

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота магістра

**ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІРОЗМІРНИХ МАГНІТНИХ СИСТЕМ НА
ОСНОВІ ЧАСТИНОК ІЗ ОДИНИЧНИМ СПІНОМ**

Магістрант гр. ЕПм-81н

П.С. Данильченко

Науковий керівник,
к.ф.-м.н., доцент

О.П. Ткач

Науковий консультант
від Університету П.Й. Шафарика
д. філософії, доцент

Р. Тарасенко

Завідувач кафедри ЕЗПФ,
д.ф.-м.н., професор

І.Ю. Проценко

Суми – 2020

РЕФЕРАТ

Об'єкт досліджень – явище низько-розмірного магнетизму в системах на основі нікелю (II).

Мета даної роботи – дослідження фізичних властивостей фрустрованих систем на основі нікелю з різними типами лігандів з метою визначення їх впливу.

Методи дослідження – ріст монокристалів з розчинів солей, MPMS (Magnetic properties measurement system), PPMS (Physical properties measurement system), вимірювання теплоємності та намагніченості, теоретичне моделювання.

Аналіз експериментальних даних чітко показав на домінуючий вплив кристалічного поля на магнітні властивості. Отримано, що при охолодженні відбувається зменшення параметрів кристалічної структури і збільшення ефекту міжланцюгових водневих зв'язків. Виходячи з вивчення впливу магнітного поля на властивості сполук, встановлено, що магнітне поле індукує анізотропію.

Результати роботи представлені на конференціях «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ :: 2020», 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism, деякі результати роботи опубліковані в роботах [1, 6, 22, 23, 24].

Робота викладена на 33 сторінках, в тому числі включає 22 рисунків, 2 таблиці, використано 25 літературні джерела.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: Ni(II), ТЕПЛОЄМНІСТЬ, НАМАГНІЧЕНІСТЬ, МАГНІТНА АНІЗОТРОПІЯ, ФРУСТРОВАНІ СИСТЕМИ

ЗМІСТ

| | стор. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ВСТУП | 5 |
| РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД МАГНІТНИХ СИСТЕМ ЗІ СПІНОМ 1 | 6 |
| 1.1. Магнітохімія іону Ni (II)..... | 6 |
| 1.2. Дипольна взаємодія між магнітними іонами..... | 9 |
| 1.3. Обмінна взаємодія між іонами..... | 10 |
| 1.4. Роль водневих зв'язків..... | 11 |
| РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ | 15 |
| 2.1. Методика синтезу та структура кристалів..... | 15 |
| 2.2. Методика вимірювання теплоємності..... | 17 |
| 2.3. Методика вимірювання магнітних властивостей..... | 18 |
| РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ | 20 |
| 3.1. Теплоємність магнітної підсистеми..... | 20 |
| 3.2 Намагніченість зразків $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ | 23 |
| ВИСНОВКИ | 29 |
| ПРИМІТКИ | 31 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 32 |

ВСТУП

В останні роки квантові магніти були предметом інтенсивного теоретичного та експериментального дослідження в нетрадиційних та збуджених станах внаслідок поєднання ефектів квантових флуктуацій та геометричних розшарувань [1-6].

Фрустровані магнітні матеріали базуються на координаційному компоненті, що може бути реалізований за допомогою кристалічного інженерства, з визначеною комбінацією центрального магнітного атому, блоку лігандів (головною метою є формування просторового розшарування) та деякими особливими компонентами, за допомогою яких можна керувати взаємодією (через водневі зв'язки) [4]. Синтез та дослідження структури деяких магнітних матеріалів 1 D, 2 D або 3 D кристалів, що базуються на Ni (II) ($S = 1$) центральному атомі були досліджені у багатьох роботах Центру низьких температур м. Кошице, Словаччина [3-5]. В порядку розширення знань поведінки фрустрованих магнітів, що базуються на іоні Ni (II), було синтезовано та досліджено дві сполуки $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ (нікель (II) фумарато, 1, 10 - фенантролін) та $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (нікель (II) тетрааквабіс (водень малеато)). Попередньо данні ліганди були використанні в реалізації низько-розмірних систем [1].

Мета роботи полягала у літературному огляді магнітних систем зі спіном 1, магнітохімії іону Ni(II), взаємодії між парамагнітними іонами з акцентом на вплив водневих зв'язків як іншого посередника енергетичного обміну. У проведенні експериментальних досліджень по вивченню залежності фізичних параметрів внаслідок впливу зовнішніх умов: величини магнітного поля, зміни температур від кімнатних до низьких (0,4 K). Розглянуто умови синтезу досліджуваних речовин та досліджено параметри кристалічної решітки.

Результати роботи було представлено на науково-технічній конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» «ФЕЕ :: 2020» .

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД МАГНІТНИХ СИСТЕМ ЗІ СПІНОМ 1

1.1. Магнітохімія іону Ni (II)

Електронна конфігурація Ni (II) дорівнює $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^8$. Єдиним незаповненим підрівнем є $3d$, де ненульовий орбітальний і спіновий момент відповідає за магнітні властивості Ni (II) іона. Схематичне зображення електронної конфігурації зайнятості підшару $3d$ показано на рисунку 1.1.

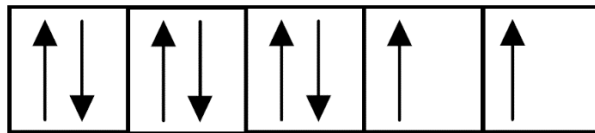


Рис. 1.1. Схематичне зображення зайнятості підшару $3d$ орбітальних електронів. Стрілки показують орієнтацію спінових моментів за принципом виключення Паулі.

Стан іона Ni (II) в кристалічному полі може бути описаний гамільтоніаном:

$$H = H_0 + H_{COR} + H_{LS} + H_{CF}, \quad (1.1)$$

де H_0 – описує електростатичну взаємодію між електроном і ядром і кінетичну енергію електрона, пов'язану з орбітальним рухом, H_{COR} – виражає кореляційні ефекти між електронами, H_{LS} – характеризує спін-орбітальний зв'язок і H_{CF} – представляє ефект кристалічного поля (CF) на іон.

Найнижчий за енергією терм іону Ni (II) може бути визначений за правилами Гунда. Якщо не брати до уваги спін-орбітальну взаємодію ($H_{LS}=0$), тоді основний терм іону Ni (II) є 3F , тобто $L=3$, $S=1$. З'єднання спіну та орбітального виродження дає можливість знайти загальне виродження, що представляє $(2L+1)(2S+1)$ та дорівнює 21 для іона Ni (II).

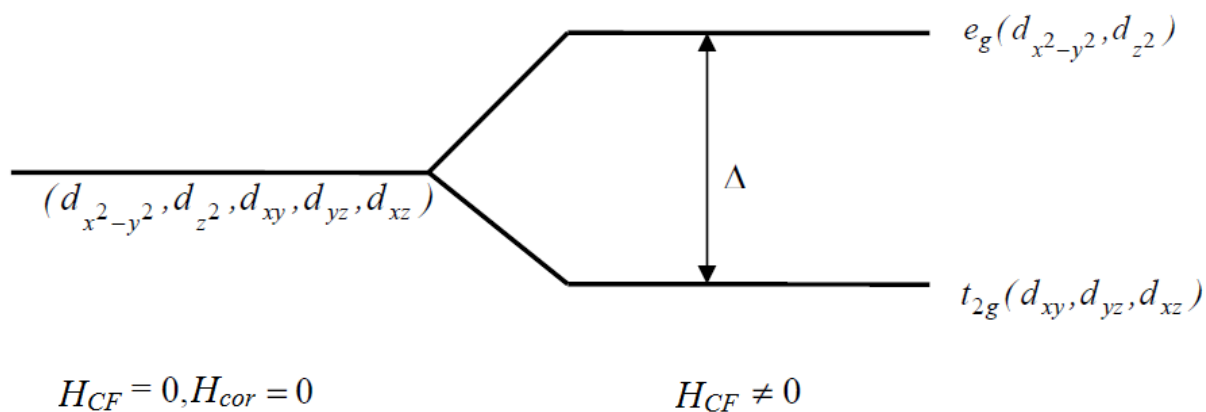


Рис. 1.2. Розщеплення енергії d орбіталі електронів згідно теорії кристалічного поля у разі нехтування кореляційними ефектами між електронами. Адаптовано з [7]

Враховуючи вплив кристалічного поля, будемо вважати, що центральний іон $\text{Ni}(\text{II})$ лежить в середині оточений лігандами. Кристалічне поле буде характеризуватися моноклінною симетрією.

Внаслідок електростатичного відштовхування між електронами іона і лігандами спочатку енергетично еквівалентні d орбіти в октаедричному полі симетрії діляться на дві групи; першу групу позначають як e_g , наприклад, орбіталі $d_{x^2-y^2}$ та d_{z^2} .

Ці орбітальні стани розділені Δ енергетичним рівнем від трьох інших станів d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , які називаються t_{2g} (рис. 1.2).

