УДК 544.18 *Оригинальная статья*

Моделирование температурной зависимости энергетического зазора субнанокластера диоксида титана

Г.П. Михайлов[1], Ю.Г. Воронова[2]
[1]*ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»*
450076, Россия, Уфа, ул. Заки Валиди, 32
gpmikhailov@mail.ru
[2]*ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»*
450064, Россия, Уфа, ул. Космонавтов, 1

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.418

Аннотация: Методами квантово-химического моделирования исследована температурная зависимость энергетического зазора субнанокластера $(TiO_2)_{15}$ в интервале от 10 до 900 К. В рамках теории функционала плотности (приближение M06/6-31G(d,p)) установлено, что субнанокластер $(TiO_2)_{15}$ имеет квазисферическую форму (симметрия C_{2h}, диаметр 0,9 нм), а его внутреннее ядро обладает атомным упорядочением рутила. Термостабильные структуры $(TiO_2)_{15}$ были получены методом неэмпирической молекулярной динамики с использованием схемы распространения атомно-центрированной матрицы плотности (Atom-Centered Density Matrix Propagation). Для каждой температуры рассчитывался энергетический зазор E_{gap} между нижней вакантной и высшей занятой молекулярными орбиталями с использованием приближения M06/6-31G(d,p). Выполнен анализ полученных данных в рамках модельных зависимостей $E_g(T)$, разработанных для кристаллических тел. Установлено качественное подобие температурных зависимостей $E_g(T)$ кластера $(TiO_2)_{15}$ и объемных полупроводников, а именно, нелинейное монотонное уменьшение с ростом температуры. С ростом температуры обнаружен значительный ангармонизм колебаний кластера $(TiO_2)_{15}$, а также выявлена различная температурная чувствительность молекулярных орбиталей *O* 2p (высшая занятая молекулярная орбиталь) и *Ti* 3d (низшая виртуальная молекулярная орбиталь), причем орбитали титана проявляют слабую зависимость. Наиболее адекватные и физически интерпретируемые результаты получаются при использовании модели О'Доннелла-Чена, которая учитывает квантовый характер колебаний субнанокластера и позволяет определить среднюю энергию колебательных мод, определяющих температурную зависимость энергетического зазора.

Ключевые слова: *нанокластер, диоксид титана, теория функционала плотности, энергетический зазор.*

Михайлов Геннадий Петрович – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры материаловедения *и физики металлов, ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», ORCID 0000-0002-2299-0450*
Воронова Юлия Геннадьевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры информационных технологий и прикладной математики, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Original paper

Modeling the temperature dependence of the energy gap of a subnanocluster of titanium dioxide

G.P. Mikhailov[1], Yu.G. Voronova[2]
[1]*Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia*
[2]*Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.418

Abstract. Using quantum-chemical modeling methods, the temperature dependence of the energy gap of the $(TiO_2)_{15}$ subnanocluster was studied in the range from 10 to 900 K. Within the framework of density functional theory (M06/6-31G(d,p) approximation), it was found that the $(TiO_2)_{15}$ subnanocluster has a quasi-spherical shape (C_{2h} symmetry, diameter of 0,9 nm), and its inner core

© Г.П. Михайлов, Ю.Г. Воронова, 2026

exhibits the atomic order of rutile. Thermostable structures $(TiO_2)_{15}$ were obtained by the non-empirical molecular dynamics method using the Atom-Centered Density Matrix Propagation scheme. For each temperature, the energy gap E_{gap} between the lowest vacant and highest occupied molecular orbitals was calculated using the M06/6-31G(d,p) approximation. The obtained data were analyzed using the $E_g(T)$ model dependencies developed for crystalline solids. The qualitative similarity of the temperature dependencies of $E_g(T)$ for the $(TiO_2)_{15}$ cluster and bulk semiconductors has been established, namely, a non-linear monotonic decrease of the E_g with increasing temperature. As the temperature increases, significant anharmonicity of the $(TiO_2)_{15}$ cluster vibrations is observed, and the temperature sensitivity of the *O* 2p (highest occupied molecular orbital) and *Ti* 3d (lowest unoccupied molecular orbital) molecular orbitals is different, with the titanium orbitals showing a weak dependence. The most adequate and physically interpretable results are obtained using the O'Donnell-Chen model, which takes into account the quantum nature of the subnanocluster vibrations and allows us to determine the average energy of the vibrational modes that determine the temperature dependence of the energy gap.
Keywords: nanocluster, titanium dioxide, density functional theory, energy gap.

