

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛАСТЕРОВ Fe_2O_7 И Fe_2O_9 С МОЛЕКУЛАМИ H_2 И O_2

© 2024 г. К. В. Боженко^{a,*}, А. Н. Утенышев^a, Л. Г. Гуцев^a,
С. М. Алдошин^a, Г. Л. Гуцев^b

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
пр-т Академика Семёнова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^bDepartment of Physics, Florida A&M University, Tallahassee, Florida, 32307 United States

*e-mail: bogenko@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 26.08.2024 г.

Принята к публикации 27.08.2024 г.

Выполнены квантово-химические расчеты геометрических и электронных структур кластеров Fe_2O_7 и Fe_2O_9 , а также реакций взаимодействия Fe_2O_7 с молекулами H_2 , O_2 и Fe_2O_9 с молекулой H_2 в газовой фазе. Расчеты выполнены методом теории функционала плотности в приближении обобщенного градиента с использованием базиса triple-zeta. Найдены отличия тепловых эффектов данных реакций при взаимодействии кластеров с молекулами H_2 и O_2 . Обнаружено, что в случае реакции Fe_2O_7 с молекулой H_2 суммарные спины начальных реагентов и конечных продуктов не совпадают, т.е. в течение реакции происходит спиновая релаксация.

Ключевые слова: кластеры оксидов железа, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044457X24120153, EDN: IVDBXW

ВВЕДЕНИЕ

До недавних пор субнаноразмерные металлические катализаторы изучали исключительно теоретическими методами и редко рассматривали с прикладной точки зрения. В настоящее время положение дел изменилось, и они стали использоваться в виде катализических коктейлей [1]. Их особенностью является наличие динамического равновесия между атомами, небольшими кластерами и наночастицами [2]. Применение отдельных атомов и молекул в качестве катализаторов оказалось особенно эффективным там, где их катализитические свойства сравнимы с катализитическими свойствами платины [3]. Зачастую такие катализаторы являются результатом диспергирования субнаноразмерных кластеров металла и отдельных атомов на поверхностях различных подложек, которые служат носителями катализатора. Носитель может как оказывать существенное влияние на катализитические свойства, так и сам обладать катализитическими свойствами. Удачным примером такого сочета-

ния является каталитическая реакция сдвига вода–газ на катализаторе $\text{Pt}_1\text{--Pt}_n/\alpha\text{-MoC}$, которая заметно усиливается подложкой [4]. Широко известны и изучены одноатомные катализаторы, содержащие атомы железа [5]. Перспективными катализаторами служат также небольшие нанокластеры железа [6], причем оксид железа может играть роль носителя [7]. Следует отметить, что оксиды железа в виде суперпарамагнитных наночастиц используют для контролируемой доставки лекарств в современной области медицины – терапии [8]. В настоящее время структура, магнитные свойства и взаимодействие суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа с окружающей средой мало изучены, что обусловлено сложностью моделирования их магнитных свойств в широком диапазоне спиновых состояний. При этом особый интерес представляют наночастицы оксидов переходных металлов, которые не имеют магнитного момента в основном состоянии, но приобретают его при взаимодействии с определенными молекулами или ме-

няют магнитный момент при взаимодействии с ними. Такие наночастицы могут служить сенсорами для обнаружения этих молекул. Поэтому не случайно оксиды переходных металлов широко исследуются экспериментально и теоретически [9]. Небольшие кластеры оксидов железа стехиометрических [10] и нестехиометрических составов [11] исследованы теоретическими методами. В работе [12] рассмотрена хемосорбция O_2 на малых нейтральных и анионных кластерах железа, а в статье [13] исследована реакционная способность $Fe_2O_{4-6}^+$ по отношению к N_2 . В работах [14, 15] показано, что монооксид углерода может быть легко окислен наночастицами Fe_2O_3 в отсутствие O_2 . А расчеты реакции нейтрального Fe_2O_3 с CO привели к пониманию механизма реакции окисления CO до CO_2 [16]. В наших предыдущих работах [17, 18] исследована геометрическая и электронная структура соединений, образующихся при взаимодействии кластеров Fe_2O , Fe_2O_2 , Fe_2O_3 , Fe_2O_4 , Fe_2O_5 и Fe_2O_6 с двухатомными молекулами H_2 и O_2 в газовой фазе. Сделан вывод, что наночастицы на основе кластеров Fe_2O_4 могут применяться в качестве сенсоров для обнаружения молекул H_2 и O_2 . Аналогично можно ожидать, что наночастицы оксидов железа с магнитными свойствами, похожими на свойства кластеров Fe_2O_3 и Fe_2O_5 , могут быть использованы при создании сенсоров для обнаружения молекул O_2 .