Розщеплення рівнів d -енергії в двоелектронному наближенні, включає електростатичну взаємодію між еквівалентними електронами іона, і електронами, що належать до підшару, показано на рис. 1.3. Електрони мають два рівні, що відповідають орієнтації спіну (+), (-), і Δ_{COR} .

Подальше розщеплення d -орбітальної енергії здійснюється за допомогою ефекту Яна-Теллера (система прагне стабілізувати структуру, пов'язану з видаленням орбітального збудження), де симетрія кристалічного поля змінюється від октаедричної до тетрагональної [7-12]. Повне розщеплення орбітальної енергії терму 3F в кристалічному полі середньої густини показано на рис. 1.4.

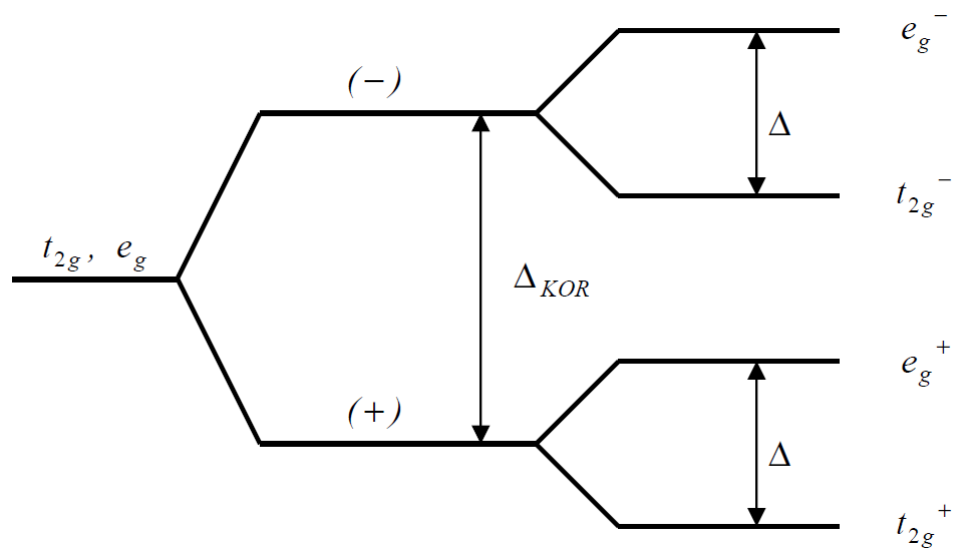


Рис. 1.3. Розщеплення енергії d орбіталі впливом кристалічного поля, включаючи кореляційні ефекти електронів в єдиному електронному наближенні. Адаптовано з [7]

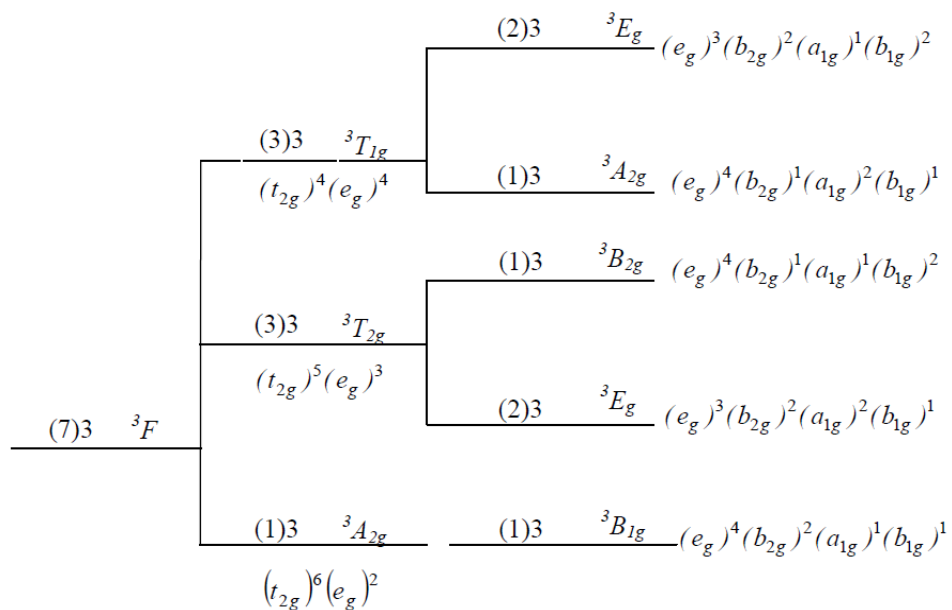


Рис. 1.4. Розщеплення терм 3F в кристалічному полі середньої густини [14-15]. Число в дужках вказує на орбітальну дегенерацію, а друге на дегенерацію спіна. На кожному енергетичному рівні вказана відповідна електронна конфігурація, тобто окупація електронами окремих електронних орбіт.

1.2 Дипольна взаємодія між магнітними іонами

Дипольна взаємодія для класичного гамільтоніана, що описує дипольну взаємодію можна описати виразом:

$$H = \sum_{ik} \left[\frac{\vec{m}_i \vec{m}_k}{r_{ik}^3} - 3 \frac{(\vec{m}_i \vec{r}_{ik})(\vec{m}_k \vec{r}_{ik})}{r_{ik}^5} \right], \quad (1.2)$$

де m_i та m_k – магнітні моменти в i -му та k -му вузлах з векторами положення r_i та r_k . Схематичне зображення представлено на рисунку 1.5.

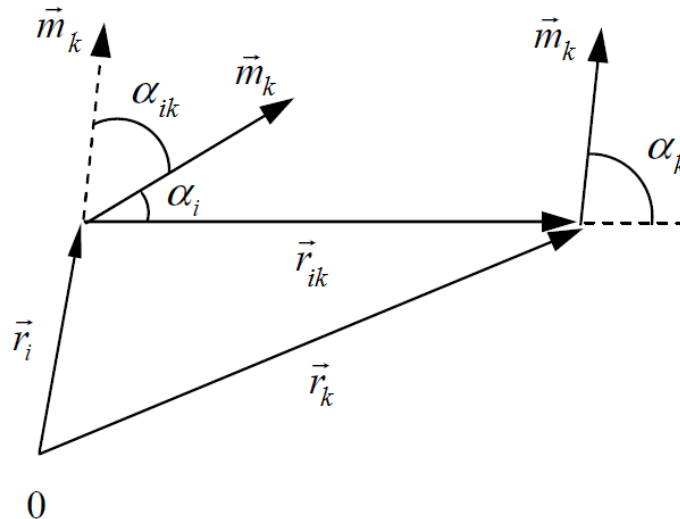


Рис. 1.5. Схематичне зображення положення і орієнтації магнітних моментів.

Після математичних перетворень відношення (1.2) отримає вигляд:

$$H = \sum_{ik} \frac{m_i m_k}{r_{ik}^3} [\cos \alpha_{ik} - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_k], \quad (1.3)$$

З формули (1.3) можна бачити, що перший множник задається структурою, тобто величиною магнітних моментів і їх відносним положенням. Вираз у дужках містить інформацію про орієнтацію імпульсу.

Припускаючи, що величина магнітного моменту в i -вузлі виражена

$$m_i = g_i \mu_B S_i, \quad (1.4)$$

де g_i - фактор, μ_B – магнетон Бора, S_i – спіновий момент імпульсу. Вираз (1.3) можна переписати у вигляді:

$$H = \sum_{ik} J_{DID} S_i S_k, \quad (1.5)$$

$$J_{DID} = \frac{g_i g_k \mu_B^2}{r_{ik}^3} [\cos \alpha_{ik} - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_k], \quad (1.6)$$

де J_{DIP} являє собою диполь-дипольний параметр взаємодії. Можна бачити, що $J_{DIP} \sim 1/r^3$, таким чином, має дальній порядок і залежить від орієнтації спіна.

1.3 Обмінна взаємодія між іонами

Обмінна взаємодія корелює спінові механічні моменти електронів одного атома (згідно правил Гунда) або на сусідніх атомах [10]. Як уже згадувалося, дана взаємодія має електростатичну природу, відбувається в реальному просторі, може бути описана гамільтоніаном у спіновому просторі. Найпростішим прикладом такого спін-гамільтоніана є гамільтоніан Гайзенберга. Це відмінна апроксимація реальності для магнітних ізоляторів, де розташовані електрони. Величина взаємодії парамагнітних іонів виражається константою обмінною взаємодією гамільтоніана Гейзенберга, і може бути виражена у вигляді:

$$H_i = -2 \sum_{i < k} J_{ik} S_i S_k, \quad (1.7)$$

де ik являє собою обмінну взаємодію i -го і k -го спіна, а S являє собою спіновий оператор, розташований на парамагнітному іоні у вузлі решітки.

Якщо спіни магнітних іонів розташовуються паралельно в результаті обмінної взаємодії, то це феромагнітна взаємодія (F) ($J > 0$), коли розташована антипаралельно, мова йде про антиферомагнітні взаємодії (AF) ($J < 0$). Необхідно відмітити, що напрямки спінів у просторі є довільними, і такі співвідношення є ізотропними, спіни не будуть віддавати перевагу жодному напрямку самотійно.

