

·学科进展·

计算催化：催化研究中的计算机实验方法

郭向云 钟炳

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

[摘要] 介绍计算催化这一新兴交叉学科的基本特点、主要内容以及所用的研究方法等, 简释目前研究的进展情况以及作者对该学科发展的看法。

[关键词] 催化, 模拟, 计算机实验

长期以来, 催化研究一直沿着两个方向发展: 一是寻找可能具有工业应用价值的催化剂并不断加以改善; 二是发展能描述催化作用过程或与之相关的理论, 力图在原子水平上理解催化过程的实质。两方面的研究结果相辅相成、互为补充, 促进了催化科学的发展。但由于催化过程的复杂性, 催化理论的发展还远不能满足催化实践的要求。催化研究的主要目的是开发具有工业应用价值的催化剂。在催化研究中重复性劳动比较多, 繁琐费时, 人力和物力消耗比较大。几十年来, 催化科学虽然取得了很大成就, 积累了非常多的实验现象, 对这些现象也提出了一些看法, 但这些看法孰是孰非, 一时没有合适的判据; 而且, 由于受现有仪器设备的限制, 许多实际问题无法弄清楚。因此, 在催化研究中, 要判断一个理论是否正确, 目前还很难找到具有充分说服力的判别性实验。

近十多年来, 计算机实验方法在自然科学的许多领域取得了巨大成功。然而在催化科学中, 除了过程控制和数据处理以外, 计算机的应用还十分有限。将计算机模拟技术和催化相结合, 利用“计算机实验”方法来研究催化科学中遇到的复杂实际问题, 以快捷地得到与实验效果相同的数据或图形等, 这对加速催化科学的发展, 将具有很大的潜力。

1 计算机实验方法

计算催化中用到的模拟方法很多, 这里仅对近十多年来引起人们重视的专家系统, 神经网络, 蒙特卡罗 (Monte Carlo, MC) 以及分子动力学 (Molecular Dynamic, MD) 等方法作一简单介绍。

1.1 专家系统方法

专家系统方法是将人类专家解决问题的知识与经验总结为规律, 依据数据库、知识库及计算机的运算能力, 采用一定的推理模式, 模拟人的逻辑思维过程, 对具体问题作出决断。它主要由知识库、推理机、知识获取和结果解释等几部分组成。它的一个重要特点就是能够在不确定、不完备的知识条件下进行演绎和推理。例如, 在设计新催化剂时, 可能需要有关

本文于1997年1月27日收到。

目标反应、催化剂制备化学及表面科学等很多方面的知识, 其中很大一部分是由模糊的经验性规律组成。用专家系统方法处理这些问题时, 首先要把这些知识加以收集, 归纳总结成知识库; 然后建立适当的推理机制, 包括人机对话的界面, 负责对知识库、外部数据库和中间反馈结果调用处理的控制结构, 以及能够判断由控制结构得来的数据是否合乎要求的推理机等。目前, 专家系统方法在催化中主要用于催化剂的设计和改进行等经验性较强的领域。

1.2 人工神经网络方法

人工神经网络方法, 是在现代生物学对人脑组织结构性能的研究基础上提出来的。它是由大量的简单处理单元(类似人脑组织中的神经元)广泛连结组成的网络, 能够模拟一些复杂系统的行为特性。人工网络具有一些智能特性, 比如能够学习, 即根据外界环境反馈回来的信息修改自身的行为; 能够概括, 即能从外界反馈回来的众多信息中抓住主要的信息; 还能够抽取, 即根据以前获得的知识积累通过归纳和演绎得出新的规律。目前, 神经网络方法已经在信息处理等方面得到了广泛应用, 而且已经研制出了许多具有实用价值的神经网络系统。在催化研究中, 神经网络方法的应用还不多。侯昭胤等人把神经网络方法用于丙烷氨氧化催化剂的辅助设计, 将丙烷转化率和丙烯腈选择性作为目标值, 以评价过的催化剂配方变化值作为自变量, 经培训后该网络可以预测催化剂的最优组成。实际上, 在构造催化剂设计的专家系统时, 利用神经网络的学习方法构造专家系统的知识库, 是较人工方法获得知识更为有效、自然的一种方法。因此, 在不远的将来相信这种方法会在催化研究中发挥重要作用。

