

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Сумський державний університет
Факультет електроніки та інформаційних технологій
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри

_____ Іван ПРОЦЕНКО
_____ 2023 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
на здобуття освітнього ступеня магістр

зі спеціальності 171 Електроніка освітньо-наукової програми «Електронні інформаційні системи»

на тему: Магнітні та теплові властивості метал-органічних функціональних матеріалів.

Захист – англійською мовою: Magnetic and thermal properties of metal-organic functional materials

Здобувача групи ЕП.м-11н
(шифр групи)

Козіна Іллі Дмитровича
(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Ілля КОЗІН
(підпис) (Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник зав. кафедри ЕЗПФ, д-р ф.-м. н., професор Іван ПРОЦЕНКО _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРІЗВИЩЕ) (підпис)

Консультант: ст. викладач каф. ін. мов, к. філос. н. Ніна Мальована _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання ім'я та ПРІЗВИЩЕ) (підпис)

Суми – 2023

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики
Спеціальність 171 – Електроніка, освітньо-наукова програма
«Електронні інформаційні системи»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Зав. кафедри ЕЗПФ
І.Ю. Проценко
«03» травня 2023 року

ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА
Козіна Іллі Дмитровича

Тема роботи **Магнітні та теплові властивості метал-органічних функціональних матеріалів**

затверджена наказом по університету від «26» квітня 2023 р., № 0426-VI _____

2. Термін здачі студентом закінченої роботи 24 травня 2023 року _____

3. Вихідні дані до роботи (актуальність, мета) Дослідження низькорозмірних систем зі спіном $\frac{1}{2}$ має широку зацікавленість у сучасному науковому співтоваристві завдяки своїм нетиповим магнітним властивостям. Тому мета даної роботи полягала у розгляді таких властивостей вибраного квазінизькорозмірного Гайзебергового антиферромагнетика, методів та способів його отримання, аналізу кристалічної структури та основних магнітних властивостей. Окрім цього, метою було також синтезувати зразок у формі порошку та дослідити його експериментально за допомогою різних моделей та симуляцій.

.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що належить їх розробити)

1. Провести аналіз сучасних літературних джерел по темі магнітних

властивостей низькорозмірних систем.

2. Описати структуру синтезованого порошкового зразку.

3. Провести експериментальні дослідження, обробку отриманих даних та вказати відповідні результати.

4. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Слайд 1. Титульний слайд.

Слайди 2-3. Літературний огляд.

Слайди 4. Актуальність і мета проєкту.

Слайди 5-7. Експериментальні методи і засоби

Слайд 8. Структура вибраної метал-органічної функціональної системи.

Слайди 9-16. Результати експериментів, вимірювань і досліджень магнітних властивостей приведеної системи.

Слайд 17-18. Висновки.

Слайд 19-20. Подяка.

6. Дата видачі завдання 03.05.2023 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз літературних даних	до 07.05.2023 р.	<i>вик.</i>
2.	Проведення експерименту, моделювання, розрахунків, обробка результатів	до 21.05.2023 р.	<i>вик.</i>
3.	Оформлення тексту кваліфікаційної роботи.	до 24.05.2023 р.	<i>вик.</i>
4.	Попередній захист роботи	25.05.2023 р., онлайн	<i>вик.</i>
5.	Захист кваліфікаційної роботи	30.05.2023 р., 10-05 – 13-00 онлайн	

Здобувач вищої освіти

Козін І.Д.

Науковий керівник

Проценко І.Ю.

АНОТАЦІЯ

Кваліфікаційна робота викладена на 50 сторінках, зокрема, містить 30 рисунків, 3 таблиці та список використаних джерел із 20 найменувань.

Актуальність теми обумовлена тим, що дослідження низькорозмірних систем зі спіном $\frac{1}{2}$ має широку зацікавленість у сучасному науковому співтоваристві завдяки своїм нетиповим магнітним властивостям.

Основна мета цієї роботи полягає в розгляді фізичних властивостей квазінизькорозмірного Гайзебергового антиферромагнетика, а саме сполука $[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, методів та способів його отримання, аналізу кристалічної структури та основних магнітних властивостей. Окрім цього, метою є також синтезувати зразок у формі порошку та дослідити його експериментально за допомогою різних моделей та симуляцій.

Під час виконання роботи було використано різні методи дослідження (наприклад апроксимація, числове інтегрування і т.д.) експериментальних даних, які були отримані на приладах PPMS та MPMS.

У результаті проведених наукових досліджень встановлено, що конфігурація водневих зв'язків сполуки $[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ впливає на основні магнітні та теплові властивості та призводить до того, що система набуває 3D характеристик. Окрім цього, приведенні чисельні значення для величин, що були виміряні в ході експериментів над порошковим зразком.

Отримані наукові результати можна використати у вивченні квантових магнітів, які в свою чергу є невід'ємною складовою таких галузей як спінтроніка, наномедицина, квантові обчислення, зберігання інформації тощо.

Ключові слова: магнітна сприйнятливість, намагніченість, обмінна взаємодія, просторова анізотропія, теплоємність.

ANNOTATION

The study of low-dimensional systems with spin $S=\frac{1}{2}$ plays a significant role in the scientific community because of its unconventional magnetic properties. One of the best examples of low-dimensional systems are compounds that contain pyromellitic acid in their crystal structure and a specific chemical unit that joins magnetic planes. Therefore, it can be stated that the resulting properties are mainly influenced by the anisotropy in exchange interaction and the spatial distribution of hydrogen bonds.

The purpose of this work is to understand how a different type of spatial distribution of hydrogen bonds and anisotropic exchange interaction in low-dimensional structures may affect physical and magnetic properties of the studied systems.

Actuality: Experimental studies of magnetic properties of low-dimensional systems with spin $S=\frac{1}{2}$ has been attracting the attention of the scientific community for a long period of time. The interaction between quantum fluctuations associated with low spin and low spatial dimension and other phenomena leads to untypical magnetic properties. On the one hand, the presence of the exchange interaction in the Heisenberg antiferromagnet also plays an important role in the behavior of the investigated systems. On the other hand, in two-dimensional (2D) magnetic systems exchange interactions are creating different types of spatial anisotropies.

As one of the recent examples of such systems is $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4][\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]_2$. It was characterized by heat capacity, magnetization and magnetic susceptibility measurements as a Heisenberg antiferromagnet on a rectangular lattice with a spatial anisotropy value of 0.7. Furthermore, slightly different system $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was studied and it was also shown as a Heisenberg antiferromagnet on a rectangular lattice but with different value of spatial anisotropy parameter 0.44. Consequently, detailed studying similar systems is of great necessity for solving issues in modern applied physics.

From the above follows the obvious relevance and importance of this work. The synthesis of such structures, a broad study of its properties, performing various experiments, detailed analysis of similar systems are all major objectives of physics as a science nowadays. That is why it is pretty evident that my diploma paper is of great scientific and practical value.

The object of the study: $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
low-dimensional system with spin $S = \frac{1}{2}$.

The subject of the study: physical and magnetic properties of powder sample $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

The objectives of the research:

- to describe a theoretical background behind low-dimensional systems and well-known models;
- to obtain a powder sample applying previously designed method;
- to analyze a structure of the system and its hydrogenic bonds configuration;
- to conduct several experiments on powder sample;
- to compute and process the obtained results from magnetic properties' measurements.

Methods: literature review of actual publications and resources, synthesis of powder sample, performing structural analysis and description of the obtained samples' properties.

The structure and scope of diploma for the master's degree: the paper consists of introduction, three chapters, conclusion and references, which contains 20 names. The total volume of diploma paper for the master's degree is 50 pages, including 30 Figures and 3 Tables.

The first chapter deals with the fundamental theoretical information on the studied topic. Namely, the greatest emphasis of this section is made on the overview

of the main features of low-dimensional systems with low spin, various models of spatial anisotropy in the exchange interaction and various configurations that it creates are explained and described in detail. In addition, various data of quantum Monte Carlo simulations for different properties are presented in the form of figures, which were then used to analyze the real results of our experiments.

The second chapter of this work consists of two main parts. The first one points out the technique of conducting main experiments, particularly, about the devices and tools that were used during our research. The conditions under which the experiments were carried out, including temperature and magnetic fields, are separately indicated for each experiment. In addition, the methods of measuring heat capacity and magnetic susceptibility using these devices are described in detail.

The second part of the same chapter contains information of conducted diffraction analysis of the synthesized powder of the system. Further data, including numerical data, on the structure of this compound is also given.

The third chapter presents various measurements results of the physical and magnetic properties of this sample and explanations of these results. Reasonably, they were divided into three blocks according to a certain value, that was studied: magnetic susceptibility, magnetization and heat capacity. The measurement results are presented in the form of dependence graphs (figures) and tables. The vast majority of the obtained data were compared, approximated or fitted using various models or assumptions. It is vital to note that the data obtained from various experiments interact with each other and with our initial predictions. In the course of this section, many important things were clarified and its possible explanation was provided, which then formed the basis of the conclusion of the work.

CONCLUSION

As part of this work, an analysis of the experimental data of magnetization, magnetic susceptibility and thermal capacity of the powder sample [H₃N-CH₂ CH₂-

$\text{CH}_2\text{-NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was performed. The results of the measurements in the temperature range from 0.38 to 300 K in magnetic fields up to 9 T were obtained on commercial PPMS and MPMS devices.

1. The analysis of magnetic susceptibility data showed that the studied system $[\text{H}_3\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ could be characterized using the Heisenberg model on a square lattice with the antiferromagnetic exchange interaction value $J/k_B=1.38$ K with the corresponding value of the g -factor $g=2.04$.

2. At the same time, a good correlation for this model was observed based on the analysis of heat capacity data in zero magnetic field. However, the study of the temperature dependence of susceptibility and heat capacity in a zero magnetic field clearly showed the presence of a magnetic phase transition to a magnetically ordered state at a temperature of $T_N=1.20$ K.

3. Therefore, the calculated value of the saturation magnetic field for the Heisenberg model on a square grid $B_{sat}=4.05$ T is an excellent correlation with the experimental value from the field dependence of magnetization at a temperature of 0.5 K.

4. However, it is crucial to note that based on the magnetic phase diagram in the studied system $[\text{H}_3\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a stronger influence of interplane interactions can be expected.

5. Compared to similar studied systems containing pyromellitic acid, it was found that a different type of spatial distribution of hydrogen bonds affects the properties of a Heisenberg antiferromagnet on a spatially anisotropic square lattice with spin $S=\frac{1}{2}$.

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП	10
РОЗДІЛ I. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ І ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД КВАЗІНИЗЬКОРОЗМІРНИХ АНТИФЕРОМАГНЕТИКІВ	11
РОЗДІЛ II. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	23
2. 1. Теплоємність	23
2.2. Намагніченість і магнітна сприйнятливність	25
2.3. Рентгеноструктурний аналіз	25
2.4. Синтез і будова речовини	26
РОЗДІЛ III. ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМИ [H₃N-CH₂-CH₂-CH₂-NH₃][Cu(C₆H₂(COO)₄)]·2H₂O	28
3.1. Магнітна сприйнятливність	28
3.2. Намагніченість	34
3. 3. Теплоємність	36
ВИСНОВКИ	46
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	47

ВСТУП

Дослідження низькорозмірних систем зі спіном $S = \frac{1}{2}$ відіграє дуже важливу роль у науковому співтоваристві завдяки своїм нетиповим магнітним властивостям. Одним із прикладів низькорозмірних систем є сполуки, які містять у своїй структурі піромелітову кислоту $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]$. Представником даної групи сполук є, наприклад, $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4][\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]_2$ [1]. Дана сполука, за допомогою вимірювань теплоємності, намагніченості та магнітної сприйнятливості, була охарактеризована як Гейзенберговий антиферромагнетик на прямокутній ґратці зі спіном $S = \frac{1}{2}$ зі значенням параметра просторової анізотропії 0,7. Також була досліджена система $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, яка містить ідентичні магнітні шари, проте у своїй кристалічній структурі має іншу конфігурацію водневих зв'язків і знову була охарактеризована як антиферромагнетик Гейзенберга на прямокутній решітці зі спіном $S = \frac{1}{2}$, але все ж з іншим значенням параметра просторової анізотропії 0,44 [2].

Представлена робота присвячена аналізу експериментальних даних намагніченості, магнітної сприйнятливості та теплоємності порошкового зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в діапазоні температур від 0,38 до 300 К в магнітних полях до 9 Т. Досліджувана речовина містить у своїй кристалічній структурі піромелітову кислоту, але просторова конфігурація водневих зв'язків відрізняється від двох вищезгаданих систем. Основна мета цієї роботи — показати, яким чином інша просторова конфігурація водневих зв'язків може впливати на теплові та магнітні властивості досліджуваних систем.

Із указаного вище випливає актуальність даної роботи. Проведення досліджень над низькорозмірними магнітними системами, вивчення їх властивостей, проведення різноманітних експериментів над ними — одні з основних завдань фізики на сучасному етапі. Саме тому можна впевнено стверджувати той факт, що дана робота має науково-практичну значимість.

РОЗДІЛ I. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ І ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД КВАЗІНИЗЬКОРОЗМІРНИХ АНТИФЕРОМАГНЕТИКІВ

У цій частині роботи будуть розглянуті теоретичні основи та обчислювальні моделі, які використовуються в цій роботі. Дослідження магнітних властивостей низькорозмірних систем зі спіном $S=\frac{1}{2}$ привертають увагу наукової спільноти вже досить давно [3-4]. Взаємодія квантових флуктуацій, ефекти, що пов'язані з низьким спіном і низькою просторовою розмірністю, та іншими явищами призводить до нетипових магнітних властивостей [1, 5-7]. Окрім того, наявність обмінної взаємодії в антиферромагнетиків Гейзенберга також відіграє важливу роль у фізичній поведінці досліджуваних систем. Якщо ж розглядати двовимірні магнітні системи, то в цих досліджуваних системах обмінні взаємодії можуть створювати різні типи просторових анізотропій. Враховуючи можливу просторову анізотропію згаданої взаємодії між сусідніми магнітними атомами можна визначити такі моделі, як показано на рис. 1.1.

