

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕНЗОРА МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ КЛАСТЕРОВ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2024 г. Г. П. Михайлов

Уфимский университет науки и технологий, 450076, Уфа, Россия

e-mail: gpmikhailov@mail.ru замена gpmikhailov@mail.ru

Поступила в редакцию 11. 10. 2023 г.

После доработки 28. 12. 2023 г.

Принята к публикации 18. 01. 2024 г.

Методом теории функционала плотности в приближении M06/6–31G(*d, p*) выполнен расчет равновесной геометрии, тензоров диамагнитной, парамагнитной и магнитной восприимчивости кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n=1-4, 10-16$) и супрамолекулярных комплексов $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ ($m=1-12$). Сделан вывод о преобладании парамагнитного вклада и значительном влиянии размеров, гидратации кластеров на значения изотропной магнитной восприимчивости. Установлены корреляционные связи и предложены уравнения регрессии между значениями изотропной магнитной восприимчивости и количеством электронов в кластерах $(\text{TiO}_2)_n$, а также, молекул воды в комплексах $(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m$.

Ключевые слова: кластер, диоксид титана, магнитная восприимчивость, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044453724080143, **EDN:** PJCTYD

Аномальный магнетизм поверхности нанокристаллических диоксидов титана TiO_2 при комнатной температуре [1, 2] предполагает их перспективность для различных применений в фотокатализе, спинтронике и бионанотехнологии [3–6]. Перспективны нанокомпозиты Fe– TiO_2 , которые используют Fe-фрагмент для контрастного усиления магнитно-резонансной томографии и улучшения фотодинамической терапевтической эффективности наночастиц TiO_2 [7]. На начальной стадии формирования наночастиц TiO_2 образуются молекулярные кластеры – это атомные объекты с размерами меньше 1 нм и состоящие из нескольких единиц до сотен атомов. При этом важны исследования связи магнитных свойств молекулярных кластеров типа $(\text{TiO}_2)_n$ с их строением и размерами. Магнитные свойства кластеров характеризуются прежде всего двумя характеристиками – вектором магнитного момента и тензором магнитной восприимчивости. Ранее [8] квантово-химический расчет методом теории функционала плотности (DFT) кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n=2-11$) показал, что магнитный момент изменяется между минимальным $0.0337 \mu_B$ для $(\text{TiO}_2)_3$ и максимальным значением $1.9473 \mu_B$ $(\text{TiO}_2)_5$ и флуктуирует между этими значениями для других кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n=2-11$). Для развития магнетохимии кластеров диоксида титана представляются важными квантово-химические расчеты тензоров диамагнитной, парамагнитной и магнитной восприимчивости

$(\text{TiO}_2)_n$, которые ранее не проводились. Цель работы – DFT расчет равновесной геометрии, тензоров магнитной восприимчивости кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ с учетом влияния водной среды и выявление магнитно-размерных корреляций. Молекулярные кластеры $(\text{TiO}_2)_n$ образованы только или преимущественно поверхностными атомами, что позволяет получать информацию о проявлении поверхностных эффектов в магнитных свойствах кластеров диоксида титана.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химический расчет проводился методом DFT в приближении M06/6–31G(*d, p*) с использованием программного пакета Gaussian 09 [9]. Для построения начальной геометрии структур кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ использовались Z-матрицы, рассчитанные в приближении B3LYP/LANL2DZ и соответствующие минимумам полной энергии в ряду разнообразных изомеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n=1-4$) [10] и ($n=10-16$) [11]. Спиновая мультиплетность основного состояния кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n=1-4, 10$) определялась по критерию минимума полной энергии с учетом энергии нулевых колебаний и отсутствию в колебательном спектре мнимых частот. При спиновых мультиплетностях, отличных от 1, расчеты проводили неограниченным методом (UM06). Расчет тензоров и значений изотропной магнитной восприимчивости (χ_{iso} , $\text{м}^3\text{молекула}^{-1}$)

Таблица 1. Изотропная магнитная восприимчивость ($-\chi_{\text{iso}} \cdot 10^{34}$, $\text{м}^3 \text{молек}^{-1}$) и усредненная для 7 тестовых молекул разница $\Delta\chi_{\text{iso}} = |(\chi_{\text{iso}} \times 10^{34})_{\text{calc}} - (\chi_{\text{iso}} \times 10^{34})_{\text{exptl}}|$, рассчитанные различными функционалами в сочетании с базисом 6–31G(*d*, *p*)

