

# Моделирование физико-химических процессов на каталитических наночастицах

*В.И. Елохин*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск

Новосибирский государственный университет

Simulation of physicochemical processes proceeding over catalytic nanoparticles

*V.I. Elokhin*

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk*

*elokhin@catalysis.ru*

Большинство катализаторов, используемых в химической промышленности, энергетике, экологических системах, и т.п., являются нанесенными (активные частицы, размером 1-100 нанометров, располагаются обычно на внутренней поверхности пористого носителя). В последнее десятилетие наблюдается существенный прогресс в направлении создания модельных нанесенных катализаторов с заранее заданными свойствами (размер частиц, их форма, распределение по поверхности носителя) [1]. Эти свойства могут быть охарактеризованы на молекулярном уровне современными физическими методами исследования поверхности, также появившимися не так давно. Несмотря на высокий уровень, достигнутый в технике приготовления, охарактеризования и управления состоянием нанокатализаторов, "познавательный" потенциал одних лишь экспериментальных результатов достаточно ограничен, поскольку получаемые данные требуют количественной интерпретации. Это может быть сделано лишь с использованием математических моделей, обеспечивающих корректное описание массива экспериментальных результатов. Теоретическое исследование кинетики каталитических реакций на наночастицах наталкивается на существенные трудности, что приводит к необходимости использования новых нетрадиционных математических моделей, большинство из которых (если не все) являются стохастическими (имитационными). Это обуславливается особенностями протекания реакций на наночастицах, поскольку в моделях должно учитываться влияние изменений структуры поверхности, возникающих в ходе реакции, так же как и изменения формы, размера и степени дисперсности нанесенных частиц, которые могут существенно изменять удельную каталитическую активность и кинетику реакции.

Таким образом, для более глубокого понимания кинетических закономерностей мы обязаны в данном случае учитывать на молекулярном уровне «врожденную» и «индуцированную» неоднородность нанесенной каталитической частицы. Кроме того, катализ на наночастицах чрезвычайно интересен с точки зрения фундаментальной науки, так как свойства таких систем весьма сильно отличаются от свойств аналогичных систем большего размера. В частности, структура

поверхности нанесенных наночастиц не является фиксированной и может претерпевать значительные морфологические изменения в ходе протекания гетерогенной каталитической реакции [2]. Этот эффект «подстраивания поверхности под реакцию» есть одно из подтверждений тезиса Г.К. Борескова о воздействии реакционной среды на катализатор.

Традиционный подход к моделированию кинетики каталитических реакций, протекающих на нанесенных катализаторах, состоит в использовании макроскопических уравнений, интегрально описывающих элементарные физико-химические процессы (адсорбция, десорбция, реакция, диффузия). Однако в реальности эти процессы реализуются на совокупности активных центров, расположенных на различных кристаллических гранях, состоящих из террас, ступеней, выступов, точечных дефектов. Кинетические константы элементарных стадий могут зависеть от локального окружения (конфигурации) конкретного активного центра и могут изменяться вследствие воздействия реакционной среды на морфологию каталитической поверхности. Весьма важным является также нелинейное синергетическое взаимодействие различных граней, составляющих поверхность наночастицы. Геометрическая форма и морфология поверхности нанесенных наночастиц металла (не будем пока рассматривать катализаторы более сложного состава) зависят от их размера, свойств носителя (включая взаимодействие металл-носитель), температуры и способа приготовления. Основные причины различия кинетических закономерностей каталитических реакций на монокристаллах, массивных катализаторах и наночастицах следующие [3,4]: 1) разная каталитическая активность различных граней, составляющих поверхность малой каталитической частицы, вносит вклад в суммарную активность частицы сложным нелинейным образом, вследствие диффузии адсорбированных веществ через границы граней; 2) возможные изменения формы, размера и морфологии поверхности наночастиц вследствие воздействия реакционной среды, приводящие к изменению активности и селективности реакции; 3) химическая модификация наночастиц вследствие взаимодействия металл-носитель, особенно важная для малых (< 3 нм) частиц; 4) влияние диффузии адсорбированных веществ по поверхности носителя к активной частице и наоборот (спилловер). Особенно ярко эти эффекты проявляются при уменьшении размера частиц (в диапазоне от 1 до 100 нм). Эти особенности нанесенных наносистем (рис. 1) диктуют особые требования к теоретическим моделям для описания каталитических свойств наночастиц и кинетики протекающих на них реакций.

Поэтому с помощью традиционного подхода, основанного на использовании дифференциальных и алгебраических уравнений, достаточно сложно получить обоснованную взаимосвязь между структурными характеристиками катализатора и его каталитическими свойствами. Наиболее эффективным инструментом для описания пространственно-временной динамики адсорбатов на реальной каталитической поверхности, структура которой может изменяться под влиянием реакции, являются модели, учитывающие «врожденную» неоднородность наночастиц на молекулярном уровне.