Система на рис. 1.1.a представляє класичний двовимірний випадок квадратної анізотропії, в якому магнітний іон оточений чотирма найближчими сусідами, з якими взаємодіє за допомогою рівновеликої обмінної взаємодії $J=J_1$. Якщо, окрім того, якщо є присутня діагональна (фруструюча) обмінна взаємодія між наступними найближчими сусідами $J=J_2$, то цей тип моделі називається моделлю J_1 - J_2 . У випадку, коли центральний магнітний іон однаково взаємодіє лише з двома протилежними магнітними іонами (рис. 1.1.c), а взаємодія з двома іншими відрізняється за величиною, то це двовимірна магнітна структура на прямокутній ґратці. Цілком очевидно, якщо обмінна взаємодія J_2 дорівнює нулю, то досліджувана система вважається одновимірним (1D) ланцюгом або набором невзаємодіючих ланцюгів. Останнім розглянутим типом просторової анізотропії є зигзагоподібна модель, коли взаємодія центрального магнітного іона з лігандами ортогональна. Це означає, що спостерігається обмінна взаємодія

однакової величини (або J_1 , або J_2) тільки під прямим кутом, як показано на рис. 1.1.d.

Останнім часом саме антиферромагнітні 2D системи з прямокутною ґраткою викликають великий інтерес в подальших експериментальних досліджень їх магнітних властивостей [8-10]. Опис таких систем можливий за допомогою наведеного нижче гамільтоніана:

$$H = J_1 \left[\sum_{\langle i,j \rangle_{J_1}} S_{i,j} S_{i+1,j} + R \sum_{\langle i,j \rangle_{J_2}} S_{i,j} S_{i,j+1} \right] \quad (1.1)$$

де J_1, J_2 — обмінна взаємодія, а R — параметр просторової анізотропії, який представляє взаємну пропорцію обмінних взаємодій J_1 і J_2 (рис. 1.1.c). Параметр просторової анізотропії R відповідає за конфігурацію двовимірної прямокутної системи. Якщо $R = 0$, це випадок антиферромагнітного ланцюга. Коли $R = 1$, це приклад двовимірної системи на квадратній ґратці.

Для двовимірної моделі Гейзенгера на прямокутній ґратці з антиферромагнітною обмінною взаємодією зі спіном $S = \frac{1}{2}$ було здійснено моделювання та аналіз температурної залежності магнітної сприйнятливості як функції параметра просторової анізотропії обмінних взаємодій J_1 та J_2 [11]. У цій роботі автори позначили значення просторової анізотропії R у співвідношенні (1.1) символом α . На основі квантових Монте-Карло симуляцій змодельовано криві температурної залежності приведеної магнітної сприйнятливості для різних значень просторової анізотропії (та відповідної обмінної взаємодії) (рис. 1.2).

З графіка нижче (рис. 1.2) видно зміщення положення максимуму на температурній залежності магнітної сприйнятливості в область нижчих температур і одночасно в область більших абсолютних значень магнітної сприйнятливості при зменшенні значення параметра просторової анізотропії.

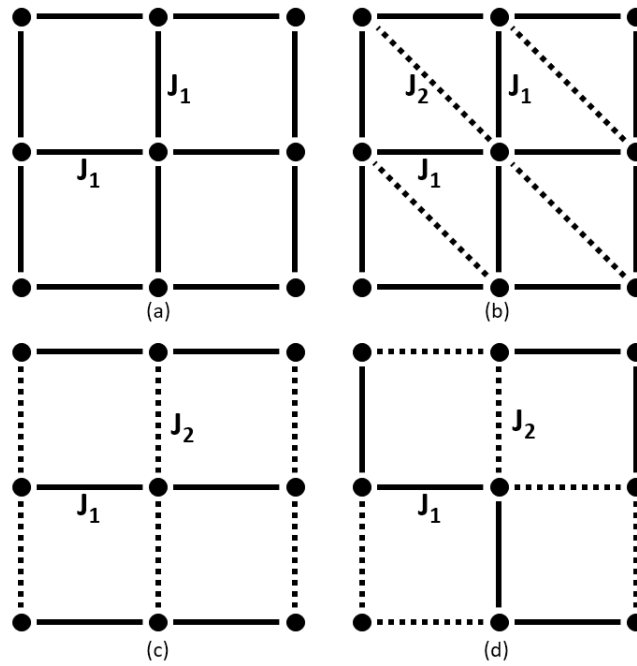


Рис. 1.1. Різні можливі варіанти просторової анізотропії обмінної взаємодії. (а) – модель квадратної ґратки, (б) – модель J_1 - J_2 , (с) – модель прямокутної ґратки та (с) – зигзагоподібна модель.

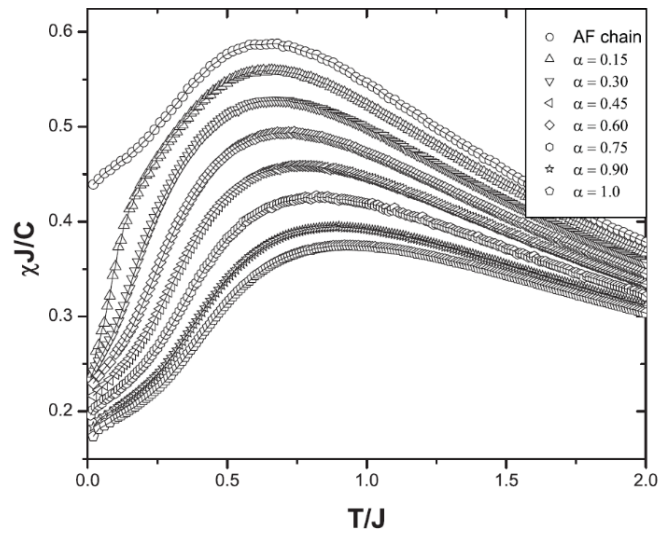


Рис. 1.2. Безрозмірна магнітна сприйнятливість для двовимірної моделі Гайзенберга на прямокутній ґратці з антиферомагнітною обмінною взаємодією зі спіном $S=\frac{1}{2}$ як функція приведеної температури для кількох значень параметра просторової анізотропії [11].

Для порівняння також додано залежність, що ілюструє випадок одновимірного антиферомагнітного ланцюга.

Наступним кроком було отримання функції, яка характеризує всі змодельовані дані. Таку функцію можливо би було використати для порівняння з експериментальними даними магнітної сприйнятливості досліджуваного зразка. Використовуючи апроксимацію даних, можна було б знайти відповідні параметри просторової анізотропії, обмінної взаємодії та g -фактора. Автори роботи [11] описали змодельовані дані за допомогою заданої функції:

$$\chi(\alpha, J, T) = \frac{N_a \mu_B^2 g^2 \sum_{n=0}^6 [N_n (J/T)^n]}{16 k_B T \sum_{n=0}^6 [D_n (J/T)^n]} \quad (1.2)$$

де магнітна сприйнятливість χ є функцією параметра просторової анізотропії R (який у співвідношенні позначається як α) та обмінної взаємодії J . Коефіцієнти підрахунку вищезгаданої суми наведені в таблиці 1.1:

$$N_0 = D_0 = 1 \quad (1.3)$$

$$N_n(\alpha) = \sum_{m=0}^4 N_{nm} \alpha^m \quad (1.4)$$

$$D_n(\alpha) = \sum_{m=0}^4 D_{nm} \alpha^m \quad (1.5)$$

Крім того, в цій роботі теоретичні результати були використані для аналізу експериментальних даних теплової залежності магнітної сприйнятливості різних низькорозмірних магнітних систем на прямокутній ґратці. Наприклад, був досліджений зразок $\text{Cu}(\text{pz})\text{Cl}_2$, який має структуру, показану на рис. 1.3.а. Речовина кристалізується в моноклінній системі, просторової групи $C2/m$ і містить плоскі центросиметричні ланцюги Cu-X...Cu μ -містків вздовж осі c , які з'єднані одиницями Cu-pz-Cu вздовж осі ba , утворюючи конструкцію, що нагадує прямокутник. Іншим прикладом є речовина $\text{Cu}(2\text{-arm})\text{Cl}_2$. Кристалічна структура (рис. 1.3.б) складається з чотирьох іонів Cu^{2+} , які з'єднані через два 2-арт-ліганди, та також за допомогою іонів хлору. Останнім випадком є система

$\text{Cu}(\text{pz})(\text{N}_3)_2$, яка кристалізується в моноклінній просторовій групі $C2$ і складається з ланцюжків Cu-pz , з'єднаних азидними містками (рис. 1.3.с) [11].

Таблиця 1.1. Коефіцієнти рівняння (1.2) для розрахунку температурної залежності сприйнятливості для моделі антиферомагнетика Гейзебега на прямокутній ґратці.

Параметри	$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
N_{1m}	1519.2	533,43	-77 687	-153,13	-169,91
N_{2m}	-215,7	100,15	124.18	-127,28	169,16
N_{3m}	218.14	-57 494	10,684	169,44	82,555
N_{4m}	-10 769	12,189	-227,21	45,305	-79,075
N_{5m}	0,094304	0,26961	27,093	128,89	-21,344
N_{6m}	-0,00089531	0,0093003	-0,17427	0,46488	-0,38915
D_{1m}	369,44	126,42	13,757	-126,75	10,215
D_{2m}	179,27	254.16	234,59	69,668	-154,58
D_{3m}	50,271	106.25	-500,56	114,28	67,521
D_{4m}	95,893	-39,055	548,28	190.2	41,573
D_{5m}	-4.1906	13,921	-234,91	-252,49	-24 395
D_{6m}	-0,00059343	-0,43284	27 795	117,38	43,919

Результати апроксимації температурних залежностей магнітної сприйнятливості даних систем моделю на прямокутній ґратці наведено на рис. 1.4. Як можна побачити з рисунків, використання моделі прямокутної решітки (рівняння 1.2) демонструє найкращу згоду з експериментальними даними. Відповідні значення просторової анізотропії та обмінної взаємодії були отримані за допомогою цієї ж апроксимації. Для $\text{Cu}(\text{pz})\text{Cl}_2$ було знайдене домінантне значення обмінної просторової анізотропії взаємодії $J=28$ К і параметр просторової анізотропії $R=0.30$, для $\text{Cu}(\text{pz})(\text{N}_3)_2$ $J=15,1$ К і $R=0,46$. Рисунок 1.4

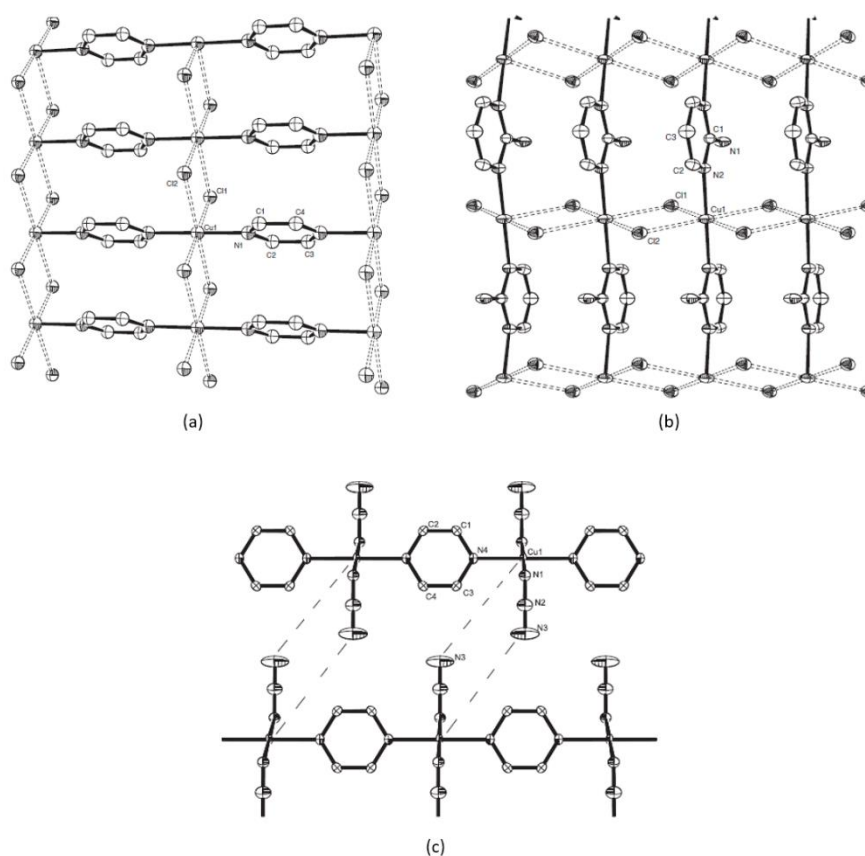


Рис. 1.3. (а) Кристалічна структура сполуки $\text{Cu}(\text{pz})\text{Cl}_2$. (б) Кристалічна структура одного шару $\text{Cu}(\text{2-амп})\text{Cl}_2$. (с) Кристалічна структура $\text{Cu}(\text{pz})(\text{N}_3)_2$. Ланцюги Cu-pz з'єднані через азидні містки [11].

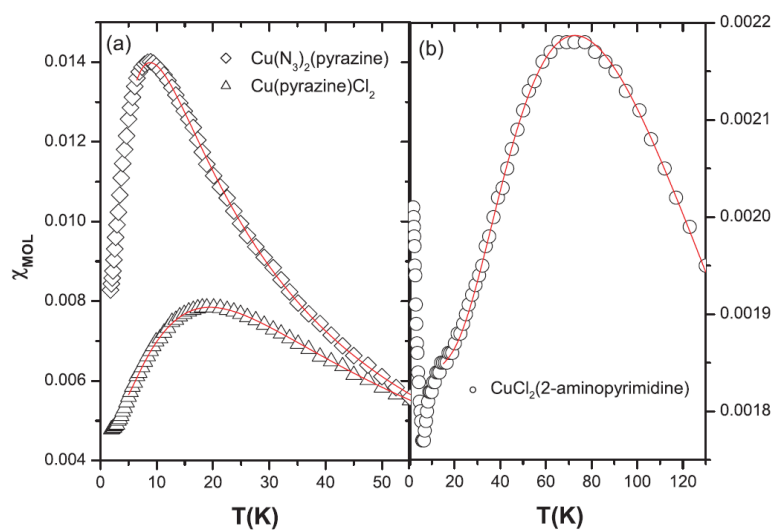


Рис. 1.4. Температурні залежності магнітної сприйнятливості для зразків (а) $\text{Cu}(\text{pz})\text{Cl}_2$ та $\text{Cu}(\text{pz})(\text{N}_3)_2$, (б) $\text{Cu}(\text{2-амп})\text{Cl}_2$ у порівнянні з моделлю Гайзенберга на прямокутній ґратці [11].

