中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 1 期: 13 ~ 26
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
专题论述 催化基础研究前沿专刊

反应条件下的金属催化剂动态结构模拟的理论进展

高嶷*, 朱倍恩, 唐庆丽

中国科学院上海高等研究院, 上海 201210
*通讯作者, E-mail: gaoyi@sari.ac.cn

收稿日期: 2025-06-28; 接受日期: 2025-08-05; 网络版发表日期: 2025-10-11
国家重点研发计划(编号: 2023YFA1506903)、国家自然科学基金(编号: 92477105)和上海市市级科技重大专项资助

摘要 金属催化剂是多相催化反应中最为普遍使用的催化剂之一. 长期以来, 多相催化反应被认为是反应分子在结构固定的金属表面进行吸附、反应和脱附的过程. 但近年来大量原位表征实验显示, 金属催化剂表面的结构及组分在反应环境中都在不停地发生变化. 因此, 基于固定的催化剂结构无法准确地构建真实反应条件下的"构效关系". 如何理解催化剂在反应环境中的结构及其原位实时的动态演变成为构建"构效关系"的关键. 本文将首先简述本领域在理论方法上的近期重要进展, 然后着重介绍本课题组近年来自主发展的多尺度模拟方法和用其预测反应条件下的催化剂形貌结构及其原位动态变化的一些示例. 最后我们对原位模拟的未来进行展望.

关键词 多相催化, 构效关系, 原位, 动态, 多尺度模拟

1 引言

多相催化是化学工业的基础, 在人类社会的可持续发展中扮演着不可或缺的角色. 自20世纪初Haber-Bosch法合成氨取得巨大成功以来, 发展高效节能且性价比高的催化剂体系便成为催化科学的目标. 从20世纪20年代开始, Langmuir、Taylor、Sabatier、Eyring等物理化学家们相继发展了一系列理论模型来理解和阐述多相催化的分子机制, 使得人们逐渐认识到活性中心是催化反应的关键. 20世纪后半叶, 随着密度泛函理论(DFT)的建立和超级计算机的广泛应用, 通过构建固定结构的催化剂模型进行理论模拟, 研究催化反应路径, 确定反应机制和活性中心, 逐渐发展成为理论催化的重要研究手段. 理论化学家们进一步基于第一性原理计算结果总结归纳了多条经验规则(包括d带中心、火山型曲线、结构描述符等)来描述催化剂的结构和性能的关系(即"构效关系"), 成为指导实验学家进行催化剂设计的有利途径.

但是, 实验学家们逐渐发现基于模型催化剂的理论尽管给出了对于催化反应机理的深刻理解, 但基于上述认知设计的催化剂在性能和稳定性方面往往远达不到理论预期. 从20世纪70年代, 人们开始对"催化剂结构在催化反应过程中保持不变"这个基本假设提出疑问. 随着原位表征技术的发展, 2007年诺贝尔化学奖得主Ertl等[1,2]在20世纪80~90年代针对Pt(110)表面催化CO氧化展开了系统研究, 发现Pt(110)表面在极低压

引用格式: Gao Y, Zhu B, Tang Q. Theoretical advances of simulating the dynamic structures of metal nanocatalysts under reaction conditions. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 13–26, doi: 10.1360/SSC-2025-0186

© 2025 《中国科学》杂志社

的CO反应环境下出现螺旋、波浪等不同图案的动态转变，并将此现象归结为该表面两种不同重构表面1×1和1×2之间由表面CO覆盖度诱导的结构互变，以此来解释CO氧化反应的振荡现象.

2002年，丹麦Topsoe公司的Hansen等[3]利用环境透射电子显微镜技术在原子尺度下观察到Cu纳米颗粒分别在水汽、CO环境中的形貌可逆变化. 随后，大量最新的原位表征技术被应用到催化研究中，发现在气相反应条件下，催化剂的表面组分、表面结构、颗粒大小及形貌等都会发生可逆的显著变化[4~10]. 例如，Salmeron、Somorjai与合作者[5,6,10]运用高压扫描隧道显微镜(HP-STM)观察到Pt(557)、Ni(111)、Cu(111)等金属表面在25℃、mbar CO (1 bar=10^5 Pa)环境下的结构重构. 刘伟、杨冰等[11]发现Ni-Au核壳催化剂在CO_2还原反应中Au壳层在反应前后保持完整，而在反应过程中转化为NiAu合金壳层，说明该催化剂的活性相是NiAu合金壳层，而非单纯的Au壳层. 王勇课题组[12]将定量电子衍射方法与原位电子显微镜技术结合，并通过原位质谱联用结合理论计算，精确捕捉了Pd催化甲烷氧化的瞬态活性相，确认了PdO被甲烷还原为Pd的瞬间具有最高的催化活性，从而解决了困扰学界20多年的该反应的活性相之谜.

这些原位实验的新发现意味着催化剂在真实反应环境中的结构不等同于非原位测量的初始结构或者模型结构. 基于固定结构的催化剂理论模型不能完全反映工况环境下的催化剂形貌、表面结构和组分. 只有准确地构建反应环境下的催化剂的动态构效关系，才能完整地理解多相催化的反应机制. 正如美国国家科学院、国家工程院和国家医学院在2019年发布的《材料研究前沿: 10年调查》中指出的“未来十年具有前景的研究领域包括在相同尺度和时间维度下开展实验与计算模拟的耦合研究(尚由于实验与计算技术的局限而无法实现)”(“Promising research areas for the coming decade include coupled experimental and computational modeling studies performed at the same length and time scale (heretofore not possible owing to experimental and computational limitations)”), 理论催化需要在实验的工况条件和时间空间尺度下进行结构和性能的研究，因此面临着巨大的挑战[13]. 如何构建多尺度理论模型以精确描述催化剂在反应环境中的动态演化，已成为催化研究的前沿课题.

2 反应条件下的催化剂动态结构模拟

2.1 热力学模型

2.1.1 从头算原子热力学方法(*Ab initio* atomistic thermodynamics)

从头算原子热力学方法(AIAT)是由德国的Reuter等[14]在他们前期工作的基础上于2001年正式提出的. 他们建立了在外界化学势条件下计算表面吉布斯自由能的方法，并以此来预测不同气压和温度下最稳定的表面结构. 环境下的表面自由能表达公式如下:

$$\gamma(T,\{p_i\})=\frac{1}{A}\left[G-\sum_i N_i\mu_i(T,p_i)\right], \tag{1}$$

式中，T是温度，$\{p_i\}$是不同组分的分压，G是该物质本身的表面自由能，A是表面积，$\mu_i(T,p_i)$和N_i是化学势和第i种分子的数量. 气体分子的化学势可以进一步表述为

$$\mu_{\text{gas}}\left(T,p_{\text{gas}}\right)=E_{\text{gas}}^{\text{total}}+\tilde{\mu}_{\text{gas}}(T,p^0)+k_{\text{B}}T\ln\left(\frac{p_{\text{gas}}}{p^0}\right), \tag{2}$$

式中，$\tilde{\mu}_{\text{gas}}(T,p^0)$是气体分子在温度$T$和标准大气压$p^0$下的化学势.

运用上述方法, Reuter和Scheffler成功解释了RuO_2(110)表面在O_2、H_2O和O_2/CO混合气体下的不同稳定结构[14~16]. 如今，AIAT方法已被广泛应用于评估具有不同组分或者吸附的表面结构稳定性[17~19].

2.1.2 多尺度结构重构模型(multiscale structure reconstruction model)

2012年，印度学者Barmparis和Remediakis[20]提出一个用于计算环境条件下界面能的公式(式(3))，并以此构建了CO覆盖的金颗粒平衡构型:

$$\gamma_{hkl}^{\text{int}}=\gamma_{hkl}+\theta\left(\frac{E_{\text{ads}}}{A_{\text{at}}}\right), \tag{3}$$

式中，θ是吸附分子覆盖度，A_{at}是表面单个原子面积，E_{ads}是分子吸附能. 由于式(3)中θ采取固定值，无法反映其在真实环境中的变化以及晶面吸附的各向异性，导致计算结果和实验结果存在较大偏差.