Обмінна взаємодія є результатом подальшого перекриття орбіт парамагнітних іонів. Пряма обмінна взаємодія відбувається, коли прямі орбіталі перекриваються. Застосування гамільтоніана Гейзенберга (1.7) передбачає взаємодію локалізованих електронів, які використовуються для ізоляторів і напівпровідників. Однак у цих системах магнітні іони відокремлюються на великі відстані (5-10 Å). На таких великих відстанях пряме перекриття орбіти неможливе, але відбувається обмінна взаємодія. Це можна пояснити поступовим перекриттям парамагнітних і немагнітних іонів в розглянутих системах. Такий вид обмінної взаємодії називається непрямою обмінною взаємодією відповідно *superexchange*. У цьому випадку орбіти немагнітних іонів є частиною так званого обмінного шляху.

Тип обмінної взаємодії дозволяє оцінити напівемпіричні правила Гуденф-Канаморі на основі взаємного положення орбіталей магнітного іона [16].

1.4 Роль водневих зв'язків

Численні експериментальні дані вказують на те, що атом водню має здатність взаємодіяти з двома сильно електронегативними атомами, утворюючи міст між ними. Така взаємодія називається водневим зв'язком. Енергія зв'язку перебуває в діапазоні від 10 до 40 кДж / моль і, таким чином, приблизно в десять разів менша від енергії ковалентного зв'язку. Водневий зв'язок впливає на багато фізичних і структурних властивостей речовин, а також відіграє важливу роль в біологічних процесах.

Утворення водневого зв'язку між атомом водню, ковалентно зв'язаним з атомом X , і атомом Y , що має вільну пару електронів, можна проілюструвати схемою:



Зв'язок атома водню з атомом X помітно сильніший, ніж зв'язок з атомом Y . Водневий зв'язок утворюється, коли атоми X і Y сильно електронегативні, зокрема, для фтору, кисню та азоту, меншою мірою хлору. У деяких випадках водневі зв'язки можуть обумовлювати певну відносну орієнтацію частинок при зв'язуванні їх з полімерними вузлами.

Найпростіше пояснення водневого зв'язку – це електростатична природа взаємодії. Молекула $X-H$ утворює диполь з атомом водню як позитивний полюс, а атом Y , пов'язаний в іншій молекулі, являє собою негативний полюс відповідного диполя. Коли диполі наближаються один до одного по лінії $X-H-Y$, між позитивним та негативним полюсами цих диполів відбувається електростатичне притягання. Тут важливу роль відіграють вільні електронні пари атома Y , визначаючи напрямок, в якому взаємодія атома водню з атомом Y є найбільш сильною. Вплив геометрії водневих зв'язків на обмінну взаємодію між магнітними іонами оточеними мостовими лігандами був теоретично вивчено в роботі [16]. Автори дослідили обмінну взаємодію в групі з дванадцяти комплексів $Cu(II)$, які вони позначали літерами від A до L . Усі ці комплекси мали загальну структурну одиницю, схема якої показана на рис. 1.6.

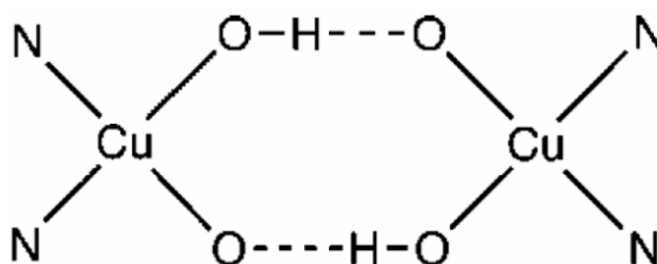


Рис. 1.6. Представлення загальної структурної одиниці комплексів. Штрихові лінії являють собою водневі зв'язки

У даній роботі теоретично досліджено вплив трьох структурних факторів на обмінну взаємодію: відстань між атомами кисню, що беруть участь у водневому мості; симетричне або несиметричне положення атомів водню між двома атомами кисню; та відстань між двома площинами координації CuN_2O_2 на постійній відстані між двома атомами кисню.

Результати дослідження впливу довжини водневих зв'язків на величину обмінної взаємодії (J) показані на рис. 1.7, де видно залежність відстані між атомами кисню, що беруть участь у водневому мості.

У випадку комплексів, де утворилися водневі зв'язки через ліганди в екваторіальному положенні обмінна взаємодія набула антиферромагнітного характеру. Якщо водневі зв'язки пов'язували ліганди у екваторіальному положенні одного мономеру до ліганду в осьовому положенні іншого мономеру, тоді їх обмінна взаємодія набувала ферромагнітного характеру, але константа обмінної взаємодії була дуже малою ($J \approx 0$).

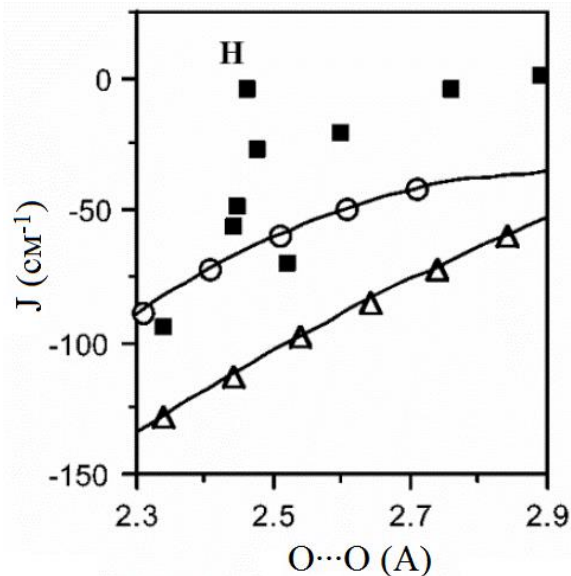


Рис. 1.7. Обчислена величина обмінної взаємодії (J) як функції відстані між атомами кисню, що беруть участь у водневому мості в планарному розподілі (порожні кола) та обчисленими методом *ab initio* (порожні трикутники) та експериментальними значеннями для комплексів (темні квадрати)

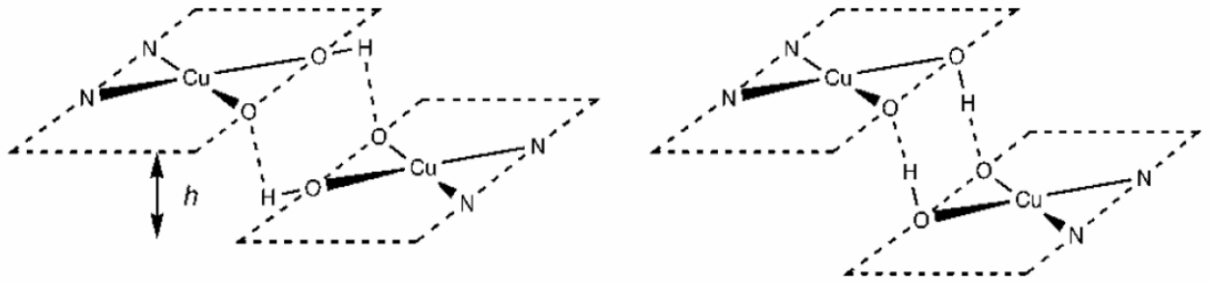


Рис. 1.8. Схематичне зображення зв'язків двох мономерів: атом Н ковалентно зв'язаний з атомом О знаходиться в площині одного з мономерів (ліворуч), атом Н знаходиться уздовж атомів О, що беруть участь у водневому мості (праворуч)

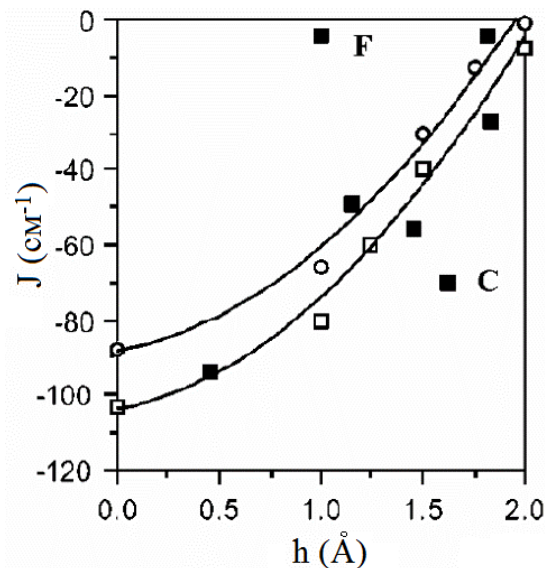


Рис. 1.9. Обчислена величина обмінної взаємодії J як функції відстані між двома координуючими площинами CuN_2O_2 при постійній відстані між двома атомами кисню. Порожні кола представляють випадок, коли атом Н ковалентно пов'язаний з атомом О знаходиться в площині одного з мономерів, порожні квадрати представляють випадок, атом Н знаходиться уздовж атомів О, що беруть участь у водневому мості. Для порівняння також показані експериментальні значення J (суцільні квадрати)

Вплив відстані між двома площинами координації CuN_2O_2 при постійній відстані між двома атомами кисню ($\text{O-O} = 2,307 \text{ \AA}$, $\text{O-H} = 1,067 \text{ \AA}$) на обмінну взаємодію (J) досліджувався двома підходами (рис. 1.8). В першому підході атом Н ковалентно пов'язаний з атомом О знаходиться в площині одного з мономерів. Другий підхід – атом водню знаходиться уздовж атомів кисню, що беруть участь у водневому мості. Обчислена залежність J від відстані h між двома площинами координати показана на рис. 1.9.

