

机器学习辅助的纳米催化反应动力学研究进展

林 博, 张双哲, 李 白, 周 川, 李 磊

(南方科技大学材料科学与工程系, 深圳市微纳多孔功能材料重点实验室, 广东 深圳 518055)

摘 要: 动力学模拟是催化反应动力学研究的重要手段之一, 有助于理解催化反应的内在机理, 对于设计高效稳定的纳米催化剂十分重要。基于经验力场的经典分子动力学计算速度快, 但计算精度有限。基于第一性原理的分子动力学方法精度高, 但计算速度慢, 难以大规模实施。近年来, 机器学习力场(MLFF)方法被广泛应用于势能面的开发, 基于 MLFF 的分子动力学(MLFF MD)方法兼顾计算速度与准确性, 为催化反应动力学研究带来了新契机。本文首先回顾了 MLFF 势能面构造的主要方法, 对基于对称函数的描述符设计原理和以嵌入式网络为基础的描述符构建方法进行了阐述, 展示了 MLFF MD 方法应用于催化剂结构/组分演变和催化反应过程动力学模拟中的最新进展, 进一步展望了 MLFF 在长时动力学模拟中所面临的挑战。

关键词: 机器学习力场; 纳米催化; 反应动力学; 分子动力学

中图分类号: O643.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)02-0510-10

网络出版时间: 2022-12-27



Application of Machine-Learning Assisted Dynamics Simulations in Nano-Scale Catalysis

LIN Bo, ZHANG Shuangzhe, LI Bai, ZHOU Chuan, LI Lei

(Shenzhen Key Laboratory of Micro/Nano-Porous Functional Materials (SKLPM), Department of Materials Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: As one of the important simulation methods in computational catalysis, molecular dynamics (MD) simulation plays an important role in understanding the catalytic mechanisms and is critical to the design of efficient and stable catalysts. Classical MD simulation with empirical potentials has a high computational efficiency but a limited accuracy, particularly for systems involving chemical reactions, and the accurate first-principle methods suffer from heavy computational costs and become unaffordable in most cases. The existing emerging machine-learning force field (MLFF) method is proven with affordable computational cost and first-principle-level accuracy. MLFF-assisted MD simulation can offer an effective approach for dynamics simulation in nanoscale catalysis. This review represented the fundamental principle of two main MLFF methods, *i.e.*, the Behler-Parrinello atom-centered neural network method and the embedded-network-based deep potential. The applications of MLFF-assisted dynamic studies related to nano-scale catalysis (*i.e.*, structure reconstruction and reaction processes in catalysis) were described. In addition, some possible future challenges of MLFF methods in dynamics simulation were also given.

Keywords: machine learning force field; nanoscale catalysis; reaction kinetics; molecular dynamics

开发高效的多相催化剂能够缓解能源和环境问题, 是实现绿色、健康、可持续发展的重要手段之一。20 世纪 80 年代, 日本科学家 Haruta 发现, 在纳米尺度下惰性金属 Au 表现出很高的催化活性^[1-4]。由此开始, 纳米无机催化材料逐渐成为多相催化研究的一个重要分支。近年来, 计算模拟在催

化机理研究及纳米催化剂优化设计中发挥着重要作用^[5-7], 由最初的解释实验现象, 逐步发展到预测催化活性, 进而指导实验, 实现催化剂的理性设计。该研究模式有助于缩短研究周期, 降低研发成本。然而, 实现这一目标的关键在于全面准确地理解纳米催化剂的作用机制。

收稿日期: 2022-10-26。 修订日期: 2022-11-09。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFA1503102); 国家自然科学基金(22179058); 深圳市基础研究项目(JCYJ20210324115809026)。

第一作者: 林 博(1991—), 男, 博士。

通信作者: 李 磊(1987—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-10-26. Revised date: 2022-11-09.

First author: LIN Bo (1991—), male, Ph.D.

E-mail: linb@sustech.edu.cn

Correspondent author: LI Lei (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lil33@sustech.edu.cn

催化反应通常由众多基元反应构成, 各基元反应间相互交织, 形成了错综复杂的反应机理网络, 这使得想要准确阐明体系催化反应机理变得十分具有挑战性。此外, 大量研究表明, 在催化反应过程中, 纳米催化剂往往会发生结构演变和组分重组, 呈现出复杂的动态特性。催化剂结构的动态演变直接影响到催化反应的关键机制^[8-11]。例如 2020 年, Zhang 等^[8]发现: 在催化过程中 Ni-Au 核壳结构呈现出可逆 Ni 偏析现象, 并证实其优异催化性主要源于催化过程中形成的 Ni-Au 合金外壳, 而非反应前后的单金属 Au 外壳。这一发现改变了此前研究人员对双金属体系催化机理的一贯认知。另一方面, 由于常用的过渡态搜索方法仅能处理稳态结构, 从而导致捕捉催化剂动态作用机制变得十分困难。因此, 研究纳米催化剂在反应气氛下的动态演化, 探讨反应动力学过程, 对理清催化机理尤为重要。

分子动力学(MD)模拟是一种常见的动力学模拟方法, 该方法以牛顿运动定律为基础, 通过时间积分模拟体系随时间演化的过程, 常用于材料体系动力学行为的研究。近年来, 得益于计算机算力及方法的不断改进, 该方法也被广泛用于纳米催化体系动力学过程的研究^[12], 能有效捕捉催化剂的动态作用机制, 进而揭示出更多新的催化机理。根据受力计算方法的不同, 该方法主要分为经典分子动力学(classical MD)和从头算分子动力学(AIMD)方法。经典 MD 方法是基于经典力场计算原子受力, 经典力场主要采用经验物理公式描述原子间的相互作用, 通过拟合实验或第一性原理计算结果获得力场模型, 比如: Lennard-Jones (LJ)势、嵌入原子法(EAM)^[13-15]及修正嵌入原子法(MEAM)^[16-17]、反应力场(ReaxFF)^[18-19]、Amber^[20-23]和 COMPASS^[24]等等。基于经典力场的 MD 计算速度快, 可以实现纳秒级模拟^[25]。然而, 计算精度有限, 对化学反应中成/断键过程的描述仍有待进一步加强。AIMD 方法采用第一性原理计算原子间的相互作用, 能准确描述原子间的键合作用, 适用于化学反应机理的研究^[26]。但是, 该方法计算速度慢, 计算成本高, 只适用于小体系(几百原子)、短时间(几十皮秒)的动力学模拟, 难以实现复杂催化体系势能面空间的全面探索。

最近, 机器学习(ML)的快速发展与应用为分子/原子动力学模拟带来了新契机^[27-32]。ML 对复杂关系型数据具有强大的处理能力^[33-34], 且对高维函数拥有优异的表达能力, 这些使得 ML 可用于拟合第一性