基于上述问题，2016年本课题组[21]提出了多尺度结构重构模型(multiscale structure reconstruction model，MSR模型)，通过热力学吸附公式将表面覆盖度和

外界环境(温度、压强等)关联，能够准确预测和模拟反应环境中的纳米颗粒平衡结构. 其界面能表达式为

$$\gamma_{hkl}^{\mathrm{int}} = \gamma_{hkl} + \theta(T,p)\left(\frac{E_{\mathrm{ads}}}{A_{\mathrm{at}}}\right), \tag{4}$$

式中, 覆盖度θ可通过Langmuir吸附模型进一步表达为

$$\frac{\theta}{1-\theta} = pK, \tag{5}$$

$$K = \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{ads}} - T(S_{\mathrm{ads}} - S_{\mathrm{gas}})}{k_{\mathrm{B}}T}\right), \tag{6}$$

式中, K是平衡常数, k_{B}是玻尔兹曼常数, E_{ads}是第一性原理计算的气体分子吸附能. S_{ads}和S_{gas}分别是分子在吸附和气相的熵，吸附熵S_{ads}近似为0，气体熵S_{gas}表达为

$$S_{\mathrm{gas}}(T,p) = S(T,p^0) - R\ln\left(\frac{p}{p^0}\right), \tag{7}$$

式中，p^0为标准大气压，$S(T,p^0)$可以通过拟合NIST-JANAF热力学表格中数据得到标准大气压下不同温度的熵[22], R是气体常数. 将上述得到的界面能运用于Wulff模型，就能够构建出反应环境下的纳米颗粒形貌.

随后, 该模型被广泛应用于不同金属及合金(Pd、Pt、Au、Cu、PdCu等)在各种反应气氛下(H_2O、CO、H_2、O_2、N_2等)的形貌重构，被原位实验结果证明具有普遍的定量预测能力[21,23~30]. 如图1所示，我们首先将MSR模型运用于水汽环境中的Cu纳米颗粒，在真空条件下由(111)和(100)表面构成的颗粒在与实验相同的温度和气压条件下出现了大量的(110)表面，其形貌再现了原位实验的观测结果[21]，并且进一步还原了水汽环境中负载的Cu纳米颗粒高度较真空环境中增加的现象[27]；采用MSR模型成功解释了原位实验观察到的Pd纳米颗粒在O_2和H_2环境中的形貌演化，在1 bar O_2环境下，Pd纳米颗粒从立方转变为主要由{100}和{110}两个切面包含的状态，而在1 bar H_2环境下Pd纳米颗粒形成被{100}、{110}和{111}三个切面包围的形状[25]；该模型还被Mirsaidov课题组[30]用于解释Pd纳米颗粒在CO氧化环境条件下，其形状呈现出由圆到平的周期性改变现象；MSR模型在合金形貌的预测方面也具有适用性, 成功解释了在1 bar H_2环境中PdCu合金从球形颗粒转变成截断的立方体颗粒这一现象[29]；MSR模型对于其他金属，如Au和Pt等的形貌也同样具有很好的解释和预测性能，该模型很好地再现了实验上Au纳米颗粒从400℃冷却到室温环境平衡形状的实时变化[28]，以及预测了$SrTiO_3$负载的Pt颗粒在H_2环境中随着气氛环境变化引起的形貌、高度及界面结构变化, 并进行了实验验证[27]. 这些研究结果指出, 驱动催化剂颗粒形貌变化的动力来源于吸附分子在不同表面相对的吸附能及覆盖度差异，而并不取决于绝对强弱. 相对差异性更强的分子吸附能和表面覆盖度可以更明显地改变对应的界面能比值，从而使得特定表面的比例增加. 因此，即使通常被认为惰性并作为保护性气氛的N_2，由于其在Pd(110)面仍具有一定的吸附能，也会诱导Pd纳米颗粒发生形貌变化[26].

需要指出的是，MSR模型采用了正则系综，计算的是表面通过分子吸附矫正的界面能. Wulff模型是针对固定原子数的颗粒构建其能量最低构型，也对应了正则系综，所以使用MSR模型的界面能很好地契合Wulff模型. 而AIAT方法使用了巨正则系综, 计算的是包含了干净表面和其上吸附分子形成的新表面的表面能. 在反应条件下, 颗粒形变会导致表面吸附分子的数量变化，导致颗粒和表面吸附分子形成的总体系原子数不恒定，所以AIAT方法并不适合用于Wulff模型进行环境下颗粒形貌结构的研究.

我们将覆盖度方法运用于计算合金组分在反应环境下的偏析倾向, 定义了环境偏析能[31]:

$$E_{\mathrm{eseg}} = E_{\mathrm{seg}} + \left(E_{\mathrm{ads}}^{\mathrm{sol}}\theta_{\mathrm{sol}} - E_{\mathrm{ads}}^{\mathrm{host}}\theta_{\mathrm{host}}\right), \tag{8}$$

式中，E_{seg}是真空下的偏析能，$E_{\mathrm{ads}}^{\mathrm{sol}}$和$E_{\mathrm{ads}}^{\mathrm{host}}$是与覆盖度相关的表面分子分别吸附在杂质组分和体相组分的吸附能，θ_{sol}和θ_{host}分别是吸附分子在杂质表面和体相组分表面的覆盖度.

通过上述方法, 我们计算了CO气氛下72种二元合金的表面组分环境偏析能，理论阐述了二元合金表面组分在CO环境下存在5种不同的表面偏析方式(图2): (1) 随CO压力增加或者温度降低，环境偏析能由正变负, 即由反偏析变成偏析, 如Pt杂质在Au中; (2) 随CO压力增加或者温度降低, 环境偏析能由负变正, 即由偏析变成反偏析, 如Pd杂质在Rh中; (3) 随CO压力增加或者温度降低, 环境偏析能先降低后升高, 即偏析倾向先增加后下降, 如Rh杂质在Pt中; (4) 随CO压力增加或者温度降低, 环境偏析能先升高后下降, 即偏析倾向先降

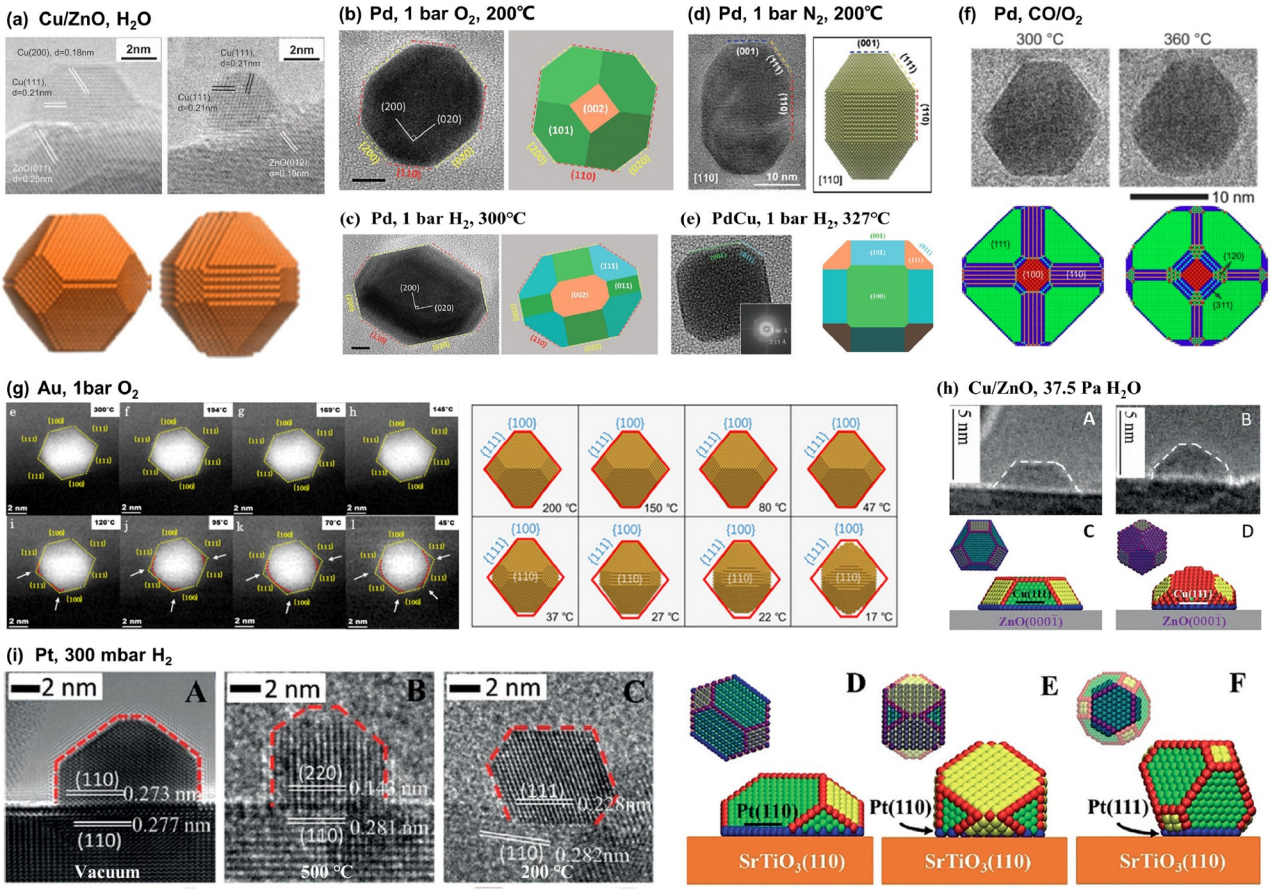


图 1 (网络版彩图) MSR模型模拟重构的金属颗粒形貌和原位实验观测结果对比[3,9,21,23,25~29]. (a) Cu/ZnO形状在有无水蒸气条件下的模拟结果对比. 实验结果来源于参考文献[3], 理论结果来源于参考文献[21]. (b, c) Pd纳米颗粒在O_2和H_2环境中的形状[25]. (d) Pd纳米颗粒在N_2环境中的形貌[26]. (e) PdCu合金在H_2环境中的形状[29]. (f) Pd纳米颗粒在CO/O_2气氛中的形状[30]. (g) *r*-TiO_2(110)表面上负载Au纳米颗粒在O_2环境下的形状[28]. (h) Cu/ZnO在有无水蒸气环境下的形状. 实验图片来源于参考文献[3], 理论图片来源于参考文献[27]. (i) Pt/$SrTiO_3$(110)在真空和H_2 (500和200℃)环境中的形状[27]

