



## Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 544.43:544.77

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27014

**Квантово-химическое моделирование адсорбции водорода на наночастицах золота и меди, нанесенных на графит**

*Е. И. Руденко<sup>1</sup>, Н. В. Дохликова<sup>1</sup>, А. К. Гатин<sup>1</sup>, С. А. Озерин<sup>1</sup>,  
М. В. Гришин<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: [mvgrishin68@yandex.ru](mailto:mvgrishin68@yandex.ru)

Поступила в редакцию: 20.10.2024 г.; после доработки: 20.11.2024 г.; принята в печать: 22.11.2024 г.

**Аннотация** – Проведено квантово-химическое моделирование адсорбции водорода на золотых и медных наночастицах на графите в рамках теории функционала плотности (DFT), в результате которого рассчитаны энергии связи металлических кластеров на графите с различными дефектами с атомарным водородом и изучено изменение плотности состояний атомов металлов при взаимодействии с этим адатомом. Для золота было выявлено большее уменьшение плотности состояний на границе металл-графит, для меди тенденций обнаружено не было. Все приведенные выше выводы согласуются с результатами экспериментальных исследований.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, наночастицы, золото, медь, водород, графит, адсорбция, квантово-химическое моделирование, сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая туннельная спектроскопия.

## Nanoscale objects and nanomaterials

UDC 544.43:544.77

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27014

**Quantum Chemical Modeling Of Hydrogen Adsorption On Gold And Copper Nanoparticles Deposited On A Graphite Substrate**

*Ekaterina I. Rudenko<sup>1</sup>, Nadezhda V. Dokhlikova<sup>1</sup>, Andrei K. Gatin<sup>1</sup>,  
Sergei A. Ozerin<sup>1</sup>, and Maxim V. Grishin<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: [mvgrishin68@yandex.ru](mailto:mvgrishin68@yandex.ru)

Received: October 20, 2024; Revised: November 20, 2024; Accepted: November 22, 2024

**Abstract** – Quantum-chemical modeling of hydrogen adsorption on gold and copper nanoparticles on graphite was conducted within the framework of density functional theory (DFT). As a result, bonding energies of atomic hydrogen with metal clusters on graphite with various defects were calculated, and the change in the density of states of metal atoms during interaction with this adatom was studied. For gold, a greater decrease in the density of states at the metal-graphite

interface was observed, while no trends were found for copper. All the above conclusions are consistent with the results of experimental studies.

*Keywords:* density functional theory, nanoparticles, gold, copper, hydrogen, graphite, adsorption, quantum-chemical modeling, scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы переходных металлов широко используются во многих химических процессах [1–3]. Например, даже химически инертное золото может проявлять каталитическую активность в наноструктурированном виде в реакциях гидрохлорирования [4], а наноструктуры на основе меди могут выступать в роли катализаторов реакции полимеризации [5] и при синтезе полупроводников [6].

Одним из подходов к исследованию поверхностей нанесенных наночастиц металлов может быть разделение факторов изменения электронной и атомной структур, например, разности энергий Ферми наночастицы и подложки и ближайшего окружения активных центров наночастицы [7]. Для поверхностей переходных металлов в качестве «электронного» дескриптора часто используются параметры, полученные из модели центра d-зоны Норскова. Однако ее использование для малых наноструктур сопряжено с возможными отклонениями, так как поверхности малых кластеров существенно не однородные и имеют большое количество атомов с разнообразным координационным окружением. В таком случае при исследовании является продуктивным метод поиска общих качественных «электронных» тенденций с разделением и учетом оставшихся «геометрических» факторов [8, 9].

Наиболее оптимальным методом расчетов параметров нанесенных наночастиц переходных металлов является моделирование в рамках теории функционала плотности (DFT), поскольку дает возможность рассчитывать атомные структуры, включающие в себя до 150 атомов с разумными вычислительными затратами. В данной работе совместное использование *ab initio* моделирования и натурального эксперимента с атомным разрешением позволило исследовать взаимосвязь между изменением электронной структуры модели наночастицы и адсорбционными характеристиками реальных наночастиц золота и меди, измеренных в экспериментах с применением сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС).