Функционал	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ Cl	C ₁₀ H ₈	C ₁₀ H ₇ Cl	$\Delta\chi_{\text{iso}}$
B3LYP	2.79	3.91	4.10	11.78	15.04	20.13	23.51	0.49
PBE1PBE	2.79	3.96	4.12	11.88	15.13	20.28	23.69	0.69
M06-L	2.9	4.07	4.27	12.40	15.86	21.22	24.85	0.95
BPW91	2.79	3.92	4.04	11.61	14.81	19.89	23.22	0.36
M06-2x	2.68	3.81	3.85	11.10	14.18	18.88	22.13	0.20
M06	2.67	3.73	3.82	11.22	14.32	19.17	22.43	0.16
Эксперимент	2.74 [17]	3.93 [16]	4.14 [16]	11.4 [15]	14.5 [15]	19.1 [15]	22.5 [15]	—

проводился методом координатно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) (gauge including atomic orbitals) [12]. Для расчетов в среде растворителя вода использовалась континуальная модель сольватации SMD (Solvation Model based on Density) [13]. Визуализация и редактирование структур (TiO₂)_n проводились с помощью программы ChemCraft [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адекватность метода квантово-химического моделирования

Для выбора метода квантово-химического моделирования и оценки его адекватности в отношении расчета изотропной магнитной восприимчивости были проведены тестовые расчеты равновесной геометрии и значений χ_{iso} некоторых молекул в сравнении с экспериментом [15–17]. В табл. 1. представлены значения χ_{iso} и усредненная для семи тестовых молекул разница $\Delta\chi_{\text{iso}} = |(\chi_{\text{iso}} \times 10^{34})_{\text{calc}} - (\chi_{\text{iso}} \times 10^{34})_{\text{exptl}}|$, рассчитанные различными функционалами в сочетании с базисом 6–31G(*d*, *p*). Применены функционалы из различных групп: B3LYP (гибридный функционал), PBE1PBE (глобальный GGA-функционал), M06-L, BPW91 (мета-GGA-функционалы) и M06, M06–2x (глобальные гибридные мета-GGA-функционалы). Наименьшая разница $\Delta\chi_{\text{iso}}$ наблюдается для гибридного мета-GGA-функционала M06, который содержит поправку на дисперсионные взаимодействия. Расчетные в приближении M06/6–31G(*d*, *p*) и экспериментальные значения изотропной магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{iso}} \times 10^{34}$) семи тестовых молекул хорошо коррелируют и описываются уравнением линии регрессии: $y^{\text{эксп}} = 0.98 x^{\text{расч}} + 0.303$ ($n = 7$, коэффициент детерминации $R^2 = 0.9997$). Полная оптимизация геометрии молекулы C₁₀H₈ с расширенными базисными наборами в ряду 6–311G(*d*, *p*) (–19.18), 6–311G(2*d*, 2*p*) (–18.96), 6–311(3*d*, 2*p*) (–11.69) (в скобках

приведены значения $\chi_{\text{iso}} \times 10^{34}$ $\text{м}^3 \text{молек}^{-1}$) не приводит к значительному улучшению соответствия расчетных и экспериментального (–19.1) значений χ_{iso} в сравнении с использованием 6–31G(*d*, *p*) (–19.17). Добавление диффузных функций в базисный набор значительно занижает значения $\chi_{\text{iso}} \times 10^{34}$ молекулы C₁₀H₈, а именно, 6–31+G(*d*, *p*) (–1.48) и 6–311+G(*d*, *p*) (–3.39). Поэтому с учетом разумного компромисса между точностью метода квантово-химического моделирования и затрат компьютерного времени выбор приближения M06/6–31G(*d*, *p*) для расчета изотропной магнитной восприимчивости представляется оправданным. Кроме этого, детальное тестирование функционала M06 показывает эффективность его использования для переходных металлов, металлоорганических соединений и нековалентных взаимодействий [18]. Оптимизация геометрии и расчеты полной электронной энергии с учетом энергии нулевых колебаний ($E_{\text{tot+ZPE}}$) при различных мультиплетностях кластеров (TiO₂)_n ($n = 1–4$) показывают, что большинство структур спиновых состояний нестабильны, так как для них характерно наличие одной или нескольких мнимых частот (табл. 2). Основным спиновым состоянием (TiO₂)_n (1–4) является синглетная электронная конфигурация. Для (TiO₂)₁₀ значения $E_{\text{tot+ZPE}}$ при мультиплетностях $M = 1, 3$ и 5 равны, соответственно, –9999.69 а.е., –9999.59 а.е. и –9999.48 а.е. и рассчитанные спиновые состояния стабильны. Расчеты при $M \geq 7$ затруднены вследствие плохой сходимости при оптимизации молекулярной геометрии.

