

Расчет температурной зависимости магнитной восприимчивости субнаноразмерных кластеров диоксида титана

Г.П. Михайлов

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

450076, Россия, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

gpmikhailov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.284

Аннотация: Субнаноразмерные кластеры, содержащие парамагнитные ионы титана и кислорода, можно рассматривать как фрагменты поверхности нанокристаллического диоксида титана. Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости кластеров диоксида титана позволяет исследовать проявления поверхностных магнитных состояний и выявлять тип магнитного упорядочения. Методом теории функционала плотности в приближении M06/6-31G(*d, p*) выполнен квантово-химический расчет равновесной геометрии кластеров $(TiO_2)_n$ ($n = 2-5, 13$ и 15) с полной или преимущественной долей поверхностных атомов. Установлено, что для всех кластеров $(TiO_2)_n$ основным состоянием является синглетная электронная конфигурация. Для оценки термостабильности структур кластеров $(TiO_2)_n$ и исследования влияния температуры в интервале 10-900 К с шагом 50 К выполнены расчеты методом *ab initio* молекулярной динамики с использованием схемы распространения атом-центрированной матрицы плотности (atom-centered density matrix propagation). Длина каждой молекулярно-динамической траектории составляла 1 пс при временном шаге 1 фс. Для каждой температуры проводился расчет тензора магнитной восприимчивости методом координатно-инвариантных атомных орбиталей (gauge including atomic orbitals) в приближении M06/6-31G(*d, p*). Показано, что температурная зависимость значений изотропной магнитной восприимчивости имеет максимум T_{max} . При $T > T_{max}$ наблюдается спад температурной зависимости изотропной магнитной восприимчивости кластеров $(TiO_2)_n$. Установлено, что основным магнитным состоянием кластеров $(TiO_2)_n$ является антиферромагнитный синглет. Показана важность анизотропии магнитной восприимчивости для молекулы TiO_2 и кластеров $(TiO_2)_n$.

Ключевые слова: субнаноразмерный кластер, диоксид титана, теория функционала плотности, *ab initio* молекулярная динамика, магнитная восприимчивость.

Михайлов Геннадий Петрович – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры материаловедения и физики металлов, ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

Original paper

Calculation of the temperature dependence of the magnetic susceptibility of subnanosized titanium dioxide clusters

G.P. Mikhailov

Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.284

Abstract: Subnanosized clusters containing paramagnetic titanium and oxygen ions can be considered as fragments of the surface of nanocrystalline titanium dioxide. The analysis of the temperature dependence of the magnetic susceptibility of titanium dioxide clusters makes it possible to study the manifestations of surface magnetic states and identify the type of magnetic ordering. Using the density functional theory method in the M06/6-31G(*d, p*) approximation, a quantum chemical calculation of the equilibrium geometry of $(TiO_2)_n$ ($n = 2-5, 13$, and 15) clusters with a full or predominant proportion of surface atoms was performed. It is established that for all $(TiO_2)_n$ clusters, the singlet electron configuration is the ground state. To assess the thermal stability of $(TiO_2)_n$ cluster structures and study the effect of temperature in the range of 10-900 K in 50 K increments, calculations were performed using the *ab initio* method of molecular dynamics and the atom-centered density matrix propagation scheme. The length of each molecular dynamics trajectory was 1 ps with a time step of 1 fs. For each temperature, the magnetic susceptibility tensor was calculated using the coordinate

invariant atomic orbitals (gauge including atomic orbitals) method in the approximation M06/6-31G(*d*, *p*). It is shown that the temperature dependence of the values of the isotropic magnetic susceptibility has a maximum at temperature T_{max} . At $T > T_{max}$, there is a decrease in the temperature dependence of the magnetic susceptibility of $(TiO_2)_n$ clusters. It has been established that the main magnetic state of $(TiO_2)_n$ clusters is an antiferromagnetic singlet. The importance of the anisotropy of magnetic susceptibility for the TiO_2 molecule and clusters of $(TiO_2)_n$ is shown.

