

Estudio TFD de cúmulos de Pt-Ir con geometría prisma triangular DFT study of Pt-Ir clusters with triangular prism geometry

U.J. Rangel-Peña ^a, L.A. Zárate-Hernández ^a, R.L. Camacho-Mendoza ^a, S. González-Montiel ^a,
J. Cruz-Borbolla ^{a,*}

^a Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, km 4.5 Carretera Pachuca Tulancingo, C.P. 42184 Mineral de la Reforma Hidalgo, México

Resumen

En este trabajo, se presenta un estudio sistemático de las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos bimetalicos de Pt_{6-n}Ir_n donde n = [0 – 6] usando la metodología B3LYP/LanL2DZ en el contexto de la teoría de los funcionales de la densidad (TFD). Las estructuras de los cúmulos puros Pt₆ e Ir₆ muestran arreglos tridimensionales altamente estables con multiplicidades electrónicas (μ) entre 7 y 13. El cúmulo puro de Pt₆ más estable adopta una geometría de prisma triangular. Para la evaluación de los cúmulos dopados Pt_{6-n}Ir_n (n = [0 – 6]) se determinó la longitud de enlace promedio, las cargas de Mulliken, los orbitales moleculares frontera y el mapeo del potencial electrostático. La evaluación de las propiedades electrónicas y estructurales demuestra que la incorporación de átomos de iridio en cúmulos de platino modifica su reactividad.

Palabras Clave:

Cúmulos, Bimetalicos, Platino, Iridio, TFD.

Abstract

At this work, a systematic study of structural and electronic properties for bimetallic clusters of Pt_{6-n}Ir_n [where n = 0 – 6] was presented by applying B3LYP/LanL2DZ as a computational methodology through density functional theory (DFT). The Pt₆ and Ir₆ pure clusters showed 3D configurations highly stable with electronic multiplicity (μ) between 7 and 13. The most stable Pt₆ cluster adopted a triangular prism geometry. To evaluate the doped clusters, the main bond distance, Mulliken charges, frontier molecular orbitals analysis, and electrostatic potential map were determinate. The evaluation of electronic and structural properties showed that the incorporation of iridium in platinum clusters modify substantially its reactivity.

Keywords:

Clusters, Bimetallic, Platinum, Iridium, DFT.

1. Introducción

Los metales de transición son ampliamente utilizados en diversas áreas de la industria química como catalizadores (Vásquez-Céspedes, *et al.*, 2021), en la fabricación de celdas solares (Tedstone, *et al.*, 2016), en la síntesis de fármacos (Hayler, *et al.*, 2019) y en electrocatálisis (Zhao, *et al.*, 2021). Una de las principales características de los metales de transición, es la disponibilidad de sus electrones en los orbitales *d*. Esta particularidad le confiere ciertas propiedades magnéticas, así como la habilidad de generar aleaciones con un tamaño específico, composición y forma bien definida. (Zhou, Li, & Fang, 2021).

Basándose en lo anterior, en nuestro grupo de investigación se cuenta con un amplio estudio de cúmulos metálicos homo- y heteronucleares. Particularmente en el presente trabajo se consideran cúmulos mono- y dinucleares empleando Iridio y

Platino, los cuales previamente han sido estudiados desde un punto de vista teórico y experimental. Los resultados obtenidos sugieren que los cúmulos metálicos pueden ser aplicables en procesos de corrosión, catálisis, medicina, usos ornamentales, entre otros. (Sellmyer & Skomski, 2006).

En la naturaleza el Iridio y Platino se encuentran formando una aleación estable, partiendo de esta premisa, previamente se ha desarrollado el modelado molecular desde un enfoque de la teoría de los funcionales de la densidad (TFD), (Hohenberg & Kohn, 1964), (Kohn & Sham, 1965), de cúmulos bimetalicos pequeños de Ir–Pt (2 a 7 átomos y 8 a 10 átomos) (Gao, *et al.*, 2018) (Gao, *et al.*, 2020), el cual sugiere que la adición de pequeñas cantidades de iridio mejora la estabilidad de los cúmulos de platino.

