



Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 544.43:544.77

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27012

Локальные физико-химические свойства наночастиц

*М. В. Гришин¹✉, А. К. Гатин¹, Н. В. Дохликова¹, С. А. Озерин¹,
С. Ю. Сарвадий¹, В. Г. Слуцкий¹, В. А. Харитонов¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Поступила в редакцию: 25.06.2024 г.; после доработки: 10.10.2024 г.; принята в печать: 15.10.2024 г.

Аннотация – Процессы взаимодействия газообразных реагентов с образованными из наночастиц металлов покрытиями, нанесенными на пиролитический графит, исследованы методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Показано, что физические и химические свойства области контакта наночастиц с подложкой и области наиболее удаленной от нее могут различаться. Одной из причин наблюдаемых эффектов является перенос электрического заряда между наночастицами и подложкой.

Ключевые слова: наночастицы, адсорбционные свойства, электрическое поле.

Nanoscale objects and nanomaterials

UDC 544.43:544.77

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27012

Local physico-chemical properties of nanoparticles

*Maxim V. Grishin¹✉, Andrey K. Gatin¹, Nadezhda V. Dokhlikova¹,
Sergey A. Ozerin¹, Sergey Yu. Sarvadii¹, Vladislav G. Slutskii¹, and
Vasiliy Kharitonov¹*

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Received: June 25, 2024; Revised: October 10, 2024; Accepted: October 15, 2024

Abstract – The processes of interaction of gaseous reagents with coatings formed from metal nanoparticles deposited on pyrolytic graphite have been studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. It is shown that the physical and chemical properties of the area of contact of nanoparticles with the substrate and the area furthest from the first one may differ. One of the reasons for the observed effects is the transfer of electric charge between the nanoparticles and the substrate.

Keywords: nanoparticles, adsorption properties, electric field.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов повышения экологической безопасности предприятий химической промышленности является переход к использованию более эффективных производственных процессов, что позволит снизить количество выделяемых в окружающую среду вредных веществ. Среди возможных направлений дальнейшего развития промышленной химии можно выделить использование катализаторов, состоящих из наночастиц либо содержащих наноструктурированную фазу [1, 2]. Широкое применение находят катализаторы, включающие в свой состав наночастицы золота, никеля и платины. Так, наночастицы золота используются, например, при окислении CO, в реакции парового сдвига, синтезе H₂O₂, окислении органических молекул, многочисленных реакциях гидрирования и др. [3]. Наночастицы никеля применяются в химических реакциях различного типа как замена более дорогих металлов, в медицине, в качестве сенсоров и т.д. [4]. Наночастицы платины используются во множестве химических процессов: нефтехимии, топливных элементах, автомобильных катализаторах и т.п. [5].

Однако, несмотря на многолетние исследования, до сих пор физико-химические свойства даже эффективно работающих в качестве катализаторов наносистем остаются во многом неизвестными, а существующие методы и подходы не позволяют ответить на вопросы, связанные с ролью единичных наночастиц. Нашим коллективом разработаны и успешно опробованы технологии диагностики физико-химических свойств нанесенных наночастиц с использованием методов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии [6]. Целью настоящего исследования являлось определение особенностей взаимодействия нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) единичных наночастиц золота, никеля и платины с тестовыми газами – H₂, CO, N₂O.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы золота, никеля и платины нанесены на поверхность ВОПГ методом пропитки прекурсорами. Для этого на подложку наносили каплю прекурсора – водного раствора HAuCl₄, Ni(NO₃)₂ и H₂(PtCl₆) с концентрацией металла 2–2,5 мг/мл, сушили на воздухе и отжигали в условиях сверхвысокого вакуума в течение нескольких часов при T = 500–700 К. Температура образцов контролировалась путем сравнения цвета свечения образца с эталонной шкалой.

Исследование наноструктурированного покрытия проводили на сверхвысоковакуумной (СВВ) установке УСУ-4 (Россия) в составе сканирующего туннельного микроскопа Omicron VT (Германия), Оже-спектрометра Omicron (Германия), масс-спектрометра HAL 301 PIS (Великобритания) и вспомогательного оборудования для манипуляций с образцом и напуска газообразных реагентов (рис. 1). Давление остаточных газов в установке не превышает $2 \cdot 10^{-10}$ торр.