Keywords: subnanosized cluster, titanium dioxide, density functional theory, ab initio molecular dynamics, magnetic susceptibility.

Gennady P. Mikhailov – Dr. Sc., Professor, Department of Materials Science and Physics of Metals, Ufa University of Science and Technology, ORCID: 0000-0002-2299-0450

Поступила в редакцию/received: 31.05.2025; после рецензирования/revise: 20.06.2025; принята/accepted 24.06.2025.

1. Введение

В настоящее время наноразмерные структуры диоксида титана привлекают внимание многих исследователей и в чисто научных, и в прикладных аспектах. Аномальный магнетизм поверхности нанокристаллических диоксидов титана TiO_2 [1] предполагает их перспективность для различных применений в фотокатализе, спинтронике и бионанотехнологии [2-4]. Установлено, что носители магнитного момента независимо от фазового состояния TiO_2 локализованы преимущественно в приповерхностных областях наночастиц [1]. На поверхности могут формироваться области с различным спиновым порядком, характер и тип магнитного упорядочения которых определяется сложными конкурирующими взаимодействиями. На начальной стадии формирования наночастиц TiO_2 образуются субнаноразмерные кластеры – это атомные объекты с размерами меньше 1 нм и состоящие из нескольких единиц до сотен атомов. Расчет методом теории функционала плотности (DFT) нанокластеров диоксида титана $(TiO_2)_n$ ($n = 2-11$) показывает немонотонное осциллирующее изменение магнитного момента кластеров в зависимости от числа атомов [5]. При определенных размерах и числе атомов кластеров $(TiO_2)_n$ значения магнитного момента близки к нулю. Субнаноразмерные кластеры, содержащие ионы титана и кислорода, с определённой внутренней структурой, магнитные ионы в которых упорядочены, могут формировать суммарный магнитный (спиновый) момент, приводящий к проявлению различных магнитных состояний наночастиц диоксида титана. При этом возможно проявление как ферромагнитного вклада, так и антиферромагнитных взаимодействий в нанокристаллическом диоксиде титана (TiO_2) [1]. Для кластеров $(TiO_2)_n$ ($n = 2-4, 10-16$) [6, 7] характерна полная или большая доля поверхностных атомов. Поэтому $(TiO_2)_n$ можно рассматривать как фрагменты поверхности нанокристаллического диоксида титана и получать информацию о

проявлении поверхностных магнитных состояний. Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости кластера из парамагнитных атомов позволяет выявить тип поверхностного магнитного упорядочения. Цель работы – моделирование методом *ab initio* молекулярной динамики термостабильных структур и расчет тензора магнитной восприимчивости кластеров $(TiO_2)_n$ в широком интервале температур.

2. Методика расчетов

В качестве объектов исследования использовались оптимизированные по энергии структуры $(TiO_2)_n$ ($n = 2-5, 13$ и 15) [6, 7]. Квантово-химический расчет проводился в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении M06/6-31G(d, p) с использованием программного пакета Gaussian 09 [8]. Тестирование ряда молекул с использованием различных DFT функционалов показывает, что расчетные в приближении M06/6-31G(d,p) и экспериментальные значения изотропной магнитной восприимчивости хорошо описываются регрессионным уравнением с высоким коэффициентом детерминации [7]. Спиновая мультиплетность основного состояния кластеров определялась по критерию минимума полной энергии с учетом энергии нулевых колебаний и отсутствию в колебательном спектре мнимых частот. Моделирование термостабильных структур $(TiO_2)_n$ в интервале 10-900 К с шагом 50 К проводилось методом распространения атом-центрированной матрицы плотности (atom-centered density matrix propagation, ADMP) [9] в рамках полуэмпирического метода PM6. Выбор PM6 обусловлен значительными затратами компьютерного времени при использовании приближении M06/6-31G(d,p). Длина каждой МД-траектории составляла 1 пс при временном шаге 1 фс. По данным анализа временной зависимости кинетической энергии кластеров оценивалось установившееся значение температуры, которое составляло 2–3% от заданной. Нулевое значение индекса адиабатичности и сохранение значений полного углового момента с точностью до $10^{-13}\hbar$ для МД-траекторий свидетельствуют об устойчивости МД моделирования. Для каждой температуры проводился расчет тензора и значений изотропной магнитной восприимчивости (χ_{iso} , $m^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$) методом координатно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) (gauge including atomic orbitals) в приближении M06/6-31G(d, p) [10]. Визуализация и редактирование структур $(TiO_2)_n$ проводились с помощью программы ChemCraft [11].