Basándose en los avances mostrados en el ámbito de la química teórica y computacional, se han generado nuevos retos e interrogantes, tales como; ¿El comportamiento de cúmulos de

*Autor para la correspondencia: jcruz@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: ra351708@uaeh.edu.mx (U.J. Rangel-Peña), luis_zarate@uaeh.edu.mx (L.A. Zárate-Hernández), rosa_camacho@uaeh.edu.mx (R.L. Camacho-Mendoza), gmontiel@uaeh.edu.mx (S. González-Montiel) y jcruz@uaeh.edu.mx (J. Cruz-Borbolla)

mayor tamaño es similar al de los cúmulos pequeños?, ¿Interfiere la selección del programa de modelado en los resultados obtenidos?, ¿Existe alguna modificación de las propiedades en función de la metodología empleada? y ¿Cuál es la influencia de la multiplicidad al elucidar estructuras estables en el mínimo global de energía?.

En este trabajo se presenta un estudio de cúmulos bimetalicos del tipo $Pt_{6-n}Ir_n$ [$n = 0 - 6$] generados por el dopaje de la estructura de Pt_6 con geometría de prisma triangular para determinar sus propiedades estructurales y electrónicas empleando la Teoría de los Funcionales de la Densidad (TFD).

2. Cúmulos Aislados: Platino e Iridio

2.1. Platino

El platino ha sido objeto de interés, debido a que es un metal ampliamente utilizado en la industria e investigación. Desde inicios del siglo XXI, se tienen aportaciones sobresalientes en el estudio teórico y computacional de cúmulos de platino que en su estructura presentan desde 2 hasta 55 átomos. La mayoría de las investigaciones son consistentes en cuanto a las estructuras y propiedades reportadas, sin embargo, se encuentran algunas discrepancias, las cuales se atribuyen a factores como; el programa de cómputo, la combinación funcional/base y la multiplicidad, por ejemplo, se pueden citar algunas relacionadas con cúmulos de tamaño pequeño:

En 2007, Nie afirmó que para estructuras en sub-nano escala los cúmulos adoptan un patrón de crecimiento triangular y a partir de 19 átomos se prefieren estructuras icosaédricas como las más estables (Nie, *et al.*, 2007).

Heredia, (Heredia, *et al.*, 2012), Hamad (Hamad, *et al.*, 2014) y Li, (Li, Odunlami & Carbonnière, 2017), propusieron diferentes combinaciones de funcional/base, programas de cómputo y analizaron el efecto de la multiplicidad, concluyendo que en la mayoría de los cúmulos de Pt_n donde $n < 12$ las conformaciones obtenidas prevalecen, mientras que para los de mayor tamaño ($n > 12$) existen discrepancias.

2.2. Iridio

El Iridio al igual que platino es un metal de transición que ha sido estudiado por diversos autores Du, (Du, *et al.*, 2010), Chen, M., (Chen & Dixon, 2013) y Chen, Y., (Chen, Y., *et al.*, 2015) a fin de elucidar las discrepancias en la estructura de cúmulos y propiedades electrónicas, las diferencias encontradas son atribuidas a factores tales como: el programa, funcional/base y multiplicidad empleada.

3. Bimetalicos (Pt-Ir)

Los cúmulos de Platino e Iridio aislados son adecuados en diversos campos de aplicación, y esta funcionalidad dio pauta desde hace algunos años a nuevas investigaciones enfocadas en determinar si con el efecto de dopaje se logra mejorar las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos.

Particularmente, basándose en estudios de cúmulos bimetalicos de Pt-Ir, (Guo, *et al.*, 2012) (Gao, *et al.*, 2018) (Gao, *et al.*, 2020) se ha concluido que:

- La adición de Iridio al Platino puro incrementa la eficiencia catalítica.
- La proporción en los átomos incide en la eficiencia catalítica.
- Las propiedades electrónicas y magnéticas se modifican en función del arreglo estructural del cúmulo.