原理中的复杂数理关系, 而计算所需的资源又远低于密度泛函理论(DFT), 是兼顾计算速度与精度的有效工具。当前主流机器学习力场(MLFF)方法均以 DFT 计算结果为训练数据, 通过学习原子位置坐标—体系能量和原子受力之间的数学关系, 得到力场模型, 并进一步用于 MD 模拟, 以研究更大空间和时间尺度的催化反应动力学机理。MLFF 方法本身的特点要求通过一致性的方法获取训练数据, 且特征分布具有丰富的多样性与充分的均匀性, 尽可能地扩大数据集的边界以覆盖更多应用场景, 并发展出了以主动学习为核心思想的诸多数据搜集策略^[32, 35]。

目前, MLFF 方法正处于快速发展阶段, 大量基于不同数学和物理逻辑的 MLFF 模型被提出, 并应用于多相催化反应动力学研究中, 逐步揭示出一些难以被传统研究方法所观测的关键反应机制。本综述通过阐释主流 MLFF 方法的核心思想与基本原理, 归纳当前 MLFF 方法的特点与未来发展趋势, 介绍现有 MLFF 方法在催化剂结构/组分演变和催化反应过程动力学模拟中的应用。展望未来, 数理方法的发展将为 MLFF 提供更多可能, 复杂体系训练数据集的建立也将面临更多挑战, MLFF 方法的应用也将为催化反应长时动力学模拟带来新的契机。

1 MLFF 方法的原理与思路

目前, 研究人员已发展出多种不同的 MLFF 方法, 包括基于中心原子对称函数的 Behler-Parrinello (BP)方法^[33, 36], 以嵌入式网络为特征的深度势能(DP)模型^[37], 基于近邻原子密度的 Bispectrum 法^[38], 原子位置光滑交叠(SOAP)法^[39], 以及 Coulomb 矩阵势^[40]、SchNet^[41]、矩张量势^[42]等。表 1 列出了一些相关开源软件工具及代码仓库地址以供读者参考。

表 1 常见开源 MLFF 软件工具包
Table 1 Some opensource tools of MLFF

Tools	Website
Amp ^[43]	https://bitbucket.org/andrewpeterson/amp
ANI ^[44]	https://github.com/isayev/ASE_ANI
DeePMD ^[45]	https://github.com/deepmodeling/deepmd-kit
n2p2 ^[46]	https://github.com/CompPhysVienna/n2p2
PROPhet ^[47]	https://github.com/bikloost/PROPhet
PyAMFF	https://gitlab.com/pyamff/pyamff
SchNetPack ^[48]	https://github.com/atomistic-machine-learning/schnetpack
TensorMol ^[49]	https://github.com/jparkhill/TensorMol
TorchMD ^[50]	https://github.com/torchmd/torchmd
ænet ^[51]	https://github.com/atomisticnet/aenet

本文主要介绍基于人工神经网络(ANN)和局域原子中心化的 MLFF 方法,基本工作原理如图 1 所示。在该方法框架下,体系的总能量 E 可表示为各个原子能量 E_i 的总和,即 $E = \sum_{i=1}^{N_{\text{atoms}}} E_i$ 。对于满足周期性边界条件的结构体系,任意中心原子 i (图 1 左侧红色圆点)的势能 E_i 取决于局域化学环境,即截断半径 R_c 内邻近原子(图 1 左侧黄色圆点)与中心原子的相对位置关系。通过一定的特征变换方法,由 Descartes 原子坐标表示的中心原子局域化学环境,可转化成计算机可识别的数据信息,常被称作结构描述符或指纹函数。ANN 以每个原子的结构描述符为输入,相对应的势能 E_i 为输出,遍历体系中所有原子并求和得到体系的总能量 E 。同时,基于 ANN

及描述符的连续可导性,通过链式求导法,可计算原子受力 F_i [33]。相应地,以第一性原理计算得到的总能量和原子受力为参考值,统计计算 MLFF 预测值(E 和 F_i)与参考值之差,作为损失函数(L^2)。

$$L^2 = \frac{1}{N_{\text{struct}}} \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{struct}}} (E_{\text{MLFF}}^i - E_{\text{DFT}}^i)^2 + \alpha \frac{1}{3N_{\text{atoms}}^i} \sum_{j=1}^{3N_{\text{atoms}}^i} (F_{j,\text{MLFF}}^i - F_{j,\text{DFT}}^i)^2 \right) \quad (1)$$

其中: N_{atoms} 和 N_{struct} 分别代表任意构型中的原子数和构型总数,比重因子 α 用于平衡能量与力的影响程度 [33, 52],最后,通过寻优算法优化 ANN 中每个节点的权重 ω 和偏差 b ,最小化损失函数,达到最优拟合效果。

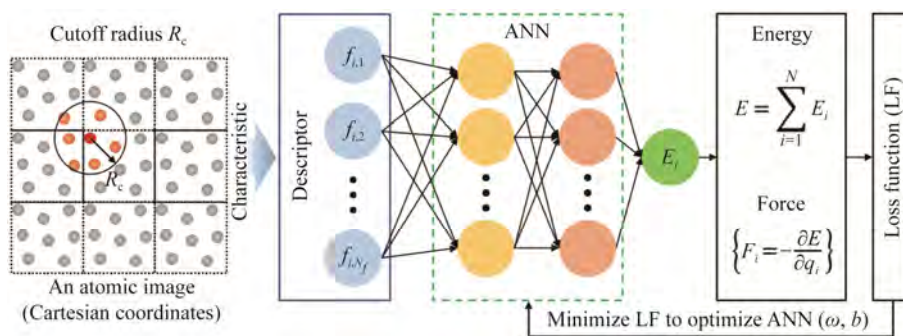


图 1 机器学习力场示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a machine learning force field model

MLFF 方法的关键在于原子局域化学环境的特征转化,又称为指纹化。指纹化得到的结构描述符,必须能准确描述局域化学环境的结构特征,并对结构的微扰具有很好的灵敏度,且满足一定的对称性要求。根据原子模拟的基本特征,对于一个由 N_{atoms} 个原子构成的体系,体系整体的平动与转动不应当改变体系的能量与原子受力的大小,即平移和旋转对称性;其次,体系原子坐标常以 $N_{\text{atoms}} \times 3$ 矩阵的数学形式呈现,因此交换矩阵中任意两行的顺序也不能改变体系状态,即置换对称性 [33, 53]。以下重点介绍的 BP 方法和 DP 方法主要区别在于指纹化方法的不同。

1.1 以对称函数为核心的 BP 方法

BP 方法 [33, 36, 54–56] 由 Behler 和 Parrinello 提出,该方法认为可利用一系列原子中心对称函数(ACSF)作为结构描述符,也常被称作指纹函数。主要包括描述邻近原子与中心原子距离分布的径向函数 G_i^{Rad} 和夹角分布的角函数 G_i^{Ang} [33], 即

$$G_i^{\text{Rad}} = \sum_{j=1}^{N_{\text{neigh}}} e^{-\eta(R_{ij}-R_s)^2} \cdot f_c(R_{ij}) \quad (2)$$

$$G_i^{\text{Ang}} = 2^{1-\zeta} \sum_{j,k \neq i}^{N_{\text{neigh}}} [(1 + \lambda \cdot \cos \theta_{ijk})^\zeta \cdot e^{-\eta(R_{ij}^2 + R_{ik}^2 + R_{jk}^2)} \cdot f_c(R_{ij}) \cdot f_c(R_{ik}) \cdot f_c(R_{jk})] \quad (3)$$