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

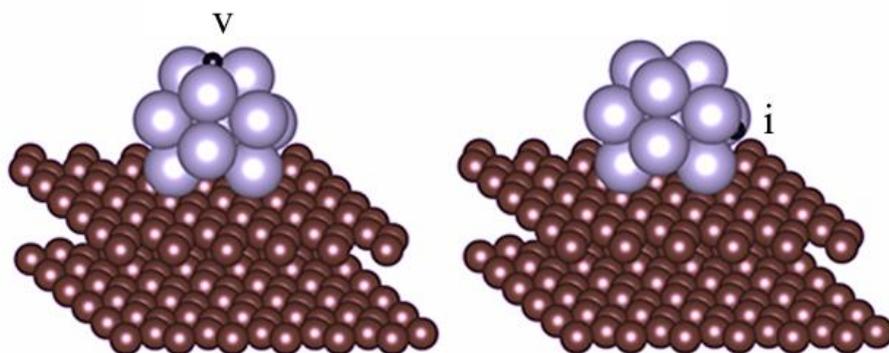
Квантово-химическое моделирование наносистем, имитирующих наночастицы золота и меди, нанесенные на графитовую подложку, проводилось в рамках теории функционала плотности с использованием свободных программных пакетов Quantum Espresso (QE) [10] и OpenMX (OMX) [11]. При расчетах в QE использовано приближение LDA в ультрамягком псевдопотенциале с функционалом Пердью-Зингера (PZ) и энергией обрезания 39 Ry. В OMX наборы атомноцентрированных базисных функций были взяты из документации к программному пакету и примерно соответствовали базису

на основе double-zeta слеттеровских орбиталей. Намагниченность всех систем принималась равной нулю, а состояния адсорбатов – основными. Параметры моделирования были выбраны на основе тестовых расчетов.

Исходная модель наночастиц - 13-ти атомный икосаэдрический изомер кластеров металлов. Данная модель является удобной в моделировании вследствие своей симметрии, однако для всех исследованных металлов обладает сравнительно высокой энергией.

Атомная структура икосаэдрических моделей рассчитывалась при фиксированном положении всех атомов подложки. Поскольку данная работа посвящена, в том числе, исследованию влияния подложки на электронную структуру адсорбционного комплекса, полученные наносистемы Me<sub>13</sub>-графит/графит с дефектами, соответствующие локальному энергетическому минимуму, удовлетворяли поставленным задачам.

Для каждой системы Me<sub>13</sub>-графит/графит с дефектами взаимодействие с адсорбатом, атомом водорода, было рассчитано с оптимизацией атомов металла и без таковой. Сравнение величин энергий связи в этих двух случаях позволило оценить влияние подвижности атомов металлов на энергии связей с адатомами. Под оптимизацией атомной структуры подразумевается поиск координат атомов, при которых система, состоящая из этих атомов, имеет наименьшее значение энергии. В нашем случае оптимизировались расстояния между атомами внутри системы, в том числе от поверхности металла до адсорбата. Дополнительных ограничений наложено не было. Для каждой системы проводилось моделирование двух положений атомов адсорбата (сайтов): в окрестности интерфейса кластер-графит *i* и на вершине кластера, вдали от интерфейса, *v* (рис. 1).



**Рис. 1.** Выбранные сайты адсорбции атома Н: *v* и *i* 13-атомного кластера на графите без дефектов.

**Fig. 1.** Selected adsorption sites of H atom: *v* and *i* of 13-atom cluster on defect-free graphite substrate.

Модель подложки представляла собой пластину (слаб) графита, состоящую из двух графеновых плоскостей, содержащих по 72 атома углерода. Площадь поверхности слаба примерно 14x13 Å. Расстояние между плоскостями графена внутри слаба после оптимизации атомной структуры с варьированием параметров ячейки равно 4,34 Å. Величина вакуумного зазора составляла 14,5 Å.

В описываемых исследованиях рассматривались следующие дефекты



$$I(U) = \text{const} \cdot M \cdot \rho_{tip}(0) \int_{-eU}^0 \rho_{sample}(\varepsilon) d\varepsilon$$

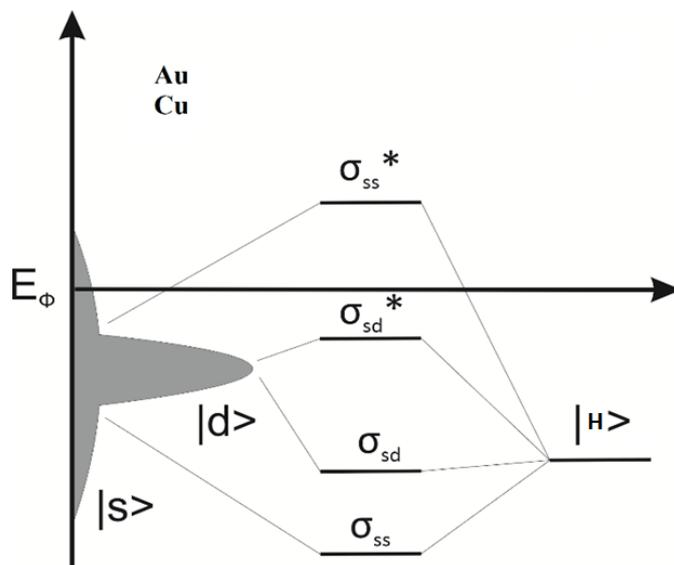
Сопоставляя измеренные в СТМ после экспозиции в водороде локальные ВАХ и рассчитанные для соответствующих адсорбционных комплексов плотности состояний можно не только объяснить результаты эксперимента, но и получить новую информацию о физико-химических свойствах наночастиц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Свободные кластеры $Au_{13}$ и $Cu_{13}$

Предварительно были исследованы адсорбционные свойства свободных кластеров металлов для определения влияния на них графита.

