

# НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ МАГНЕТИЗМ В НАМИБИТЕ $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$

*Л.В. Шванская*<sup>a,b\*</sup>, *Т.Д. Бушинева*<sup>a</sup>, *А.Г. Иванова*<sup>c</sup>, *З.В. Пчелкина*<sup>d,e</sup>,

*Т.М. Васильчикова*<sup>a,b</sup>, *О.С. Волкова*<sup>a,b</sup>, *А.Н. Васильев*<sup>a,b\*\*</sup>

<sup>a</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*  
119991, Москва, Россия

<sup>b</sup> *Национальный исследовательский технологический университет МИСИС*  
119049, Москва, Москва

<sup>c</sup> *Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук*  
119333, Москва, Россия

<sup>d</sup> *Уральский федеральный университет имени С.М. Кирова и Б.Н. Ельцина*  
620002, Екатеринбург Россия

<sup>e</sup> *Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук*  
620990, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 19 февраля 2022 г.,  
после переработки 19 апреля 2023 г.  
Принята к публикации 23 апреля 2023 г.

Синтетический аналог редкого вторичного минерала намибита,  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ , получен гидротермальным методом. В кристаллической структуре этого соединения присутствуют изолированные однородные цепочки медь-кислородных октаэдров, соединенных по вершине. Измерения магнитной восприимчивости  $\chi$  и намагниченности  $M$  не дают указаний на формирование дальнего магнитного порядка в интервале температур 2–300 К. Измерения теплоемкости  $C_p$  позволяют предположить формирование спинстекольного состояния при низких температурах. Электронный парамагнитный резонанс в X-диапазоне регистрирует только сигнал от примеси при низких температурах. Первопринципные вычисления определяют обменное взаимодействие в цепочках  $J = 555$  К, при том, что обменные взаимодействия между цепочками оказываются на один-два порядка меньшими. Тем самым, намибит представляет собой редкий пример неупорядоченной полуцелочисленной спиновой цепочки.

*Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой*

DOI: 10.31857/S0044451023100127  
EDN: XRAJQZ

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди разнообразных объектов низкоразмерного магнетизма изолированные цепочки спинов представляют особый интерес [1–7]. Однородная цепочка полуцелочисленных спинов не обладает целью в спектре триплетных возбуждений, в изотропном

случае она разупорядочена, но анизотропия обменного взаимодействия может приводить к установлению дальнего магнитного порядка при  $T = 0$  К [8]. Систему с малой обменной анизотропией можно описать чистой формой Гейзенберга  $JS_iS_j$ , тогда как форму Изинга  $JS_i^zS_j^z$  следует использовать в сильно анизотропных случаях [9]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости,  $\chi(T)$ , гейзенберговской антиферромагнитной цепочки со спином  $S = 1/2$  демонстрирует широкий максимум при  $T_{max} \sim 0.64J$ , где  $J$  представляет собой параметр внутрицепочечного обменного взаимодействия. С понижением температуры величина  $\chi$  уменьшается примерно на 15% от своего значения в

\* E-mail: lshvanskaya@mail.ru

\*\* E-mail: anvas2000@yahoo.com

максимуме. Изинговская цепочка обнаруживает широкий максимум на кривой  $\chi(T)$  при  $T_{max} = 0.5J$ , после чего восприимчивость стремится к нулю при  $T = 0$  К.

В настоящей работе мы впервые представляем результаты синтеза, исследования термодинамических и резонансных свойств синтетического аналога намибита,  $Cu(BiO)_2VO_4OH$ , особенностью магнитной подсистемы которого являются изолированные однородные цепочки полуцелочисленных спинов на ионах двухвалентной меди.