Figure 1 (Color online) Comparison of morphologies of metal nanoparticles between MSR model reconstruction and *in-situ* experimental observations [3,9,21,23,25–29]. (a) Shapes of Cu/ZnO without and with water vapor. The experimental results are derived from Ref. [3] (Copyright 2002, The American Association for the Advancement of Science), and the theoretical results are sourced from Ref. [21] (Copyright 2016, The American Chemical Society). (b, c) Pd NPs under 1 bar O_2 at 200 °C, and 1 bar H_2 at 300 °C. Reproduced with permission from Ref. [25]. Copyright 2017, The Royal Society of Chemistry. (d) Pd NPs under 1 bar N_2 at 200 °C. Reproduced with permission from Ref. [26]. Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry. (e) PdCu NP under 1 bar H_2 at 600 K. Reproduced with permission from Ref. [29]. Copyright 2016, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (f) Pd NP morphology in CO/O_2. Reproduced with permission from Ref. [30]. Copyright 2022 The Authors. (g) Au NPs on *r*-TiO_2(110) surfaces under 1 bar O_2. Reproduced with permission from Ref. [28]. Copyright 2019, The American Chemical Society. (h) Cu/ZnO with and without water vapor. The experimental results are derived from Ref. [3] (Copyright 2002, The American Association for the Advancement of Science), and the theoretical results are sourced from Ref. [27] (Copyright 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim). (i) Pt/$SrTiO_3$(110) under vacuum, 300 mbar H_2 at 500 and 200 °C. Reproduced with permission from Ref. [27]. Copyright 2018, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

低后增加, 如Au杂质在Pd中; (5) 偏析倾向始终保持不变. 上述结果预测了二元合金表面偏析存在非单调变化倾向, 与实验结果吻合[31], 见表1.

我们将上述方法进一步运用于预测气相环境下催化剂颗粒在表面的聚集/分散倾向, 定义了反应环境中催化剂颗粒的聚散能[8]:

$$\Delta E_{\text{for}} = \frac{\alpha}{12}E_{\text{coh}}^{\text{bulk}} + \left(\frac{E_{\text{adh}}^{\text{par}}}{N_{\text{par}}} + \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{surf}}}\theta^i E_{\text{ads}}^i}{N_{\text{par}}}\right) - E_{\text{coh}}^{\text{clu}} - \left(\frac{E_{\text{adh}}^{\text{clu}}}{N_{\text{clu}}} + \frac{\theta^{\text{clu}}E_{\text{ads}}^{\text{clu}}}{N_{\text{clu}}}\right), \quad (9)$$

式中, 第一项代表颗粒平均每个原子的内聚能, 其

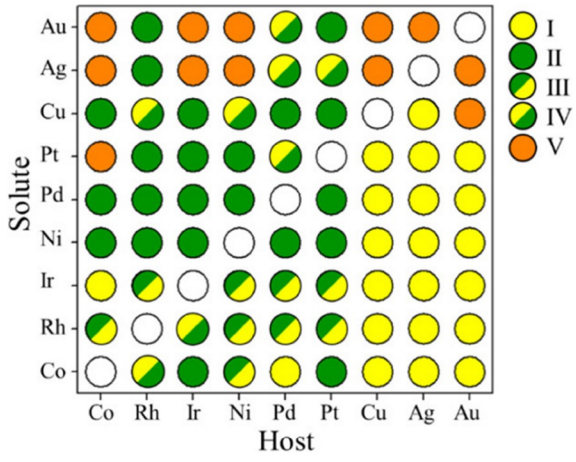


图 2　(网络版彩图)二元合金在CO环境中的表面偏析倾向[31]

Figure 2　(Color online) Surface segregation of binary alloys in CO environment [31]. Reproduced with permission from Ref. [31]. Copyright 2019, American Chemical Society.

中$E_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{bulk}}$是体相原子的内聚能, α为颗粒原子的平均配位数, 12是面心立方(FCC)体相配位数; 第二项代表颗粒的负载效应和吸附分子效应, 其中$E_{\mathrm{adh}}^{\mathrm{par}}$是颗粒在表面的负载能, θ^{i}是气体分子在第i个表面位点的覆盖度, E_{ads}^{i}是气体分子在第i个表面位点的吸附能, N_{surf}是表面位点数量, N_{par}是颗粒原子数; 第三项是分散团簇平均每个原子的内聚能; 第四项是分散团簇的负载效应和吸附分子效应, 其中$E_{\mathrm{adh}}^{\mathrm{clu}}$是团簇的负载能, θ^{clu}是气体分子在团簇表面的吸附概率, $E_{\mathrm{adh}}^{\mathrm{clu}}$是对应吸附能, N_{clu}是团簇原子数. 如果ΔE_{for}为正, 则颗粒倾向于分散. 使用该方法, 我们成功地解释了实验观察到的Ag颗粒在氧化/还原环境及CO氧化反应中的聚散行为: 负载在氮化硅(Si_3N_4)上Ag纳米线在氧气环境700 K下发生接近金属态的Ag分散, 冷却至300 K时容易分散的Ag团簇氧化为氧化银团簇. 采用上述理论模型发现, 真空下团聚的金属颗粒能量低于分散的金属团簇, 而在氧气条件下分散的金属团簇吸附氧气分子的能力更强, 覆盖度更高, 导致其能量较金属颗粒更低. 因此氧气分子在Ag团簇上的强化学吸附效应是分散Ag团簇的驱动力[8].

2.2　动力学模型

尽管上述热力学模型给出了能量最优的平衡结构, 但由于: (1) 真实催化体系在反应过程中通常处于非平衡状态; (2) 催化剂结构稳定性(即催化剂寿命)是催化剂应用的关键指标, 所以在真实环境中催化剂表面并不如热力学模型给出的那样光滑平整且结构固定, 而是不断发生着表面重构、碎裂、聚合、分散. 催化剂结构原位的动态变化决定着催化剂的性能. 因此,

表 1　CO环境下的双金属合金表面组分与理论计算偏析能(eV)比较[31]

Table 1　Comparison between surface composition and calculated surface segregation energy (eV) of bimetallic alloy under CO environment [31]

杂质/体相	实验环境	实验表面组分	偏析能 (eV)
Pt/Ni	298 K, 1 bar	Pt富集	−0.19
	673 K, 1 bar	Ni浓度增加	−0.08
	873 K, 1 bar	Pt富集	−0.16
Pd/Au	298 K,17 Pa	PdAu合金	−0.04
	373 K,17 Pa	Pd浓度降低	0.38
Ni/Cu	Ultra-high vacuum (UHV)	Cu富集	0.22
	200 K, 0.5 Torr	Ni浓度增加	−1.02
Pt/Cu	300 K, 200 Pa	Pt富集	−1.26
	623 K, 200 Pa	PtCu合金	−0.12
Co/Pt	473 K, 1 bar	Pt富集	1.1
Pd/Cu	523 K, 1~40 Torr	Pd富集	−0.22~−0.15
Pd/Au	473 K	Pd富集	−0.38
Pt/Sn	323 K	Pt富集	−0.56
Au/Cu	300~470 K, 10^{-4} Pa	Au富集	−0.58

如何实时模拟催化剂结构在反应环境中的动力学行为并理解其稳定性及分子机制是揭示动态“构效关系”、理性设计催化剂的关键.

随着近10年来超级计算机的快速发展以及人工智能技术在理论模拟中的快速普及, 目前进行动态催化模拟的主流理论框架有分子动力学模拟(MD)、巨正则蒙特卡罗模拟(GCMC)和动力学蒙特卡罗模拟(kMC). 三种方法的优劣势比较见表2.

