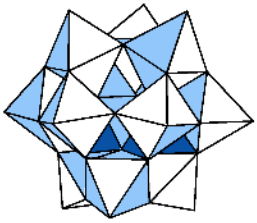
Российская академия наук
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
Кольский научный центр РАН

ТЕЗИСЫ



XII Национальной кристаллохимической конференции

г. Апатиты, Мурманской области, 5 – 10 июля 2026 года
Тел. (49652) 244-71, эл. почта: nccc@icp.ac.ru
Сайт: https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2026/

ТЕЗИСЫ
XII Национальной кристаллохимической конференции

Сдано 28.06.26. Формат 60×90/16. Объем 27,25 п.л.
Заказ 97. Электронное издание

Подготовлено в ФИЦ ПХФ и МХ РАН
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т ак. Семенова, 5
Тел.: 8(49652)2-44-71

ISBN 978-5-91845-130-4

Конференция проводится при поддержке:

	Российской академии наук
	ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН
	Кольского научного центра РАН
	Кировского филиала АО «Апатит» (Группа «ФосАгро»)
	ООО "Техноинфо"
	ООО ""ЭМТИОН"
	ЭКСИТОН ТЕСТ

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

СОВРЕМЕННАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ: МЕЖДУ ЦИФРОВИЗАЦИЕЙ И ПОИСКОМ СМЫСЛОВ

Ананьев И.В.[1,@]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

[@] i.ananyev@gmail.com

Классический путь кристаллохимика – от образца к объяснению его стабильности и свойств – в настоящее время претерпевает трансформацию. Все дальше друг от друга оказываются вопросы «почему?» (какова причина?) и «что?» (что произойдет?). В докладе будет проведен анализ современных цифровых подходов как причины этого расхождения.

Особое внимание будет уделено возможному развитию описательных подходов как, с формальной точки зрения, наиболее человеко-центричной области кристаллохимии. На примере описания химической структуры в терминах одно- и двухэлектронных характеристик будут предложены два потенциальных вектора развития: использование методов машинного обучения для ускорения анализа кристаллохимических данных и разработка интерпретируемых энергетически-согласованных дескрипторов, дающих более точное и детализированное объяснение стабильности структуры.

Автор благодарит Российский Научный Фонд (№ 25-13-00342) за финансовую поддержку исследований.

Металл-ионные аккумуляторы: роль кристаллохимии в создании материалов

Е.В. Антипов
Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия
email: evgeny.antipov@gmail.com

Бурный прогресс в массовом производстве литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) для крупных электрохимических источников энергии (стационарных накопителей в энергетике, в электромобилях) диктует необходимость интенсификации исследований в области натрий-ионных аккумуляторов (НИА), которые наряду с очевидным недостатком (меньшей величиной удельной энергии) в сравнении с ЛИА обладают целым рядом важных преимуществ, включая более низкую стоимость, большую удельную мощность, возможность использования алюминиевых токосъемников на обоих электродах и др.

Удельные энергетические характеристики ЛИА и НИА, в основном, определяются свойствами используемых электродных материалов. Исследования этих материалов различными дифракционными (рентгеновскими и нейтронными) и спектроскопическими методами в режиме operando позволяет получать важную информацию о механизме интеркаляционных процессов, фазовых превращениях, изменении степени окисления переходных металлов и др..

В докладе будут представлены: современное состояние и тенденции развития производства литий-ионных аккумуляторов в мире и в России, перспективы натрий-ионных аккумуляторов, результаты наших исследований новых электродных материалов для аккумуляторов с помощью operando дифракционных и спектроскопических методов с акцентом на взаимосвязи между химическим составом, условиями синтеза, кристаллической структурой и электрохимическими свойствами материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ № АААА-А21-121011590088-4.

ОТ МАКРОМОЛЕКУЛ К ПРИРОДЕ: СТРУКТУРНЫЕ ПРИНЦИПЫ ЩЕТОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Иванов Д.А.[1,2,@], Коняхина А.Ю.[3], Умаров А.А.[1], Дубровин Е.В.[2], Субчева Е.Н.[3], Буглаков А.И.[2]

[1] *ФИЦ ПХФ и МХ РАН*

[2] *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова*

[3] *Научный центр генетики и наук о жизни, НТУ «Сириус»*

[@] divanov@icp.ac.ru

Щеточные и гребнеобразные полимеры представляют собой класс макромолекул сложной архитектуры, состоящих из линейной основной цепи, к которой привиты длинные боковые цепи. Такая архитектура приводит к сильному стерическому взаимодействию между боковыми цепями, натяжению основной цепи и формированию уникальных структурных, механических и реологических свойств, существенно отличающихся от свойств линейных полимеров [1]. Благодаря сверхнизкому модулю упругости, высокой эластичности, способности к самоорганизации и широким возможностям управления свойствами посредством изменения молекулярной архитектуры, щеточные полимеры рассматриваются как один из наиболее перспективных классов материалов для создания мягких эластомеров [1], биомедицинских имплантатов на основе термореверсивных гелей [2–4], тканеинженерных матриксов, систем контролируемой доставки лекарственных веществ, а также сенсоров и других адаптивных материалов [5]. Вместе с тем фундаментальные взаимосвязи между молекулярной архитектурой, надмолекулярной организацией и физическими свойствами щеточных полимеров остаются изученными недостаточно, что существенно ограничивает возможности их рационального конструирования.

В докладе будут представлены современные подходы к исследованию процессов структурообразования в щеточных полимерах с использованием *in situ* методов синхротронного мало- и широкоуглового рентгеновского рассеяния, позволяющих проследить эволюцию надмолекулярной структуры в ходе фазовых переходов и установить взаимосвязь между структурной организацией и функциональными свойствами материалов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №124020800013-7 (FFSG-2024-0017).

[1] Vatankhah-Varnosfaderani M., et al., 2018, Science **359**.1509–13; Dobrynin A. V., et al., 2023, Nat. Mater. **22**. 1394–1400.
[2] Wang, C. J. et al. 2024, Adv. Funct. Mater. **34**, 2410905.
[3] Vashahi, F., et al., 2022, Sci. Adv. **8**. eabm2469.
[4] Konyakhina A. Yu., et al., 2025, Eur. Polym. J. **242**, 114446.
[5] Marshall, J., et al. 2025, ACS Appl. Mater. Interfaces, **18(1)**, 2604–2612.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ: СИММЕТРИЙНЫЙ И ИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Кривовичев С.В.[1,2,@]

[1]*Кольский научный центр РАН*

[2]*Санкт-Петербургский государственный университет*

[@] s.krivovichev@ksc.ru

Как одна из важнейших характеристик кристаллического состояния вещества, симметрия играет центральную роль во всех теоретических исследованиях фазовых переходов. Изменения симметрии в критической точке были предметом многочисленных исследований, и, по крайней мере для температурных фазовых переходов второго порядка, подразумевается, что симметрия высокотемпературной фазы выше, чем низкотемпературной. Этот принцип иногда называют «правилом Ландау» [1], поскольку в своём курсе по теоретической физике Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц [2] упоминали о том, что «...в огромном большинстве всех известных случаев фазовых переходов второго рода более симметричная фаза соответствует более высоким температурам, а менее симметричная — более низким. В частности, переход второго рода из упорядоченного в неупорядоченное состояние происходит всегда при повышении температуры. Это правило, однако, не является термодинамическим законом и потому допускает исключения». Тенденция к повышению симметрии при нагревании также была подчеркнута С.К. Филатовым [3], который утверждал, что структурная симметрия увеличивается за счёт увеличения колебательной симметрии атомов и молекул.

Статистический обзор 2580 температурных структурных фазовых переходов, проведенный П.Е. Томашевским [1], позволил заключить, что «...закон Ландау (действующий только для непрерывных переходов) выполняется и в целом. Большинство фазовых переходов (90%) — <...> соответствует понижению (breaking) симметрии во время фазового перехода (симметрия высокотемпературной фазы выше)». Анализ данных Томашевского, однако, показывает, что симметрия строго увеличивалась только в 65% случаев (1667 из 2580 переходов), тогда как в 9% случаев (235 переходов) она строго снижалась. В остальных 678 переходах (26% случаев) степень симметрии, выраженная как сингония, была

постоянной. Таким образом, строго говоря, «правило Ландау» было абсолютно действительным только для 65% переходов.

Достоверность этого правила была исследована нами с помощью статистического анализа 502 температурных фазовых переходов в неорганических соединениях с известной полной информацией о кристаллических структурах всех полиморфов. Анализ проводился как с точки зрения симметрии (в рамках этого подхода кубическая симметрия — наивысшая, а триклинная — наинизшая) и расчётов информационно-энтропийных параметров кристаллических структур [4]. Было выявлено, что информационные параметры структурной сложности являются более чувствительными индикаторами структурной симметрии, чем симметрийная иерархия сингоний. Показатели информационной энтропии снижаются при повышении температуры более чем в 77% рассматриваемых фазовых переходов, что соответствует общему росту симметрии при нагревании. В отличие от этого, простой анализ симметрии подтверждает «правило Ландау» только в 60% случаев. Информационные параметры особенно эффективны тогда, когда сингония не меняется (наиболее многочисленны моноклинные-моноклинные и ромбические-ромбические переходы). Отклонения от правила возрастающей симметрии соответствуют: фазовым переходам с переходными структурами высокой сложности, изосимметрийным и возвратным фазовым переходам, а также переходам, включающим метастабильные полиморфы. Существуют некоторые исключения, которые нельзя приписать ни к одному из упомянутых выше типов фазовых переходов, где симметрия уменьшается при нагревании. Понижение симметрии приводит к снижению колебательной энтропии, что можно считать основной движущей силой «правила Ландау». Однако различные явления, - такие как образование и разрыв химических связей, орбитальное и зарядовое упорядочение, стереохимическая активность неподеленных электронных пар и т.д., могут серьёзно влиять на изменение симметрии при изменении температуры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-17-00083, https://rscf.ru/project/24-17-00083/.

[1] Tomaszewski P.E., 1992, Phase Trans. **38.** 221–8.

[2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., 2002. Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. Ч. I. М.: Физматлит, С. 511.

[3] Филатов С.К., 2011. Кристаллогр. **56**. 1019–28

[4] Krivovichev S.V. 2025, Progr. Solid State Chem. **80**, 100547.

ХИРАЛЬНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ: ЕЩЁ ОДИН ТЕРМИН ИЛИ РЕАЛЬНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ИНЖЕНЕРИИ КРИСТАЛЛОВ?