## 2. СИНТЕЗ И ПЕРВИЧНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

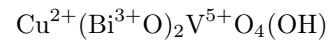
Намибит,  $Cu(BiO)_2VO_4OH$ , представляет собой редкий вторичный минерал гидротермальных полиметаллических жил и гранитных пегматитов. Впервые он был обнаружен в небольшой полиметаллической жиле в окрестностях Хориксаса в северо-западной Намибии [10] и назван в честь пустыни Намиб. Недавно, в условиях гидротермального эксперимента при температуре 417°C и давлении 480–500 атмосфер был получен никель-фосфатный аналог намибита,  $Ni(BiO)_2PO_4OH$  [11]. До настоящего времени его магнитные свойства экспериментально не исследовались. Наши опыты по фазообразованию в системе  $Cu-V-Bi-O$  с карбонатами натрия и калия в качестве минерализаторов показали, что получение синтетического аналога намибита  $Cu(BiO)_2VO_4OH$  возможно при существенно более низких значениях температур и давлений, а именно 230°C и давлении до 300 атм. Пластинчатые кристаллы ярко-зеленого цвета синтетического намибита размером до 0.5 мм, как показано на рис. 1, были получены при соотношении основных компонентов:  $Cu : Bi : V = 2 : 3 : 5$  в присутствии 1 моля  $K_2CO_3$ . В этом случае основной побочной фазой при кристаллизации намибита является  $\beta-Bi_3O_3VO_4$  в количестве около 30% от общего объема продуктов кристаллизации. Механическое разделение этих двух фаз не представляло сложностей, поскольку кристаллы отличаются и по цвету, и по морфологии.

Параметры элементарной ячейки для синтезированных монокристаллов  $Cu(BiO)_2VO_4OH$  определены на дифрактометре XtalLAB Synergy-DW с детектором HUBER-Arc 150 (излучение  $Mo K\alpha$ , графитовый монохроматор) при 100 К.  $Cu(BiO)_2VO_4OH$  кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа  $P\bar{1}$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = 6.210(1)$ ,  $b = 7.398(1)$ ,  $c = 7.471(1)$

$\text{\AA}$ ,  $\alpha = 90.10(1)$ ,  $\beta = 108.73(1)$ ,  $\gamma = 107.47(1)^\circ$ ,  $V = 308.22(8) \text{\AA}^3$ ,  $Z = 2$ . Эти данные находятся в хорошем согласии с параметрами природного намибита [12].

По данным качественного рентгеноспектрального анализа, выполненного на энергодисперсионном спектрометре JEOL JSM-6480LV Oxford X-MaxN в состав кристаллов входят атомы  $Cu$ ,  $V$ ,  $Bi$  и  $O$ . Фазовая чистота поликристаллического образца, отобранного для проведения физических измерений подтверждалась методом рентгенофазового анализа. Экспериментальная дифрактограмма получена на порошковом дифрактометре в геометрии Брэгга–Брентано с использованием излучения  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1.54187 \text{\AA}$ , 35 кВ, 25 мА, диапазон сканирования 10–70°, шаг: 0.01°, экспозиция 1 с). Основные экспериментальные пики соответствуют теоретическим для намибита, как показано на рис. 2. Наблюдается также несколько слабых примесных пиков с интенсивностью около 2%.

В кристаллической структуре



атомы  $Bi$ ,  $V$  и  $O$  находятся в общих позициях, в то время как  $Cu1$  и  $Cu2$  располагаются в частных позициях с симметрией  $\bar{1}$  [13]. Атомы меди находятся в искаженной октаэдрической координации по кислороду: 4 атома кислорода – на расстояниях 1.948, 1.967 и 1.939, 1.970  $\text{\AA}$  для  $Cu1$  и  $Cu2$ , соответственно, и по два удаленных кислорода на расстояния 2.596 и 2.537  $\text{\AA}$ , соответственно, как показано на рис. 3. Исходя из угла связи  $Cu-O-Cu$  равного 142.5 градуса, можно предположить, что магнитный обмен внутри цепочки  $J$  составляет 500–600 К [13]. Такой величины достигает магнитный обмен в тенорите  $CuO$  по связи  $Cu-O-Cu$  с углом  $\sim 148$  градусов при длинах связей 1.95–1.96  $\text{\AA}$  [14].