- La estabilidad energética está en función del arreglo estructural y del número de átomos del cúmulo.

Los estudios realizados representan un avance importante; Guo (Guo, *et al.*, 2012) evidenció la necesidad de estudiar sistemáticamente en el contexto de la TFD la conformación estructural y el efecto en las propiedades de cúmulos bimetalicos que contienen entre 2 y 6 átomos.

En 2018, Gao (Gao, *et al.*, 2018) retomó estas aportaciones y propuso un estudio sistemático de cúmulos bimetalicos en una primera etapa de 2 a 7 átomos donde selecciono una estructura 2D para el cúmulo Pt_6 . Los estudios sobre el cúmulo de Pt_6 sugieren la existencia de 4 estructuras en el estado basal (Bhattacharyya & Majumder, 2007) con geometría triangular en 2D, bipirámide trigonal con un átomo apical, prisma triangular y octaedro en 3D, los cuales son reportados con una diferencia energética entre 0.00 y 85.87 kJ/mol.

4. Metodología computacional.

Inicialmente se realizó una búsqueda conformacional estocástica de los cúmulos puros hexanucleares de Pt e Ir mediante dinámicas moleculares de Born Oppenheimer con simulaciones de 20000 pasos de 2fs, controlando la temperatura con el termostato de Nosé-Hoover a 2500 K mediante el software de Mon2k (Koster, *et al.*, 2018). Posteriormente se realizó la optimización de sus estructuras utilizando el funcional B3LYP (Hertwig & Koch, 1997) y el pseudopotencial del tipo Wadt-Hay (Hay & Wadt, 1985) relativista de core efectivo para sustituir a los electrones del core interno y representar de forma explícita a los electrones del core externo con un conjunto de base LanL2DZ (Hay & Wadt, 1985).

Se aplicó un criterio de convergencia para la energía total, minimizada hasta 10^{-6} u.a. (unidades atómicas), mientras que las geometrías se optimizaron con un umbral de 10^{-5} u.a. para la fuerza promedio empleando el programa Gaussian 09 (Frisch, *et al.*, 2008), adicionalmente para todas las estructuras obtenidas se realizó el análisis de frecuencias.

La selección del funcional base es evaluada mediante el cálculo de las propiedades estructurales y electrónicas para los dímeros. Por ejemplo, la longitud de enlace con la metodología B3LYP/LanL2DZ para el dímero de iridio puro, Ir_2 , es 2.27 Å, estando en concordancia con resultados experimentales previos (2.28 Å) (Gao, *et al.*, 2018). Así mismo, la frecuencia vibracional calculada (ω) es de 276.17 cm^{-1} .

Por otra parte, el platino puro, Pt_2 , presenta una distancia de enlace de 2.38 Å, congruente con la experimental de 2.34 Å (Gupta, *et al.*, 1981) y 2.45 Å (Müller, *et al.*, 1991). La frecuencia vibracional calculada (ω) es de 224.39 cm^{-1} , y la experimental reportada es de 259.4 cm^{-1} (Morse, 1986).

Mientras que la distancia de enlace Ir-Pt fue de 2.36 Å, la frecuencia vibracional (ω) de 233.40 cm^{-1} . Estos valores aún no han sido reportados experimentalmente, sin embargo, sugieren que los cúmulos Ir-Pt presentan un valor de distancia intermedio con respecto a la distancia de los cúmulos homogéneos corroborando la formación de un enlace de tipo metálico.