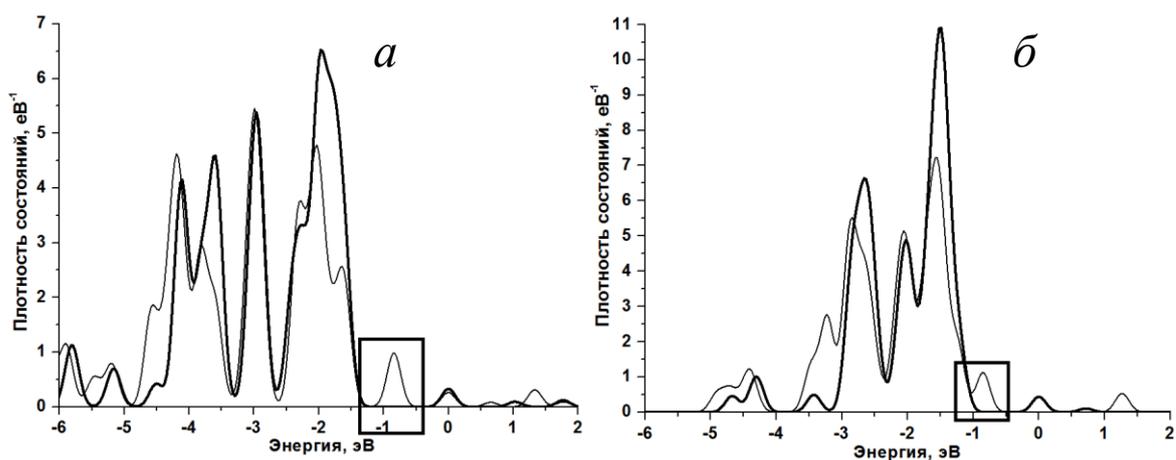
Согласно модели Норскова, взаимодействие адсорбата с поверхностью  $d^{10}$ -металлов включает в себя расширение уровня атома при взаимодействии с s-зоной металла и образование связывающей и разрыхляющей орбиталей при взаимодействии с d-зоной [11]. У золота и меди d-оболочка заполнена полностью и располагается ниже уровня Ферми, в то время как s-зона заполнена частично (рис. 3). Вследствие этого у адсорбционных комплексов появляется заполненная разрыхляющая орбиталь, оказывающая значительное влияние на стабильность адсорбции H на Au и Cu.



**Рис. 3.** Конфигурационная диаграмма адсорбционных комплексов  $Me_{13}$  с адатомом H.

**Fig. 3.** Configuration diagram of adsorption complexes of  $Me_{13}$  with H adatom.

Изменения плотностей состояний s- и d-орбиталей золота и меди качественно одинаковы и выражаются в сдвиге плотностей d-состояний вниз по оси энергии (рис. 4). На плотностях состояний разрыхляющая орбиталь представлена отдельным небольшим пиком чуть выше  $-1$  эВ. s-оболочка заполнена наполовину, поэтому плотности состояний атомов Au и Cu вблизи уровня Ферми образованы в основном s-орбиталями.



**Рис. 4.** Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Au (а) и Cu (б); толстая линия – до адсорбции, тонкая – после адсорбции атома H.

**Fig. 4.** Plotted densities of states of d-orbitals of Au (a) and Cu (b) atoms; thick line – before adsorption, thin line – after adsorption of H atom.

При адсорбции атома водорода на кластере  $\text{Au}_{13}$  энергия связи уменьшается при увеличении координационного числа (КЧ) (табл. 1). Снижение значений энергий связи связано с влиянием заполненного разрыхляющего состояния адсорбционного комплекса кластера золота и отталкивательного паулиевского взаимодействия, возникающего вследствие ортогонализации состояний адсорбата и золота при образовании общей орбитали [12]. Как известно, золото характеризуется наибольшим в ряду переходных металлов  $V_{\text{ad}}^2$ , что и является одним из факторов его инертности. Наименьшая энергия связи возникает на трехцентровом активном центре, где орбитали атома водорода перекрываются с орбиталями трех атомов золота, что увеличивает вклад отталкивательного взаимодействия. Минимальным перекрытием будет обладать одноцентровый активный центр с наибольшей величиной энергии связи.