В качестве основного инструмента для определения физико-химических свойств единичных наночастиц металлов (золота, никеля и платины)

использовался сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). Изменения химического состава участков поверхности наночастиц после взаимодействия с тестовыми газами определяли по результатам спектроскопических измерений в СТМ – форме кривых туннельных спектров. Туннельные спектры без участка нулевого тока (S-образные) соответствуют частицам с металлическим электронным строением, а туннельные спектры с участком нулевого тока (Z-образные) – частицам с электронным строением полупроводника, причем ширина области нулевого тока соответствует ширине запрещенной зоны [7–11]. Эти данные сопоставляли с данными Оже-спектроскопии, что позволяло с большой точностью и высоким пространственным разрешением идентифицировать химический состав различных участков поверхности наночастиц.

На всех этапах эксперимента состав газовой среды в СВВ установке контролировали методом масс-спектропии. Во время экспериментов давление газообразных реагентов составляло $1 \cdot 10^{-6}$ торр при температуре $T = 293$ К. Величина экспозиции образца в газах измерялась в Ленгмюрах, $1 \text{ Л} = 1 \cdot 10^{-6}$ торр·с.

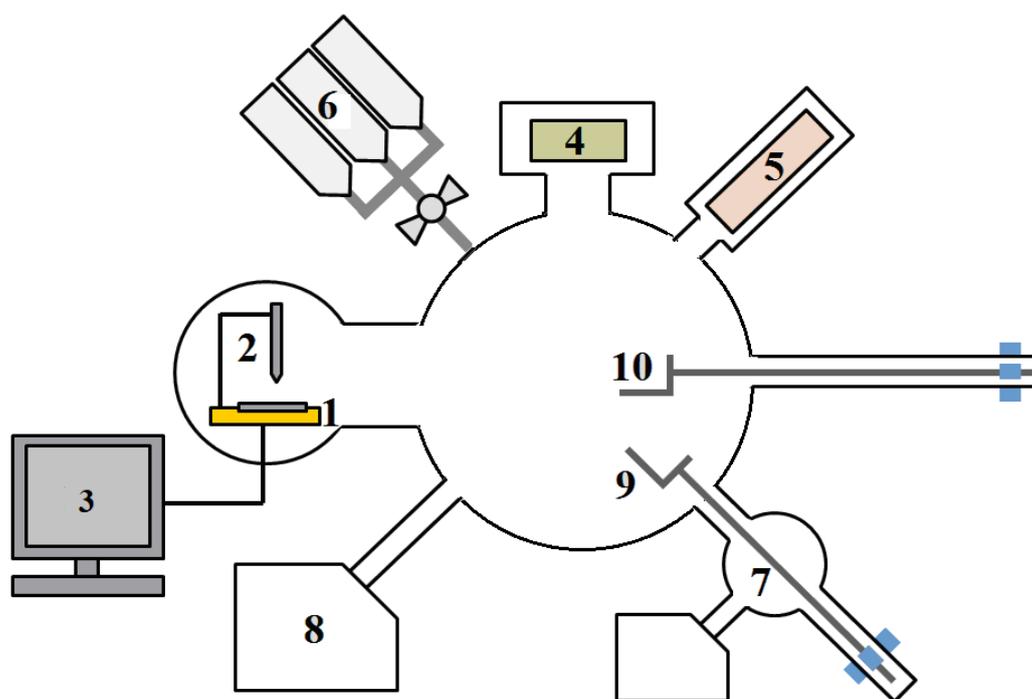


Рис. 1. Схема сверхвысоковакуумной экспериментальной установки: 1 – образец, 2 – измерительная головка СТМ, 3 – система управления СТМ, 4 – ионная пушка, 5 – квадрупольный масс-спектрометр, 6 – система напуска газа, 7 – шлюзовая камера, 8 – магниторазрядный насос, 9, 10 – магнитные манипуляторы.