Para todos los sistemas, se analizó la multiplicidad de spin ($\mu = 2S+1$, donde S es el espín total del momento angular) que nos permite obtener con precisión las geometrías más estables de los cúmulos de $Pt_{6-n}Ir_n$ [$n = 0 - 6$] considerando el número de electrones desapareados (2S). Por ejemplo, para los dímeros

estudiados, la gráfica de energía vs multiplicidad (Figura 1) indica que Pt₂ es un triplete (2 electrones desapareados), PtIr un cuadruplete (3 electrones desapareados) e Ir₂ un quintuplete (4 electrones desapareados).

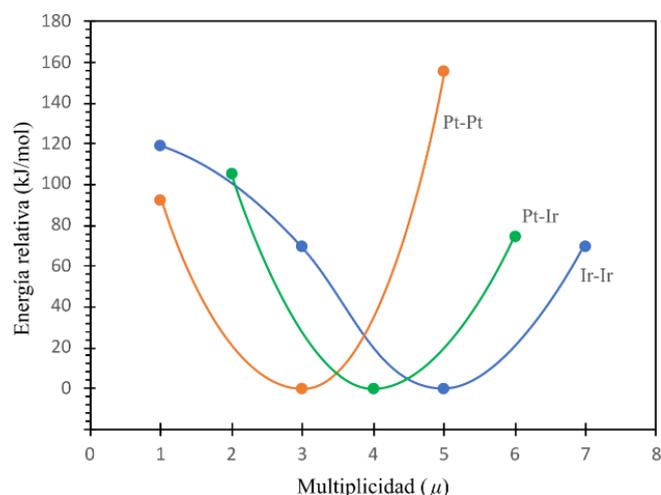


Figura 1. Energía relativa vs multiplicidad de spin para los dímeros calculados con B3LYP/LanL2DZ.

5. Resultados

5.1. Cúmulos puros de Pt₆ e Ir₆

En la Figura 2 se muestran los conformeros de menor energía para el cúmulo de Pt₆, en la cual se puede apreciar que la estructura más estable, Pt₆(a), corresponde a una geometría de prisma triangular distorsionada con simetría C_{2v} y una multiplicidad $\mu = 7$. Este resultado es similar al reportado por Xiao (Xiao, L. & Wang, L. 2004) mientras que la estructura Pt₆(c) es planar con una diferencia de energía de 46.0 kJ/mol.

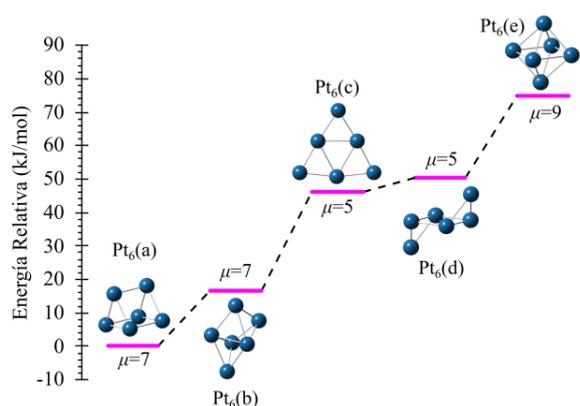


Figura 2. Energía relativa y multiplicidad de los cúmulos de Pt₆ más estables optimizados con B3LYP/LanL2DZ.

El cúmulo de Ir₆ muestra que las geometrías; octaédrica y prisma triangular con multiplicidad de $\mu=15$ y $\mu=9$, son las más estables con una diferencia energética de 4.89 kJ/mol (Figura 3). Esta diferencia de energía obtenida sugiere la coexistencia de ambas conformaciones, este resultado es consistente con los cálculos realizados con el método TFD empleando el funcional B3LYP y la base aumentada doble- ζ aug-ccpVDZ-pp que indican que el octaedro es más estable por 9.2 kJ/mol (Chen & Dixon, 2013). Además, los cálculos realizados con el método PAW con

el funcional PW91 indican que la estructura de prisma triangular es más estable que el octaedro por 68 kJ/mol (Chen, et al., 2015).