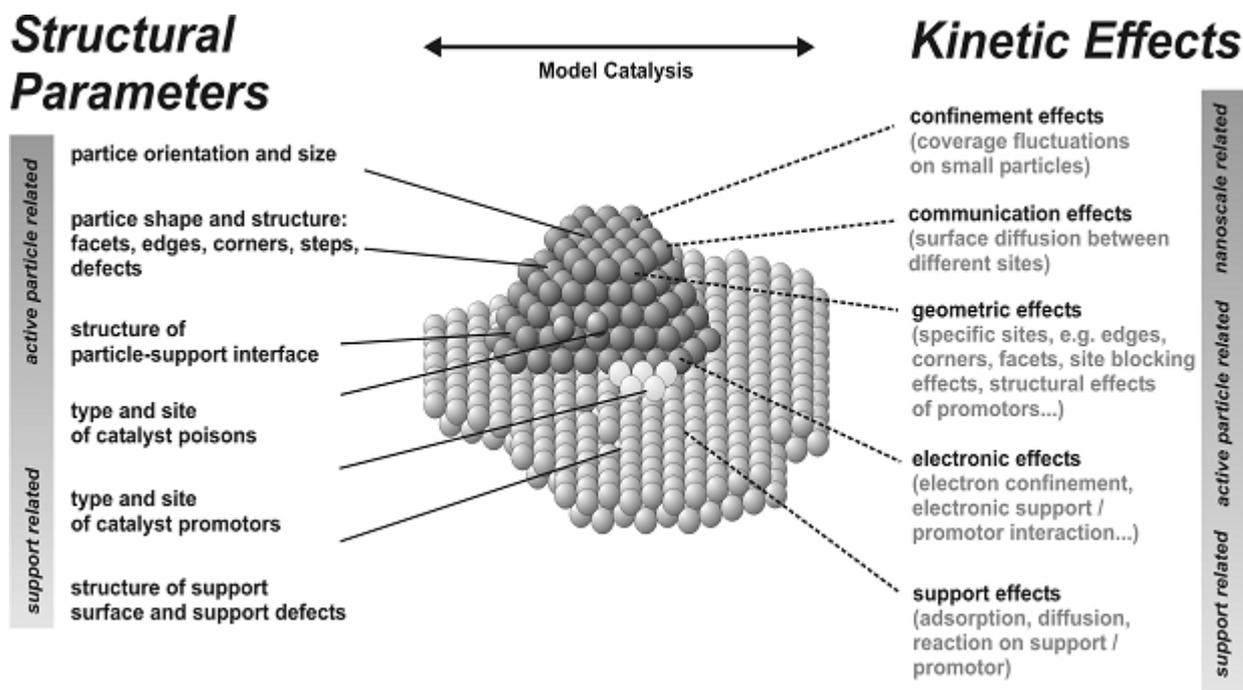


Рис. 1. Взаимовлияние структурных параметров нанесенной каталитической частицы и кинетики реакции [J. Libuda, et al., *Monatshefte für Chemie*, **136** (2005) 59-75]

Существуют три основных класса такого рода подходов к моделированию: молекулярная динамика; Монте-Карло алгоритмы для нахождения термодинамически равновесных свойств моделируемых систем (например, алгоритм Метрополиса, и т.п.); и так называемые кинетические (или динамические) методы Монте-Карло. Несмотря на потенциальные возможности молекулярной динамики, её использование для анализа физико-химических процессов на нанесенных катализаторах довольно ограничено вследствие малых временных и пространственных масштабов, характерных для этого подхода. Наиболее эффективным подходом для моделирования пространственно-временной динамики адсорбированных веществ на реальных каталитических поверхностях, структура и свойства которых могут изменяться под воздействием реакции, являются стохастические модели, основанные на процедурах Монте-Карло. Метод Монте-Карло рассматривает динамику процессов, протекающих на каталитической поверхности, как случайную Марковскую цепь элементарных событий (адсорбция, реакция, диффузия, локальная реконструкция поверхности, и т.п.) на активных центрах катализатора, имитируемых ячейками решетки с предварительно заданной жесткой или динамически меняющейся структурой. К очевидным недостаткам стохастических методов можно отнести очень большой объем вычислений. К основным достоинствам этих методов можно отнести следующие: а) возможность независимого рассмотрения локального окружения каждой адсорбированной молекулы или каждого как активного, так и неактивного центра поверхности; б) достаточно простая алгоритмическая реализация практически любых представлений о протекающих процессах в рамках обобщенной модели решеточного газа; в) возможность включения в модель физико-химических процессов (даже тех, для которых невозможно записать аналитическую модель) с соответствующими

константами скоростей, полученных из эксперимента или с помощью методов молекулярной динамики; г) непосредственная визуализация моделируемой поверхности. Учет на атомно-молекулярном уровне возможных пространственно-временных изменений на поверхности катализатора и в адсорбированном слое позволит более глубоко понять детальные механизмы протекания гетерогенно-каталитических реакций и существенно облегчит интерпретацию физико-химических экспериментов.