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
Yulia G. Voronova – Ph.D., Associate Professor of the Department of Information Technologies and Applied Mathematics, Ufa State Petroleum Technological University

Поступила в редакцию/received: 04.06.2026; после рецензирования/revised: 24.06.2026; принята/accepted 25.06.2026.

1. Введение

Исследование структуры и электронных свойств нанокластеров атомов и оксидов металлов при различных температурах является актуальной задачей современного материаловедения. Даже небольшие изменения температуры влияют на электронную структуру и связанные с ней физические свойства, а именно, запрещенную зону, концентрации и подвижности электронных/дырочных носителей. Тем не менее, температурные эффекты часто игнорируются в большинстве квантово-химических расчетов, поскольку большинство расчетов на основе первых принципов проводятся при $T = 0$ K [1]. Диоксид титана TiO_2 широко применяется в области возобновляемых источников энергии и защиты окружающей среды, например, используется в качестве основы фотокатализаторов или солнечных элементов [2]. Для проектирования эффективных полупроводниковых фотокатализаторов на основе наночастиц диоксида титана важно компьютерное моделирование электронных свойств наноразмерных структур TiO_2 с учетом влияния разнообразных факторов [3]. На начальной стадии формирования наночастиц TiO_2 образуются субнанокластеры – это атомные объекты с размерами меньше 1 нм и состоящие из нескольких единиц до сотен атомов. Такие субнанокластеры находят широкое применение в различных областях – от микроэлектроники до катализа. Следует отметить, что понятие «запрещенная зона» для наночастиц и тем более нанокластеров не является приемлемым. В электронной структуре нанокластеров нет зон, есть только отдельные энергетические уровни с различной шириной. Для нанокластеров

правильнее говорить о «энергетическом зазоре», E_g который отделяет верхние заполненные состояния от нижних незаполненных. По данным анализа УФ-спектра поглощения наночастиц титана, полученных методом лазерной абляции, установлен экспериментальный факт уменьшения энергетического зазора на 0,40±0,05 эВ в интервале температур 400-1000°C [4]. Для развития фундаментальных представлений о полупроводниковых наноструктурах представляло интерес исследовать температурную зависимость $E_g(T)$ кластеров диоксида титана. Данные о температурной зависимости ширины энергетического зазора $E_g(T)$ кластеров $(TiO_2)_n$ в литературе на данный момент практически отсутствуют. Понимание, как размер и температура влияют на переход от зонной структуры к молекулярным уровням, необходимо для повышения эффективности солнечных ячеек, сенсоров и позволяет управлять фотокатализом. В нанокластерах оксидов металлов значительная часть атомов находится на поверхности. Колебания атомов, тепловое расширение и электрон-фононное взаимодействие влияют на электронную структуру нанокластера на основе TiO_2 иначе, чем в объемном кристалле, что требует оценки возможности использования моделей $E_g(T)$, разработанных для полупроводников. Цель работы – квантово-химическое моделирование зависимости $E_g(T)$ субнанокластера $(TiO_2)_{15}$ и ее анализ в рамках модельных зависимостей разработанных для кристаллических тел.