Було встановлено, що для всіх міжплощинних відстаней найбільш стійкою є геометрія, де атом водню розташований уздовж атомів кисню, що беруть участь у водневому мості. З рисунка 1.9, очевидно, що абсолютні значення розмірів обмінних взаємодій зменшуються зі збільшенням міжплощинних відстані h . Крім того, видно, що для всіх міжплощинних відстаней обмінна взаємодія має більшу антиферромагнітну природу, якщо атом водню розташований уздовж атомів кисню, що беруть участь у водневому мості.

Теоретичні дослідження показали, що обмінна взаємодія суттєво не залежить від геометрії водневих зв'язків, що пов'язують іони Cu(II) . Роль водневих зв'язків по суті є структурною, тобто вони служать "з'єднання" для утримання двох атомів кисню на відстані, на якій вони достатньо перекривають свою атомну орбіталь, створюючи тим самим ефективні обмінні шляхи для обмінних взаємодій між магнітними іонами.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методика синтезу та структура кристалів

В даному розділі наводиться інформація про розчини, методи синтезу та структуру отриманих зразків. Кристали $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ та $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ вирощували з розчину сполуки у воді шляхом повільного випаровування.

Для приготування кристалів $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ до розчину малеїнової кислоти $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$ (7,0 г у 200 мл дистильованої води) додали карбонат нікелю NiCO_3 (7,2 г) при постійному перемішуванні – отримали дрібний світло-зелений кристалічний тетрагідрат нікелевого малеату $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (рис. 2.1, табл. 2.1). Маса вихідної сполуки становила 20,2 г. ; 92,7 мас. % [17].

В даній сполуці іон нікелю координується шістьма атомами кисню в дещо спотвореному октаедрі. Іон малеату водню поводить себе як ліганд металу. Короткий асиметричний внутрішньо молекулярний зв'язок водню з'єднує атом гідроксильної групи неіонізованої карбоксильної групи з атомом іонізованого кисню, ефективно закриваючи непланарне кільце. [17]

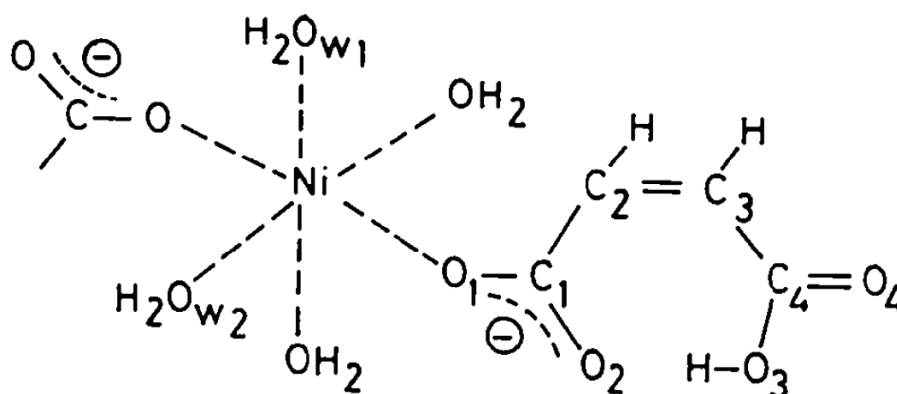


Рис. 2.1. Схема нумерації та форма складного $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ [17]

**Характеристики кристалічної структури для
(C₂H₁₀N₂)[Cu(C₁₀H₂O₈)] 2.5H₂O при кімнатній температурі [17]**

| Назва | Характеристика |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Формульна сума | C ₈ H ₁₄ CuO ₁₂ |
| Молекулярна вага | 360,88 g/mol |
| Просторова група | P ⁻ 1 |
| Параметри решітки | $a=7.309(3) \text{ \AA}$ $b=9.713(2) \text{ \AA}$ $c=5.170(2) \text{ \AA}$ $\alpha=105.97(3)^\circ$ $\beta=87.12(3)^\circ$ $\gamma=117.05(2)^\circ$ |
| Об'єм решітки | 313.6(4) \AA^3 |
| Густина | - |

Для приготування кристалів Ni(C₄H₂O₄)(C₁₂H₈O₂) (рис. 2.2) до розчину фумарової кислоти C₂H₂(COOH)₂ (116,1 мг, 1 ммоль) додали солі нікель хлорида NiCl₂·6H₂O, (238 мг, 1 ммоль), калій гідроксиду KOH (112 мг, 2 ммоль), 1,10-фенантроліну C₁₂H₈N₂ (396 мг, 2 ммоль), H₂O (3 см³) та етанол (3 см³). Отриманий розчин помісили у сталевий тefлоновий реактор, потім перемішували протягом 30 хв лінійно нагріваючи до температури 100 °С. Після 80 год. синтезу, реактор охолоджувався зі швидкістю 0,1 °С/хв., та, як продукт реакції, були отримані темно-зелені кристали (вихід: 17 %) (табл. 2.2) [2].

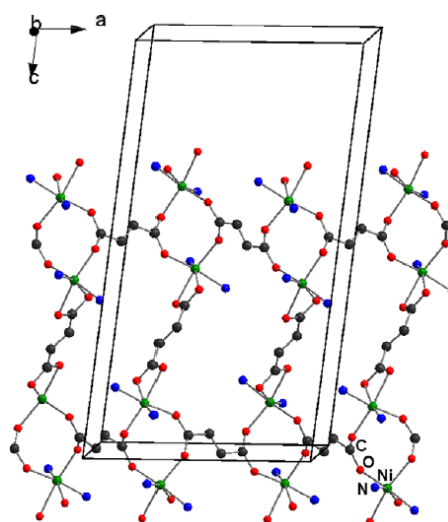


Рис. 2.2. Вид 2D-кристалічної структури Ni(C₄H₂O₄)(C₁₂H₈O₂). Атоми водню, а також атоми вуглецю фена-ліганду для ясності опущені. [3]

Таблиця 2.2

**Характеристики кристалічної структури
для $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ при кімнатній температурі [3]**

| <i>Назва</i> | <i>Характеристика</i> |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Формульна сума | $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NiN}_2\text{O}_4$ |
| Молекулярна вага | 352,96 g/mol |
| Просторова група | P2/c |
| Параметри решітки | $a = 12.2190(7) \text{ \AA}$ $b = 9.9998(4) \text{ \AA}$ $c = 22.6733(13) \text{ \AA}$ $\beta = 96.949(6)^\circ$ |
| Об'єм решітки | 2750.04 \AA^3 |
| Густина | 1.705 g/cm^3 |

2.2. Методика вимірювання теплоємності

Вимірювання теплоємності проводилося в комерційній системі вимірювання фізичних властивостей Physical Property Measurement System (PPMS). Зразки $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ та $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ представляли собою пресований порошок з гранулами. Вимірювання $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ проводилося в інтервалі температур від 0,4 К до 43 К в магнітних полях до 7 Т, а $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ – в діапазоні від 1,8 К до 56 К в магнітних полях до 9 Т. Для вимірювання теплоємності використовують мікрокалориметр і тримач, де зразок розташовується в центрі підкладки, з'єднаний з 8 тонкими провідниками. Ці дроти забезпечують тепловий, електричний та механічний контакт з експериментальною пластиною. Вибірка вимірювання теплоємності складається з двох етапів. На першому етапі вимірюється теплоємність порожнього калориметра з невеликою кількістю Arizeone N в описаному температурному інтервалі. Arizeone N це стійкий до зміни температури клей. Отримані дані представляють теплоємність додатків. На другому етапі шайбу нагрівають до кімнатної температури і додають пробу в калориметрі, фіксуючи

Ariezone N. Знову вимірюють теплоємність зразка системи + добавки і отримують теплоємність зразка шляхом віднімання теплоємність додатків.

2.3. Методика вимірювання магнітних властивостей

Магнітну та температурну залежність намагніченості проводили на комерційному магнітометрі Quantum Design SQUID Magnetometer [10] в діапазоні температур від 2 до 50 К в магнітних полях до 5 Т для зразку $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, для сполуки $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ вимірювання проводились за схемою описаною в роботі [3]. Зразок у вигляді порошку поміщали в желатинову капсулу, стискали його для запобігання руху та закріплювали в пластиковому тримачі.