3. Результаты и их обсуждение

Молекула TiO_2 , кластеры $(TiO_2)_n$ ($n = 2-5$) имеют равновесные

структуры с симметрией точечных групп, соответственно, C_{2v} , C_1 ($n = 2, 3, 5$), D_{2d} ($n = 4$) и содержат незамкнутые $Ti-O$ связи (см. рис. 1 а – 1 д). Кластеры $(TiO_2)_{13}$, $(TiO_2)_{15}$ с диаметром примерно 0,8-1 нм имеют структуру симметрии C_1 ($n = 13$), C_{2h} ($n = 15$) и характеризуются тем, что внутри находится атом титана, окружённый шестью атомами кислорода, который является основным строительным блоком в структурах анатаза и рутила. Два атома кислорода располагаются в той же плоскости, что и титан, а по два атома кислорода находятся на поверхностях, расположенных выше и ниже указанной плоскости (см. рис. 1 е, 1 ж). Кроме этого, кластер $(TiO_2)_{15}$ представляет собой наименьший кристалл рутила [6].

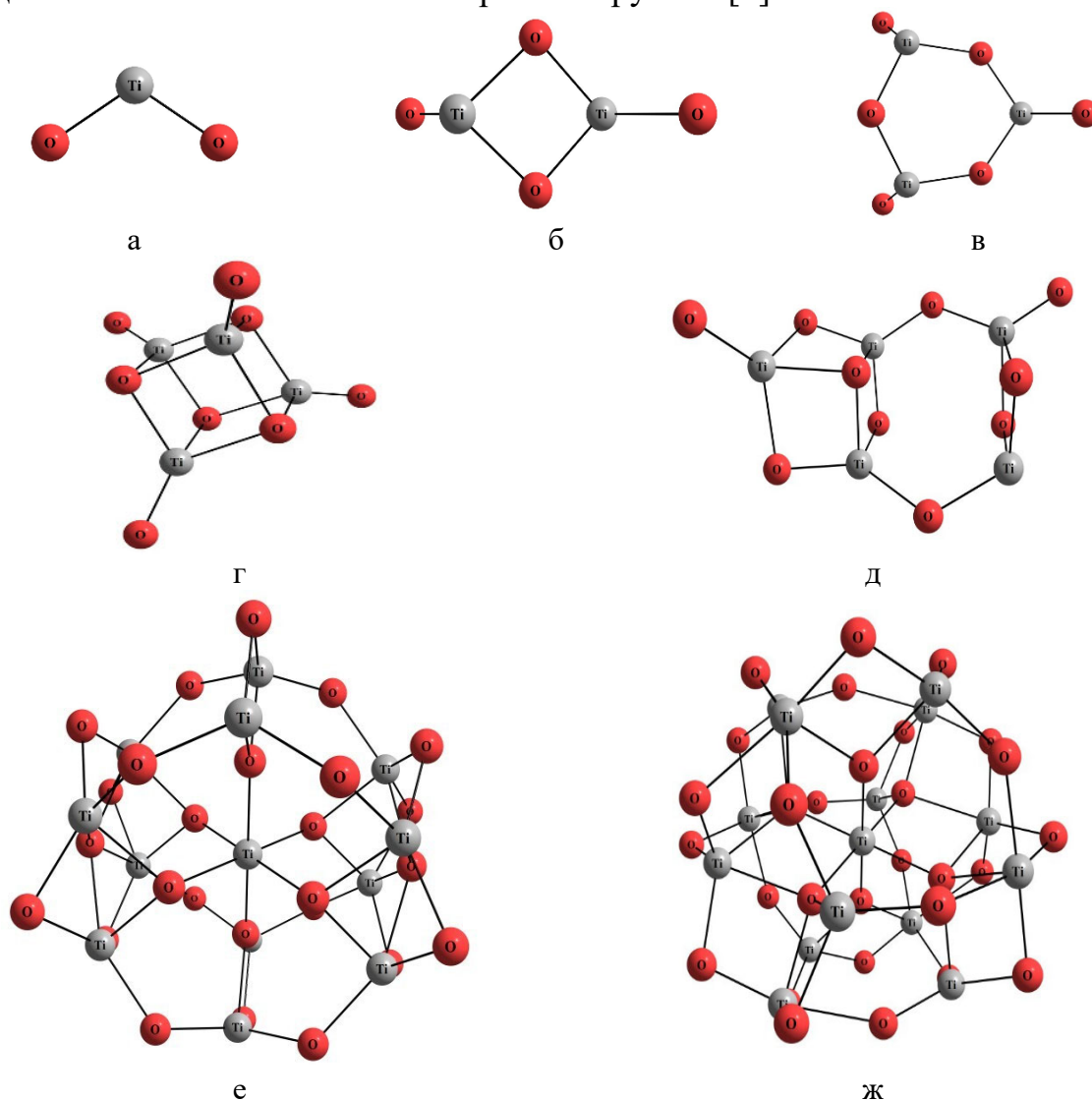


Рис. 1. Оптимизированные структуры молекулы TiO_2 (а) и кластеров $(TiO_2)_n$ ($n = 2$ (б), 3 (в), 4 (г), 5(д), 13(е) и 15(ж)).

Изотропная магнитная восприимчивость определяется значениями и направлением главных компонент тензора магнитной восприимчивости:

$\chi_{iso} = (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})/3$. Значение χ_{iso} содержит диамагнитный (χ_{iso}^d) и парамагнитный (χ_{iso}^p) вклады: $\chi_{iso} = \chi_{iso}^d + \chi_{iso}^p$. Для всех кластеров $(TiO_2)_n$ наблюдается доминирование парамагнитного вклада в изотропную магнитную восприимчивость. В общем случае парамагнитная компонента представляет собой сумму вкладов за счет парамагнетизма Ван Флека (несферичность электронной плотности в атомах), парамагнетизма Ланжевена (наличие магнитных моментов у атомов) и парамагнетизма Паули (наличие магнитных моментов у электронов). Вклады за счет парамагнетизма Ван Флека и Паули от температуры не зависят. Практически при всех температурах вклад парамагнетизма Ланжевена оказывается больше всех остальных вкладов и при больших температурах подчиняется закону Кюри-Вейса [12].

