



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-18-0197

Relaxačné procesy v kvantových magnetických systémoch

Zodpovedný riešiteľ **doc. RNDr. Alžbeta Orendáčová, DrSc.**

Príjemca

Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach - Prírodovedecká fakulta

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Slovenská technická univerzita v Bratislave

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Vysoká škola chemicko - technologická v Prahe, ČR; Fyzikálny ústav ČSAV v Prahe, ČR; University of Aveiro, Portugalsko; Univerzita Palackého, Olomouc, ČR; IT4 Innovations, Ostrava, ČR; ISM-CNR, Rím Taliansko; Institute of Nuclear Physics PAN, Kraków, Poľsko; Université de Sfax, Tunisko; Jan Kochanowski University, Kielce, Poľsko;

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

nie sú, projekt má charakter základného výskumu

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

L. Lederová, A. Orendáčová, R. Tarasenko, K. Karl'ová, J. Strečka, A. Gendiar, M. Orendáč, A. Feher: 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. Phys. Rev. B 100, 134416 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.100.134416.
B. Brachňáková, S. Matejová, J. Moncol, R. Herchel, J. Pavlik, E. Moreno-Pineda, M. Ruben, I. Šalitroš: Stereochemistry of Coordination Polyhedra vs. Single Ion Magnetism in Penta- and hexacoordinated Co(II) Complexes with Tridentate Rigid Ligand. Dalton Transactions 49 (2020) 1249. DOI: 10.1039/c9dt04592a
H. Čenčariková, J. Strečka: Unconventional strengthening of the bipartite entanglement of a mixed spin-(1/2,1) Heisenberg dimer achieved through Zeeman splitting. Phys. Rev. B 102 (2020) 184419. doi: 10.1103/PhysRevB.102.184419
M. Lach, M. Žukovič: New ordered phase in geometrically frustrated generalized XY model. Phys. Rev. E 102 (2020) 032113. doi: 10.1103/PhysRevE.102.032113
J. Pavlik, P. Masárová, I. Nemec, O. Fuhr, M. Ruben, I. Šalitroš: Heteronuclear Iron(III) – Schiff Base Complexes with the Hexacyanidocobaltate(III) Anion: On the Quest To Understand the Governing Factors of Spin Crossover. Inorg. Chem. 59 (2020) 2747 – 2757. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03097>
V. Tkáč, R. Tarasenko, E. Čižmára, A. Orendáčová, K. Tibenská, J. Holubová, E.

Černošková, Z. Černošek, M. Orendáč:
Spin relaxation in $3\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$ phosphate glass – The role of low-energy vibrational modes, *Journal of Alloys and Compounds* 851 (2021) 156910.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156910>

P. Hrubovčák, A. Zeleňáková, V. Zeleňák, D. Peddis, D. Fiorani:
Magnetic relaxation process determination in the Co/Au nanoparticle system.
Phys. Rev. B 102 (2020) 024433.
doi: 10.1103/PhysRevB.102.024433

K. Kotrlé, I. Nemec, J. Moncol, E. Čižmár, R. Herchel: 3d–4f magnetic exchange interactions and anisotropy in a series of heterobimetallic vanadium(IV)–lanthanide(III) Schiff base complexes, *Dalton Trans.* 50 (2021) 13883.
<https://doi.org/10.1039/D1DT01944A>

J. Juráková, J. Midlíková, J. Hrubý, A. Kliuikov, V.T. Santana, J. Pavlik, J. Moncol',; E. Čižmár, M. Orlita, I. Mohelský, P. Neugebauer, D. Gentili, M. Cavallini, I. Šalitroš, Pentacoordinate Cobalt(II) Single Ion Magnets with Pendant Alkyl Chains: Shall We Go for Chloride or Bromide?
Inorg. Chem. Front. 9, 1179–1194 (2022).
DOI: 10.1039/D1QI01350E

R. Tarasenko, O. Vinnik, I. Potočný, K. Zakuťanská, L. Kotvytska, V. Zeleňák, M. Orendáč, N. Tomašovičová, A. Orendáčová, The crystal structure, lattice dynamics and specific heat of $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}_2$ (M = Zn, Cu) metal-organic compounds.
Materials Today Communications 33, 104221 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104221>