2. Методика расчетов

Расчет оптимизированной структуры кластера $(TiO_2)_{15}$ проводился методом теории функционала плотности в приближении M06/6-31G(d,p) с использованием декартовых координат [5] в качестве начального приближения. Для реализации температур в интервале 10-900 K проводилось молекулярно-динамическое (МД) моделирование в рамках метода PM6 с использованием схемы распространения атомно-центрированной матрицы плотности ADMP (Atom-Centered Density Matrix Propagation) [6]. Длина каждой МД-траектории составляла 1 пс при временном шаге 1 фс. По данным анализа временной зависимости кинетической энергии оценивалось установившееся значение температуры, которое составляло 2-3% от заданной. Нулевое значение индекса адиабатичности и сохранение полного углового момента с точностью до $10^{-13}\hbar$ для МД траекторий свидетельствуют об устойчивости и термостабильности моделируемых кластеров. После МД моделирования для каждой температуры выполнялся одноточечный расчет энергетического зазора E_{gap} кластера $(TiO_2)_{15}$ в приближении M06/6-31G(d,p). Выбор

функционала M06 обусловлен эффективностью его использования для переходных металлов, металлоорганических соединений и нековалентных взаимодействий [7]. Квантово-химические расчеты проводились с помощью программного пакета Gaussian 09 [8]. Визуализация и редактирование моделируемых структур выполнялась с помощью программы ChemCraft [9].

3. Результаты и их обсуждение

Кластер $(TiO_2)_{15}$ имеет квазисферическую форму симметрии C_{2h} с диаметром примерно 0,9 нм (см. рис. 1) и для внутренней части демонстрирует атомное упорядочение, характерное для рутила – одной из основных модификаций диоксида титана. Наличие центра инверсии и оси симметрии второго порядка делают эту структуру энергетически выгодной и компактной. Основным спиновым состоянием $(TiO_2)_{15}$ является синглетная электронная конфигурация [10]. Центральным элементом структуры $(TiO_2)_{15}$ является слегка искаженная конфигурация октаэдра TiO_6, что характерно для диоксида титана в рутильной модификации. При этом четыре связи (с участием атомов $Ti1$ и $O32$-$O35$) имеют длину связи 1,93 Å, а также две связи (с участием $Ti1$ и $O36$-$O37$) – 1,90 Å, что близко к экспериментальным значениям 1,95-1,98 Å межатомного расстояния $Ti-O$ для диоксида титана в рутильной форме [11].

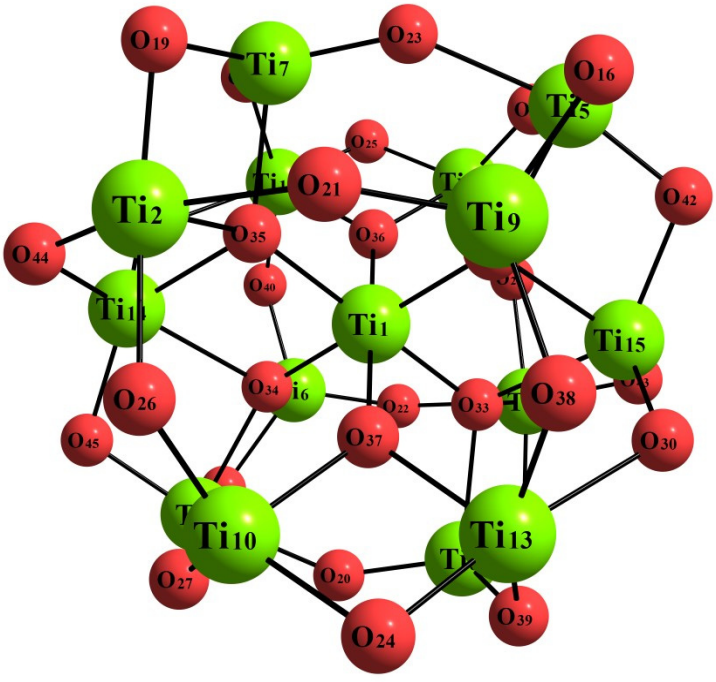

Рис. 1. Оптимизированная структура кластера $(TiO_2)_{15}$ в приближении M06/6-31G(d, p).