分子动力学模拟是目前最常用的理论方法, 可以精确模拟催化剂结构在真空和有表面吸附分子状态下含时变化的结构弛豫和局部重构. 巨正则蒙特卡罗方法则被用来确定在恒定外界环境(化学势不变)情况下的催化剂低能结构. 这两种方法结合第一性原理计算可以分别处理任意组分和结构的体系, 但受限于计算能力, 分子动力学模拟在时间和空间尺度上远低于真实的催化反应体系, 且无法反映真实工况; 巨正则蒙特卡罗给出了工况下不同结构的相对稳定性和占比, 但无法反映不同结构间的动力学过程, 所以不能将结构变化与催化反应进行原位实时耦合.

动力学蒙特卡罗方法将催化剂和反应物的不同结构定义为状态, 不同状态间变化定义为事件, 通过计算不同事件的概率最后将其转化为时间. 所以采用这种方法可以同时处理不同能垒的过程(低能垒对应于快事件, 高能垒对应于慢事件), 从而跨越时间鸿沟. 同时, 为加快效率, 该方法通常采用格点模型, 不考虑局部的结构弛豫, 从而能够处理较大体系(至百纳米), 特别适合处理金属催化剂体系. 由此, 为反映真实工况下催化剂的动态变化, 本课题组基于动力学蒙特卡罗框架, 发展了环境动力学蒙特卡罗方法.

下面我们将简述分子动力学模拟和巨正则蒙特卡罗模拟方法的最新进展, 并着重介绍环境动力学蒙特卡罗方法的思想原理、构建方法及应用.

2.2.1 分子动力学模拟

分子动力学作为最常见的理论模拟方法, 基于从头算的分子动力学方法(AIMD)是用于模拟在表面吸附分子作用下催化剂结构弛豫和局部变化的强有力工具[32~36]. 例如, Alexandrova课题组[32]运用AIMD研究了负载在Al_2O_3上的Pt_7团簇在高温下的结构流变性. 李隽课题组[33]通过AIMD模拟了CeO_2(111)表面的Au_{19}团簇在表面CO满吸附下由二维单层向三维转变过程, 很好地符合了原位实验结果.

随着超级计算机的广泛应用及人工智能技术的出现, 人们已经能够很容易地在密度泛函精度的机器学习力场下进行纳秒级模拟[37~42]. 例如, 李微雪课题组[37]利用神经网络力场模拟了Au团簇在ZrO_2(111)表面的烧结过程和Pt、Pd、Rh、Ru团簇在缺陷的TiO_2(011)表面的包覆过程[38]. Parrinello课题组[39]通过机器学习的分子动力学模拟在氢化钡催化合成氨反应中发现了氢化钡的相变是驱动氨合成的关键. 本课题组[40]发展机器学习力场研究了CeO_2(111)表面的氧缺陷迁移机制和负载Pd团簇的电子结构流变性[41]. 程俊课题组[42]发展了CatFlow程序, 通过自动化的训练机器学习力场用于分子动力学模拟来计算催化反应的自由能变化.

2.2.2 巨正则蒙特卡罗模拟

巨正则蒙特卡罗GCMC方法传统上被用来进行吸附材料的性能研究. 近年来随着机器学习力场的出现, 人们已将该方法广泛应用于催化剂在反应工况下的结

表 2 动力学蒙特卡罗模拟、分子动力学模拟和巨正则蒙特卡罗模拟方法比较

Table 2 Comparison among kinetic Monte Carlo simulation, molecular dynamics simulation, and grand canonical Monte Carlo simulation

方法	分子动力学	巨正则蒙特卡罗	动力学蒙特卡罗
时间	飞秒~纳秒	–	飞秒~秒以上
尺寸	原子~纳米	通常小于1 nm	原子~介观
工况条件	完全工况(反映压力鸿沟)	完全工况(反映压力鸿沟)	完全工况(反映压力鸿沟)
反应	模拟单个基元步反应	–	可模拟多步反应过程
	很难模拟高能类过程	–	可同时模拟不同高低能垒过程
结构	局部变化	局部和整体变化	局部和整体变化
体系	没有限制	没有限制	格点模型, 结构弹性小

构、组分和反应路径的搜索[43~48]. 例如, 刘智攀课题组[43]借助机器学习力场结合GCMC方法发现了在乙烯环氧化反应中Ag(100)表面生成的[Ag_4OAg]是该反应的活性相. Sautet和Alexandrova等[44,45]结合了DFT、GCMC、恒电势方法和AIMD模拟研究了Cu电极在电还原环境下的表面重构, 并发现缺陷周围的正方形四原子是CO_2还原反应中C-C偶联的活性位点. 刘进勋、李微雪等[46]结合GCMC、AIMD和kMC方法发现缺陷CeO_2(111)负载的Pt小团簇在CO氧化反应环境中的稳定性高于Pt颗粒, 并且随着温度升高, 表面的活性Pt物种由Pt(CO)转变为$Pt_8(CO)_9$.

2.2.3　动力学蒙特卡罗模拟

动力学蒙特卡罗模拟长期被用于模拟确定结构的催化剂表面的原子聚散行为、分子动力学吸附和反应过程[49~53]. Reuter等[54]模拟了RuO_2(110)表面的CO氧化反应. 瑞典的Grönbeck课题组[55,56]研究了金属颗粒的CO氧化和乙炔加氢反应. Mavrikakis课题组[10]模拟了Cu(111)表面的负载Cu原子在CO环境下的长时间动力学行为, 观察到其在表面逐渐聚集成团. 徐昕课题组[57]结合密度泛函计算和kMC模拟报道了CeO_2负载的Cu单原子催化CO氧化反应中的配体结构半易变性. 本课题组[58]运用kMC模拟发现Pt催化CO氧化反应的基元步由表面不同的活性位点主导: 低配位点主导CO吸附和与O原子的结合; 高配位点主导O_2吸附和分解. 因此兼具高低配位位点的颗粒比具有单一位点的颗粒催化活性更高.

由于动力学蒙特卡罗方法描述复杂结构的金属-金属相互作用和金属-分子相互作用的相空间过于巨大, 难以通过第一性原理计算得到, 所以之前未被用来模拟工况下催化剂的结构动力学研究. 为应对上述挑战, 本课题组[59,60]发展了环境动力学蒙特卡罗方法(environmental kinetic Monte Carlo, EKMC), 包含了气体分子的吸附/脱附、吸附分子在金属表面的扩散和金属原子(吸附或未吸附)的迁移, 并且可以很好地描述复杂结构的金属-金属、金属-基底和金属-分子相互作用, 从而实现了金属催化剂在工况条件下长时间的实时模拟.

EKMC方法的体系总能量通过配位数(CN)和广义配位数(GCN)表达为

$$E=\sum_i E^i_{\mathrm{MM}}(\mathrm{CN},\mathrm{GCN})+\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{int}}}E^i_{\mathrm{MS}}(\mathrm{CN})+\sum_i E^i_{\mathrm{ads}}(\mathrm{GCN})+\sum_i E^i_{\mathrm{rep}}, \tag{10}$$

式中, 第一项为金属-金属作用, 采用了类Hubbard模型:

$$E^i_{\mathrm{MM}}=\frac{1}{2}\varepsilon\mathrm{CN}_i+U_{\mathrm{M}}\delta_i(\mathrm{GCN}_i), \tag{11}$$

式中, ε是金属-金属键能, 可以通过拟合不同表面的表面能和不饱和键数量得到[61]; U_{M}是通过拟合体相能得到的一个常量[58]; δ_i是用来描述小团簇的修正项[59].

式(10)中, 第二项为金属-基底相互作用. 若基底为金属氧化物, 则该项强度依赖于金属的亲氧性[62,63], 并与该金属原子的配位数呈线性关系[64]. 表达式如下:

$$E_{\mathrm{adh}}=\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{int}}}(\varepsilon_M\times CN_i+\mu_M), \tag{12}$$

式中, N_{int}是界面金属原子数目, ε_M和μ_M是线性关系的参数[65,66].

第三项E_{adh}是反应分子吸附能, 通过GCN线性拟合DFT结果得到[59].

第四项E_{rep}是表面吸附分子间的排斥能.

气体分子的吸附速率通过碰撞理论得到:

$$r_{\mathrm{ads}}=\frac{s_0A_{\mathrm{at}}}{\sqrt{2\pi Mk_{\mathrm{B}}T}}P, \tag{13}$$

式中, s_0为吸附分子的黏附系数, A_{at}是单个原子面积, M是吸附分子质量, P和T分别是气体分子的分压和温度.

气体分子的脱附速率通过碰撞理论和平衡常数得到:

$$r_{\mathrm{des}}=\frac{r_{\mathrm{ads}}}{KP}. \tag{14}$$

吸附分子在金属表面的迁移速率通过过渡态理论得到:

$$r_{\mathrm{diff}}=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\left(\frac{Z^{\mathrm{TS}}}{Z^{\mathrm{IS}}}\right)\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{a}}^{\mathrm{diff}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right), \tag{15}$$

$E_{\mathrm{a}}^{\mathrm{diff}}$是吸附分子的迁移能垒, Z^{TS}和Z^{IS}分别是过渡态和初态的配分函数, 我们设定$\frac{Z^{\mathrm{TS}}}{Z^{\mathrm{IS}}}\approx 1$.