В настоящей работе исследована геометрическая и электронная структура кластеров железа с большим содержанием кислорода (Fe_2O_7 и Fe_2O_9) в различных спиновых состояниях. Изучены реакции взаимодействия Fe_2O_7 с молекулами H_2 и O_2 и Fe_2O_9 с молекулой H_2 в газовой фазе. Найдены энергии связи молекул H_2 и O_2 с кластером Fe_2O_7 . Эти расчеты показали, что взаимодействие Fe_2O_7 с молекулой H_2 приводит к продукту со спиновой мультиплетностью основного состояния, отличной от спиновой мультиплетности исходного кластера.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Расчеты выполнены методом теории функционала плотности с обобщенным градиентным приближением (DFT-GGA), реализованным в программе GAUSSIAN-09 [19] с использованием базисного набора 6-311+G* [20]. Среди различных обменно-корреляционных функциона-

лов, имеющихся в GAUSSIAN-09, нами выбран функционал BPW91¹, состоящий из обменной части по Беку [21] и корреляции по Пердью–Вангу [22]. Выбор этого функционала и базисного набора основан на предыдущей оценке их эффективности в серии монооксидов 3d-металлов MO [23, 24] и диоксидов MO₂ (M = Sc, Zn) [25], где было показано хорошее согласие между экспериментом и результатами расчетов методами, выходящими за пределы приближения Хартри–Фока. Найдено хорошее соответствие между результатами расчетов BPW91/6-311+G* и экспериментальными данными для Fe_nO^- ($n = 2-6$) [26], MO₃, MO₄ (M = Sc, Zn) [27], MnO_n⁻ ($n = 14$) [28, 29], (FeO)_n ($n = 1-4$) [30] и Cr₃O₈ [31]. Установлено, что результаты расчетов методом BPW91 надежно воспроизводят результаты расчетов методом связанных кластеров с включением одно-, двух- и трехкратных возбуждений [CCSD(T)] для кластеров (TiO₂)_n [32], (CrO₃)_n [33] и FeO₂ [34]. Вычисления энергии атомизации и энергии связи (MO₃)_n (M = Cr, Mo, W; $n = 1-4$) [35], а также энергетических свойств нанокластеров оксидов переходных металлов четвертой и шестой групп [36] показали хорошую точность, достигаемую с помощью потенциала BPW91, по сравнению с точностью большого количества других функционалов [37, 38].

Логика нашего поиска основных состояний кластеров Fe_2O_7 , Fe_2O_9 и соединений, образующихся после их взаимодействия с H_2 и O_2 в газовой фазе, заключалась в следующем. Для каждого кластера находили методом перебора наиболее вероятные геометрические структуры и для каждой структуры выполняли полную оптимизацию геометрии состояний при всех возможных значениях спиновых мультиплетностей. Такой подход позволяет найти значение спиновой мультиплетности, соответствующей низшему по полной энергии состоянию каждого кластера. Поиск переходных состояний (TS) вдоль внутренних координат реакций (IRC – intrinsic reaction coordinate) осуществляли с помощью стандартной процедуры, включенной в программу GAUSSIAN-09, с последующей проверкой корректности TS посредством процедуры IRC, также включенной в эту программу.

¹ В работе использован неограниченный по спину вариант функционала BPW91 – функционал UBPW91.

