

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
проблем химической физики
и медицинской химии
Российской академии наук
Д.х.н. Золотухина Е. В.



«25» сентября 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)
(142432, г. Черноголовка Московской обл., пр. Акад. Семенова, д. 1, сайт: <https://icp-ras.ru>)

Диссертация «Влияние координационного окружения ионов 4f-металлов на процессы медленной магнитной релаксации в солевых и нейтральных редкоземельных β -дикетонатах и композитах на их основе» на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия выполнена в лаборатории структурной химии отдела строения вещества ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

В период подготовки диссертации соискатель, Штефанец Валерия Павловна, работала в ФИЦ ПХФ и МХ РАН в отделе Строения вещества в лаборатории структурной химии в должности инженера. В настоящее время работает там же в должности младшего научного сотрудника.

Соискатель, Штефанец В. П. в 2015 г. поступила и в 2021 г. окончила Московский Физико-Технический институт (ФГАОУ ВО МФТИ (НИУ)), с 2021 г. по 2025 г. прошла обучение в очной аспирантуре Московского Физико-Технического института (ФГАОУ ВО МФТИ (НИУ) Физтех-школы Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики по направлению подготовки 04.06.01. Химические науки (профиль химические науки). Соискателем сданы кандидатские экзамены. Диплом об окончании аспирантуры с результатами сдачи кандидатских экзаменов выдан в 2025 году МФТИ (НИУ). Справка об

обучении с результатами сдачи кандидатских экзаменов выдана в 2025 г. Московским Физико-Техническим институтом (ФГАОУ ВО МФТИ (НИУ)).

Научный руководитель:

Санина Наталия Алексеевна, доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия, химические науки, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

По итогам обсуждения диссертации «Влияние координационного окружения ионов 4f-металлов на процессы медленной магнитной релаксации в солевых и нейтральных редкоземельных β -дикетонатах и композитах на их основе» на заседании секции №4 Учёного Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН принято следующее заключение:

Актуальность темы

Магнитные материалы были увлекательными объектами на протяжении всей истории человечества. Магниты обычно ассоциировались с металлами и сплавами, которые являются тяжелыми материалами макроскопического размера. По этой причине прорыв в 1993 году, когда была открыта молекула, ведущая себя как магнит на наноскопическом уровне, привлек большой интерес как экспериментаторов, так и теоретиков из-за потенциального применения таких молекул в современных технологиях. Особое внимание, при этом, уделялось мономолекулярным (в англоязычной литературе используется термин Single-Molecule Magnets (SMM) и моноионным (Single-Ion Magnets (SIM)) магнитам.

В настоящее время надежно установлено, что молекулярные наноманиты на основе комплексов металлов с органическими лигандами демонстрируют при гелиевых температурах необычные магнитные свойства: медленную магнитную релаксацию и магнитный гистерезис, в масштабе одной молекулы или одной молекулярной цепочки. Намагниченность в таких системах сохраняется даже в отсутствие прикладного поля, и поэтому, они могут быть использованы для хранения информации, в квантовых вычислительных устройствах и спинтронике на молекулярном уровне. В современных условиях это обусловлено непрерывно возрастающей потребностью уменьшения электронной базы вычислительных устройств и увеличения плотности записи информации. Создание молекулярных наноманитов с высокими температурами блокирования намагниченности приведет к технологическим прорывам в области информационных технологий: интенсивному развитию молекулярной спинтроники (спиновые переключатели, молекулярные аналоги мультиферроиков и т. д.) и квантовых вычислений (молекулярные квантовые клеточные автоматы). Идеология использования спинов

электронов для хранения и обработки информации значительно продвигает электронику и открывает новые пути для уменьшения тепловых потерь, миниатюризации элементов памяти и процессоров, а также имеет прямое отношение к развитию квантового компьютеринга. Безусловно, достоинствами подхода с применением SMM является то, что информация, закодированная в спинах, сохраняется, когда устройство выключено, ею можно манипулировать без использования магнитных полей, и её можно записывать с использованием низких энергий.

Таким образом, выбор направления исследований соискателем представляется целесообразным и определяет актуальность выполненных в диссертационной работе поисковых исследований.