1.3 蒙特卡罗方法和分子动力学方法

蒙特卡罗(MC)和分子动力学方法是两种最常用的从原子、分子水平上模拟实际体系的计算机方法。它们的共同特点是, 都有建立分子模型、选择势能函数以及确定边界条件等几个步骤; 而其基本区别就是从位形空间的取样不同。对MC方法而言, 一个位形的产生是通过对一个随机选择的分子作平移、转动及结构调整等来实现的, 这个新产生的位形能否被接受, 则取决于Metropolis取样规则。而在分子动力学方法中, 新位形的产生是由运动方程决定的。在两种方法中, 系统的发展方向都是由体系内部分子和原子间相互作用决定的。

近年来在催化研究中应用得较多的一种计算机模拟方法, 是以粒子随机行走为特征的MC方法。它抓住了MC方法的基本思想, 又结合了催化过程的具体特点, 因此在催化研究中应用得比较广泛, 比较成功的例子就是对CO催化氧化反应的模拟。它先把催化剂表面表示成一个二维网络, 网络结点表示活性中心。模拟时, 先从气相中取一个分子, 随机地扔到一个活性中心上, 如果该活性中心是空的, 则发生吸附; 如发生吸附的是CO, 则检查周围相邻活性位上是否有吸附的氧原子, 若有, 则发生反应生成CO₂离开表面; 如发生吸附的是O₂, 则先解离成两个氧原子, 然后看这两个氧原子能否与相邻活性位上吸附的CO反应。用这种模型得到的结果与单晶表面上CO氧化反应的动力学特征非常相似。

这种方法可以分为3个主要步骤: (1) 根据研究的具体问题, 确定一个粒子活动的空间(类似“元胞”的概念)。比如表面催化反应的基本过程是在催化剂表面上进行的, 那么这个“活动空间”就是一个表面。(2) 把要模拟的具体过程的细节告诉计算机, 使计算机能够实现这个过程。这一步是最重要的, 也是最难的一步, 它取决于对实际过程理解的深刻程度。(3) 记录和整理模拟结果, 计算机把所需要的结果输出并加以分析整理。从上面介绍可以看出, 利用计算机模拟方法研究具体催化问题就和在实验室里作实验差不多, 只不过是

计算机来完成的,因此称之为“计算机实验”可能更确切些。

2 国内外研究概况

在催化研究中,催化剂活性组分的选择以及制备条件的控制等都具有强烈的经验性,因此,专家系统方法在这方面的应用比较早,也比较成功。Foley等曾在前人研究高纯度乙醇制备催化剂的实验基础上开发出了一个相应的专家系统。我国的李永旺、廖代伟等也在催化剂辅助设计专家系统方面作了一定的工作。近年来,MC和MD模拟方法在催化研究中的应用已经引起了人们的注意。我们曾用MC方法研究了氧化物超细粒子催化剂在还原过程中表面组成和结构的变化,以及催化剂表面分形性质对催化反应动力学的影响,取得了一些比较好的结果。