Fig. 1. Scheme of an ultrahigh vacuum experimental installation: 1 – sample, 2 – STM measuring head, 3 – STM control system, 4 – ion cannon, 5 – quadrupole mass spectrometer, 6 – gas inlet system, 7 – airlock chamber, 8 – magnetic discharge pump, 9, 10 – magnetic manipulators.

Квантово-химические расчеты осуществлялись в программном пакете QuantumEspresso [12] в рамках обобщенного градиентного приближения функционалом Perdew-Burke-Ernzerhof [13] с параметризацией для твердых тел

[14] в ультрамягких псевдопотенциалах, построенных по Вандербильту [15]. В используемых моделях грани (100), (111), (110) и (211) были представлены slabами, состоящими из 45, 45, 48 и 48 атомов соответственно, что эквивалентно 5 атомным слоям для поверхностей (111) и (100) и 5–6 слоям для (110) и (211). Подложка – ВОПГ представлена 64-х атомным slabом, состоящим из двух слоев графена площадью $8,6 \times 8,6 \text{ \AA}^2$. Диффузия водорода на поверхностях золота и ВОПГ моделировалась с помощью алгоритма nudged elastic band [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что нанесенные на ВОПГ наночастицы золота не содержали примесей и обладали металлическим электронным строением. Размер наночастиц золота составляет 4–6 нм, высота – 1,5–2 нм. Ранее мы наблюдали, что при больших экспозициях в H_2 (2000 Л и более) происходит трансформация электронного строения поверхности наночастицы золота от металлического к полупроводниковому [17]. После экспозиции наночастиц золота в H_2 (50 Л, $T = 300 \text{ K}$) на периферии наночастицы образовалась кольцевая область с полупроводниковым типом проводимости, соответствующая зоне адатомов водорода (рисунок 2, Z-образная кривая В), причем удаленная от периферии область наночастицы – вершина – сохранила свое исходное металлическое электронное строение (рис. 2, S-образная кривая С). Очевидно, что возможно перераспределение изначально равномерно распределенного по поверхности наночастицы золота адсорбированного водорода.

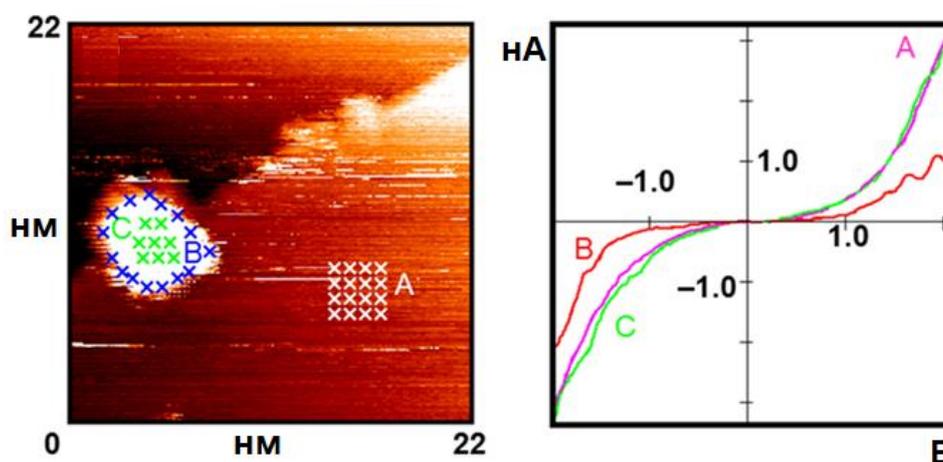


Рис. 2. Нанесенные наночастицы золота: слева – топографическое изображение, справа – туннельные спектры. Кривые А, В и С измерены в точках, показанных на изображении слева.

Fig. 2. Deposited gold nanoparticles: topography image on the left, tunnel spectra on the right. Curves A, B and C are measured at the points shown in the image on the left.