Новизна и практическая значимость результатов работы

- Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы **5** новых комплексных солей гексафторацетилацетонатов 4-f металлов с объемными органическими катионами ряда 4,4'-дипиридиния и фотохромным 1-[(1',3',3'-триметилспиро[2H- 1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридином, а также **1** нейтральный комплекс ацетилацетоната Dy(III) с со-лигандом – пиридин-N-оксидом.
- Впервые проведены статические и динамические исследования магнитных свойств всех синтезированных соединений.
- Впервые показано, что объемные органические катионы ряда 4,4'-дипиридиния могут использоваться для настройки координационной геометрии и магнитной динамики в комплексных солях гексафторацетилацетонатов 4-f металлов.
- Впервые обнаружены фотохромные свойства монокристаллов соли гексафторацетилацетоната Er(III) со спироциклическим катионом.
- В нейтральном биядерном комплексе ацетилацетоната Dy(III) с со-лигандом пиридин-N-оксидом на основании экспериментальных исследований магнитных свойств и *ab initio* расчетов впервые обнаружена медленная магнитная релаксация в нулевом поле.
- Разработан новый подход к созданию полимерных пленок на основе нейтральных биядерных комплексов ацетилацетонатов редкоземельных металлов (III) с пиридин-N-оксидом, демонстрирующих свойства медленной магнитной релаксации.

Степень достоверности результатов проведённых исследований

Достоверность полученных результатов обеспечена широким рядом проведённых физико-химических исследований веществ и материалов, полученных с помощью методов рентгеноструктурного анализа, порошковой дифракции, магнитометрии, ИК-спектроскопии, элементного анализа, спектрофотометрии, а также анализа полученных результатов с привлечением надежных литературных источников. Результаты работы

подвергались многократной независимой положительной экспертизе и опубликованы в ведущих рецензируемых изданиях, индексируемых в Scopus, Web of Science, RSCI, относящихся к журналам K1 и K2 в классификации ВАК Минобрнауки РФ; основные результаты диссертации неоднократно обсуждались на российских и международных конференциях:

1. 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ, 29 ноября – 3 декабря 2021 г., г. Долгопрудный
2. 10th International Voevodsky Conference, 5–9 сентября 2022 г., г. Новосибирск
3. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», 10-21 апреля 2023, г. Москва
4. X International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets", 5–9 июля, 2023г., г. Новосибирск
5. XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 9-12 апреля 2024 г., Москва
6. 3-я Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» посвященная памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2024), 3-5 апреля 2024 г., г. Москва
7. Первая всероссийская научно-техническая конференция «Постоянные магниты: Наука и Технологии. Производство. Применение», 25-27 сентября 2024 г., г. Суздаль.
8. 67-я Всероссийская научная конференция МФТИ, 31 марта – 5 апреля 2025 г., г. Долгопрудный.
9. XXIX Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 23-27 июня 2025г., г. Казань

Плановый характер работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: проекты «Основы спиновых технологий и направленное проектирование «умных» полифункциональных материалов для спинтроники и молекулярной электроники» (Соглашение № 075-15-2020-779), «Разработка перспективных систем генерации и хранения энергии для применения в космосе» (Соглашение № 075-15-2024-532) и государственного задания № 124013100858-3.

Полнота опубликованных результатов и ценность научных работ соискателя научной степени

Материалы диссертационной работы были изложены в 4 статьях в рецензируемых научных журналах и представлены в виде устных и стендовых докладов на 9 российских и международных конференциях и 1 заявке на изобретение.

Статьи по результатам работы

1. Shtefanets, V. P., Shilov, G. V., Korchagin, D. V., Yureva, E. A., Dmitriev, A. I., Zhidkov, M. V., Aldoshin, S. M. Zero-Field Slow Magnetic Relaxation in Binuclear Dy Acetylacetonate Complex with Pyridine-N-Oxide // Magnetochemistry – 2023. – V. 9 - №4. – P. 105.

2. Штефанец В.П., Санина Н.А., Шилов Г.В., Дмитриев А.И., Жидков М.В., Алдошин С.М. соль тетракис(гексафторацетилацетоната) диспрозия(III) с 1,1'-диметил-4,4'-бипиридином - новый моноионный магнит//Известия АН. Серия химическая – 2024. – Т. 73. – №. 8. – С. 2228.

3. Shtefanets V. P. et al. Structure features and magnetic properties of rare earth metals (3+) tetrakis (hexafluoroacetylacetonates) with 1, 1'-diethyl-4, 4'-bipyridinium dication //Journal of Molecular Structure. – 2025. – V. 1327. – P. 141172.

4. Shtefanets V. P. et al. Mutual influence of photochromic and magnetic sublattices in crystals of erbium (III) tetrakis (hexafluoroacetylacetonate) salt with 1-[(1', 3', 3'-trimethylspiro [2i/-1-benzopyran-2, 2'-indoline]-8-yl) methyl] pyridinium //Inorganica Chimica Acta. – 2025. – P. 122755.