Перед вимірюванням зразок центрувався з метою розміщення його в центрі експериментальних котушок. Вимірювання магнітної сприйнятливості проводили у двох режимах: режим нульового охолодження Zero-Field Cooled (ZFC) та охолодженні при наявності магнітного поля Field Cooled (FC). У режимі ZFC зразок охолоджують до початкової температури в нульовому магнітному полі, потім застосовують магнітне поле (0,1 Т) і вимірюють температурну залежність намагніченості. У режимі FC зразок охолоджується до початкової температури в ненульовому магнітному полі, збільшуючи температуру знову знімають намагніченість. В обох випадках сприйнятливість визначається діленням намагніченості зразка на зовнішнє поле, $\chi = M/B$, де $B = \mu_0 H$.

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Теплоємність зразків [1]

Для залежності теплоємності від температури для даних парамагнітних солей можна спостерігати закруглений максимум теплової потужності при 2-7 К та монотонне збільшення при більш високих температурах (рис.3.1). Зразки є магнітними ізоляторами, тобто загальна теплова ємність зразка C_{tot} визначається сумою теплової потужності магнітної підсистеми C_{mag} і теплової потужності підсистеми фононів C_{lat} [18]

$$C_{tot} = C_{mag} + C_{lat}, \quad (3.1)$$

Для кількісного аналізу теплової ємності магнітної підсистеми внесок решітки необхідно відняти. У відповідному діапазоні температур загальну теплову потужність можна апроксимувати виразом:

$$C_{tot} = \frac{a}{T^2} + bT^3, \quad (3.2)$$

де член bT^3 являє собою внесок решітки в наближенні Дебая в межі $T \rightarrow 0$, член a/T^2 являє теплоємність магнітної підсистеми в межі нескінченності.

Знайшовши відповідний температурний інтервал, можна визначити параметри a і b , тим самим віднявши внесок решітки. Співвідношення (3.2) відповідає лінійній частині залежності $C_{tot}T^2$ від T^2 .

На підставі порівняння експериментальних даних загальної теплової ємності зразків з ходом bT^3 , виявлено, що апроксимація значно перебільшує внесок решітки, тому інший член b_1T^5 та b_2T^7 повинен був бути доданий до внеску решітки. Це означає, що загальна теплоємність C_{tot} виражається у співвідношення:

$$C_{tot} = \frac{a}{T^2} + bT^3 + b_1T^5 + b_2T^7. \quad (3.3)$$

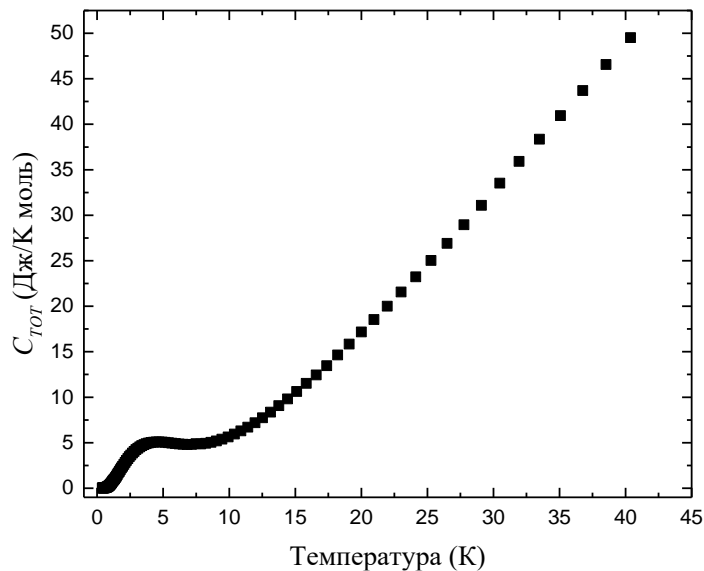


Рис. 3.1. Температурна залежність загальної молярної питомої теплоємності для порошкоподібного зразка $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ в нульовому магнітному полі

Після визначення значень параметрів b , b_1 і b_2 , можна розрахувати внесок кристалічної решітки C_{lat} , який віднімався від загальної теплової ємності, що відповідає значенню теплової ємності тільки з магнітної підсистеми C_{mag} , температурна залежність якої показана на рис. 3.2 для солі $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Комплекс з нікелю являє собою систему зі спіном $S = 1$, таким чином загальна теоретична величина максимальної магнітної ентропії перетворюється на значення:

$$S_{mag}(\text{Ni}^{+2}) = R \ln(2S + 1) = 9.13 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}, \quad (3.4)$$

Оцінка величини загальної ентропії для систем з експериментальних даних теплової ємності визначається:

$$S_{mag} = S_1 + S_2 + S_3, \quad (3.5)$$

де S_1 і S_3 – значення ентропії, отримані при низькій температурі і екстраполяції високої температури даних теплової потужності. S_2 - значення ентропії, що

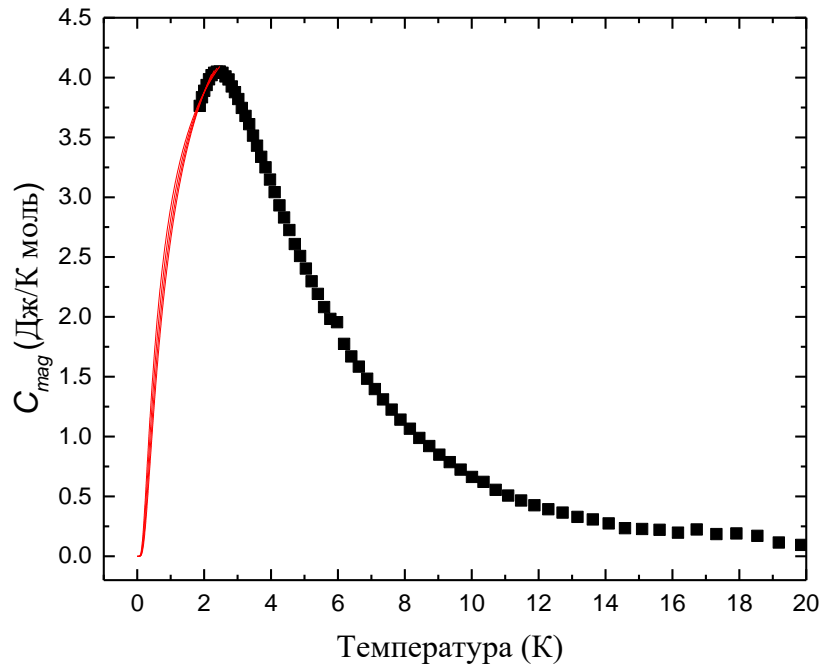


Рис. 3.2. Температурна залежність питомої магнітної теплоємності $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (чорні квадрати). Червона лінія представляє теоретичне передбачення поведінки магнітної теплоємності в діапазоні низьких температур, апроксимація $C_{mag} = A \exp(-B/T)$

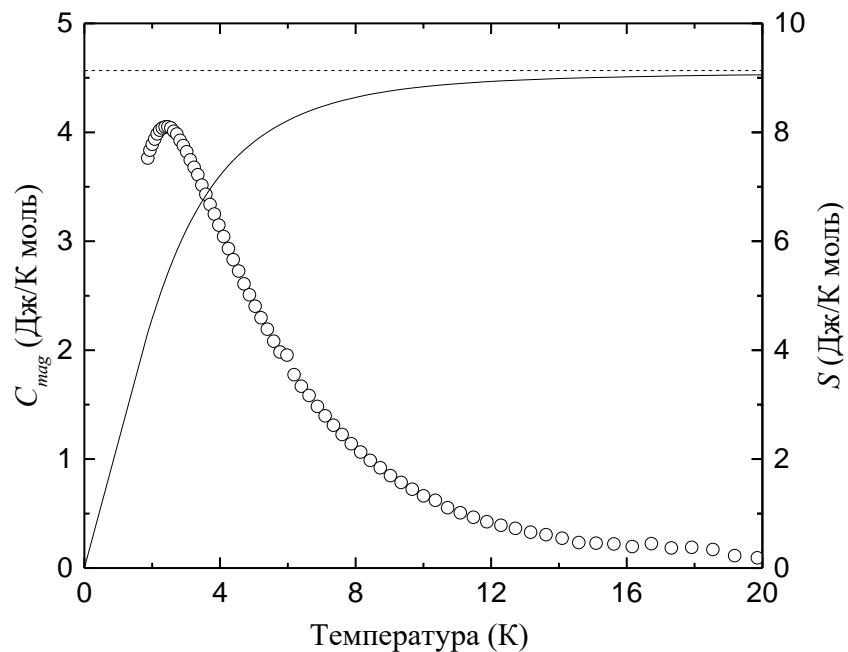


Рис. 3.2. Магнітна теплоємність та ентропія для $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (б)

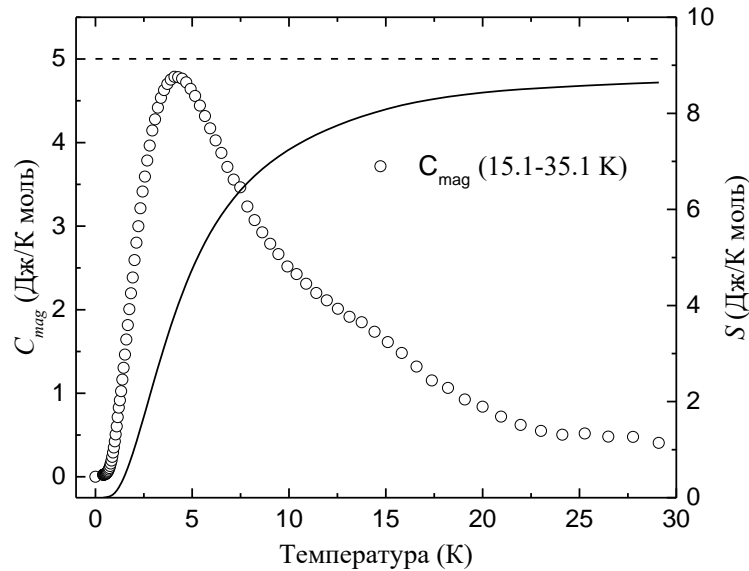


Рис. 3.4. Магнітна теплоємність та ентропія для $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$

визначається безпосередньо в експерименті в діапазоні температур чисельним інтегруванням.

$$S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{mag}(T)}{T} dT, \quad (3.6)$$

де T_1 і T_2 – температурний інтервал.