**Таблица 1.** Энергии связей свободных 13-атомных кластеров золота и меди с атомом H, эВ  
**Table 1.** Bond energies of free 13-atom clusters of gold and copper with H atom, eV

КЧ	1	2	3
$\text{Au}_{13}$	-2,65	-2,49	-2,34
$\text{Cu}_{13}$	-2,31	-2,61	-2,63

Для адсорбции водорода на кластере  $\text{Cu}_{13}$  наблюдается увеличение значений энергий связей пропорционально росту координационного числа (табл. 1). Наиболее устойчивым является трехцентровый сайт. Очевидно, что здесь ключевую роль при образовании связи играет притяжение, а не отталкивание, так как большая энергия связи наблюдается при большем числе атомов меди в окрестности места адсорбции. Причиной является то, что медь имеет меньшую величину  $V_{\text{ad}}^2$  [12], что уменьшает вклад отталкивательного

взаимодействия в образовании адсорбционных комплексов.

Несмотря на схожее строение электронной структуры рассмотренных металлов адсорбционные свойства золота и меди значительно отличаются. Объединяет эти два металла факт полностью заполненных d-состояний, вследствие чего изменения плотностей состояний d-орбиталей для кластеров Au<sub>13</sub> и Cu<sub>13</sub> сравнительно одинаковы и выражаются в сдвиге плотности d-состояний вниз по оси энергии (рис. 4). Основная причина различий - величины матричных элементов связывания  $V_{ad}^2$ , оказывающие значительное влияние на энергии связей с адсорбатами.

### *Кластеры Au<sub>13</sub> и Cu<sub>13</sub> на графите*

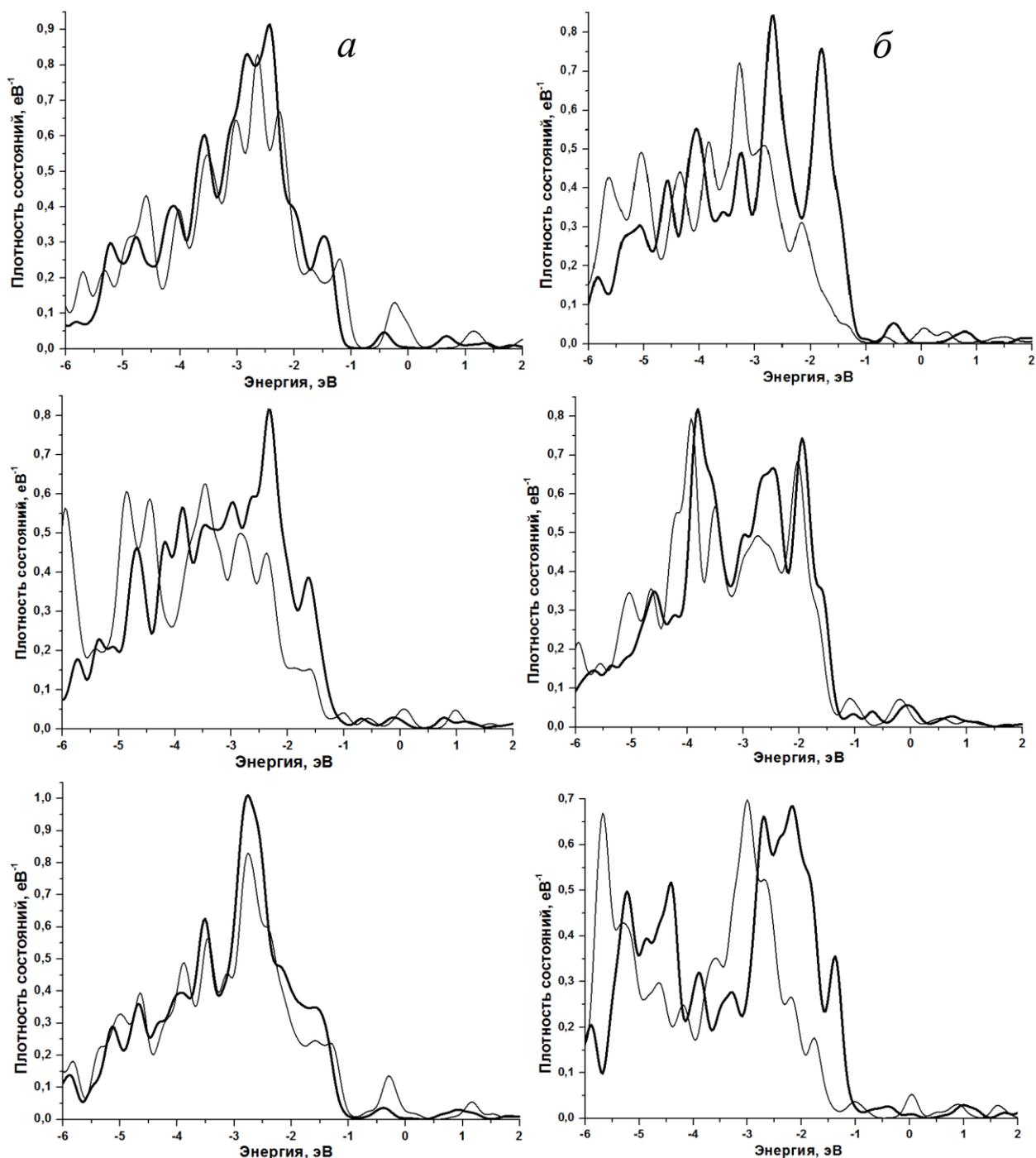
В результате расчетов было выявлено, что включение подложки в моделируемые системы оказывает сильное влияние на их адсорбционные свойства. Дефекты обрывов плоскостей графена вызывают нарушения первоначальной икосаэдрической симметрии кластеров, что вызывает отклонения от тенденций энергий связей с адатомами. Кластер Au<sub>13</sub> претерпевает значительную деформацию уже на единичных дефектах графена, что, по-видимому, связано с большим различием параметров кристаллической решетки золота (2,85 Å) с графитом (1,43 Å). Кластер Cu<sub>13</sub> претерпевают сильную деформацию только на дефектах обрыва графита, так как его кристаллическая решетка меньше отличается от графитовой (2,47 Å). Кластер Au<sub>13</sub> претерпевает большую деформацию на графите с дефектом обрыва плоскости типа «зигзаг», кластер Cu<sub>13</sub> на дефекте обрыва типа «кресло». Полученные результаты моделирования (табл. 2) коррелируют с экспериментальными данными из работ, в которых было продемонстрировано, что металлические наночастицы концентрируются вблизи краев графеновых листов, образующих графитовую подложку [13, 14].