Лодочникова О.А.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН
olga@iopc.ru

Настоящий момент характеризуется бурным развитием **супрамолекулярной хиральности** [1]. Регулярно публикуются сообщения о синтезе новых сложных хиральных супрамолекулярных архитектур, для которых в ряде случаев даже требуется введение новых стереохимических дескрипторов. В частности, семейство гетеролептических лопастных комплексов дирутения было сконструировано таким образом, чтобы получить хиральное расположение донорных атомов экваториальных лигандов вокруг оси связи металл-металл – специфический вид хиральности потребовал введения собственной номенклатуры. Эти результаты представляют собой новый пример воспроизводимой и настраиваемой хиральности, которая представляет потенциальный интерес для дальнейшего использования. Обнаружен принципиально разный способ кристаллизации диастереомерных солей (*S*,*S*)-сертралина с *L*- и *D*-тартаровыми кислотами, названный авторами работы примером хиральной супрамолекулярной дискриминации, что также является примером введения в оборот нового термина.

Один из ярких примеров супрамолекулярной хиральности можно найти в жидких кристаллах, где самоорганизация молекул в закрученные структуры приводит к появлению удивительных оптических свойств. Аналогичным образом, в биологических системах супрамолекулярная хиральность является основополагающей для функционирования многих макромолекулярных ансамблей, таких как хиральное расположение белков и липидов в клеточных мембранах, которое играет ключевую роль в передаче сигналов и функционировании клеток.

Особенно интересным и новым применением супрамолекулярной хиральности является область хирального зондирования. Хиральные сенсоры предназначены для обнаружения энантиомеров путем использования уникальных взаимодействий между хиральными аналитами и хиральными сенсорными молекулами и/или агрегатами. Супрамолекулярные агрегаты могут усиливать эти тонкие

различия в хиральности, что позволяет достичь высокоселективного обнаружения. Супрамолекулярные хиральные сенсоры также находят применение в экологическом мониторинге, где они могут использоваться для обнаружения загрязняющих веществ, токсинов и даже лекарств с высокой специфичностью. Включая хиральность в конструкцию таких датчиков, исследователи могут создавать системы, избирательно реагирующие на хиральные молекулы в сложных средах. Это не только повышает чувствительность, но и открывает возможности для мониторинга и диагностики в режиме реального времени.

Помимо биологии и сенсорики, супрамолекулярная хиральность также находится на переднем крае материаловедения. Исследователи используют это свойство для создания новых материалов с уникальными функциональными свойствами, таких как хиральные катализаторы и потенциальные приложения в нанотехнологиях. Эти супрамолекулярные системы открывают перспективные пути для инноваций, поскольку позволяют создавать материалы, имитирующие сложность и точность биологических систем.

Хиральность всегда была фундаментальной концепцией, но супрамолекулярная хиральность представляет собой дополнительный уровень сложности и возможностей. Понимание и контроль самоорганизации молекул в хиральные структуры напрямую открывает путь не только к новым научным открытиям, но и разработке мощных инструментов для технологического прогресса.

[1] G. Giancane, a S. Bettini b and L. Valli. 2020. Nanoscale Adv., 2024, **6**, 5476.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-13-00284-П).

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ: ЗАДАЧИ, ВОЗМОЖНОСТИ, РЕЗУЛЬТАТЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ

Пеков И.В.[@]
МГУ имени М.В. Ломоносова, геологический ф-т; Москва, Россия
[@]igorpekov@mail.ru

Генетическая кристаллохимия минералов – научное направление, исследующее закономерные связи кристаллохимических характеристик минералов (включая тонкие особенности кристаллической структуры) с условиями их образования в природе, ростовой и посткристаллизационной историей. Обозначим некоторые ее задачи и приведем примеры, в основном из нашей практики.

Выявление необычных для минералов форм нахождения химических компонентов и использование их в качестве геохимических маркеров и индикаторов минерало-, петро- и рудогенеза. Пример – анионные группы с C и S в породообразующих фельдшпатоидах. Обнаружено, что в минералах группы канкринита углерод часто находится в виде не карбонатного, а оксалатного аниона $C_2O_4^{2-}$, а важнейшей формой нахождения серы в минералах группы содалита выступает гидросульфидный анион HS^-. Это позволило предложить новые оксиметры для оценки условий формирования щелочных горных пород и связанных с ними руд. Выявлено, что формы вхождения S и C в фельдшпатоиды (SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}, HS^-, полисульфидные группы, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ и др.) подчиняются строгому структурно-геометрическому контролю, что во многом определяет индикаторный потенциал этих широко распространенных минералов.

Установление причин кажущегося аномальным концентрирования в природе редких элементов и глубокого фракционирования элементов с близкими свойствами. Яркий пример – минералогия и рудогенез Nb. Установлено, что поведением Nb управляет агпаитность минералообразующей системы – через степень геохимического родства Nb с петрогенным Ti, а конкретный «инструмент» контроля здесь чисто кристаллохимический: характер и пределы замещения $Nb^{5+} \rightarrow Ti^{4+}$ в разных минералах. В агпаитовых системах формируются только минералы Ti и Nb с крупными катионами (Na, Ca, *REE*) и "гибкими" структурами, в которых октаэдры TiO_6/NbO_6 соединяются по вершинам и реализуется много схем изоморфизма с широкими пределами замещения Ti на Nb. При низкой агпаитности образуются оксиды Ti и Nb без крупных катионов, с "жесткими" структурами, где октаэдры TiO_6/NbO_6 сочленяются по

ребрам, и гетеровалентный изоморфизм Nb^{5+} с Ti^{4+} обычно ограничен. Результат: с ростом агпаитности геохимическое родство Nb с Ti становится намного теснее, и, соответственно, растет степень рассеяния Nb (и Ta) в минералах Ti. Это важно учитывать при оценке потенциала рудоносности того или иного геологического объекта на Nb и Ta.

Исследование процессов, происходящих в природных системах при участии завершивших свой рост кристаллов; идентификация, объяснение и использование результатов этих процессов. Уже выросшие кристаллы могут активно "работать" в природной системе, не растворяясь при этом и не дорастая. Здесь отметим (1) **природный ионный обмен**; (2) **индуцированную кристаллизацию на активных подложках**; (3) **каталитическую активность минералов в природе**. Установлено, что природный ионообмен – масштабный процесс, эффективно концентрирующий многие элементы (Cs, Rb, Ba, Sr, *REE*, U, Pb, Tl, Ag, Zn, Cu, Bi), вплоть до образования промышленных месторождений. Микро- или мезопористый минерал-ионит (таких известно >500) способен извлекать, в т.ч. селективно, те компоненты, к которым он имеет значительное кристаллохимическое сродство (высокую обменную емкость), даже из сильно разбавленных растворов (флюидов) и в мягких условиях при достаточной продолжительности процесса. Таким образом, значимой ролью в геохимии и рудогенезе редких элементов природный ионный обмен во многом обязан фактору геологического времени. Эпитаксиальная кристаллизация на активных подложках, хорошо изученная на синтетических системах и широко используемая в технике, фиксируется и в природе; именно это явление бывает "ответственно" за возникновение минералогически маловероятных соединений (например, медного пироксена) и локальных геохимических аномалий. Природные каталитические реакции на минералах – одно из самых малоизученных явлений в геохимии, а между тем перспективы здесь очень велики. Особенно значимыми они представляются для развития геохимии нефти и газа, решения вопросов происхождения скоплений абиогенных органических соединений в природе. Выполненные "по подсказке Природы" лабораторные гидротермальные эксперименты однозначно показали, что на поверхности кристаллов цеолитоподобных Ti-Nb-силикатов из щелочных пегматитов простые углеводороды превращаются в сложные органические вещества: происходят процессы их полимеризации, риформинга и селективного окисления. В контрольных опытах в тех же условиях, но без микропористых Ti-Nb-силикатов, изменения состава углеводородов не происходит.

ТехноИнфо

Ваши задачи — наши решения!

Ведущий поставщик аналитического оборудования

Мы обеспечиваем полный комплекс услуг:

- Подбор оборудования
- Обучение
- Поставка и пусконаладка
- Гарантийный и постгарантийный сервис



Настольный рентгеновский дифрактометр **POWDIX 600**

СДЕЛАНО В РОССИИ





Сервис монокристальных дифрактометров **Rigaku**



Расходные материалы для монокристальной дифрактометрии

ООО «Техноинфо»
Москва

info@technoinfo.ru
+7 499 270-[illegible]-26

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

СПЕКТРОСКОПИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ

Абакумов А.М.[@]

Сколковский институт науки и технологий

[@] a.abakumov@skoltech.ru

Современная просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) предоставляет широкие возможности для исследования локальной структуры, от количественного определения кристаллической структуры при помощи электронной дифракции до ее непосредственной визуализации с субангстремным пространственным разрешением. В дополнение к кристаллографической информации, химическая информация может быть извлечена из спектроскопических данных, полученных благодаря неупругим взаимодействиям электронов высоких энергий с веществом. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ, EELS) является одним из наиболее распространенных аналитических методов, реализованных в ПЭМ. Энергетическое положение и распределение интенсивности остовных краев элементов в спектрах СХПЭЭ зависят от степени окисления и координационного числа и могут быть использованы для картирования этой химически чувствительной информации в различных пространственных масштабах и даже с атомным разрешением в режиме сканирующей ПЭМ (СПЭМ) с корректором аберраций. Использование монохроматора электронного пучка позволяет достичь энергетического разрешения до ~0.1 эВ и наблюдать тонкую структуру остовных краев.

В докладе будут показаны возможности и примеры использования СХПЭЭ для картирования химического состава (в т.ч. получения пространственных карт распределения лития и бора) и координационного окружения с атомным разрешением, определения и картирования степени окисления переходных металлов, типа химической связи углерода и присутствия функциональных карбонильных, карбоксильных и карбонатных групп.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ БЛЕКЛОЙ РУДЫ $^{M(2)}(Ag,Cu)_6{}^{M(1)}[Cu_4(Zn,Fe)_2]_{\Sigma 6}{}^{X(3)}(Sb,As)_4{}^{S(1)}S_{12}{}^{S(2)}S_{1-y}{}^{S(3)}S_{y-x}$ (0<y, x<1): НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ДОЛГОЖИВУЩУЮ ПРОБЛЕМУ

Бортников Н.С.[1,@], Алдошин С.М.[2], Любимцева Н.Г.[1], Шилов Г.В.[2], Корчагин Д.В.[2], Борисовский С.Е.[1], Утенышев А.Н.[2]

[1]*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук (ИГЕМ РАН), Москва, Россия*

[2]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия*

[@]bns46@yandex.ru

В исследовании кристаллической структуры, кристаллохимии и термодинамики блеклой руды $^{M(2)}(Ag,Cu)_6{}^{M(1)}[Cu_4(Zn,Fe)_2]_{\Sigma 6}{}^{X(3)}(Sb,As)_4{}^{S(1)}S_{12}{}^{S(2)}S_{1-y}{}^{S(3)}S_{y-x}$ (0<y, x<1) переживается настоящий бум, который связан с тем, что этот минерал является концентратором стратегически важных металлов, индикатором условий кристаллизации руд, обладает уникальными термоэлектрическими свойствами [1, 2].