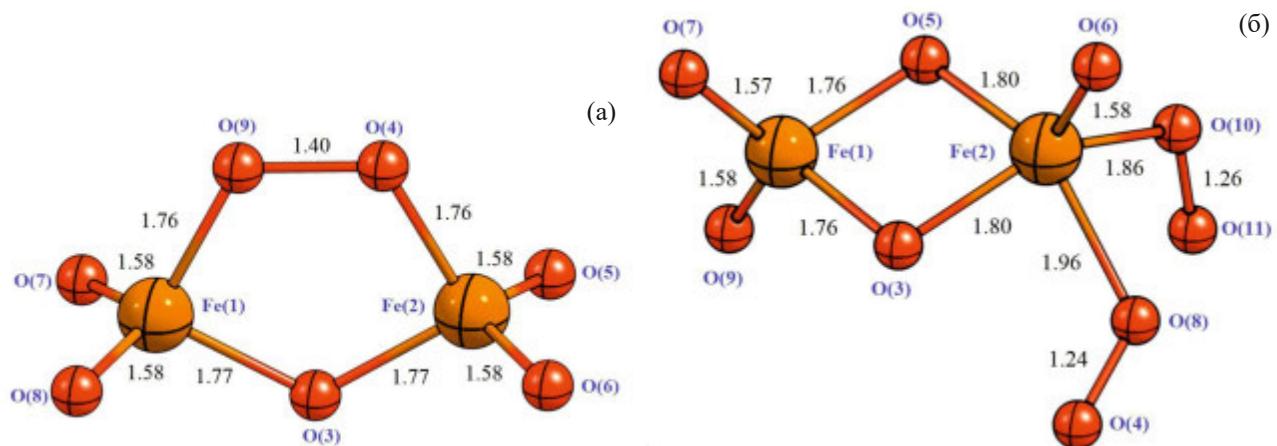


Рис. 1. Геометрия и длины связей основного состояния кластеров Fe_2O_7 ($2S + 1 = 1$) (а) и Fe_2O_9 ($2S + 1 = 1$) (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрические структуры и спиновые мультиплетности основного состояния кластеров Fe_2O_7 и Fe_2O_9 приведены на рис. 1. Основным состоянием кластеров Fe_2O_7 и Fe_2O_9 является синглетное немагнитное состояние. Таким образом, при добавлении молекулы кислорода к молекуле Fe_2O_7 спиновый момент основного состояния $S = 0$ сохраняется. Как видно из рис. 2, при увеличении спина возрастает разница между энергией основного состояния и энергией с данным спином. Причем эта разница растет медленнее для Fe_2O_9 , чем для Fe_2O_7 . Геометрическая структура, отвечающая основному состоянию продукта взаимодействия кластера Fe_2O_7 с двухатомной молекулой H_2 в газовой фазе, приведена на рис. 3.

Интересно отметить, что, как видно из рис. 1, геометрия основного состояния кластера Fe_2O_7 содержит фактически молекулу O_2 ($R_{\text{O}_4-\text{O}_9} = 1.40 \text{ \AA}$), что отличает этот продукт взаимодействия Fe_2O_5 с O_2 от остальных рассмотренных продуктов взаимодействия Fe_2O , Fe_2O_3 и Fe_2O_5 с молекулами H_2 , а также Fe_2O и Fe_2O_3 с молекулой O_2 . Симметричная геометрическая структура полученного нами основного состояния Fe_2O_7 отличается от геометрии этого кластера, полученной в [39]. Синглетное состояние с геометрией из [39], оптимизированное с использованием метода BPW91/6-311+G*, оказалось выше по полной энергии на 23.7 ккал/моль, чем состояние со структурой, представленной на рис. 1.

Таким образом, синглетное состояние Fe_2O_7 меняется в результате взаимодействия с молекулой H_2 , поскольку основное состояние $\text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$

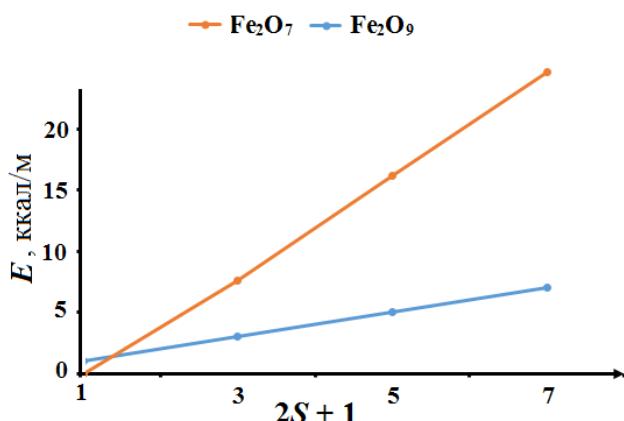


Рис. 2. Энергии состояний Fe_2O_7 и Fe_2O_9 относительно энергий основных состояний соответствующих кластеров (в ккал/моль) как функции спиновой мультиплетности $2S + 1$.

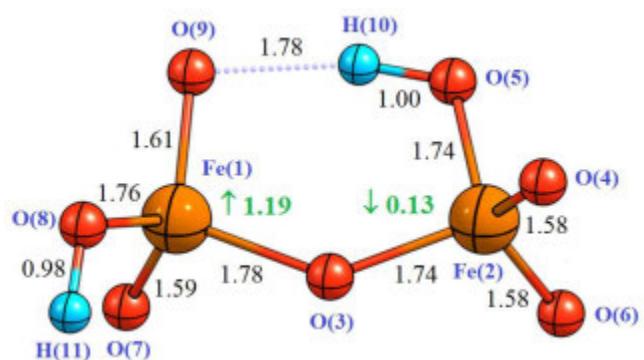


Рис. 3. Геометрия основного состояния продукта взаимодействия Fe_2O_7 с молекулой H_2 : $\text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$ ($2S + 1 = 3$).