**Таблица 2.** Величины энергий связей 13-атомных кластеров металлов с графитом без дефекта (1), с вакансией (2), с дефектом Стоуна-Уэльса (3), обрывом плоскости графена типа «кресло» (4) и обрывом плоскости графена типа «зигзаг» (5), эВ

**Table 2.** Bond energies of 13-atom metal clusters with graphite substrates without defect (1), with vacancy (2), with Stone-Wales defect (3), with armchair-type graphene plane break (4) and with zigzag-type graphene plane break (5), eV

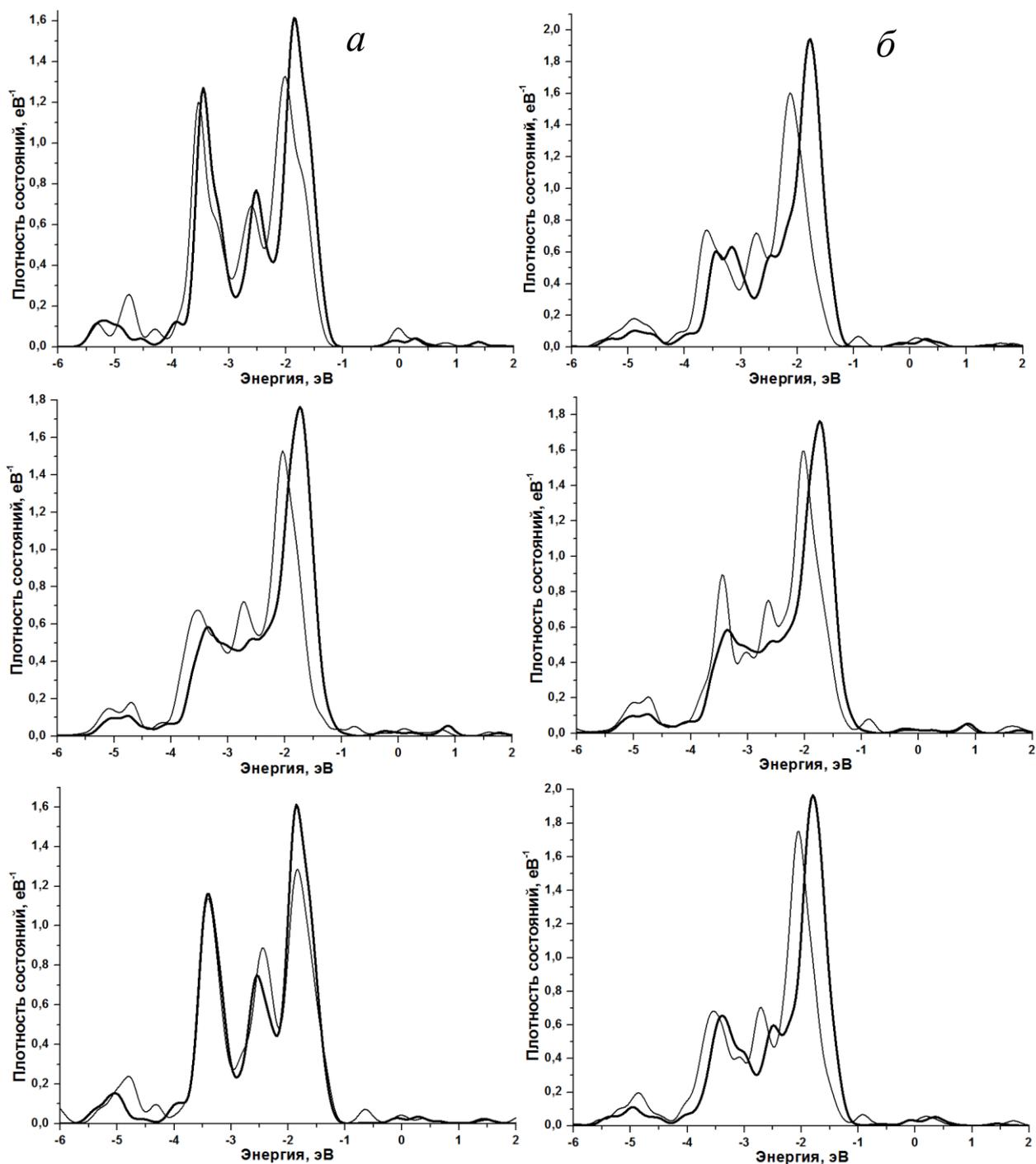
Подложка	1	2	3	4	5
Cu <sub>13</sub>	-0,17	-0,39	-0,19	-1,31	-1,01
Au <sub>13</sub>	-0,16	-0,42	-0,18	-1,60	-1,76