Кристаллическая структура блеклой руды имеет длительную 100 летнюю историю изучения, она была расшифрована одной из первых Ф. Махачки (1928) [1]. В ее исследовании принимали участие такие гиганты как Л. Полинг и Н. В. Белов, кто и заложили «долгоживущую» проблему, сколько же атомов серы (12 или 13) размещается в кристаллической структуре этого минерала. Современные представления о кристаллической структуре минералов блеклой руды основываются, главным образом, на расшифрованной Б.Дж. Вюншем (1964) структуре «тетраэдрита» $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ Долгое время было не понятно аномальное поведение параметра элементарной ячейки (a_0) блеклой руды: ее уменьшение при замещении атома Cu крупным атомом Ag.

И.В. Рождественская с соавторами [3] установили тройную взаимосвязь Ag(Cu)–a_0–S, а именно, что с увеличением количества Ag уменьшается не только a_0, но и содержание S в составе блеклой руды. Это способствовало находкам *кено*-блеклой руды – блеклой руды с дефицитом серы (S=12 а.ф., а не 13 а.ф.) [4 и ссылки там].

Было также установлено, что в структуре возникает кластер $[Ag_6]^{4+}$ с металлической связью [5] и именно этот кластер оказывается ответственным за размер параметра элементарной ячейки и за баланс зарядов блеклой руды ([1, 3, 5] и др.).

Была вновь изучена кристаллическая структура Ag-Sb-блеклой руды. Методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгеноструктурного анализа изучены 4 минерала из группы блеклой руды Мангазейского Ag-Pb-Zn месторождения (Якутия, Россия) с содержаниями Ag от 3.7 до 5.8 и S от 13 до 12 атомов на одну формульную единицу, которые являлись фрагментами, отколотыми от ее кристаллов. В химическом составе блеклой руды обоими методами выявлена отрицательная взаимосвязь между содержаниями Ag и S. Методом РСА уточнены кристаллические структуры четырех Ag-Sb-блеклых руд [4].

РСА исследования кристаллической структуры блеклой руды с достаточно высоким разрешением ($2q_{max}$=82°) позволили уточнить положения атомов Ag и Cu в позиции *M*(2) и впервые обнаружить новую, не описанную ранее, позицию серы *S*(3). Повышение содержания Ag (от 3.7 до 5.8 а.ф.) приводит к смещению серы из позиции *S*(2) из центра октаэдра на 0.42-0.44 Å в новую позицию серы *S*(3), находящуюся на элементе симметрии 3*m,* вплоть до почти полного исчезновения «тринадцатого» атома серы.

Подтверждено предположение Н.В. Белова [6] о том, что блеклая руда является твердым раствором не только замещения ($Cu^+ \rightarrow Ag^+$), но и вычитания ($[Cu_6]^{6+} + S^{2-} \rightarrow [(Ag, Cu)_6]^{4+} + \square$), что обусловлено появлением вакансий серы в позиции *S*(3). Следовательно, блеклая руда является минералом с переменным числом атомов в элементарной ячейке (в анионной подрешетке), пересчет анализов этого минерала нужно проводить на основании суммы металлов или суммы катионов.

[1] Любимцева Н.Г. и др., 2018, Геол. рудн. месторожд. **60.** 109-140.

[2] Weller D.P., Morelli D.T., 2022, Fr. in El. Mat. **2**. 913280.

[3] Рождественская И.В. и др., 1993, Мин. жур. **15** (2). 9–17.

[4] Любимцева Н.Г. и др., 2026, Докл. РАН. **528** (1).

[5] Welch M.D. et al., 2018, Eur. J. of Min. **30** (6). 1163–1172.

[6] Белов Н.В., Победимская Е.А., 1973, Мин. сбор. Льв. гос. ун-та. **27** (1). 3–9.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ДВУМЕРНЫЙ МАГНЕТИЗМ

Верченко В.Ю.[1,@], Каниболоцкий А.В.[1], Степанова А.В.[1], Плёнкин Д.С.[1], Черноухов И.В.[1], Азаревич А.Н.[2], Богач А.В.[2], Журенко С.В.[3], Ткачёв А.В.[3], Гиппиус А.А.[4], Шевельков А.В.[1]

[1]*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

[2]*Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

[3]*Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

[4]*МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия*

[@] valeriy.verchenko@gmail.com

Среди сульфидов, селенидов и теллуридов переходных металлов встречаются слоистые соединения, в которых структурные слои ограничены атомами халькогена. Такие соединения, подобно графену, способны расслаиваться с образованием атомарно тонких материалов, но в отличие от графена они обладают более сложным строением и могут содержать магнитные катионы переходных металлов. В докладе будут рассмотрены теллуриды на основе переходных металлов Fe_3GeTe_2 [1], Fe_5AsTe_2 [2], $NbFeTe_3$ [3], $NbFeTe_2$ [4] и $TaFeTe_2$, в которых магнитные атомы железа образуют различные каркасы внутри структурных слоёв, включая плоские сетки, одномерные цепочки и островковые гантели. Такому структурному разнообразию сопутствуют интересные магнитные свойства, включая ферромагнетизм, который сохраняется даже в двумерном монокристалле, состоящем всего из одного структурного слоя [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-73-10007.

[1] Verchenko V.Yu *et al.* 2015, Inorg. Chem. **54.** 8598-8607.
[2] Verchenko V.Yu *et al.* 2022, Inorg. Chem. **61.** 9224-9230.
[3] Verchenko V.Yu *et al.* 2023, Dalton Trans. **52.** 5534.
[4] Stepanova A.V. *et al.* 2024, Chem. Commun. **60.** 5518.
[5] Fei Z. *et al.* 2018, Nature Mater. **17**, 778-782.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Вологжанина А.В.[1@], Буйкин П.А.[1,2], Куликова Е.С.[3], Корлюков А.А.[1]

[1] *ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН*

[2] *ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН*

[3] *НИЦ «Курчатовский институт»*

[@] vologzhanina@mail.ru

Широкое распространение порошковых дифрактометров и бурное развитие соответствующего программного обеспечения позволяют использовать их не только для фазового анализа, но и определения кристаллического строения соединений различной природы, исследования фазовых превращений и твердофазных реакций [1]. На текущий момент уточнение строения органического или координационного соединения методом Ритвельда по данным порошковой дифракции требует дополнительного подтверждения правильности полученных результатов методами квантовой химии, кристаллохимии, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

В ходе исследования строения различных твердых форм ряда активных фармацевтических субстанций с помощью Ритвельдовского уточнения варьированием условий эксперимента установлены параметры, при которых из данных порошковой дифракции получаются наиболее точные структурные данные. Показана чувствительность метода к определению конформации молекулы (положение функциональных групп, разупорядочение) и положения атома водорода (нейтральная молекула или цвиттер-ион, соль или сокристалл). Полученная информация о кристаллическом строении соединений, дифрактограммы, твердотельные ИК- и ЯМР спектры могут быть использованы в дальнейшем в фармацевтической промышленности, а выявленные особенности уточнения кристаллических структур методом Ритвельда – востребованы при определении строения плохо кристаллизующихся органических и координационных соединений.

Исследование поддержано Российским научным фондом (грант 23-73-00027).

[1] Dinnebier R.E., Billinge S.J.L., Powder Diffraction: Theory and Practice. 2008, RSC: Cambridge, UK. 604 p.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКА НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

Кабанов А.А.[1,@], Морхова Е.А.[1], Осипов В.Т.[1]
[1]*Самарский Государственный Технический Университет*
[@] artkabanov@mail.ru

Поиск новых кристаллических ионных проводников в настоящее время является одной из актуальных задач материаловедения. Это обусловлено бурным развитием отрасли металл-ионных аккумуляторов и топливных элементов. При этом для теоретического анализа и прогнозирования ионной проводимости в кристаллах используют как простые качественные методы кристаллохимии, так и вычислительно более сложные подходы, например основанные на методе валентных усилий связи (ВУС), Монте-Карло, молекулярной динамики и теории функционала плотности (ТФП) [1]. В докладе рассмотрены различные современные методы анализа ионной проводимости в кристаллах, а также показано как постадийное применение указанных методов позволяет эффективно выявлять новые потенциальные ионные проводники [2-4]. В частности, в результате последовательного применения методов кристаллохимического анализа, ВУС, Монте-Карло и ТФП к базам данных ICSD и CSD, было выявлено свыше 2000 кристаллических структур, в которых возможна ионная проводимость с различными рабочими ионами - Li^{+}, Na^{+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, O^{2-}. Полученные результаты объединены в базу данных https://batterymaterials.info/

Также в докладе уделено внимание анализу согласованности результатов расчетных методов между собой и с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда 25-73-20115 (https://rscf.ru/project/25-73-20115/).

[1] Kabanov A.A. et. al., 2023, Comprehensive Inorganic Chemistry III. 7. 404–429.
[2] Kabanov A.A. et. al., 2024, Phys. Chem. Chem. Phys. 26(3). 2622-28.
[3] Morkhova, Y.A. et. al., 2022, J. Phys. Chem. C. 127(1). 52-58.
[4] Morkhova, Y.A. et. al., 2021, J. Phys. Chem. C. 125(32). 17590-99.

Отрицательное тепловое расширение неорганических соединений

Кржижановская М.Г.[1,2,@], Поволоцкий А.В.[1], Мальцев В.В.[3], Шаблинский А.А.[1,2], С.К. Филатов С.К.[1], Бубнова Р.С.[1,2]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*

[2]*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС*

[3]*Московский государственный университет*

[@] mariya.krzhizhanovskaya@spbu.ru

Феномен отрицательного теплового расширения (ОТР) в последние годы привлекает внимание ученых в связи с корреляцией с термическим анти-тушением люминесценции [1]. В [2] предлагается различать «истинные» ОТР материалы, обычно представленные гибкими гетероплиэдрическими каркасами, и кристаллы, которые сжимаются в ходе термических фазовых переходов. Круг «истинных» ОТР материалов довольно узок – ряд семейств сложных оксидов высоковалентных (3+ и выше) элементов, оксиды Ag и Cu, β-эвкриптит и кордиерит, фториды и цианиды металлов [1]. Несмотря на интерес к явлению, исследования ОТР материалов при нагревании на монокристаллах являются до сих пор уникальными. В докладе результаты исследования кристаллических структур и люминесценции в функции от T для соединений $RE_2M_3O_{12}$, M = Mo [3] и S [4], приводятся вместе с кратким обзором перспективности этого семейства для создания материалов без термического тушения люминесценции. Обсуждается тенденция понижения объемного расширения с повышением остаточного заряда аниона [5,6].

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00317-П). Дифракционные исследования выполнены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

[1] Jahanbazi F., Mao Y., 2024, Inorg. Chem. **63**. 8989−9001

[2] Takenaka K., 2018, Front. Chem. **6**. 267

[3] Krzhizhanovskaya M.G., Povolotskiy A.V., Maltsev V.V., Volkova E.A., Koporulina E.V., Bubnova R.S., Filatov S.K., 2026, *Acta Cryst.* B**82**, https://doi.org/10.1107/S2052520626001617

[4] Shablinskii A.P., Shorets O.Yu., Povolotskiy A.V., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Janson S.Yu., Filatov S.K., 2024, Crystals **14**. 1074

[5] Филатов С.К. 1987, Зап. ВМО **116**. 417–31.