$CuO_6$  октаэдры связаны между собой по экваториальным вершинам, образуя цепочки, вытянутые вдоль оси  $b$ . Тетраэдры  $VO_4$  армируют цепочки, присоединяясь вершинами к паре медь-центрированных октаэдров в шахматном порядке. Длины связей висмутовых полиэдров лежат в диапазоне от 2.17 до 3.39  $\text{\AA}$ . Атомы висмута образуют слои, параллельные плоскости (100), и располагаются среди гетерополиэдрических цепочек  $[Cu(VO_4)O_2(OH)]$ , как показано на рис. 4. Позиции атомов водорода не установлены. Предполагается, что донором водородной связи является кислород, общий для соседних октаэдров  $Cu1O_6$  и  $Cu2O_6$ .

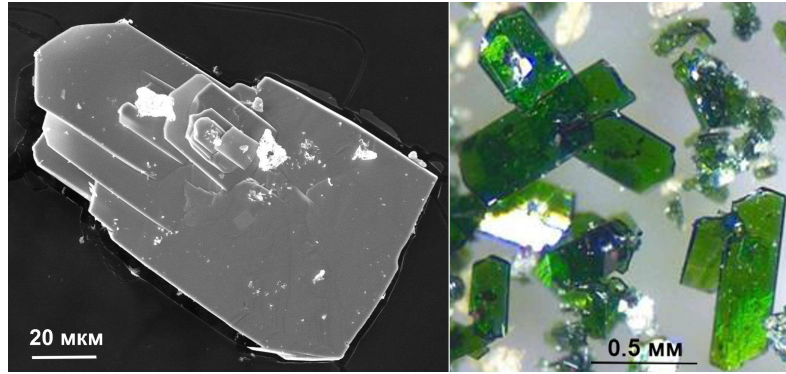


Рис. 1. Изображения кристаллов  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  в сканирующем электронном микроскопе (слева) и в оптическом микроскопе (справа)

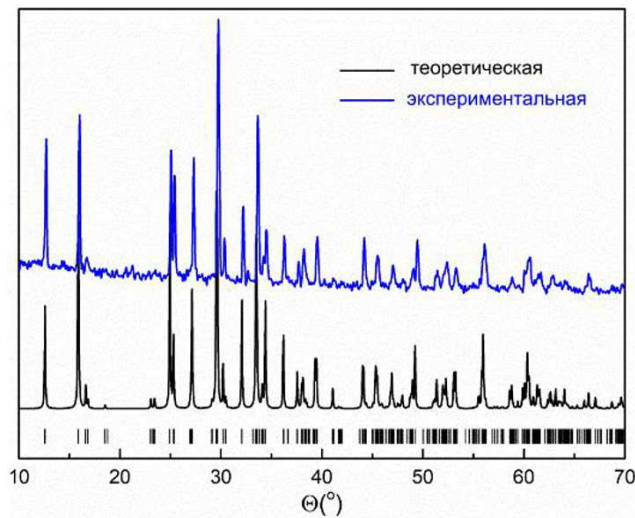


Рис. 2. Экспериментальная (синяя линия) и теоретическая (черная линия) дифрактограммы синтетического аналога намибита  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ . Положение брегговских пиков показано вертикальными штрихами

### 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА

Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ , полученные в режимах охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в присутствии магнитного поля (FC), совпадают в пределах экспериментальной погрешности, как показано на рис. 5. На вставке к этому рисунку показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости,  $\chi^{-1}(T)$ , которая не поддается обработке с использованием закона Кюри  $\chi = C/T$  или закона Кюри–Вейсса  $\chi = C/(T-\Theta)$ . Суммарная восприимчивость системы

$$\chi = \chi_0 + \chi_{chain} + \chi_{imp} \quad (1)$$

складывается из независящего от температуры вклада  $\chi_0$ , восприимчивости цепочек  $\chi_{chain}$  и вклада от  $n_{imp}$  дефектов и примесей  $\chi_{imp}$ , которые в первом приближении представляют собой не взаимодействующие парамагнитные центры, подчиняющиеся закону Кюри. Обработка экспериментальных данных позволяет оценить  $n_{imp} = 0.05$  и  $\chi_0 = -4.1 \cdot 10^{-4}$  emu/mol, что несколько превышает сумму диамагнитных констант Паскаля ионов в химической формуле  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  [15].