Заявка на изобретение

В.П. Штефанец, Д.В. Анохин, М.В. Жидков, А.И. Дмитриев, Н.А. Санина, С.М. Алдошин, Полимерные композиты ацетилацетонатов редкоземельных металлов (III) с пиридин-N-оксидом со свойствами медленной магнитной релаксации, способ их получения и применение полимерных композитов ацетилацетонатов редкоземельных металлов (III) с пиридин-N-оксидом со свойствами медленной магнитной релаксации в качестве магнитных сред для устройств нанoeлектроники, Заявка № 2025117576 от 25.06.2025 г.

Все статьи, выполненные в соавторстве, процитированы в диссертации в соответствии с п. 14 критериев Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.04.2013 г., с учетом всех последующих изменений. Результаты, описанные в диссертации, являются оригинальными, заимствованные материалы без ссылки на источник заимствования отсутствуют.

В опубликованных материалах довольно полно изложены основные результаты работы. Работы [1], [2], [3] и [4] содержат результаты, приведенные в главе 4, разделах 4.1-4.3 диссертации. Заявка на изобретение [1] содержит результаты, приведенные в главе 4, раздел 4.4 диссертации. Работы [1], [2], [3], [4] и заявка на изобретение включают описание методологии синтеза, элементного и рентгено-структурного анализа (РСА), в том числе,

малоуглового, ИК-спектроскопии, безапертурной сканирующей ближнепольной и атомно-силовой микроскопии, магнетометрии, изложенное в методической части диссертации (глава 3).

Ценность научных работ соискателя для специальности физическая химия состоит в расширении понимания влияния совокупности факторов, а именно, координационной геометрии полиэдра и природа Ln(III), электростатических эффектов, в серии новых β -дикетонатов Ln(III) на магнитное поведение и величины энергетического барьера перемангничивания, а также - времена и механизмы релаксации.

Применение принципа двухкомпонентного подхода, с помощью которого в работе было получено первое соединение, демонстрирующее фотохромные свойства в кристаллическом состоянии, показало возможность расширения сферы практического приложения солевых систем (получение новых фотомагнитных материалов).

Предложенный в работе способ синтеза биядерного SMM Dy(III) композита открывает путь получения новых магнитных сред для устройств на основе молекулярных магнитов, магнитокалорического охлаждения, спинтроники и сенсоров для применения в квантовых вычислениях.

Личный вклад автора

Соискателем совместно с научным руководителем были определены цели и задачи диссертационного исследования. Соискателем лично проведен синтез всех соединений и материалов, представленных в данном диссертационном исследовании, изучены их физико-химические свойства в твердой фазе, подготовлены к печати публикации, написан текст настоящего диссертационного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы. Экспериментальные результаты (элементный анализ, РСА, безапертурной сканирующей ближнепольной спектроскопии, АСМ и магнетометрии получены в Аналитическом центре коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Анализ и интерпретация полученных данных соискателем были выполнены при содействии специалистов подразделений отдела Строения вещества ФИЦ ПХФ и МХ РАН - к.ф.-м.н. Г.В. Шилову, к.х.н. Д.В. Корчагину, к.ф.-м.н. М.В. Жидкову, к.ф.-м.н. А.И. Дмитриеву.

Публикации по материалам, изложенным в диссертации, выполнены в соавторстве. В работах [№1]-[№4] соискателем выполнены синтез, экспериментальные измерения, их обработка и интерпретация, написаны первичные версии статей.

Соответствие диссертации научным специальностям, отрасли науки

Диссертация Штефанец В.П. 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» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена задача исследования корреляций «строение-магнитные свойства» в новых солевых гексафторацетилацетонатах Ln(III) (Ln=Er, Ho, Dy), а также нейтральном ацетилацетилацетонате Dy(III) с пиридин-N-оксидом и полимерном композите на его основе.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. – Физическая химия, химические науки, в п. 1 (Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.), п. 5 (Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.).

Решение о рекомендации работы к защите

Диссертация Штефанец Валерия Павловны «Влияние координационного окружения ионов 4f-металлов на процессы медленной магнитной релаксации в солевых и нейтральных редкоземельных β -дикетонатах и композитах на их основе» соответствует всем критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.04.2013 г. с учетом всех последующих изменений, применительно к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Заключение принято на заседании секции №4 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН (протокол № 15 от 24.09.25 г.). Присутствовало на заседании 15 членов совета из 17. Результаты голосования: «за» 15, «против» нет, «воздержались» нет.

Председатель секции №4

Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН

кандидат химических наук



И. Е. Кареев

Секретарь секция №4

Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН

кандидат физико-математических наук



Г. В. Шилов