[6] Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К., 2025, Кристаллогр. **70**. 296-322

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ КАК КЛЮЧ К ОБОСНОВАНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ИЗОЛЯЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Крупская В.В.[1,2,@], Закусин С.В.[1,2], Морозов И.А.[1], Королева Т.А. [1]

[1]*Институт геологии рудных месторождений, минералогии, петрографии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН)*

[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ имени М.В. Ломоносова)*

[@] krupskaya@ruclay.org

Глинистые материалы широко используются в качестве компонентов инженерных барьеров безопасности при изоляции радиоактивных отходов. При этом, глинистые материалы должны не только обеспечивать необходимые свойства, но и выдерживать нагрузки воздействия поровой воды, повышенной температуры, ионизирующего излучения и других факторов в течение сотен лет и сохранять требуемые показатели функциональных свойств в течение длительного (до сотен и миллионов лет) времени [1,2].

Комплексные исследования преобразования бентонитов в модельных условиях, включая термохимическое воздействие растворов кислот и щелочей позволили выявить структурные факторы стабильности глинистых минералов, среди которых наибольше влияние на стабильность оказывают: распределение цис- и транс-вакантных позиций в октаэдрических сетках, величина тетраэдрического заряда, присутствие свободного кремнезема. Подобные кристаллохимические исследования позволяют прогнозировать долгосрочные преобразование инженерных барьеров безопасности в период эксплуатации захоронения.

[1] НП-055-14. Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности.

[2] Крупская и др., 2023, Обоснование выбора глинистых материалов для разработки инженерных барьеров безопасности… 2 (23). 98—112.

[3] Морозов и др., 2025, Преобразование бентонитовых глин инженерных барьеров безопасности в модельных условиях. 64(5). 69-83.

[4] Krupskaya et al., 2025, On the Question of Finding Relationship Between Structural Features of Smectites and Adsorption…, 15, 30 (1-22).

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Макарова И.П.[1,@], Толстихина А.Л.[1], Гайнутдинов Р.В.[1], Коморников В.А.[1], Васильев А.Л.[1], Исакова Н.Н.[1], Калюканов А.И.[1], Аксенов С.М.[2], Чаркин Д.О.[3]

[1]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

[2]Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

[@] makarova@crys.ras.ru

Выделение в кристаллической структуре водородных связей в особый тип и уделяемое им внимание обусловлены влиянием, которое они оказывают на свойства широкого спектра материалов, неорганических и биоорганических. Возрастающая исследовательская активность связана с увеличением числа водородсодержащих соединений и совершенствованием научного оборудования и методик.

Начатое в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова изучение кристаллов-суперпротоников $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2}\cdot yH_2O$ (M = K, Rb, Cs, NH_4; AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4), твердых растворов и композитов на их основе направлено на расширение представлений о системах и изменениях водородных связей. Применение комплекса методов, включающего структурный анализ с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов, оптическую, атомно-силовую и электронную микроскопию, способствует установлению закономерных связей между составом, строением и свойствами кристаллов как основы для решения фундаментальных проблем материаловедения и получения новых материалов [1-3].

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

[1] Макарова И.П., Исакова Н.Н., Калюканов А.И., Аксенов С.М., Чаркин Д.О., Сийдра О.И., Толстихина А.Л., Гайнутдинов Р.В., Коморников В.А., 2025, Кристаллография. **70 (3)**. 409-417

[2] Makarova I.P., Isakova N.N., Kalyukanov A.I., Gainutdinov R.V., Tolstikhina A.L., Komornikov V.A., 2024, Acta Cryst. B. **80**. 201-207

[3] Selezneva E., Makarova I., Gainutdinov R., Tolstikhina A., Malyshkina I., Somov N., Chuprunov E., 2023, Acta Cryst. B. **79**. 46-54

[4] Gainutdinov R.V., Selezneva E.V., Makarova I.P., Vasiliev A.L., Tolstikhina A.L., 2023, Solid State Ionics. **392**. 116150-1-9

НЕСОРАЗМЕРНО МОДУЛИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Ращенко С.В.
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
rashchenko@igm.nsc.ru

Проявления несоразмерной модуляции (НМ) известны в кристаллографии ещё с «дорентгеновской» эпохи на примере кристаллов калаверита, $Au_{1-x}Ag_xTe_2$, в огранке которых присутствуют не индицируемые целочисленными индексами *hkl* грани [1]. При этом в «рутинный» режим расшифровка НМ-структур переходит только в 1990-х гг. благодаря развитию соответствующего программного обеспечения и массового внедрения двухкоординатных детекторов. В начале 2000-х гг. начинает наполняться открытая база данных НМ-структур на базе кристаллографического сервера Бильбао [2], сегодня насчитывающая 277 записей. Ещё более сложными с точки зрения получения и обработки дифракционных данных являются эксперименты *in situ* по поведению НМ-структур при высоком давлении, получившие относительное распространение только в последние годы и в основном проводимые с использованием синхротронного излучения.

В качестве причин появления НМ в кристаллической структуре как правило выделяют:

- небольшое размерное несоответствие строительных единиц структуры;
- периодическое изменение концентрации изоморфной примеси, не связанное с периодичностью кристаллической решётки;
- особенности поведения «мягкой» фононной моды при фазовом переходе второго рода, приводящие к образованию промежуточной НМ-фазы.

В случае реализации первого механизма (размерного несоответствия), высокое давление может приводить к появлению НМ в изначально немодулированной структуре за счёт разной сжимаемости строительных единиц структуры. Во втором случае (НМ, обусловленная распределением изоморфной примеси) вектор модуляции будет нечувствителен к давлению. В третьем (механизм

«мягкой» моды) изменение давление может проявляться в смене последовательности фаз *«немодулированная ↔ несоразмерно модулированная ↔ соразмерно модулированная»*.

Результаты последних экспериментов хорошо иллюстрируют перечисленные принципы высокобарической кристаллохимии НМ-структур. В частности, для серии кристаллов с «химической» (обусловленной распределением изоморфной примеси) природой модуляции подтверждена независимость вектора модуляции от давления [3,4]. В слоистых структурах с топологией дмиштейнбергита появление НМ при сжатии связано с размерным несоответствием в сочленённых парах шестичленных колец. В молекулярных кристаллах по-видимому реализуется механизм «мягкой» моды [5].

Отдельно следует упомянуть недавно обнаруженные свидетельства возможной связи появления промежуточной НМ-фазы в кристаллах, характеризующихся наличием молекулярных или водородных взаимодействий, с поглощённой дозой, проявляющейся в экспериментах с использованием синхротронного излучения [6].

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда №23-77-10047, https://rscf.ru/project/23-77-10047/.

[1] Penfield S.L., Ford W.E., 1902, Z. Kristallogr. **35.** 430-51

[2] Kroumova E. *et al.*, 2003, Phase Transitions. **76.** 155-70

[3] Bogdanov N. *et al.*, 2025, High Pressure Research. **45.** 67-78

[4] Ignatov M.A. *et al.*, 2025, High Pressure Research. **45.** 256-68

[5] Gaydamaka A.A., Rashchenko S.V., 2024, Acta Cryst. B **80.** 676-81

[6] Bogdanov N.E. *et al.*, 2026, IUCrJ. **13.** 146-58

ВЫСОКОВОЛЬТНЫЙ НАТРИЙ-ИОННЫЙ АККУМУЛЯТОР: ПРИЧЕМ ЗДЕСЬ КРИСТАЛЛОХИМИЯ?

Шраер С. Д.[1], Федотов С. С.[1,@]
[1]*Сколковский институт науки и технологий*
[@] s.fedotov@skoltech.ru

В современных натрий-ионных аккумуляторах (НИА) напряжение единичного элемента, ячейки, задается главным образом активным материалом положительного электрода – катода. При этом практическая реализация высоковольтных НИА сталкивается с рядом задач. Во-первых, необходимо создать катодный материал с достаточной удельной емкостью, проявляющий значительную часть своей электрохимической активности именно при высоких потенциалах. Во-вторых, такой материал не должен значительно деградировать в коммерчески доступных электролитах при высоких напряжениях, обеспечивая достаточный ресурс работы ячейки. Иными словами, кристаллическая структура материала в объеме и на поверхности не должна претерпевать существенных изменений во время многократного циклирования.

На примере недавно разработанного нами, нового высоковольтного катодного материала, $NaVPO_4F$ [1] и его близких аналогов [2,3], кристаллизующихся в структурном типе калий-титанил фосфата и обладающих средним напряжением ~4 В отн. Na^+/Na, будут продемонстрированы методы повышения циклической устойчивости в полных ячейках против анода из неграфитизируемого углерода за счет тонкой настройки кристаллической структуры в объеме и модификации микроструктуры частиц. Особое внимание в докладе будет уделено триаде «химический состав – кристаллическая структура – электрохимические свойства», а также нетривиальным для «батареечной» химии стратегиям неорганического синтеза, которые позволили получить новый класс высоковольтных и высокомощных катодных материалов НИА, и прототипированию.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (№ 23-73-10125).

[1] Shraer S. D. *et al*. 2022 Nat. Commun. **11**, 1484.
[2] Shraer S. D. *et al*. 2024 Energy Storage Mater **68**, 103358
[3] Shraer S. D. *et al.* 2026 Chem. Eng. J. *under revision*

ИСКУССТВО В ХИМИИ: КРАСОТА И СЛОЖНОСТЬ АРХИТЕКТУРЫ СИЛСЕСКВИОКСАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Хрусталев В.Н.[1,2]

[1] *Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы*

[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН*

E-mail: khrustalev-vn@rudn.ru

Развитие современных наукоемких технологий и, прежде всего, нанотехнологий опирается на изучение классов соединений, способных к формированию молекулярных конструкций различного состава и разнообразной структурной архитектуры. Именно в таких соединениях потенциально заложены возможности реализации разнообразных физических эффектов, прежде всего, ориентированных на создание материалов для различных областей информационных технологий, а также на применение в различных каталитических процессах. Перечисленным условиям полностью соответствует класс элементоорганических соединений – металлорганосилсесквиоксаны.

В докладе будут представлены интересные результаты в химии силсесквиоксановых комплексов переходных и редкоземельных металлов, полученные нами в течение последних пяти лет [1-6].