В результате квантово-химических расчетов было выявлено, что плотность состояний атомов золота и меди в 13-атомных кластерах на графите вблизи уровня Ферми образована s-орбиталями, а «зона» d-орбиталей расположена ниже по энергии, как и в свободных 13-атомных кластерах (рис. 5, б).



**Рис. 5.** Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Au; толстая линия – до адсорбции, тонкая линия – после адсорбции атома H. а – на вершине кластеров, б – на интерфейсе металл-графит. Первая строка – бездефектный графит, вторая – графит с вакансией и третья – графит с дефектом поворота связи C-C

**Fig. 5.** Plotted densities of states of d-orbitals of Au atoms; thick line – before adsorption, thin line – after adsorption of H atom. a – at the top of clusters, b – at the metal-graphite interface. The first line – defect-free graphite, the second – graphite with vacancy and the third – graphite with C-C bond rotation defect



**Рис. 6.** Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Cu; толстая линия – до адсорбции, тонкая линия – после адсорбции атома H. а – на вершине кластеров, б – на интерфейсе металл-графит. Первая строка – бездефектный графит, вторая – графит с вакансией и третья – графит с дефектом поворота связи C-C

**Fig. 6.** Plotted densities of states of d-orbitals of Cu atoms; thick line – before adsorption, thin line – after adsorption of H atom. a – at the top of clusters, b – at the metal-graphite interface. The first line is defect-free graphite, the second line is graphite with vacancy and the third line is graphite with C-C bond rotation defect

Как уже было сказано выше, дефекты обрывов плоскостей провоцируют сильную деформацию 13-атомных кластеров переходных металлов, в связи с чем при исследовании энергий связей их с адатомом водорода при выявлении

тенденций кластеры на графите с дефектами обрывов плоскостей не учитывались.

При моделировании адсорбции водорода на золотом кластере на графите было обнаружено, что сдвиг вниз по оси энергий и снижение плотностей состояний атомов Au больше при адсорбции H на сайте на интерфейсе (рис. 5), что коррелирует с результатами экспериментальных исследований, в которых наблюдалось образование гидроксида на поверхности золотых наночастиц, начинающееся именно с интерфейса частица-подложка [13, 15]. Однако значения энергий связей кластера с атомом водорода в основном больше на сайте на вершине (табл. 3). Можно предположить, что основной причиной такой тенденции энергий связей и плотностей состояний может выступать синергия изменений атомной структуры кластера золота и влияния значительного отталкивающего воздействия разрыхляющей орбитали. Атомы золота вблизи подложки испытывают деформацию сжатия вследствие различия кристаллических решеток. Это приводит к расширению и сдвигу вниз d-состояний. Так как d-зона шире, то и перекрывание ее с разрыхляющей орбиталью больше, чем при адсорбции на вершине, в случае которого d-состояния распределены более узко, что делает вклад отталкивающего взаимодействия не таким существенным и увеличивает связь [12]. Включение подвижности почти во всех случаях увеличивает энергии связей с H.