Конечное число парамагнитных центров в кластерах позволяет в ряде случаев решить задачу описания магнитной восприимчивости теоретически в аналитическом виде. Самый элементарный магнитный кластер - димер, т.е. уединенная пара ионов. Взаимодействие антиферромагнитного типа в димере для двух ионов со спинами $S=1/2$ приводит к синглетному спиновому основному состоянию. Применяя уравнение Ван Флека для двух уровней энергии пары ионов с $S=1/2$ при наличии обменного взаимодействия антиферромагнитного типа можно получить выражение для молярной магнитной восприимчивости димера [12], известного как уравнение Блинни-Бауэrsa:

$$\chi = \left(2N \frac{\mu_B^2 g^2}{3kT} \right) \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{2J}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где N – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора, g – множитель Ланде, k – постоянная Больцмана, J – интеграл обменного магнитного взаимодействия, T – абсолютная температура.

Для взаимодействий антиферромагнитного типа ($J < 0$) зависимость $\chi(T)$ (1) имеет максимум при температуре T_{max} . Для димеров элементов с большим числом неспаренных электронов выражения для χ более сложные, но имеется всегда одно общее свойство – максимум магнитной восприимчивости на температурной зависимости. В области низких температур при $kT \ll J$ уравнение (1) показывает увеличение значений магнитной восприимчивости с ростом T . При $kT \gg J$ уравнение Блинни-Бауэrsa качественно соответствует закону Кюри-Вейса.