Моделирование кинетики гетерогенных каталитических реакций необходимо как для выяснения детального механизма реакции, так и для понимания принципа работы реального катализатора и протекающей на нем реакции. Факт, что кинетика реакций на нанометровых частицах катализатора может значительно отличаться от таковой на массивных катализаторах, был осознан несколько десятилетий назад. Ранние результаты, суммированные в [5], были часто противоречивыми, но они сформировали концептуальную основу гетерогенного катализа. Было обнаружено, например, что все каталитические реакции можно разделить на структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные. Несмотря на большое количество кинетических экспериментальных данных о структурной чувствительности каталитических реакций на нанесенных наночастицах, моделирование этого аспекта каталитической химии очень ограничено. Одна из причин этого состоит в том, что достаточно полную информацию о нанесенных каталитических частицах получить сложно, поскольку такие частицы, размещенные в порах инертного носителя, относительно недоступны для поверхностных аналитических исследований. В настоящий момент ситуация с экспериментальным изучением характеристик нанесенных частиц с помощью современных физических методов резко улучшается. Важность моделирования кинетики реакций на нанометровых частицах, поэтому будет возрастать, как следствие их практической ценности, так и по причине появления новых современных методов приготовления нанесенных катализаторов. Эти технологии [1,2] обещают возможность создания нанесенных катализаторов с контролируемым размером, формой и распределением наночастиц по носителю.

Однако сложность таких систем в сочетании с относительно высоким давлением реагентов, типичным для реальных каталитических процессов, затрудняет как применение современных физических методов исследования, так и интерпретацию кинетических данных. При описании процессов, протекающих на нанесенных наночастицах, некорректно рассматривать адсорбирующую поверхность в виде гладкой однородной плоскости, что часто и, в ряде случаев, вполне обоснованно предполагается при моделировании реакций, протекающих на монокристаллических и массивных катализаторах. Существенная неоднородность нанесенных катализаторов должна учитываться при детальной интерпретации кинетики протекающих реакций: скорость реакции не может рассматриваться как простая суперпозиция физико-химических процессов, протекающих на различных кристаллографических гранях, составляющих поверхность частицы. Известно также, что активность и/или селективность нанесенных частиц катализатора может зависеть от размера частиц и свойств носителя [1,2,5]. Влияние возникающих в ходе реакции или под воздействием температуры различных дефектов

поверхности, а также изменение формы, размера и степени дисперсности нанесенного катализатора во многих случаях существенно меняет кинетические зависимости каталитической реакции.

Несмотря на большое число экспериментальных данных о структурной чувствительности нанесенных каталитических систем [5], теоретические методы для описания и анализа каталитических процессов на нанесенных наночастицах в настоящее время разработаны недостаточно. Как отмечалось выше, наиболее эффективными для этой цели являются статистические решеточные модели, основанные на методе Монте-Карло. Эти модели, в отличие от детерминистских (системы дифференциальных уравнений), дают уникальную возможность изучать зависимость кинетики гетерогенных каталитических реакций от размера и формы нанесенных активных частиц. Первые публикации появились сравнительно недавно (см. обзоры [3,4,6]). В них было показано, что кинетика каталитических реакций, протекающих на нанесенных металлических наночастицах, может существенно отличаться от простого наложения кинетических зависимостей от отдельных граней, составляющих поверхность наночастицы. Рассматривались следующие факторы, определяющие кинетику реакции: (i) дополнительный канал поставки реагентов к активной поверхности частицы путем диффузии адсорбированных веществ по носителю (спилловер) [7]; (ii) кинетическое взаимодействие различных кристаллографических граней наночастицы обусловленное диффузией адсорбатов между гранями [8]; (iii) скачкообразное изменение формы частицы под воздействием химического состава адсорбированного слоя [9]. Исследовалось также влияние геометрии и взаимного расположения нанесенных каталитических частиц на активность и селективность протекающей на них многомаршрутной каталитической реакции в случае адсорбции и реакции полиатомных молекул и мономеров на регулярных и нерегулярных поверхностях [10].

Хорошо известно явление каталитической коррозии, впервые изученное С.З. Рогинским на массивных катализаторах (в частности, на платиновых проволоках в реакции окисления аммиака). Очевидно, аналогичные явления (но в других масштабах) могут происходить в ходе реакции и на поверхности нанесенных наночастиц. Однако модели, в которых учитывалось бы изменение формы и морфологии поверхности каталитических частиц вследствие воздействия адсорбированных веществ и температуры, в научной литературе почти отсутствуют. В большинстве исследований, см. обзоры [3,6], модель нанесенной частицы напоминает картину Казимира Малевича «Черный супрематический квадрат», где точки, принадлежащие черному квадрату, изображают активные центры катализатора, а белый фон – поверхность носителя, рис. 2.