3.2 Намагніченість зразків $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ [1]

Повне дослідження магнітних властивостей було проведено для сполуки $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, для сполуки $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ деякі дані були взяті з роботи [3].

Намагніченість порошкоподібних зразків для $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ була виміряна в полях до 5 Т, при температурах 2, 3, 5, 7, 9, 10 та 20 К; для $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ в полях до 7 Т, при температурах 2-10, 11-20 та 22-44 К температурні кроки становлять $\Delta T = 0,5$ К, 1 К і 2 К для заданих температурних інтервалів відповідно. Порівняння експериментальних даних з теоретичними

проводилися на основі виразів з статистичної фізики (3.7, 3.8) та вираз (3.11), в яких бралось до уваги виключно домінуючий вплив кристалічного поля:

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T, \quad (3.11)$$

Також з роботи [20] по моделюванню намагніченості, беручи до уваги аналітичні вирази, було проведено моделювання:

$$M_z = \frac{1}{2} \frac{N_a \mu_B g}{Z} \left[\exp\left\{-\frac{D + \sqrt{E^2 + (\mu_B g B)^2}}{k_B T}\right\} \left\{\frac{-2(\mu_B g B)^2}{\sqrt{E^2 + (\mu_B g B)^2}}\right\} + \exp\left\{-\frac{D - \sqrt{E^2 + (\mu_B g B)^2}}{k_B T}\right\} \left\{\frac{2(\mu_B g B)^2}{\sqrt{E^2 + (\mu_B g B)^2}}\right\} \right], \quad (3.12)$$

$$M_x = \frac{1}{2} \frac{N_a \mu_B g}{Z} \left[\exp\left\{-\frac{(D-E)/2 - \sqrt{((D-E)/2)^2 + (\mu_B g B)^2}}{k_B T}\right\} \left\{\frac{2(\mu_B g B)^2}{\sqrt{((D-E)/2)^2 + (\mu_B g B)^2}}\right\} + \exp\left\{-\frac{((D-E)/2)^2 + \sqrt{((D-E)/2)^2 + (\mu_B g B)^2}}{k_B T}\right\} \left\{\frac{-2(\mu_B g B)^2}{\sqrt{((D-E)/2)^2 + (\mu_B g B)^2}}\right\} \right], \quad (3.13)$$

$$M_y = \frac{1}{2} \frac{N_a \mu_B g}{Z} \left[\exp\left\{-\frac{(D+E)/2 + \sqrt{((D+E)/2)^2 + (\mu_B g B)^2}}{k_B T}\right\} \left\{\frac{-2(\mu_B g B)^2}{\sqrt{((D+E)/2)^2 + (\mu_B g B)^2}}\right\} + \exp\left\{-\frac{((D+E)/2)^2 - \sqrt{((D+E)/2)^2 + (\mu_B g B)^2}}{k_B T}\right\} \left\{\frac{2(\mu_B g B)^2}{\sqrt{((D+E)/2)^2 + (\mu_B g B)^2}}\right\} \right], \quad (3.14)$$

$$Z_z = \exp\left\{-\frac{D + \sqrt{E^2 + (g \mu_B B)^2}}{k_B T}\right\} + 1 + \exp\left\{-\frac{D - \sqrt{E^2 + (g \mu_B B)^2}}{k_B T}\right\}, \quad (3.15)$$

$$Z_x = \exp\left\{-\frac{D+E}{k_B T}\right\} + \exp\left\{-\frac{(D-E)/2 - \sqrt{((D-E)/2)^2 + (g\mu_B B)^2}}{k_B T}\right\} + \exp\left\{-\frac{(D-E)/2 + \sqrt{((D-E)/2)^2 + (g\mu_B B)^2}}{k_B T}\right\}, \quad (3.16)$$

$$Z_y = \exp\left\{-\frac{D-E}{k_B T}\right\} + \exp\left\{-\frac{(D+E)/2 + \sqrt{((D+E)/2)^2 + (g\mu_B B)^2}}{k_B T}\right\} + \exp\left\{-\frac{(D+E)/2 - \sqrt{((D+E)/2)^2 + (g\mu_B B)^2}}{k_B T}\right\}, \quad (3.17)$$

$$M_{tot} = \frac{M_x + M_y + M_z}{3}, \quad (3.18)$$

Магнітна сприйнятливість як функція від температури представлена на рис. 3.7-3.9. Зі збільшенням температури, магнітна сприйнятливість збільшується згідно закону Кюрі-Вайса та мусить виходить на максимум при нижчих температурах, що відповідає короткому магнітному порядку. Слідуючи закону Кюрі-Вайса можемо повторно знайти значення параметрів: g -фактору та температури Кюрі (θ_C) за рівнянням [9-12]:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_C}, \quad (3.19)$$

$$C = \frac{N_a \mu_0^2 g^2 S(S+1)}{3k_B}, \quad (3.20)$$

де N_a -число Авогадро, μ_0 -магнетон Бора, k_B -константа Больцмана, дана залежність дозволила побудувати залежність ефективного моменту до магнетону Бора, дана залежність представлена на Рис.3.14, можна побачити, що вона виходить на насичення після 50 К.

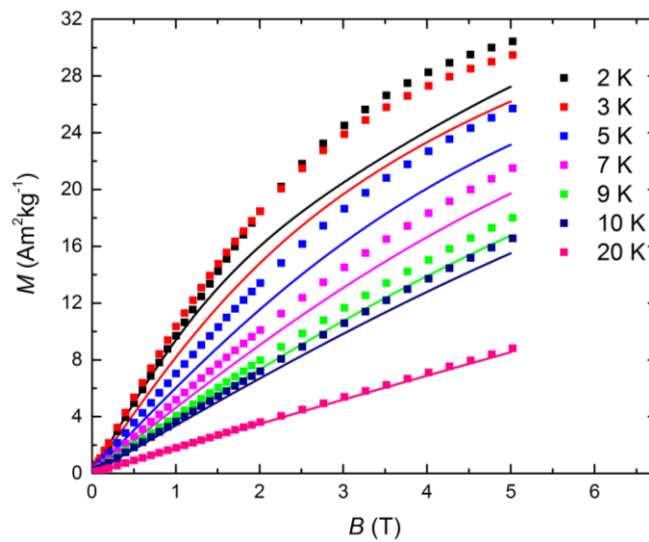


Рис. 3.5. Залежності намагніченості від магнітного поля для $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, при різних температурах (квадрати), суцільні лінії презентують поведінку моделі для відповідних температур

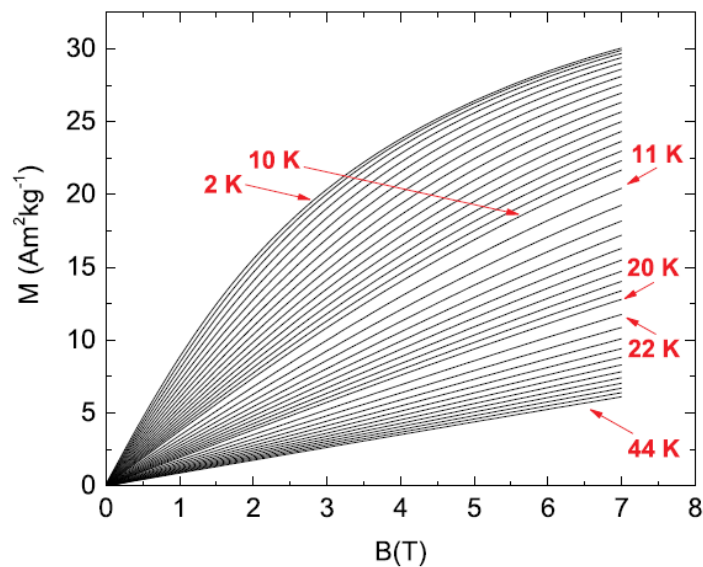


Рис. 3.6. Залежності намагніченості від магнітного поля для $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$, температурні кроки становлять $\Delta T = 0,5$ К, 1 К і 2 К для заданих температурних інтервалів 2–10, 11–20 та 22–44 К, відповідно