运用上述方法, 本课题组[61]理论模拟了真空中不同尺寸的金属空心纳米晶体的热稳定性. 通过小时级

模拟, 薄层的Pt立方体颗粒首先外表面开始变形, 逐渐在边角处出现破裂, 最后整个空心结构破碎成两个实心颗粒. 模拟结果在立方体空心颗粒的变形碎裂过程和时间尺度上与原位实验结果极为吻合(图3a). 经过研究发现, 立方体空心颗粒碎裂的驱动力主要来自于外表面的变形. 外表面由于边角的配位数低于内表面边角的配位数, 在受热后其边角原子向表面运动, 使外表面首先趋向于朝着低能构型(即Wulff结构)转变. 当壳层较薄时, 外表面边角的迁移极易导致壳层的破裂. 因此, 增加颗粒的壳层厚度可以明显提高其稳定性. 如果我们能够合成初始为Wulff结构的空心颗粒, 由于内外表面原子都缺少驱动力, 尽管该类结构并非能量最低结构, 也可以长时间保持稳定(图3b).

随后, 我们考虑了CO环境对于金属表面和颗粒结构的影响. 在1 bar CO和373 K环境下, 我们在13种Au表面发现了19种重构结构[59]. 初始为立方体直径约为4 nm的Pt颗粒, 在1000 Pa CO和800 K的环境中, 其(100)面会逐渐减少, (111)面明显增加, 并出现大量边角, 整体形貌会逐渐朝Wulff构型转变. 同时, 原本平整表面会逐渐变得粗糙, (111)面上可以看到生成了一些由数个Pt原子构成的小团簇, (100)表面有一些分散的Pt原子. 这些原位生成的小团簇或单原子会在表面不断产生、消失和移动[67]. 基于环境动力学蒙特卡罗方法得到的重构结构, 我们结合反应动力学蒙特卡罗方法进一步考察了不同时间段的Pt团簇催化性能(图4a). 以CO氧化为例, 我们发现Pt团簇性能在随着时间振荡. 该振荡现象并非是由反应环境波动引起的颗粒形貌变化造成[9], 而是由颗粒表面在反应环境中原位生成的小团簇结构和位置的动态变化引起. 当小团簇孤立分布在表面成为“孤岛”, 则极易被单一反应物种毒化, 此时团簇性能较低; 当小团簇与边角接触, 则毒化程度降低, 团簇性能较高(图4b).

进一步, EKMC方法被应用在研究金属颗粒的工况稳定性中. 经典的烧结机制包括Ostwald熟化(OR)和颗粒迁移融合(particle migration and coalescence, PMC)两种主要方式. 这两种烧结方式都由负载催化剂的原子或者整个颗粒通过催化剂-基底的界面传递发生. 通过EKMC模拟, 我们发现除了上述两种烧结方式外, 在高温高压的工业环境下, 还存在一种不需要通过界面原子或者颗粒传递的烧结机制, 即颗粒跃起漂浮于空中并相互碰撞融合(图5)[60]. 该现象是由于负载颗粒与外界气氛的作用大于其与基底作用驱动引起. 随着颗粒烧结尺寸逐渐增大, 颗粒与气氛和颗粒与基底之间作用的能量差逐渐减小直至颗粒负载到表面的能量更稳定, 则颗粒会从漂浮状态回到负载状态. 我们称该机制为颗粒跳跃融合(particle hopping and coalescence, PHC). 该机制预示两个颗粒即使在不同基底也可以通过空中融合发生烧结, 因此在真实工况下, 催化剂烧结比之前认为的更容易发生. 同时该机制也可以解释工况下催化剂的流失现象.

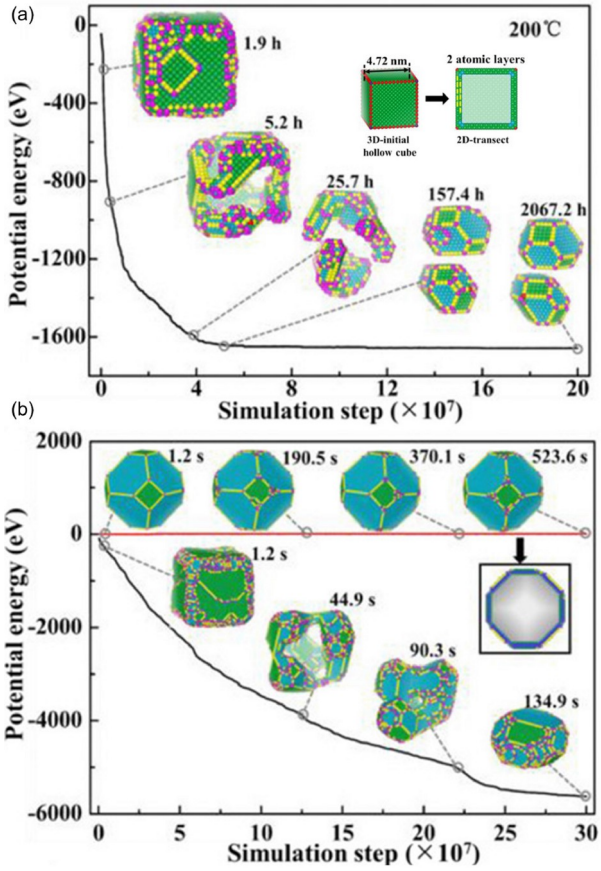


图 3 (网络版彩图) (a) 动力学蒙特卡罗方法模拟Pt立方空心纳米颗粒在200℃的结构演变. (b) Pt立方空心颗粒和Wulff结构空心颗粒在400℃的热稳定性对比[61]

Figure 3 (Color online) (a) kMC simulation of structural evolution of Pt cubic hollow nanocage at 200 °C. (b) Comparison of thermal stability of Pt cubic hollow cage and Wulff structure hollow cage at 400 °C [61]. Reproduced with permission from Ref. [61]. Copyright 2018, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

该方法还可以用来研究电化学环境下的催化剂表面的结构重构及其引起的性能变化. 在电化学溶液环境中, 催化剂表面的反应分子覆盖度无法通过碰撞理

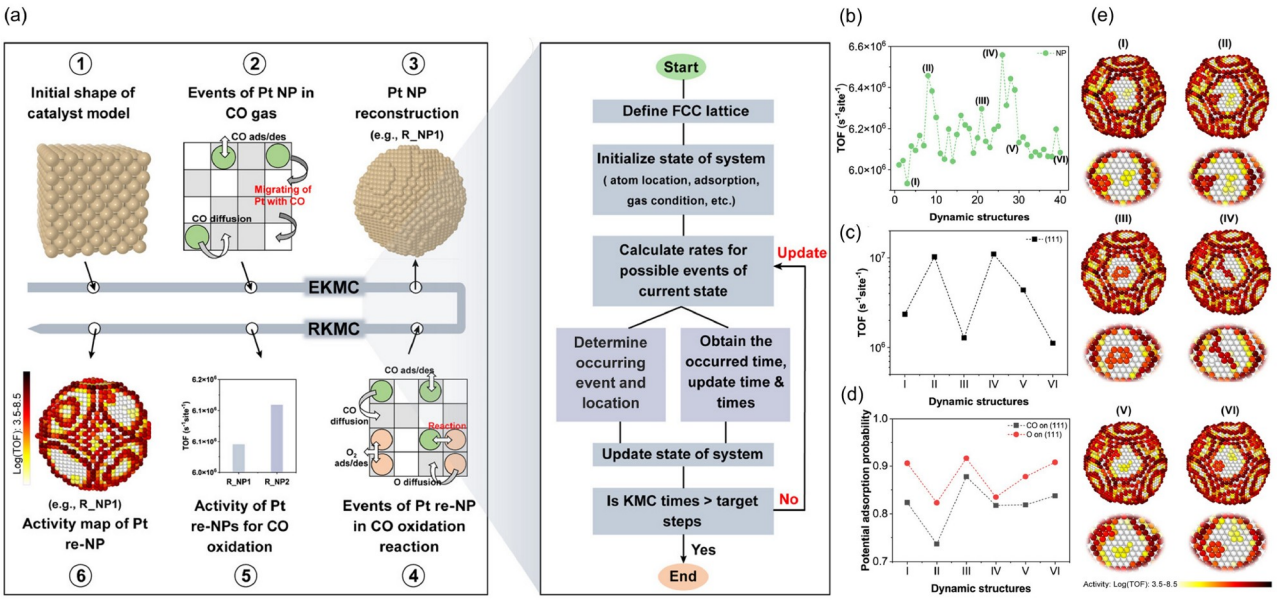


图 4　(网络版彩图) (a) 结合环境动力学蒙特卡罗方法和反应动力学蒙特卡罗方法模拟纳米催化剂在反应环境中的构效关系的流程图. (b~d) Pt颗粒在800 K、1000 Pa CO和500 Pa O_2环境下的整体催化性能(转换频率)、(111)面性能、表面CO和O吸附强度, 及(e)对应结构的性能三维热力图[67]

Figure 4　(Color online) (a) Flowchart of the process to explore the structure-activity relationship of nanocatalyst under reaction conditions by combining the environmental kinetic Monte Carlo (EKMC) and reaction kinetic Monte Carlo (RKMC) methods. (b–d) The catalytic activities (turnover frequency, TOF) of the whole particle, (111) surface of the particle, potential adsorption probability of CO and O, and (e) the three-dimensional (3D) activity map of corresponding structures of Pt nanoparticle under 800 K, 1000 Pa CO and 500 Pa O_2. Reproduced with permission from Ref. [67]. Copyright 2024, The Authors.