Значение барьера поверхностной диффузии атомов Н, E_{diff} , на различных гранях кристалла золота приведены в таблице 1. Как видно из представленных данных, значение этого параметра меняется в довольно широких пределах, но остается достаточно большим для того, чтобы диффузия атомарного водорода по поверхности наночастиц имела место при $T = 300 \text{ K}$. Исходя из данных

таблицы 1, можно предположить, что более вероятна миграция не атомарного, а молекулярного водорода по поверхности наночастицы золота. При этом вблизи границы золото-ВОПГ происходила диссоциативная адсорбция молекул H_2 . Именно такой механизм может обеспечить образование кольцевой полупроводниковой структуры на периферии наночастицы золота.

Таблица 1. Значение барьера поверхностной диффузии на различных гранях кристалла Au
Table 1. The value of the surface diffusion barrier on different faces of the Au crystal

Индекс	100	111	110	112
E_{diff} , эВ	0,74–0,98	0,59	0,17–0,42	1,06–2,00

Образование областей на поверхности наночастиц никеля, различавшихся своими адсорбционными свойствами, наблюдалось при окислении частиц. Установлено, что после нанесения на ВОПГ частицы никеля округлой формы со средним латеральным диаметром 5–6 нм и высотой около 1 нм не содержали примесей и по своему электронному строению были близки к металлу. В результате экспозиции в O_2 (50 Л) на поверхности наночастиц произошло образование оксидного слоя с шириной запрещенной зоны 1,1–1,8 эВ, что близко к ширине запрещенной зоны NiO [18]. На рисунке 3 представлены топографическое изображение изолированной никелевой наночастицы (слева) и туннельные спектры (справа), измеренные на различных участках поверхности образца: на ВОПГ, на периферии и вершине наночастицы. Оксид образовался только в той области, которая максимально удалена от интерфейса Ni-ВОПГ – на вершине наночастицы. Этой области соответствовали Z-образные туннельные спектры. Вдоль периферии наночастиц сохранилась область чистого металла. Измеренные на ней туннельные спектры имели S-образную форму.

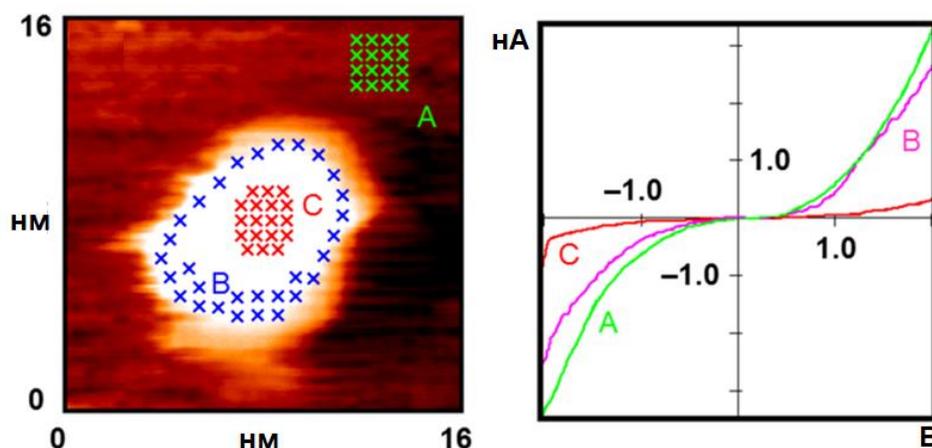


Рис. 3. Нанесенные наночастицы никеля: слева – топографическое изображение, справа – туннельные спектры. Кривые А, В и С измерены в точках, показанных на изображении слева.
Fig. 3. Deposited nickel nanoparticles: topography image on the left, tunnel spectra on the right. Curves A, B and C are measured at the points shown in the image on the left.

При взаимодействии окисленных наночастиц платины, нанесенных на ВОПГ, с N_2O , H_2 и CO также выявлены различия в адсорбционных свойствах периферийной области и вершины частиц. Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии установлено, что на поверхности ВОПГ находились наночастицы, которые имели форму сплюснутой полусферы с характерным латеральным диаметром 4–8 нм и высотой 1–2 нм. Поверхность платины оказалась свободной от оксида, ее электронное строение – металлическое.