Температурная зависимость изолированной цепочки спинов  $S = 1/2$  описывается выражением [16]

$$\chi_{chain} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \times \left( 0.25 + 0.074975 \frac{J}{k_B T} + 0.07523 \left( \frac{J}{k_B T} \right)^2 \right) \times \left( 1 + 0.9931 \frac{J}{k_B T} + 0.172135 \left( \frac{J}{k_B T} \right)^2 + 0.757825 \left( \frac{J}{k_B T} \right)^3 \right)^{-1}, \quad (2)$$

где  $\mu_B$ ,  $k_B$ ,  $N_A$  — константы Бора, Больцмана и Авогадро,  $g = 2.22$  представляет собой  $g$ -фактор, определенный из исследований ЭПР (см. ниже),  $J = 555$  К — параметр обменного взаимодействия в цепочке, определенный в первопринципных вычислениях (см. ниже). Применимость этой формулы со стороны низких температур ограничена  $T < 0.25 J/k_B$  [16]. Кривая расчетной зависимости  $\chi_{chain}$ , смещенной по оси ординат на величину  $\chi_0$  представлена сплошной линией на рис. 5.

Вклад примесей или дефектов, которыми могут служить, например, обрывки фрагментов цепочки, частично подавляется при измерениях в сильном магнитном поле. Однако общий вид зависимости

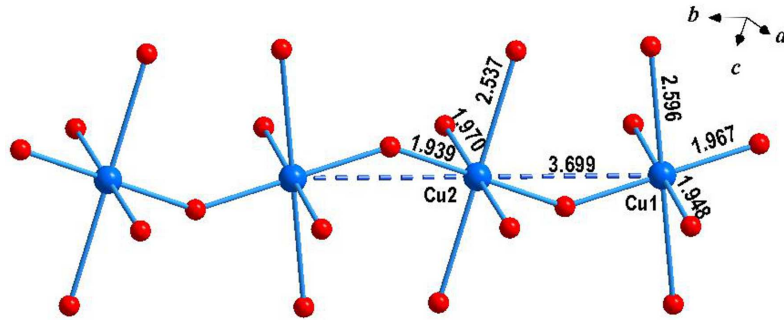


Рис. 3. Цепочка из связанных по вершинам  $\text{CuO}_6$  октаэдров в кристаллической структуре  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ . Указаны расстояния по результатам уточнения кристаллической структуры, согласно [12]

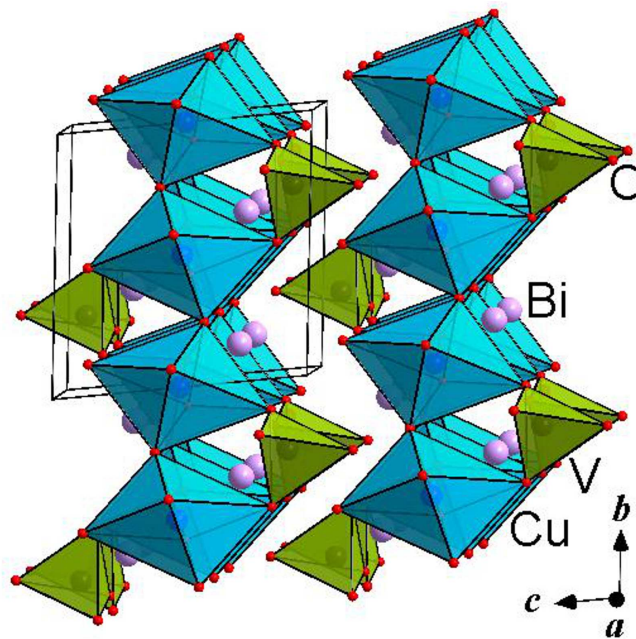


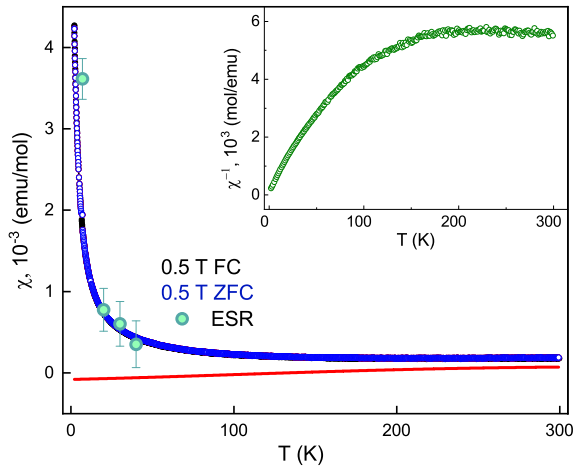
Рис. 4. Кристаллическая структура  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  в аксонометрической проекции