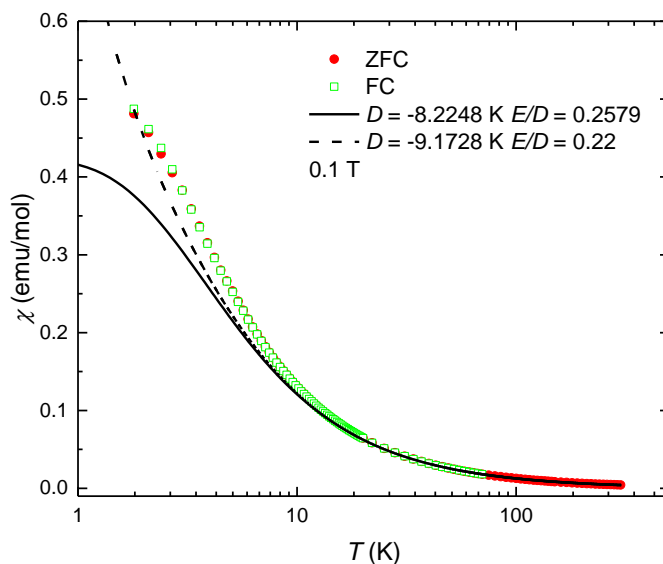


Рис. 3.7. Температурна залежність магнітної сприйнятливості порошкоподібного зразка $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$, отриманого в режимі ZFC та FC. Суцільна лінія являє собою теоретичне передбачення для парамагнетика $S = 1$ з анізотропією $D/k_B = -8.2248$ К, $E/D = 0.2579$ і $g = 2,25796$ та $D/k_B = -9.1728$ К, $E/D = 0.22$ і $g = 2,25$.

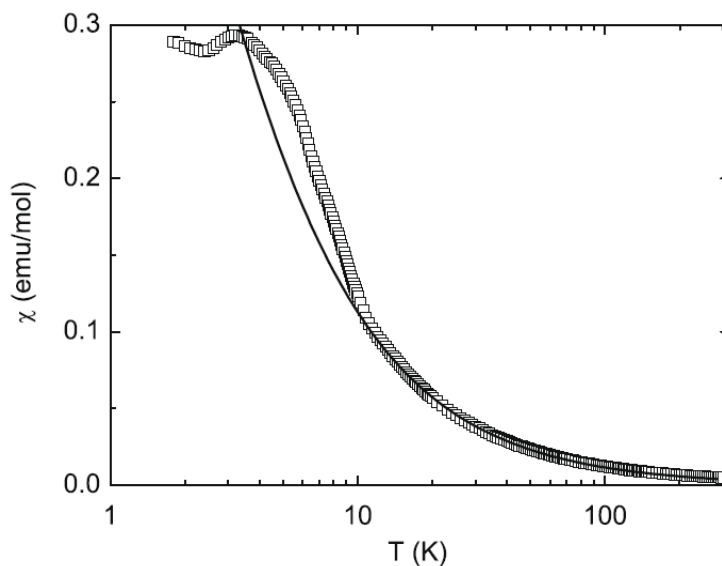


Рис. 3.8. Температурна залежність магнітної сприйнятливості порошкоподібного зразка $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$, отриманого в режимі ZFC. Суцільна лінія являє собою теоретичне передбачення для парамагнетика $S = 1$ з одноіонною анізотропією $D/k_B = 7$ К і $g = 2,15$ [3].

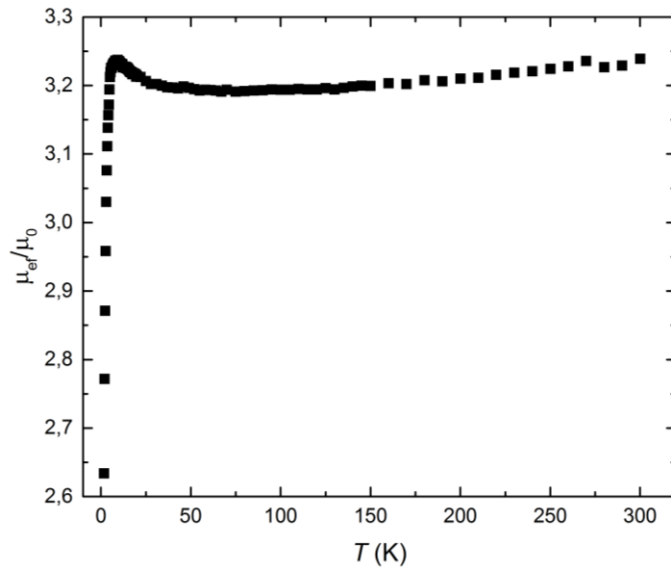


Рис. 3.9. Температурна залежність ефективного магнітного моменту порошкоподібного зразка $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$

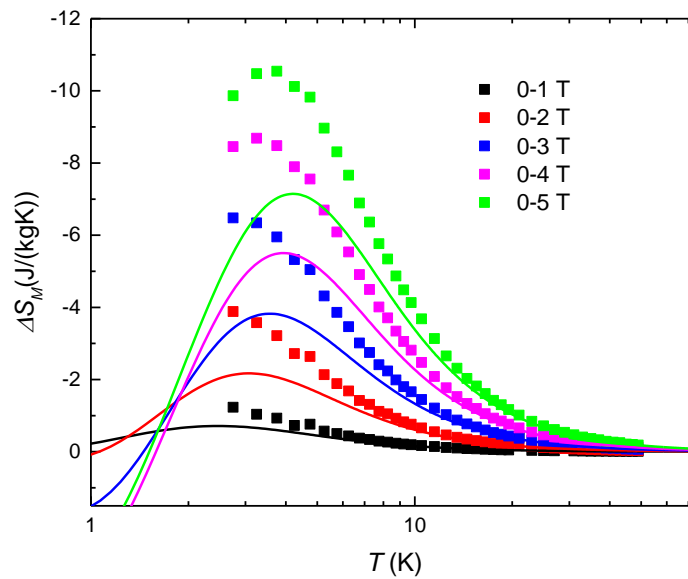


Рис. 3.10. Температурна залежність зміни ізотермічної ентропії в $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ в різних магнітних полях. $-\Delta S_M$ отримують з кривих намагніченості (квадрати); суцільні лінії представляють $-\Delta S_M$ значення, обчислені для феромагнітного димеру $S = 1$ з $D/k_B = -8,2$ К, $E/k_B = -2,2$ К

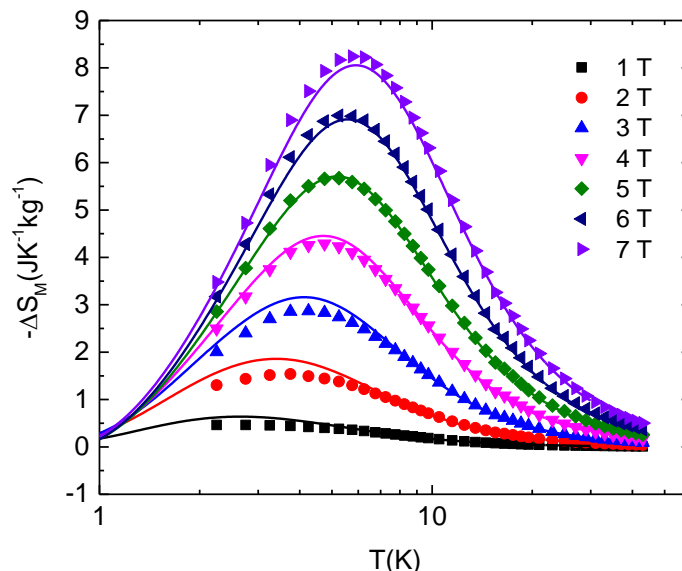


Рис. 3.11. Температурна залежність зміни ізотермічної ентропії в $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ в різних магнітних полях. $-\Delta S_M$ отримують з кривих намагніченості (квадрати); суцільні лінії представляють $-\Delta S_M$ значення, обчислені для феромагнітного димеру $S = 1$ з $D/k_B = -11,5$ К, $E/k_B = -3,4$ К

Процедура визначення ізотермічної зміни магніто-ентропії ΔS_M була реалізована через стандартне відношення Максвелла [21]:

$$\Delta S_M(T, \Delta B) = \int_{B_i}^{B_f} \frac{\partial M(T, B)}{\partial T} dB, \quad (3.21)$$

де $\Delta B = B_f - B_i$, B_i і B_f означає початкове і кінцеве магнітне поле відповідно. Реальні експериментальні дані мають дискретні значення температури та намагніченості, тому вираз можна переписати:

$$\Delta S_M\left(\frac{T_j + T_{j+1}}{2}, \Delta B\right) = \sum_j \frac{(M_{j+1} - M_j)_B}{T_{j+1} - T_j} \Delta B, \quad (3.22)$$

де M_j і M_{j+1} - значення намагніченості, виміряні в магнітному полі B при температурах T_j і T_{j+1} відповідно. Залежність зміни магнітної ентропії $-\Delta S_M$ від температури для $B_i = 0$ Т та вибраних значень B_f зображенні на рис. 3.10.-3.11.