Таблица 1. Энергии связи двухатомных молекул H_2 и O_2 в продуктах реакций взаимодействия их с кластером Fe_2O_7

Реакция ($n = 3$)	$E_{\text{св}}$, ккал/моль
$\text{Fe}_2\text{O}_{2n+1} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{2n+1}\text{H}_2$	55.74
$\text{Fe}_2\text{O}_{2n+1} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{2n+1}\text{O}_2$	-2.46

Примечание. Поскольку Fe_2O_7 и Fe_2O_9 находятся в синглетном состоянии, энергия молекулы O_2 также рассчитана в синглетном состоянии.

является триплетом ($2S + 1 = 3$). Следовательно, результаты наших расчетов позволяют утверждать, что наночастицы на основе кластеров Fe_2O_7 могут быть использованы в качестве сенсоров для обнаружения молекул водорода при условии, что они сохранят свойства изменения полного магнитного момента при взаимодействии с молекулами водорода.

При взаимодействии кластера Fe_2O_7 с молекулой O_2 не происходит изменения спиновой мультиплетности. В табл. 1 приведены энергии связи молекул O_2 и H_2 с оксидом железа Fe_2O_7 при спиновой мультиплетности основного состояния

реагента и основных состояний продуктов реакции $\text{Fe}_2\text{O}_7\mathcal{E}_2$ ($\mathcal{E} = \text{H}$ или O). Как видно из табл. 1, кластер Fe_2O_9 термодинамически нестабилен к отрыву молекулы кислорода, тогда как энергия связи молекулы водорода в кластере $\text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$ весьма значительная.

Для оценки энергии активации реакций молекул H_2 и O_2 с кластером Fe_2O_7 мы рассчитали высоту барьеров для этих двух реакций. На рис. 4 приведена кривая потенциальной энергии первой ступени реакции $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$, рассчитанная вдоль внутренней координаты реакции (IRC). Расчеты выполнены для синглетного состояния реакционной системы, поскольку основные состояния кластера Fe_2O_7 и молекулы водорода синглетные. Вначале система преодолевает барьер 21.2 ккал/моль. Затем энергия стремительно снижается, и тепловой эффект этой ступени реакции оказывается равным 45.7 ккал/моль. На следующем шаге реакции в результате практически свободного вращения группы $\text{O}(9)-\text{H}(10)$ вокруг связи $\text{Fe}(1)-\text{O}(9)$ на 152° она занимает исходное положение для следующей ступени реакции. Следующим шагом яв-