при этом не меняется. Измерения в разных магнитных полях иллюстрируются рис. 6, на вставке к которому показана полевая зависимость намагниченности  $M$  при  $T = 2$  К. В поле  $\mu_0 H = 9$  Тл (верхний предел использованных магнитных полей) намагниченность не достигает даже  $10^{-2} \mu_B$ , что свидетельствует об очень большой величине параметра антиферромагнитного взаимодействия в цепочке.

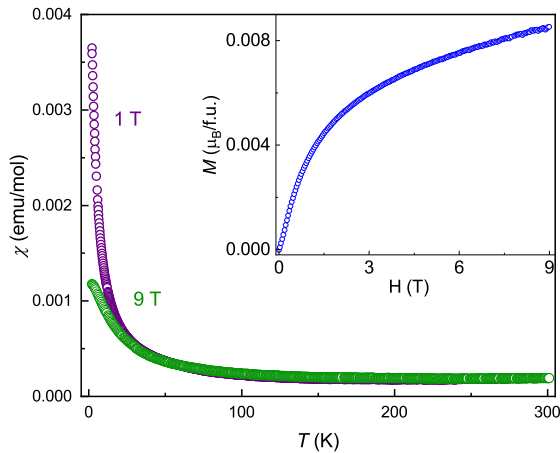
Для исследования спектроскопии ЭПР использовалась установка на базе спектрометра ЭПР CMS 8400 (ADANI) (X-диапазон, постоянная частота  $\sim 9.5$  ГГц), оборудованная криогенной системой термостатирования и позволяющая проводить измерения спектров поглощения ЭПР в широком интервале температур от 6 до 300 К.

Для  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  в диапазоне температур 7–40 К наблюдается анизотропная линия поглощения, характерная для ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$ . При температурах  $T > 40$  К сигнал деградирует, что, по-видимому, позволяет приписать регистрируемые спектры дефектам, в качестве которых могут рассматриваться конечные спины на фрагментах медных цепочек. Эволюция спектров ЭПР с температурой показана на рис. 7.

При понижении температуры амплитуда сигнала возрастает. Интегральная интенсивность ЭПР  $\chi_{ESR}$ , полученная путем двойного интегрирования первой производной линии поглощения, хорошо согласуется с данными статической восприимчивости  $\chi(T)$ , как показано на рис. 5. Порошковый спектр

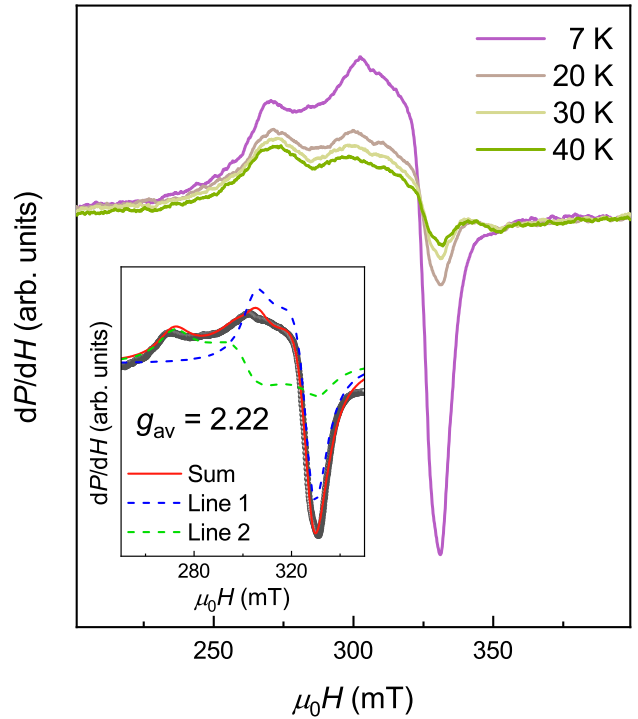


**Рис. 5.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ , полученные в режиме охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в присутствии магнитного поля (FC)  $\mu_0 H = 0.5$  Тл. Зеленые символы отвечают значениям интегральной интенсивности ЭПР. Сплошной линией показан расчет магнитной восприимчивости изолированной цепочки спинов  $S = 1/2$  при значении обменного интеграла в цепочке  $J = 555$  К. На вставке показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$