Важнейшей характеристикой электронных свойств кластеров на основе атомов или оксидов металлов является энергетический зазор E_g,

который определяет вероятности рекомбинации электронно-дырочных пар и перехода электронов из зоны проводимости в валентную зону. Энергетический зазор при комнатной температуре для кластера $(TiO_2)_{15}$ равен 3,4 эВ и близок к экспериментальным значениям ширины запрещенной зоны объемного TiO_2 в рутильной модификации (3,0-3,37 эВ) [12]. Зависимость ширины запрещенной зоны полупроводника от температуры объясняется двумя основными микроскопическими процессами, связанными с колебаниями решетки (фононами): расширение кристаллической решетки (ангармонизм колебаний) и электрон-фононное взаимодействие. Главный вклад в температурную зависимость $E_g(T)$ для кристаллических полупроводников дает электрон-фононное взаимодействие, которое «размывает» края энергетических зон и приводит к сужению запрещенной зоны.

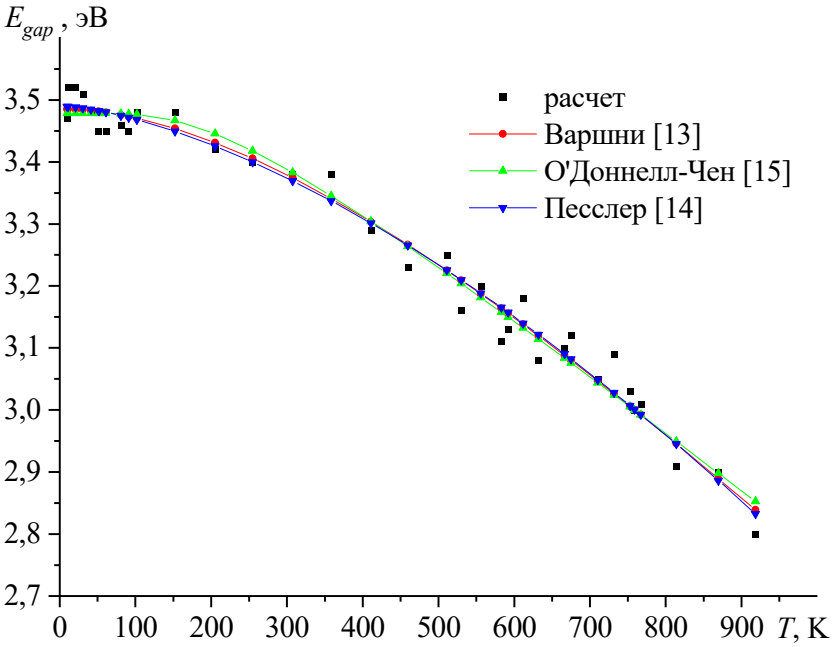

Рис. 2. Рассчитанная температурная зависимость $E_g(T)$ кластера $(TiO_2)_{15}$ и ее аппроксимация модельными функциями.

На рис. 2 представлена рассчитанная температурная зависимость энергетического зазора для $(TiO_2)_{15}$ Наблюдается качественное подобие температурных зависимостей $E_g(T)$ для кластера $(TiO_2)_{15}$ и объемных полупроводников, а именно, нелинейное монотонное уменьшение. С ростом температуры от нуля до 900 K длины всех 70 связей $Ti-O$ кластера $(TiO_2)_{15}$ изменяются немонотонно и показывают осциллирующий характер. При этом величины длин связей изменяются в пределах 2-17% от соответствующих значений при 0 K. Этот результат свидетельствует о важности ангармонизма колебания при интерпретации температурных

зависимостей $E_g(T)$ суб- и нанокластеров $(TiO_2)_n$.

На рис. 3 представлены значения энергий верхней занятой ($E_{ВЗМО}$) и нижней вакантной молекулярных орбиталей ($E_{НВМО}$) кластера $(TiO_2)_{15}$ в диапазоне температур 10-900 K. С ростом температуры уменьшается величина энергетического зазора $E_g = E_{НВМО} - E_{ВЗМО}$ преимущественно за счет уменьшения значений $E_{ВЗМО}$ при слабой температурной зависимости $E_{НВМО}(T)$. Проявляется различная температурная чувствительность молекулярных орбиталей O 2p (высшая занятая молекулярная орбиталь – ВЗМО) и Ti 3d (низшая виртуальная молекулярная орбиталь – НВМО), причем орбитали титана проявляют слабую зависимость.