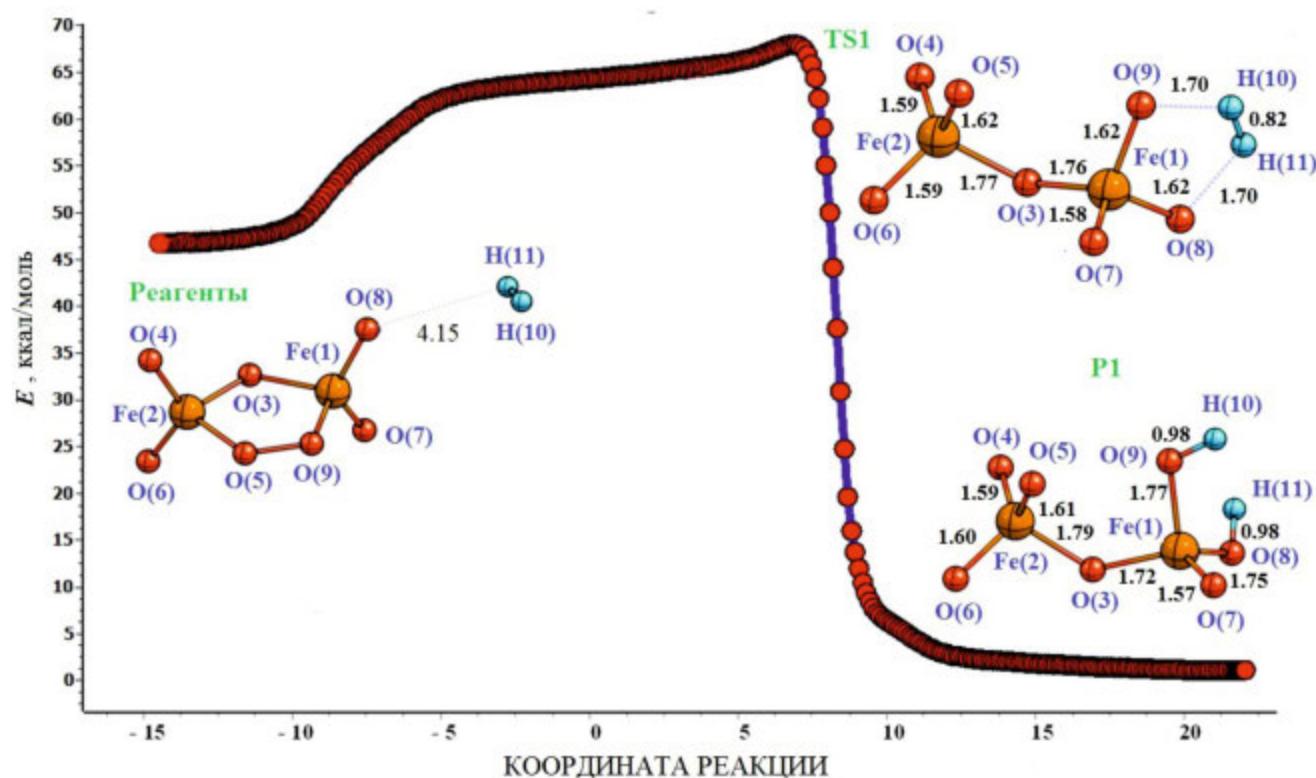


Рис. 4. Потенциальная кривая первой ступени реакции $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$, полученная с использованием процедуры IRC для синглетного состояния реакционной системы.

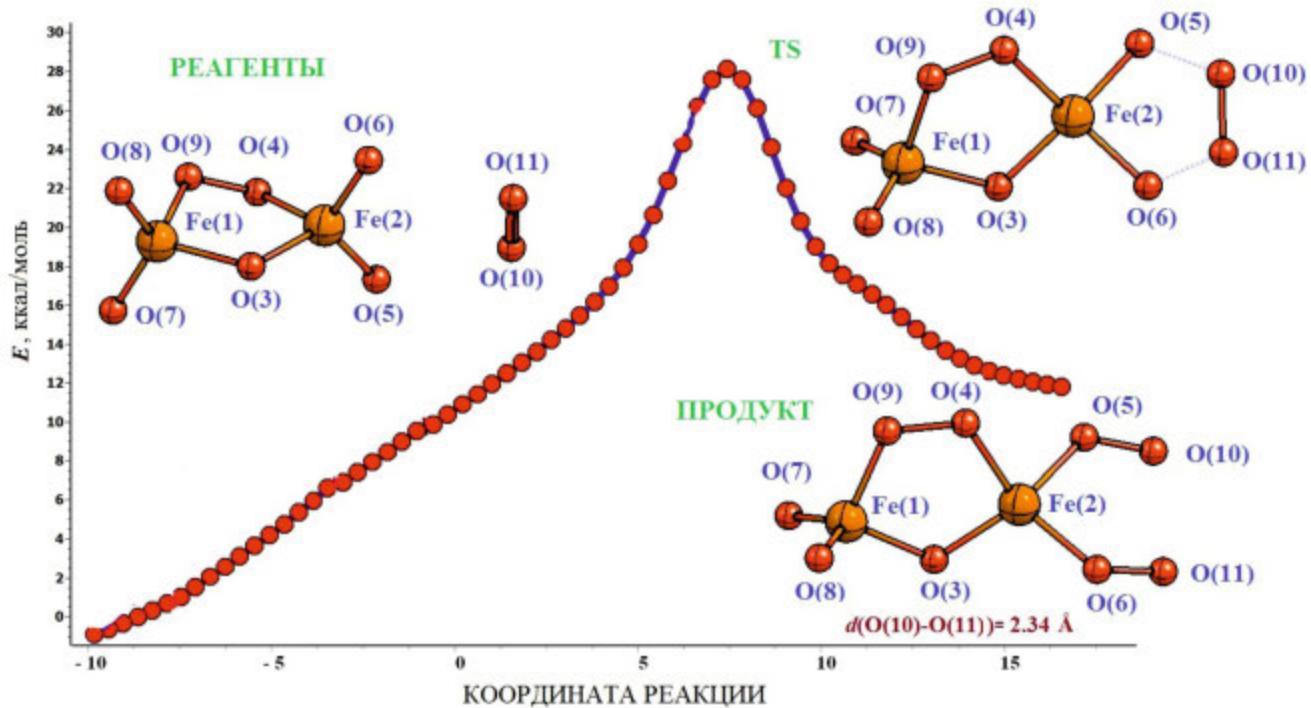


Рис. 5. Потенциальная кривая реакции $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_7\text{O}_2$, полученная с использованием процедуры IRC для триплетного состояния реакционной системы.