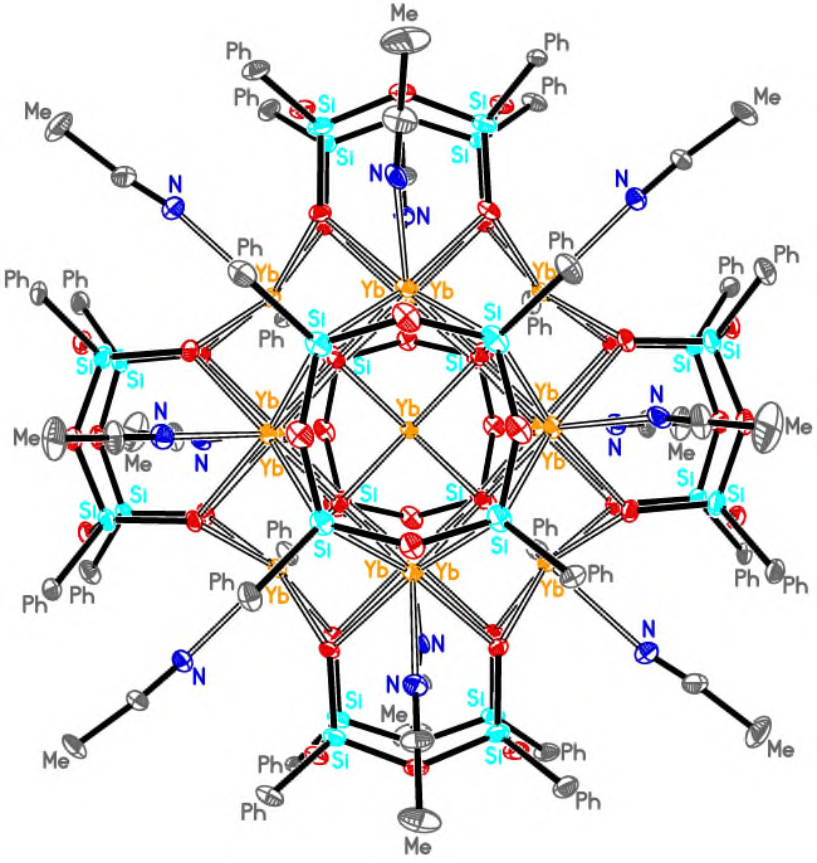
[1] Bilyachenko A.N., Khrustalev V.N., Dorovatovskii P.V., Shul'pina L.S., Ikonnikov N.S., Shubina E.S., Lobanov N.N., Aliyeva V.A., Nunes A.V.M., Mahmudov K.T., Kozlov Yu.N., Pombeiro A.J.L., Inorg. Chem., 2024, **63**, 1909-1918.

[2] Félix G., Kulakova A.N., Sene S., Khrustalev V.N., Hernández-Rodríguez M.A., Shubina E.S., Pelluau T., Carlos L.D., Guari Y., Neto A.N.C., Bilyachenko A.N., Larionova J., Front. Chem., 2024, **12**, 1379587.

[3] Zueva A.Yu., Bilyachenko A.N., Rahimov K.G., Khrustalev V.N., Shul'pina L.S., Dorovatovskii P.V., Shubina E.S., Pombeiro A.J.L., Nanoscale, 2024, **16**, 18389-18398.

[4] Bilyachenko A.N., Khrustalev V.N., Huang Z., Dubinina K.D., Shubina E.S., Lobanov N.N., Sun D., Alegria E.C.B.A., Pombeiro A.J.L., Nanoscale, 2024, **16**, 19266-19275.

[5] Bilyachenko A.N., Khrustalev V.N., Huang Zh., Dorovatovskii P.V., Shubina E.S., Lobanov N.N., Wang Zh., Ragimov K., Conceição N.R., Mahmoud A.G., Pombeiro A.J.L., Chem. Eur. J., 2025, **31**, e202403604.
[6] Arteev I.S., Khrustalev V.N., Shul'pina L.S., Rodionov A., Shubina E.S., Rahimov K.G., Wang Zh., Bilyachenko A.N., Chemical Communications, 2026, **62**, 181-184.



Строение аниона в комплексе иттербия
[Na][(Ph$_4$Si$_4$O$_8$)$_6$ Yb$_{13}$ (O)$_8$ (MeCN)$_{12}$]

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-73-20040.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ДИНАМИКИ СТРУКТУРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ

Цымбаренко Д.М.[1,@]

[1]*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва 119991, Россия*

[@] tsymbarenko@gmail.com; tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru

В последние годы координационная химия в значительной степени направлена на создания «умных материалов» с функциональными свойствами. В этом направлении развивается дизайн пористые металл-органических координационных полимеров, а также материалов, откликающихся на внешнее воздействие (stimuli responsive materials) – давление, температуру, магнитное поле, присутствие определенных молекул. Функциональные свойства таких материалов являются структурно-чувствительными и поэтому важнейшей задачей является исследование структуры в процессе изменения материала. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов предоставляет широкие возможности для средней кристаллической структуры соединений. Однако, при структурных превращения материала монокристаллы зачастую разрушаются, что делает крайне востребованным анализ поликристаллических образов, что для сложных координационных соединений с большими параметрами решетки, сильным перекрыванием пиков и высокой структурной гибкостью является непростой задачей. Структурные изменения могут приводить к частичной или полной потере кристалличности, оставляя доступным для анализа только локальный порядок. Эти особенности требуют особого подхода к исследованию структурных изменений в таких соединениях.

Метод полного рентгеновского рассеяния (Total x-ray Scattering) с анализом функции парного распределения (Pair Distribution Function) позволяет исследовать строение кристаллических, аморфных материалов и даже растворов. Адаптация метода TS-PDF для использования в лаборатории с помощью лабораторного монокристального дифрактометра делает его универсальным инструментом для исследования температурно-индуцированных структурных превращения, фазовых переходов и структурной

динамики на поликристаллических образцах в широком диапазоне температур от 80 до 773K [1].

В работе исследованы координационные соединения молекулярного [2] и полимерного цепочечного [3], слоистого [4] и каркасного [5] строения, демонстрирующие колоссальное тепловое расширение, структурные фазовые переходы 1го и 2го рода, ступенчатое разложение. Разработаны подходы к анализу критического поведения координационных соединений и определению температуры фазового перехода 2го рода на основании рентгеновской данных дифракции от поликристаллических образцов и монокристаллов. Показаны возможности многотемпературного метода TS-PDF и полного нейтронного рассеяния в анализе локальных структурных изменений.

[1] D. Tsymbarenko et al., 2022, J. Appl. Cryst. **55.** 890–900

[2] I. Sabitova, D. Tsymbarenko. 2025, Opt. Mater., **168**, 117438.

[3] M. Burlakova et al. 2024, Dalton Trans., **53**. 45, 18183–18192.

[4] M. Anureeva, M. Kendin, A. Gamzatov, D. Tsymbarenko, 2025, JACS, **147**. 50, 46348–46359.

[4] D. Grebenyuk et al., 2023. ACS Omega. **8.** 50, 48394–48404.

НОВЫЙ КЛАСС МАГНЕТИКОВ $A Cu_2 BiO_2(SO_4)_2$: ЧТО УПРАВЛЯЕТ СПИНОВЫМИ ЦЕПОЧКАМИ?

Шванская Л.В. [1]

[1]*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова*

@ lshvanskaya@mail.ru

Изучение квантовых спиновых жидкостей (КСЖ) открывает новую страницу в магнетохимии и физике конденсированного состояния, бросая вызов классическим представлениям о магнитном порядке. В отличие от трехмерных ферро- и антиферромагнетиков, для КСЖ магнитный порядок отсутствует даже при абсолютном нуле температур. Спектр их низкоэнергетических возбуждений может быть как бесщелевым (в однородных цепочках с полуцелым спином), так и обладать энергетической щелью (в чередующихся цепочках или четных спиновых лестницах). Ключевым условием для возникновения экзотического поведения КСЖ является низкоразмерность магнитной подсистемы, т.е. в кристаллической структуре соединения магнитные ионы должны быть организованы в изолированные цепочки или плоскости. При этом медь-содержащие соединения на основе Cu^{2+} со спином S = ½ являются одними из самых перспективных кандидатов для реализации спиновых жидкостей.

Недавно было открыто новое семейство соединений, демонстрирующих свойства квантовых спиновых жидкостей. Соединения могут быть получены методами гидротермального синтеза и газотранспортной реакции и описываются химической формулой $A Cu_2 BiO_2(SO_4)_2$, где A = K, Rb, Cs [1, 2]. Особенностью их кристаллических структур являются зигзагообразные цепочки из связанных вершинами CuO_5 тетрагональных пирамид. Кристаллические структуры с разными щелочными катионами отличаются взаимным расположением медь-кислородных цепочек и способом их объединения в слоевые фрагменты посредством сульфатных тетраэдров. Атомы висмута и щелочных катионов занимают пространство между слоями. В результате, соединения нового семейства кристаллизуются в различных пространственных группах от триклинной ($P\bar{1}$) и моноклинной ($P2_1/m$, $P11n$) до ромбической (*Pnma*) сингоний, в зависимости от сорта A^+ катиона и метода получения кристаллов. Причем для соединений, синтезированных в разных условиях наблюдается полиморфизм.

В измерениях магнитной восприимчивости было установлено, что все соединения находятся в немагнитном спин-синглетном основном состоянии [1, 2], что приводит к появлению спиновой щели в спектре магнитных возбуждений. Согласно теоретическим расчетам для $KCu_2BiO_2(SO_4)_2$ показано, что, вопреки кристаллохимическим ожиданиям, его магнитная подсистема организована по принципу спиновой лестницы [1]. Такая топология возникает благодаря нетривиальному орбитальному упорядочению для Cu^{2+}, которое делает магнитный обмен через третьих соседей доминирующим. В докладе будут рассмотрены факторы, влияющие на формирование каждого структурного типа и взаимосвязи кристаллическая структура – магнитное поведение для представителей семейства $ACu_2BiO_2(SO_4)_2$.

[1] Shvanskaya L., Bushneva T., Chareev D., Maksimov P., Sudakov A., Kornienko E., Ushakov A., Streltsov S., Vasiliev A., 2026, Inorg. Chem. **65**. 395–402.

[2] Wang D., Zhao Zh., Cui M., Zhang M., Zhang W., He Z., 2026, Cryst. Growth Des. **26**, 1014–1021.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ПРИРОДОПОДОБНЫХ СУЛЬФИДОВ МЕДИ − ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Шевельков А.В.[1,@], Полевик А.О.[1], Пресняков И.А.[1,2], Соболев А.В.[1,2]

[1]*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет*

[2]*Университет МГУ-ППИ в Шеньчжэне, химический факультет*

[@] shev@inorg.chem.msu.ru

Удорожание источников энергии и ухудшающаяся экология требуют создания современных термоэлектрических материалов для генерации электрического тока в диапазоне 450-700 К. Такие материалы служат для превращения паразитного тепла автомобиля в источник питания электрической бортовой системы и к ним предъявляется набор требований. Они должны демонстрировать термоэлектрическую добротность, выражаемую как $ZT=S^2T\sigma/\kappa$ (S – коэффициент Зеебека, T – абсолютная температура, σ – удельная электропроводность, κ – теплопроводность), на уровне ZT=1, быть экологически безопасными и не содержать дорогостоящих химических элементов. Коммерческие материалы на основе теллуридов висмута и свинца не соответствуют таким требованиям.