Магнитная восприимчивость синглетного состояния кластеров (TiO₂)_n

Кластеры (TiO₂)_n ($n = 1–4$) имеют структуру с симметрией C_{2v} ($n = 1, 4$), C₁ ($n = 2, 3$) и содержат незамкнутые Ti–O связи (рис. 1). При $n = 10–16$ кластеры имеют квазисферическую форму с диаметром примерно 0.8 – 1 нм и при увеличении размеров (TiO₂)_n длина внутрикластерных связей

Таблица 2. Полная электронная энергия с учетом энергии нулевых колебаний ($-E_{\text{tot}+\text{ZPE}}$, а.е.) кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 1-4$) в зависимости от спиновой мультиплетности (M), рассчитанные в приближении M06/6-31G(d, p) (жирным шрифтом выделено наличие одной или нескольких мнимых частот)

M	$(\text{TiO}_2)_1$	$(\text{TiO}_2)_2$	$(\text{TiO}_2)_3$	$(\text{TiO}_2)_4$
1	999.78	1999.76	2999.70	3999.73
3	999.69	1999.62	2999.58	3999.57
5	999.57	1999.54	2999.47	3999.45
7	999.41	1999.37	2999.47	3999.33
9	999.23	1999.26	2999.25	3999.23
11	998.89	1999.09	2999.09	3999.11
13	997.370	1998.89	2998.91	3998.91
15	997.369	1998.66	2998.79	3998.78

Ti-O приближается к расстоянию Ti – O в наноразмерных модификациях диоксида титана. Для кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ с четным числом $n = 10, 12, 14, 16$ реализуются замкнутые структуры с связями, образованными 4-координированными атомами титана и 2-координированными атомами кислорода. Для нечетных значений $n = 11, 13, 15$ в структурах $(\text{TiO}_2)_n$ добавляются связи с участием 5- и 6-координированных атомов Ti. Кластеры $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 10-16$) имеют структуру с симметрией C_1 ($n = 10, 11, 13, 16$), C_{2v} ($n = 14$), D_{2d} ($n = 12$) и C_{2h} ($n = 15$). Изотропная магнитная восприимчивость определяется значениями и направлением его главных компонент: $\chi_{\text{iso}} = (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})/3$. Значение χ_{iso} содержит диамагнитный (χ_{iso}^d) и парамагнитный (χ_{iso}^p) вклады: $\chi_{\text{iso}} = \chi_{\text{iso}}^d + \chi_{\text{iso}}^p$. Вещество является диа- или парамагнитным в зависимости от того какой из вкладов преобладает. Диамагнитный вклад всегда отрицателен, присутствует в любых веществах и не зависит от температуры. Качественно этот вклад можно объяснить взаимодействием наложенного магнитного поля с индуцированными токами, наведенными этим полем в электронных оболочках атомов вещества. Парамагнитный вклад связан с наличием в веществе свободных магнитных диполей. Для всех кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ наблюдается доминирование парамагнитного вклада в изотропную магнитную восприимчивость (табл. 3). Между значениями χ_{iso}^d и χ_{iso}^p существует функциональная зависимость, которая описывается уравнением регрессии: $\chi_{\text{iso}}^d = -0.9908 \chi_{\text{iso}}^p + 10.28$ ($n = 11$, $R^2 = 1$). Зависимости значений χ_{iso}^d , χ_{iso}^p от общего количества электронов (N) описываются уравнениями регрессии: $\chi_{\text{iso}}^d = (-0.0179 N^2 + 1.7098 N - 201.90) \times 10^{-34}$ ($n = 11$, $R^2 = 0.978$) и $\chi_{\text{iso}}^p = (0.018 N^2 - 1.7044 N + 211.29) \times 10^{-34}$ ($n = 11$, $R^2 = 0.978$). Для изотропной магнитной восприимчивости зависимость значений χ_{iso} от количества электронов