论得到. 因此, 我们首先采用GCMC方法, 得到不同电势下的表面吸附分子的覆盖度, 再运用EKMC方法得到该覆盖度下的表面重构, 随后通过循环计算重构结构下的表面覆盖度及对应的表面重构, 直到表面覆盖度收敛后, 得到最终的表面重构结构(图6)[68]. 利用上述EKMC+GCMC方法, 我们进行了小时级模拟, 发现光滑的Cu(100)表面在CO_2还原起始电位(−0.2 V)下, 表面首先有Cu原子跳出, 然后表面原子逐渐聚集成团, 形成多个具有正方形模式的4原子小团簇, 同时表面上有很多缺陷. DFT计算显示, 表面单个Cu原子有利于形成氢气和甲酸, 4原子团簇有利于形成CO, 缺陷则利于形成甲烷. 如果我们能够在工况条件下调控表面团簇和缺陷的种类和数量, 则有可能实现电催化反应的活性和选择性的原位调控.

3　催化剂动态构效关系

采用第一性原理计算催化反应的路径和能垒是当下理解催化反应机制和评估催化剂性能的通用方法. 但是, 该方法假定了催化剂具有均一全同的活性位点. 实际在工况条件下, 随着催化剂的动态结构变化, 催化剂表面原位实时生成大量不同类型的活性位点, 其均一性被破坏, 所以无法通过单个位点(或某几个位点)的第一性原理计算来准确预测催化剂的整体性能. 解决上述问题必须基于统计角度综合考虑不同位点的活性和数量, 以及吸附分子的表面覆盖度. 基于上一章节的热力学和动力学方法得到反应环境下的催化剂结构之后, 我们可以采用微观动力学分析和动力学蒙特卡罗方法来进一步模拟其催化反应性能.

3.1　微观动力学分析

基于化学反应网络的微观动力学分析是进行催化研究的重要方法. 运用平均场近似, 人们可以计算出稳态下催化反应的反应物和中间体覆盖度以及反应速率[69~71]. 近年来, 国际上已发展了一些自动化的微观动力学分析软件, 如ChemKin[72]、Cantera[73], 用以解

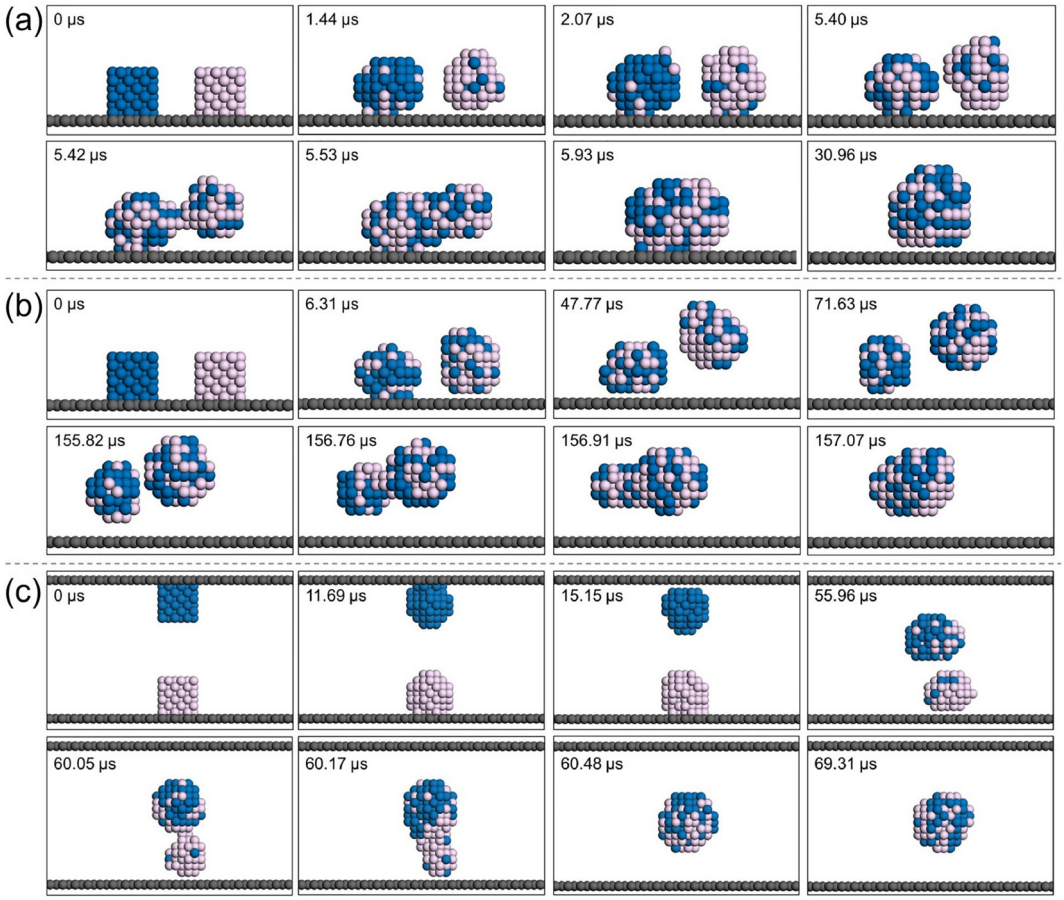


图 5 (网络版彩图) 环境动力学蒙特卡罗方法模拟的TiO_2(101)表面负载的金颗粒在5 bar CO气压和400℃下通过跳跃融合机制烧结的三条轨迹. (a) 一个漂浮颗粒和一个负载颗粒融合. (b) 两个漂浮颗粒融合. (c) 两个初始在有间距的不同载体的漂浮颗粒融合[60]

Figure 5 (Color online) Environmental kinetic Monte Carlo simulation of three sintering trajectories of two supported Au nanoparticles at TiO_2(101) surface under 5 bar CO pressure and 400 °C by particle hopping and coalescence mechanism. (a) Sintering of one floating particle and one supported particle. (b) Sintering of two floating particles. (c) Sintering of two floating particles initially deposited at two distance-defined separated substrates. Reproduced with permission from Ref. [60]. Copyright 2025, American Chemical Society.

决特定的催化反应体系. 2020年, 胡培君和王海丰课题组[74]开发了CATKINAS程序包, 能够用户友好地自动求解复杂催化反应的动力学方程. 该软件自发布后已被广泛使用在水气变换反应、合成气转化、丙烷脱氢等基本的工业催化反应[75~77].

3.2 动力学蒙特卡罗模拟

动力学蒙特卡罗模拟和平均场近似相比, 可以更为准确地模拟不同活性位点的空间分布对催化性能的影响. Reuter课题组[78]首先将第一性原理的动力学模型应用于模型催化剂表面来研究多相催化反应. Grönbeck课题组[79]将上述方法推广到纳米颗粒, 发展了MonteCoffee程序. 徐昕课题组[80]通过借鉴平均场思想并优化传统kMC方法, 发展了XPK程序包, 能够进行更高效的催化剂性能的动力学模拟. 本课题组[81]自主发展的MOSP集合了MSR模型和kMC算法, 能够高效地模拟反应环境中的催化剂形貌、活性位点和对应的转换频率, 并进行可视化展示.