підтверджує, що у випадку $\text{Cu}(\text{pz})(\text{N}_3)_2$ величина просторової анізотропії більша, тобто спостерігається зсув піку в область нижчих температур і до більших абсолютних значень магнітної сприйнятливості [12]. Також подібною процедурою для зразка $\text{Cu}(2\text{-arm})\text{Cl}_2$ було отримано $J=116,3$ К і $R=0,084$ відповідно.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень квазі-двовимірного квантового антиферромагнетика $\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ (en = етилендіамін = $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) опубліковано в роботі [13]. *Ab initio* розрахунки обмінних взаємодій підтвердили, що система являє собою реалізацію просторово анізотропної зигзагоподібної решітки. Структура (рис. 1.5) складається з нейтральних ковалентних ланцюжків, що йдуть вздовж кристалографічної осі a , які з'єднані водневими зв'язками вздовж осей b і c . Магнітні іони $\text{Cu}(\text{II})$ розташовані в центрі площини ac і ортогональні осям a і b . На рис. 1.5, відповідно до наявності зигзагоподібної анізотропії, показані найсильніші антиферромагнітні обмінні взаємодії, визначені *ab initio* розрахунками.

На даній досліджуваній системі проведено відповідні квантові симуляції термодинамічних величин за методом Монте-Карло, а результати застосовано для аналізу експериментальної магнітної сприйнятливості, намагніченості та теплоємності в діапазоні температур від 300 мК до 300 К у магнітних полях до 14 Тл [13]. З рис. 1.6.a випливає, що поведінка сприйнятливості для моделі зигзагової решітки повністю ідентична для моделі Гейзенберга на прямокутній ґратці.

У той же час можна помітити, що у випадку анізотропії типу квадрат ($R=1$) намагніченість насичується при більших полях, ніж у випадку 1D ланцюга ($R=0$). Найбільші значення теплоємності характерні при $R=1$, але зменшення значення параметра просторової анізотропії викликає зменшення абсолютної теплоємності і провокує її зміщення в область більш низьких температур (рис. 1.6.c).

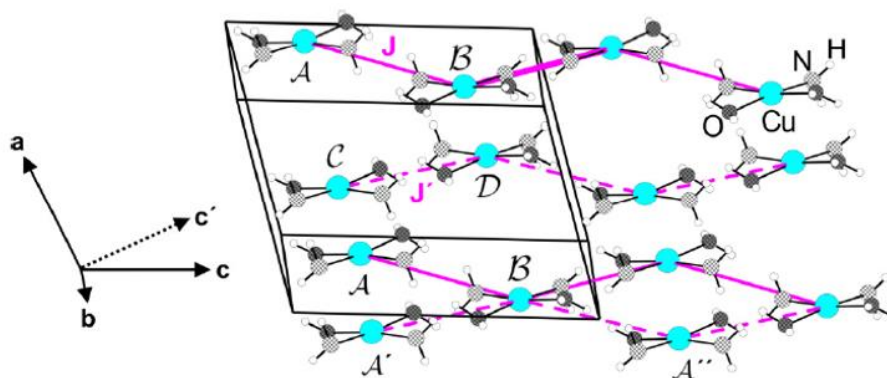


Рис. 1.5. Кристалічна структура $\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$. Атоми Cu , позначені A , B , A' і A'' , лежать у площині bc . Вісь c' лежить у площині ac і перпендикулярна до осі a і b [13].

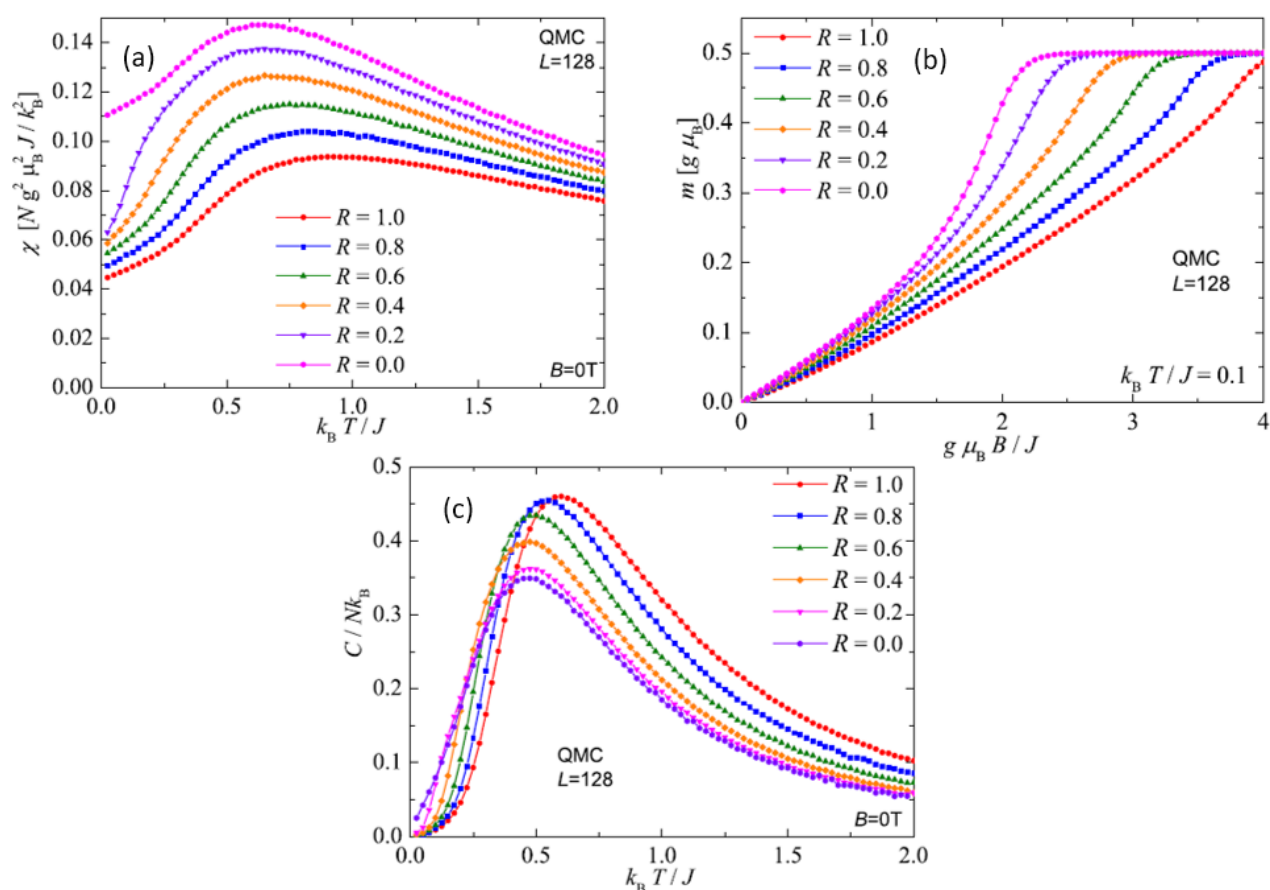


Рис. 1.6. (a) Температурні залежності магнітної сприйнятливості, (b) польові залежності намагніченості, (c) температурні залежності теплоємності для моделі Гайзенберга на зигзагоподібній ґратці [13].

Пізніше та ж сама група авторів виконала обширні квантові розрахунки методом Монте-Карло (QMC) при кінцевих температурах для моделі антиферомагнетика $S=\frac{1}{2}$ Гайзенберга на прямокутній і зигзагоподібній просторово анізотропній решітці, які порівнювалися з експериментальними даними. Дослідження QMC показало повну еквівалентність обох моделей для будь-яких значень магнітних полів і просторових анізотропій R . Крім того, теоретичний аналіз, заснований на розкладанні обох решіток на локальні гамільтоніани (які описуються трьома найближчими спіновими центрами), підтвердив їх ідентичність [14].

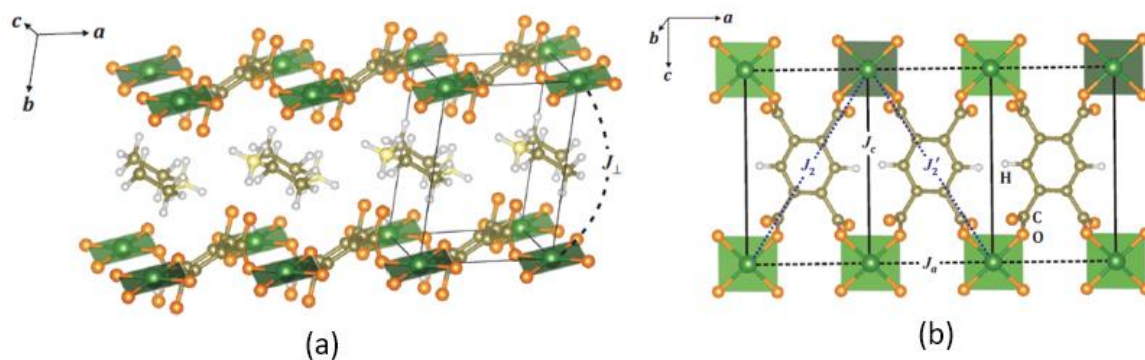


Рис. 1.7. (а) Загальний вигляд структури $\text{Cu}(\text{PM})(\text{EA})_2$, що містить негативно заряджені шари $[\text{Cu}(\text{PM})]^{2-}$ із вкрапленнями катіонів EA^+ . (б) Структура шарів $[\text{Cu}(\text{PM})]^{2-}$ та відповідних магнітних зв'язків, що утворюють прямокутну решітку з обмінними взаємодіями J_a та J_c [1].

Іншим експериментальним прикладом системи зі спіном $S=\frac{1}{2}$, яку можна описати за допомогою моделі Гейзенберга на прямокутній ґратці, є система $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4][\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]_2$ ($\text{Cu}(\text{PM})(\text{EA})_2$) [1]. Кристали $\text{Cu}(\text{PM})(\text{EA})_2$ (де PM = аніон піромелітової кислоти = $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ і EA = катіон етиламіну = $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$) мають триклинну симетрію та просторову групу $P\bar{1}$. Іони Cu^{2+} знаходяться в центрі інверсії. Вони утворюють майже плоскі блоки пакетів CuO_4 ,

які з'єднані аніонами PM^{4-} і складають шари в площині ac (рис. 1.7). Катіони EA^+ розташовані між цими шарами і з'єднані з аніонною структурою $[\text{Cu}(\text{PM})]^{2-}$ через множинні водневі зв'язки.

Експериментальні дані магнітної складової теплоємності і магнітної сприйнятливості зразка $\text{Cu}(\text{PM})(\text{EA})_2$ проаналізовано за допомогою різних моделей, що описують магнітну підсистему (рис. 1.8). Найбільш точного збігу між виміряними даними та використаним моделюванням було досягнуто за допомогою моделі прямокутної ґратки з відповідним параметром просторової анізотропії $R=0.7$. Прямокутна $R=0,7$ і квадратна $R=1$ моделі решітки дають досить схожі результати з точки зору магнітної сприйнятливості, але як точне положення, так і висота максимуму магнітної складової теплоємності очевидно краще описується за допомогою моделі прямокутної решітки (рис. 1.8.b).

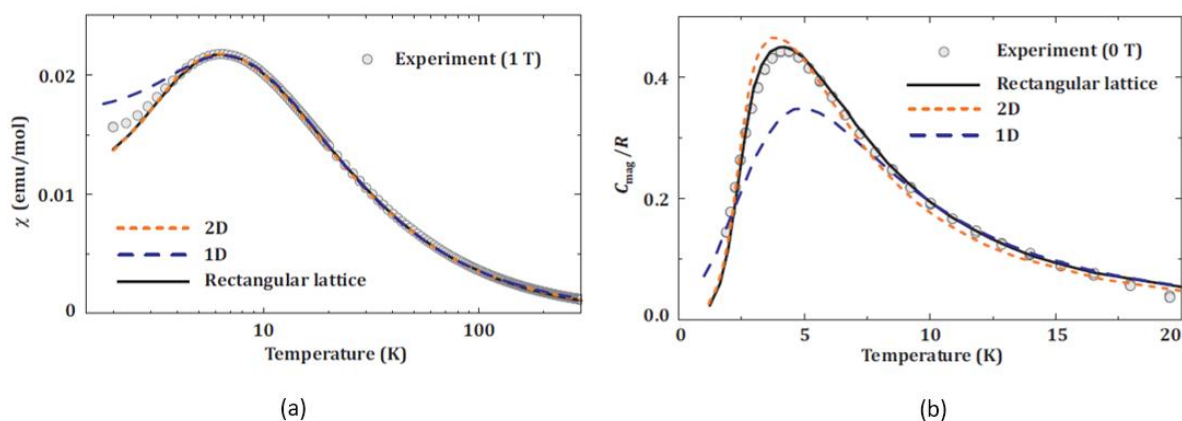


Рис. 1.8. (а) Температурна залежність магнітної сприйнятливості системи $\text{Cu}(\text{PM})(\text{EA})_2$ та порівняння для різних моделей. (б) Магнітний внесок у теплоємність системи $\text{Cu}(\text{PM})(\text{EA})_2$ разом із QMC моделюванням для 1D (ланцюг), 2D (квадратна решітка) та $R = 0,7$ для прямокутної решітки [1].

У роботі [2] автори розглянули ще один приклад двовимірної системи $\text{CuPMen} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, де $\text{PM} =$ аніон піромеллітової кислоти $= [\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ і $\text{en} =$ катіон етилендіаміну $= \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$. Чотири атоми кисню аніонів PM

координують центральний атом міді в майже квадратній планарній геометрії, утворюючи кулю у площині ab (рис. 1.9a). Між цими аніонними структурами $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)]^{2-}$ розташовані молекули води та катіони етилендіаміну en^{2+} , що з'єднані з ними системою водневих зв'язків (рис. 1.9b).