其中: R_{ij} 表示邻近原子 j 与中心原子 i 距离; N_{neigh} 代表原子 i 周围邻近原子总数; θ_{ijk} 代表原子 i 为中心的夹角, λ 取 ± 1 。为确保 ACSF 在 R_c 附近连续光滑,引入截断函数 $f_c(R_{ij})$, 即:

$$f_c(R_{ij}) = \begin{cases} 0.5[\cos(\frac{\pi R_{ij}}{R_c}) + 1], & \text{for } R_{ij} \leq R_c \\ 0.0, & \text{for } R_{ij} > R_c \end{cases} \quad (4)$$

形式上,ACSF 函数是一系列 Gaussians 函数在局域环境中沿径向和夹角的采样,通过参数 η 、 R_s 、 λ 和 ζ 控制采样的位置和宽度。如图 2 所示,指纹函数的宽度随 η 值的增加而变窄,使采样更为集中;调节 R_s 值可以改变采样的中心位置,实现对特定距离原子对的精准采样。要获得高精度的 MLFF,需要多个具有区分度的指纹函数相互配合区分出所有可能的局域化学环境。例如,如图 2a 所示,案例 1

和案例 2 对应中心原子的 2 种不同配位环境, 然而, 因为加和的平均效果, $\eta=0.05$ 的 G_i^{Rad} 无法区分这 2 种配位情况。这时, 需要增加其他的指纹函数来区分这 2 种情况, 比如 $\eta=20$ 的 G_i^{Rad} 。根据这一原则, 文献[52]提出了一种基于对分布函数(PDF)的指纹函数优化算法, 通过对指纹参数的优化大幅提升了 PdH 体系的 MLFF 力场。当前 BP 方法仍处于持续发展中, 包括更多描述符的设计, 如简化的角函数^[56], 以原子对为核心的对称函数^[36], 以及基于离子电荷与 Coulombic 定律描述体系长程静电相互作用的方法^[33]等。

1.2 基于嵌入式神经网络的 DP 方法

鉴于深度神经网络在图形图像、智能语音、蛋白质折叠等领域的强大处理能力, Weinan E、Han Wang 和 Linfeng Zhang 等^[35, 37, 45, 53, 57-58]提出使用嵌入式网络进行深度学习的方法, 并开发出以深度势能 DP 为核心的一系列工具包, 如 DP-GEN^[35]和

DeePMD-kit^[45]。如图 3 所示, 该方法通过引入局域相对原子坐标 (x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}) 、相对距离 r_{ij} 、截断函数 $f_c(r_{ij})$ 和角度信息 θ_{ijk} , 构建广义局域化学环境矩阵。进一步, 通过函数映射关系 $G_i^{(2)}$ 和 $G_i^{(3)}$ 构建矩阵 $[G_i^{(2)}]_{j,i}$ 和 $[G_i^{(3)}]_{j,k,i}$, 进而构建描述符矩阵 $\mathcal{D}^{(2,r)}$ 、 $\mathcal{D}^{(3)}$ 和 $\mathcal{D}^{(2,a)}$, 并以此为拟合神经网络的输入端。其中, 函数映射关系 $G_i^{(2)}$ 和 $G_i^{(3)}$ 可通过深度神经网络表达, 成为描述符中的嵌入式网络, 与后续拟合网络一起构成完整的深度神经网络, 并进行训练, 该描述符对称性的论证及归一化方法可见参考文献[37, 53, 57]。由于深度神经网络的引入, 基于 DP 方法的 MLFF 模型训练以及 MD 模拟对高性能计算显卡有较强的依赖性。

1.3 训练数据的搜集

不同于经典力场利用 DFT 计算能量拟合经验物理公式, MLFF 模型直接学习给定原子构型的 xyz

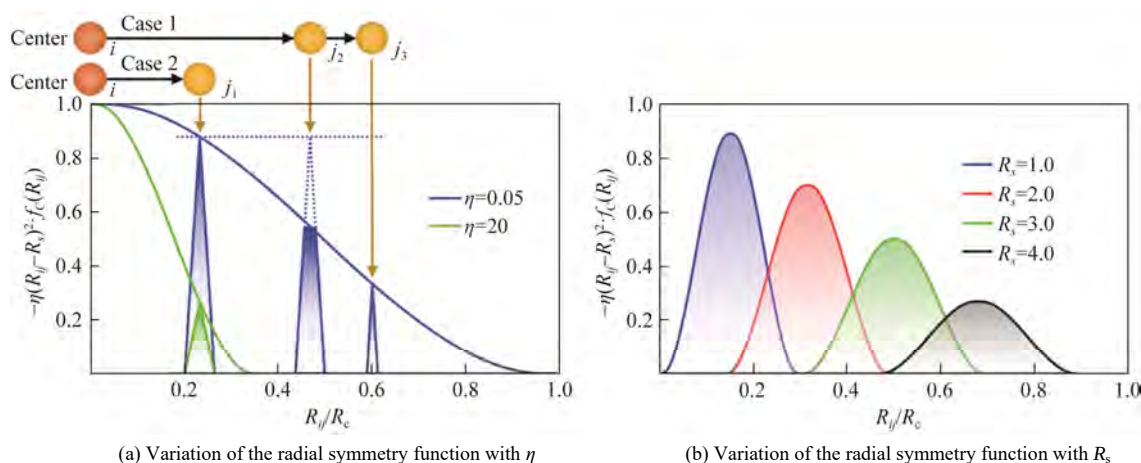


图 2 径向对称函数随主要参数的变化

Fig. 2 Variation of the radial symmetry function with main parameters

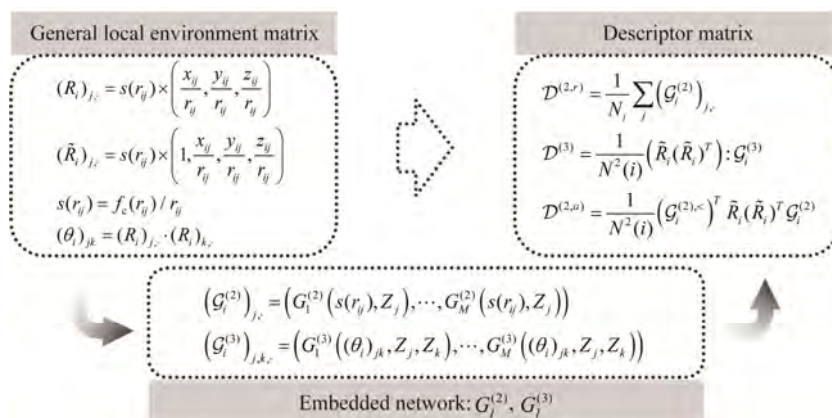
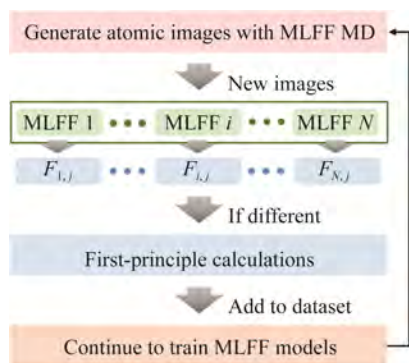