4 人工智能的应用

近年来, 随着人工智能(AI)技术的发展, 一系列基于原子神经网络、图神经网络等技术的高维神经网络势能构建方法不断成熟, 并涌现出了具有强大功能的

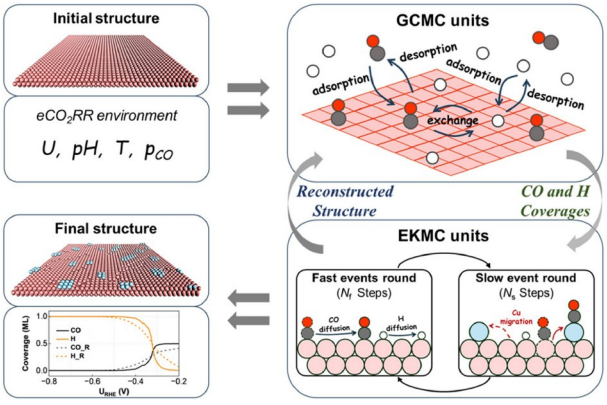


图 6　(网络版彩图)电催化环境下催化剂结构重构的巨正则蒙特卡罗+环境动力学蒙特卡罗模拟方法流程图[68]

Figure 6　(Color online) Flowchart of the simulation protocol of grand canonical Monte Carlo and environmental kinetic Monte Carlo method under electro-catalytic environment. Reproduced with permission from Ref. [68]. Copyright 2025, American Chemical Society.

软件包(如n2p2[82]、LASP[83]、DeepMD[84]、MACE[85]等), 显著加速了分子动力学、动力学蒙特卡罗等的模拟, 赋能了对复杂结构变化(如相变、化学反应、构象转变)的高效探索, 使研究长时间、大空间尺度的演化过程更加精确. López教授团队[86]采用基于n2p2的神经网络势能动力学(NNP-MD)研究了电催化剂氧化物衍生Cu (OD-Cu)氧含量的演化; 刘锦程教授团队[87]结合DFT、AIMD和DeePMD模拟了Cu(111)台阶处Cu原子的跳出以及团聚过程, 还采用这些方法研究了CO/O_2氛围Au纳米颗粒在CeO_2上的演变, 解释了高低温环境Au纳米颗粒催化CO氧化的尺寸效应[88]. Saleem等[89]通过机器学习分子动力学研究了氧化物表面金属原子的异常扩散行为. Reuter教授团队[90]提出了一种自适应kMC驱动的通用工作流程, 将过程探索步骤与实际的kMC模拟分开, 自动化过程探索方法采用模糊机器学习分类加速过渡态自动搜索. 随着AI迈入创新突破的新阶段, 基于深度学习的生成式AI (如transformer架构等)将有望有效捕捉分子结构中的局部和全局信息, 从而跨尺度预测催化剂的结构[91,92], 这一技术的突破为整合反应微环境参数与精确揭示表界面动态重构机制带来了无限可能.

5　展望

当前, 催化剂结构在工况环境中的动态变化正在逐渐成为学界共识. 但是, 催化剂的结构究竟如何变化以及这些变化对于催化性能造成哪些影响仍有待研究. 在最近10年里, 理论工作者们已发展了各种方法并取得了巨大进展, 但仍存在着一些关键问题需要解决.

(1) 在研究构效关系时, 目前普遍基于稳态假设, 即假定催化剂原子移动的速率远低于反应速率, 所以我们可以首先得到工况下的一些稳态结构, 然后再通过计算这些稳态结构的性能来得到整个催化剂的性能. 但是, 很多情况下, 催化剂表面原子移动的能垒和反应能垒相当(如0.1~0.5 eV), 即两者速率相当时, 则催化剂的结构变化和反应发生耦合, 此时必须将催化剂的原子移动当作反应基元步考虑, 才能得到真实的催化反应机制和性能. 但是, 如何将催化剂结构变化和催化反应原位实时耦合仍是一个巨大的挑战.

(2) 尽管原理上催化剂在工况条件下结构都会发生改变, 但是实验上大量采用具有特定初始结构的催化剂并取得了理想的催化效果. 那么, 工况下的催化剂结构变化是否真的改变了催化剂性能, 或者, 在多大程度上改变了催化剂性能? 能否设计在工况下具有稳定结构与性能的催化剂就成为一个有趣的问题.

(3) 动力学蒙特卡罗由于采取了格点模型, 很难处理结构弹性较大的催化剂体系(如氧化物、分子筛等). 能否通过机器学习方法构建具有普适性的力场和非格点模型, 从而能够处理更为复杂的催化体系, 成为我们正在发展和研究的课题.

(4) 高维神经网络力场的发展极大地拓展了分子动力学模拟的精度与模拟尺度, 但远不足以描述催化体系的工况复杂性. 能否借助最新的人工智能方法, 如transformer以及大语言模型等, 跨越时空尺度和体系复杂性理解和预测工况下的催化剂结构和性能仍是一个有待探索的问题.

参考文献

1　Jakubith S, Rotermund HH, Engel W, von Oertzen A, Ertl G. *Phys Rev Lett*, 1990, 65: 3013–3016

2　Ertl G. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3524–3535

3 Hansen PL, Wagner JB, Helveg S, Rostrup-Nielsen JR, Clausen BS, Topsøe H. *Science*, 2002, 295: 2053–2055
4 Tao F, Grass ME, Zhang Y, Butcher DR, Renzas JR, Liu Z, Chung JY, Mun BS, Salmeron M, Somorjai GA. *Science*, 2008, 322: 932–934
5 Tao F, Dag S, Wang LW, Liu Z, Butcher DR, Bluhm H, Salmeron M, Somorjai GA. *Science*, 2010, 327: 850–853
6 Eren B, Zherebetskyy D, Patera LL, Wu CH, Bluhm H, Africh C, Wang LW, Somorjai GA, Salmeron M. *Science*, 2016, 351: 475–478
7 Newton MA, Belver-Coldeira C, Martínez-Arias A, Fernández-García M. *Nat Mater*, 2007, 6: 528–532
8 Li R, Xu X, Zhu B, Li XY, Ning Y, Mu R, Du P, Li M, Wang H, Liang J, Chen Y, Gao Y, Yang B, Fu Q, Bao X. *Nat Commun*, 2021, 12: 1406
9 Vendelbo SB, Elkjær CF, Falsig H, Puspitasari I, Dona P, Mele L, Morana B, Nelissen BJ, van Rijn R, Creemer JF, Kooyman PJ, Helveg S. *Nat Mater*, 2014, 13: 884–890
10 Xu L, Papanikolaou KG, Lechner BAJ, Je L, Somorjai GA, Salmeron M, Mavrikakis M. *Science*, 2023, 380: 70–76
11 Zhang X, Han S, Zhu B, Zhang G, Li X, Gao Y, Wu Z, Yang B, Liu Y, Baaziz W, Ersen O, Gu M, Miller JT, Liu W. *Nat Catal*, 2020, 3: 411–417
12 Tang M, Li S, Zhu B, You R, Yu L, Ou Y, Yuan W, Xu Q, Yang H, Wales DJ, Zhang Z, Gao Y, Wang Y. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 18341–18349
13 Greene LH, Lubensky T, Tirrell MV. *Frontiers of Materials Research: A Decadal Survey (2019)*. Washington: The National Academics Press, 2019
14 Reuter K, Scheffler M. *Phys Rev B*, 2001, 65: 035406
15 Sun Q, Reuter K, Scheffler M. *Phys Rev B*, 2003, 67: 205424
16 Reuter K, Scheffler M. *Phys Rev B*, 2003, 68: 045407
17 Reuter K. *Catal Lett*, 2016, 146: 541–563
18 Yuan W, Zhu B, Li XY, Hansen TW, Ou Y, Fang K, Yang H, Zhang Z, Wagner JB, Gao Y, Wang Y. *Science*, 2020, 367: 428–430
19 Yan G, Tang Y, Li Y, Li Y, Nguyen L, Sakata T, Higashi K, Tao FF, Sautet P. *Nat Catal*, 2022, 5: 119–127
20 Barmparis GD, Remediakis IN. *Phys Rev B*, 2012, 86: 085457
21 Zhu B, Xu Z, Wang CL, Gao Y. *Nano Lett*, 2016, 16: 2628–2632
22 Chase MW. NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th Ed. American Institute of Physics, 1998
23 Zhu B, Meng J, Gao Y. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 5629–5634
24 Meng J, Zhu B, Gao Y. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 6144–6150
25 Zhang X, Meng J, Zhu B, Yu J, Zou S, Zhang Z, Gao Y, Wang Y. *Chem Commun*, 2017, 53: 13213–13216
26 Zhang X, Meng J, Zhu B, Yuan W, Yang H, Zhang Z, Gao Y, Wang Y. *Chem Commun*, 2018, 54: 8587–8590
27 Duan M, Yu J, Meng J, Zhu B, Wang Y, Gao Y. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6464–6469
28 Chmielewski A, Meng J, Zhu B, Gao Y, Guesmi H, Prunier H, Alloyeau D, Wang G, Louis C, Delannoy L, Afanasiev P, Ricolleau C, Nelayah J. *ACS Nano*, 2019, 13: 2024
29 Jiang Y, Li HB, Wu ZM, Ye WY, Zhang H, Wang Y, Sun CH, Zhang Z. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 12427–12430
30 Ghosh T, Arce-Ramos JM, Li W, Yan H, Chee SW, Genest A, Mirsaidov U. *Nat Commun*, 2022, 13: 6167
31 Meng J, Zhu B, Gao Y. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 28241–28247
32 Zhai H, Alexandrova AN. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 1696–1702
33 He Y, Liu JC, Luo LL, Wang YG, Zhu JF, Du YG, Li J, Mao SX, Wang C. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 7700–7705
34 Lim JS, Vandermause J, van Spronsen MA, Musaelian A, Xie Y, Sun L, O'Connor CR, Egle T, Molinari N, Florian J, Duanmu K, Madix RJ, Sautet P, Friend CM, Kozinsky B. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 15907–15916
35 Qian SJ, Cao H, Chen JW, Chen JC, Wang YG, Li J. *ACS Catal*, 2022, 12: 11530–11540
36 Yan HM, Wang G, Lv XM, Cao H, Qin GQ, Wang YG. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 3724–3730
37 Hu S, Li WX. *Science*, 2021, 374: 1360–1365
38 Wang T, Hu J, Ouyang R, Wang Y, Huang Y, Hu S, Li WX. *Science*, 2024, 386: 915–920
39 Tosello Gardini A, Raucci U, Parrinello M. *Nat Commun*, 2025, 16: 2475
40 Zhang Y, Cai H, Zhu B, Han ZK, Li H, Ganduglia-Pirovano MV, Gao Y. *J Phys Chem Lett*, 2025, 16: 3734–3740
41 Zhang Y, Cai H, Han ZK, Li H, Gao Y. *J Phys Chem C*, 2024, 128: 20940–20946
42 Liu YP, Fan QY, Gong FQ, Cheng J. *J Phys Chem C*, 2025, 129: 1089–1102
43 Chen DX, Chen L, Zhao QC, Yang ZX, Shang C, Liu ZP. *Nat Catal*, 2024, 7: 536–545