ляется миграция атомов водорода к атому кислорода, который связан с другим атомом железа. На этом шаге реакции имеет место незначительное выделение тепла (2.5 ккал/моль). Однако основное состояние продукта этой реакции – триплетное. Поэтому здесь должно происходить изменение спиновой мультиплетности от синглетного состояния к триплетному. Согласно экспериментальным данным, магнитная релаксация реакционной системы может происходить в кратчайшее время ($\sim 100 \text{ fs}$), которое значительно меньше времени протекания самой реакции [40]. Теоретические расчеты показывают, что источником такого быстрого перемагничивания являются спин-орбитальные взаимодействия [41, 42], т.е. происходит релаксация в основное состояние продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$. На рис. 5 приведена кривая потенциальной энергии реакции $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_7\text{O}_2$, рассчитанная вдоль внутренней координаты реакции (IRC). Поскольку основное состояние молекулы кислорода триплетное, состояние всей реакционной системы, очевидно, также триплетное с учетом синглетного состояния Fe_2O_7 . Поэтому потенциальная кривая IRC рассчитана нами для триплетного состояния реакционной системы. Данная реакция являет-

ся одностадийной и эндотермической. Тепловой эффект реакции $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_9$ равен 13.2 ккал/моль, а барьер реакции ~ 28 ккал/моль. Однако основное состояние продукта этой реакции – синглетное. Поэтому здесь должно происходить изменение спиновой мультиплетности от триплетного состояния к синглетному по аналогии с предыдущей реакцией. На потенциальной кривой реакции $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_7\text{O}_2$, показанной на рис. 5, приведено переходное состояние этой реакции с одной мнимой частотой -537 cm^{-1} . Расчет пути реакции $\text{Fe}_2\text{O}_9 + \text{H}_2$ приведен на рис. 6 для синглетного состояния реакционной системы. Как видно из рис. 6, система сначала образует комплекс слипания (КС), при этом ее полная энергия понижается на 20.6 ккал/моль. Затем система по очереди преодолевает переходные состояния TS1 и TS2, затрачивая сначала 38.4 ккал/моль, а после прохождения через минимум, представляющий собой также промежуточный продукт (ПП), преодолевает барьер 12.7 ккал/моль. В результате при образовании продукта реакции ее тепловой эффект составляет -36.1 ккал/моль. Таким образом, эта реакция является экзотермической с выделением значительного тепла.