图 3 基于嵌入式网络的 DP 描述符^[53]

Fig. 3 Embedded-network-based descriptor in DP^[53]

坐标与能量/受力之间的函数关系,其中能量/受力数据基于原子结构、由 DFT 计算所得。受机器学习方法本身的限制,MLFF 能进行准确的插值预测,而无法实现外延。因此,MLFF 模型的准确性高度依赖于训练数据库的完备性和代表性。

对于 N 个原子组成的体系通常有近 $3N$ 个自由度,这表明原子构型的空间范围十分庞大,实际操作中难以遍历全部可能的原子构型。因此,训练数据的构造、组织、区分、平衡与筛选是优化 MLFF 模型并拓展 MLFF 应用范围的关键。为了扩展模型对不同应用场景的适应性,目前已开发出不同的主动学习方法来解决具体的科学问题。图 4 给出了 DP-GEN^[35]的主动学习训练思路。该方法认为在训练数据集完备的前提下,使用不同方法训练得到的 MLFF 模型应具有相同的准确度;反之,则需要进一步扩充训练数据集。首先,DP-GEN 采用不同初始化方法构建了多种 MLFF 模型(MLFF i),形成模型集合;然后,通过 MD 模拟,产生新的原子构型;再运用模型集合对新的原子构型进行受力预测($F_{i,j}$);如果所有模型对某个原子构型的预测结果迥异,如文献[35],则认为该构型不在当前数据集的涵盖范围内,需要针对该构型进行第一性原理计算获得能量和受力,并加入训练数据集,进一步进行模型训练。通过周而复始的更新数据集,可逐渐提高模型准确性。



$F_{i,j}$ represents the force of atom j predicted with MLFF i .

图 4 DP-GEN 的主动学习训练思路

Fig. 4 Framework of active learning in DP-GEN

对于催化体系,反应过渡态往往处于高能状态,而基于 MD 方法的数据收集方法,难以得到过渡态附近的原子构型。在 DFT 计算研究中,常采用反应路径描述反应过程,并利用过渡态搜索方法,比如微动弹性带(NEB)^[59–61]和攀爬影像微动弹性带(CI-NEB)^[62]等,获取反应路径上的原子构型。这些

数据的加入对于纳米催化体系十分重要,尤其是过渡态信息的加入是确保 MLFF 模型正确描述反应动力学过程的关键。然而,目前没有完美的方法来确保过渡态信息的完备性。因此,在使用 MLFF 模型过程中,需要重点关注相应模型的适用范围,谨慎评估动力学模拟结果的可信度。

此外,训练数据中的能量/受力主要来自于 DFT 计算,这要求 DFT 计算需要保持一致性。相关 DFT 计算软件如 CP2K^[63]等为用户提供了多种不同的赝势、泛函、基组等可选方法,不同选择组合对同一问题的计算结果不尽相同。有研究^[64]评估了 18 种泛函方法对水/碳体系的计算偏差,结果表明不同碳纳米结构体(包括石墨烯和碳纳米管)与水(包括单分子、二维和三维冰)之间的互作用应当采用不同的计算方法。因此,在研究中应当针对具体问题合理选择 DFT 计算方法。

2 MLFF 在催化反应动力学模拟中的应用

如前所述,催化反应往往涉及复杂反应网络的动力学过程,催化剂的结构重构和组分重组更进一步增加了催化体系的复杂性。通常,催化机理的研究主要采用基于 DFT 理论的过渡态搜索方法,这些传统方法依赖于研究人员的专业知识和对化学反应的主观认识,通过合理猜想,结合静态计算搜索具体反应路径。该类方法主观依赖度高,难以实现复杂催化反应的全面认识。基于 DFT 的 AIMD 方法一定程度上减少了对专业知识的依赖度,有利于探索新的催化机理,但受限于计算机算力,AIMD 模拟时间尺度往往在几十皮秒,模拟体系局限于几百个原子。然而,大多数工业催化反应的时间尺度达到秒级别,结构和组分的动态演化往往需要几分钟甚至更长的时间才能发生^[65],远远超出了 AIMD 时间尺度的极限。相比之下,MLFF 具备 DFT 计算的准确度,同时拥有与经典力场可比拟的计算速度,可实现长时间大规模的动力学模拟,能够在接近实际反应事件的时间尺度上,探究更为复杂的催化反应动力学过程。以下将从催化剂组分重组和催化反应动力学过程这 2 个方面介绍 MLFF 在催化体系研究中的应用。

2.1 双金属催化剂组分重组动力学研究

双金属催化剂对选择性加氢/加氧等反应具有优异的催化活性,在石油化工、精细化学合成、环境保护以及可再生能源转化等领域有着广泛应

用^[8-9, 66-77]。大量研究表明其催化活性受自身结构、配位环境、组分分布等因素影响^[78-79]。其中, 组分扩散在双金属催化剂(如 PdAu、AuNi 和 CuNi 等)中广泛存在, 直接影响着活性位点的催化性能^[8, 80-81]。因此, 探究偏析扩散机制对理解催化机理、提高催化活性十分重要。Tao 等^[9]发现 Rh-Pd、Pt-Pd 纳米颗粒在 H₂、O₂ 和 CO 3 种气氛中呈现出不同的组分分布状态。Li 等^[11]研究发现在 Pd-Au 纳米颗粒中 Pd 偏析程度取决于周围的气氛环境。Zhang 等^[8]研究发现了 Ni-Au 核壳结构在催化过程中的可逆 Ni 偏析现象, 并证实动态偏析过程中形成的 NiAu 合金外壳是该体系高活性的来源, 而不是以往认为的 Au 外壳结构。尽管研究人员已经认识到偏析现象的重要性, 但是对具体的偏析机制仍知之甚少, 主要原因是缺少原子尺度上直观的动力学证据。

原子尺度的双金属催化剂表面重构动态行为模拟有助于深层次理解重构机制, 但如前所述, 受限于模拟时间尺度, AIMD 难以捕捉到完整的动力学过程。最近, Zhou 等^[80]运用基于 MLFF 的 MD 方法实现了 PdAu 双金属体系长达几微秒的动力学模拟, 在原子尺度上观察到了整个 Pd 团簇逐步被 Au 原子包覆的动态过程。如图 5a 所示, 最初 Pd 团簇覆盖在 Au(111)表面, 在 1 μ s 左右, 大量 Au 原子开始包覆在 Pd 表面, 同时, Pd 原子扩散进 Au(111)晶格内。1.5 μ s 时, 表面只能观察到一些 Pd 单原子。该动态模拟过程清晰地展示了 Au 原子在 PdAu 双金