Топографическое изображение участка поверхности образца с наночастицами платины и туннельные спектры, измеренные после выдержки в N_2O (экспозиция – 40 Л, $T = 300$ К) представлены на рисунке 4. Форма измеренных в различных точках поверхности образца туннельных спектров показала, что в результате взаимодействия платины с N_2O на периферии наночастицы образовался слой оксида PtO_2 , возможно, с дефицитом атомов кислорода, которому соответствовали Z-образные туннельные спектры с шириной участка нулевого тока 1,6-1,8 эВ [19]. В то же время вершина наночастицы осталась свободной от оксида (рис. 4).

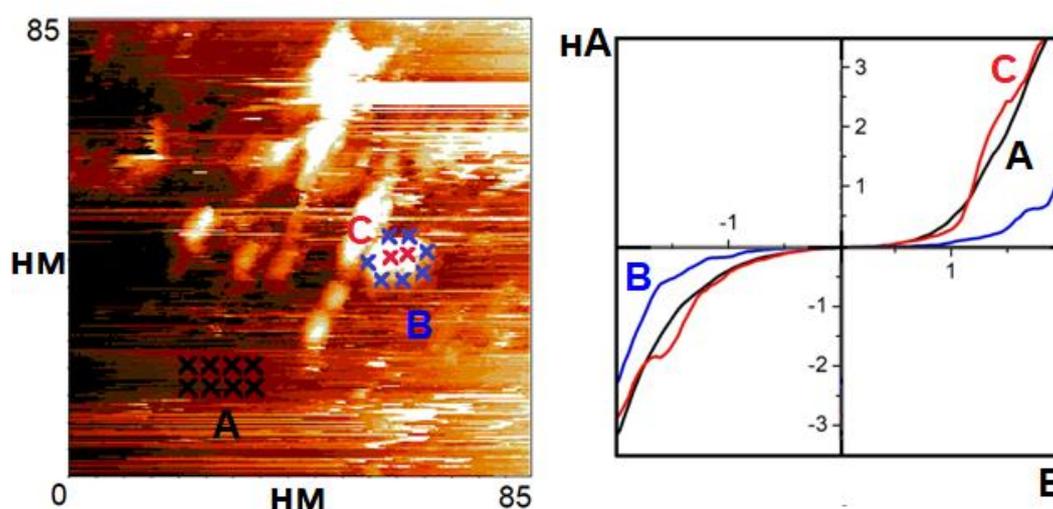


Рис. 4. Нанесенные наночастицы платины: слева – топографическое изображение, справа – туннельные спектры. Кривые А, В и С измерены в точках, показанных на изображении слева

Fig. 4. Deposited platinum nanoparticles: topography image on the left, tunnel spectra on the right. Curves A, B and C are measured at the points shown in the image on the left

Дальнейшая выдержка образца в N_2O (суммарная экспозиция – 200 Л, $T = 300$ К) привела к полному окислению поверхности наночастиц Pt. Ранее мы изучали окисление наночастиц платины молекулярным кислородом [20]. Было установлено, что O_2 окисляет поверхность наночастиц Pt только при $T = 750$ К и экспозиции 2000 Л. Такие различия в условиях окисления связаны с тем, что величина энергии связи O-O в молекуле O_2 составляет 498 кДж/моль, в то время как в молекуле N_2O величина энергии связи N-O – 167 кДж/моль.

При восстановлении полностью окисленной наночастицы платины также выявлена зависимость результатов взаимодействия тестовых газов от удаленности от интерфейса ВОПГ-металл. На рисунке 5 приведены

топографические изображения и туннельные спектры, измеренные после экспозиции образца в H_2 и CO . При взаимодействии полностью покрытой оксидом наночастицы платины с H_2 (экспозиция – 200 Л) и CO (экспозиция – 100 Л) центральная часть частицы восстанавливалась, т.е. форма туннельных спектров трансформировалась от Z-образной к S-образной, а на периферии оксид сохранялся, т.к. там изменения формы кривых туннельных спектров не происходило. Поскольку наблюдаемые закономерности не зависят от восстановителя, можно утверждать, что они связаны со стабильностью оксида платины. Квантово-химические расчеты показали, что энергия связи Pt-O на вершине наночастицы составляет около 4 эВ, тогда как на периферии – 4,4 эВ.