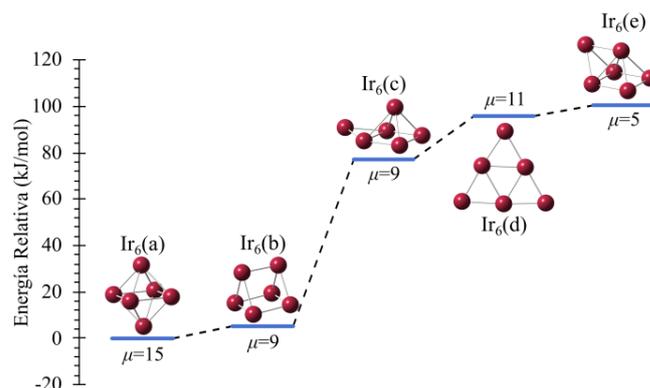


Figura 3. Energía relativa y multiplicidad de los cúmulos de Ir₆ más estables optimizados con B3LYP/LanL2DZ.

5.2. Cúmulos bimetalicos

Para generar los cúmulos dopados del tipo Pt_{6-n}Ir_n, se partió de la estructura de Pt₆ con geometría prisma triangular y se realizó la sustitución de los átomos de Pt por Ir incorporándolos en los diversos vértices prisma triangular, como se muestra en la Figura 4.

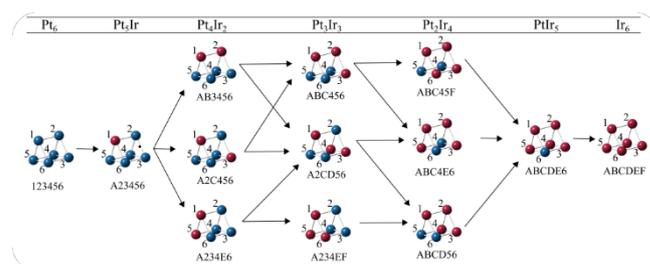


Figura 4. Estructuras y nomenclatura utilizadas para la búsqueda de los cúmulos de menor energía.

Los cúmulos bimetalicos de menor energía para el sistema Pt_{6-n}Ir_n [n = 0 – 6] se muestran en la Figura 5. Las distancias de enlace Pt–Ir tienen valores entre 2.53 y 2.63 Å y una multiplicidad de entre 7 y 13, siendo los de mayor multiplicidad Pt₅Ir y Pt₂Ir₄, lo cual podría incrementar su reactividad. En los cúmulos de Pt₄Ir₂ y Pt₂Ir₄ se favorecen las uniones de Pt-Pt e Ir-Ir lo que confiere estabilidad a sus estructuras.

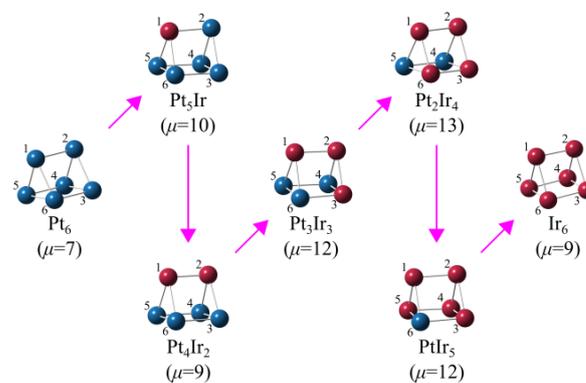


Figura 5. Geometrías optimizadas y multiplicidad de los cúmulos bimetalicos de Pt_{6-n}Ir_n [n = 0 – 6].