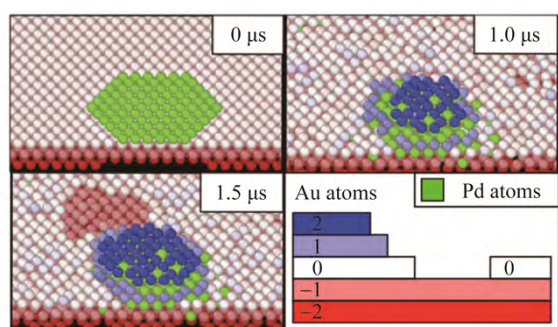
属体系中的偏析机理, 即整个偏析过程由 Pd-Au 在团簇边缘的交换行为所驱动。Zhou 等同时运用时间分辨红外吸收光谱法证明了这一发现, 进一步研究发现低温下 CO 气氛能反向促进 Pd 原子的表面偏析。

基于 MLFF 的 MD 方法能够实现 PdAu 偏析过程微秒级别的动力学模拟, 但在低温下, 如 373~473 K, PdAu 体系的偏析需要~1 000 s, 这样的长时动力学过程即使运用 MLFF+MD 方法也无法实现。这时需要借助动力学 Monte Carlo 方法(kMC)。例如, Cu-16% Ni(100)表面的研究^[81]表明, 在远低于熔点温度时, 基于经典 MD 模拟几乎不可能描述 Ni 的扩散过程, kMC 则可以模拟 Ni 从 Cu(111)表面向块体内部的扩散, 而该过程通常需要毫秒级以上的的时间尺度。

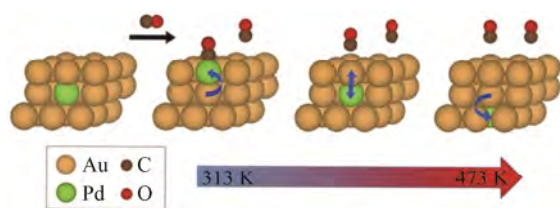
传统的 kMC 方法需要预先定义反应事件框架, 且无法随体系演化而改变, 具有很大的局限性。为克服这一困难, Henkelman 等发展了一种自适应 kMC 方法(AKMC)^[82-83], 该方法根据体系当前状态, 自动搜索并构建反应事件框架, 然后通过 kMC 方法模拟体系动态演变。类似于 MD 方法, AKMC 只需要提供初始状态, 无需预先给定反应事件框架。运用该方法, 基于 EAM 经验势, 在 PdAu 纳米团簇 Au 表面偏析的研究中, 可以实现长达 10 h 的动力学模拟^[84], 并发现表面偏析最先发生在低配位的边角位置, 当边角位置完全被 Au 置换后, 由于动力学能垒的存在, Au 原子无法再从内部偏析至表面, 使得体系处于动态平衡。理论上, AKMC 方法不仅能够保证长时间的动力学模拟, 而且可以捕捉到体系所有可能的反应事件。但是, AKMC 方法需要进行大量的过渡态搜索, 计算量庞大。为解决该问题, 本课题组初步发展了基于 MLFF 的 AKMC 模拟方法, 并成功应用于 PdH 团簇体系的研究中^[52]。目前该方法仍处于发展的初级阶段, 但理论上, 快速准确的 MLFF 计算方法有望进一步扩展 AKMC 方法的普适性, 从而研究更为复杂体系的动力学过程。

2.2 多相催化反应过程的动力学模拟

通常, 纳米无机催化反应在气/固相或气/液相中进行, 基元反应间相互交织形成了错综复杂的反应机理网络^[73, 77, 85-91]。在液相环境中, 溶剂分子的参与进一步提高了催化机理研究的难度。近年来, AIMD 逐渐应用于催化机理的研究, 相较于过渡态搜索方法, 该方法对化学专业知识依赖度低, 适合探索复杂催化体系的动力学过程, 有助于揭示以往被忽视的潜在反应机理。例如, Li 和 Zeng^[88]运用



(a) Snapshot structures of atomic diffusion on the PdAu(111) surface from MD simulations



(b) Au-Pd exchange processes induced by CO absorption

图 5 PdAu(111)表面原子扩散过程^[80]

Fig. 5 Atomic diffusion on the PdAu(111) surface^[80]

AIMD 方法模拟了 CO 在 Au/TiO₂ 氧化过程, 证明了 Mars-van Krevlen 机理的可行性; Wang 等^[89]通过 AIMD 模拟发现 CeO₂ 负载的 Au 团簇在催化过程中形成 Au 单原子, 进而催化 CO 的氧化过程; 最近, Li 等^[90]利用原位表面增强红外吸收光谱和 AIMD 模拟发现, 氢电催化动力学速率取决于双电层中的水分分布和氢键网络, 而不是以往认为的氢吸附能和水解离能垒。

相较于 AIMD, MLFF+MD 方法在保证第一性原理同等准确性的基础上, 能够实现更长时间尺度和更大空间尺度的动力学模拟, 时间尺度的大幅延长有利于捕捉催化反应中的稀有事件, 空间尺度的

增加有助于实现非均相体系的模拟, 适用于溶剂分子间集团效应不可忽视的反应过程。

以 N₂O₅ 在水性气溶胶中的反应性吸收为例, 该反应是大气氮氧化物减排的关键步骤, 直接影响氮循环过程。长期以来, 研究人员认为该过程主要由体相反应决定, 即 N₂O₅ 先通过溶剂化作用进入气溶胶内部, 然后发生水解反应并被吸收。Galib 和 Limmer^[91]利用 MLFF+MD 方法和自由能抽样计算方法, 模拟了 N₂O₅ 在水滴表面的吸附、水解以及体相溶剂化过程, 如图 6 所示, 发现 N₂O₅ 的吸收主要由水气界面的水解吸收主导, 而非以往认为的体相反应机理。

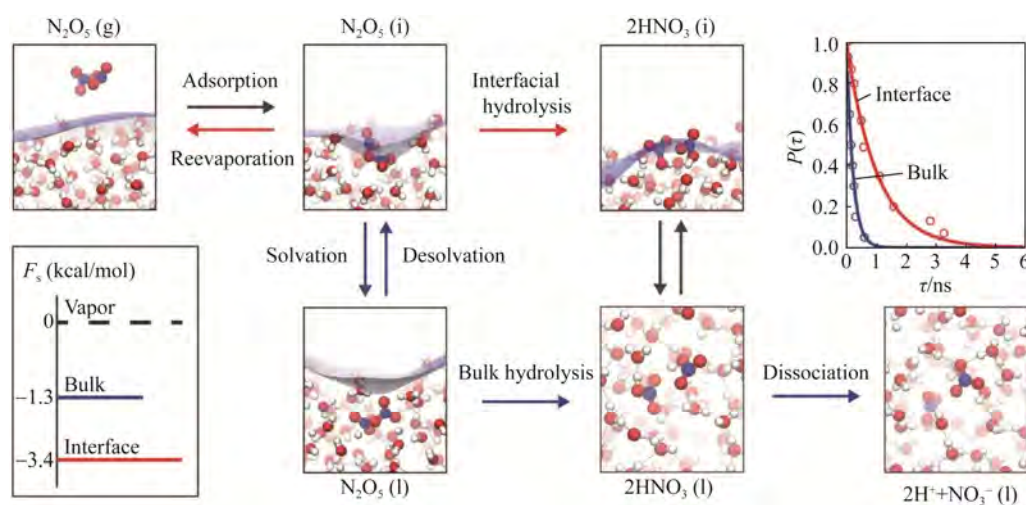


图 6 N₂O₅ 在水滴表面的吸收/反应步骤^[91]