Рассчитанные температурные зависимости изотропной магнитной восприимчивости молекулы TiO_2 и кластеров $(TiO_2)_n$ (см. рис. 2) имеют основные черты, схожие с модельной зависимостью $\chi(T)$ (1) для антиферромагнитного димера. Температурные зависимости магнитной

восприимчивости для кластеров $(TiO_2)_{13}$ и $(TiO_2)_{15}$ характеризуются широким максимумом, вероятно, вследствие проявления междимерных взаимодействий. Характер зависимости $\chi_{iso}(T)$ определяется влиянием обменного эффекта и теплового движения. В области $T < T_{max}$ наблюдается рост χ_{iso} при увеличении температуры, что указывает на упорядочивание магнитных моментов атомов и превалировании обменного фактора. С другой стороны, при $T > T_{max}$ происходит уменьшение величины χ_{iso} , т.к. тепловое движение «разрушает» связь между спинами в кластере и нарушается магнитное упорядочение. При $T > T_{max}$ наиболее вероятно образование парамагнитного состояния кластеров $(TiO_2)_n$. Тепловое движение не только ослабляет обменный эффект, но и оказывает общее разупорядочивающее действие на атомный кластер.

Теоретические расчеты по магнитному состоянию фазы Магнели на основе Ti_4O_7 показывают, что в указанной фазе может формироваться только низкотемпературная антиферромагнитная фаза [13]. Расчеты в рамках теории функционала плотности с использованием эволюционного алгоритма USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) позволили предсказать высокостабильный кластер Ti_8O_{12} , состоящий из 8 атомов Ti , образующих куб, в котором атомы O находятся в средних точках всех его краев [14] и восемь электронов атомов Ti взаимодействуют друг с другом антиферромагнитным образом.

Для всех оптимизированных кластеров $(TiO_2)_n$ основным состоянием является синглетная электронная конфигурация (суммарный электронный спин равен нулю). С учетом характера рассчитанной температурной зависимости изотропной магнитной восприимчивости, наиболее вероятно, что основным магнитным состоянием кластеров $(TiO_2)_n$ является антиферромагнитный синглет.

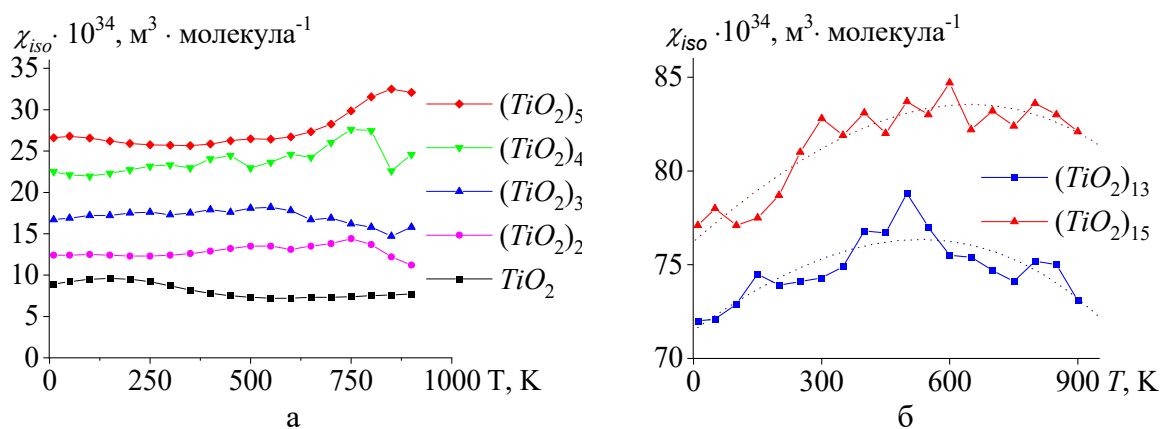


Рис. 2. Температурные зависимости изотропной магнитной восприимчивости молекулы TiO_2 , малых ($n = 2-5$) (а) и средних кластеров $(TiO_2)_n$ ($n = 13, 15$) (б).