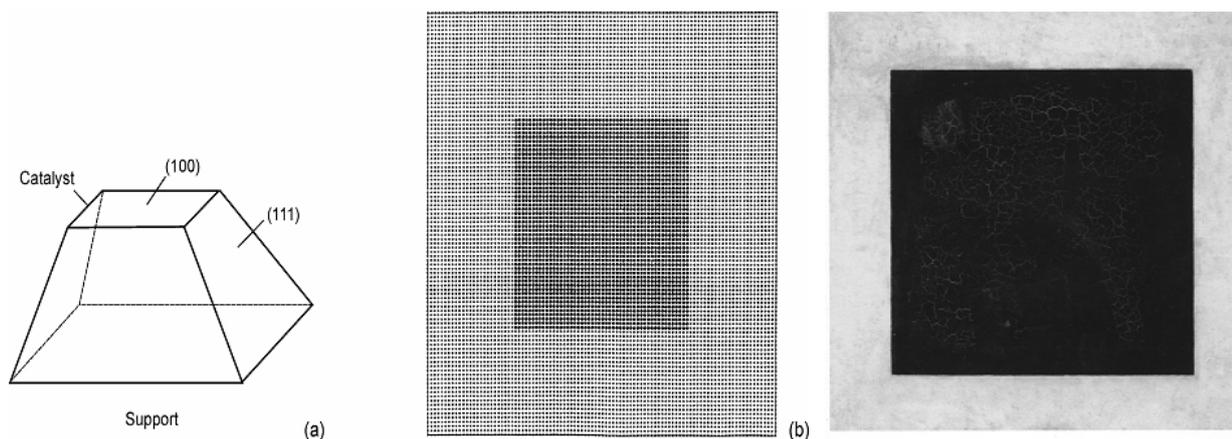


Рис. 2. (а) Типичная форма наночастицы, используемая в большинстве исследований по моделированию процессов на наночастицах. (б) Двумерная 100x100 решетка, имитирующая частицу. Центральная 50x50 часть решетки изображает собой активную (100) грань, периферия моделирует менее активные боковые (111) грани, или неактивную поверхность носителя [8]. (с) К.С. Малевич. Черный супрематический квадрат. 1915. Холст, масло. 79,5x79,5. Государственная Третьяковская галерея.

Важным шагом в направлении создания моделей, учитывающих существенную неоднородность поверхности каталитической частицы, можно считать недавнюю работу [11], в которой с помощью статистической решеточной модели исследовано влияние размера нанесенных частиц на активность нанесенных катализаторов. Каталитическая поверхность в этой работе представляла собой совокупность кристаллитов, каждый из которых моделировался как проекция усеченной гексагональной пирамиды на плоскую поверхность носителя (рис. 3).

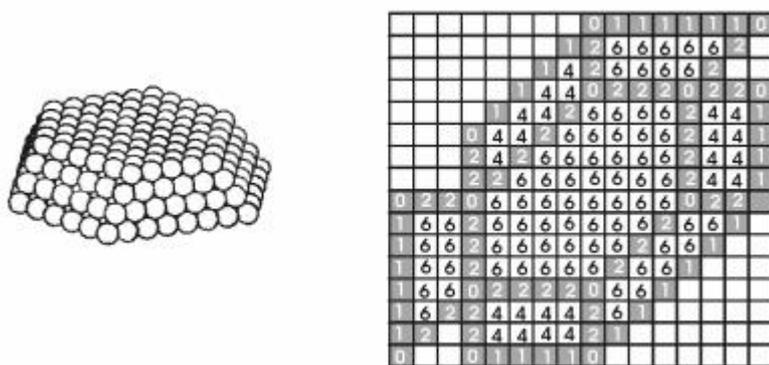


Рис. 3. Модель нанесенной наночастицы и её двумерная проекция. Номера различных ячеек решетки (0, 1, 2, 4, 6) определяют различные конфигурации активных центров поверхности [F. Gracia, E.E. Wolf. *Chem. Eng. Jour.*, 2001, 82 (1-3), 291-301].

Активные центры, расположенные на углах, ступенях, выступах, плоских участках поверхности (террасах), обладали различной активностью по отношению к элементарным стадиям реакции (вводились весовые коэффициенты, отражающие изменения констант скоростей стадий в зависимости от локальной структуры активного центра поверхности). Соотношение между числом различных типов активных центров зависит от размера частиц (удельная концентрация дефектов поверхности возрастает при уменьшении размера частиц). Но и в этой работе морфология поверхности и форма частиц предполагались независимыми от условий протекания реакции, т.е. заранее предписанная концентрация и расположение активных центров поверхности не менялась при изменении

давлений реагентов и состава адсорбированного слоя.

Нами была предложена стохастическая модель для описания каталитических процессов на нанесенной наночастице с динамически изменяющейся формой и морфологией поверхности [12, 13]. Активная частица металла имитируется конечным кристаллом Косселя, который содержит конечное и постоянное число атомов и расположен на инертном носителе, решетка которого согласована с решеткой каталитической частицы (рис. 4). Отметим, что в данном случае мы можем моделировать системы в реальном масштабе: линейный размер нанесенных частиц (1-100 нм, т.е.  $\sim 3-300$  атомов) позволяет воспроизводить их на современных ВМ. Морфология поверхности частицы определяется распределением высот столбцов атомов металла и может изменяться вследствие термической диффузии атомов поверхности (атомы металла притягиваются друг к другу и к атомам поверхности носителя). Для моделирования диффузии атомов металл и адсорбированных на поверхности частицы веществ использован стандартный алгоритм Метрополиса. В зависимости от температуры и значений энергий взаимодействия (притяжения) «металл-металл» и «металл-носитель» наблюдаются различные равновесные формы нанесенной частицы (рис. 5).