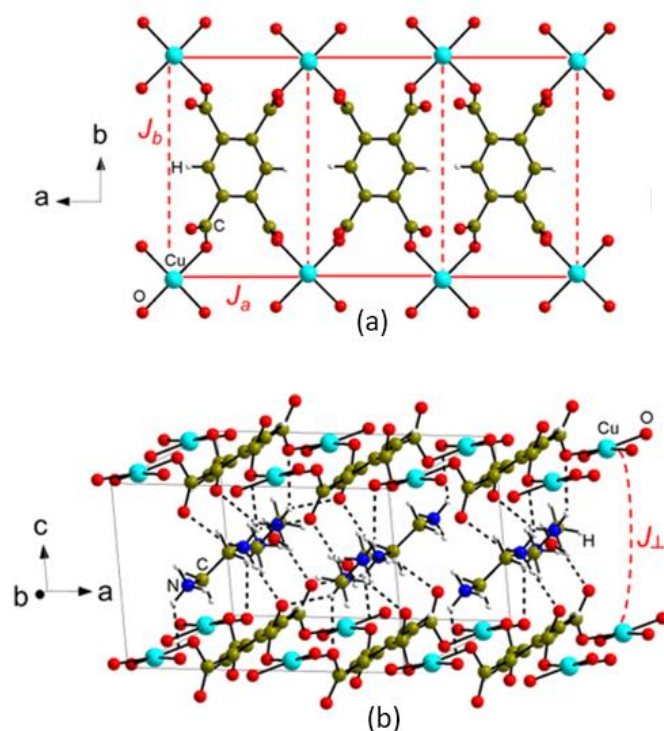


Рис. 1.9. (a) Кристалічна структура шарів $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)]^{2-}$, спроектована на площину ab зі схематичним зображенням прямокутної решітки. (b) Загальна кристалічна структура $\text{CuPMen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Пунктирні лінії позначають водневі зв'язки між шарами. J_{\perp} являє собою схематичну міжплощинну взаємодію [2].

Температурна залежність теплоємності магнітної підсистеми в нульовому магнітному полі була порівняна з результатами моделювання для різних моделей просторової анізотропії: 1D (ланцюг), 2D (квадратна решітка) і прямокутна решітка (рис. 1.10). Найкраще узгодження з експериментальними даними спостерігалося для моделі прямокутної ґратки з антиферромагнітною взаємодією

$\frac{J_1}{k_B} \approx 7,39$ К і значенням просторової анізотропії $R \approx 0,44$.

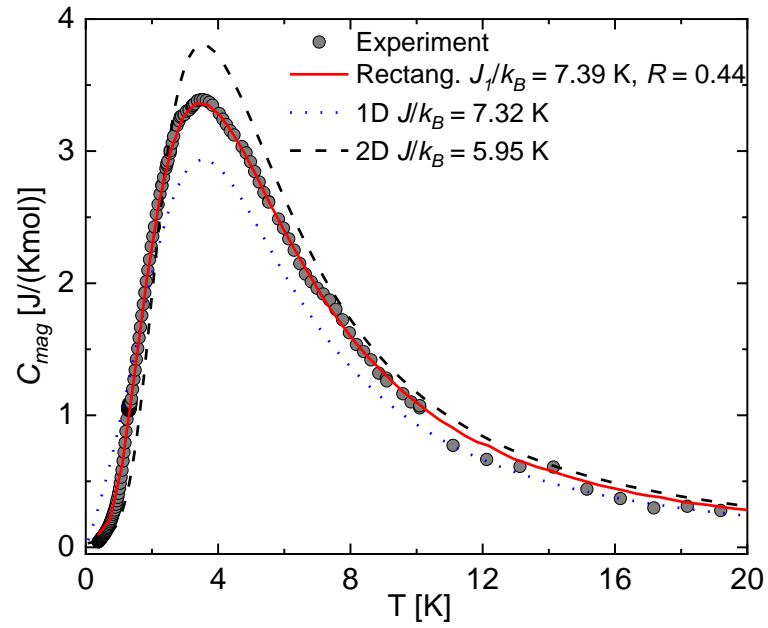


Рис. 1.10. Магнітний внесок у цілкову теплоємність для системи $\text{CuPMen} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ з моделюванням для 1D (пунктирна лінія), 2D (пунктирна лінія) та модель прямокутної решітки з антиферромагнітною внутрішньоланцюговою взаємодією $\frac{J_1}{k_B} \approx 7,39$ K із значенням просторової анізотропії $R \approx 0,44$ (суцільна лінія) [2].

РОЗДІЛ ІІ. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У цій частині дипломної роботи розглядаються експериментальні методи, використані для синтезу порошкоподібного зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. 1. Теплоємність

Експериментальні дані теплоємності порошкового зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у формі спресованої таблетки, були виміряні за допомогою приладу *Physical Property Measurement System* (PPMS). методом релаксації в діапазоні температур від 1,97 К до 29 К в магнітних полях до 9 Тл. Для отримання низькотемпературних даних від 0,39 до 5,74 К в полях до 9 Тл був використаний інструмент *³HeInsert*, який входить до складу вищезгаданого пристрою.

Основна частина експериментальної системи для вимірювання теплоємності зразка складається з теплового екрана, мікрокалориметра та тримача. На рис. 2.1 показано тепловий екран з мікрокалориметром і його внутрішню будову.

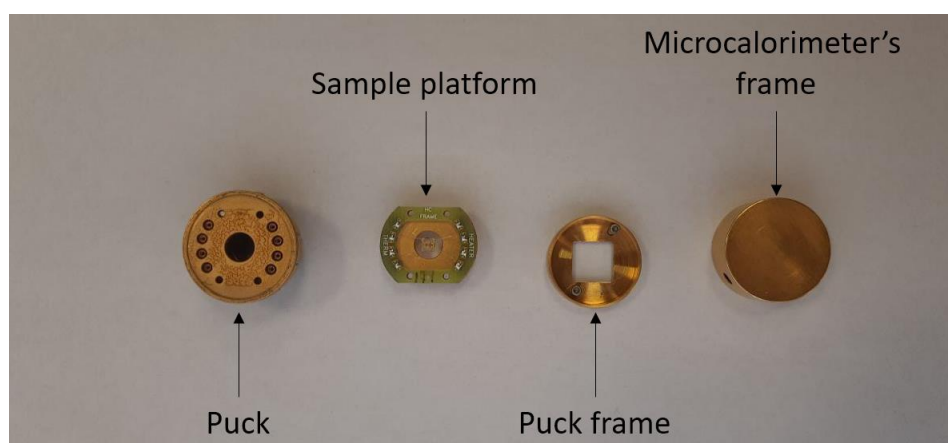


Рис. 2.1. Порожній мікрокалориметр для вимірювання теплоємності за допомогою приладу PPMS.

Перед вимірюванням теплоємності спресована таблетка розмірами $2 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$ була приклеєна за допомогою ап'езону до поверхні мікрокалориметра. Сам мікрокалориметр з'єднаний з рамою шайби за допомогою восьми контактів, які забезпечують механічний, тепловий і електричний контакт. Вимірювання значень теплоємності зразка проводили за допомогою моделі «2 тау».

При простих вимірюваннях передбачається, що зразок і мікрокалориметр мають однакову температуру протягом усього часу вимірювання теплоємності. Якщо ця умова виконується, то можна визначити теплоємність досліджуваного зразка за співвідношенням:

$$C_{exp} \frac{dT}{dt} = -K(T - T_b) + P(t) \quad (2.1)$$

де C_{exp} – сума теплоємностей, яка складається з теплоємності аденди C_{add} та теплоємності зразка C_{samp} , K – теплопровідність дровів між зразком і мікрокалориметром, T_b – температура резервуару, $P(t)$ – потужність під час нагрівання ($P(t) = P_0$) та охолодження ($P(t) = 0$) зразка.

PPMS використовує просту модель для вимірювання теплоємності для вимірювання більшості зразків. Однак, коли тепловий контакт між зразком і мікрокалориметром поганий, програмне забезпечення використовує більш складну модель «2 тау» для вимірювання теплоємності.

Програмне забезпечення *Heat Capacity* використовує модель «2 тау» для вимірювання теплоємності зразка при поганому теплообміні зразка з мікрокалориметром, що викликає різницю температур між ними. Модель «двох тау» імітує ефект теплового потоку з одного боку між мікрокалориметром і зразком, а з іншого боку – між мікрокалориметром і шайбою. Наступні рівняння виражають модель «двох тау»:

$$C_{add} \frac{dT_p}{dt} = P(t) - K(T_{add}(t) - T_b) + K_m (T_{samp}(t) - T_{add}(t)) \quad (2.2)$$

$$C_{samp} \frac{dT_{samp}}{dt} = -K_m (T_{samp}(t) - T_{add}(t)) \quad (2.3)$$

Де K_m – теплопровідність за Ап'езоном між шайбою та мікрокалориметром.

2.2. Намагніченість і магнітна сприйнятливість

Зразок $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у формі порошку був спресований та поміщений в желатинову капсулу, яка, в свою чергу, була розміщена в пластиковій соломинці (рис. 2.2). Температурна та магнітна залежності намагніченості були виміряні на комерційному приладі *Magnetic Property Measurement System* (MPMS) в діапазоні температур від 1,99 до 300 К в магнітних полях до 5 Т. Для отримання низькотемпературних залежностей від 0,46 до 1,76 К в полях 10, 50 і 100 мТл використовувався інструмент *³HeInsert*, який входить до складу вищезгаданого пристрою.

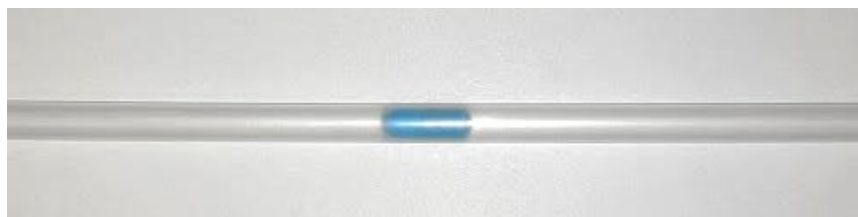


Рис. 2.2. Зразок, використаний для вимірювання температурної та польової залежностей намагніченості на пристрої MPMS.

Експериментальні дані магнітної сприйнятливості були отримані як відношення експериментальних даних намагніченості до прикладеного магнітного поля. Вимірювання проводилися в двох режимах: Zero-Field Cooling (ZFC) і Field Cooling (FC). У режимі ZFC зразок охолоджується до початкової температури в нульовому магнітному полі, потім прикладається магнітне поле і вимірюється температурна залежність намагніченості. У режимі FC зразок охолоджується до початкової температури в ненульовому магнітному полі і тільки після цього вимірюється температурна залежність намагніченості.

2.3. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз був проведений за температури $T = 300$ К у режимі відбиття з геометрією Бреґга-Брентано на багатофункціональному

дифрактометрі *Rigaku Ultima IV*. Зразок у формі порошку був поміщений на скляний тримач. Використовувалася рентгенівська лампа з $\text{Cu-K } \alpha$ -випромінюванням ($\lambda = 0,154$ нм). Дифраговані фотони були сфокусовані за допомогою високошвидкісного мікросмушкового детектора *D/teX Ultra* шляхом сканування в діапазоні 2θ від 10° до 60° з розміром кроку $0,01^\circ$. Виміряна дифрактограма була порівняна з теоретичною дифрактограмою для підтвердження кристалічної структури (рис. 2.3).

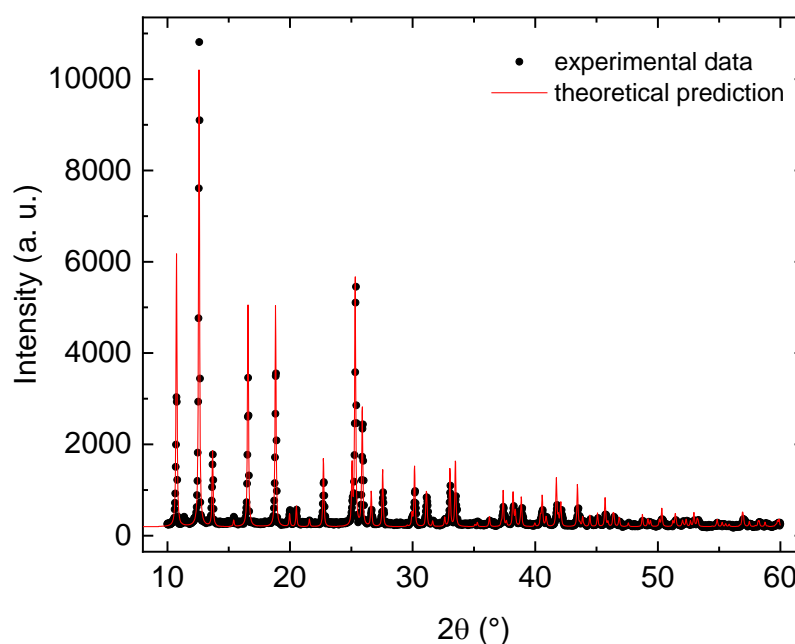


Рис. 2.3. Порівняння експериментальних даних і теоретичного передбачення структури зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Чорні кружечки — експериментальні дані, червона крива — теоретичне передбачення.

2.4. Синтез і будова речовини

Синтез досліджуваної речовини проводили за модифікованою методикою, опублікованою в роботі [15]. Схожа методика була описана і в роботах [16-19].

Кристалічна структура досліджуваної речовини, визначена при температурі 300 К, показала, що даний зразок кристалізується в ромбічній просторовій групі

$Cc2m$ з параметрами елементарної комірки $a = 8,887 \text{ \AA}$, $b = 11,493 \text{ \AA}$, $c = 16,457 \text{ \AA}$ та $Z = 4$. Молекулярна маса досліджуваної речовини становила $425,83 \text{ г/моль}$.

Іони Cu(II) знаходяться в тетраедрично деформованій квадратній площині, що складається з чотирьох різних атомів кисню з чотирьох різних молекул піромелітової кислоти. Чотири некоординованих атома кисню з однакових карбоксильних груп розташовані навколо іонів Cu(II) на відстані $2,8 \text{ \AA}$, утворюючи деформований сфероїд. Молекули води і катіони 1,3-пропандіаміну пов'язують в кристалічній структурі магнітні шари складною конфігурацією водневих зв'язків. Для наочності, лише частина кристалічної структури зображена на рис. 2.4.