близка к линейной и описывается уравнением регрессии: $\chi_{\text{iso}} = (0.092 N + 1.67) \times 10^{-34}$ ($n = 11$, $R^2 = 0.946$). Этот результат находится в соответствии с эмпирической линейной зависимостью молярной восприимчивости ряда полярных полупроводниковых соединений от общего количества электронов в молекуле [19]. Наблюдается также хорошая корреляция между значениями χ_{iso}^d , χ_{iso}^p или χ_{iso} и числом n для кластеров $(\text{TiO}_2)_n$: $\chi_{\text{iso}}^d = (-25.86 n^2 + 64.97 n - 201.88) \times 10^{-34}$ ($R^2 = 0.977$), $\chi_{\text{iso}}^p = (26.06 n^2 - 64.77 n + 211.29) \times 10^{-34}$ ($R^2 = 0.978$) и $\chi_{\text{iso}} = (0.2 n^2 + 0.2 n + 9.41) \times 10^{-34}$ ($R^2 = 0.979$). Для характеристики анизотропии магнитной восприимчивости иногда используют разницу между максимальным и минимальным значениями главных компонент тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{\text{anis}} = \chi_{ii}^{\text{max}} - \chi_{ii}^{\text{min}}$, где индекс i обозначает компоненты x , y или z [20]. Для $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 1-4$) анизотропия ($\Delta\chi_{\text{anis}} \times 10^{34}$) принимает значения 6.25 ($n = 1$), 11.1 ($n = 2$), 4.01 ($n = 3$) и 17.73 $\text{м}^3 \text{молекула}^{-1}$ ($n = 4$), которые сравнимы, за исключением $n = 3$, с значениями $\chi_{\text{iso}} \times 10^{34}$. Это свидетельствует о важности анизотропии магнитной восприимчивости для малых кластеров $(\text{TiO}_2)_n$. С другой стороны, для $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 10-16$) имеем следующий ряд значений $\Delta\chi_{\text{anis}} \times 10^{34}$: 2.75 ($n = 10$), 3.19 ($n = 11$), 0.3 ($n = 12$), 17.85 ($n = 13$), 9.47 ($n = 14$), 6.17 ($n = 15$) и 18.06 $\text{м}^3 \text{молек}^{-1}$ ($n = 16$). Поэтому в случае кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ квазисферической формы с диаметром примерно 1 нм значения $\Delta\chi_{\text{anis}}$ в несколько раз меньше χ_{iso} , что указывает о преимущественно изотропном характере магнитной восприимчивости.

Влияние водной среды на магнитную восприимчивость кластеров $(\text{TiO}_2)_n$

Нанокластеры оксидов металлов в водной среде обладают физико-химическими свойствами отличными от их объемных аналогов из-за различного характера адсорбирования воды на их поверхностях. В связи с наличием большого числа поверхностных атомов кластеры $(\text{TiO}_2)_n$ могут проявлять высокую химическую активность. Поэтому магнитные свойства кластеров оксидов металлов должны определяться не только свойствами кластера, но и эффектами его взаимодействия с окружающей средой. Для учета влияния хемосорбции в водной среды возможен подход на основе дискретной кластерной модели, в которой используются несколько молекул воды в первой гидратной оболочке. Другой подход состоит в использовании континуальных моделей, например, в модели сольватации SMD расчеты опираются на распределении электронной плотности объединенной системы “частица (молекула, атомный кластер или ион) + растворитель”. Растворенная частица помещается в кавитационную полость,

