

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА–КИСЛОРОД–ВОДОРОД

© 2025 г. М. В. Гришин, Д. Т. Баймухамбетова, А. К. Гатин,
С. Ю. Сарвадий, В. Г. Слуцкий*, В. А. Харитонов

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: slutsky@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 22.04.2024

После доработки 13.05.2024

Принята в печать 20.05.2024

Выполнены квантовохимические расчеты теплот адсорбции H_2 и O_2 на простейшем электронейтральном кластере Au_3 или отрицательно заряженном кластере золота Au_3^- . Предложен детальный механизм взаимодействия O_2 с адсорбатом $(\text{Au}_3\text{H}_2)^-$ и рассчитана энергетика элементарных реакций взаимодействия, приводящих к образованию $(\text{Au}_3\text{O})^-$ и H_2O в качестве продуктов. Также рассчитана энергетика элементарных реакций взаимодействия $(\text{Au}_3\text{O})^-$ с H_2 , приводящих к образованию Au_3^- и H_2O . На основании расчетов предложено объяснение экспериментальных результатов по взаимодействию водорода и кислорода с наночастицами золота, нанесенными на пиролитический графит. Поскольку находящиеся на графите наночастицы золота заряжены отрицательно, в расчетах содержащим золото наночастицам также придавался отрицательный заряд.

Ключевые слова: квантовохимическое моделирование, наночастицы золота, реакции H_2 и O_2 .

DOI: 10.31857/S0207401X25010056

1. ВВЕДЕНИЕ

В состав многих применяемых в настоящее время катализаторов входят наночастицы. В частности, наночастицы золота (НЧЗ) содержатся в катализаторах низкотемпературного окисления СО [1], производства винилацетата и винилхлорида [2], изомеризации эпоксидов в ненасыщенные спирты [3], гидрирования карбонильных [4] и нитросодержащих [5] соединений и многих других процессов с участием углеводов.

Расширенное экспериментальное исследование реакций в системе НЧЗ–кислород–водород выполнено в работе [6]. В первой серии экспериментов наночастицы золота размером 2–3 нм наносились методом электродиспергирования [7] на подложку из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и в таком виде размещались в камере туннельного микроскопа, где при комнатной температуре последовательно подвергались следующим воздействиям: 1) кислородом; 2) водородом; 3) повторно O_2 ; 4) повторно H_2 . Время каждого воздействия составляло 30 мин при давлении газов 10^6 Торр. После каж-

дого воздействия давление в камере микроскопа понижалось до глубокого вакуума 10^{10} Торр и через 14 ч выдержки при таком давлении измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) наноразмерной зоны контактирования с золотыми наночастицами золота.

При отсутствии на поверхности частиц адсорбированных атомов О, Н или их комбинаций ВАХ имели S-образную форму, характерную для наноразмерной зоны контакта, образованного проводниками. Появление на ВАХ запрещенной зоны с нулевым током в некотором диапазоне приложенных напряжений свидетельствовало о наличии на поверхности частиц О- или Н-содержащих адсорбатов.

По результатам первой серии экспериментов установлено следующее: 1) через 14 ч после воздействия O_2 на поверхности НЧЗ адсорбированного кислорода обнаружено не было; 2) через 14 ч после воздействия H_2 вольт-амперные характеристики наночастиц имели запрещенную зону, что свидетельствует о наличии Н-содержащих адсорбатов на поверхности НЧЗ; 3) после повтор-

ного воздействия кислородом ВАХ также имели запрещенную зону после выдержки в течение 14 ч, однако ширина запрещенной зоны (0.5–1 эВ) отличалась от ширины запрещенной зоны для адсорбированного водорода (1.5–2 эВ). Это означает, что повторное после H_2 воздействие O_2 приводило к образованию на поверхности частиц золота нового адсорбата, природа которого в работе [6] выявлена не была; 4) наконец, в последнем опыте серии повторное воздействие H_2 приводило после 14-часовой выдержки образца в вакууме к очистке поверхности НЧЗ от любых адсорбатов: около 97% измеренных на наночастицах ВАХ имели S-образную форму, характерную для чистого металла. Реакции, приводящие к удалению адсорбатов при повторном воздействии H_2 , также выявлены не были.