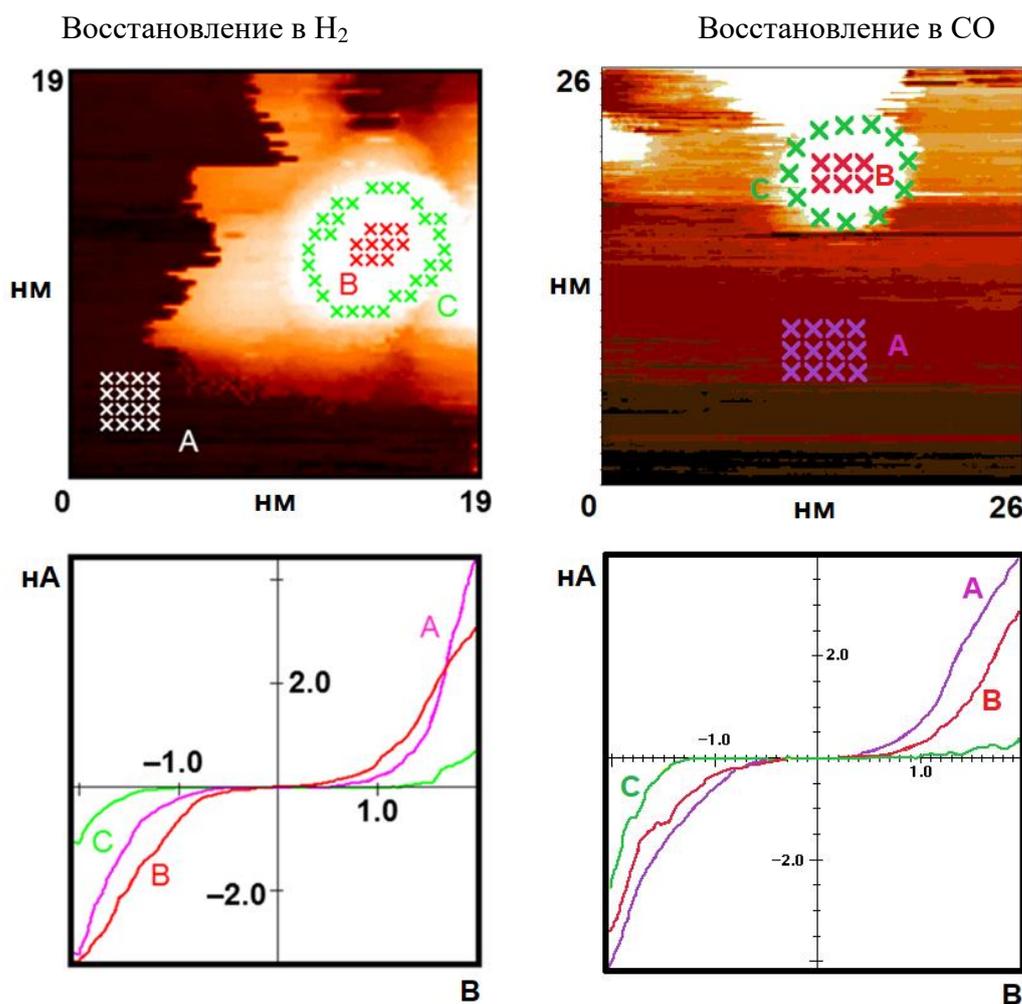


Рис. 5. Восстановление окисленных наночастиц платины с помощью H_2 (слева) и CO (справа). Вверху – топографическое изображение, внизу – туннельные спектры. Кривые А, В и С измерены в точках, показанных на топографических изображениях над туннельными спектрами.

Fig. 5. Reduction of oxidized platinum nanoparticles using H_2 (left) and CO (right). At the top there is a topography image, at the bottom there are tunnel spectra. Curves A, B and C are measured at the points shown in the topography images above the tunnel spectra.