C. A. Corrêa, M. Poupon, V. Petříček, R. Tarasenko, M. Mihálik, D. Legut, U. D. Wdowik, and A. Orendáčová, Phase Transformation in Quasi-Two-Dimensional Quantum Antiferromagnet $\text{Cu}(\text{tn})\text{Cl}_2$ (tn = 1,3-Diaminopropane).
J. Phys. Chem. C 126, 14573 (2022).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04261>

A. Zeleňáková, P. Hrubovčák, A. Berkutova, O. Šofranko, N. Kučerka, O. Ivankov, A. Kuklin, V. Girman, V. Zeleňák, Gadolinium - oxide nanoparticles for cryogenic magnetocaloric applications, *Scientific Reports* 12 (2022) 2282
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-06132-8>

V. Neubertová, O. Guselnikova, Y. Yamauchi, A. Olshtrem, S. Rimpelová, E. Čižmár, M. Orendáč, J. Duchon, L. Volfová, J. Lancok, V. Herynek, P. Fitl, P. Ulbrich, L. Jelinek, P. Schneider, J. Kosek, P. Postnikov, Kolská Z., Švorčík V., S. Chertopalov, O. Lyutakov, Covalent functionalization of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}$ MXene flakes with Gd-DTPA complex for stable and biocompatible MRI contrast agent, *Chemical Engineering Journal* 446, 136939, (2022).
DOI: 10.1016/j.cej.2022.136939

J. Černák, L. Kresáková, R. Tarasenko, A. Doroshenko, M. Orendáč, L. Jankovič, J., Madejová, Intercalation of $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ complex cation into synthetic saponite: Preparation, characterization and magnetic properties, *Applied Clay Science* 231 (2023), 106728. DOI: 10.1016/j.clay.2022.106728

Y.G. Pashkevich, E.L. Fertman, A.V. Fedorchenko, D.E.L. Vieira, C.S. Neves, R.Y. Babkin, A.A. Lyogenkaya, R. Tarasenko, V. Tkáč, E. Čižmár, A. Feher, A.N. Salak, Magnetic ordering in Co^{2+} containing layered double hydroxides via the low-temperature heat capacity and magnetisation study, *Appl. Clay Sci.* 233 (2023) 106843.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106843>

P. Baloh, V. Tkáč, R. Tarasenko, M. Orendáč, A. Orendáčová, O. Mitsa, V. Mitsa, R. Holomb, A. Feher, Relation between nanocluster approximation and Soft-Potential Model, the role of keystone nanocluster in the thermal conductivity, *Journal of Non-Crystalline Solids* 600 (2023) 122040.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122040

Uplatnenie výsledkov projektu

Keďže sa jednalo o projekt základného výskumu, uplatnenie výsledkov projektu priamo do aplikačnej praxe nie je. Avšak dosiahnuté výsledky prispeli k posunu poznania či už v oblasti prípravy materiálov (aplikácia nových postupov cielennej prípravy molekulových magnetov, nanomagnetov, ich štruktúrna modifikácia) ako aj pri štúdiu ich štruktúrnych a fyzikálnych

vlastností zameraných predovšetkým na sledovanie a pochopenie relaxačných procesov, ktoré sú založené na interakcii elektrónových spinov - ako nositeľov informácie s ich okolitým prostredím, predovšetkým vibračnými stavmi mriežky. Popri experimentálnom a teoretickom sledovaní spinových systémov ako aj ich okolia sme často krát zistili pridanú funkcionálnu ako je napr. možnosť využitia sledovaných zlúčenín na magnetické kryochladenie formou magnetokalorického javu či ako záznamové médium pri systémoch vyznačujúcich sa spin crossoverom, využitie vo farmácii, liečbe tumorov vďaka zahrievaniu v striedavom poli a pod. Mnohé získané výsledky vyžadujú ďalšiu kontinuitu v štúdiu, ako je napr. naviazanie experimentu na naše teoretické predpovede kvantového previazania či dokončenie projektu s planárnym rezonátorom a jeho väzbou na vybrané materiály. Dôležitosť najvýznamnejších dosiahnutých výsledkov sa odráža aj v impakt faktore časopisov a ich zaradení zväčša do Q1 prípadne Q2 skupiny.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Teoreticky sme predpovedali a experimentálne dokázali zosilnenie kvantového previazania v čistých a zmiešaných stavoch Heisenbergovho diméru so zmiešanými spinmi $\frac{1}{2}$ a 1, v Heisenbergovom diamantovom klastri so spinom 1, Heisenbergovom diméri so spinom 1 a Heisenbergovej spinovej hviezde so spinom $\frac{1}{2}$.