Fig. 6 Adsorption/reaction steps of N₂O₅ on the surface of a water droplet^[91]

又比如溶剂化电子或水合电子(e_{aq}^-)对液相反应的影响。长期以来, 由于缺少原子和分子层面的动力学直观证据, e_{aq}^- 在水相中的动态分布及其对吸收光谱的影响一直备受争议。最近, Lan 等^[92]利用含时 DFT (TDDFT)、MLFF 和多时间步长 MD 研究了 e_{aq}^- 体系的动力学行为, 通过拟合基于 PBEh 杂化泛函的训练数据, 分别得到纯水和 e_{aq}^- 体系 2 个 MLFF 模型, MLFF+MD 模拟发现, e_{aq}^- 体系吸收光谱红移的本质原因在于, 温度升高导致的 e_{aq}^- 体系空腔回旋半径增加, 而非以往所认为的密度变化。

可见, 运用 MD 方法模拟催化体系动力学过程, 有助于研究复杂体系的催化机理, 探究集团效应对催化活性的影响, 从而在原子和分子层面更为精准地阐明反应机理。而先进 MLFF 的应用, 有助于进一步延长动力学模拟的时间尺度, 扩大模型的空间尺度, 丰富体系的复杂度, 从而有力推动 MD 方法

在催化机理研究领域的应用。

3 总结与展望

ML 方法的快速发展为催化反应动力学研究带来了更多机遇与挑战。本文介绍了 MLFF 方法的 basic 原理, 阐述了基于对称函数的描述符设计原理和以嵌入式网络为基础的描述符构建方法, 总结了 MLFF 方法在催化剂结构/组分演变和催化反应过程动力学模拟中的应用。基于 MLFF 的 MD 方法能实现大体系长时间的动力学模拟, 为研究催化剂作用机制带来新的机遇。同时, 基于 MLFF 的 AKMC 方法有望进一步延长时间尺度, 达到真实反应事件所需的时间尺度, 从而实现反应网络的自动构建, 有助于更为全面地阐明催化机理。

当前 MLFF 方法仍处于快速发展阶段, 展望未来 MLFF 仍面临诸多严峻挑战:

首先, 基于纯数学方法的 MLFF 没有合理描述

原子体系的本征物理约束, 导致难以从物理层面确定势函数的正确性, 因而存在迁移性差的缺陷, 导致无法外延至训练集以外的结构体系。因此, 需要进一步探究并发展具有普适性且融入物理含义的 MLFF 新方法。

其次, 训练数据集的完备性和高代表性是发展高精度 MLFF 的关键。高代表性结构数据不足将影响势函数的全局适用性, 过多重复数据会极大降低训练速度及收敛精度。然而, 催化体系的结构空间繁杂多变, 高代表性完备数据集的建立极具挑战。因此, 发展局域化学环境的快速结构搜索方法尤为重要。

再者, AKMC 方法涉及成千上万次过渡态搜索计算, 相较于 MD 方法, AKMC 对势函数连续性、全局适应性和计算效率的要求更为严苛。如何进一步提高 MLFF 的计算效率, 并减少其对数据的依赖度, 同样是一个极具挑战的问题。

参考文献:

- [1] HARUTA M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold[J]. *Catal Today*, 1997, 36(1): 153–166.
- [2] HARUTA M, KOBAYASHI T, SANO H, et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C[J]. *Chem Lett*, 1987, 16(2): 405–408.
- [3] HARUTA M, DATÉ M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles[J]. *Appl Catal Gen*, 2001, 222(1/2): 427–437.
- [4] DATÉ M, HARUTA M. Moisture effect on CO oxidation over Au/TiO₂ catalyst[J]. *J Catal*, 2001, 201(2): 221–224.
- [5] MEDFORD A J, MOSES P G, JACOBSEN K W, et al. A career in catalysis: Jens kehlet nørskov[J]. *ACS Catal*, 2022, 12(15): 9679–9689.
- [6] 武晓君, 杨金龙. 材料的理性设计与计算模拟[J]. *中国科学基金*, 2018, 32(1): 2.
WU Xiaojun, YANG Jinlong. *Bull Nat Nat Sci Found China (in Chinese)*, 2018, 32(1): 2.
- [7] 范雪婷, 黄剑兴, 樊祺源, 等. 能源材料的第一性原理模拟[J]. *中国科学: 化学*, 2018, 48(1): 9–17.
FAN Xueting, HUANG Jianxing, FAN Qiyuan, et al. *Scient Sin: Chim*, 2018, 48(1): 9–17.
- [8] ZHANG X, HAN S, ZHU B, et al. Reversible loss of core-shell structure for Ni–Au bimetallic nanoparticles during CO₂ hydrogenation[J]. *Nat Catal*, 2020, 3(4): 411–417.
- [9] TAO F, GRASS M E, ZHANG Y, et al. Reaction-driven restructuring of Rh–Pd and Pt–Pd core-shell nanoparticles[J]. *Science*, 2008, 322(5903): 932–934.
- [10] GAO F, WANG Y, GOODMAN D W. CO oxidation over AuPd(100) from ultrahigh vacuum to near-atmospheric pressures: The critical role of contiguous Pd atoms[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(16): 5734–5735.
- [11] LI Y, HU J, MA D, et al. Disclosure of the surface composition of TiO₂-supported gold–palladium bimetallic catalysts by high-sensitivity low-energy ion scattering spectroscopy[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(3): 1790–1795.
- [12] 王阳刚. 金属氧化物负载的纳米金催化剂的理论研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
WANG Yanggang. *Theoretical Studies of Gold Nanocatalysts Supported on Reducible Metal oxides (in Chinese, dissertation)*. Beijing: Tsinghua University, 2013.
- [13] DAW M S, BASKES M I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50(17): 1285–1288.
- [14] DAW M S, BASKES M I. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals[J]. *Phys Rev B*, 1984, 29(12): 6443–6453.
- [15] FINNIS M W, SINCLAIR J E. A simple empirical N-body potential for transition metals[J]. *Philos Mag A*, 1984, 50(1): 45–55.
- [16] BASKES M I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities[J]. *Phys Rev B*, 1992, 46(5): 2727–2742.
- [17] LEE B J, BASKES M I. Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential[J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(13): 8564–8567.
- [18] SENFTLE T P, HONG S, ISLAM M M, et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions[J]. *npj Comput Mater*, 2016, 2(1): 15011.
- [19] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons[J]. *J Phys Chem A*, 2001, 105(41): 9396–9409.
- [20] CORNELL W D, CIEPLAK P, BAYLY C I, et al. A Second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(19): 5179–5197.
- [21] HORNAK V, ABEL R, OKUR A, et al. Comparison of multiple Amber force fields and development of improved protein backbone parameters[J]. *Proteins Struct Funct Bioinform*, 2006, 65(3): 712–725.
- [22] LINDORFF-LARSEN K, PIANA S, PALMO K, et al. Improved side-chain torsion potentials for the Amber ff99SB protein force field: Improved protein side-chain potentials[J]. *Proteins Struct Funct Bioinform*, 2010, 78(8): 1950–1958.
- [23] WANG J, WOLF R M, CALDWELL J W, et al. Development and testing of a general amber force field[J]. *J Comput Chem*, 2004, 25(9): 1157–1174.
- [24] SUN H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(38): 7338–7364.
- [25] ZEPEDA-RUIZ L A, STUKOWSKI A, OPPELSTRUP T, et al. Probing the limits of metal plasticity with molecular dynamics simulations[J]. *Nature*, 2017, 550(26): 492.
- [26] 王阳刚, 杨小峰, 胡林华, 等. Co₃O₄ 纳米晶催化氧化甲烷的理论研究: C–H 键活化的晶面效应及活性中心[J]. *催化学报*, 2014, 35(4): 462–467.
WANG Yanggang, YANG Xiaofeng, HU Linhua, et al. *Chin J Catal (in Chinese)*, 2014, 35(4): 462–467.
- [27] ZHANG L, WANG H, CAR R, et al. Phase Diagram of a deep potential water model[J]. *Phys Rev Lett*, 2021, 126(23): 236001.
- [28] KAPIL V, SCHRAN C, ZEN A, et al. The first-principles phase diagram of monolayer nanoconfined water[J]. *Nature*, 2022, 609(7927): 512–516.
- [29] NIU H, BONATI L, PIAGGI P M, et al. Ab initio phase diagram and nucleation of gallium[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 2654.