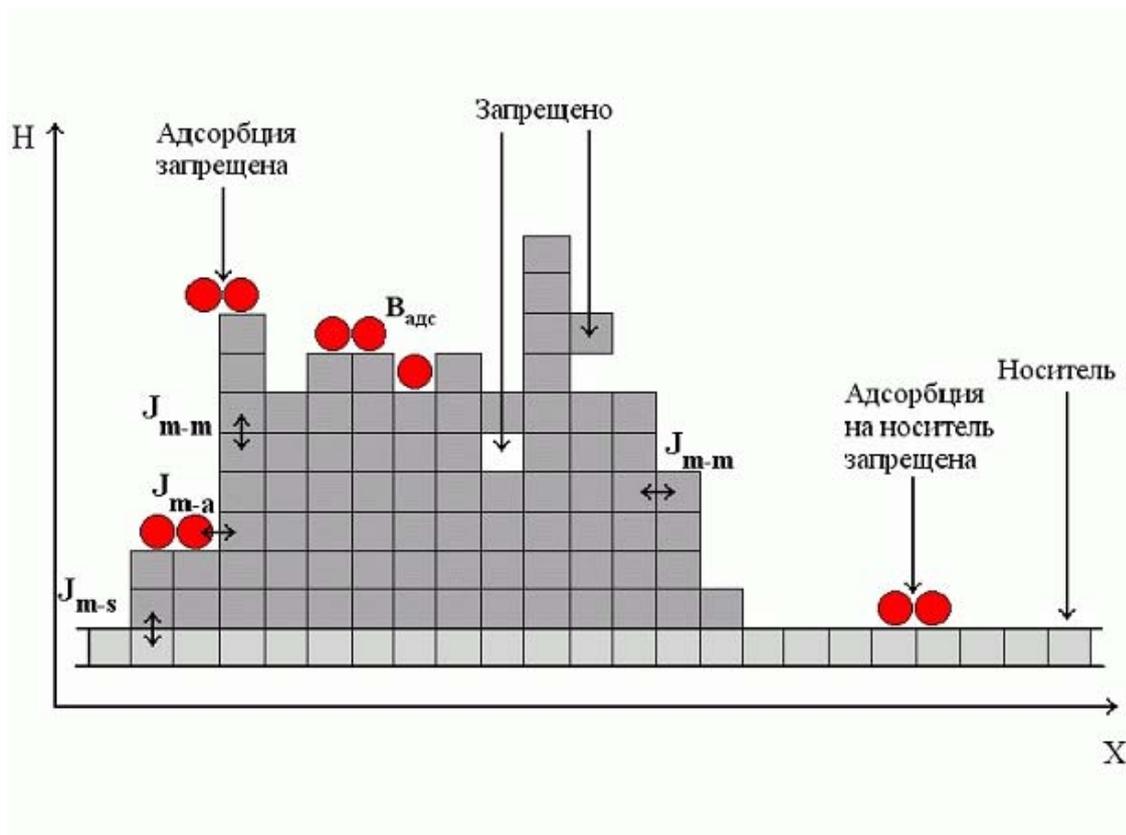


Рис. 4. Схема модели нанесенной частицы катализатора – поперечный разрез кристалла Косселя.  $J_{mm}$  - энергия взаимодействия между соседними атомами металла, находящимися на одном уровне и между атомами металла, находящимися друг над другом,  $J_{ms}$  - энергия взаимодействия атома металла с находящимися под ним носителем.  $J_{ma}$  - энергия взаимодействия (притяжения) адсорбата с соседними атомами металла (показан случай диссоциативной адсорбции) [Е.В. Ковалев, В.И. Елохин, А.В. Мышляцев, Б.С. Бальжинимаев. Доклады Российской Академии Наук, 2001, т. **381**, N 6, с. 795-799]