Во второй серии экспериментов определялось влияние материала подложки на адсорбцию кислорода и водорода на отдельной наночастице золота. С этой целью использовавшийся в первой серии опытов вольфрамовый электрод с наноразмерным острием (вторым электродом была наночастица золота на ВОПГ) заменялся на золотой электрод также с наноразмерным острием, а роль второго электрода играла пластина чистого ВОПГ. В этом случае золотое острие моделировало наночастицу золота, находящуюся на массивном золоте. Дальнейший режим проведения опытов полностью совпадал с режимом опытов в описанной выше первой серии, когда наночастицы золота находились на поверхности ВОПГ. По результатам второй серии установлено, что для случая нахождения НЧЗ на массивном золоте все обнаруженные в первой серии (наночастица золота на углероде) эффекты по адсорбции водорода или кислорода отсутствовали. Авторы [6] предположили, что различная реакционная способность НЧЗ на подложке из углерода или золота связана с зарядением наночастиц золота, находящихся на поверхности ВОПГ. Зарядение связано с различными значениями работы выхода электрона из графита (4.75 эВ) и золота (5.1–5.5 эВ). Различие приводит к перетеканию электронов от материала с меньшей работой выхода к материалу с большей работой выхода, в результате чего НЧЗ на ВОПГ заряжаются отрицательно. Для случая нахождения НЧЗ на массивном золоте зарядение частиц отсутствует.

Влияние зарядения наночастиц золота на их каталитическую активность при окислении СО исследовалось в работах [8, 9]. Заряд на наночастицах создавался путем подачи напряжения на электропроводящую подложку с нанесенными на нее частицами. Экспериментально установлено, что создание на наночастицах как отрицательного, так и положительного заряда ускоряет окисление СО, однако эффект от положительного зарядения превышает эффект от отрицательного. Предложено основанное на квантовохимических расчетах объяснение полученных результатов. В работе [10] исследовалось взаимодействие СО и H_2 с наночастицами золота в присутствии электрического поля. Показано, что в зависимости от направления вектора электрического поля адсорбция молекул из газовой фазы ускоряется или замедляется. Квантовохимическое моделирование адсорбции атома Н на кластерах Au_nNi_m и Au_nCu_m выполнено в работе [11].

Цели настоящей работы – получение на базе квантовохимических расчетов данных по теплотам адсорбции H_2 и O_2 на электронейтральных и отрицательно заряженных наночастицах золота, а также данных по энергетике и последовательности элементарных реакций на поверхности отрицательно заряженных НЧЗ при подаче на них водорода, кислорода и снова водорода в описанных выше условиях эксперимента [6]. Расчеты проводились для простейших электронейтральных или отрицательно заряженных наночастиц золота, Au_3 или Au_3^- , с использованием программного пакета OpenMX-3.7 [12, 13]. Базисными наборами были рекомендованные в [12, 13] наборы для наиболее точных вычислений: $s3p3d2f1$ для Au, $s3p2d2$ для O и $s2p2d1$ для H.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рассчитанные структуры электронейтральных и отрицательно заряженных частиц Au_3 и Au_3^- , а также структуры изомеров, образующихся при адсорбции H_2 на этих частицах. На этом же рисунке указаны и рассчитанные теплоты адсорбции. Электронейтральные Au_3 и адсорбаты Au_3H_2 моделируют чистые и покрытые адсорбированным водородом наночастицы золота на подложке массивного золота, а отрицательно заряженные Au_3^- и адсорбаты $(Au_3H_2)^-$ – наночастицы золота и H-содержащие адсорбаты на углеродной подложке. Как следует из рис. 1, наиболее