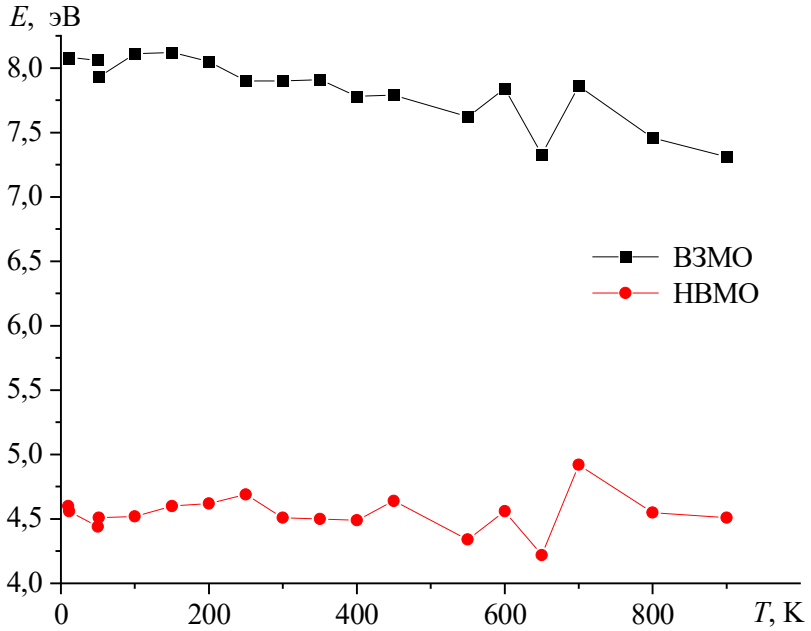

Рис. 3. Зависимости энергий ВЗМО и НВМО от температуры для $(TiO_2)_{15}$.

Для проведения регрессионного анализа (алгоритм Левенберга-Марквардта) рассчитанной температурной зависимости энергетического зазора $E_g(T)$ кластера $(TiO_2)_{15}$ использовались следующие модели:

1. Модель Варшни (Varshni) [13]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (\beta + T), \quad (1)$$

где $E_g(0)$ – это значение энергетического зазора при $T = 0$, α – параметр, характеризующий изменение dE_g / dT при высоких температурах, β – параметр, близкий по значению к температуре Дебая θ_D.

2. Модель Песслера (Pässler) [14]:

$$E_g(T) = E_g(0) - (\alpha\theta_p / 2)\left[\sqrt[p]{1 + (2T/\theta_p)^p} - 1\right], \quad (2)$$

где θ_p – фононная температура, p – параметр дисперсии фононов.

3. Модель О'Доннелла-Чена (O'Donnell-Chen) [15]:

$$E_g(T) = E_g(0) - S < \hbar\omega > \left[\coth\left(\hbar\omega/2kT\right) - 1\right], \quad (3)$$

где S – безразмерный параметр электрон-фононного взаимодействия, $< \hbar\omega >$ – средняя энергия фонона.