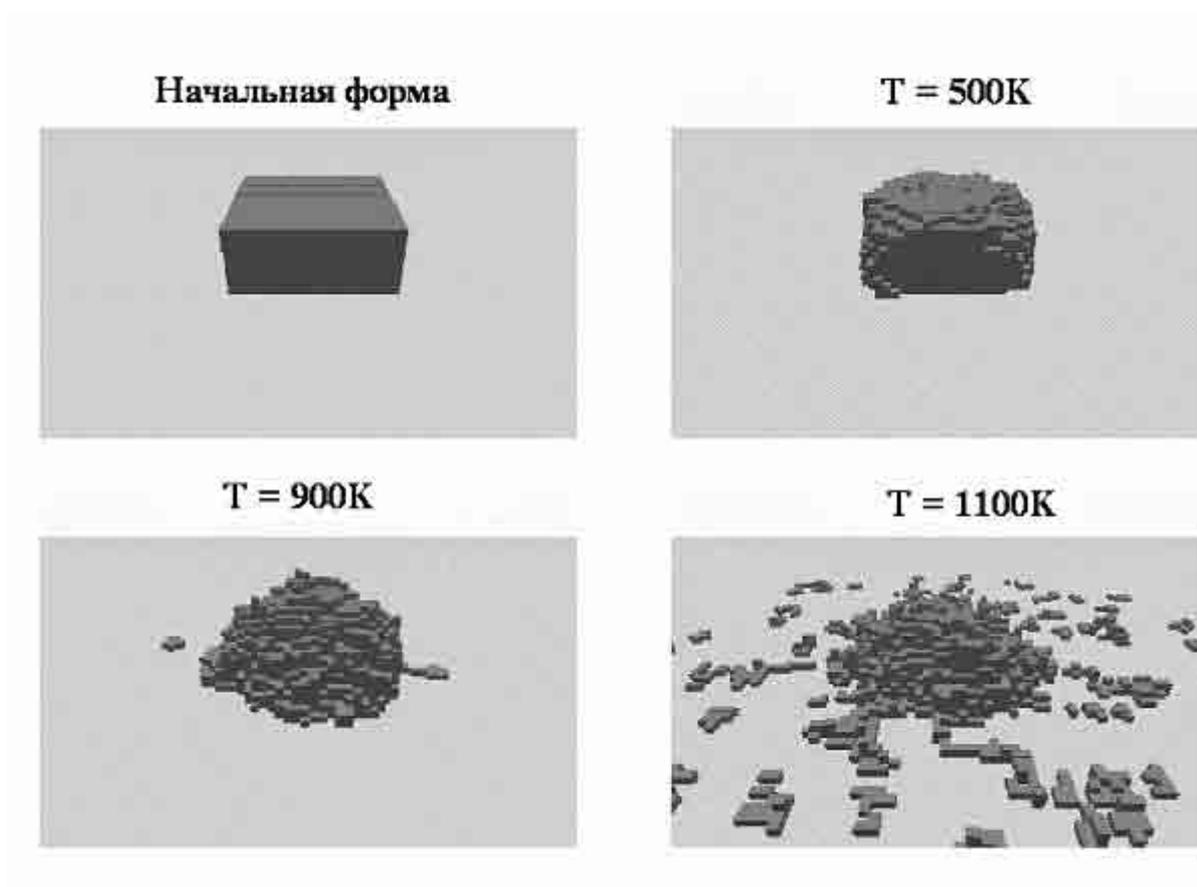


Рис. 5. Равновесные формы активных частиц, рассчитанные при различных температурах. Размер исходной частицы -  $N_k \times N_k = 21 \times 21$  атомов, высота = 10 атомов. Значения энергий взаимодействия -  $J_{mm} = -10$  кДж/моль (знак - соответствует притяжению между атомами), энергия взаимодействия «металл-носитель»  $J_{ms} = -2.5$  кДж/моль. Форма считается равновесной в пределах статистических флуктуаций.

Было показано [12,13], что кинетические характеристики реакции, протекающей по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда (бимолекулярная адсорбция реагента  $B_2$  и мономолекулярная адсорбция реагента  $A$  с мгновенным взаимодействием расположенных рядом «партнеров по реакции») на нанесенной частице катализатора с учетом изменения морфологии ее поверхности и диффузии адсорбированного  $A_{адс}$  по поверхности носителя, качественно и количественно отличаются от случая реакции на «бесконечной» гладкой поверхности (классическая модель ZGB [R.M. Ziff, E. Gulari, Y. Varshad - *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 2553]). Введение в модель диффузии молекул  $A_{адс}$  приводит к исчезновению области полного покрытия по  $B_{адс}$ , наблюдаемой в ZGB-модели, и к сдвигу точки кинетического фазового перехода первого рода. Это связано с тем, что диффузия молекул  $A_{адс}$  по носителю к активному компоненту создает дополнительный канал подачи вещества  $A$ , что эквивалентно увеличению парциального давления вещества  $A$  (мольной доли  $Y_A$ ) в газовой фазе. В этом случае реакция протекает по двум каналам. При малых значениях  $Y_A$  имеет место преимущественно

диффузионный канал (спилловер  $A_{\text{адс}}$  от носителя к активной частице) и адсорбированные на частице молекулы типа  $B_{\text{адс}}$  формируют островок с плотным ядром. При более высоких значениях  $Y_A$  также имеет место и второй – адсорбционный канал. Это ведет к разрыхлению плотного ядра островка, сформированного молекулами  $B_{\text{адс}}$ . Проведение реакции на поверхности частицы с равновесной для заданной температуры формой привело к исчезновению полного покрытия по  $B_{\text{адс}}$  и к еще более существенному изменению кинетических зависимостей. В данном случае дополнительное влияние оказывает геометрическое затруднение для диссоциативной адсорбции  $B_2$  («шероховатая» поверхность).

Кинетические фазовые переходы, наблюдающиеся на гладкой поверхности в модели ZGB, на «шероховатой» поверхности активной нанесенной частицы отсутствуют. Кроме того, было показано [13], что протекание реакции может изменять форму нанесенной частицы даже при отсутствии латеральных взаимодействий "адсорбат-металл".

При исследовании влияния мономолекулярной ( $A$ ) и диссоциативной ( $B_2$ ) адсорбции на равновесную форму и морфологию поверхности активной частицы с учетом латеральных взаимодействий (притяжения) между адсорбатом и соседними атомами металла было показано [12], что:

А) Изотермы адсорбции (при заданных энергиях взаимодействия адсорбат-металл) расположены выше (т.е. равновесное покрытие поверхности адсорбированным веществом увеличивается), чем изотерма адсорбции Ленгмюра, что объясняется наличием притяжения между адсорбатом и металлом (увеличивается энергия активации десорбции).

Б) При введении в модель энергии взаимодействия адсорбат-металл происходит значительное изменение морфологии поверхности нанесенной активной частицы металла и ее формы (рис. 6).