ВИСНОВКИ

У даній кваліфікаційній роботі магістра було розглянуто дві системи $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ та $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$, з центральним атомом $\text{Ni}(\text{II})$ та $S = 1$. Згідно з теоретичним моделюванням систему $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ можна визначити як потенційну реалізацію феромагнітного димеру з параметрами $D/k_B = -11,5$ К, $E/k_B = -3,4$ К та обмінною взаємодією $J/k_B = 2,5$ К.

1. Енергетичний стан атома нікелю у фрустрованих молекулярних магнітах визначається кореляційними ефектами між електронами, спін-орбітальним зв'язком та кристалічним полем лігандів, за допомогою яких можна змінити деякі фізичні властивості.

2. У відповідності з теоретичними даними можна стверджувати, що в сполуці $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ існує виключно домінуючий вплив кристалічного поля та слабкий вплив обмінної взаємодії. Невідповідність теоретичних і експериментальних даних свідчить про існування додаткових чинників, ймовірно – вплив спін-орбітального зв'язку.

3. Низькотемпературна область магнітної теплоємності $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ вказує на наявність фазового переходу в упорядкований стан нижче 0,4 К через вплив міжплощинної взаємодії при низьких температурах. Теоретичний аналіз показав, що наявність феромагнітного зв'язку покращує магнітокалоричний ефект та становить $\Delta S_{max} = -8,2$ Дж/кг⁻¹К⁻¹ при $\Delta B = 7$ Т та температурі 5,8 К.

4. Адіабатична демагнітизація $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ при максимальному магнітному полі 7 Т і початкових температурах 9,7 К, 4,2 К та 2,2 К, становить $-\Delta T_{ad} \sim 3,5$ К, 2 К і 1,2 К, відповідно.

5. В процесі фітування залежностей було знайдено значення g -фактору, який становить для сполуки $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ $g = 2,25$ - $2,26$ та для $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)$ $g = 2,15$.

6. Дані сполуки можна використовувати в електроніці для створення систем охолодження на основі магнітокалоричного ефекту.

ПРИМІТКИ

Я хотів би подякувати моєму науковому керівнику Олені Петрівні Ткач за витримку та доцільні зауваження щодо кваліфікаційної роботи магістра.

Слова подяки виражаю моєму керівнику стажування на базі Університету П.Й. Шафарика – Роберту Тарасенку. Двері до нього завжди були відчинені, коли у мене виникли питання щодо моєї роботи та проблемних питань. Він спрямовував мене в правильному напрямку та допомагав з проведенням експерименту.

Я хотів би висловити особливу вдячність моїм вчителям Проценку Івану Юхимовичу, Мартіну Орендачу, завдяки яким я дізнався багато нового та цікавого про наносвіт та низькі температури, за що їм дуже вдячний.

Дякую Міжнародному Вишеградському Фонду за фінансову допомогу при проходженні стажування в магістратурі.

Я хотів би висловити вдячність колективу наукової групи «Квантового магнетизму» Центру низьких температур м. Кошице, Словаччина, що підтримали цей дослідницький проект та кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики СумДУ за обговорення результатів.

Також я хотів би подякувати своїм батькам, друзям та вчителям зі школи та університетів, які дуже допомогли мені доопрацювати цю кваліфікаційну роботу магістра.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Tarasenko R., Danylchenko P., Tkáč V., Orendáčová A., Čížmár E., Orendáč M., Feher A. Experimental study of the magnetocaloric effect in [Ni(fum)(phen)] – The ferromagnetic dimer with spin 1 // *Physica B: Condensed Matter*. – 2020 – 576. – P. 411671.
2. Cuccoli A., Roscilde T., Tognetti V., R. Vaia, P. Verrucchi, Quantum Monte Carlo study of $S = 1/2$ weakly anisotropic antiferromagnets on the square lattice // *Physical Review B*. – 2003 – 67(10). – P. 104414.
3. Černák J., Pavlova A., Orendáčová A., Kajňaková M., Kuchar J. A novel two-dimensional Ni(II) fumarato complex: Solvothermal - synthesis, crystal structure and magnetic properties // *Polyhedron*. – 2009 – 28(14). – pp. 2893-2898.
4. Hanko J., Orendáč M., Kuchár J., Žák Z., Černák J., Orendáčová A., Feher A. Hydrogen bonds mediated magnetism in $\text{Cu}(\text{bmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ // *Solid state communications*. – 2007 – 142(3). – pp. 128-131.
5. Vlček A., Orendáč M., Orendáčová A., Kajňaková M., Papageorgiou T., Chomič J., Feher A. Magneto-structural correlation in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$. Crystal structure, magnetic and thermodynamic properties of an $S = 1/2$ low-dimensional Heisenberg antiferromagnet // *Solid state sciences*. – 2007 – 9(1). – P. 116-125.
6. Tarasenko R., Danylchenko P., Orendáčová A., Čížmár E., Orendáč M., Feher A. EPR Studies of $\{(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ - a Quasi-Two-Dimensional $S = 1/2$ Antiferromagnet / XIth EFEP 2019 Conference – Bratislava: Book of Abstracts, 2019 – P. 72.
7. Orendáčová A. Uvod do elektronevej paramagnetickej rezonancie. – Kosice: EQUILIBRIA, 2011. – 150 p.
8. Černák J., Lipkowski J., Čížmár E., Orendáčová A., Orendáč M., Feher A., Meisel M. W. Magneto-structural correlations in one-dimensional

- $\text{Ni(en)}_2\text{Pd(CN)}_4$: magnetic properties and redetermination of the crystal structure at two temperatures // *Solid state sciences*. – 2003– 5(4). – P. 579-585.
9. Вонсовский С. В. Магнетизм. – Москва: Наука, 1971. – 1032 p.
 10. Spaldin N. A. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. – Cambridge university press, 2010. – 274 p.
 11. Buschow K. H. J., Boer F. R. *Physics of magnetism and magnetic materials*. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. – V. 7. – P. 182.
 12. Chikazumi S., Graham C. D. *Physics of Ferromagnetism*. – Oxford University Press on Demand (No. 94), 2009. – 668 p.
 13. Dikanov S. A., Crofts A. R. *Electron paramagnetic resonance spectroscopy*. – Boston: Springer, In *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, 2006. – P. 97-149.
 14. Powell R. C. *Symmetry, group theory, and the physical properties of crystals*. – New York: Springer, 2010, V. 824. – 224 p.
 15. Krupička, S. *Fyzika feritů a příbuzných magnetických kysličníků*. – Praha: Academia, 1969. – 594 p.
 16. Desplanches C., Ruiz E., Rodríguez-Forteza A., Alvarez, S. Exchange coupling of transition-metal ions through hydrogen bonding: A theoretical investigation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – 124 (18). – P. 5197-5205.
 17. Gupta M. P., Geise H. J., Lenstra A. T. H. Tetraaquabis (hydrogen maleato) nickel (II), $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. – 1984 – V. 40(7). – P. 1152-1154.
 18. Tritt T. M. *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*. – New York: Springer, 2005. – 290 p.
 19. Landau D. P., Binder, K. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. – Cambridge university press, 2014. – 489 p.
 20. Boča R. Zero-field splitting in metal complexes // *Coordination chemistry reviews*. – 2004 – 248(9-10). – pp. 757-815.

21. Gschneidner Jr K. A., Pecharsky V. K., Tsokol, A. O.. Recent developments in magnetocaloric materials // Reports on progress in physics. – 2005 – 68(6). – pp. 1479-1539.
22. Данильченко П.С., Ткач О.П. Вивчення властивостей квазірозмірних магнітних систем зі спіном 1 // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2020». – Суми: Сумський державний університет, Суми, 2020. – С. 58.
23. Данильченко П., Ткач О., Тарасенко Р. Магнітні та калориметричні властивості сполуки $C_2H_{10}N_2[Cu(C_{10}H_2O_8)]_{2,5}H_2O$ // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2019». – Суми: Сумський державний університет, Суми, 2019. – С. 75.
24. Experimental study of the magnetocaloric effect in [Ni(fum)(phen)] – the ferromagnetic dimer with spin 1 / R. Tarasenko, P. Danylchenko, V. Tkáč et al. // 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism. – Košice: Slovak Physical Society, Košice, 2019. – P. 218.
25. Interlayer dzyaloshinskii-moriya interactions in a quasi-two-dimensional spin 1/2 antiferromagnet $Cu(en)(H_2O)_2SO_4$ / J. Chovan, L. Lederová, A. Orendáčová et al. // 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism. – Košice: Slovak Physical Society, Košice, 2019. – P. 219.