

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Штефанец Валерии Павловны на тему: «Влияние координационного окружения ионов 4f-металлов на процессы медленной магнитной релаксации в солевых и нейтральных редкоземельных β -дикетонатах и композитах на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

Диссертационная работа Штефанец Валерии Павловны посвящена экспериментальному исследованию и целенаправленному дизайну молекулярных магнитов на основе редкоземельных элементов. Основные результаты работы получены для ряда новых координационных соединений — солей и нейтральных комплексов диспрозия, эрбия и гольмия. Само это исследование представляет фундаментальный и практический интерес для областей молекулярной спинтроники, квантовых вычислений и хранения информации высокой плотности.

Полученные результаты открывают пути для создания принципиально новых материалов, в которых магнитные свойства могут быть целенаправленно настроены за счёт управления координационным окружением ионов металлов. Это особенно актуально для разработки элементов памяти, сенсоров и логических устройств нанометрового масштаба, то есть там, где использование отдельных молекул в качестве носителей информации и квантовых битов становится ключевой технологической парадигмой.

Таким образом, работа вносит значительный вклад в решение одной из центральных задач современной химии материалов — установление корреляций между атомарной структурой и макроскопическими функциональными свойствами, что является основой для направленного синтеза веществ с заданными характеристиками.

Автором проведен анализ факторов, влияющих на динамику магнитной релаксации в серии новых координационных соединений редкоземельных металлов, представляющих разные типы координационных полиэдров и кристаллических упаковок. Для исследований этих систем использовались современные методы рентгеноструктурного анализа, статической и динамической магнитометрии, ИК-спектроскопии. В качестве ключевого инструмента интерпретации магнитного поведения применялся анализ координационной геометрии с помощью программного обеспечения Shape. Основное внимание уделено выявлению корреляций между структурными параметрами (тип координационного полиэдра, природа противоиона, длины связей Ln–O) и магнитными характеристиками (эффективный энергетический барьер, время релаксации). Именно установление этих фундаментальных взаимосвязей «структура-свойство» определяет научную значимость диссертационной работы В.П. Штефанец.

Вместе с тем, полученные экспериментальные результаты представляются исключительно важными и для практических приложений в области молекулярной спинтроники и квантовых технологий. В частности, демонстрация того, что медленная магнитная релаксация может сохраняться в солях с объемными органическими катионами, открывает путь к созданию гибридных материалов, совмещающих магнитные функции с другими свойствами (оптическими, электронными). Разработка методики получения полимерных композитов, сохраняющих свойства мономолекулярных магнитов, является прямым шагом к интеграции этих молекулярных систем в реальные устройства.

Действительно, с одной стороны, для создания устройств молекулярной спинтроники и квантовой обработки информации необходимы индивидуально адресуемые спиновые центры, изолированные друг от друга для минимизации декогеренции. С другой стороны, согласно результатам, полученным В.П. Штефанец в данной диссертационной работе, равномерное диспергирование моно- и биядерных комплексов в полимерной матрице позволяет сохранить их магнитные функции, одновременно обеспечивая необходимую химическую и термическую стабильность, а также технологичность при создании пленочных структур. Это, естественно, может быть использовано при создании прототипов ячеек памяти, спиновых фильтров и сенсоров

Диссертация В.П. Штефанец построена традиционным способом. Она состоит из введения, трех глав, формулировки основных результатов и выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 129 страницах. Первая глава представляет собой Введение. Вторая глава представляет собой Литературный обзор, в котором подробно изложены основы молекулярного магнетизма, в также современные принципы направленного дизайна мономолекулярных магнитов для достижения необходимых свойств. Список цитируемой литературы к диссертации содержит 198 наименований, при этом значительная часть ссылок относится к последнему десятилетию.

Третья глава представляет собой Экспериментальную часть, в которой исчерпывающе описаны методики проведенных синтетических и физико-химических экспериментов; подробно приведены результаты всех экспериментов. Строение и свойства полученных комплексов изучены при помощи широкого ряда современных методов: РСА, ИК-спектроскопия, магнитометрия, что не оставляет сомнений в достоверности полученных результатов.

Четвертая глава диссертационной работы является основной и содержит обсуждение результатов работы.

Первая часть этой главы посвящена рентгеноструктурному анализу монокристаллов полученных комплексов. Следует отметить, что диссертанту удалось использовать рутинный метод РСА не только для установления структур, но и для предварительной оценки перспективности соединений, как мономолекулярных магнитов. Автор диссертации использовал программу Shape для анализа геометрии координационного полиэдра, являющейся одним из главных факторов, оказывающих влияние на динамические магнитные свойства. Диссертант, используя известные в литературе корреляции «структура-свойства», качественно и полуколичественно оценивал времена релаксации намагниченности. Такой подход не является стандартным и содержит элементы научной новизны, что усиливает рассматриваемую диссертационную работу.