Среди разнообразных классов соединений, тестируемых в качестве потенциальных термоэлектрических материалов, выделяются сложные медьсодержащие сульфиды [1]. Большинство таких соединений являются синтетическими аналогами минералов, они характеризуются высокосимметричными кристаллическими структурами, сочетающими атомы меди в разных степенях окисления, и проявляют свойства узкозонных или вырожденных полупроводников.

В настоящей работе прослеживается взаимосвязь кристаллического и электронного строения с функциональными свойствами трех семейств природоподобных сложных сульфидов меди – тетраэдритов, колюзитов и оуэнситов, которые описываются простейшими формулами $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ и $Ba_6(Ni,Co,Cu)_{25}S_{27}$. Мы уделим основное внимание особенностям их кубических кристаллических структур и электронного строения, которые обеспечивают эффективный транспорт носителей заряда при аномально низкой теплопроводности, что приводит к высоким значениям термоэлектрической добротности.

Работа поддержана РНФ, грант 25-13-00005

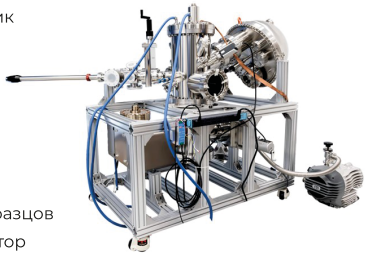
[1] Powell A.V., 2019, J. Appl. Phys. **126**, 100901.

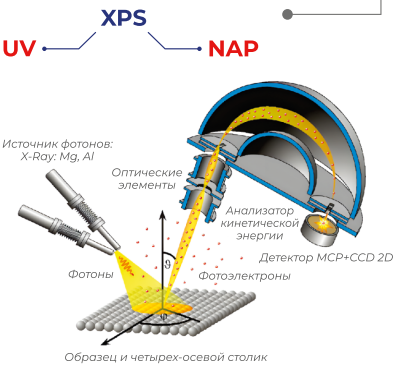
+ **20 лет опыта** успешной реализации проектов с ведущими научными организациями в РФ и СНГ
+ **Российские инженеры** и сервисный центр на территории РФ
+ **ДЕМО лаборатория** для ознакомления с особенностями оборудования
+ **Собственные разработки** и поставки инновационного оборудования
+ **Персонализированные решения** и полное сопровождение проектов — от подбора до внедрения

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Гибкая система конфигурирования под задачи пользователя:

+ Рентгеновский источник
+ Монохроматор 500мм
+ Анализатор 150мм
+ Ионный источник
+ УФ источник
+ Электронный источник
+ Нейтрализация заряда
+ Камера подготовки образцов
+ Пяти осевой манипулятор
+ E-beam нагрев и LN2 охлаждение
+ Камера загрузки
+ Контроль толщины пленок

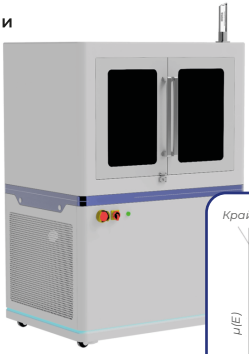


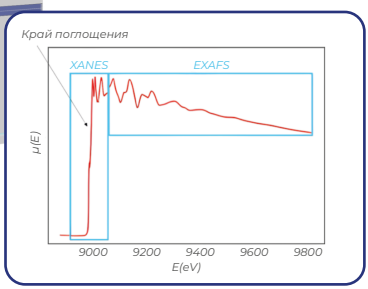


XAFS РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР ПОГЛОЩЕНИЯ

XAFS-спектроскопия основывается на измерении коэффициента поглощения атома вещества вблизи края поглощения (XANES) и в области за краем поглощения (EXAFS).

+ Рентгеновский источник
+ Монохроматор 500мм
+ Электронная структура атомов вещества
+ Количество ближних атомов и их позиции
+ Длины связей
+ Валентные углы и многое другое





XANES спектр позволяет получать информацию о валентном состоянии и геометрии ближнего окружения атомов, в то время как EXAFS спектр предоставляет информацию о длинах связей, координационных числах, типах соседних атомах и др.

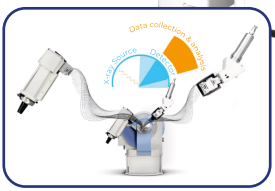
ЭМТИОН
ООО НТЦ “ЭМТИОН” | ИНН 7735195944 | тел. +7-499-390-90-81
Адрес: РФ, Москва, Зеленоград, Савелкинский проезд, д 4
www.mteon.ru
info@mteon.ru

РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ

ДИФРАКТОМЕТРЫ

ПОРОШКОВЫЕ — **МОНОКРИСТАЛЬНЫЕ**

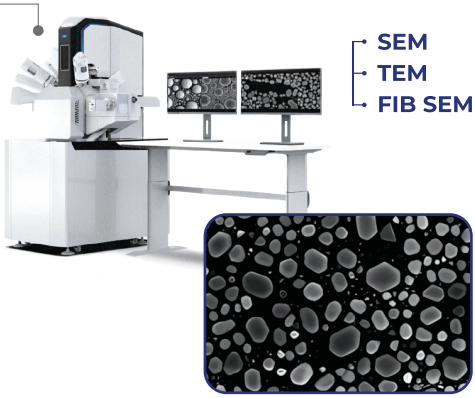




- **Высокая скорость и точность**
  Матричные 1D, SDD, SC детекторы и сканирование с шагом 0.0001°
- **Автоматизация без компромиссов**
  Автосменщик на 12 образцов + вращение 360°
- **Экстремальные условия — стабильные результаты**
  Работайте в диапазоне от -196°C до 1600°C
- **Умный анализ**
  Встроенная база спектров и ПО для обработки — превращайте данные в открытия за минуты

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

SEM
TEM
FIB SEM

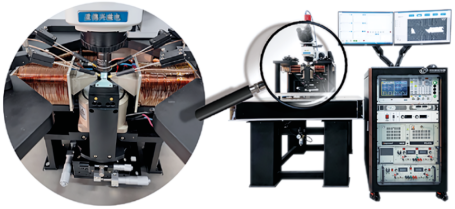


Выбирайте опции под Ваши задачи и получайте максимум возможностей при оптимальном бюджете.

- SE (SE LV) топографии поверхности
- BSE (BSE LV) анализ состава
- EDS элементный микроанализ
- EBSD кристаллографические исследования
- WDS элементный анализ
- CL оптические свойства
- STEM просвечивающий режим
- Электронная литография

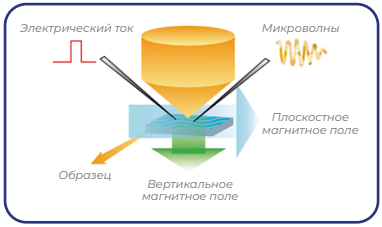
изображение сфер золота, разрешение до 1,5нм

PPMS / VSM / MO KERR



Измерение широкого спектра физических свойств материалов в контролируемых условиях (температура, магнитное поле, давление):

- Электрических свойств (сопротивление, проводимость, эффект Холла)
- Магнитных свойств (намагниченность, магнитная восприимчивость)
- Тепловых свойств (теплоемкость, теплопроводность)
- Механических свойств (например, магнитострикция)



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ПОИСК ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Аксенов Д.А.[1,@]

[1]*Сколковский Институт Наук и Технологий*

[@] d.aksenov@skoltech.ru

Твердотельные аккумуляторы рассматриваются как перспективная технология накопления энергии, однако их практическое применение ограничено электрохимической нестабильностью твердых электролитов на границах раздела с электродами. Одним из решений является использование тонких защитных покрытий между электродом и твердым электролитом. С кристаллохимической точки зрения материал покрытия должен быть изолятором, химически совместим с электродами и обладать структурными каналами для миграции Li^+. В данной работе проведен высокопроизводительный кристаллохимический поиск таких материалов среди 1к стабильных литийсодержащих соединений из базы Materials Project. Для кандидатов рассчитаны окна электрохимической стабильности и совместимость с твердым электролитом $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Особое внимание уделено анализу кристаллической структуры и топологии путей миграции Li^+. Энергии миграции оценены с использованием универсальных машинно-обученных межатомных потенциалов с выборочной валидацией методом NEB. В результате выделены перспективные материалы покрытий с барьерами миграции Li^+ ниже 0.6 эВ. Анализ выявил ряд кристаллохимических мотивов, благоприятных для транспорта Li^+, включая каркасы с трехмерными сетями связанных литиевых полиэдров [1]. Для наиболее перспективных соединений дополнительно исследована дефектная химия и возможность повышения ионной проводимости за счет образования литиевых вакансий.

Полученные результаты выявляют кристаллохимические закономерности, связывающие топологию структуры и дефектную химию с ионной проводимостью, и позволяют выделить новые кандидаты материалов защитных покрытий для твердотельных аккумуляторов. Работа выполнена при поддержке **гранта РНФ *No. 24-73-10204.***

[1] Dembitskiy, A. D., 2025, *npj Comp. Mat.*, **11(1)**, 131.

ФОТОХРОМИЗМ N-САЛИЦИЛИДЕН-4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Анисимов А.А.[1,2@], Бовкунова А.А.[1], Гончаренко В.Е.[3], Тайдаков И.В.[3], Еременко И.Л.[1], Ананьев И.В.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия*

[3]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия*

[@] aa@ineos.ac.ru

Фотохромные кристаллические материалы относятся к перспективному направлению исследований благодаря повышенной стабильности и широким возможностям применения в оптоэлектронике и сенсорике. Однако жесткость кристаллической упаковки зачастую приводит к подавлению не только побочных фотореакций, но и любых фотоиндуцированных структурных перестроек. В настоящей работе рассмотрены два подхода к активации переключаемых свойств в ряду N-салицилиден-4-амино-1,2,4-триазолов: координация к иону Zn^{2+} и функционализация триазольного цикла.

Наличие у рассматриваемого класса соединений донорных центров в триазольном фрагменте открывает возможность модификации путем комплексообразования. На этом основании предложен подход к стабилизации благоприятной для фотоизомеризации конформации посредством координации к иону Zn^{2+}.

Второй подход - введение заместителей в триазольное кольцо. Установлено, что эмпирическое «правило планарности», справедливое для родственных салицилиден-анилинов, в случае триазолсодержащих систем не выполняется. Это может указывать на иную логику протекания фотоизомеризации. Для изучения данного фактора в работе представлены предварительные результаты моделирования фотоиндуцированной изомеризации замещенных N-салицилиден-4-амино-1,2,4-триазолов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-23-00580 (https://rscf.ru/project/25-23-00580/).

