了解合理催化剂设计的总体催化活性趋势是非均相催化的核心目标之一。在过去的二十年中，密度泛函理论（DFT）和表面动力学的发展使得在基于描述符的框架内理论上评估和预测催化剂的催化活性变化变得可行。

通过调控电子结构在分子尺度上控制物质的目的并不局限于催化材料。这是化学，物理学和材料科学领域的一个普遍挑战，在电池2的材料，储氢3，光吸收4和用于均相催化的分子5,6等几个领域都取得了长足的进步。表面的催化特别适合于电子结构工程，这主要是因为原子尺度特性与宏观功能（动力学）之间的联系得到了很好的发展。另外，通过大量的吸附和反应现象7-12定量表面实验研究，表面反应的理论描述得到了极大的增强。在这里，我们回顾一些基于计算机的固体催化剂设计的第一个例子。我们介绍了许多将催化性能与性能联系起来的概念 催化剂表面，然后讨论表面电子结构如何确定催化性能。最后，我们讨论了未来的一些挑战。

在比较一系列不同的金属表面作为甲烷化反应的催化剂时（图3a），发现CO活化的壁垒以及CH 4和H 2 O形成的壁垒与甲烷的稳定性密切相关。表面上的C和O。它们越稳定，CO离解的势垒越低，并且对于CH 4和H 2 O形成的势垒变得越高。实际上，发现这三种活化能都与布朗斯台德-埃文斯-波兰尼（BEP）型关系中的反应能成线性比例关系（CO解离见图3b）28,30-32。这种相关性直接导致速率与CO的解离化学吸附能Ediss之间的火山关系（参考资料33；见图3c）。原因是在弱耦合的极限内（E diss仅有一点负值），BEP关系给出了反应物离解的障碍会很高而速率会很低。对于强耦合（E极负）， 吸附的活​​化能很小，但现在形成产品的障碍将很大。在这两个限制之间必须存在最佳的交互作用强度-这被称为Sabatier原理34。图3显示，计算可以用来量化相互作用强度，从而可以在此基础上理解甲烷化率的实验数据。因此，E diss是不同催化剂对甲烷化反应的催化活性的良好描述，我们可以从图3中确定其最佳值。通常，根据不同的重要表面中间体的数量，可能会有多个描述。由于发现许多分子的吸附能彼此成比例，这一事实极大地限制了自变量的数量35。对于甲烷化反应，例如，一种金属吸附的CH，CH 2和CH 3的键能随C吸附的键能线性变化 表面至下一个表面，对于OH与O的吸附能也是如此。在非均相催化中，速率与吸附能之间的火山关系已得到广泛认可。多年来，中间体的吸附能一直不易获得，各种热力学数据（例如氧化物形成的热量）被用作描述子36。随着足够精确的DFT计算的出现，这种情况已经完全改变，对于许多系统33,37,38而言，根据计算出的吸附能确定了催化活性的描述符。总催化速率与吸附能之间的火山状关系可以解释图2所示的实验与理论之间的某些良好一致性。接近火山顶部时，速率仅弱地取决于吸附能的绝对强度。

dband模型有助于我们理解催化作用中的键形成和化学反应性4–6,11,12。在1990年代，金属的电子性质与其化学反应性之间的关系开始确立。一个具有里程碑意义的出版物解释了Hammer和Nørskov4提出的金的贵金属特性。从那时起，d带理论被广泛用于描述过渡金属表面上的键形成，这些过渡金属对d带的填充不同。考虑到金属表面和被吸附物之间的相互作用，与宽谱带的耦合导致被吸附物的电子态变宽和向下移动（图2a）。通常，相对于费米能级，d态的能级越高，反键态的能级越高，被吸附物与金属表面之间的键越强。根据电子结构分析，采用了该原理来解释催化性能。 相应的活动站点。

为了改善对金属表面d谱带能级的描述，将d谱带的平均能量，即d谱带中心，引入了d谱带理论13,14。通过计算金属表面的dband中心，可以确定吸附物与金属的相互作用，如下所示：dband中心较高（较低）的金属部位对吸附物的亲和力较强（较弱），因为吸附物金属的填充量减少（增加）反键态。例如，如果Pt（111）的下表面被另一种金属替代，则表面Pt原子的d­带中心将发生位移14。有趣的是，表面Pt的d­带中心与H 2和O 2的解离吸附能成比例。负带中心越小，离解吸附强度越强。这些结果对于催化剂设计很有用，

从一种金属到另一种金属的吸附能（以及因此的催化活性）的变化取决于表面的电子结构。事实证明，对于过渡金属，吸附物价态与金属d状态之间的耦合很大程度上描述了这种变化。规则是，相对于金属的最高占据态（费米能），d态的能量越高，与被吸附态的相互作用越强。原因是，当d状态接近费米能量时，抗键合状态可在其上方偏移并变为空（或键合状态可在其下方偏移并变为占据）。这增加了粘合强度。图4a建立了从一种金属到另一种金属的吸附能变化与d状态能量转移的关系。图4b，c显示了更微妙的效果：可以通过插入另一种金属（镍， 钴，铁等），这直接影响氧和氢的吸附能。它显示了如何改变表面铂原子的金属配体如何实质上改变其化学性质。