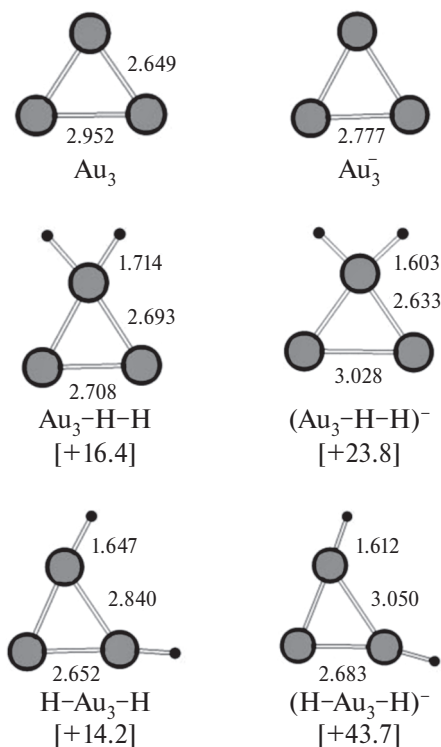


Рис. 1. Структуры Au_3 и Au_3^- , а также структуры изомеров электронейтральных и отрицательно заряженных адсорбатов Au_3H_2 и $(\text{Au}_3\text{H}_2)^-$. Серые метки – Au, черные – H. Расстояния – в Å. Теплоты адсорбции в ккал/моль приведены в квадратных скобках.

устойчивым является отрицательно заряженный изомер $(\text{H}-\text{Au}_3-\text{H})^-$ с рассчитанной теплотой адсорбции $Q = 43.7$ ккал/моль, в то время как для электронейтральных изомеров Au_3H_2 теплота адсорбции существенно меньше и не превышает 16.4 ккал/моль. Отметим, что рассчитанная для $(\text{H}-\text{Au}_3-\text{H})^-$ теплота адсорбции $Q = 43.7$ ккал/моль согласуется с экспериментальной оценкой $Q_{\text{exp}} \geq 37$ ккал/моль для адсорбции H_2 на НЧЗ, нанесенных на углеродную подложку [6].

Рассчитанные теплоты позволяют оценить время жизни адсорбатов τ на поверхности НЧЗ по формуле Френкеля [14]:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT), \quad (1)$$

где $\tau_0 = 10-13$ с – характерный период колебаний адсорбата, E_a – энергия активации десорбции, которая для оценок может быть принята равной теплоте адсорбции Q . Если время t пребывания образца в глубоком вакууме много меньше τ , то адсорбированный на НЧЗ водород сохраняется на поверхности золота, а если $t \gg \tau$, то водород полностью десорбируется и поверхность золота становится чистой. Для случая нахождения НЧЗ

на углеводе $Q = 43.7$ ккал/моль и в условиях эксперимента из работы [6] ($t = 14$ ч при комнатной температуре) $t/\tau \sim 10^{-14}$. При этом адсорбированный водород должен сохраняться на поверхности НЧЗ, что согласуется с экспериментом и объясняет его. Однако для случая нахождения НЧЗ на массивном золоте $Q = 16.4$ ккал/моль и $t/\tau \sim 10^6$. В этом случае водород должен полностью десорбироваться с поверхности НЧЗ, что и наблюдалось в экспериментах.

На рис. 2 приведены рассчитанные структуры изомеров, образующихся при адсорбции O_2 на электронейтральных частицах Au_3 (моделирующих НЧЗ на массивном золоте) и отрицательно заряженных частицах Au_3^- (моделирующих НЧЗ на графите). Там же приведены и рассчитанные теплоты адсорбции. Так же как и для адсорбции H_2 , появление на частицах Au_3 отрицательного заряда приводит к общему увеличению теплоты адсорбции O_2 . Наибольшей теплотой адсорбции $Q = 38.3$ ккал/моль обладает отрицательно заряженный изомер $4_-(\text{O}-\text{Au}_3-\text{O})^-$. Для такой большой теплоты адсорбции время жизни изомера на 10 порядков превышает время пребывания образца с НЧЗ на подложке из графита в глубоком вакууме, $t/\tau \sim 10^{-10}$, и если бы адсорбция O_2 происходила, то наличие кислорода на НЧЗ было бы экспериментально обнаружено. Однако в экспериментах поверхность золота оставалась чистой. Это означает, что за время воздействия кислорода на образец НЧЗ/графит (30 мин при $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ Торр) адсорбции кислорода не происходило. Это возможно лишь в случае, когда адсорбция происходит с некоторой энергией активации E_a , величину которой можно оценить следующим образом. Для указанных выше параметров воздействия кислорода на НЧЗ каждый поверхностный атом золота испытывает примерно 2000 соударений с молекулами O_2 за все время воздействия. Для того чтобы при таком числе соударений вероятность адсорбции не превышала 10% (что в экспериментах позволило бы определить поверхность золота как чистую), необходимо выполнение условия

$$0.1 \leq 2000 \exp(-E_a/RT), \quad (2)$$

т.е. $E_a \geq 6$ ккал/моль.