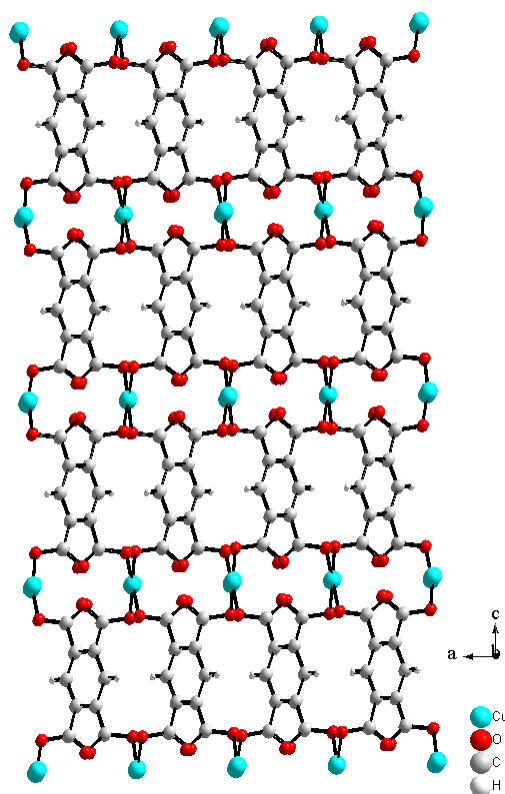


Рис. 2.4. Кристалічна структура речовини $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Молекули води та 1,3-діамінопропану опущені для ясності.

РОЗДІЛ III. ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМИ $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ця частина роботи присвячена аналізу експериментальних даних порошкового зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, які були отримані з вимірювань магнітної сприйнятливості, намагніченості та теплоємності.

3.1. Магнітна сприйнятливість

Магнітна сприйнятливість зразка у формі порошку $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ була виміряна на приладі MPMS в діапазоні температур від 0,46 до 300 К в магнітних полях 10 мТл (рис. 3.1), а також в магнітних полях 50 мТл і 100 мТл (рис. 3.2) в низькотемпературній області. Як бачимо, не спостерігається жодна різниця між даними магнітними сприйнятливості, отриманими в режимі *ZFC* та *FC* в прикладених магнітних полях. Тим не менш, при різних полях в області низьких температур, а саме нижче 1,2 К можна спостерігати поступове розходження даних магнітної сприйнятливості, що можна пояснити переходом досліджуваної системи в магнітно-впорядкований стан при температурі $T_N = 1,20$ К (рис. 3.2).

Повна магнітна сприйнятливість досліджуваної системи, що була зміряна в ході експерименту є сумою парамагнітної та діамагнітної її складових (рівняння 3.1). Діамагнітна складова не залежить від зовнішніх магнітних полів, є постійною в широкому температурному діапазоні та може бути легко оцінена за допомогою таблиці констант Паскаля. Зі знання кристалічної структури діамагнітна складова набуває значення $\chi_{dia} = -1.4544^{-4}$ см³/моль. Віднявши діамагнітну складову повної магнітної сприйнятливості з експериментальних

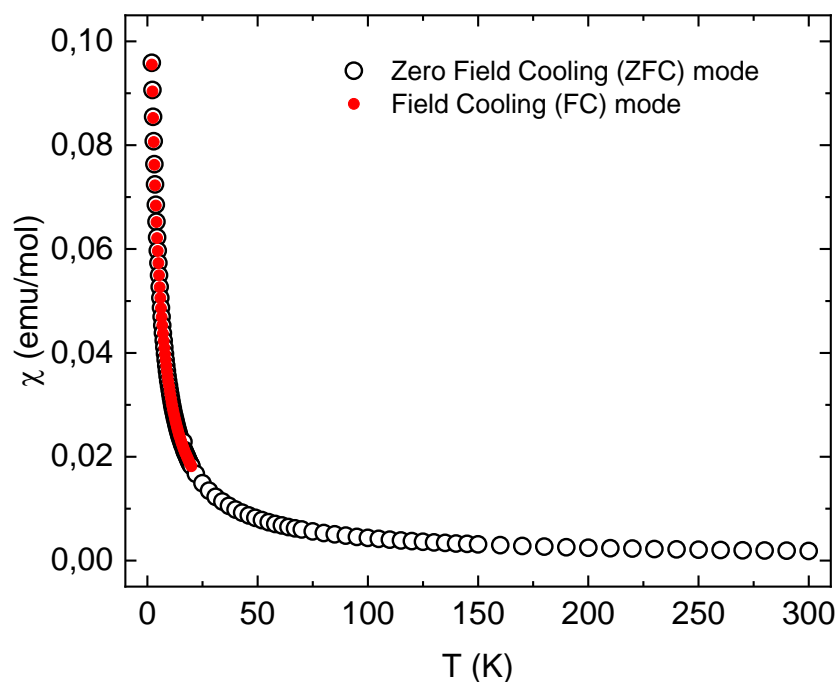


Рис. 3.1. Температурна залежність магнітної сприйнятливості зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в магнітному полі 10 мТл, виміряна в двох режимах ZFC і FC.

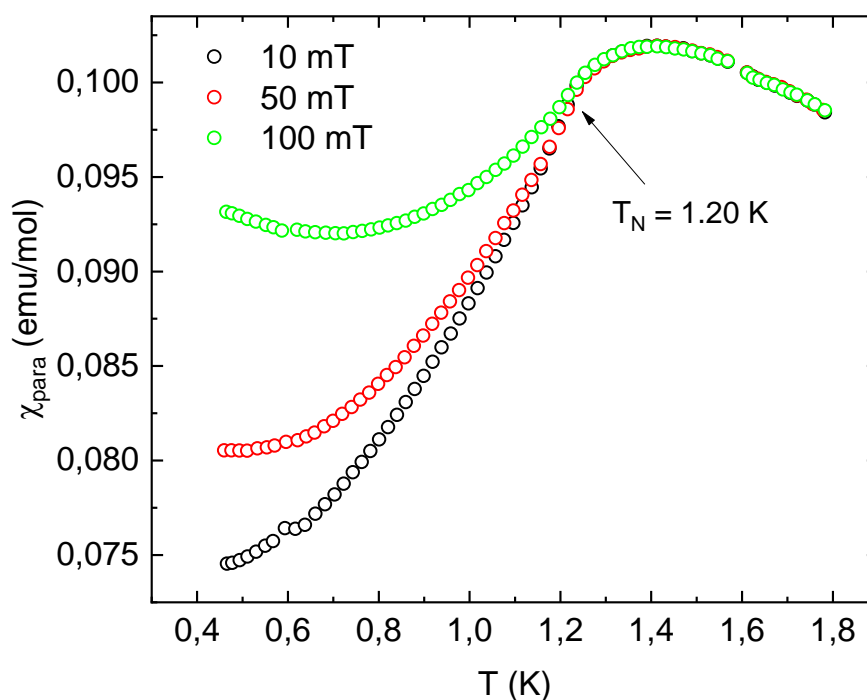


Рис. 3.2. Низькотемпературна частина температурної залежності магнітної сприйнятливості $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в магнітних полях 10, 50 і 100 мТл.

даних, можна отримати температурну залежність парамагнітної χ_{para} складової магнітної сприйнятливості досліджуваної системи:

$$\chi_{para} = \chi_{exp} - \chi_{dia} \quad (3.1)$$

Температурну залежність парамагнітної складової магнітної сприйнятливості, отриману в магнітному полі 10 мТл, можемо аналізувати за допомогою закону Кюрі-Вайса:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_C} \quad (3.2)$$

де C – постійна Кюрі, яка включає g -фактор, θ_C є температурою Кюрі-Вайса. Константу Кюрі можна виразити за допомогою наступного співвідношення:

$$C = \frac{N_a \mu_B^2 g^2 S(S + 1)}{3k_B} \quad (3.3)$$

де N_a – постійна Авогадро, μ_B – магнетон Бора, S – величина спіну, k_B – постійна Больцмана.

Закон Кюрі-Вайса (3.2) можна модифікувати математично так, щоб було можливо його застосувати як лінійну апроксимацію експериментальних даних:

$$\frac{1}{\chi} = \left(- \frac{\theta_C}{C} \right) + \frac{1}{C} T \quad (3.4)$$

де T температура замінюється незалежною змінною x , $\frac{1}{\chi}$ є залежною змінною y , $-\frac{\theta_C}{C}$ і $\frac{1}{C}$ є параметрами лінійної функції a і b , представлені нижче:

$$y = a + bx \quad (3.5)$$

Результат апроксимації експериментальних даних температурної залежності магнітної сприйнятливості за співвідношенням (3.5) в інтервалі температур від 28 К до 150 К наведено на рис. 3.3.

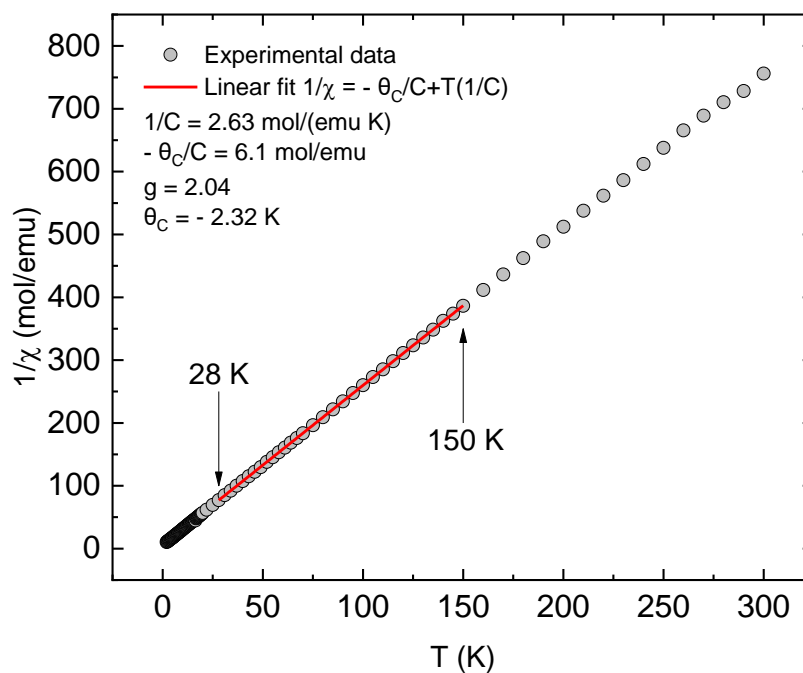


Рис. 3.3. Температурна залежність зворотної магнітної сприйнятливості $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в магнітному полі 10 мТл. Стрілки вказують інтервал апроксимації.

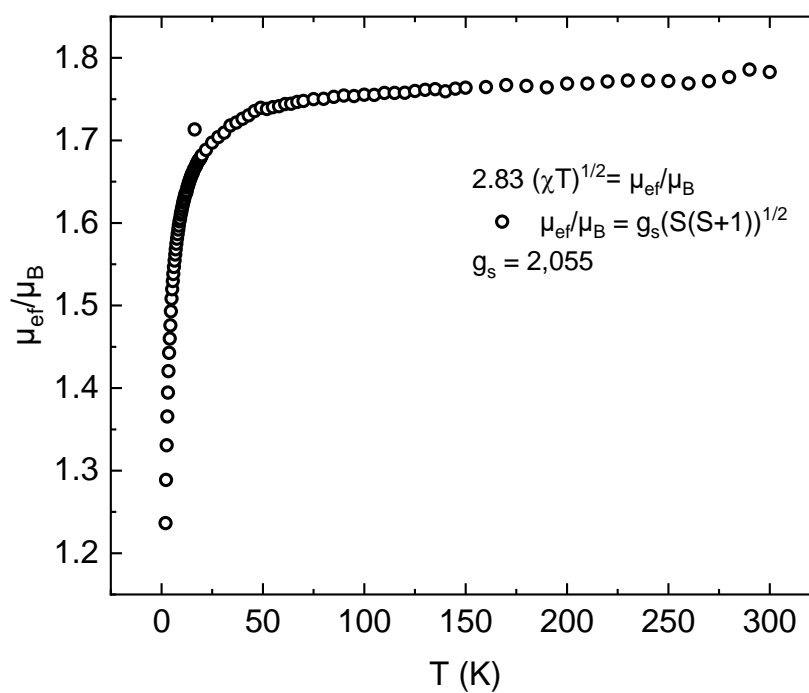


Рис. 3.4. Температурна залежність ефективного магнітного моменту $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Аналізуючи експериментальні дані температурної залежності магнітної сприйнятливості, отримано значення g -фактора $g = 2,04$ і температури Кюрі-Вейса $\theta_C = -2,32$ К. Від'ємне значення температури Кюрі-Вейса вказує на антиферомагнітну природу обмінної взаємодії.

Крім того, отримано температурну залежність ефективного магнітного моменту μ_{eff}/μ_B (рис. 3.4). Ефективний магнітний момент, отриманий модифікацією рівняння (3.2) наведений нижче (за умови, якщо ми припускаємо парамагнітну поведінку досліджуваної системи):

$$\sqrt{\frac{3k_B}{N_a\mu_B^2}}\sqrt{\chi T} = g\sqrt{S(S+1)} \quad (3.6)$$

Можна спостерігати, що від температури 100 К ефективний магнітний момент насичується до значення 1,769, з чого випливає значення g -фактора $g = 2,055$. Отримане значення g -фактора чудово узгоджується зі значенням, отриманим при аналізі температурної залежності сприйнятливості за допомогою закону Кюрі-Вейса. З іншого боку, нижче температури 50 К може спостерігатися швидке зменшення його величини, що пов'язано з утворенням саме антиферомагнітних кореляцій.