Все три модели формально показывают хорошее математическое качество аппроксимации, а именно, Песслера (коэффициент детерминации R^2 = 0,9806, RMSE = 0,0290 эВ), О'Доннелла–Чена (R^2 = 0,9788, RMSE = 0,0303 эВ) и Варшни (R^2 = 0,9804, RMSE = 0,0292 эВ). Экстраполяция в трех моделях к абсолютному нулю температур сходится к значению $E_g(0)$ ≈ 3,48 ± 0,01 эВ. Близость результатов трех различных подходов указывает на физическую адекватность воспроизведения температурных эффектов в рамках выбранного квантово-химического уровня теории. Значение 3,48 эВ определяет величину энергетического зазора геометрической конфигурации кластера $(TiO_2)_{15}$ в отсутствие тепловых флуктуаций ядер. Высокое значение эффективной фононной температуры θ_p = 2000 К (параметр p = 1,67±0,36) свидетельствует о ограниченной применимости данной аппроксимации к исследуемому нанокластеру. В модели Варшни среднее значение параметра β = 844,7±344,6 К превышает интервал 500-600 К, характерный для температуры θ_D рутильной и анатазной модификаций TiO_2 [12]. Температура Дебая θ_D – это температура, при которой в твёрдом теле возбуждаются все возможные колебательные моды (фононы). В суб- и нанокластерах колебательный спектр дискретен и ограничен в области низких частот вследствие высокой доли поверхностных атомов. Колебания в них описываются как нормальные (внутримолекулярные) моды колебаний. Для кластера $(TiO_2)_{15}$ температура Дебая θ_D (возбуждение всех $3N - 6 = 129$ колебательных мод) может быть оценена с помощью температурных зависимостей колебательной теплоёмкости или внутренней энергии, что позволило определить $\theta_D \approx 478$ К (см. рис. 4). Поэтому модель Варшни значительно завышает эффективную температуры Дебая для нанокластера. Большая неопределенность параметра β указывает на то, что модель Варшни обладает неустойчивостью и поэтому данный результат для β нельзя использовать как надежный физический параметр кластера $(TiO_2)_{15}$.

Наиболее адекватные физические результаты дает модель О'Доннелла-Чена с учетом некоторых терминологических уточнений. Для малых кластеров понятие «фонон» является условным ввиду отсутствия трансляционной симметрии. Вместо классического электрон-фононного

взаимодействия здесь корректнее говорить об электрон-колебательном (вибронном) взаимодействии, где параметр S отражает силу электрон-колебательной связи, а $<\hbar\omega>$ – среднюю энергию квантов нормальных колебаний нанокластера, вовлеченных в этот процесс. По данным регрессионного анализа эффективная энергия усредненного колебательного кванта составила $<\hbar\omega>=$ 51,7±8,4 мэВ (≈ 417 см$^{-1}$), что соответствует средней части рассчитанного спектрального диапазона (63-990 см$^{-1}$). С другой стороны, в рамках термохимического анализа для оценки энергии $<\hbar\omega>$ использовалась усредненная по всем модам колебательная температура θ_v, умноженная на постоянную Больцмана. В этом подходе энергия $<\hbar\omega>$ для кластера $(TiO_2)_{15}$ равна 49,1 мэВ и близка к значению $<\hbar\omega>=$ 51,7 мэВ в рамках модели О'Доннелла-Чена. Разница в значениях средней энергии $<\hbar\omega>=$ 51,7 мэВ для $(TiO_2)_{15}$ и $<\hbar\omega>=$ 83 мэВ – кристалл рутила (модель О'Доннелла-Чена) [12] объясняется изменением размерности системы и перестройкой колебательного спектра при переходе от нанокластера к объемному материалу. Рассчитанная для $(TiO_2)_{15}$ безразмерная константа электрон-колебательного взаимодействия $S=$ 5,57±0,40 указывает на сильную вибронную связь и значительно превосходит константу электрон-фононной связи для классических полупроводников типа Si, $GaAs$ и GaP [15]. Ранее в рамках модели О'Доннелла-Чена установлено, что для низкоразмерных систем значения S в диапазоне 3-6 характерны именно для нанокластеров. Это обусловлено квантово-размерным ограничением движения носителей заряда, усиливающим их взаимодействие с колебательными модами [16]. Полученное нами в результате моделирования значение параметра электрон-колебательной связи согласуется с указанным диапазоном и подтверждает сильное пространственное ограничение движения носителей заряда в исследуемой структуре.