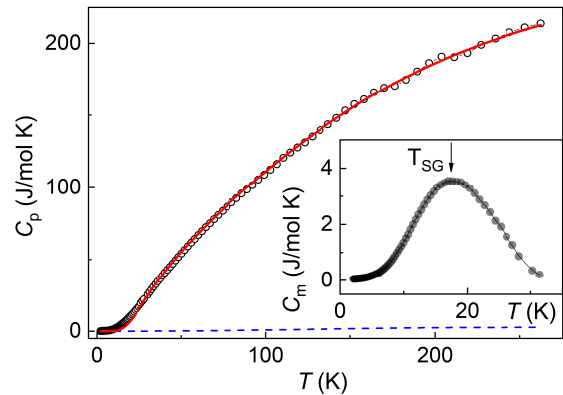


**Рис. 6.** Температурные зависимости приведенной намагниченности  $\chi = M/H$  в  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  в полях  $\mu_0 H = 1$  и  $\mu_0 H = 9$  Тл. На вставке показана полевая зависимость намагниченности  $M/H$  при  $T = 2$  К

ЭПР при 7 К был аппроксимирован суммой двух анизотропных ромбических линий с  $g_x \neq g_y \neq g_z$ ,

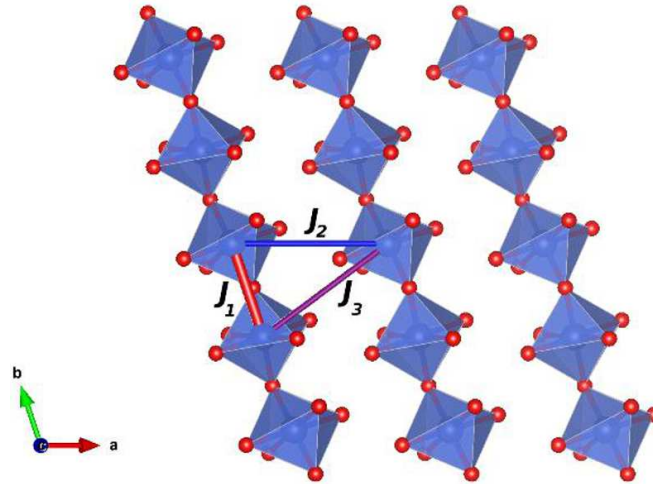


**Рис. 7.** Спектры электронного спинового резонанса в  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  при низких температурах. На вставке красной линией показана аппроксимация спектра порошковой линией. Синяя и зеленая пунктирные линии отвечают разным компонентам Cu1 и Cu2, соответственно



**Рис. 8.** Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  в  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ . Пунктиром показан вклад однородных цепочек со спином  $S = 1/2$  и параметром обменного взаимодействия в цепочке  $J = 555$  К. На вставке показана избыточная теплоемкость, обязанная формированию спинстекового основного состояния

отвечающих ионам Cu1 и Cu2, как показано на вставке к рис. 7. Удовлетворительного соответствия модели и экспериментальных данных удалось до-



**Рис. 9.** Цепочки  $\text{CuO}_6$  октаэдров вдоль оси  $b$  в  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ . Обменные взаимодействия в цепочке ( $J_1$ ) и между цепочками ( $J_2$  и  $J_3$ ) показаны толстой красной и тонкими синей и фиолетовой линиями, соответственно