Что касается адсорбции O_2 на электронейтральном Au_3 (моделирующем НЧЗ на массивном золоте), то максимальная теплота адсорбции $Q = 25.6$ ккал/моль присуща изомеру $2_-(\text{Au}_3-\text{O}_2)^-$.

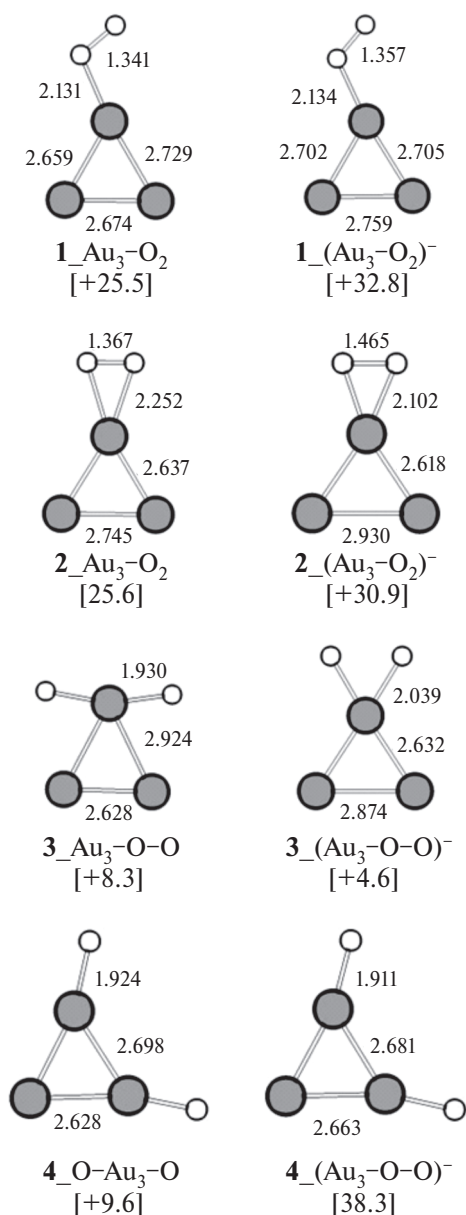


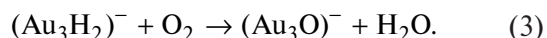
Рис. 2. Структуры изомеров электронейтральных и отрицательно заряженных адсорбатов Au_3O_2 и $(\text{Au}_3\text{O}_2)^-$. Серые метки — Au, белые — O. Расстояния — в Å. Теплоты адсорбции в ккал/моль приведены в квадратных скобках.

Для такой теплоты расчетное соотношение $t/\tau = 0.2$, что теоретически означает адсорбцию O_2 в условиях опыта. Однако в реальном опыте через 14 ч пребывания образца в вакууме адсорбция не была обнаружена. Такое расхождение расчета с экспериментом может быть объяснено ошибкой расчета теплоты адсорбции, поскольку уменьшение Q всего на 2 ккал/моль приводит к $t/\tau = 5$, что достаточно для практически полной десорбции кислорода за 14 ч в глубоком вакууме.

На рис. 3 показан установленный расчетным путем детальный механизм взаимодействия кислорода со стабильным отрицательно заряженным изомером $(\text{H}-\text{Au}_3-\text{H})^-$. Там же приведены рассчитанные теплоты элементарных реакций взаимодействия. Взаимодействие кислорода с изомером $(\text{H}-\text{Au}_3-\text{H})^-$ моделирует аналогичное взаимодействие с отрицательно заряженным гидридом золота, образующим на поверхности образца НЧЗ/графит после экспозиции образца в водороде.

В соответствии с рис. 3 во взаимодействии участвуют две молекулы O_2 . При взаимодействии с первой молекулой O_2 вначале образуется комплекс $1_-(\text{H}-\text{Au}_3-\text{H}-\text{O}_2)^-$. Последующая миграция атома Н от атома Au к адсорбированной молекуле O_2 приводит к образованию энергетически выгодного соединения $3_-(\text{H}-\text{Au}_3-\text{O}_2\text{H})^-$ с HO_2 -группой.