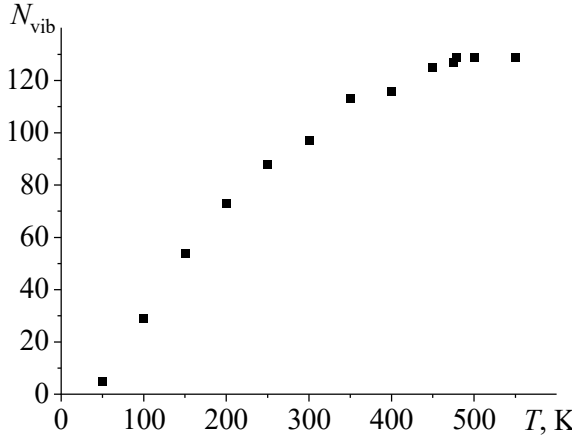

Рис. 4. Зависимость числа возбужденных колебательных мод от температуры кластера $(TiO_2)_{15}$.

4. Заключение

Несмотря на то, что формальные статистические метрики подтверждают хорошее качество аппроксимации для всех трех моделей, их физическая применимость неодинакова. Наиболее адекватные и физически интерпретируемые результаты получаются при использовании модели О'Доннелла-Чена, которая учитывает квантовый характер колебаний нанокластера. Применение данной модели позволяет минимизировать неопределенность вычисляемых величин, корректно определить среднюю энергию колебательных мод, определяющих температурную зависимость энергетического зазора и оценить силу электрон-колебательной связи.

Библиографический список:

1. **Lee,** C. Electron–phonon effects and temperature-dependence of the electronic structure of monoclinic β-Ga2O3 / C. Lee, N. D. Rock, A. Islam et al. // Applied Physics Letters Materials. – 2023. – V. 11. – I. 1. – Art. № 011106. – 7 p. DOI: 10.1063/5.0131453.
2. **Yang, K.** Review of first-principles studies of TiO_2: nanocluster, bulk, and material interface / K. Yang, Y. Dai, B. Huang // Catalysts. − 2020. − V. 10. – I. 9. – Art. № 972. – 33 p. DOI: 10.3390/catal10090972.
3. **Zavatski, S.** Density functional theory for doped TiO_2: current research strategies and advancements / S. avatski, E. Neilande, H. Bandarenka et al. // Nanotechnology. – 2024. – V. 35. – № 19. – Art. № 192001. – 28 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ad272e.
4. **Пугачевский, М.А.** УФ-спектр поглощения наночастиц диоксида титана, аблированных лазерным излучением / М.А. Пугачевский // Письма в Журнал технической физики. − 2012. −Т. 38. – Вып. 24. − С. 53-59.
5. **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.
6. **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.
7. **Zhao, Y.** The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals / Y. Zhao, D.G. Truhlar // Theoretical Chemistry Accounts. – 2008. – V. 120. – I. 1-3. – P. 215-241. DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x.
8. **Frisch, M.J.** Gaussian 09 (Revision D.01) / M.J. Frisch, G.M. Trucks et al. – Wallingford: Gaussian Inc., 2013.
9. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.6. – Режим доступа: www.chemcraftprog.com. – 1.06.2026.
10. **Михайлов, Г.П.** Расчёт температурной зависимости магнитной восприимчивости субнаноразмерных кластеров диоксида титана / Г.П. Михайлов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2025. – Вып. 17. – С. 284-292. DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.284.
11. **Burdett, J.K.** Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K / J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller et al. // Journal of the American Chemical Society. – 1987. – V. 111. – I. 12. – P. 3639-3646. DOI: 10.1021/ja00246a021.
12. **Zanatta**, **A.R.** Temperature-dependent optical bandgap of TiO_2 under the Anatase and Rutile phases / A.R. Zanatta // Results in Physics. – 2024. – V. 60. − Art. № 107653. – 5 p. DOI: 10.1016/j.rinp.2024.107653.
13. **Varshni, Y.P.** Temperature dependence of the energy gap in semiconductors / Y.P. Varshni // Physica. −1967. − V. 34. – I. 2. − P. 149-154. DOI: 10.1016/0031-8914(67)90062-6.
14. **Pässler, R.** Semi-empirical descriptions of temperature dependences of band gaps in semiconductors / R. Pässler // Physica Status Solidi (b). – 2003. − V. 236. − I. 3. − P. 710-728. DOI: 10.1002/pssb.200301752.
15. **O'Donnell, K.P.** Temperature dependence of semiconductor band gaps / K.P. O'Donnell, X. Chen // Applied Physics Letters. – 1991. – V. 58. – I. 25. – P. 2924-2926. DOI: 10.1063/1.104723.
16. **Rayimjonova, U.** Evaluation of electron–phonon coupling strength and average phonon energy in MoS_2 thin film / U. Rayimjonova, Kh. El-Sayed, T. Kitamura et al. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2024. – V. 63. – № 12. – P. 12SP25-1- 12SP25-6. DOI: 10.35848/1347-4065/ad9c86.