Приведенные выше результаты позволяют предположить, что причиной неоднородности адсорбционных и реакционных свойств наночастиц металлов (золота, никеля и платины) является зарядение наночастиц за счет

взаимодействия с подложкой (ВОПГ). Действительно, работа выхода из электрона, ϕ , из углерода составляет 4,7 эВ, из металлов: золота – $\phi_{Au} = 5,1$ эВ, никеля – $\phi_{Ni} = 5-5,3$ эВ и платины – $\phi_{Pt} = 5,3$ эВ [21]. Эксперименты и оценки показывают, что характерное значение перенесенного на наночастицу электрического заряда составляет 1–2 заряда электрона. Учитывая, что электронное строение подповерхностной части наночастиц остается металлическим, можно предположить, что дополнительный заряд локализуется на интерфейсе частица-подложка. Таким образом, наиболее сильный эффект от дополнительного электрического заряда должен проявляться именно на прилегающей к ВОПГ периферийной области наночастицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при использовании метода пропитки на поверхности ВОПГ образуются округлые наночастицы золота, никеля и платины диаметром 4–8 нм и высотой до 2 нм. Их электронное строение соответствует электронному строению металла. Анализ результатов взаимодействия нанесенных на ВОПГ наночастиц Au, Ni, Pt с тестовыми газами (H_2 , CO, N_2O) показал, что адсорбционные свойства поверхности частиц не одинаковы. Можно выделить две области: близкую к интерфейсу графит-металл периферийную зону и наиболее удаленную от интерфейса вершину, взаимодействие в которых с тестовыми газами протекает по-разному. Причина наблюдаемых эффектов заключается в перераспределении электронной плотности между наночастицами и подложкой.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was performed within the framework of the state assignment of the SRCCP RAS.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Piumetti M., Bensaid S. (eds.) (2021). Nanostructured Catalysts for Environmental Applications. Springer International Publishing, Cham.
2. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. (2021). Метод лазерного электродиспергирования металлов для синтеза наноструктурированных катализаторов: достижения и перспективы. *Журнал физической химии*, 95(3), 348–373. <https://doi.org/10.31857/S0044453721030183>
3. Catherine L., & Olivier P. Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology. (2012). Imperial College Press.

4. Jaji N.-D., Lee H.L., Hussin M.H., Akil H.Md, Zakaria M.R., & Othman M.B.H. (2020). Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications. *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 1456–1480. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0109>.
5. Watanabe Y. (2018). Catalysis of Pt Clusters on Metal Oxide. Editor(s): Klaus Wandelt. Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Elsevier. 398–405. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12983-X>.
6. Патент на изобретение RU 2610383 C1, 2017.
7. I. General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces / Scanning Tunneling Microscopy (1994). Ed. Guntherodt H.J., Wiesendanger R. Berlin: Springer.
8. Binnig G., Rohrer H., Berber C., & Weibel E. (1982). Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.* 40(2). 178–180. <https://doi.org/10.1063/1.92999>.
9. Meyer E., Hug H.J., & Bennewitz R. (2004). Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer.
10. Hamers R. J., & Wang Y. J. (1996). Atomically-resolved studies of the chemistry and bonding at silicon surfaces. *Chem. Rev.* 96(4). 1261–1290. <https://doi.org/10.1021/cr950213k>
11. Hamers R.J., Tromp R.M., & Demuth J.E. (1986). Surface electronic structure of Si(111)-(7x7) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.* 56(18). 1972–1975. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1972>.
12. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., et al. (2009). Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter.* 21. 395502: 1–19. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
13. Perdew J.P., Burke K., & Ernzerhof M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77(18). 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
14. Perdew J., Ruzsinsky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., & Burke K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 100. 13640: 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
15. Vanderbilt D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B.* 41(11). 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
16. Henkelman G., Uberuaga B.P., & Jónsson H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* 113(22). 9901–9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.
17. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кулак А.И., Николаев С.А., Шуб Б.Р. (2015). Адсорбция и взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных кристаллических наночастиц золота. *Кинетика и катализ.* 56(4). 539–546. <https://doi.org/10.7868/S0453881115040085>.
18. <https://studfile.net/preview/1867498/page:6/>. (дата обращения 07.10.2024).
19. Yang Y., Sugino C., & Ohno T. (2012). Band gap of β -PtO₂ from first-principles. *AIP Advances* 2, 022172. <https://doi.org/10.1063/1.4733348>
20. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р., Кулак А.И. (2018). Физико-химические свойства наночастиц, взаимодействие нанесенных наночастиц платины с газообразными реагентами. *Кинетика и катализ.* 59(2). 224–230. <https://doi.org/10.7868/S0453881118020107>.
21. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.; под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. (1991). Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат.