从国内外研究情况来看,计算机实验方法在催化中的应用主要有以下几个方面:(1)金属微原子簇的研究。小金属颗粒在多相催化中起着非常重要的作用,常规的实验方法不能适用于这种特殊体系,理论上研究这些体系又要用到复杂的量子力学计算方法。因此,很多人都用模拟的方法来研究颗粒的微观结构与其宏观性能之间的关系。例如,Vlachos等用MC方法研究了Ni和Pd原子形成的纳米颗粒,发现颗粒结构及表面能等都与所含原子数有很大关系。Strohl等人用MC方法研究了负载的双金属催化剂,Au-pt、Cu-pt等体系,发现两种金属原子的分散情况会影响体系的吸氢行为。(2)表面吸脱附过程的模拟。固体表面的吸脱附过程也是用计算机模拟方法研究得比较多的领域之一,对固体表面的程序升温脱附过程,用模拟方法可以得到与实验相一致的结果。对气体分子在固体表面上的前驱态吸附,通过模拟,人们发现粘附系数不仅与化学吸附态的表面扩散有关,而且还与表面的几何形貌有关。(3)分子筛催化剂内扩散过程的研究。分子筛颗粒中的扩散,既有孔道内扩散,也有吸附态物种的表面迁移,实验或理论研究都有相当大的难度。对分子筛孔道中发生的一些简单反应,如二甲苯的异构化等,利用模拟方法可以得到与用传统数学模型方法得到的完全相同的结果,而且都与实验结果一致。另外,对分子筛内结焦失活过程的MC研究,也得到了与实验相一致的结果。(4)表面反应机理的模拟。1986年,Ziff等人利用MC方法模拟了CO在单晶表面上催化氧化生成CO₂的反应,发现气相浓度变化时存在两个临界点,从而引起了人们的广泛注意。随后,又有不同的作者用此方法研究了H₂氧化及F-T合成等不同的反应,取得了一些有意义的结果。我们也用MC方法研究了CO甲烷化反应中表面扩散对反应动力学行为的影响。(5)催化剂表面几何形貌对反应动力学行为影响的研究。研究表面几何形貌的影响,一般都把催化剂表面看做分形。由于计算机可以方便地产生各种各样的分形图案并给出其分维数,因此,这方面的工作主要都是通过计算机实验来进行的。

计算机实验方法在催化研究中几个主要方面的应用已初见成效。但是,由于研究者所属的专业领域不同,其中多数都是非催化领域的研究人员,研究的重点也就不一定都是催化问题,所以还没有形成一个比较完整的学科体系。

3 有关计算催化的几点看法

计算催化是一门新兴的交叉学科,它的主要任务应该是在催化理论和催化实践之间建立一座相互沟通、相互交流的桥梁,解决催化研究中的一些实际问题;减少催化研究中的重复

性劳动, 从而减少人力和财力的消耗。

由于这门学科是利用飞速发展的计算机技术, 因此希望催化领域中有更多的年轻人投身到这一新兴的学科中来, 并把其它学科中新出现的一些先进思想结合到自己的研究工作中, 作出高水平研究成果。同时, 还必须有催化领域内老专家的指导和帮助, 把他们对具体催化问题的深刻理解和看法与这一先进方法结合起来, 才可能取得成功。

计算催化这门学科正处于形成阶段, 还有很多问题有待解决。首先由于这些计算方法开始并不是在催化研究中发展起来的, 应用时一般都要作一些相应修改。因此应该针对具体的催化问题, 选择和发展合适的计算机实验方法。其次, 就是模拟和实验应该进一步结合起来。因为许多模拟所需要的结果在公开发表的实验研究报告中很难找到, 所以目前模拟工作和理论联系比较多, 而和实验联系较少。因此, 我国一些在催化基础研究方面有积累和自己特色的实验室应该大力开展这方面的研究。国外已经有了不少用于计算催化研究的商业软件, 而我国目前还没有, 这也说明我国在计算催化方面投入的人力和物力都还不够, 亟待给予重视和支持。

COMPUTATIONAL CATALYSIS: COMPUTER EXPERIMENTS IN CATALYSIS RESEARCH

Guo Xiangyun Zhong Bing

(*Institute of Coal Chemistry, CAS, Taiyuan 030001*)

Abstract A new crossing subject, computational catalysis, and its main characteristics, objects and methods are introduced in this paper. Moreover, the development of the new subject at present is briefly reviewed, and some of the authors' viewpoints on the subject are presented.

Key words catalysis, simulation, computer experiments

· 信 息 ·

“第三届国际系统科学与系统工程会议”将在北京召开

“第三届国际系统科学与系统工程会议”将于1998年8月25—28日在北京召开。这是由中国系统工程学会、国际系统研究联合会(IFSR)、IEEE的SMC分会和日本系统研究所联合召开的系列国际会议。本次会议在理论方面将讨论系统理论和系统科学的方法论, 在应用方面将侧重于对宏观经济和可持续发展的讨论, 在具体方法方面则侧重于软优化方法, 如遗传算法、模拟退火等进化优化方法、神经网络的讨论。

此次大会将有中、美、英、俄、日、法、加、德、意、韩、荷、澳等十几个国家和地区的200余代表与会。

(国际合作局 王丽汴 供稿)