Teoreticky bola študovaná životnosť skyrmiónov na rôznych 2D spinových mriežkach. Pomocou rôznych metód bolo pripravených a charakterizovaných množstvo zlúčenín, ktoré mali prevažne charakter jedno-iónových magnetov pričom mnohé z nich zároveň vykazovali ďalšie funkcionality ako je teplo a svetlom indukovaný spin krossover, pórovitosť a iné. Priama syntéza zlúčenín bola často krát doplnená resp. predchádzaná dizajnovaním pomocou rôznych simulačných a DFT techník. Získané štruktúry boli následne modifikované rôznymi technikami (zriedenie, nanocasting, obmedzená geometria). Pri vyšetrovaní elastických vlastností sme indikovali odklon od Debyeovej teórie už pri teplotách nominálne nad 15 K, čo poukazuje na prítomnosť nízkofrekvenčných optických módov. Ich vplyv na relaxáciu bol preukázaný objavením sa intrinzičného "phonon bottleneck" (PB) efektu. Študoval sa aj pôvod bozónového píku v kryštalických a amorfných systémoch a jeho dopad na relaxáciu. Kombináciou magneto-štruktúrnych korelácií a teoretických simulácií bolo možné interpretovať relaxačné javy v molekulových magnetoch tvorených jednojadrovými a viac jadrovými komplexami na báze 3d a 4f iónov, v organických materiáloch, metalo-organických 1, 2 a 3-rozmerných polyméroch, nanokryštalitoch, nanočasticiach a sklách. Bola pozorovaná koexistencia viacerých relaxačných kanálov na rôznej časovej škále (1s, 10⁻⁴ s), recipročné správanie relaxácie, vytvorenie relaxačného kanála cez indukované solitóny či potlačenie vplyvu vonkajšieho PB efektu poľom, tvarom vzorky a pod. Je možné konštatovať naplnenie cieľov projektu aj keď v niektorých oblastiach vyžadujúcich aktívnu kooperáciu sa prejavil vplyv pandémie, predovšetkým v prípade otestovania a následnej modifikácie sondy planárneho rezonátora.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

We theoretically predicted and experimentally proved the strengthening of quantum entanglement in the pure and mixed states of a Heisenberg dimer with mixed spins $\frac{1}{2}$ and 1, in a Heisenberg diamond cluster with spin 1, a Heisenberg dimer with spin 1, and a Heisenberg spin star with spin $\frac{1}{2}$. Skyrmion lifetimes on different 2D spin lattices were theoretically studied. Using various methods, a number of compounds were prepared and characterized, which mainly had the character of single-ion magnets, while many of them also showed other functionalities such as heat and light induced spin crossover, porosity and others. Direct synthesis of compounds was often supplemented or preceded by designing using various simulation and DFT techniques. The obtained structures were subsequently modified by various techniques (dilution, nanocasting, limited geometry). When investigating the elastic properties, we indicated a deviation from the Debye theory already at temperatures nominally above 15 K, which points to the presence of low-frequency optical modes. Their influence on relaxation was demonstrated by the appearance of the intrinsic "phonon bottleneck" (PB) effect. The origin of the boson peak in crystalline and amorphous systems and its impact on relaxation were also studied. By combining magneto-structural correlations and theoretical simulations, it was possible to

interpret relaxation phenomena in molecular magnets formed by mononuclear and multinuclear complexes based on 3d and 4f ions, in organic materials, metal-organic 1, 2 and 3-dimensional polymers, nanocrystals, nanoparticles and glasses. The coexistence of several relaxation channels on a different time scale (1s, 10⁻⁴ s), reciprocal behavior of relaxation, creation of a relaxation channel through induced solitons or suppression of the influence of the external PB effect by the field, sample shape, etc. were observed. It is possible to state that the goals of the project have been met, even though the impact of the pandemic was felt in some areas requiring active cooperation, especially in the case of testing and subsequent modification of the planar resonator probe.