ПРИНЦИП AUFBAU КИТАЙГОРОДСКОГО И ИНДЕКС СБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Банару А.М.
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
banaru@phys.chem.msu.ru

Под принципом aufbau Китайгородского в литературе понимается стадийность сборки молекулярного кристалла с увеличением периодичности молекулярного агломерата: 0D → 1D → 2D → 3D [1]. Итоговое расположение молекул может быть достигнуто разными путями и с разной последовательностью сборки (иногда лишь за счет неспецифических взаимодействий CH···HC), однако общее число стадий имеет нижнюю границу, которая определятся тремя свойствами системы молекулярных центров масс. Первым свойством является ранг пространственной группы [2], вторым – число занятых центрами масс правильных систем, третьим – группы симметрии занятых позиций. Значения минимального числа стадий сборки кристаллической структуры, или ее имплицитной иерархической глубины (ИИГ), рассчитаны для всех случаев, в которых правильная система одна [3]. ИИГ относится к классу индексов сборки, которые, наряду с индексами других классов, характеризуют сложность кристаллической структуры [4]. Известные значения ИИГ облегчают иерархический топологический анализ, который выявляет химические связи, наиболее важные для формирования структуры [5], так как число таких связей, практически независимо от выбранного критерия важности, статистически тяготеет к значению ИИГ. В редких случаях ИИГ не может быть достигнута в структуре из-за геометрических ограничений, в частности, пересечения связей.

Работа поддержана грантом РНФ 25-13-00131.

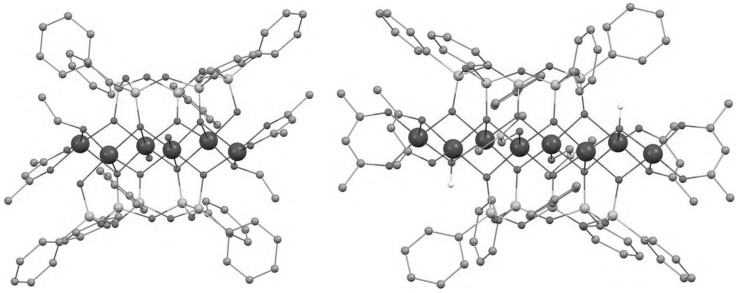
[1] Torubaev Y., Skabitsky I., Lyssenko K., 2022, Cryst. Growth Des. **22.** 1244-1252
[2] Banaru A., Seravkin K., Banaru D. et al., 2025, Z. Krist. Cryst. Mat. **240.** 53-59
[3] Banaru A., Seravkin K., Aksenov S. et al., 2025, Struct. Chem. **36.** 2021-2036
[4] Krivovichev S.V., 2017, Cryst. Rev. **23.** 2-71
[5] Blatova O., Blatov V., 2024, Acta Cryst. A. **80.** 65-71

МЕТИЛ- VS ФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫЕ МЕТАЛЛОКАРКАСЫ: СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ

Биляченко А.Н.[1,2,@], Хуан Ч.[2]
[1]*ИНЭОС РАН*
[2]*РУДН*
[@] bilyachenko@ineos.ac.ru

Каркасные металлосилсесквиоксаны [1-2] – крупное семейство металлокомплексов, включающих разнообразные ((а)циклические//конденсированные) силсесквиоксановые лиганды. Дополнительное структурное разнообразие каркасным металлосилсесквиоксанам придает удобство получения гибридных производных, содержащих моно-, би-, и тридентатные органические лиганды.

В докладе будут представлены работы нашей группы в контексте варьирования стерических факторов [3] в силсесквиоксановых лигандах и привлечения широкого круга органических лигандов [4] – с целью получения каталитически активных производных.



Молекулярные структуры Cu_6- и Cu_8-силсесквиоксан/ацетилацетонатных комплексов

[1] Levitsky et al, 2019, J. Clust. Sci. **30**. 1283–1316
[2] Bilyachenko A.N. et al 2024, Synthesis and Applications in Chemistry and Materials **11.** 245-279
[3] Arteev I.S. et al, 2026 Inorg. Chem. Commun. **183**. 115773
[4] Bilyachenko A.N. et al 2024, Nanoscale, 1**6**. 19266-19275

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00250)

МЕТОДЫ «ДУАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ» В РЕТИКУЛЯРНОМ ДИЗАЙНЕ

Блатов В.А.
Самарский государственный технический университет
blatov@topospro.com

Разработан универсальный подход к анализу кристаллических структур с учетом их потенциальной пористости. В основе подхода лежат две взаимосвязанные модели кристаллической структуры – геометрическое представление в виде разбиения Вороного и топологическое представление в виде атомной сетки и связанных с ним моделей натурального тайлинга и дуальной сетки. Разбиение Вороного кристаллического пространства на выпуклые полиэдры Вороного позволяет охарактеризовать геометрические свойства атомов и сложных структурных единиц, восстановить связность между атомами, переходя к атомной сетке, а также определить свободное пространство кристалла. В свою очередь, атомная сетка дает возможность многоуровневого анализа связности кристаллической структуры, поиска структурных корреляций, моделирования сборки структуры, а также твердофазных реакций. На основе атомной сетки строится натуральный тайлинг, составляющие которого, натуральные тайлы, непосредственно визуализируют полости атомного каркаса. Центры натуральных тайлов образуют периодическую дуальную сетку, описывающую связность свободного пространства кристалла. Таким образом, пространство атомов и свободное пространство моделируются однотипными объектами, допускающими их анализ в рамках универсальных алгоритмов, что позволяет ввести понятие «дуальной кристаллохимии» свободного пространства кристалла.

Методы «дуальной кристаллохимии» проиллюстрированы нами на примере анализа металл-органических каркасных соединений (МОКС). Рассмотрены вопросы верификации исходной кристаллоструктурной информации, определения связности атомной сетки, генерации различных представлений структуры МОКС, выделения структурных единиц, выявления иерархических соотношений между ними и механизмов сборки каркасов. Впервые проведен систематический анализ свободного пространства в МОКС. Обсуждены вопросы использования полученных результатов в ретикулярном дизайне новых МОКС.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 25-13-00076.

УПРАВЛЕНИЕ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ В МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ОПТИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

Бойцова О.В.[1@], Лебедева А.А.[1], Чендев В.Ю.[1,2]

[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

[2]Российский экономический университет им. Г.В.Плеханова, Москва, Россия

[@] boytsova@gmail.com

С быстрым развитием мировой экономики, промышленности и сетей электротранспорта нехватка энергии и защита окружающей среды стали двумя основными проблемами, что привело к повышенному вниманию исследователей со всего мира к энергосберегающим термо- и электрохромным материалам. Одним из решений является разработка архитектуры оконного полотна со специальными покрытиями для снижения энергопотребления здания. Такие энергосберегающие «умные окна» помогут снизить нагрузку на кондиционеры, поскольку смогут контролировать количество пропускаемого солнечного излучения (в ИК диапазоне), а значит, регулировать температуру в помещении. Среди существующих термохромных материалов, диоксид ванадия (VO_2) считается многообещающим компонентом для «умных окон» благодаря своим уникальным оптическим свойствам (изменение коэффициента пропускания в ТГц и ИК диапазонах) и удобной температуре фазового превращения (около 68ºС).

В работе использованы приемы управления морфологией, электрическими и оптическими свойствами пленок VO_2 с помощью физического и/или химического воздействия на поверхность материала. Полученные в результате гидротермального синтеза в сочетании с термообработкой эпитаксиальные и ориентированные пленки демонстрируют изменение сопротивления на 4 порядка в температурном интервале 60-70°С. Установлены последовательности изменения величин перехода и температуры перехода в ряду ориентации сапфировых подложек. Материалы на всех типах подложек чувствительны к ТГц излучению в режиме пропускания в диапазоне до 2 ТГц. Для каждой ориентации подложки спектр пропускания имеет свой характерный и сложный вид. Однако, общая интенсивность излучения, проходящая через образец в каждом случае, зависит от его температуры и имеет такой же вид петли гистерезиса, как и в случае

измерения электрических свойств. Стоит отметить высокую амплитуду изменения интенсивности ТГц-сигнала в случае пленок VO_2 на С-сапфире (более 20 раз). Также в работе продемонстрированы возможности снижения температуры фазового перехода VO_2 до 31°С с помощью допирования атомами W, Mo или Ta, что в свою очередь дает возможность использовать разрабатываемые подходы к изготовлению высокочувствительных оптических элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-23-00894.

[1] Chenchen Geng, Min Zhang, Hang Wei, Jinxin Gu, Tao Zhao, Huan Guan, Shuhui Liang, Olga Boytsova, Shuliang Dou, Yanyu Chen, Yao Li, Zhaoshuo Tian, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **272** (2024) 112892. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112892

[2] Ivanov A.V. et al, 2024 *Ceramics International,* **50** (7) 10427-10435. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.355

[3] Boytsova, O.V., Tatarenko, A.Y., Chendev, V.Y. *et al.* Hydrothermal Synthesis of Vanadium Dioxide Films from Alcoholic Solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* **70**, 324–327 (2025). https://doi.org/10.1134/S0036023625600285

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ДИТИОФЕРРАТОВ

Бритвин С.Н.[1,2,@], Кржижановская М.Г.[1], Верещагин О.С.[1], Пеков И.В.[3]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*
[2]*ФИЦ Кольский научный центр РАН*
[3]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*
[@] sergei.britvin@spbu.ru

Дитиоферраты (тиоферриты) – обширный класс сульфидов, чьи структурные мотивы основаны на бесконечных цепочках $[FeS_2]_\infty$, сложенных реберно-связанными тетраэдрами $[FeS_4]$ [1,2]. Железо в дитиоферратах обычно представлено Fe^{3+}, однако известны примеры степени окисления, промежуточной между Fe^{3+} и Fe^{2+}. Квази-одномерные мотивы сульфидных цепочек приводят к появлению у дитиоферратов квази-одномерных электрических и магнитных свойств. Эти же свойства определяют функциональность биохимических аналогов дитиоферратов – белков класса ферредоксинов – переносчиков электронов в ферментных системах и в процессах фотосинтеза [3].

В природе дитиоферраты долгое время были представлены двумя минералами – эрдитом и рагинитом. Для них, как и для недавно открытого хансвилькеита, известны синтетические аналоги.

Минерал	**Mineral**	**Формула**	
Эрдит	Erdite	$NaFeS_2 \cdot 2H_2O$	[4]
Рагинит	Raguinite	$TlFeS_2$	[5]
Хансвилькеит	Hanswilkeite	$KFeS_2$	[6]
Мариакрит	Mariakrite	$Ca_4Al_2(OH)_{12}(H_2O)_4(FeS_2)_2$	[7]
Неназванный	Unnamed	$Ca_2Al_2Mg(OH)_{10}F(FeS_2)$	

Наши недавние исследования привели к открытию двух новых природных дитиоферратов с гибридными структурами, не имеющих синтетических аналогов. Мариакрит является первым примером слоистого двойного гидроксида (СДГ), в котором роль межслоевого аниона играют дитиоферратные цепочки $[Fe^{3+}S_2]_\infty^-$, «подвешенные» между гидроксильными слоями СДГ посредством системы сульфидных водородных связей O–H···S. Другой, потенциально новый минерал также имеет гибридную структуру, в которой аналогичные дитиоферратные цепочки "подвешены" в каналах гидроксидного каркаса.