44 Zhang Z, Wei Z, Sautet P, Alexandrova AN. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 19284–19293
45 Cheng D, Nguyen KLC, Sumaria V, Wei Z, Zhang Z, Gee W, Li Y, Morales-Guio CG, Heyde M, Roldan Cuenya B, Alexandrova AN, Sautet P. *Nat Commun*, 2025, 16: 4064
46 Chen C, Chen JL, Feng L, Hu J, Chai X, Liu JX, Li WX. *ACS Catal*, 2024, 14: 3504–3513
47 Sumaria V, Sautet P. *Chem Sci*, 2021, 12: 15543–15555
48 Wang Y, Su YQ, Hensen EJM, Vlachos DG. *Chem Mater*, 2022, 34: 1611–1619
49 Ziff RM, Gulari E, Barshad Y. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 2553–2556
50 Noussiou VK, Provata A. *Surf Sci*, 2007, 601: 2941–2951
51 Andersen M, Panosetti C, Reuter K. *Front Chem*, 2019, 7: 202
52 Yang Y, Hellman A, Grönbeck H. *ACS Catal*, 2025, 15: 11502–11511
53 Yang Y, Shen T, Xu X. *ACS Catal*, 2024, 14: 9403–9412
54 Reuter K, Frenkel D, Scheffler M. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 116105
55 Jørgensen M, Grönbeck H. *ACS Catal*, 2017, 7: 5054–5061
56 Jørgensen M, Grönbeck H. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 8541–8549
57 Chen Z, Liu Z, Xu X. *Nat Commun*, 2023, 14: 2512
58 Duan X, Ying L, Li XY, Zhu B, Gao Y. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 9848–9854
59 Han Y, Li XY, Zhu B, Gao Y. *J Phys Chem A*, 2022, 126: 6538–6547
60 Zhang S, Han Y, Li XY, Tang Q, Zhu B, Gao Y. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 15796–15805
61 Li XY, Zhu B, Qi R, Gao Y. *Advcd Theor Sims*, 2019, 2: 1800127
62 Hemmingson SL, Campbell CT. *ACS Nano*, 2017, 11: 1196–1203
63 Campbell CT, Mao ZT. *ACS Catal*, 2017, 7: 8460–8466
64 Calle-Vallejo F, Loffreda D, Koper MTM, Sautet P. *Nat Chem*, 2015, 7: 403–410
65 Zhu B, Qi R, Yuan L, Gao Y. *Nanoscale*, 2020, 12: 19142–19148
66 Qi R, Zhu B, Gao Y. *Appl Surf Sci*, 2021, 565: 150519
67 Li XY, Ou P, Duan X, Ying L, Meng J, Zhu B, Gao Y. *JACS Au*, 2024, 4: 1892–1900
68 Zhang S, Tang Q, Zhu B, Gao Y. *ACS Catal*, 2025, 15: 6497–6506
69 Dumesic JA, Rudd DF, Aparicio LM, Rekoske JE, Trevino AA. *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*. Washington: American Chemical Society, 1993
70 Chorkendorff I, Niemantsve JW. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003
71 Nørskov JK, Studt F, Abild-Pedersen F, Bligaard T. *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. Hoboken: John Wiley and Sons, Inc., 2014
72 Ansys ChemKin. Chemistry Simulation Software. Available from: https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-chemkin
73 Cantera. Available from: https://www.cantera.org
74 Chen J, Jia M, Hu P, Wang H. *J Comput Chem*, 2021, 42: 379–391
75 Chai XT, Li MR, Feng L, Liu JX, Li WX. *ACS Catal*, 2025, 15: 9402–9416
76 Ye YH, Bai B, Ding YL, Li XZ, Jiao F, Xiao JP, Pan XL. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202505589
77 Zhou H, Li H, Wang L, Chu SQ, Liu LJ, Liu L, Qi JZ, Ren ZH, Cai AY, Hui Y, Qin YC, Song LJ, Qin XD, Shi JQ, Hou J, Ding YQ, Ma JB, Xu SD, Tao X, Li LN, Yang Q, Hu BW, Liu X, Chen LW, Xiao JP, Xiao FS. *Nat Catal*, 2025, 8: 357–367
78 Sabbe MK, Reyniers MF, Reuter K. *Catal Sci Technol*, 2012, 2: 2010–2024
79 Jørgensen M, Grönbeck H. *J Chem Phys*, 2018, 149: 114101
80 Shen TH, Xu X. *Chin J Chem Phys*, 2019, 32: 143–150
81 Ying L, Zhu B, Gao Y. *J Chem Phys*, 2024, 161: 114702
82 Behler J, Parrinello M. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 146401
83 Huang SD, Shang C, Kang PL, Zhang XJ, Liu ZP. *WIREs Comput Mol Sci*, 2019, 9: e1415
84 Wang H, Zhang L, Han J, E W. *Comput Phys Commun*, 2018, 228: 178–184
85 Batatia I, Kovács DP, Simm GNC, Ortner C, Csányi G. 2022, arXiv: 10.48550/arXiv.2206.07697

86 Lian Z, Dattila F, López N. *Nat Catal*, 2024, 7: 401–411
87 Hou P, Yu Q, Luo F, Liu JC. *ACS Catal*, 2024, 15: 352–360
88 Zhou L, Fu XP, Wang R, Wang CX, Luo F, Yan H, He Y, Jia CJ, Li J, Liu JC. *Sci Adv*, 2024, 10: eadr4145
89 Saleem U, Mallikarjun Sharada S. *J Phys Chem C*, 2025, 129: 8663–8676
90 Lai KC, Poths P, Matera S, Scheurer C, Reuter K. *Phys Rev Lett*, 2025, 134: 096201
91 Casert C, Tamblyn I, Whitelam S. *Nat Commun*, 2024, 15: 1875
92 Mok DH, Back S. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 33712–33722

Theoretical advances of simulating the dynamic structures of metal nanocatalysts under reaction conditions

Yi Gao*, Beien Zhu, Qingli Tang

Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China
**Corresponding author (email: gaoyi@sari.ac.cn)*

Abstract: Metal catalysts are among the most widely used in heterogeneous catalysis. For decades, it was tacitly assumed that reactive molecules undergo adsorption, reaction, and desorption on a static catalyst structure. However, recent *in-situ* studies have revealed that the structures and surface compositions of metal catalysts continuously evolve under reactive conditions. Consequently, the conventional approach of correlating catalytic activity with fixed catalyst structures fails to capture the true structure-activity relationship under operational conditions. Understanding the dynamic evolution of metal catalyst structures during reactions is therefore essential for establishing accurate structure-activity relationships. In this paper, we first briefly review recent advances in theoretical methods in this field, then focus on the multiscale simulation techniques developed by our group and their applications in predicting morphological changes and real-time restructuring processes of metal catalysts. Finally, we provide a perspective on the future of *in-situ* simulations in heterogeneous catalysis.

Keywords: heterogeneous catalysis, structure-activity relationship, *in-situ*, dynamic, multiscale simulation

doi: 10.1360/SSC-2025-0186