Вторая часть Главы 4 посвящена магнитометрическим измерениям полученных комплексов. Особый интерес вызывают результаты для комплекса 10. Путем сравнения времен релаксации в различных внешних полях автором достоверно показано отсутствие процесса КТН для этого комплекса. Поскольку в предполагаемых эксплуатационных условиях SMM механизм КТН является наиболее проблемным, этот пример может быть крайне полезен для будущего направленного дизайна комплексов с отсутствием КТН.

Третья часть Главы 4 посвящена фотохимической активности комплекса 8. Значимым результатом данного раздела явился фотохромизм при комнатной температуре для изученного комплекса, что является редким примером для кристаллических солевых спиропиранов. Этот

пример также может быть крайне полезным в будущем для разработки новых ионных функциональных материалов, чувствительных к видимому свету.

Важной частью работы является четвертая часть главы 4 «Синтез и исследование свойств полимерного композита». Был синтезирован полимерный молекулярный композит, содержащий поливинилпирролид и комплекс 10, и исследованы его свойства. Это важный шаг на пути к получению материалов на основе SMM, который удалось сделать диссертанту.

Диссертационная работа написана хорошим научно-литературным языком. Грамотно подобран иллюстративный материал. Основные выводы исчерпывающим образом обоснованы приведенными аналитическими вычислениями и численным моделированием.

Несмотря на общий высокий уровень работы, к ней имеется ряд вопросов и замечаний.

1. Автор утверждает, что из данных измерения намагниченности комплекса 4 следует наличие магнитной анизотропии. Почему тогда не была измерена намагниченность таким образом, чтобы установить наличие или отсутствие гистерезиса намагниченности?
2. Учитывая довольно низкий барьер перемагничивания для комплексов 4-7, имеют ли эти комплексы какие-либо перспективы практического применения?
3. Было бы полезно смоделировать данные dc-магнитометрии в рамках модели спин-Гамильтониана для более глубокого понимания влияния кристаллического поля лигандов на магнитные свойства. Почему этого не было сделано?
4. Известно, что эффективность механизма квантового туннелирования резко снижается при наложении внешнего постоянного магнитного поля. Однако, автор диссертации показывает, что в поле 500 Э для комплекса 1, механизм КТН присутствует. Как это можно объяснить?
5. Автор использует ряд неудачных выражений. Некоторые примеры:
«обсудим теперь...».
«Перейдем к обсуждению...».
«аппроксимированы хорошо известной моделью Дебая».
«Хорошо известно, что» - ссылки нет.
«Интересным оказался факт...».
6. Почему в разделе 4.3. «Фотохимическая активность комплекса 10» обсуждается комплекс 8, а не 10? Это опечатка?
7. В текст диссертации встречается крайне мало опечаток. Оппоненту удалось найти лишь четыре:
 - Страница 3, список сокращений: «мономолекулярный магнит» → мономолекулярный магнит.
 - Страница 8, методология: «безапертурной сканирующей ближнепольной спектроскопии» → Опечатка. Следует: спектроскопии.

- Страница 53: «соединены атомы» → Опечатка. Следует: соединены.
- Страница 92, выводы, пункт 3: «подавления моноионного магнетизма» → Опечатка. Следует: магнетизма.

Высказанные замечания не затрагивают сути и основных выводов и ни в коей мере не снижают высокую оценку диссертационной работы Штефанец Валерии Павловны. Выполнен большой объем работы, получены новые, оригинальные и достоверные результаты. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Опубликованные статьи в достаточной степени отражают суть и основные результаты работы.

Диссертация соответствует критериям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой комплексно экспериментально показано, что свойства медленной магнитной релаксации могут возникать как в моноядерных комплексах с определенной координационной геометрией (квадратная антипризма), характерной для солей с компактными неорганическими катионами, так и в системах с объемными органическими противоионами, формирующими принципиально иную кристаллическую упаковку и приводящими к координационным полиэдрам типа треугольного додекаэдра. Автор диссертации Штефанец Валерии Павловны заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

Официальный оппонент:

Александр Александрович Павлов

доктор химических наук (Приказ № 1041/нк от 28.10.2025),

специальность 1.4.4. – Физическая химия,

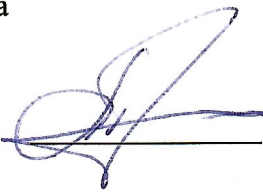
ведущий научный сотрудник центра цифрового материаловедения

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Российской академии наук (ИОНХ РАН)



 А.А. Павлов

28 ноября 2025 года

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

Тел.: 89160758939

E-mail: alex90pavlov@mail.ru