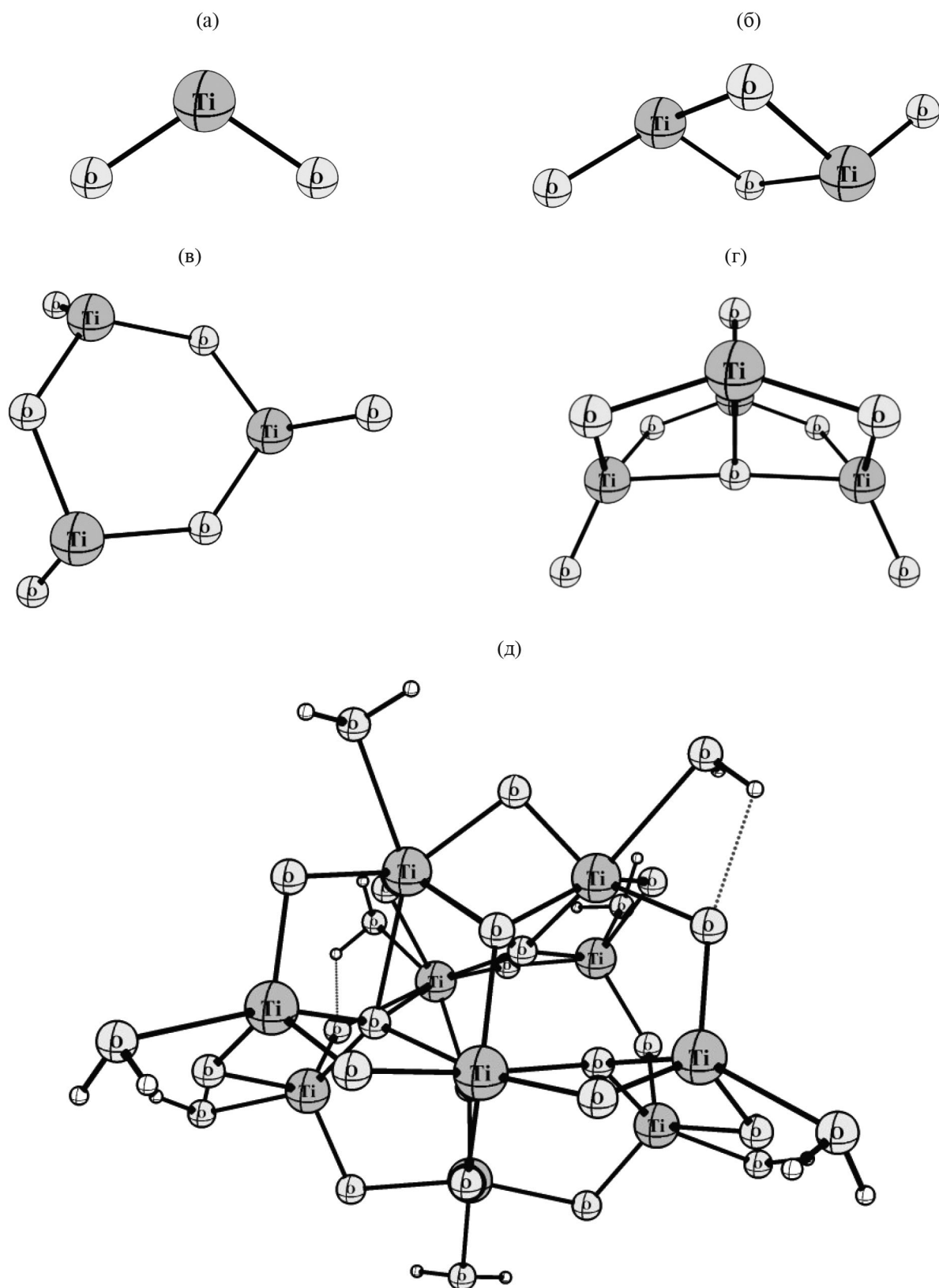


Рис. 1. Оптимизированные структуры молекулы TiO₂ (а), кластеров (TiO₂)_n ($n = 2$ (б), 3 (в) и 4 (г)) и комплекса (TiO₂)₁₀(H₂O)₉ (д).