**Таблица 3.** Энергии связей атома H с кластером Au<sub>13</sub> на графите без дефекта (1), с вакансией (2) и с дефектом 5/7 (3) на вершине (v) и на интерфейсе металл-графит (i) кластера при фиксированном (E<sub>фикс</sub>) и нефиксированном (E<sub>св</sub>) положениях атомов Au, эВ

**Table 3.** Bond energies of H atom with Au<sub>13</sub> cluster on graphite substrates without defect (1), with vacancy (2) and with defect 5/7 (3) at the top (v) and at the metal-graphite interface (i) of the cluster at fixed (E<sub>fix</sub>) and non-fixed (E<sub>free</sub>) positions of Au atoms, eV

Атом	Подложка	v			i		
		E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE	E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE
H	1	-3,34	-3,94	0,60	-3,49	-3,67	0,18
	2	-3,41	-3,75	0,34	-3,27	-3,40	0,13
	3	-3,45	-3,84	0,39	-3,20	-3,58	0,38
Средняя энергия связи со свободным кластером		-2,49					

«Эффект интерфейса», т.е. большой сдвиг по оси энергии и большее снижение плотностей состояний при адсорбции на сайте на интерфейсе, присутствует и у кластера Cu<sub>13</sub> на графите, однако проявляется крайне незначительно (рис. 6). Не было обнаружено каких-либо тенденций к большим энергиям связей на определенных сайтах (табл. 4), что коррелирует с результатами экспериментальных исследований, в которых было продемонстрировано, что восстановление окисленных медных наночастиц

происходило по всей поверхности частиц [16]. По-видимому, для меди благодаря малой величине  $V_{ad}^2$  изменение ближайшего окружения сайта адсорбции не проявляет никаких интересных эффектов, а различия в сдвигах плотностей состояний и энергий связей будет определяться только геометрическим строением кластера. Так как оно весьма однородно и слабо искажено под воздействием подложки, адсорбционные свойства также будут практически одинаковы по всей поверхности кластера. Незначительное сжатие атомной структуры вблизи подложки является дополнительным фактором, провоцирующим «эффект интерфейса». Подвижность атомов меди влияет на энергию связи Cu-H не так сильно, как подвижность атомов золота [17], причем для сайтов на интерфейсе влияние подвижности наименее заметно.

**Таблица 4.** Энергии связей атома Н с кластером Cu<sub>13</sub> на графите без дефекта (1), с вакансией (2) и с дефектом 5/7 (3) на вершине (v) и на интерфейсе металл-графит (i) кластера при фиксированном (E<sub>фикс</sub>) и нефиксированном (E<sub>св</sub>) положениях атомов Cu, эВ

**Table 4.** Bond energies of H atom with Cu<sub>13</sub> cluster on graphite substrates without defect (1), with vacancy (2) and with 5/7 defect (3) at the top (v) and at the metal-graphite interface (i) of the cluster at fixed (E<sub>fix</sub>) and non-fixed (E<sub>free</sub>) positions of Cu atoms, eV

Атом	Подложка	v			i		
		E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE	E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE
Н	1	-3,26	-3,42	0,16	-4,00	-4,08	0,08
	2	-4,00	-3,83	0,17	-4,04	-4,13	0,09
	3	-3,98	-4,17	0,19	-3,99	-4,06	0,07
Средняя энергия связи со свободным кластером		-2,52					

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что степень проявления «эффекта интерфейса» для кластеров Au много больше, чем для кластеров Cu, что обусловлено тем, что атомы золота обладают большей величиной  $V_{ad}^2$ , которая влияет на адсорбционные свойства кластера в синергичной связке с отталкиванием, обусловленным атомной деформацией кластера.

Присутствует корреляция между силой деформации кластера и влиянием подвижности атомов металла на энергии связей с адатомом водорода. Для всех систем характерны большие энергии связей атомов Н с кластерами на подложке по сравнению со свободными кластерами. Дефекты обрывов плоскостей графита оказывают сильное влияние на первоначальную икосаэдрическую структуру кластеров, в результате чего тенденции адсорбции водорода нарушаются. Данные моделирования согласуются с результатами СТМ/СТС экспериментов.

Все расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов МСЦ НИЦ «Курчатовский институт».

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН (номер государственной регистрации темы 122040500058-1).

#### ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 122040500058-1).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests

#### Список литературы:

1. Satterfield C.N. (1996). *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. 2. Krieger Publishing Company.
2. Chorkendorff I., & Niemantsverdriet H. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
3. Somorjai G.A. (1994). *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley, New York.
4. Ishida T., Murayama T., Taketoshi A., & Haruta M. (2020). Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes. *Chemical Reviews*, 120(2), 464–525. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00551>.
5. Kijima M., Ohmura K., & Shirakawa H. (1999). Electrochemical synthesis of free-standing polyacetylene film with copper catalyst. *Synthetic Metals*. 101(1–3), 58. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)01123-0](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01123-0).
6. Knizhnik A., Shter G.E., Grader G.S., Reisner G.M., & Eckstein Y. (2003). Interrelation of preparation conditions, morphology, chemical reactivity and homogeneity of ceramic YBCO. *Physica C*, 400(1–2), 25–35. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(03\)01311-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(03)01311-X).
7. Николаевич Н.Н. (2018). *Технология конструкционных материалов. Анализ поверхности методами атомной физики*. М.: Юрайт.
8. Hammer B., & Nørskov J.K. (1995). Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343(3), 211–220. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)80007-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)80007-0).
9. Hammer B., & Nørskov J.K. (1996). Erratum to Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces [Surface Science 343 (1995) 211]. *Surface Science*, 359(1–3), 306. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00588-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00588-2).
10. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., et al. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
11. Ozaki T., & Kino H. (2004). Numerical atomic basis orbitals from H to Kr. *Physical Review B*, 69(19), 195113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>.
12. Hammer B., & Nørskov J.K. (2000). Theoretical surface science and catalysis — calculations and concepts. *Advances in catalysis*, 45, 71–129. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4).

13. Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В., Гатин А.К., Шуб Б.Р. (2016). Влияние подложки на адсорбцию водорода на золотом кластере. *Российские нанотехнологии*, 11(11–12), 54–59.
14. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. (2019). Структура, электронное строение и химические свойства покрытий на основе наночастиц золота и никеля на графите. *Химическая физика*. 38(1), 3–9. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120063>.
15. Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V., Sarvadii S.Yu., & Shub B.R. (2019). Hydrogenation of HOPG-supported Gold Nanoparticles: Features of Initial Stages. *Crystals*. 9(7), 350. <https://doi.org/10.3390/cryst9070350>.
16. Гатин А.К., Гришин М.В., Дохликова Н.В., Озерин С.А., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В. (2018). Адсорбционные свойства пленки, образованной золотыми и медными наночастицами на графите. *Российские нанотехнологии*, 13(9–10), 3–13. <https://doi.org/10.1134/S1992722318050011>.
17. Дохликова Н. В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. Озерин С.А., Руденко Е.И., Гришин М.В., Шуб Б.Р. (2021). Моделирование адсорбции водорода на наночастице золота, нанесенной на подложку графита с различными дефектами. *Химическая физика*, 40(7), 67–75. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070025>.

References:

1. Satterfield C.N. (1996). *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. Т. 2. Krieger Publishing Company.
2. Chorkendorff I., & Niemantsverdriet H. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
3. Somorjai G.A. (1994). *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley, New York.
4. Ishida T., Murayama T., Taketoshi A., & Haruta M. (2020). Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes. *Chemical Reviews*, 120(2), 464–525. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00551>.
5. Kijima M., Ohmura K., & Shirakawa H. (1999). Electrochemical synthesis of free-standing polyacetylene film with copper catalyst. *Synthetic Metals*. 101(1–3), 58. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)01123-0](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01123-0).
6. Knizhnik A., Shter G.E., Grader G.S., Reisner G.M., & Eckstein Y. (2003). Interrelation of preparation conditions, morphology, chemical reactivity and homogeneity of ceramic YBCO. *Physica C*, 400(1–2), 25–35. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(03\)01311-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(03)01311-X).
7. Николаевич Н.Н. (2018). *Технология конструкционных материалов. Анализ поверхности методами атомной физики*. М.: Юрайт.
8. Hammer B., & Nørskov J.K. (1995). Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343(3), 211–220. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)80007-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)80007-0).
9. Hammer B., & Nørskov J.K. (1996). Erratum to Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces [Surface Science 343 (1995) 211]. *Surface Science*, 359(1–3), 306. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00588-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00588-2).
10. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., et al. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
11. Ozaki T., & Kino H. (2004). Numerical atomic basis orbitals from H to Kr. *Physical Review B*, 69(19), 195113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>.
12. Hammer B., & Nørskov J.K. (2000). Theoretical surface science and catalysis — calculations and concepts. *Advances in catalysis*, 45, 71–129. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4).

13. Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kolchenko N.N., Sarvadii S.Yu., & Shub B.R. (2016). Interaction of hydrogen and oxygen with bimetallic nanostructured coating. *Nanotechnologies in Russia*, 11(11–12), 727–734. <https://doi.org/10.1134/S1995078016060112>.
14. Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kolchenko N.N., Sarvadii S.Y., & Shub B.R. (2019). Atomic and electronic structure and chemical properties of coatings based on gold and nickel nanoparticles deposited on graphite. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 13(1), 9–15. <https://doi.org/10.1134/S1990793118060167>.
15. Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V., Sarvadii S.Yu., & Shub B.R. (2019). Hydrogenation of HOPG-supported Gold Nanoparticles: Features of Initial Stages. *Crystals*. 9(7), 350. <https://doi.org/10.3390/cryst9070350>.
16. Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V., Ozerin S.A., Sarvadii S.Yu., & Shub B.R. (2018). Adsorption Properties of the Film Formed by Gold and Copper Nanoparticles on Graphite. *Nanotechnologies in Russia*, 13(9–10), 453–463. <https://doi.org/10.1134/S1995078018050063>.
17. Dokhlikova N.V., Gatin A.K., Sarvadiy S.Y., Ozerin S.A., Rudenko E.I., Grishin M.V., & Shub B.R. (2021). Modeling hydrogen adsorption on a gold nanoparticle applied on a graphite substrate with various defects. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 15(4), 732–739. <https://doi.org/10.1134/S1990793121040023>.