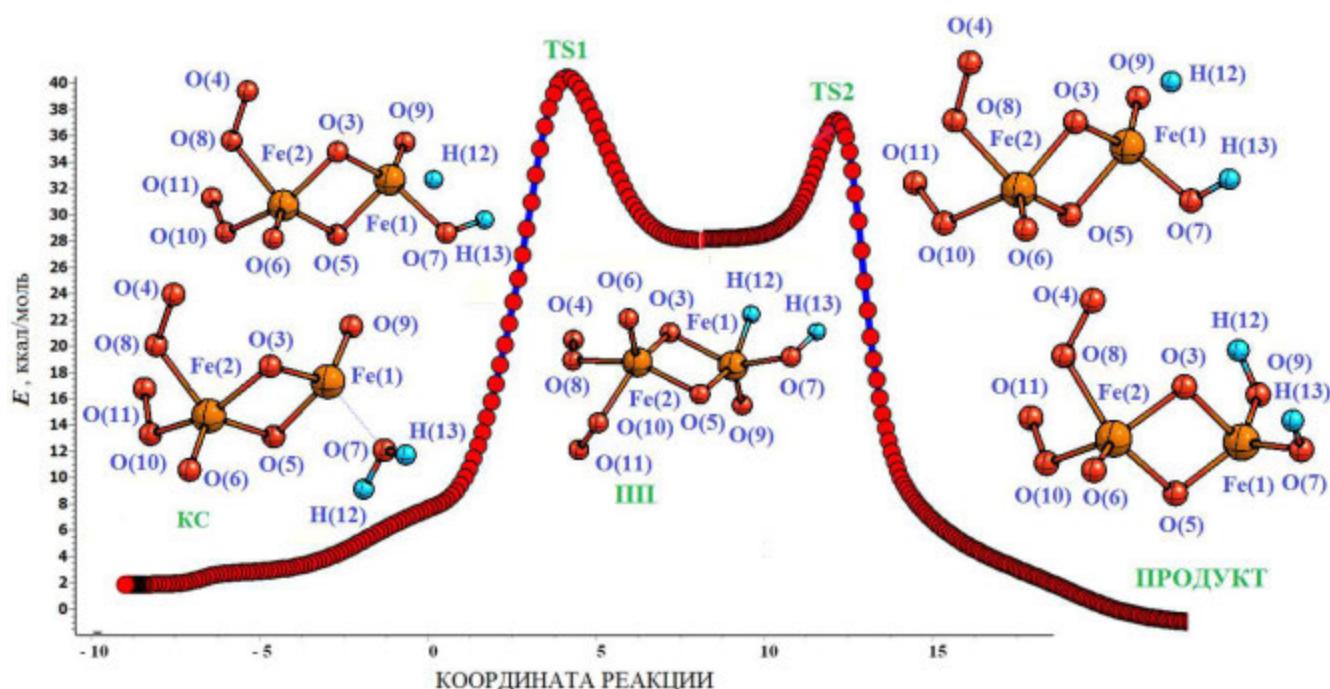


Рис. 6. Потенциальная кривая реакции $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_9\text{H}_2$, полученная с использованием процедуры IRC для синглетного состояния реакционной системы. ПП – промежуточный продукт.

На рис. 6 представлены данные расчетов IRC для обоих переходных состояний. Структурная перестройка системы происходит следующим образом. После комплекса слипания образуется молекула воды, а далее один из атомов водорода переносится на другой атом кислорода кластера Fe_2O_8 . При этом расстояние $\text{Fe}(1)-\text{O}(7)$ увеличивается до 1.94 Å. Атом водорода молекулы воды сначала сближается с атомом железа $\text{Fe}(1)$ в переходном состоянии TS2 на расстояние $\text{Fe}(1)-\text{O}(7)$ 1.88 Å, а затем этот атом водорода адсорбируется одним из атомов кислорода кластера. Таким образом, один из атомов водорода остается на атоме кислорода $\text{O}(7)$, другой атом водорода сначала мигрирует на атом железа $\text{Fe}(2)$, а далее через TS2 присоединяется к атому кислорода $\text{O}(9)$. В результате образуется конечный продукт диссоциации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследованы геометрические и электронные структуры кластеров Fe_2O_7 и Fe_2O_9 в различных спиновых состояниях, а также реакции взаимодействия Fe_2O_7 с молекулами H_2 и O_2 и Fe_2O_9 с молекулой H_2 в газовой фазе. Все расчеты выполнены в приближении UBPW91/6-311+G*. Установлено, что в ре-