Таблица 3. Значения изотропных диамагнитного (χ_{iso}^d), парамагнитного (χ_{iso}^p) вкладов и магнитной восприимчивости (χ_{iso} , $\text{м}^3\text{молек}^{-1}$), рассчитанных в приближении M06/6–31G(d, p) для кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ и $(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m$ (в скобках одноточечный расчет в приближении SMD/M06/6–31G(d, p))

Кластер	$-\chi_{\text{iso}}^d \times 10^{34}$	$\chi_{\text{iso}}^p \times 10^{34}$	$\chi_{\text{iso}} \times 10^{34}$
$(\text{TiO}_2)_1$	31.51	39.85	8.34
$(\text{TiO}_2)_2$	146.39	156.48	10.09
$(\text{TiO}_2)_3$	357.13	371.0	13.87
$(\text{TiO}_2)_4$	465.38	480.13	14.76
$(\text{TiO}_2)_{10}$	2126.74	2157.79	31.05
$(\text{TiO}_2)_{11}$	2598.21	2628.82	30.41
$(\text{TiO}_2)_{12}$	3277.86	3316.71	38.85
$(\text{TiO}_2)_{13}$	3503.92	3555.25	51.32
$(\text{TiO}_2)_{14}$	4657.25	4710.34	53.09
$(\text{TiO}_2)_{15}$	4306.87	4365.54	58.67
$(\text{TiO}_2)_{16}$	6286.41	6347.42	61.01
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_1$	2303.86 (2307.87)	2332.31 (2333.86)	28.45(25.97)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$	2490.81 (2494.41)	2516.44 (2517.75)	25.63 (23.35)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_3$	2646.17 (2649.42)	2669.55 (2670.67)	23.38 (21.25)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_4$	2794.57 (2797.01)	2814.81 (2815.22)	20.24 (18.21)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_5$	2958.21 (2960.51)	2976.14 (2976.47)	17.93 (15.96)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_6$	3125.44 (3127.65)	3141.03 (3141.52)	15.59 (13.87)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_7$	3301.81 (3303.97)	3313.81 (3314.40)	12.00 (10.43)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_8$	3517.82 (3519.60)	3527.95 (3528.29)	10.12 (8.69)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_9$	3641.95 (3643.62)	3648.91 (3649.09)	6.96 (5.47)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	3820.95 (3938.34)	3827.71 (3941.42)	6.76 (3.08)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}$	3948.04 (3950.78)	3951.47 (3952.89)	3.43 (2.10)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}$	4089.08 (4092.02)	4090.43 (4092.20)	1.35 (0.18)
H_2O	3.14	0.46	– 2.68

топологически формируемую под структуру частицы. При этом учитываются электростатические и дисперсионные взаимодействия частицы с континуальной поляризуемой средой растворителя. Для более полного учета влияния среды в данной работе используется дискретно-континуальная модель, в которых супермолекулярный подход учета молекул гидратной оболочки применяется в сочетании с континуальным методом. Все выполненные к настоящему времени кластерные расчеты хемосорбции воды на металлах подтверждают экспериментальный факт связывания ее молекулы с поверхностью металла через атом кислорода. Между молекулой воды и кластером $(\text{TiO}_2)_n$ образуется химическая связь Ti–O и по мере заполнения гидратной оболочки возможно дополнительно образование водородных связей между атомом кислорода кластера $(\text{TiO}_2)_n$ и молекулой воды O...H–O [21] (рис. 1д). Химическая связь молекул воды с атомами титана в гидратной оболочке кластера $(\text{TiO}_2)_n$ приводит к изменению длин связей

Ti–O, перераспределению электронной плотности и, следовательно, изменению магнитных свойств. В табл. 3 представлены значения изотропных диамагнитного, парамагнитного вкладов и полной магнитной восприимчивости комплексов $(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m$, рассчитанные в приближении M06/6–31G(d, p). Для $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ в сравнении с $(\text{TiO}_2)_{10}$ характерно значительное увеличение изотропных диамагнитного, парамагнитного вкладов и уменьшение изотропной магнитной восприимчивости. При этом проявляется аддитивность изотропной магнитной восприимчивости относительно вклада молекул воды, а именно, приближенное равенство $\chi_{\text{iso}}((\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m) \approx \chi_{\text{iso}}(\text{TiO}_2)_{10} - m\chi_{\text{iso}}(\text{H}_2\text{O})$. Зависимость значений χ_{iso} от числа молекул воды в гидратной оболочке ($m = 1–12$) имеет линейный характер и описывается уравнением линии регрессии: $\chi_{\text{iso}} = (30.40 - 2.47 m) \times 10^{-34}$ ($n = 12$, $R^2 = 0.9943$). Учет влияния континуума молекул воды посредством расчета комплексов $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ в приближении SMD/