стичь для  $g_{\text{Cu1}} = 2.14$  и  $g_{\text{Cu2}} = 2.29$ . Полученные значения позволяют оценить эффективный  $g$ -фактор как

$$g_{av} = (g_{\text{Cu1}} + g_{\text{Cu2}})/2 = 2.22.$$

Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  не содержит ярких аномалий в исследованном интервале температур, как показано на рис. 8. Вклад в магнитную часть теплоемкости от однородных цепочек может быть аппроксимирован функцией [16]:

$$C_{chain} = \frac{3R}{16\left(\frac{k_B T}{J}\right)^2} \times \left(1 - \frac{1}{2} \frac{J}{k_B T} + \frac{9}{16} \left(\frac{J}{k_B T}\right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{J}{k_B T}\right)^3 + \frac{7}{128} \left(\frac{J}{k_B T}\right)^4 + \frac{7}{1920} \left(\frac{J}{k_B T}\right)^5\right)^{-1}. \quad (3)$$

Этот вклад для  $J = 555$  К показан пунктирной линией на рис. 8. Разница между функциями  $C_p$  и  $C_{chain}$  при  $T > 30$  К была аппроксимирована суммой дебаевской [17] и двух эйнштейновских функций [18] с весовыми коэффициентами  $a$ , т.е.  $\Theta_D = 449$  К ( $a_D = 4.3$ ),  $\Theta_{E1} = 728$  К ( $a_{E1} = 3.9$ ) и  $\Theta_{E2} = 116$  К ( $a_{E1} = 2.7$ ). Сумма весовых коэффициентов  $\alpha_i$  равна 10.9, что близко к числу атомов на элементарную ячейку  $n = 12$ . Разница между полной теплоемкостью и решеточным вкладом представляет собой магнитный вклад в теплоемкость  $C_m$ , температурная зависимость которой при низких температурах показана на вставке к рис. 8. На

зависимости  $C_m(T)$  присутствует размытый максимум при  $T_G \sim 17$  К, что может свидетельствовать о формировании стекольного основного состояния, которое, однако, никак не отражается на температурных зависимостях магнитной восприимчивости, измеренных в режимах охлаждения в магнитном поле и без него.

#### 4. ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ

Расчеты электронной структуры для  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  были проведены в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) в приближении обобщенного градиента (generalized gradient approximation, GGA) с использованием PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) обменно-корреляционного функционала [19] с помощью пакета программ VASP (Vienna ab-initio simulation package) [20, 21]. В расчетах энергия обрезания плоских волн  $E_{cutoff}$  была взята равной 500 эВ. Интегрирование по первой зоне Бриллюэна проводилось с разбиением по  $k$ -точкам  $4 \times 4 \times 4$ . Корреляционные эффекты в 3d-оболочке атомов меди были учтены в рамках статического среднего поля в приближении DFT+U во вращательно инвариантной форме, предложенной в работе [22]. Расчеты были проведены для двух значений параметра кулоновского отталкивания  $U = 8.5$  эВ и 9 эВ и параметра хундовского взаимодействия  $J_H = 1$  эВ, которые близки к значениям, рассчитанным в работе [23]. Для зонных расчетов использовались экспериментальные данные по кристаллической

структуре [13]. Положения атомов водорода были получены в результате расчета по оптимизации кристаллической структуры. Основное состояние  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  в DFT+U расчете это изолятор с магнитным моментом на меди  $0.75\mu_B$  и энергетической щелью 2.6 эВ (для  $U = 8.5$  эВ), что согласуется с зеленым цветом кристаллов. Параметры обменного взаимодействия были вычислены с помощью процедуры, предложенной в работе [24], их значения приведены в таблице. Положительные значения  $J_i$  отвечают антиферромагнитному взаимодействию.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ

В ситуации, когда масштаб обменного взаимодействия  $J$  в изолированной спиновой цепочке сопоставим с комнатной температурой, низкотемпературные исследования малоинформативны. На первый план выходит отклик дефектов или примесей, которым в иных обстоятельствах обычно пренебрегают. С другой стороны, большая величина обменного взаимодействия задает большую длину корреляций в цепочке, что чрезвычайно важно для квантовой информатики.