акции $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_9\text{H}_2$ начальный полный спиновый магнитный момент не сохраняется, а происходит переход в основное триплетное состояние кластера $\text{Fe}_2\text{O}_9\text{H}_2$. Изменение магнитного момента кластера оксида железа Fe_2O_7 при его взаимодействии с H_2 может быть использовано при моделировании химического состава сенсоров для обнаружения молекул водорода. Полученные величины активационных барьеров для рассчитанных реакций сравнительно малы, что свидетельствует об отсутствии значительных препятствий на пути данных реакций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием AAAA-A19-119111390022-2 для Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S. et al.* // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2021. V. 31. P. 100502.
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100502>
2. *Kashin A.S., Ananikov V.P.* // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 11117.
<https://doi.org/10.1021/jo402038p>.
3. *Yang S., Rao D., Ye J. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 3484.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.008>
4. *Zhang X., Zhang M., Deng Y. et al.* // Nature. 2021. V. 589. P. 396.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-03130-6>
5. *Singh B., Gawande M.B., Kute A.D. et al.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 13620.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00158>
6. *Zhang H., Hwang S., Wang M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 14143.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.7b06514>
7. *Zhou J., Xu Z., Xu M. et al.* // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. P. 3624.
<https://doi.org/10.1039/D0NA00393J>
8. *Gobbo O.L., Sjaastad K., Radomski M.W. et al.* // Theranostics. 2015. V. 5. № 11. P. 1249.
<https://doi.org/10.7150>
9. *Gong Yu, Mingfei Z., Andrews L.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 6765.
<https://doi.org/10.1021/cr900185x>
10. *de Oliveira O.V., de Pires J.M., Neto A.C. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 634. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.05.069>
11. *Roy D.R., Robles R., Khanna S.N.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 194305.
<https://doi.org/10.1063/1.3425879>
12. *Roy D.R., Roblesand R., Khanna S.N.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 2. P. 194305.
<https://doi.org/10.1063/1.3425879>
13. *Xue W., Yin S., Ding X.-L. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5302.
14. *Li P., Miser D.E., Rabiei S. et al.* // Appl. Catal. B. 2003. V. 43. P. 151.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00297-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00297-7)
15. *Khedr M.H., Abdel Halim K.S., Nasr M.I. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 430. P. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.119>
16. *Reddy B.V., Rasouli F., Hajaligol M.R. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 384. P. 242.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.023>
17. *Боженко К.В., Утенышев А.Н., Гуцев Л.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1789. (Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2003.)
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601751>
18. *Боженко К.В., Утенышев А.Н., Гуцев Л.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 68. № 10. С. 1454.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600457>
19. Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT - 2009.
20. *Curtiss L.A., McGrath M.P., Blaudeau J.-P. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 6104.
<https://doi.org/10.1063/1.470438>
21. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
22. *Perdew J.P., Wang Y.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 13244.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
23. *Gutsev G.L., Andrews L., Bauschlicher C.W.* // Theor. Chem. Acc. 2003. V. 109. P. 298.
<https://doi.org/10.1007/s00214-003-0428-4>
24. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 5374.
<https://doi.org/10.1021/jp9909006>
25. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 11961.
<https://doi.org/10.1021/jp002252s>
26. *Gutsev G.L., Bauschlicher C.W., Zhai H.-J. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 11135.
<https://doi.org/10.1063/1.1621856>
27. *Pradhan K., Gutsev G.L., Weatherford C.A. et al.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 144305.
<https://doi.org/10.1063/1.3570578>
28. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P. et al.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 1473.
<https://doi.org/10.1063/1.481964>
29. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 312. P. 598.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00976-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00976-8)
30. *Ju M., Lv J., Kuang X.-Y. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 6560.
<https://doi.org/10.1039/C4RA12259C>
31. *Li S., Zhai H.-J., Wang L.-S. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 1. P. 11273.
<https://doi.org/10.1021/jp9082008>
32. *Li S., Dixon D.A.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 6646.
<https://doi.org/10.1021/jp800170q>
33. *Zhai H.-J., Li S., Dixon D. A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 5167.
<https://doi.org/10.1021/ja077984d>
34. *Grein F.* // Int. J. Quantum. Chem. 2009. V. 109. P. 549.
<https://doi.org/10.1002/qua.21855>
35. *Li S., Jamie M., Hennigan Dixon D.A. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 7861.
<https://doi.org/10.1021/jp810182a>
36. *Fang Z., Both J., Li S. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2016. V. 12. P. 3689. DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00464
37. *Yang K., Zheng J., Zhao Y. et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 164117.
<https://doi.org/10.1063/1.3382342>
38. *Gutsev G., Bozhenko K., Gutsev L. et al.* // J. Comput. Chem. 2019. V. 40. P. 562.
<https://doi.org/10.1002/jcc.25739>

39. Wang Z., Liang Y., Yang Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 705. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.05.045>
40. Garcia J.M., Shaffer R.E., Sayres S.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 24624.
<https://doi.org/10.1039/D0CP03889J>
41. Elliott P., Singh N., Krieger K. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 502. P. 166473.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166473>
42. Zheng Z., Zheng Q., Zhao J. // Phys. Rev. B. 2022. V. 105 P. 085142.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.085142>

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF INTERACTIONS OF Fe₂O₇ AND Fe₂O₉ CLUSTERS WITH H₂ AND O₂ MOLECULES

K. V. Bozhenko^a, * A. N. Utenshev^a, L. G. Gutsev^a, S. M. Aldoshin^a, G. L. Gutsev^b

^a Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^b Department of Physics, Florida A&M University, Tallahassee, 32307 United States

*e-mail: bogenko@icp.ac.ru

Quantum chemical calculations of the geometric and electronic structures of Fe₂O₇ and Fe₂O₉ clusters, as well as the reactions of interaction of Fe₂O₇ with H₂ molecules, O₂ and Fe₂O₉ with an H₂ molecule in the gas phase were performed. Calculations were performed using the density functional theory method in the generalized gradient approximation using a triple-zeta basis. Differences in the thermal effects of these reactions during the interaction of clusters with H₂ and O₂ molecules were found. It was found that in the case of the reaction of Fe₂O₇ with an H₂ molecule, the total spins of the initial reactants and the final products do not coincide, that is, spin relaxation occurs during the reaction.

Keywords: iron oxide clusters, density functional theory