Взаимодействие со второй молекулой O_2 также начинается с образования O_2 -содержащего комплекса $4_-(\text{O}_2-\text{H}-\text{Au}_3-\text{O}_2\text{H})^-$. Однако в этом комплексе атому Н энергетически выгоднее мигрировать не к адсорбированной молекуле O_2 , а к сформированной ранее группе HO_2 с образованием H_2O -комплекса $8_-(\text{O}_2-\text{Au}_3-\text{O}-\text{H}_2\text{O})^-$. Последующая десорбция из этого комплекса H_2O и O_2 приводит к образованию отрицательно заряженного оксида $(\text{Au}_3\text{O})^-$. Суммарный тепловой эффект реакции составляет $Q = 45.1$ ккал/моль.



Лимитирующей стадией является десорбция O_2 из соединения $9_-(\text{O}_2-\text{Au}_3\text{O})^-$.

Рисунок 3 поясняет механизм окисления гидридов на поверхности НЧЗ, находящихся на графитовой подложке. В образующемся в итоге оксиде золота каждый атом О связан с одним атомом золота. Именно к таким оксидам относятся полученные и неидентифицированные в работе [6] структуры после взаимодействия кислорода с поверхностными гидридами золота.

Отметим, что при образовании оксида $(\text{Au}_3\text{O})^-$ из двух связанных с Н атомов золота формируется один атом Au связанный с О, а второй атом Au становится свободным от внешних связей. В этом случае свободная от оксидов доля поверхности НЧЗ должна быть равной 50%, что и наблюдалось в экспериментах [6].

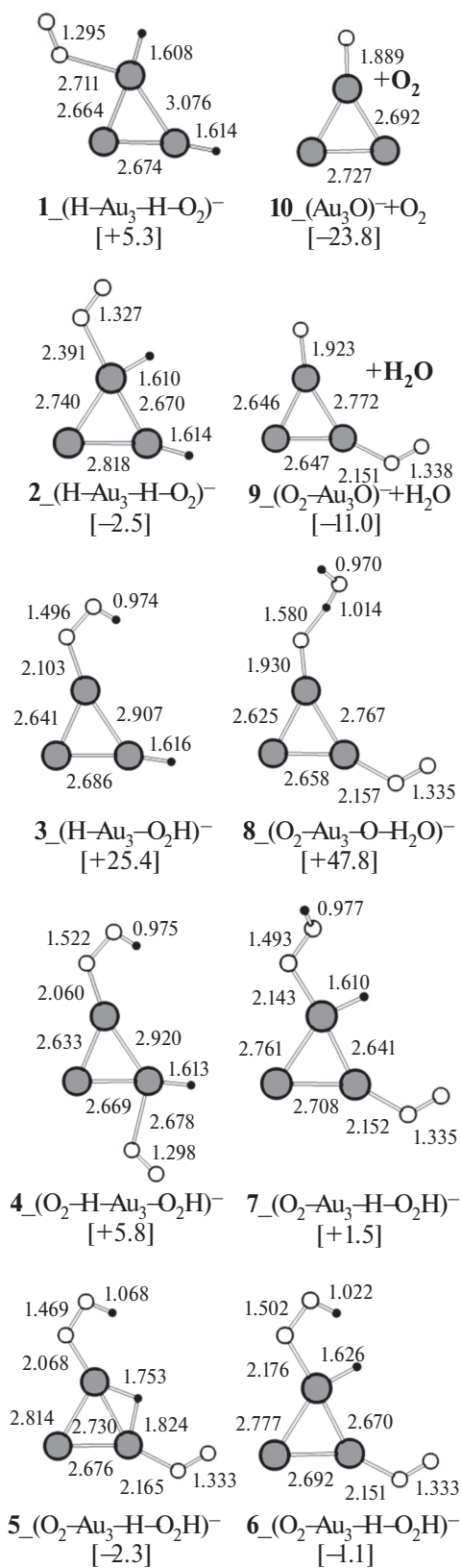


Рис. 3. Механизм взаимодействия стабильного отрицательно заряженного адсорбата ($\text{H-Au}_3\text{-H}$)⁻ с двумя молекулами O_2 . Серые метки – Au, белые – O, черные – H. Расстояния – в Å. Теплоты элементарных реакций в ккал/моль приведены в квадратных скобках.