M06/6-31G(d, p)) (табл. 3) приводит к дополнительному, наряду с вкладом за счет гидратной оболочки, небольшому увеличению по модулю значе- ний диамагнитного вклада χ_{iso}^d и, соответственно, уменьшению χ_{iso} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает домини- рование парамагнитного вклада в магнитной вос- приимчивости кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 1-4, 10-16$) в вакууме и водной среде с гидратной оболочкой. Установлена приближенная линейная зависи- мость значений χ_{iso} от числа электронов в класте- рах $(\text{TiO}_2)_n$, что характерно для полярных полупро- водниковых соединений. Для гидратированных $(\text{TiO}_2)_{10}$ проявляется аддитивность изотропной магнитной восприимчивости относительно вклада различных количеств молекул воды и значитель- ное уменьшение χ_{iso} по мере заполнения гидрат- ной оболочки. Для больших $(\text{TiO}_2)_n$ с числом вну- тренних атомов Ti сравнимых или превосходящих количество поверхностных атомов кластера влия- ние гидратации на магнитную восприимчивость будет значительно уменьшаться. Установленные корреляции для значений χ_{iso}^d , χ_{iso}^p и χ_{iso} кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ могут быть использованы для приближен- ной оценки изотропной магнитной восприимчи- вости нанокластеров при больших значениях па- раметра n .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hong N.H., Sakai J., Poirot N. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 132404. DOI: 10.1103/PHYSREVB.73.132404.
2. Sudakar C., Kharel P., Suryanarayanan R. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. № 31. P. 2755. DOI:10.1016/j.jmmm.2008.06.006.
3. Chen B., Haring A.J., Beach J.A. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 35. P. 18033. DOI: 10.1039/c4ra00702f.
4. Sui Y., Liu Q., Jiang T., Guo Y. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 428. P. 1149. DOI:10.1016/j.apsusc.2017.09.197.
5. Kaleji B.K., Mirzaee S., Ghahramani S. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. P. 12351. DOI: 10.1007/s10854-018-9348-x.
6. Molochnikov L.S., Borodin K.I., Yermakov A.E. et al. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 276 (15). P. 125327. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.125327.
7. Iqbal M.Z., Luo D., Akakuru O.U. et al. // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 6623. DOI: 10.1039/D1TB01097B.
8. Rana T.H., Sahota P.K., Solanki A.K. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 17B526. DOI: 10.1063/1.4799616.
9. Gaussian 09, Revision D.01, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
10. Shenggang Li, Dixon D.A. // J. Phys. Chem A. 2008. V. 112(29). P. 6646. DOI: 10.1021/jp800170q.
11. Zheng-wang Qu and Geert-Jan Kroes. // J. Phys. Chem. C. 2007. V.111. № 45. P. 16808. DOI: 10.1021/jp073988t.
12. Ruud K., Helgaker T., Bak K.L. et al. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 3847. DOI: 10.1063/1.466131.
13. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 6378. DOI: 10.1021/jp810292.
14. Zhurko Z.A. Chemcraft. Version 1.6 [site]. URL: www.chemcraftprog.com.
15. Шеберстов К.Ф., Чертков В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 4. С. 794. [Sheberstov K.F., Chertkov V.A. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 4. P. 794.] DOI: 10.1007/s11172-015-0935-1.
16. Cheng H., Fowler D.E., Henderson P.B. et al. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 1. P. 170. DOI: 10.1021/jp992556i.
17. Appleman B.R., Dailey B.P. // Advan. Magn. Res. 1974. V. 7. P. 231.
18. Zhao Yan, Truhlar Donald G. // Theor. Chem. Account. 2008. V. 120. P. 215. DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x.
19. Stepanov N.P., Nalivkin V.Y. // Rus. Phys. J. 2016. V. 59. P. 84. DOI: 10.1007/s11182-016-0741-8.
20. Rui Guo, M. Nadia Uddin, Louise S. Price et al. // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. P. 1409. DOI:10.1021/acs.jpca.9b07104.
21. Chen M., Straatsma T.P., Dixon D.A. // Ibid. 2015. V. 119(46). P. 11406. DOI:10.1021/acs.jpca.5b07697.