References:

1. Lee, C., Rock, N. D., Islam, A. et al. Electron–phonon effects and temperature-dependence of the electronic structure of monoclinic β-Ga_2O_3, *Applied Physics Letters Materials*, 2023, vol. 11, issue 1, art. no. 011106, 7 p. DOI: 10.1063/5.0131453.
2. Yang K., Dai Y., Huang B. (2020). Review of first-principles studies of TiO_2: nanocluster, bulk, and material interface, *Catalysts*, 2020, vol. 10, issue 9, art. no. 972, 33 p. DOI: 10.3390/catal10090972.
3. Zavatski S., Neilande E., Bandarenka H. et al. Density functional theory for doped TiO_2: current research strategies and advancements. *Nanotechnology*, 2024, vol. 35, no. 19, art. no. 192001, 28 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ad272e.
4. Pugachevskii M.A. Ultraviolet absorption spectrum of laser-ablated titanium dioxide nanoparticles, *Technical Physics Letters,* 2013, vol. 39, issue 1, pp. 36-38 DOI: 10.1134/S1063785013010239.
5. 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.
6. 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.
7. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, vol. 120, issue 1-3, pp. 215-241. DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x.
8. Frisch M.J., Trucks G.M. et al. Gaussian 09 (Revision D.01). Wallingford, Gaussian Inc., 2013.
9. *Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations*. Version 1.6. Available at: chemcraftprog.com (accessed 01.06.2026).
10. Mikhailov G.P. Raschyot temperaturnoj zavisimosti magnitnoj vospriimchivosti subnanorazmernykh klasterov dioksida titana [Calculation of the temperature dependence of the magnetic susceptibility of subnanosized titanium dioxide clusters]. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2025, issue 17, pp. 284-292. DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.284.
11. Burdett J.K., Hughbanks T., Miller G.J. et al. Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K, *Journal of the American Chemical Society*, 1987, vol. 111, issue 12, pp. 3639-3646. DOI: 10.1021/ja00246a021.
12. Zanatta A. R. Temperature-dependent optical bandgap of TiO_2 under the Anatase and Rutile phases, *Results in Physics*, 2024, vol. 60, art. no. 107653, 5 p. DOI: 10.1016/j.rinp.2024.107653.
13. Varshni Y.P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, *Physica*, 1967, vol. 34, issue 2, pp. 149-154. DOI: 10.1016/0031-8914(67)90062-6.
14. Pässler R. Semi-empirical descriptions of temperature dependences of band gaps in semiconductors, *Physica Status Solidi (b)*, 2003, vol. 236, issue 3, pp. 710-728. DOI: 10.1002/pssb.200301752.
15. O'Donnell K.P., Chen X. Temperature dependence of semiconductor band gaps, *Applied Physics Letters*, 1991, vol. 58, issue 23, pp. 2924-2926. DOI: 10.1063/1.104723.
16. Rayimjonova U., El-Sayed Kh., Kitamura T. et al. Evaluation of electron–phonon coupling strength and average phonon energy in MoS2 thin film, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2024, vol. 63, no. 12, pp. 12SP25-1- 12SP25-6. DOI: 10.35848/1347-4065/ad9c86.