Таблица 1. Значения анизотропии молярной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi_{an} \cdot 10^{34}$, $\text{м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$), рассчитанные в приближении M06/6-31G(d, p) для молекулы TiO_2 и кластеров $(\text{TiO}_2)_n$.

$T, \text{К}$	TiO_2	$(\text{TiO}_2)_2$	$(\text{TiO}_2)_3$	$(\text{TiO}_2)_4$	$(\text{TiO}_2)_5$	$(\text{TiO}_2)_{13}$	$(\text{TiO}_2)_{15}$
10	11,4	15,4	4,2	1,2	11,8	15,9	6,4
50	12,8	15,6	4,5	3,8	12,1	16,7	3,7
100	13,2	15,5	4,7	4,8	11,6	15,8	5,5
150	13,3	14,2	4,6	5,4	11,4	17,6	5,0
200	13,4	12,6	5,5	5,3	11,5	17,9	4,2
250	13,3	11,7	6,4	5,1	11,8	17,2	3,4
300	13,0	11,8	6,0	4,9	12,3	16,8	7,3
350	12,4	12,4	6,7	5,5	13,1	16,7	6,2
400	11,7	13,2	5,6	5,6	13,8	17,3	5,4
450	11,0	14,0	4,6	9,2	13,8	16,8	4,8
500	10,5	14,8	8,7	5,1	12,6	11,2	1,6
550	10,1	15,5	8,9	3,0	11,9	16,9	5,8
600	10,1	15,3	8,1	4,3	11,7	13,8	7,0
650	10,3	16,6	4,8	10,5	11,5	12,6	2,2
700	10,5	19,4	4,3	12,8	11,5	11,2	6,1
750	10,8	22,2	5,3	9,7	12,2	13,9	4,3
800	11,4	21,2	6,2	7,1	13,3	16,2	5,9
850	11,8	18,5	1,4	7,2	13,8	8,8	5,2
900	12,2	16,5	3,2	5,9	12,6	8,2	6,3

Для характеристики анизотропии тензора магнитной восприимчивости иногда используют разницу между максимальным и минимальным значениями главных компонент тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{an} = \chi_{ii}^{\max} - \chi_{ii}^{\min}$, где индекс i обозначает компоненты x , y или z [15]. В Таблице 1 представлены значения анизотропии $\Delta\chi_{an}$, рассчитанные для молекулы TiO_2 и кластеров $(\text{TiO}_2)_n$. Анизотропия магнитной восприимчивости характерна для всех $(\text{TiO}_2)_n$ в температурном интервале 10-900 К, но сравнительное отношение $\chi_{an} / \Delta\chi_{iso}$ зависит от размеров кластеров. Параметр анизотропии $\Delta\chi_{an}$ превосходит или сравним со значениями χ_{iso} (см. рис. 2) для молекулы TiO_2 и димера $(\text{TiO}_2)_2$, что свидетельствует о значительной анизотропии магнитной восприимчивости. Для кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 3-5, 13$) отношение $\Delta\chi_{an} / \Delta\chi_{iso}$ уменьшается и находится в интервале 0,1-0,5, что также указывает на важность анизотропии магнитной восприимчивости. Для $(\text{TiO}_2)_{15}$ отношение $\chi_{an} / \Delta\chi_{iso}$ находится в пределах от 0,03 до 0,08. Это свидетельствует о преимущественно изотропном характере магнитной восприимчивости кластера $(\text{TiO}_2)_{15}$ рутильной модификации.

4. Заключение

Методом ADMP смоделированы термостабильные структуры кластеров $(TiO_2)_n$ ($n = 2-5, 13$ и 15) и проведен расчет тензора магнитной восприимчивости в широком интервале температур. Установлено, что температурная зависимость значений изотропной магнитной восприимчивости кластеров $(TiO_2)_n$ имеет максимум T_{max} . При $T > T_{max}$ происходит спад температурной зависимости магнитной восприимчивости, свидетельствующий о парамагнитном состоянии кластеров. Основным магнитным состоянием кластеров $(TiO_2)_n$ является антиферромагнитный синглет. Показана важность анизотропии магнитной восприимчивости для молекулы TiO_2 и кластеров $(TiO_2)_n$. Установлен преимущественно изотропный характер магнитной восприимчивости кластера $(TiO_2)_{15}$ рутильной модификации.