La reactividad química de los cúmulos metálicos fue analizada mediante el mapeo de potencial electrostático, las cargas de Mulliken y los orbitales moleculares de frontera. En la Figura 6 se ilustran la distribución de carga y los sitios reactivos del cúmulo; estos predicen los sitios específicos en el cual se puede llevar a cabo un ataque electrofílico y/o nucleofílico. El color rojo indica una alta densidad de electrones mientras que el color azul indica una concentración mínima de electrones, en todos los cúmulos se observa que los átomos de iridio en las estructuras bimetalicas son los que presentan el menor potencial electrostático, determinado por la región de color azul oscuro e indica la extrema deficiencia electrónica, sugiriendo los posibles sitios para el ataque electrofílico y esto se puede confirmar con las cargas de Mulliken con valores positivos. Por otra parte, los átomos de platino en los cúmulos bimetalicos presentan un color rojo lo cual indica una mayor distribución de electrones y son los que presentan una carga negativa. De este análisis se puede apreciar que la inclusión del átomo de iridio al cúmulo de platino aumenta la reactividad química y este podría generar un aumento en la eficiencia catalítica.

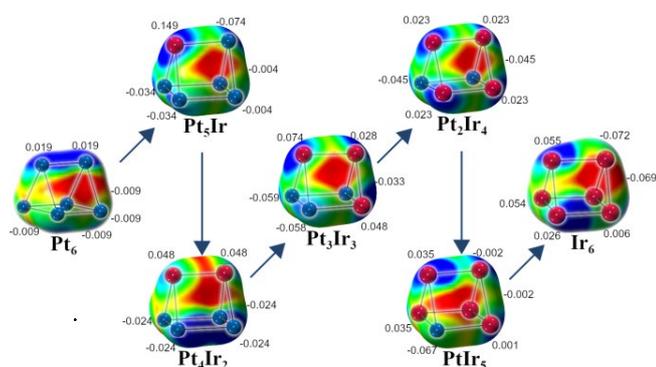


Figura 6. Mapeo del potencial electrostático, con una isosuperficie de ± 0.96 kJ/mol.

El análisis de los orbitales moleculares (Figura 7) muestra que la contribución del orbital LUMO es significativa en el átomo de iridio en el cúmulo Pt_5Ir indicando su capacidad de aceptación de electrones tal como lo sugiere el diagrama de contorno.

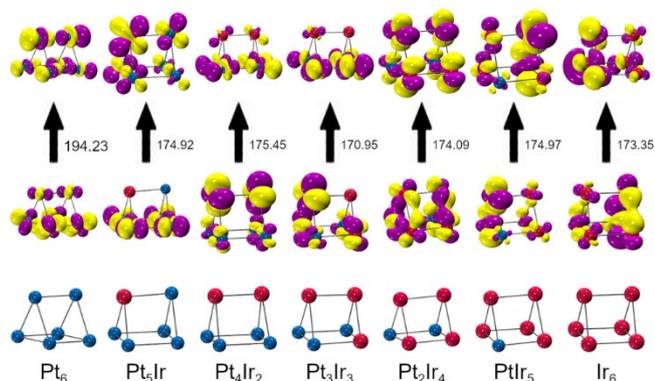


Figura 7. Mapeo de los orbitales moleculares y valores de energía de la dureza química ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) en kJ/mol.

Los valores de la dureza química ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) (Baerends, et al., 2013), (Figura 7) disminuyen su valor cuando el cúmulo de platino es dopado por los átomos de iridio. Estos resultados sugieren que los cúmulos dopados podrían mejorar sus propiedades catalíticas,

lo cual está de acuerdo con el principio de máxima dureza, como se menciona en la literatura (Guzmán, et al., 2015). La dureza puede ser considerada como una medida de la resistencia a la transferencia de carga por lo que es de esperarse que valores pequeños de dureza implican mayor reactividad (Bort, 2001).

6. Conclusiones

Se realizó un estudio sistemático de los cúmulos de Pt e Ir empleando diferentes multiplicidades encontrando las estructuras más estables en este tipo de sistemas.

Para el cúmulo Ir_6 las geometría octaédrica y prisma triangular son las más estables con una diferencia energética de 4.89 kJ/mol, este resultado indica que ambas estructuras pueden coexistir.

Los cúmulos de Pt_6 e Ir_6 que presentan una geometría de prisma triangular se obtuvieron con multiplicidades (μ) de 7 y 9 respectivamente.