Квантовая запутанность — это квантово-механическое явление, при котором квантовое состояние системы многих тел описывается единой волновой функцией, независимо от того, насколько далеко друг от друга в пространстве находится каждое отдельно взятое тело. Однородная антиферромагнитно-связанная система спинов  $S = 1/2$  в изолированной цепочке представляет собой пример такого квантово-механического запутанного состояния [25]. Измерения магнитной восприимчивости полупрочисленной цепочки спинов позволяет выявить спиновую запутанность, тогда как намагниченность описывает локальные свойства цепочки. Намагниченность и ее дисперсия, что практически эквивалентно магнитной восприимчивости, удовлетворяют соотношениям дополненности квантовой механики. Магнитная восприимчивость является макроскопическим свидетелем спиновой запутанности, которую можно обсуждать при температурах  $T < T_c \sim 1.6J$  [26].

Установленная в наших расчетах величина параметра антиферромагнитного взаимодействия в цепочке качественно согласуется с оценкой этого параметра из измерений теплоемкости. Кроме того, величина  $J$  отвечает установленной в работе [14] тенденции изменения антиферромагнитного параметра

обменного взаимодействия от  $\sim 0$  К при величинах угла  $\text{Cu-O-Cu}$  около  $90^\circ$  до  $\sim 2000$  К при величинах этого угла около  $180^\circ$ . Тем самым, исследованное соединение  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  перспективно для изучения явления спиновой запутанности при комнатной температуре.

**Финансирование.** Авторы выражают благодарность за поддержку проведенных исследований Российским научным фондом, проект 22-22-00023. Монокристалльный рентгеновский эксперимент выполнен с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Vasiliev, O. Volkova, E. Zvereva, and M. Markina, NPJ Quant. Mater. **3**, 18 (2018).
2. T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush et. al., Phys. Rev. Lett. **92**, 177201 (2004).
3. S.-L. Drechsler, O. Volkova, A. N. Vasiliev et. al., Phys. Rev. Lett. **98**, 077202 (2007).
4. M. Isobe, E. Ninomiya, A. N. Vasiliev, and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1423 (2002).
5. S.-L. Drechsler, J. Richter, A. A. Gippius et. al., Europhys. Lett. **73**, 83 (2006).
6. A. N. Vasiliev, L. A. Ponomarenko, H. Manaka et. al., Phys. Rev. B **64**, 024419 (2001).
7. A. I. Smirnov, M. N. Popova, A. B. Sushkov et. al., Phys. Rev. B **59**, 14546 (1999).
8. E. Lieb, T. Schultz, and D. Mattis, Ann. Phys. **16**, 407 (1961).
9. J. C. Bonner and M. E. Fisher, Phys. Rev. A **135**, 640 (1964).
10. O. von Knorring, and T.G. Sahama, Schweiz. Miner. Petrog. **61**, 7 (1981).
11. S. M. Aksenov, V. S. Mironov, E. Yu. Borovikova et. al., Sol. St. Sci. **63**, 16 (2017).
12. U. Kolitsch and G. Giester, Am. Miner. **85**, 1298 (2000).
13. X. Rocquefelte, K. Schwarz, and P. Blaha, Sci. Rep. **2**, 759 (2012).

14. G. Tunell, E. Posnjak, and C. J. Ksanda, *J. Wash. Acad. Sci.* **23**, 195 (1933).
15. G. A. Bain and J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **85**, 532 (2008).
16. D.C. Johnston, R.K. Kremer, M. Troyer, et al., *Phys. Rev. B*, **61**, 9558 (2000).
17. R. J. Goetsch, V. K. Anand, A. Pandey, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **85**, 054517 (2012).
18. A. Tari, *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures*, Imperial College Press (2003).
19. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
20. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
21. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev.* **54**, 11169 (1996).
22. A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**, R5467(R) (1995).
23. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
24. H. J. Xiang, E. J. Kan, S.-H. Wei, M.-H. Whangbo, and X. G. Gong, *Phys. Rev. B* **84**, 224429 (2011).
25. G. Mathew, S. L. L. Silva, A. Jain et. al., *Phys. Rev. Res.* **2**, 043329 (2020).
26. M. Wiesniak, V. Vedral, and C. Brukner, *New J. Phys.* **7**, 258 (2005).