Библиографический список:

1. **Ермаков, А.Е.** Аномальный магнетизм поверхности нанокристаллических оксидов TiO_2 / А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, А.В. Королев и др. // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – Вып. 3. – С. 458-471. DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44154.324.
2. **Sui, Y.** Synthesis of nano- TiO_2 photocatalysts with tunable Fe doping concentration from Ti-bearing tailings / Y. Sui, Q. Liu, T. Jiang, Y. Guo // Applied Surface Science. – 2018. – V. 428. – P. 1149-1158. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.09.197.
3. **Kaleji, B.K.** Sol-gel synthesis of Sn/Fe co-doped TiO_2 nanoparticles: study of structural, optical and photocatalytic properties / B.K. Kaleji, S. Mirzaee, S. Ghahramani et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – V. 29. – I. 14. – P. 12351-12359. DOI: 10.1007/s10854-018-9348-x.
4. **Molochnikov, L.S.** Magnetism and temperature dependence of nano- TiO_2 : Fe EPR spectra / L.S. Molochnikov, K.I. Borodin, A.E. Yermakov et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2022. – V. 276. – Art. № 125327. – 7 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125327.
5. **Rana, T.H.** Ab-initio study of free standing TiO_2 clusters: Stability and magnetism / T.H. Rana, P.K. Sahota, A.K. Solanki et al. // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – P. 17B526-1-17B526-3. DOI: 10.1063/1.4799616.
6. **Qu, Z.-w.** Theoretical study of stable, defect-free $(TiO_2)_n$ nanoparticles with $n=10-16$ / Z.-w. Qu, G.-J. Kroes // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – I. 45. – P.16808-16817. DOI: 10.1021/jp073988t.
7. **Mikhailov, G.P.** Quantum chemical calculations of the magnetic susceptibility tensor of titanium dioxide clusters / G.P. Mikhailov // Russian Journal of Physical Chemistry A: Focus on Chemistry. – 2024. – V. 98. – I. 8. – P. 1757-1762. DOI: 10.1134/S003602442470081X.
8. **Frisch, M.J.** Gaussian 09 (Revision D.01) / M.J. Frisch, G.M. Trucks et al. – Wallingford: Gaussian Inc., 2013.
9. **Schlegel, H.B.** Ab initio molecular dynamics: Propagating the density matrix with Gaussian orbitals / H.B. Schlegel, J.M. Millam, S.S. Iyengar et al. // Journal of Chemical Physics. – 2001. – V. 114. – I. 22. – P. 9758-9763. DOI:10.1063/1.1372182.
10. **Ruud, K.** Hartree-Fock limit magnetizabilities from London orbitals / K. Ruud, T. Helgaker, K.L. Bak et al. // Journal of Chemical Physics. – 1993. – V. 99. – I. 5. – P. 3847-3859. DOI: 10.1063/1.466131.
11. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.6. – Режим доступа: www.chemcraftprog.com. – 01.09.2024.
12. **Carlin, R.L.** Magnetochemistry / R.L. Carlin. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – XI, 328 p. DOI: 10.1007/978-3-642-70733-9.
13. **Zhong, X.** Electronic and magnetic properties of Ti_4O_7 predicted by self-interaction corrected density functional theory / X. Zhong, I. Rungger, P. Zapol, O. Heinonen // Physical Review B. – 2015. – V. 91. – I. 11. – P. 115143-1-115143-8. DOI:10.1103/PhysRevB.91.115143.