- [30] PIAGGI P M, WEIS J, PANAGIOTOPOULOS A Z, et al. Homogeneous ice nucleation in an ab initio machine-learning model of water[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2022, 119(33): e2207294119.
- [31] QU M, HUANG G, LIU X, et al. Room temperature bilayer water structures on a rutile TiO₂ (110) surface: hydrophobic or hydrophilic?[J]. *Chem Sci*, 2022, 13(35): 10546–10554.
- [32] ZENG J, CAO L, XU M, et al. Complex reaction processes in combustion unraveled by neural network-based molecular dynamics simulation[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 5713.
- [33] BEHLER J. Four generations of high-dimensional neural network potentials[J]. *Chem Rev*, 2021, 121(16): 10037–10072.
- [34] MISHIN Y. Machine-learning interatomic potentials for materials science[J]. *Acta Mater*, 2021, 214: 116980.
- [35] ZHANG Y, WANG H, CHEN W, et al. DP-GEN: A concurrent learning platform for the generation of reliable deep learning based potential energy models[J]. *Comput Phys Commun*, 2020, 253: 107206.
- [36] BEHLER J. Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations[J]. *J Chem Phys*, 2016, 145(17): 170901.
- [37] HAN J, ZHANG L, CAR R, et al. Deep potential: A general representation of a many-body potential energy surface[J]. *Commun Comput Phys*, 2018, 23(3)[2021-06-01].
- [38] BARTÓK A P, PAYNE M C, KONDOR R, et al. Gaussian approximation potentials: The accuracy of quantum mechanics, without the electrons[J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 104(13): 136403.
- [39] BARTÓK A P, KONDOR R, CSÁNYI G. On representing chemical environments[J]. *Phys Rev B*, 2013, 87(18): 184115.
- [40] RUPP M, TKATCHENKO A, MÜLLER K R, et al. Fast and accurate modeling of molecular atomization energies with machine learning[J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 108(5): 058301.
- [41] SCHÜTT K T, SAUCEDA H E, KINDERMANS P J, et al. SchNet—A deep learning architecture for molecules and materials[J]. *J Chem Phys*, 2018, 148(24): 241722.
- [42] SHAPEEV A V. Moment tensor potentials: A class of systematically improvable interatomic potentials[J]. *Multiscale Model Simul*, 2016, 14(3): 1153–1173.
- [43] KHORSHIDI A, PETERSON A A. Amp: A modular approach to machine learning in atomistic simulations[J]. *Comput Phys Commun*, 2016, 207: 310–324.
- [44] SMITH J S, ISAYEV O, ROITBERG A E. ANI-1: An extensible neural network potential with DFT accuracy at force field computational cost[J]. *Chem Sci*, 2017, 8(4): 3192–3203.
- [45] WANG H, ZHANG L, HAN J, et al. DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics[J]. *Comput Phys Commun*, 2018, 228: 178–184.
- [46] SINGRABER A, BEHLER J, DELLAGO C. Library-based LAMMPS implementation of high-dimensional neural network potentials[J]. *J Chem Theory Comput*, 2019, 15(3): 1827–1840.
- [47] KOLB B, LENTZ L C, KOLPAK A M. Discovering charge density functionals and structure-property relationships with PROPhet: A general framework for coupling machine learning and first-principles methods[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 1192.
- [48] SCHÜTT K T, KESSEL P, GASTEGGER M, et al. SchNetPack: A deep learning toolbox for atomistic systems[J]. *J Chem Theory Comput*, 2019, 15(1): 448–455.
- [49] YAO K, HERR J E, TOTH D W, et al. The TensorMol-0.1 model chemistry: A neural network augmented with long-range physics[J]. *Chem. Sc.*, 2018, 9(8): 2261–2269.
- [50] DOERR S, MAJEWSKI M, PÉREZ A, et al. TorchMD: A deep learning framework for molecular simulations[J]. *J Chem Theory Comput*, 2021, 17(4): 2355–2363.
- [51] ARTRITH N, URBAN A. An implementation of artificial neural-network potentials for atomistic materials simulations: Performance for TiO₂[J]. *Comput Mater Sci*, 2016, 114: 135–150.
- [52] LI L, LI H, SEYMOUR I D, et al. Pair-distribution-function guided optimization of fingerprints for atom-centered neural network potentials[J]. *J Chem Phys*, 2020, 152(22): 224102.
- [53] 王涵. 机器学习原子间相互作用建模[J]. *计算数学*, 2021, 43(3): 261–278.
- WANG Han. Mathem Numer Sin (in Chinese), 2021, 43(3): 261–278.
- [54] BEHLER J, PARRINELLO M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 98(14): 146401.
- [55] BEHLER J. Atom-centered symmetry functions for constructing high-dimensional neural network potentials[J]. *J Chem Phys*, 2011, 134(7): 074106.
- [56] BEHLER J. Constructing high-dimensional neural network potentials: A tutorial review[J]. *Int J Quantum Chem*, 2015, 115(16): 1032–1050.
- [57] ZHANG L, HAN J, WANG H, et al. Deep potential molecular dynamics: A scalable model with the accuracy of quantum mechanics[J]. *Phys Rev Lett*, 2018, 120(14): 143001.
- [58] ZHANG L, HAN J, WANG H, et al. End-to-end Symmetry Preserving Inter-atomic Potential Energy Model for Finite and Extended Systems[C]//Montréal, Canada: arXiv:1805.09003, 2018.
- [59] MILLS G, JÓNSSON H. Quantum and thermal effects in H₂ dissociative adsorption: Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems[J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 72(7): 1124–1127.
- [60] MILLS G, JÓNSSON H, SCHENTER G K. Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen[J]. *Surf Sci*, 1995, 324(2/3): 305–337.
- [61] HENKELMAN G, JÓNSSON H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. *J Chem Phys*, 2000, 113(22): 9978–9985.
- [62] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JÓNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. *J Chem Phys*, 2000, 113(22): 9901–9904.
- [63] KÜHNE T D, IANNUZZI M, DEL BEN M, et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package—quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations[J]. *J Chem Phys*, 2020, 152(19): 194103.
- [64] BRANDENBURG J G, ZEN A, ALFÈ D, et al. Interaction between water and carbon nanostructures: How good are current density functional approximations?[J]. *J Chem Phys*, 2019, 151(16): 164702.
- [65] FREY H, BECK A, HUANG X, et al. Dynamic interplay between metal nanoparticles and oxide support under redox conditions[J]. *Science*, 2022, 376(6596): 982–987.
- [66] TESCHNER D, BORSODI J, WOOTSCH A, et al. The roles of subsurface carbon and hydrogen in palladium-catalyzed alkyne hydrogenation[J]. *Science*, 2008, 320(5872): 86–89.
- [67] SANKAR M, DIMITRATOS N, MIEDZIAK P J, et al. Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(24): 8099.
- [68] MICHAELIDES I N, DIXON D J. Catalytic stereoselective semihydrogenation of alkynes to *E*-alkenes[J]. *Angew Chem Int Ed*,

