 方法计算 HOO-Fe/SVG、O-Fe/SVG、HO-Fe/SVG 的总能同步步骤 2。

4、零点能 ZPE 计算

零点能通常使用中性体系的结果即可，详细步骤可以参考 [Case_ORR](#) 步骤 5。不推荐使用 FPM 计算。

5、计算自由能 G

不同体系在外加电势下会发生不同程度的电荷转移，这一部分电子自由能为 $\Delta Q * U_{\text{FPM}}$ ，其中 ΔQ 为使用 FPM 时体系的带电量^[2, 3]。在恒电势条件下，ORR 反应第一步自由能变化 ΔG 为(OER 反应可参考文章[2]):

$$\Delta G_{\text{FPM}} = G_{*OOH}^{q_2} - G_{*}^{q_1} - G_{O_2} - \frac{1}{2}G_{H_2} - 4.4e - kT \ln 10 \cdot pH - (1 + q_1 - q_2)eU_{\text{electrode}}$$

需要注意的是，使用 PWmat 计算后得到的总能 E_{tot} 已经包含转移电子的自由能，因此可以直接利用公式 $G = E + ZPE - TS$ 求出各体系在 FPM 方法下的自由能 G。其中 E 为 PWmat 计算后得到的总能 E_{tot} ，ZPE 为零点能，TS 为声子振动熵，对于吸附结构来说，TS 项可以忽略，对于 H_2 和 H_2O ，TS 项可以通过查找 CSC 手册或参考文献得到。

6、写出四个过程电子转移方程式，求出 ΔG

这里以 ΔG_1 为例：

$$\Delta G_1 = G(*OOH)_{\text{FPM}} - G(*)_{\text{FPM}} - G(O_2) - \frac{1}{2}G(H_2) - 4.4 - eU_{\text{electrode}}$$

其中， $G(*OOH)_{\text{FPM}}$ 和 $G(*)_{\text{FPM}}$ 中 E 这一项可以直接读取 FPM 计算 Fe/SVG 和 HOO-Fe/SVG 时的总能 E_{tot} 。

具体反应路径方程式请参考 [Case_ORR](#)。

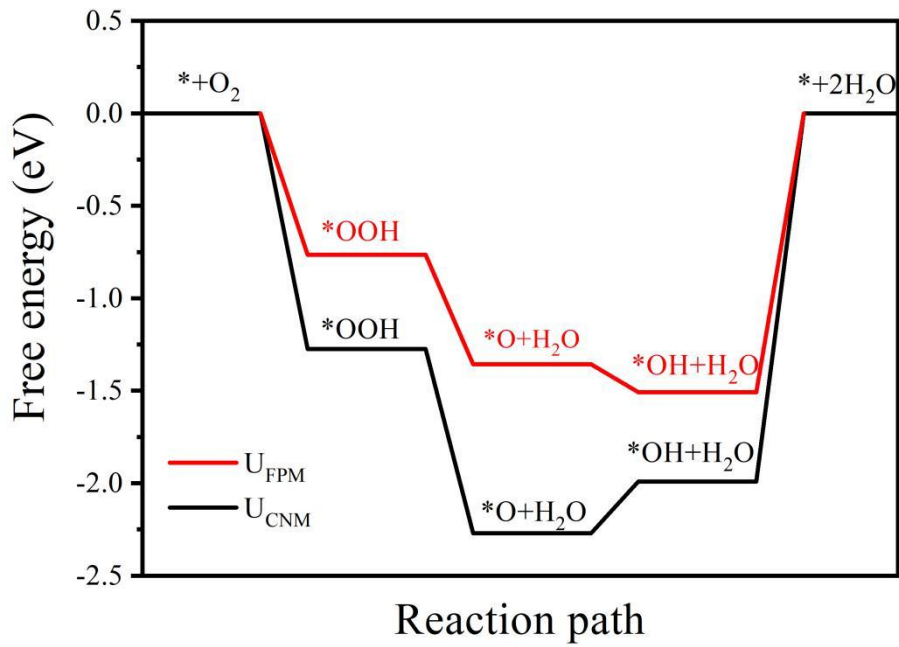
汇总所有计算数据统计如下：

Structure	Fe/SVG	(HO) ₂ -Fe/SVG	HO-Fe/SVG	HOO-Fe/SVG	O-Fe/SVG	H ₂	H ₂ O	O ₂
phonon mode (THz)	—	-3.209	3.0561	1.971	4.687	129.469	46.997	-
		3.342	5.614	3.119	4.687		110.797	
		4.217	6.869	5.82	23.925		114.336	
		8.345	17.361	6.954				
		12.277	20.019	11.749				
		14.086	110.330	15.711				
		14.468		22.569				
		16.176		37.805				
		23.669		108.241				
		25.177						
		108.625						
		110.285						
ZPE	0	0.698	0.338	0.442	0.069	0.28	0.57	-
TS	0	0	0	0	0	0.4	0.58	-
E [*] (eV)	-8024.019	-8924.842	-8475.431	-8907.175	-8457.829	-31.731	-466.684	
G [*] (eV)	-8024.019	-8924.144	-8475.093	-8906.733	-8457.76	-31.851	-466.694	-864.766

代入数据，得到：

$$\begin{aligned}\Delta G_1 &= -0.77 \\ \Delta G_2 &= -1.36 \\ \Delta G_3 &= -1.51 \\ \Delta G_4 &= 0\end{aligned}$$

综上，在理想氧电极电势下，使用 FPM 计算的 ORR 自由能变化关系图如下，其中中性电荷法（charge-neutral method, CNM）计算结果来源于 [Case_ORR](#)：



需要注意的是，在 FPM 计算中，ORR 反应热动力学过电位 η 不能直接从上图中读取，而是要通过反复计算，得到使所有基元反应均放热的最高电极电势 $U_{\text{FPM}}^{\text{th}}$ ，此时可知 η 为：

$$\eta = 5.63 + U_{\text{FPM}}^{\text{th}}$$

参考文献:

- [1] Min Yan, Zhongxu Dai, Shaona Chen, Lijing Dong, Xiao Li Zhang, Yongjun Xu, and Chenghua Sun. "Single-Iron Supported on Defective Graphene as Efficient Catalysts for Oxygen Reduction Reaction." *J. Phys. Chem. C* 124 (2020): 13283–13290.
- [2] Guoping Gao, and Lin-Wang Wang. "Substantial potential effects on single-atom catalysts for the oxygen evolution reaction simulated via a fixed-potential method." *Journal of Catalysis* 391 (2020): 530-538.
- [3] Guoping Gao, and Lin-Wang Wang. "A potential and pH inclusive microkinetic model for hydrogen reactions on Pt surface." *Chem Catalysis* 1 (2021): 1331-1345.