14. Yu, X. Antiferromagnetic stabilization in the Ti_8O_{12} cluster / X. Yu., A.R. Oganov, I.A. Popov, G. Qian, A.I. Boldyrev // *Angewandte Chemie*. – 2016. – V. 128. – I. 5. – P. 1731-1735. DOI: 10.1002/ange.201508439.
15. Guo, R. Calculation of diamagnetic susceptibility tensors of organic crystals: from coronene to pharmaceutical polymorphs / R. Guo, M.N. Uddin, L.S. Price, S.L. Price // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – V. 124. – I. 7. – P. 1409-1420. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b0710.

References:

1. Ermakov A.E., Uimin M.A., Korolev A.V. et al. [Anomalous magnetism of the nanocrystalline oxide TiO_2 surface], *Physics of the Solid State*, 2017, vol. 59, issue 3, pp. 469-482. DOI: 10.1134/S1063783417030106.
2. Sui Y., Liu Q., Jiang T., Guo Y. Synthesis of nano- TiO_2 photocatalysts with tunable Fe doping concentration from Ti-bearing tailings, *Applied Surface Science*, 2018, vol. 428, pp. 1149-1158. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.09.197.
3. Kaleji B.K., Mirzaee S, Ghahramani S. et al. Sol-gel synthesis of Sn/Fe co-doped TiO_2 nanoparticles: study of structural, optical and photocatalytic properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, vol. 29, issue 14, pp. 12351-12359. DOI: 10.1007/s10854-018-9348-x.
4. Molochnikov L.S., Borodin K.I., Yermakov A.E. et al. Magnetism and temperature dependence of nano- TiO_2 : Fe EPR spectra, *Materials Chemistry and Physics*, 2022, vol. 276, art. no. 125327, 7 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125327.
5. Rana T.H., Sahota P.K., Solanki A.K. et al. Ab-initio study of free standing TiO_2 clusters: Stability and magnetism, *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, pp. 17B526-1-17B526-3. DOI: 10.1063/1.4799616.
6. Qu Z.-w., Kroes G.-J. Theoretical study of stable, defect-free $(TiO_2)_n$ nanoparticles with $n=10-16$, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, issue 45, pp.16808-16817. DOI: 10.1021/jp073988t.
7. Mikhailov, G.P. Quantum chemical calculations of the magnetic susceptibility tensor of titanium dioxide clusters, *Russian Journal of Physical Chemistry A: Focus on Chemistry*, 2024, vol. 98, issue 8, pp. 1757-1762. DOI: 10.1134/S003602442470081X.
8. Frisch M.J., Trucks G.M. et al. Gaussian 09 (Revision D.01). Wallingford, Gaussian Inc., 2013.
9. Schlegel H.B., Millam J.M., Iyengar S.S. et al. Ab initio molecular dynamics: Propagating the density matrix with Gaussian orbitals, *Journal of Chemical Physics*, 2001, vol. 114, issue 22, pp. 9758-9763. DOI: 10.1063/1.1372182.
10. Ruud K., Helgaker T., Bak K.L et al. Hartree-Fock limit magnetizabilities from London orbitals / K. Ruud, T. Helgaker, K.L. Bak et al., *Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 99, issue 5, pp. 3847-3859. DOI: 10.1063/1.466131.
11. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.6. Available at: www.chemcraftprog.com (accessed 1.09.2024).
12. Carlin R.L. Magnetochemistry. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, XI, 328 p. DOI: 10.1007/978-3-642-70733-9.
13. Zhong X., Rungger I., Zapol P., Heinonen O. Electronic and magnetic properties of Ti_4O_7 predicted by self-interaction corrected density functional theory, *Physical Review B*, 2015, vol. 91, issue 11, pp. 115143-1-115143-8. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.115143.
14. Yu X., Oganov A.R., Popov I.A., Qian G., Boldyrev A.I. Antiferromagnetic stabilization in the Ti_8O_{12} cluster, *Angewandte Chemie*, 2016, vol. 128, issue 5, pp. 1731-1735. DOI: 10.1002/ange.201508439.
15. Guo R., Uddin M.N., Price L.S., Price S.L. Calculation of diamagnetic susceptibility tensors of organic crystals: from coronene to pharmaceutical polymorphs, *Journal of Physical Chemistry A*, 2020, vol. 124, issue 7, pp. 1409-1420. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b07104.