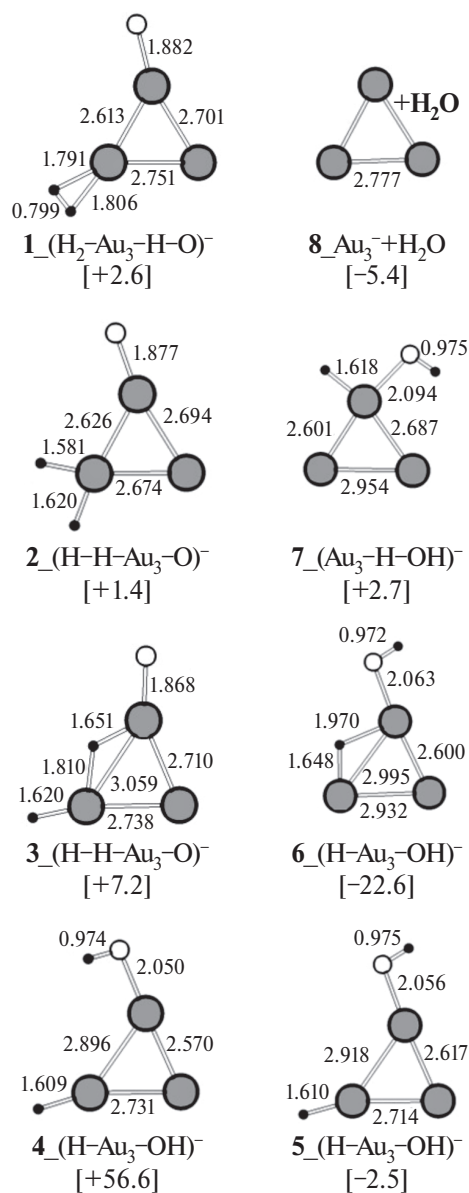
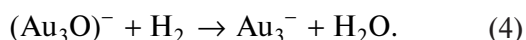


Рис. 4. Механизм взаимодействия отрицательно заряженного оксида (Au_3O)⁻ с молекулой H_2 . Серые метки – Au, белые – O, черные – H. Расстояния – в Å. Теплоты элементарных реакций в ккал/моль приведены в квадратных скобках.

Рисунок 4 демонстрирует установленный в расчетах механизм взаимодействия H_2 с отрицательно заряженным оксидом (Au_3O)⁻. На этом же рисунке приведены и теплоты элементарных реакций. Взаимодействие (Au_3O)⁻ с H_2 моделирует завершающий этап экспериментов [6], когда сформированный ранее на образце $\text{Hf}_3\text{Z}/\text{графит}$ оксид золота подвергался воздействию водорода.

В соответствии с рис. 4, вначале на свободном от кислорода атоме золота образуется комплекс $1_{\text{H}_2\text{-Au}_3\text{-O}}$ ⁻. Последующая диссоциация H_2

в комплексе приводит к образованию гидрида $2_-(\text{H}-\text{H}-\text{Au}_3-\text{O})^-$. Затем миграция одного из атомов H к атому кислорода приводит к образованию гидроксила $4_-(\text{H}-\text{Au}_3-\text{OH})^-$, а миграция второго атома H к атому O приводит к образованию воды и восстановленного чистого кластера Au_3 : Суммарный тепловой эффект реакции $Q = 40.0$ ккал/моль.



Лимитирующей стадией является миграция атома H от атома Au в группе Au—H (соединение 5) к атому Au в группе Au—OH (соединение 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе квантовохимических расчетов предложено объяснение полученных нами ранее экспериментальных данных по взаимодействию водорода и кислорода с наночастицами золота, размещенными на подложках из углерода или массивного золота. Наночастицы золота, размещенные на массивном золоте, электронейтральны, а НЧЗ подложке из углерода обладают отрицательным зарядом, поскольку работа выхода электронов из золота превышает работу выхода электронов из углерода. В расчетах механизм взаимодействия H_2 и O_2 с электронейтральными или отрицательно заряженными наночастицами золота, а также энергетика элементарных реакций определялись на примерах реакций простейших НЧЗ и Au_3^- . По результатам расчетов установлено следующее:

1. Теплота адсорбции H_2 на Au_3^- составляет $Q = 43.7$ ккал/моль, в то время как теплота адсорбции H_2 на Au_3 существенно ниже и не превышает 16.4 ккал/моль. При $Q = 43.7$ ккал/моль время жизни адсорбата на адсорбирующей поверхности с комнатной температурой составляет $\tau \sim 10^{15}$ ч. В этом случае через 14 ч после завершения воздействия водорода на образец НЧЗ/графит практически вся поверхность НЧЗ должна быть покрыта адсорбированным водородом, что согласуется с экспериментом [6] и объясняет его. Однако при $Q = 16.4$ ккал/моль $\tau < 10^{-4}$ ч и после 14 ч выдержки в течение 14 ч поверхность НЧЗ в образце НЧЗ/массивное золото должна полностью очиститься от водорода, что также согласуется с экспериментом [6] и объясняет его.

2. Теплота адсорбции O_2 на Au_3 составляет $Q = 38.6$ ккал/моль при энергии активации адсорбции $E_a \geq 6.0$ ккал/моль. Наличие указанной энергии активации предотвращает адсорбцию O_2 в условиях эксперимента [6], чем и объясняется свободная от кислорода поверхность золота в системе НЧЗ/графит через 14 ч после завершения воздействия кислорода [6].

В пределах точности расчета теплота адсорбции O_2 на Au_3 составляет $Q = 23.6$ ккал/моль. При $Q = 23.6$ ккал/моль время жизни адсорбата составляет $\tau \sim 3$ ч. В этом случае через 14 ч после завершения воздействия кислорода на образец НЧЗ/массивное золото практически вся поверхность НЧЗ должна быть свободной от кислорода, что также согласуется с экспериментом [6] и объясняет его.

3. Установлен детальный механизм взаимодействия кислорода с отрицательно заряженным гидридом золота $(\text{Au}_3\text{H}_2)^-$. Показано, что продуктами взаимодействия являются отрицательно заряженный оксид золота $(\text{Au}_3\text{O})^-$ и вода. Рассчитана энергетика элементарных реакций, приводящих к образованию $(\text{Au}_3\text{O})^-$ и H_2O . Взаимодействие O_2 с $(\text{Au}_3\text{H}_2)^-$ моделирует взаимодействие O_2 с отрицательно заряженным гидридом золота, образующимся на поверхности образца НЧЗ/графит после экспозиции образца в водородной среде [6].

4. Установлен детальный механизм взаимодействия H_2 с отрицательно заряженным оксидом золота $(\text{Au}_3\text{O})^-$. Взаимодействие приводит к восстановлению золота и образованию воды. Рассчитана энергетика элементарных реакций, приводящих к образованию Au_3^- и H_2O . Взаимодействие H_2 с $(\text{Au}_3\text{O})^-$ моделирует взаимодействие H_2 с отрицательно заряженным оксидом золота, образующимся на поверхности образца НЧЗ/графит в результате последовательной подачи на образец сначала водорода, а затем кислорода [6].

Полученные в настоящей работе данные могут быть использованы для моделирования взаимодействия водорода и кислорода как с электрически заряженными наночастицами золота, так и с электрически заряженным массивным золотом. Для массивного золота заряд может создаваться путем подачи на него электрического напряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wittstock A., Zielasek V., Biener J., Friend C.M., Baumer M. // Science. 2010. V. 327. P. 319.
<https://doi.org/10.1126/science.1183591>
2. Raptis C., Garcia H., Stratakis M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 3133.
<https://doi.org/10.1002/anie.200805838>
3. Taylor S.F.R., Sa J., Hardacre C. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 119.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201000337>
4. Zhu Y., Tian L., Jiang Z. et al. // J. Catal. 2011. V. 281. P. 106.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.007>
5. Corma A., Serna P. // Science. 2006. V. 313. P. 332.
<https://doi.org/10.1126/science.1128383>
6. Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. 2014. № 8. С. 1696.
7. Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M. et al. // J. Vac. Sci. Techn. B. 2000. V. 18. P. 1402.
<https://doi.org/10.1116/1.591393>
8. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060048>
9. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23010053>
10. Grishin M.V., Gatin A.K., Kharitonov V.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. № 2. P. 211.
<https://doi.org/10.1134/S199079312232001X>
11. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 72.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22040021>
12. Ozaki T. // Phys. Rev. B. 2003. V.67. 155108
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>
13. Ozaki T., Kino H. // Phys. Rev. B. 2004. V.68.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>
14. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1990.

QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF REACTIONS IN A NANOGOLD–OXYGEN–HYDROGEN SYSTEM

M. V. Grishin, D. T. Baimukhambetova, A. K. Gatin,
S. Yu. Sarvadii, V. G. Slutskii*, V. A. Kharitonov.

Semenov Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

**E-mail: slutsky@chph.ras.ru*

Quantum chemical calculations are performed to determine the heats of adsorption of H_2 and O_2 on the simplest electrically neutral Au_3 cluster or the negatively charged Au_3^- cluster. A detailed mechanism is proposed for reaction between O_2 and (Au_3H_2) adsorbate, and the energy budget for the elementary reactions producing $(Au_3O)^-$ and H_2O is calculated. The energy budget is also calculated for the elementary steps involved in the reaction between $(Au_3O)^-$ and H_2 producing Au_3^- and H_2O . Based on the calculated results, an explanation is proposed for the experimental data on interaction of hydrogen and oxygen with gold nanoparticles deposited on pyrolytic graphite. Since the gold nanoparticles located on graphite are negatively charged, the calculations are performed accordingly for negatively charged gold-containing particles.

Keywords: quantum chemical simulation, nanogold, reactions H_2 and O_2

REFERENCES

1. A. Wittstock, V. Zielasek, J. Biener, C.M. Friend, M. Baumer. *Science*. **327**, 319(2010).
<https://doi.org/10.1126/science.1183591>
2. C. Raptis, H. Garcia, M. Stratakis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 3133(2009).
<https://doi.org/10.1002/anie.200805838>
3. S.F.R. Taylor, J. Sa, C. Hardacre. *ChemCatChem*. **3** 119 (2011).
<https://doi.org/10.1002/cctc.201000337>
4. Y. Zhu, L. Tian, Z. Jiang, S. Pei, S. Xie, M. Qiao, K. Fan. *J. Catal.* **281**, 106(2011).
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.007>
5. A. Corma, P. Serna. *Science*. **313**, 332(2006).
<https://doi.org/10.1126/science.1128383>
6. A.K. Gatin, M.V. Grishin, N.V. Dokhlikova, A.A. Kirsankin, N.N. Kolchenko, V.A. Kharitonov, B.R. Shub, S.A. Gurevich, V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, T.N. Rostovshchikova. *Russian Chemical Bulletin*. **63**(8) 1696(2014).
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0655-y>
7. V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, V.M. Kouznetsov, V.M. Busov, V.M. Mikushkin, S.Yu. Nikonov, S.A. Gurevich, A. Kolobov. *J. Vac. Sci. Techn. B*. **18**, 1402(2000).
<https://doi.org/10.1116/1.591393>
8. M.V. Grishin, A. K. Gatin, V.G. Slutskii, A.S. Fedotov, V.A. Kharitonov, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **16**(3), 395(2022).
<https://doi.org/10.1134/s1990793122030150>
9. M.V. Grishin, A. K. Gatin, V.G. Slutskii, A.S. Fedotov, V.A. Kharitonov, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **17**(1), 49(2023).
<https://doi.org/10.1134/s1990793123010050>
10. M.V. Grishin, A.K. Gatin, V.A. Kharitonov, S.A. Ozerin, S.Yu. Sarvadii, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **16**(2), 211(2022).
<https://doi.org/10.1134/S199079312232001X>
11. N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadii, S.A. Ozerin, E.I. Rudenko, M.V. Grishin, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **16**(4), 722(2022).
<https://doi.org/10.1134/s1990793122040042>
12. T. Ozaki. *Phys. Rev. B*. **67**, 155108(2003).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>
13. T. Ozaki, H. Kino. *Phys. Rev. B*. **69**, 195113(2004).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>
14. L.N. Rosanov. *Vakuumnaya Tehnika*, 2-nd Edition. Moscow, Vysshaya Shkola, 1990. 220 P. [in Russian].