На основі знання кристалічної структури досліджуваної системи $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нами було порівняно експериментальні дані температурної залежності магнітної сприйнятливості з моделлю Гайзенбергового антиферомагнетика на прямокутній ґратці для системи зі спіном $S = \frac{1}{2}$ з наявністю антиферомагнітної обмінної взаємодії, яку можна передбачити за результатами аналізу магнітної сприйнятливості за допомогою закону Кюрі-Вейса. Тому експериментальні дані температурної залежності сприйнятливості були апроксимовані співвідношенням (1.2) в інтервалі температур від 1,51 К до 31 К (рис. 3.5). Результатом даної процедури було знайдено, що параметр просторової анізотропії набув значення $R = 1$, а було

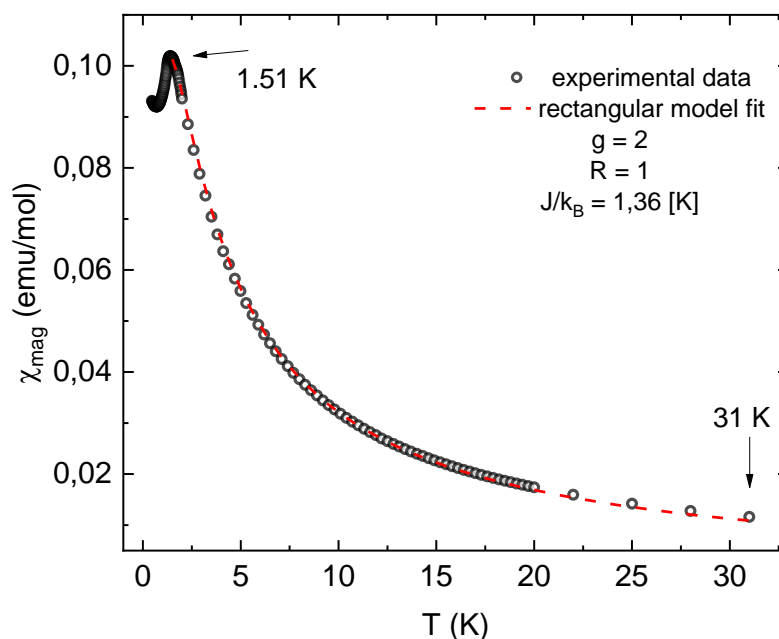


Рис. 3.5. Температурна залежність магнітної сприйнятливості зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ аналізована за моделлю Гайзенбергового внтифероманетика на прямокутній ґратці для системи зі спіном $S = \frac{1}{2}$. Стрілки вказують інтервал апроксимації

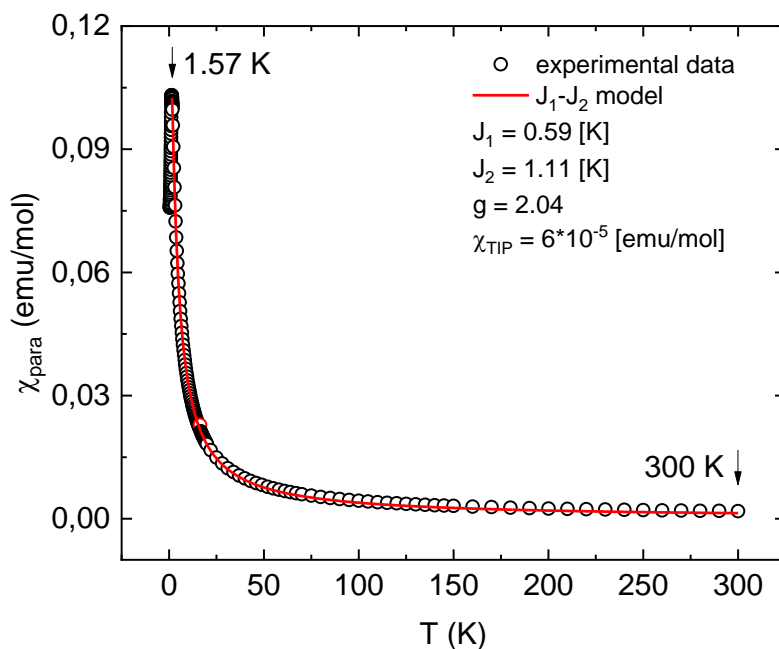


Рис. 3.6. Температурна залежність сприйнятливості зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, проаналізованого за моделлю J_1-J_2 . Стрілки вказують інтервал фітінгу.

отримано значення антиферромагнітної взаємодії $J/k_B = 1,36$ К і g -фактор $g = 2$. На основі цього початкового аналізу досліджувану систему можна охарактеризувати як систему низької розмірності зі спіном $S = \frac{1}{2}$ саме на квадратній ґратці.

Більше того, у досліджуваному випадку можна припустити обмінні взаємодії не лише між двома найближчими сусідами (NN), а й між наступними найближчими сусідами (NNN). На основі цих знань було проаналізовано температурну залежність сприйнятливості досліджуваної системи за допомогою моделі J_1 - J_2 [4] (рис. 3.6). Згодом, використовуючи цю модель, вдалося отримати значення обмінних взаємодій J_1 і J_2 , а також значення g -фактора і значення температурно-незалежного парамагнетизму досліджуваної системи.

Апроксимація температурної залежності сприйнятливості за допомогою моделі J_1 - J_2 дала наступні значення параметрів: $g = 2,04$, $\chi_{TIP} = 6 \cdot 10^{-5}$ см³/моль, $J_1/k_B = 0,59$ К і $J_2/k_B = 1,11$ К.

3.2. Намагніченість

Польова залежність намагніченості зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у формі порошку виміряна в магнітних полях до 5 Тл при температурах 2, 5 К і 10 К показана на рис. 3.7. Для ілюстрації експериментальні дані наведені в порівнянні з функцією Бріллюена, що описує класичний парамагнетик зі спіном $S = \frac{1}{2}$ і g -фактором $g = 2,04$, отриманим з аналізу температурної залежності зворотної магнітної сприйнятливості Кюрі-Вайса. Видно, що експериментальні дані знаходяться значно нижче під теоретичними кривими, що підтверджує наявність обмінної антиферромагнітної взаємодії в досліджуваному зразку. Окрім того, польова залежність намагніченості, виміряна при температурі 0,5 К, наведена на рис. 3.8. Важливо відзначити, що

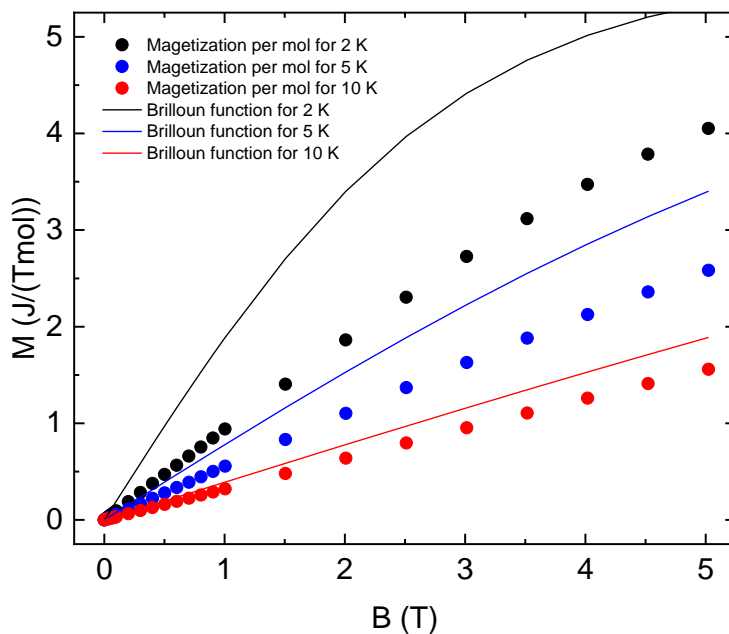


Рис. 3.7. Польова залежність намагніченості системи $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ порівняна з теоретичним прогнозом для $S = \frac{1}{2}$ парамагнетика при температурах 2, 5 і 10 К.

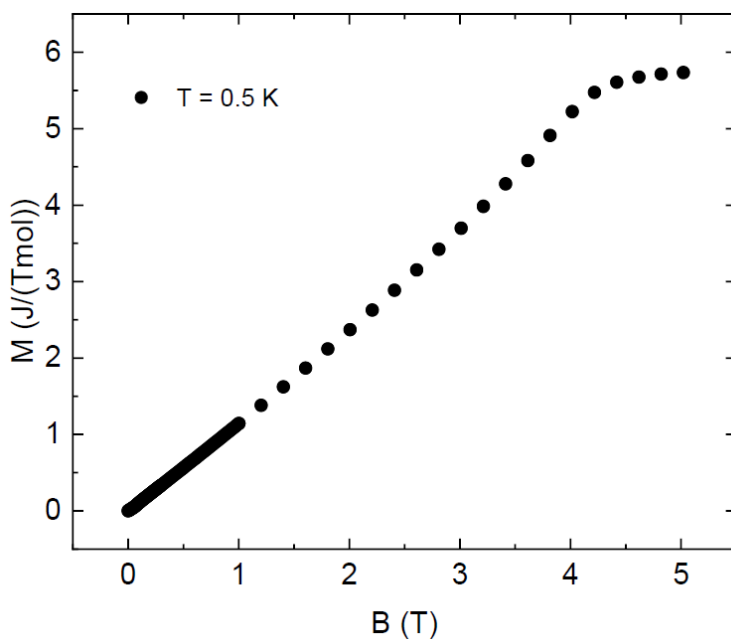


Рис. 3.8. Польова залежність намагніченості системи $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температурі 0,5 К.

при магнітних полях понад 4 Тл спостерігається насичене значення намагніченості.

3.3. Теплоємність

Теплоємність досліджуваної системи вимірювали в нульовому магнітному полі за допомогою приладу PPMS в діапазоні температур від 1,97 до 29 К. Оскільки досліджуваний зразок є ізолятором з точки зору електропровідності, то внесок електронів у загальну теплоємність дорівнює нулю. Це означає, що результуюча теплоємність C_{tot} складається з двох складових: граткової C_{lat} та магнітної C_{mag} :

$$C_{tot} = C_{lat} + C_{mag} \quad (3.7)$$

Перший доданок відповідає за швидке зростання при високих температурах, але з іншого боку, другий викликає невелике збільшення теплоємності при низьких температурах, як показано на рис. 3.9.

Для аналізу окремих складових теплоємності можна використати співвідношення (3.8), в якому в певному інтервалі температур магнітний внесок у теплоємність можна апроксимувати залежністю a/T^2 :

$$C_{tot} = \frac{a}{T^2} + bT^3 + cT^5 + dT^7 \quad (3.8)$$

У наведеному співвідношенні сума останніх трьох членів представляє внесок гратки в теплоємність у відповідному інтервалі температур. Коефіцієнти a , b , c , d представляють параметри апроксимації.

Помноживши рівняння (3.8) на значення T^2 можна привести його до наступного вигляду:

$$C_{tot}T^2 = a + bT^5 + cT^7 + dT^9 \quad (3.9)$$

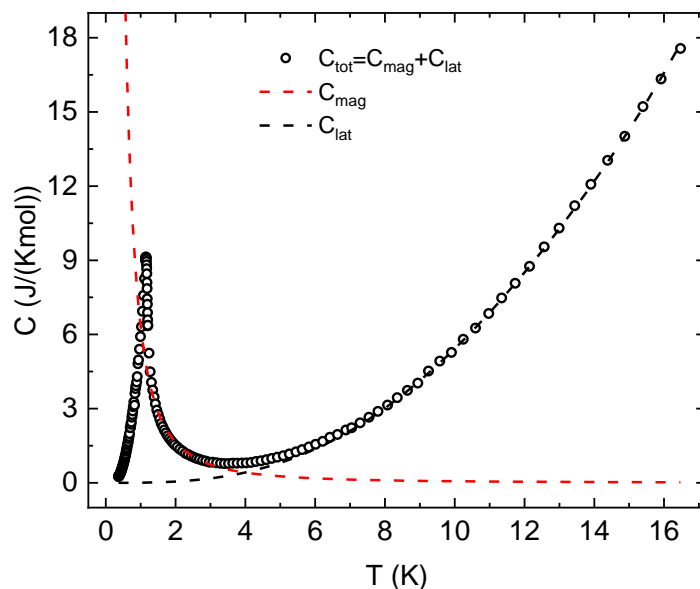


Рис. 3.9. Температурна залежність повної теплоємності $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в нульовому магнітному полі. Круглі символи представляють експериментальні дані теплоємності, чорна пунктирна лінія представляє внесок решітки в теплоємність, а червона пунктирна лінія – магнітний внесок a/T^2 .

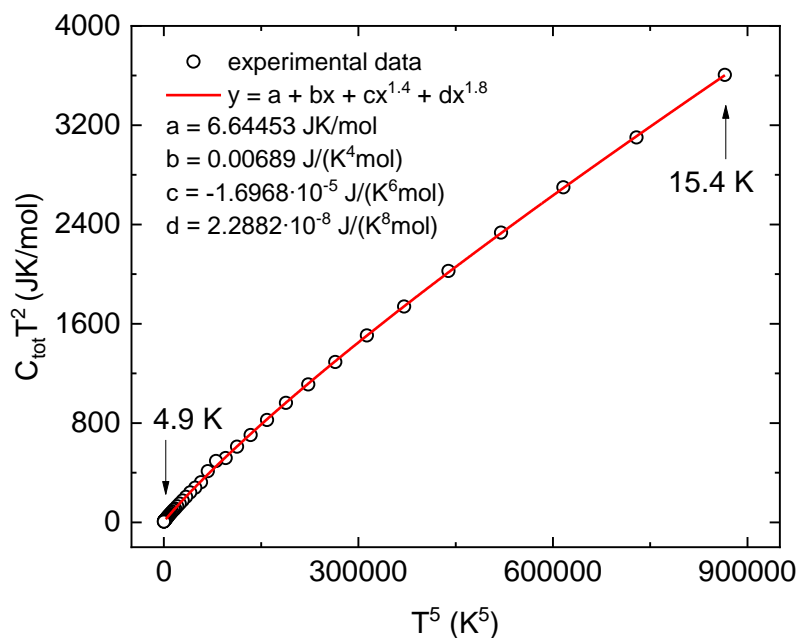


Рис.3.10. Залежність $C_{tot}T^2$ від T^5 для досліджуваної системи $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Суцільна червона лінія представляє фітинг за функцією $y = a + bx + cx^{1.4} + dx^{1.8}$. Стрілки на малюнку позначають температурний інтервал фітингу.