- 2013, 52(3): 806–808.
- [69] WANG Y, LE J, LI W, et al. *In situ* spectroscopic insight into the origin of the enhanced performance of bimetallic nanocatalysts towards the oxygen reduction reaction (ORR)[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(45): 16062–16066.
- [70] SUN Q, WANG N, FAN Q, et al. Subnanometer bimetallic platinum–zinc clusters in zeolites for propane dehydrogenation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(44): 19450–19459.
- [71] LIU S, LI Y, YU X, et al. Tuning crystal-phase of bimetallic single-nanoparticle for catalytic hydrogenation[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 4559.
- [72] GUAN Q, ZHU C, LIN Y, et al. Bimetallic monolayer catalyst breaks the activity–selectivity trade-off on metal particle size for efficient chemoselective hydrogenations[J]. *Nat Catal*, 2021, 4(10): 840–849.
- [73] PALMER C, UPHAM D C, SMART S, et al. Dry reforming of methane catalysed by molten metal alloys[J]. *Nat Catal*, 2020, 3(1): 83–89.
- [74] LIU S, LI Y, YU X, et al. Tuning crystal-phase of bimetallic single-nanoparticle for catalytic hydrogenation[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 4559.
- [75] STUDDT F, ABILD-PEDERSEN F, BLIGAARD T, et al. Identification of non-precious metal alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1320–1322.
- [76] KYRIAKOU G, BOUCHER M B, JEWELL A D, et al. Isolated metal atom geometries as a strategy for selective heterogeneous hydrogenations[J]. *Science*, 2012, 335(6073): 1209–1212.
- [77] SONG Y, OZDEMIR E, RAMESH S, et al. Dry reforming of methane by stable Ni–Mo nanocatalysts on single-crystalline MgO[J]. *Science*, 2020, 367(6479): 777–781.
- [78] ZHANG H, WATANABE T, OKUMURA M, et al. Catalytically highly active top gold atom on palladium nanocluster[J]. *Nat Mater*, 2012, 11(1): 49–52.
- [79] CHEN M, KUMAR D, YI C W, et al. The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold[J]. *Science*, 2005, 310(5746): 291–293.
- [80] ZHOU C, NGAN H T, LIM J S, et al. Dynamical study of adsorbate-induced restructuring kinetics in bimetallic catalysts using the PdAu(111) model system[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(33): 15132–15142.
- [81] GARZA R B, LEE J, NGUYEN M H, et al. Atomistic mechanisms of binary alloy surface segregation from nanoseconds to seconds using accelerated dynamics[J]. *J Chem Theory Comput*, 2022, 18(7): 4447–4455.
- [82] HENKELMAN G, JÓNSSON H. Long time scale kinetic Monte Carlo simulations without lattice approximation and predefined event table[J]. *J Chem Phys*, 2001, 115(21): 9657–9666.
- [83] XU L, HENKELMAN G. Adaptive kinetic Monte Carlo for first-principles accelerated dynamics[J]. *J Chem Phys*, 2008, 129(11): 114104.
- [84] LI L, LI X, DUAN Z, et al. Adaptive kinetic Monte Carlo simulations of surface segregation in PdAu nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(21): 10524–10535.
- [85] LI X, WANG C, TANG J. Methane transformation by photocatalysis[J]. *Nat Rev Mater*, 2022, 7(8): 617–632.
- [86] BÖLLER B, DURNER K M, WINTTERLIN J. The active sites of a working Fischer–Tropsch catalyst revealed by operando scanning tunnelling microscopy[J]. *Nat Catal*, 2019, 2(11): 1027–1034.
- [87] LI J, HE Y, TAN L, et al. Integrated tuneable synthesis of liquid fuels via Fischer–Tropsch technology[J]. *Nat Catal*, 2018, 1(10): 787–793.
- [88] LI L, ZENG X C. Direct simulation evidence of generation of oxygen vacancies at the golden cage Au₁₆ and TiO₂ (110) interface for CO oxidation[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(45): 15857–15860.
- [89] WANG Y G, MEI D, GLEZAKOU V A, et al. Dynamic formation of single-atom catalytic active sites on ceria-supported gold nanoparticles[J]. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 6511.
- [90] LI P, JIANG Y, HU Y, et al. Hydrogen bond network connectivity in the electric double layer dominates the kinetic pH effect in hydrogen electrocatalysis on Pt[J]. *Nat Catal*, 2022, 5(10): 900–911.
- [91] GALIB M, LIMMER D T. Reactive uptake of N₂O₅ by atmospheric aerosol is dominated by interfacial processes[J]. *Science*, 2021, 371(6532): 921–925.
- [92] LAN J, V. RYBKIN V, PASQUARELLO A. Evolution of Aqueous Electron with Varying Temperature[R]. *Chemistry*, 2022.