References:

1. Piumetti M., Bensaïd S. (eds.) (2021). Nanostructured Catalysts for Environmental Applications. Springer International Publishing, Cham.
2. Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Shilina M.I., Golubina E.V., Maslakov K.I., Krotova I.N., Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Udalova O.V., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., & Gurevich S.A. (2021). Laser electrodispersion of metals for the synthesis of nanostructured catalysts:

- achievements and prospects. *Russian journal of physical chemistry A*. 95(3). 451–474. <https://doi.org/10.1134/S0036024421030171>.
3. Catherine L., & Olivier P. *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*. (2012). Imperial College Press.
 4. Jaji N.-D., Lee H.L., Hussin M.H., Akil H.Md, Zakaria M.R., & Othman M.B.H. (2020). Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications. *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 1456–1480. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0109>
 5. Watanabe Y. (2018). Catalysis of Pt Clusters on Metal Oxide. Editor(s): Klaus Wandelt. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier. 398–405. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12983-X>.
 6. Pat. RU 2610383 C1, 2017.
 7. I. General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces / Scanning Tunneling Microscopy (1994). Ed. Guntherodt H.J., Wiesendanger R. Berlin: Springer.
 8. Binnig G., Rohrer H., Berber C., & Weibel E. (1982). Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.* 40(2). 178–180. <https://doi.org/10.1063/1.92999>.
 9. Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R. (2004). *Scanning Probe Microscopy*. Berlin: Springer.
 10. Hamers R. J., Wang Y. J. (1996). Atomically-resolved studies of the chemistry and bonding at silicon surfaces. *Chem. Rev.* 96(4). 1261–1290. <https://doi.org/10.1021/cr950213k>.
 11. Hamers R.J., Tromp R.M., & Demuth J.E. (1986). Surface electronic structure of Si(111)-(7x7) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.* 56(18). 1972–1975. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1972>.
 12. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., et al. (2009). Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter.* 21. 395502: 1–19. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
 13. Perdew J.P., Burke K., & Ernzerhof M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77(18). 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
 14. Perdew J., Ruzsinsky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., & Burke K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 100. 13640: 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
 15. Vanderbilt D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B.* 41(11). 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
 16. Henkelman G., Uberuaga B.P., & Jónsson H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* 113(22). 9901–9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.
 17. Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kirsankin A.A., Shub B.R., Kulak A.I., & Nikolaev S.A. (2015). Adsorption and interaction of hydrogen and oxygen on the surface of separate crystalline gold nanoparticles. *Kinetics and catalysis.* 56(4). 532–539. <https://doi.org/10.1134/S0023158415040084>.
 18. <https://studfile.net/preview/1867498/page/6/>. (accessed 07.10.2024)
 19. Yang Y., Sugino C., & Ohno T. (2012). Band gap of β -PtO₂ from first-principles. *AIP Advances* 2, 022172. <https://doi.org/10.1063/1.4733348>
 20. Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadii S.Y., Slutskii V.G., Kharitonov V.A., Shub B.R., & Kulak A.I. (2018). Physicochemical properties of nanoparticles: interaction of supported platinum nanoparticles with gaseous reactants. *Kinetics and catalysis.* 59(2). 196–202. <https://doi.org/10.1134/S0023158418020088>.
 21. Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskii A.M. et al.; Eds. Grigoriev I.S., Meilikhov E.Z. (1991). *Physical quantities: reference book*. M.: Energoatomizdat.