El dopaje generado con un átomo de iridio modifica la dureza química y por lo tanto la reactividad. El cúmulo de Pt_5Ir se obtuvo con mayor reactividad frente al cúmulo de Pt_6 .

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por los recursos otorgados y el tiempo de cómputo.

Los autores agradecen al Sistema Nacional de Investigadores (SNI-México) por el estímulo otorgado.

Referencias

- Baerends, E. J., Gritsenko, O. V., & Van Meer, R. (2013). The Kohn–Sham gap, the fundamental gap and the optical gap: the physical meaning of occupied and virtual Kohn–Sham orbital energies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(39), 16408. DOI:10.1039/c3cp52547c
- Bhattacharyya, K., & Majumder, C. (2007). Growth pattern and bonding trends in Pt_n ($n=2-13$) clusters: Theoretical investigation based on first principle calculations. *Chemical Physics Letters*, 446(4-6), 374-379. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.08.084
- Bort, J. (2001). *Química teórica y computacional*. Publicacions de la Universitat Jaume I. Pag 131.
- Chen, M., & Dixon, D. A. (2013). Low-Lying Electronic States of Ir n Clusters with $n=2-8$ Predicted at the DFT, CASSCF, and CCSD (T) Levels. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(17), 3676-3688. DOI: 10.1021/jp4014465
- Chen, Y., Huo, M., Chen, T., Li, Q., Sun, Z., & Song, L. (2015). The properties of Ir n ($n=2-10$) clusters and their nucleation on $\gamma-Al_2O_3$ and MgO surfaces: From ab initio studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(3), 1680-1687. DOI: 10.1039/c4cp04881d
- Du, J., Sun, X., Chen, J., & Jiang, G. (2010). A theoretical study on small iridium clusters: structural evolution, electronic and magnetic properties, and reactivity predictors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(49), 12825-12833. DOI: 10.1021/jp107366z
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., & Fox, D. J. (2016). *Gaussian 09, Revision A. 02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Gao, K., Zhang, X. R., Yu, Z. C., & Huo, P. Y. (2018). Structure stability and electronic properties of Pt_mIr_n ($m+n=2-7$) clusters: A DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1138, 168-175. DOI: 10.1016/j.comptc.2018.06.016
- Gao, K., Zhang, X. R., & Yu, Z. C. (2020). Structure stability and electronic properties of Pt_mIr_n ($m+n=8-10$) and adsorption sites of on Pt–Ir clusters at the DFT level. *Surface Review and Letters*, 27(05), 1950144. DOI: 10.1142/S0218625X19501440
- Guo, W., Rao, Q., & Zhang, X. (2012). Theoretical study on structure and stability of $PtIr_n$ ($0,\pm$) ($n=1-5$) clusters. *Chinese Journal of Computational Physics*, 3. Recuperado el 2 de noviembre de 2021 de https://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotat-JSWL201203022.htm