Підставивши T^5 як x , а $C_{tot}T^2$ як y можна отримати рівняння, згідно з яким було проаналізовано температурну залежність теплоємності у відповідному температурному інтервалі з основною метою вилучити вплив ґратки в теплоємність:

$$y = a + bx + cx^{1,4} + dx^{1,8} \quad (3.10)$$

Після застосування співвідношення (3.10) в інтервалі температур від 4,9 К до 15,4 К були отримані значення відповідних параметрів $a = 6.64453 \frac{\text{ДжК}}{\text{моль}}$, $b = 0.00689 \frac{\text{Дж}}{\text{К}^4 \text{моль}}$, $c = -1.6968 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Дж}}{\text{К}^6 \text{моль}}$, $d = 2.2882 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Дж}}{\text{К}^8 \text{моль}}$ (рис. 3.10). Як уже зазначалося, на основі отриманих коефіцієнтів можемо відняти внесок ґратки в повну теплоємність речовини, щоб отримати температурну залежність теплоємності виключно магнітної підсистеми, яка зображена на рис. 3.11 і була розрахована за співвідношенням (3.11):

$$C_{mag} = C_{tot} - (bT^3 + cT^5 + dT^7) \quad (3.11)$$

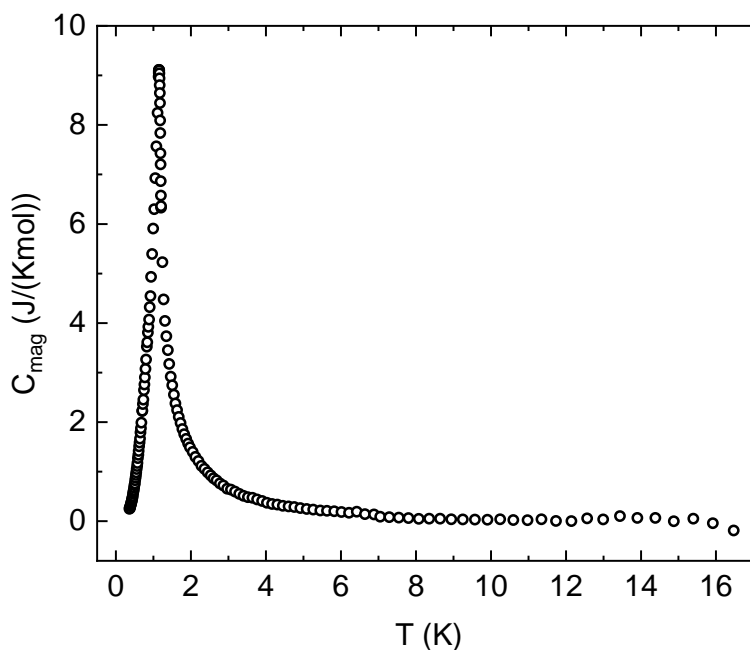


Рис. 3.11. Температурна залежність магнітного внеску теплоємності зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в нульовому магнітному полі.

З температурної залежності магнітної теплоємності можна спостерігати гостру λ -аномалію при температурі $T_N = 1,20$ К, яка вказує на перехід до антиферомагнітно-впорядкованого стану. Важливо відзначити, що отримана температура відмінно узгоджується з температурою переходу, отриманої з даних температурної залежності магнітної сприйнятливості.

Крім того, знаючи параметр b (рівняння 3.8), можна обчислити значення температури Дебая θ_D за допомогою співвідношення:

$$\theta_D = \sqrt[3]{\frac{12}{5} r R \pi^4 \frac{1}{b}} \quad (3.12)$$

де r – кількість коливних груп у молекулі (в нашому випадку $r = 9$), і R – універсальна газова стала. Для досліджуваного зразка значення температури Дебая дорівнює $\theta_D = 136.42$ К. Низьке значення цієї температури свідчить про м'якість кристалічної структури досліджуваної речовини за рахунок великої кількості водневих зв'язків.

Теоретичне значення повної магнітної ентропії досліджуваної системи $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ як системи зі спіном $S = \frac{1}{2}$ можна визначити за допомогою співвідношення:

$$S_{max} = R \ln(2S + 1) = R \ln 2 \approx 5.76 \text{ Дж}/(\text{Кмоль}) \quad (3.13)$$

З іншого боку, цю величину можна обчислити за даними теплоємності в нульовому магнітному полі. Тоді результуючу ентропію магнітної підсистеми можна виразити за допомогою співвідношення:

$$S_{exp} = S_1 + S_2 + S_3 \quad (3.14)$$

де S_2 – результат інтегрального розрахунку безпосередньо з експериментальних даних в інтервалі температур від 0,39 К до 15,4 К, а ентропії S_1 і S_3 отримано шляхом екстраполяції а подальшого інтегрування значень з низькотемпературної та високотемпературної областей теплоємності.

Значення другого доданка отримано за допомогою чисельного інтегрування за співвідношенням знайдемо наступним чином:

$$S_2 = \int_{0,36}^{14,39} \frac{C_{mag}(T)}{T} dT \approx 5.51 \text{ Дж/(Кмоль)} \quad (3.15)$$

У високотемпературному інтервалі для магнітного внеску теплоємності використано наближення $\frac{a}{T^2}$, де $a = 6.64453 \frac{\text{ДжК}}{\text{моль}}$:

$$S_3 = \int_{14,396}^{\infty} \frac{C_{mag}(T)}{T} dT = \int_{14,396}^{\infty} \frac{a}{T^3} dT \quad (3.16)$$

Ентропія S_3 приймає значення $S_3 = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/(Кмоль)}$. При низьких температурах теплоємність магнітної системи можна наближено визначити функцією AT^α , де параметри функції A, α можемо визначити фітінгом експериментальних даних в низькотемпературній області від $T=0,36 \text{ К}$ до $T=0,59$ (рис.3.12).

Значення ентропії S_1 на основі отримання значень зазначених параметрів розраховується за співвідношенням:

$$S_1 = \int_0^{0,36} \frac{C_{mag}(T)}{T} dT = \int_0^{0,36} \frac{AT^\alpha}{T} dT \quad (3.17)$$

і набуває значення $S_1 = 9.5 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/(Кмоль)}$. Зрештою, загальна магнітна ентропія, що була визначена з експериментальних розрахунків набуває значення $5,62 \text{ Дж/(Кмоль)}$, що чудово узгоджується із теоретичною магнітною ентропією (рівняння 3.13).

Знаючи кристалічну структуру досліджуваної системи $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, експериментальні дані температурної залежності теплоємності були порівняні з моделлю Гайзенберга на прямокутній решітці для

системи зі спіном $S = \frac{1}{2}$ з наявністю антиферомагнітної обмінної взаємодії для різних можливих значень параметра просторової анізотропії R .

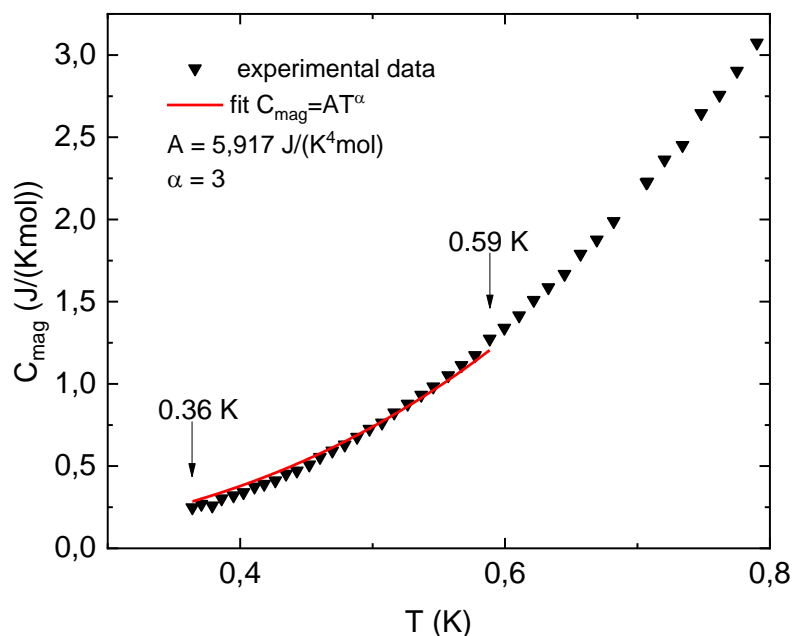


Рис. 3.12. Апроксимація низькотемпературної залежності магнітного внеску теплоємності зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в нульовому магнітному полі за допомогою функції AT^α .

Через наявність великої λ -аномалії в експериментальних даних теплоємності у нульовому магнітному полі та внаслідок неспростереження округлого максимума, було аналізовано низхідну частину експериментальних даних. На основі цього підходу були отримані можливі значення просторової анізотропії з відповідними значеннями обмінних взаємодій J/k_B , які наведені в табл. 3.1. Для ілюстрації наведено порівняння експериментальних даних теплоємності з теоретичними моделями для значень просторової анізотропії 0,1 і 1 (рис. 3.13). З табл. 3.1 можна побачити, що у випадку анізотропії типу квадрат ($R = 1$), обмінна взаємодія набуває значення $J/k_B = 1,33 \text{ K}$. Це значення дуже близьке до значення обмінної взаємодії $J/k_B = 1,36 \text{ K}$, що було отримано шляхом аналізу температурної залежності магнітної сприйнятливості. На підставі цього

висновку можна зробити висновок, що досліджувану систему $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у першому наближенні можна розглядати як антиферромагнетик Гайзенберга зі спіном $S = \frac{1}{2}$ на квадратній решітці.

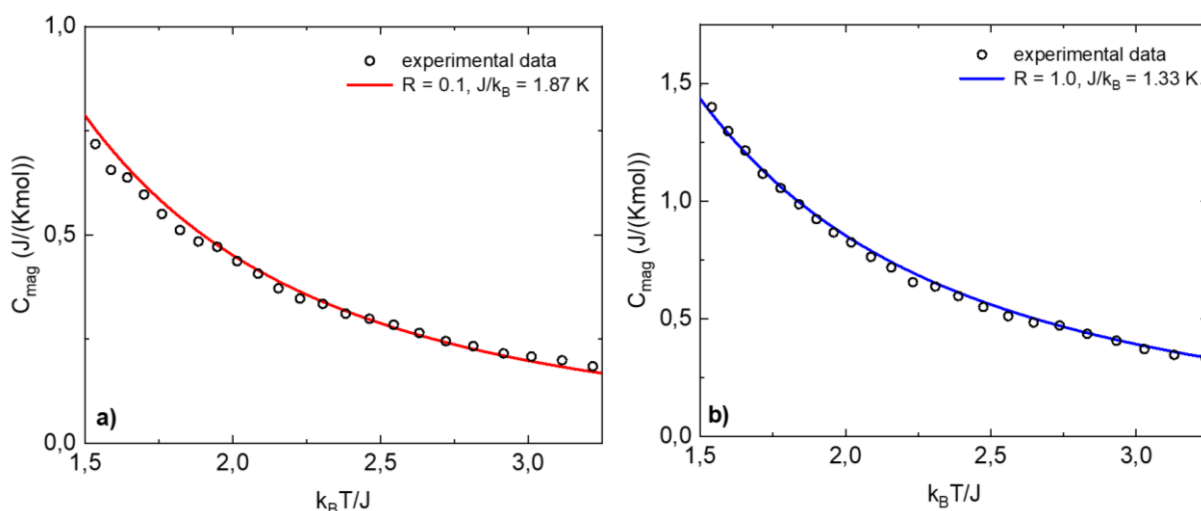


Рис. 3.13. Температурна залежність магнітної теплоємності порошкового зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в нульовому магнітному полі порівняна з моделлю Гайзенберга на прямокутній решітці для системи з спіном $S = \frac{1}{2}$ з наявністю антиферромагнітної обмінної взаємодії для значень параметра просторової анізотропії 0,1 (а) і 1 (б).

Табл 3.1. Залежність величини обмінної взаємодії J/k_B від параметра просторової анізотропії R у нульовому магнітному полі для різних значень параметра просторової анізотропії R .

R	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1.0
J/k_B , К	1.87	1,86	1.82	1.77	1.70	1.63	1.56	1.48	1.40	1.33

У наступній частині даної роботи були проаналізовані дані про температурну залежність теплоємності в різних магнітних полях до 9 Тл (рис.

3.14). На ньому видно, що зі збільшенням величини магнітного поля положення піку теплоємності зміщується в бік нижчих температур, а в магнітних полях понад 5 Тл у заданому інтервалі температур λ -аномалії не спостерігається. Залежність температури фазового переходу від величини магнітного поля зведена в табл. 3.2, на основі якої для досліджуваної системи $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ була побудована магнітна фазова діаграма (рис. 3.15). З фазової діаграми видно, що температура фазового переходу зменшується зі збільшенням величини магнітного поля. Така поведінка характерна для антиферомагнітної системи зі спіном $S = \frac{1}{2}$. На підставі польової залежності фазового переходу до магнітно-впорядкованого стану можна передбачити, що величина магнітного поля насичення буде більше 4 Тл. Варто згадати, що ці дані корелюють з висновками аналізу польової залежності намагніченості при температурі $T=0,5$ К.

Табл 3.2. Температурна залежність фазового переходу T_N від величини зовнішнього магнітного поля

B, T	0	1	3	3.5	4
T_N, K	1,20	1,153	0,883	0,764	0,607

Як уже зазначалося, досліджувану систему $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можна розглядати в першому наближенні як антиферомагнетик Гайзенберга зі спіном $S=\frac{1}{2}$ на квадратній решітці зі значенням обмінної взаємодії $J/k_B \approx 1,36$ К. На підставі величин обмінної взаємодії та g -фактора можна розрахувати величину магнітного поля насичення за допомогою моделі на для класичного випадку квадратної ґратки [10]:

$$\frac{g\mu_B B_{sat}}{J} = 4 \quad (3.18)$$

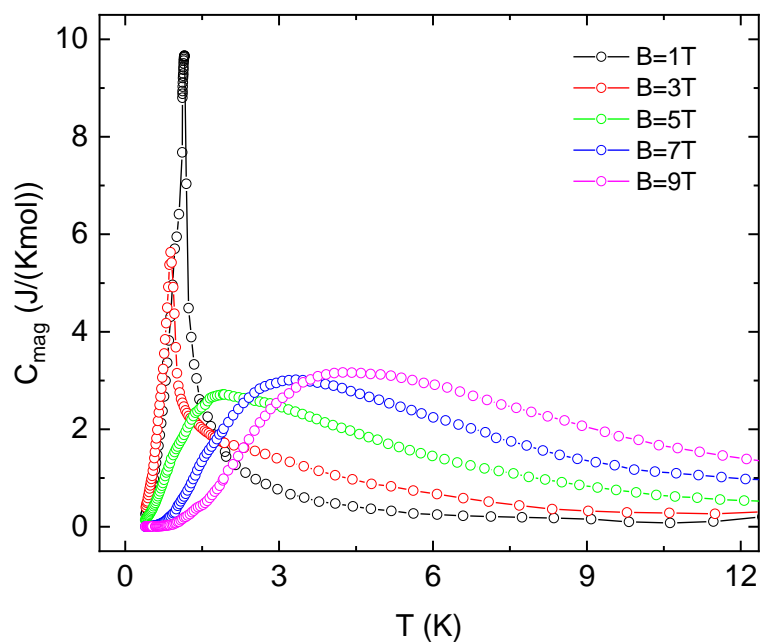


Рис. 3.14. Температурна залежність магнітної теплоємності зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в різних магнітних полях (чорний колір – 1Тл, червоний – 3Тл, зелений – 5Тл, синій – 7Т, фіолетовий – 9Т).