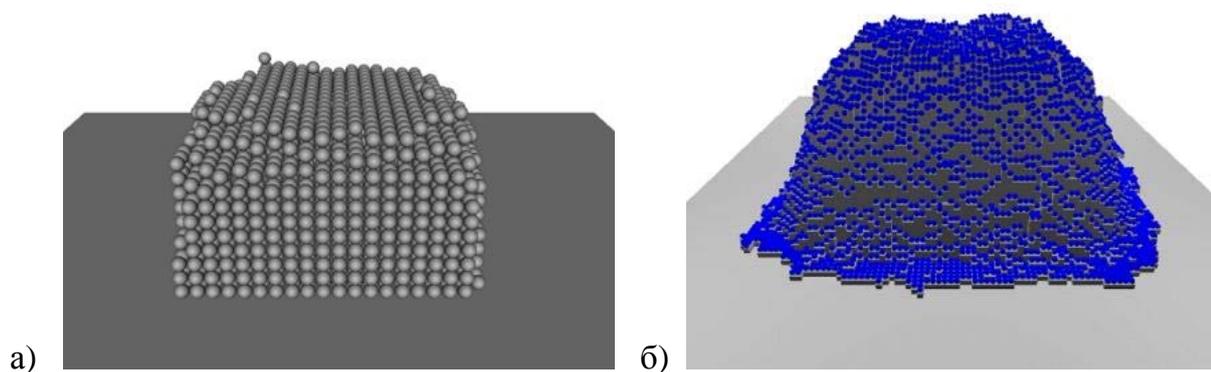


Рис. 6. Полученные в результате моделирования обратимые изменения формы и морфологии поверхности нанесенной наночастицы: а) исходная равновесная форма частицы при  $T = 500 \text{ K}$ ; б) форма той же частицы при мономолекулярной адсорбции. Такие же изменения происходят и при диссоциативной адсорбции.

Очень похожие изменения формы (рис. 7), происходящие в процессе адсорбции

газов на металлическую наночастицу, были недавно обнаружены экспериментально методом трансмиссионной электронной микроскопии *in situ* при различных составах газовой фазы:

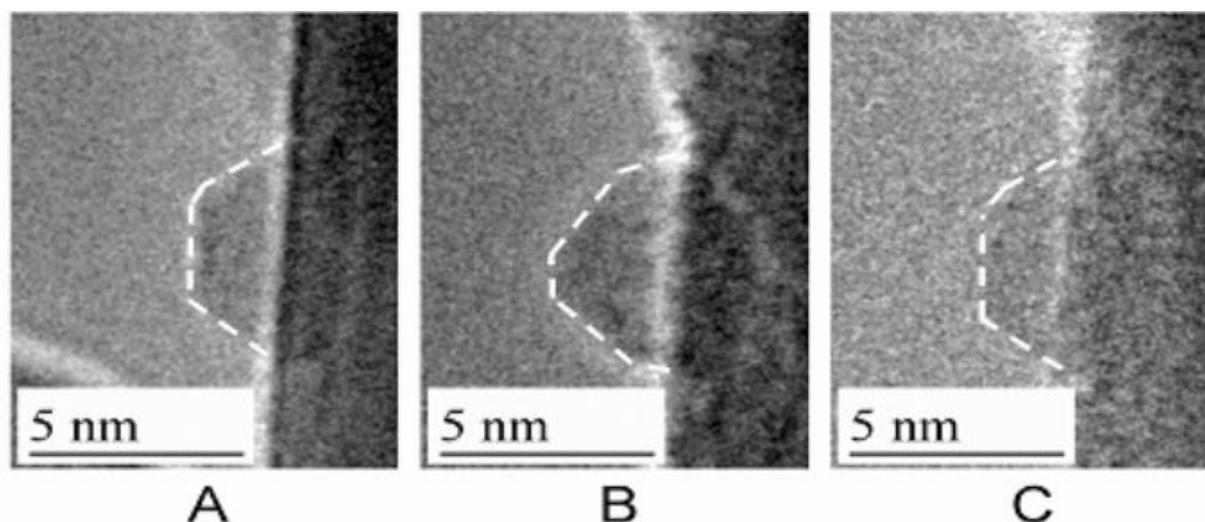


Рис. 7. Изображения обратимого изменения формы нанокристалла Cu, полученные методом ТЭМ при температуре 220 С при различных составах газовой фазы: (А)  $H_2$  - 1.5 mbar; (В)  $H_2:H_2O$  (3:1) – общее давление 1.5 mbar; и (С)  $H_2$  - 1.5 mbar [P.L. Hansen, J.B. Wagner, S. Helveg, J.R. Nostrup-Nilsen, B.S. Clausen, H. Topsoe. Atomic resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals. *Science*, 2002, **295** (5562), 2053-2055]

В рамках нашей модели это объясняется тем, что, во-первых, адсорбирующееся вещество будет стабилизировать возникающие вследствие диффузии атомов поверхности металла точечные дефекты и вакансии на поверхности, вследствие этого возрастает степень «шероховатости»; во-вторых, вероятность десорбции для таких стабилизированных молекул адсорбата (обладающих большей энергией связи с поверхностью из-за притяжения соседних атомов металла) будет уменьшаться. Примечание: изменение формы частицы происходит при постепенном увеличении давления адсорбирующегося вещества, т.е. при малых и средних покрытиях поверхности адсорбатом; в случае повышенных давлений равновесие смещается в сторону адсорбции, и образующееся почти сразу полное покрытие поверхности адсорбированным веществом фиксирует исходную морфологию поверхности и форму наночастицы.