- Gupta, S. K., Nappi, B. M., Gingerich, K. A., Mass spectrometric study of the stabilities of the gaseous molecules diatomic platinum and platinum-yttrium. Recuperado el 2 de noviembre de 2021 de <https://ur.booksc.org/book/29931896/c1602e>
- Guzmán, Javier D., Ensuncho, Adolfo E., & López, Jesús M. (2015). Estudio de la reactividad de cúmulos de oro y oro-plata usando la teoría del funcional de la densidad conceptual. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 81(2), 95-108. Recuperado el 2 de noviembre de 2021 de http://dev.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2015000200003&lng=en&tlng=es
- Hamad, B., El-Bayyari, Z., & Marashdeh, A. (2014). Investigation of the stability of platinum clusters and the adsorption of nitrogen monoxide: First principles calculations. *Chemical Physics*, 443, 26-32. DOI: 10.1016/j.chemphys.2014.07.004
- Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of chemical physics*, 82(1), 270-283. DOI: 10.1063/1.448799
- Hayler, J. D., Leahy, D. K., & Simmons, E. M. (2019). A Pharmaceutical Industry Perspective on Sustainable Metal Catalysis. *Organometallics*, 38(1) 36-46. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00566.
- Heredia, C. L., Ferraresi-Curotto, V., & López, M. B. (2012). Characterization of Ptn (n= 2–12) clusters through global reactivity descriptors and vibrational spectroscopy, a theoretical study. *Computational materials science*, 53(1), 18-24. DOI: 10.1016/j.commatsci.2011.09.005
- Hertwig, R. H., & Koch, W. (1997). On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP?. *Chemical Physics Letters*, 268(5-6), 345-351. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00207-8
- Hohenberg P., & Kohn W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136 (3B), 864-871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864
- Kohn W & Sham L. J (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140 (4B), 1133-1139. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- Koster, A.M., Geudtner, G., Alvarez-Ibarra, A., Calaminici, P., Casida, M.E., Carmona-Espindola, J., Dominguez, V.D., Flores-Moreno, R., Gamboa, A. Goursoot, G.U., Heine, T., Ipatov, A., De la Lande, A., Janetzko, F., Del Campo, J.M., Mejia-Rodriguez, D., Reveles, J. U., & D. R. S. (2018). deMon2k. The DeMon Developers, Cinvestav. Retrieved from http://www.demon-software.com/public_html/program.html
- Li, R., Odunlami, M., & Carbonnière, P. (2017). Low-lying Ptn cluster structures (n= 6–10) from global optimizations based on DFT potential energy surfaces: sensitivity of the chemical ordering with the functional. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1107, 136-141. DOI: 10.1016/j.comptc.2017.02.010
- Morse, M.D. (1986) Clusters of transition-metal atoms. *Chemical Reviews*, 86(6), 1049–1109 DOI: 10.1021/cr00076a005
- Müller, U., Sattler, K., Xhie, J., Venkateswaran, N., & Raina G. (1991). Scanning tunneling microscopy of single platinum atoms and small platinum clusters on highly oriented pyrolytic graphite. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 9, 829. DOI: 10.1116/1.585521
- Nie, A., Wu, J., Zhou, C., Yao, S., Luo, C., Forrey, R. C., & Cheng, H. (2007). Structural evolution of subnano platinum clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107(1), 219-224. DOI: 10.1002/qua.21011
- Sellmyer, D. J., & Skomski, R. (Eds.). (2006). *Advanced magnetic nanostructures*. Springer Science & Business Media. ISBN 978-0-387-23316-1
- Tedstone, A. A., Lewis, D. J., & O'Brien P. (2016). Synthesis, Properties, and Applications of Transition Metal-Doped Layered Transition Metal Dichalcogenides. *Chemistry of Materials*, 28(7), 1965-1974. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00430
- Vásquez-Céspedes S., Rick C. Betori, R. C., Cismesia, M. A., Kirsch, J. K., & Qiang Yang. (2021) Heterogeneous Catalysis for Cross-Coupling Reactions: An Underutilized Powerful and Sustainable Tool in the Fine Chemical Industry?. *Organic Process Research & Development*, 25(4), 740-753 DOI: 10.1021/acs.oprd.1c00041.
- Xiao, L., & Wang, L. (2004). Structures of platinum clusters: Planar or spherical?. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(41), 8605-8614. DOI: 10.1021/jp0485035
- Zhao C.-Xin., Wang H.-F., Li B.-Q., & Zhang, Q. (2021). Multianion Transition Metal Compounds: Synthesis, Regulation, and Electrocatalytic Applications. *Accounts of Materials Research*. DOI: 10.1021/accountsmr.1c00136
- Zhou, M., Li, C., & Fang, J. (2021). Noble-Metal Based Random Alloy and Intermetallic Nanocrystals: Syntheses and Applications. *Chemical Reviews*, 121(2) 736–795 DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00436