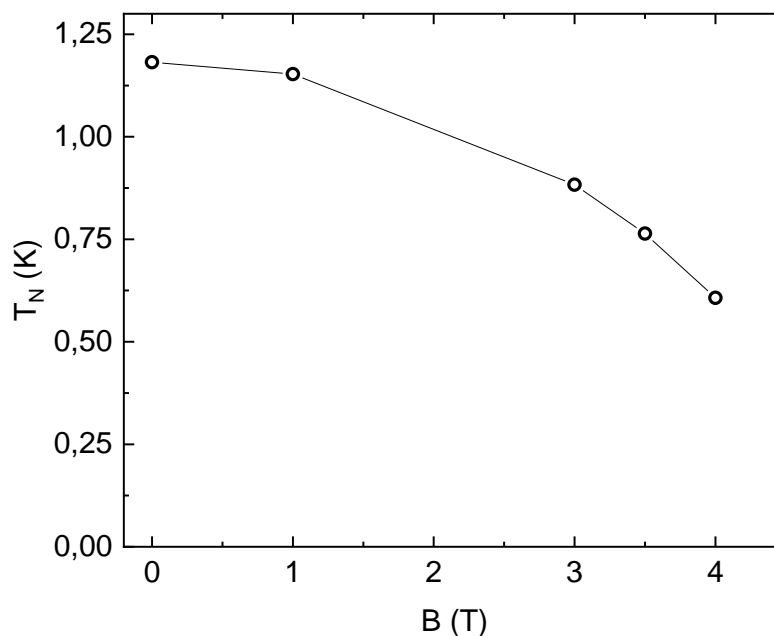


Рис. 3.15. Магнітна фазова діаграма системи $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Підставивши відповідні значення в (3.18) отримаємо значення поля насичення $B_{sat} = 4.05$ Т, яке відмінно узгоджується зі значенням, отриманим з даними намагніченості. Теоретичні дослідження [20] показали, що у двовимірних системах при значеннях поля вищих ніж поля насичення, зростання максимуму теплоємності обумовлено енергетичним бар'єром Δ у спектрі спінового збудження:

$$\Delta = g\mu_B(B - B_{sat}) \quad (3.19)$$

$$C_{mag} = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right) \quad (3.20)$$

Апроксимацією залежності теплоємності в магнітному полі 7 Тл згідно з (3.20) отримано значення параметрів $A = 26,53788$ Дж/моль і $\Delta/k_B = 4,42921$ К (рис. 3.16). На підставі апроксимації визначено $B_{sat} = 3.77$ Т, що відносно добре узгоджується з розрахованим вище значенням решітці. Відхилення викликане тим, що (3.20) дає найкращу згоду для полів, що значно більше поля насичення

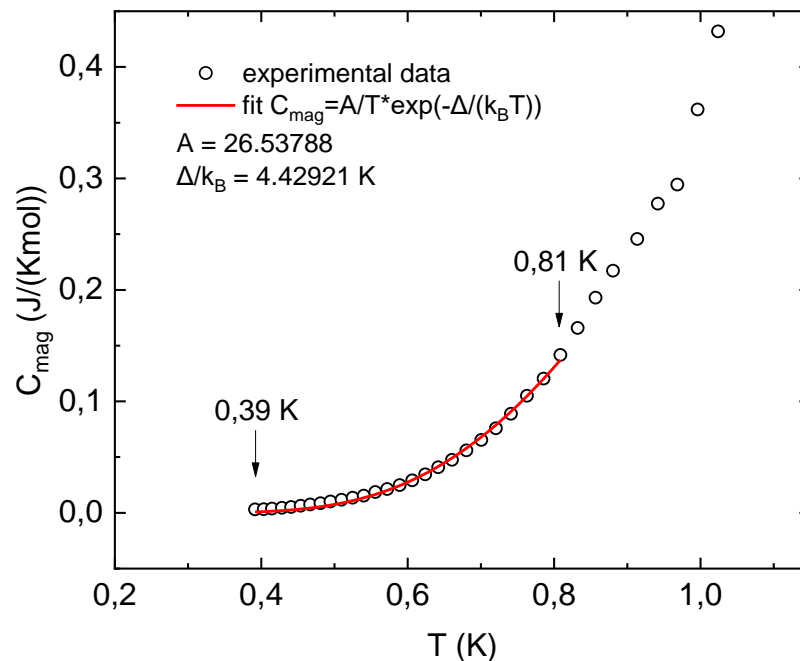


Рис. 3.16. Апроксимація експериментальних даних теплоємності в магнітному полі 7 Тл за допомогою співвідношення (3.20).

ВИСНОВКИ

В ході виконання кваліфікаційної роботи магістра проведено аналіз експериментальних даних намагніченості, магнітної сприйнятливості та теплоємності зразка $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у формі порошку в температурному діапазоні від 0,38 до 300 К в магнітних полях до 9 Тл, отримані на приладах PPMS та MPMS.

1. Аналіз даних магнітної сприйнятливості показав, що досліджувану систему $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в першому наближенні можна охарактеризувати як квазінизькорозмірний антиферромагнетик Гейзенберга на квадратній решітці зі значенням антиферромагнітної обмінної взаємодії $J/k_B = 1,38$ К та відповідним значенням g -фактора $g = 2,04$. Водночас, аналіз даних теплоємності в нульовому магнітному полі також підтверджує добру кореляцію цієї моделі з експериментом.

2. Дослідження температурної залежності магнітної сприйнятливості і теплоємності в нульовому магнітному полі однозначно вказали на наявність магнітного фазового переходу до магнітно-впорядкованого стану при температурі $T_N = 1,20$ К.

3. Було розраховане значення магнітного поля насичення для моделі Гейзенберга на квадратній сітці $B_{sat} = 4,05$ Тл, що чудово узгоджується з експериментальним значенням із польової залежності намагніченості при температурі 0,5 К.

4. На основі структури і магнітної фазової діаграми в досліджуваній системі $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можна також очікувати більш сильного впливу міжплощинних магнітних кореляцій.

5. Порівняно з аналогічними дослідженими системами, що містять піромелітову кислоту, виявлено, що інший тип просторового розподілу водневих зв'язків впливає на магнітні властивості антиферромагнетика Гейзенберга на просторово анізотропній ґратці зі спіном $S = \frac{1}{2}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Nath R., Padmanabhan M., Baby S., Thirumurugan A., Ehlers D., Hemmida M., Krug von Nidd H.-A., Tsirlin A.A. Quasi-two-dimensional $S=1/2$ magnetism of $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4][\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]_2$ // *Physical Review B* – 2015. – V. 91, №5.
2. Danylchenko P., Tarasenko R., A. Orendáčová, J. Strečka, E. Čížmár, V. Tkáč, M. Orendáč, Magnetic properties of $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4][\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – a quasi-two-dimensional $S=1/2$ antiferromagnet on rectangular lattice // *Надіслане до Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2023.
3. Capriotti L., Becca F., Parola A., Sorella S. Resonating Valence Bond Wave Functions for Strongly Frustrated Spin Systems // *Physical Review Letters* – 2001. – V. 87, № 9.
4. Rosner H., Singh R. R. P., W. Zheng W. H., Oitmaa J., Pickett W. E. High-temperature expansions for the J_1 - J_2 Heisenberg models: Applications to ab initio calculated models for $\text{Li}_2\text{VO}\text{SiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{VO}\text{GeO}_4$ // *Physical Review B* – 2003. – V.67.
5. Sebastian S.J., Somesh K., Nandi. M and others // *Quasi-one-dimensional magnetism in the spin-1/2 antiferromagnet $\text{BaNa}_2\text{Cu}(\text{VO}_4)_2$* – 2021. – V. 103.
6. Guchhait S., Ambika D.V., Ding Q.-P., Uhlarz M., Furukawa Y., Tsirlin A.A., Nath R. Deformed spin-1/2 square lattice in antiferromagnetic $\text{NaZnVOPO}_4(\text{HPO}_4)$ // *Physical Review B* – 2022. – V.106.
7. Guchait S., Baby S., Padmanabhan. M., Medhi A., Nath R. Quasi-two-dimensional magnetism in spin-1/2 square lattice compound $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4][\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Europhysics Letters* – 2021. – V.133, №5.
8. Tarasenko R., Vinnik O., Potocnak I., Zakutanska K., Kotvytska L., Zalenak V., Orendac M., Tomasovicova N., Orendacova A. The crystal structure, lattice dynamics and specific heat of $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$) metal-organic compounds // *Materials Today Communications* – 2022. – V.33.

9. Sharath K.C., Amal S., Athira S., Singh R., Kakarlamudi A. C., Andrews P. A., Reddy. S., Jaiswal-Nagar D. // One-dimensional magnetism in a facile spin 1/2 Heisenberg antiferromagnet with a low saturation field // *CrystEngComm* – 2022. – V.27.

10. Orendacova A., Tarasenko R., Tkac V., Cizmar E., Orendac M., Feher A. Interplay of Spin and Spatial Anisotropy in Low-Dimensional Quantum Magnets with Spin 1/2 // *Crystals* – 2018. – V.9, №6.

11. Keith B. C., Landee C. P., Valleau T., Turnbull M. M., Harrison N., Two-dimensional spin-1/2 rectangular Heisenberg antiferromagnets: Simulation and experiment // *Physical Review B* – 84 (2011) 104442.

12. Correa C. A., Poupon M.M.D., Petricek V., Tarasenko R., Mihalik M., Legut D., Wdowik U., Orendacova A. Phase Transformation in Quasi-Two-Dimensional Quantum Antiferromagnet Cu(tn)Cl₂ (tn = 1,3-Diaminopropane) // *The Journal of Physical Chemistry* – 2022. – V.126, №34.

13. Lederová L., Orendáčová A., Chovan J., Strečka J., Verkholyak T., Tarasenko R., Legut D., Sýkora R., Čižmár E., Tkáč V., Orendáč M., Feher A. Realization of a spin-1/2 spatially anisotropic square lattice in a quasi-two-dimensional quantum antiferromagnet Cu(en)(H₂O)2SO₄ // *Physical Review B* – 2017. – V. 95, №5.

14. Lederová L., Orendáčová A., Tarasenko R., Karl'ová K., Strečka J., Gendiar A., Orendáč M., Feher A. Interplay of magnetic field and interlayer coupling in the quasi-two-dimensional quantum magnet Cu(en)Cl₂: Realization of the spin-1/2 rectangular/zigzag square Heisenberg lattice // *Physical Review* – 2019. – V. 100, №13.

15. Poleti D., Karanović L. 1,3-Propanediammonium [μ -4-1,2,4,5-benzenetetracarboxylato(4-)]copper(II) dihydrate with a microporous structure // *Journal of the Serbian Chemical Society* – 2005. – V. 70 №.12.

16. Cuccoli A., Roscilde T., Vaia R., Verrucchi P. Field-induced XY behavior in the SÄ12 antiferromagnet on the square lattice // *Physical Review B* – 2003. – V. 68.

17. Baranová L., Orendáčová A., Čižmár E., Tarasenko R., Tkáč V., Orendáč M., Feher A. Fingerprints of field-induced Berezinskii–Kosterlitz–Thoules transition in

quasi-two-dimensional $S=1/2$ Heisenberg magnets $\text{Cu(en)(H}_2\text{O)}_2\text{SO}_4$ and Cu(tn)Cl_2 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2016. – V. 404.

18. Orendáčová A., Čižmár E., Sedláková L., Hanko J., Kajňaková M., Orendáč M., Feher A., Xia J.S., Yin Y., Pajeroski D. M., Meisel M. M., Zeleňák V., Zvyagin S., Wosnitza J. Interplay of frustration and magnetic field in the two-dimensional quantum antiferromagnet Cu(tn)Cl_2 // Physical Review B – 2009. – V. 80.

19. Kubus M., Lanza A.E., Scatena R., dos Santos L.H.R., Wehinger B., Casati N and others. Quasi-2D Heisenberg Antiferromagnets $[\text{CuX}(\text{pyz})_2](\text{BF}_4)$ with $X = \text{Cl}$ and Br // Inorganic Chemistry – 2018. – V.57, №9.

20. Bonner J. C., Fisher M. E. Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling // Physical Review – 1964. – V. 135, №.3A.

АПРОБАЦІЯ

Висновки і результати даної роботи були апробовані на студентській науковій конференції «ŠTUDENTSKÁ VEDECKÁ KONFERENCIA 2023» в місті Кошице, Словаччина, 19.04.2023.



Diplom

Bc. Illia Kozin

za

2. miesto

v súťaži o najlepšiu študentskú vedeckú prácu
fakultného kola Študentskej vedeckej konferencie
Prírodovedeckej fakulty Univerzity P. J. Šafárika v Košiciach

Názov príspevku: Experimentálne štúdium magnetických vlastností
nízkorozmerných systémov so spinom $\frac{1}{2}$

Sekcia: Fyzika kondenzovaných látok a teoretická fyzika

V Košiciach 19. apríla 2023

Roman Soták
doc. RNDr. Roman Soták, PhD.
dekan