В) Индуцированное адсорбцией изменение формы наночастиц обусловлено совместным действием следующих факторов: а) диффузией поверхностных атомов металлической наночастицы под воздействием температуры; б) энергетическим взаимодействием диффундирующих атомов металла и адсорбированных частиц; в) возможностью десорбции адсорбированных частиц. При необратимой многослойной адсорбции этот эффект отсутствует. После удаления адсорбированного слоя (например, в результате отключения давления в газовой

фазе) частица возвращается к равновесной форме, характерной для заданной температуры.

Хотя модель двумерна, она позволяет имитировать процессы адсорбции, реакции и диффузии на динамически изменяющейся поверхности частицы, учитывая при этом различные латеральные взаимодействия между атомами металла и адсорбированных веществ. Показано, что кинетические характеристики реакции, протекающей на нанесенной частице катализатора с учетом изменения морфологии ее поверхности и эффекта спилловера между носителем и частицей, качественно и количественно отличаются от случая реакции на «бесконечной» гладкой поверхности [12]. При введении в модель энергии взаимодействия адсорбат-металл происходит значительное изменение морфологии поверхности нанесенной активной частицы металла и ее формы [13]. Аналогичные обратимые изменения формы, происходящие в процессе адсорбции газов на металлическую наночастицу, были недавно обнаружены экспериментально *in situ* методом трансмиссионной электронной микроскопии [14].

Результаты моделирования могут быть использованы как для интерпретации кинетических зависимостей реакций, протекающих на металлических наночастицах, так и для целенаправленного синтеза каталитических систем. В частности, при анализе экспериментальных данных следует в первую очередь учитывать специфику кинетических закономерностей, непосредственно связанную с геометрическими характеристиками наночастиц, не прибегая без необходимости к более сложным объяснениям (размерно-чувствительные электронно-структурные эффекты взаимодействия с носителем, специфические активные центры, и т.п.). Что касается синтеза катализаторов, очевидно, что кинетика реакций на нанесенных наночастицах может эффективно регулироваться влиянием относительного вклада от различных микрограней частиц, их размером, и адсорбционными свойствами носителя. Рекомендации по оптимальному выбору этих свойств могут быть получены в результате предварительного моделирования динамического поведения конкретных каталитических систем.

### Список литературы.

1. *Henry C.R.* Surface studies of supported model catalysts. // *Surf. Sci. Rep.* -1998. – V. 31. – P. 231-325.
2. *Gunter P.L.J., Niemantsverdriet J.W., Ribeiro F.H., Somorjai G.A.* Surface science approach to modeling supported catalysts. // *Cat. Rev.–Sci. Eng.* – 1997.-V. 39.- P. 77-168.
3. *Zhdanov V.P., Kasemo B.* Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles. // *Surf. Sci. Rep.* – 2000.–V. 39.-P. 25-104.
4. *Zhdanov V.P.* Impact of surface science on the understanding of kinetics of heterogeneous catalytic reactions. // *Surf. Sci.*-2002.-V. 500. – P. 966-985.
5. *Che M., Bennett C.O.* The influence of particle size on the catalytic properties of supported metals. // *Adv. Catal.*-1989.-V. 36.-P. 55-160.

6. *Elokhin V.I., Myshlyavtsev A.V.* Catalytic processes over supported nanoparticles: Simulation. // In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. J.A. Schwarz, C.I. Contescu and K. Putyera, Eds.; Marsel Dekker, Inc.: New York. – 2004. –P. 621-632.
7. *V.P. Zhdanov, B. Kasemo.* Kinetics of rapid heterogeneous reactions on the nanometer scale. // *J. Catal.*- 1997.-V. 170.- P. 377-389.
8. *V.P. Zhdanov, B. Kasemo.* Monte Carlo simulation of the kinetics of rapid reactions on nanometer catalyst particles. // *Surf. Sci.*-1998.-V. 405.-P. 27-37.
9. *H. Persson, P. Thormählen, V.P. Zhdanov, B. Kasemo.* Simulation of the kinetics of rapid reactions on supported catalyst particle. // *Catal. Today.*- 1999. –V. 53. – P. 273-288.
10. *A.S. McLeod.* Monte Carlo simulations of heterogeneous catalytic reactions of highly dispersed supported metal catalysts. // *Catal. Today.* – 1999.-V. 53. – P. 289-302.
11. *F. Gracia, E.E. Wolf.* Monte Carlo simulations of the effect of crystallite size on the activity of a supported catalyst. // *Chem. Eng. Jour.*- 2001.-V. 82.- P. 291-301.
12. *Е.В. Ковалев, В.И. Елохин, А.В. Мышлявцев, Б.С. Бальжинимаев.* Новая статистическая решеточная модель нанесенной наночастицы: Влияние диссоциативной адсорбции на равновесную форму и морфологию поверхности частицы. // Докл. РАН. - 2001.-Т. 381. - С. 795-799.
13. *E.V. Kovalyov, E.D. Resnyanskii, V.I. Elokhin, B.S. Bal'zhinimaev, A.V. Myshlyavtsev.* Novel statistical lattice model for the supported nanoparticle. Features of the reaction performance influenced by the dynamically changed shape and surface morphology of the supported particle. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003.- V. 5.- P. 784–790.
14. *P.L. Hansen, J.B. Wagner, S. Helveg, J.R. Nostrup-Nilsen, B.S. Clausen, H. Topsøe.* Atomic resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals. // *Science.* – 2002.- V. 295.- P. 2053-2055.