多相催化中最基本的概念之一是火山曲线[1]。根据经验已经确定，当将某反应的催化剂活性作为与催化剂表面形成与反应物，反应中间体或产物形成化学键的能力有关的参数的函数作图时，可获得火山曲线。 [2,3]。从科学的角度来看，这种关系很有趣，因为它们指出了反应的重要方面，并且在寻找新催化剂时也可用作指导[4,5]。与火山曲线有关的一个重要问题是催化活性取决于哪些基本参数。活性已经与催化剂的各种电子性能相关[1]，并且将活性与键能相关联似乎是自然的。在这里，已经使用了由整体碳化物或氧化物性质[5,6]或各种原子或分子化学吸附能[7]衍生的键能。 问题是哪种能源最相关。另外，存在寻找有关表面热化学数据的系统数据库的问题。许多火山曲线是随地层热量的函数绘制的，这与后一个问题有关—只有大量的热化学数据可广泛获得。在本文中，我们将解决这两个问题。我们将详细讨论描述金属表面催化活性的最相关相互作用能的选择，并且我们将基于密度泛函理论计算提供广泛的表面热化学数据库。

下面的讨论基于这样的假设，即高表面积催化剂中负载的金属纳米颗粒可以看作是由具有不同局部几何形状（不同的小面或边缘，拐角，台阶和纽结）的表面分布组成。对于金属而言，这是一个很好的近似值，在这种情况下，通过流动电子进行屏蔽会引入所谓的“近视” 23,24，这样，只能在屏蔽长度内（通常为几埃或在几微米）上测量到表面的扰动。一个晶格常数的阶数。对于非常小的粒子，在这些粒子中，电子不再是流动的，此图会破裂-发生这种情况的确切大小仍然是一个悬而未决的问题。近视意味着可以将不同类型的地面位置或局部几何形状视为彼此独立。这也意味着载体的作用被限制在非常接近金属颗粒和载体之间的界面的区域。这样的效果可以是 有趣，但我们将不在此处进一步讨论。因此，我们在本处理中隐含包括的载体效应就是那些与载体影响催化金属纳米粒子的尺寸和形状的方式有关的载体效应。任何催化反应都由一系列基本反应组成。我们将逐一研究不同局部几何形状对基本表面反应的不同类型的速率的影响，然后将其汇总在结构影响的描述中以进行完整的反应。几何结构可以通过两种方式影响反应中间体的稳定性和化学反应的活化能。一个效果完全是电子的，而另一个效果则纯粹是几何的。

电子效应是由于在不同环境中的表面金属原子具有略微不同的局部电子结构，因此它们在吸附和反应时均与分子发生不同的相互作用。对于过渡金属，人们普遍发现，d带中心是表面原子与被吸附物相互作用的投射在d轨道上的态密度的第一矩，是对原子能力的良好衡量标准。讨论与吸附物形成键。 25–28低配位数的晚期过渡金属原子（开放表面，台阶，边缘，扭结和拐角）往往具有较高的d态，因此与高金属配位的紧密堆积表面上的原子相比，其与被吸附物的相互作用更强，伴有较高的配位数。

这些比例关系揭示了影响不同材料的催化趋势的因素。基于比例关系，研究人员可以选择一种或几种特性，称为反应性描述符，以关联表面反应能和活化势垒。这样，基于所有基本反应步骤的活化能和反应能的高维动力学模型被减少到一系列反应性描述子所描述的几个维度，这可以预测催化性能的趋势。使用缩放关系来构建反应性描述符已被深入研究（图1）。时间线包括最早的基于d带理论的过渡金属催化剂的电子描述符，该描述符将反应中间体的结合强度与金属4-6的d带电子结构联系起来。时间轴详细介绍了电子描述符，结构描述符，二进制描述符（其中 同时考虑了电子和结构特性）和基本通用描述符7-10。

在本综述中，我们讨论了不同催化体系中的反应性描述符，同时考虑了比例关系的局限性和打破这些已建立比例关系的策略。此外，我们旨在为催化剂的未来计算设计奠定基础。

尽管寻找能够将甲烷直接转化为高价值的商品化学品和液体燃料的催化剂已经进行了一个多世纪，但仍未开发出一种可行的选择性甲烷活化工业方法。 1电子结构计算在此搜索中正发挥着越来越重要的作用，但是大规模的材料筛选工作因计算成本高昂的过渡态势垒计算而受到阻碍。本信的目的是双重的。首先，我们表明，对于通过自由基中间体进行的各种催化剂，可以建立使用单个通用描述符预测C-H活化势垒的统一框架。其次，我们将这种缩放方法与活性位点形成的热力学分析相结合，以提供甲烷活化速率图。我们的模型成功地合理化了可用的经验数据，并为以后超越的催化剂设计策略奠定了基础 不同的催化剂类别。

甲烷是相对惰性的，并且已经对其活化进行了许多不同种类的催化剂的研究。在所有催化剂材料中，观察到两种不同的过渡态（TS）几何形状之一2（图S1）。对于某些催化剂，例如非贵金属和某些氧化物，可以使用不饱和表面原子来稳定TS 3-6中的甲基。但是，如果CH 3-表面的相互作用在能量上不利7或在几何上不可访问8，则观察到自由基状的TS 2,9-13。用于烷烃活化的许多最有希望的催化剂都属于第二类：阳离子交换沸石11,14-17，金属有机骨架（MOF）18,19和用于烷烃部分氧化的修饰石墨烯纳米片（GN）20，以及某些氧化物2,21和沸石22用于甲烷的氧化偶联（OCM）。