Находки этих минералов и расшифровка их структур открывают возможности для кристаллохимического конструирования новых гибридных дитиоферратов с потенциальными биомиметическими свойствами.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ, грант 24-17-00228. Работы проводились в Научном парке СПбГУ на оборудовании РЦ «Рентгено-дифракционные методы исследования» и «Геомодель».

[1] Pant A.K. and Stevens E.D., 1988, Phys. Rev. B. **37.** 1109-20

[2] Morrell C.T., Davis V.K., Dulock N.V., Patheria E.S., See K.A., 2026, Coord. Chem. Rev. **547.** 217070

[3] Golbeck J.H., Ed., 2006, Adv Photosynth. Respir. **24.** 743 p.

[4] Czamanske G.K., Leonard B.F., Clark J.R., 1980, Am. Mineral. **65.** 509-15

[5] Klepp K. and Boller H., 1979, Monatsh. Chem. **110.** 1045–55.

[6] Britvin S.N., Murashko M.N., Krzhizhanovskaya M.G., Vereshchagin O.S., Vapnik Y., Vlasenko N.S., Shelukhina Y.S., Bocharov V.N., 2025, Am. Mineral. **27.** 956-65

[7] Murashko M.N., Vapnik Y., Vlasenko N.S., Vereshchagin O.S., Shelukhina Y.S., Pekov I.V., Britvin S.N., 2025. **110.** 1488-97

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Булавченко О.А.[@], Коновалова В.П., Ханна С.А., Герасимов Е.Ю., Беспалко Ю.Н.

Институт катализа им. Г.К, Борескова СО РАН

[@] obulavchenko@catalysis.ru

Среди многообразия технологий, направленных на снижение вредных выбросов в атмосферу, каталитическое окисление наиболее подходит для устранения значительного количества CO, летучих органических соединений. В настоящее время предлагаемые катализаторы дожигания, как правило, содержат благородные металлы. Альтернативой благородным металлам в каталитических процессах полного окисления являются оксиды переходных и редкоземельных металлов.

Оксид церия совместно с другими металлами широко используется в составе автомобильных катализаторов, и его роль заключается в увеличении кислородной «емкости» системы. Данные свойства оксида связаны со способностью катиона церия к быстрому изменению зарядового состояния ($Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$), что позволяет легко «запасать» и «высвобождать» кислород. Введение допанта в оксид церия может значительным образом изменять его характеристики. Так, замещение церия катионами со степенью окисления менее четырех может вести к увеличению структурных дефектов в оксиде CeO_2 (формированию анионных вакансий) и увеличению кислородной емкости, что, в свою очередь, отражается и на каталитических свойствах в реакциях окисления CO и углеводородов. При модифицировании возможно формирование твердых растворов замещения, когда на место одного катиона встраивается другой (или свободные межузелья в случае твердых растворов внедрения). Одновременно происходит комплексное влияние на свойства системы. Могут меняться микроструктурные характеристики оксида, что приводит к диспергированию системы, а также возможно изменение электронных свойств за счет перераспределения заряда. Наряду со «стандартными» твердыми растворами (или низкоэнтпопийными системами) в последние годы набирают популярность высокоэнтропийные оксиды, содержащие пять и более катионов, в

которых за счет изменения конфигурационной энтропии происходит стабилизация нескольких катионов в подрешетке.

В работе рассмотрено влияние допирования оксида церия различными комбинациями катионами на каталитические и структурные свойства. Исследованы катализаторы состава AO_2, (A = Mn, Co, Cu и Ce, Pr, Y, Zr) при варьировании количества вводимых катионов и их химической природы, температуры приготовления. Катализаторы тестировались в реакции окисления CO, структурные, микроструктурные свойства и состояние поверхности исследовалось с помощью РФА, ПЭМ, РФЭС. Изучение локальной структуры проводилось с помощью РРА. Показано, что при относительно низкой температуре синтеза (500°C) для большинства составов характерно формирование рентгенографически однофазных смешанных оксидов со структурой флюорита. При повышении температуры наблюдается вначале частичное, а потом полное расслоение твердого раствора с формированием простых оксидов. При этом закономерным образом происходит деградация удельной поверхности катализаторов. Однако каталитическая активность не изменяется симбатно с ростом температуры прокаливания и падением удельной поверхность. Например, для $(Mn,Ce,Zr)O_2$ катализаторов характерно вулканообразное изменение активности, что связано с изменением типа каталитически активных состояний, так как каталитическую активность в реакциях окисления может обеспечивать как «подвижный» кислород смешанного оксида $(Mn,Ce,Zr)O_{2-x}$ за счет формирования анионных вакансий, так и поверхностные высокодисперсные частицы типа MnO_x, выделяющиеся при частичном расслоение твердого раствора.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-23-01230.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИЗАЙНЕ ЛЕТУЧИХ ПРЕКУРСОРОВ МАГНИЯ: НАСКОЛЬКО КРИТИЧЕН СТЭКИНГ?

Викулова Е.С.[1,@], Рихтер Э.А.[1], Серова Ю.В.[1,2], Кочелаков Д.В.[1], Сухих А.С.[1], Жерикова К.В.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*

[2]*Новосибирский государственный университет*

[@] lazorevka@mail.ru

Оксид и фторид магния востребованы в качестве эмиссионных материалов при улучшении современных электронных умножителей. Сложная геометрия таких устройств делает методы химического газофазного осаждения (MOCVD) наиболее эффективными для формирования функциональных покрытий. Реализация данных процессов требует разработки прекурсоров, сочетающих высокую летучесть с термической стабильностью. Перспективной платформой для дизайна таких соединений являются β-дикетонатные лиганды (L^- = $R^1C(O)CHC(O)R^2$), позволяющие варьировать свойства комплексов в широких пределах за счет выбора терминальных заместителей R^1, R^2.

Поскольку гомолигандные комплексы магния имеют олигомерное строение $[Mg(L)_2]_n$, требуется стабилизация моноядерных фрагментов $[Mg(Q)(L)_2]$ дополнительными нейтральными лигандами Q. Алифатические лиганды (например, диамины) часто отщепляются при парообразовании, в то время как комплексы с ароматическими лигандами обладают более высокой термической устойчивостью. Однако наличие ароматических фрагментов способствует возникновению межмолекулярных стэкинг-контактов, традиционно считающихся фактором снижения летучести. В поисках баланса между летучестью и стабильностью прекурсоров магния, в данной работе на основе анализа кристаллохимических данных и результатов термических исследований проведена оценка роли стэкинг-контактов в сравнении с другими типами межмолекулярных взаимодействий в аспекте эффективности перехода соединений в газовую фазу.

Для систематического изучения факторов, определяющих реализацию стэкинг-контактов, спроектирован модельный ряд из 15 комплексов. Влияние нейтрального лиганда Q оценивали в сериях фторированных ($R^1 = R^2 = CF_3$, L = hfac) и нефторированных ($R^1 = R^2 = {}^t$Bu, L= thd) производных. В качестве Q рассматривали классические ароматические системы (2,2’-бипиридин, bipy; 1,10-фенантролин,

phen), стерически нагруженный аналог (4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридин, tbbipy), а также гибридные лиганды, сочетающие ароматические и алифатические фрагменты (2-(диметиламино)-метилпридин, dmampy; 2-(метокси)иминопиридин, mipy). Эффект β-дикетонатного лиганда оценивали в серии производных с bipy/phen при L = hfac, thd, acac ($R^1 = R^2 = Me$) [1], hd ($R^1 = R^2 = Et$), tfac ($R^1 = CF_3$, $R^2 = Me$), что позволило сопоставить системы с различной степенью фторирования и объемом терминальных групп.

Установлено, что усиление стэкинга в ряду bipy < phen приводит к росту температур плавления и снижению летучести (до одного порядка). Введение в Q трет-бутильных групп (tbbipy) блокирует стэкинг, а использование гибридных лигандов (dmampy) трансформирует бесконечные цепи в изолированные димеры. В обоих случаях температуры плавления резко снижаются, однако летучесть комплексов с tbbipy остается на уровне аналогов с bipy, тогда как для аналогов с dmampy — существенно возрастает.

Эффект β-дикетонатного лиганда оказался ключевым. В ряду нефторированных производных уменьшение объема терминальных заместителей (^{t}Bu => Me, Et) приводит к исчезновению стэкинг-контактов, однако это сопровождается резким снижением термической устойчивости комплексов. При замене одной группы $R = CF_3$ на Me, выявлена роль нейтрального лиганда в реализации межмолекулярных взаимодействий. Так, при Q = bipy, в стэкинг вовлечен только один гетероцикл, и такие контакты образуют димеры молекул, тогда как при Q = phen подобные взаимодействия отсутствуют.

Таким образом, впервые для летучих комплексов показано, что реализация стэкинг-контактов определяется не сколько природой гетероцикла, сколько стерическим влиянием β-дикетонатного лиганда L, способствующего плотной упаковке молекул. Установлено, что стэкинг, по-видимому, не является критическим барьером для летучести, если его вклад компенсируется низкой молекулярной массой. Так, подавление стэкинга за счет объемных заместителей в Q (tbbipy) не дает выигрыша в давлении пара из-за утяжеления молекулы, в то время как гибридные лиганды (dmampy) позволяют достичь оптимального баланса между стабильностью и летучестью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-79-10272.

[1] Brahma S. et al., 2013. J. Mol. Struct. **1035**. 416–420.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ: СТРОЕНИЕ, НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Воронина Ю.К.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
juliavoronina@mail.ru

Разработка новых эффективных подходов к получению соединений с заданными свойствами является одной из основных задач современной химической науки. Это одинаково важно как для разработки новых лекарственных препаратов, так и для совершенствования современных функциональных материалов. Нами получен ряд результатов, на основании которых можно сделать вывод, что создание сложного соединения, состоящего из более простых компонентов, приводит к усилению свойств одного из них. В частности, биологическая активность координационных соединений производных пирролина и пирролидина с эссенциальными металлами и различными по природе анионами превышает аналогичную для индивидуальных органических соединений. Так как проблема резистентности к лекарственным средствам наряду с необходимостью получения новых функциональных материалов, требуют максимально эффективных способов конструирования соединений с заданными свойствами, мы используем подход совмещения различных по природе блоков в составе кристалла, позволяющий управлять строением, составом и биологической активностью соединений за счет структурообразующих эффектов нековалентных взаимодействий.

В данной работе представлено исследование закономерностей между строением, нековалентными взаимодействиями и биологической активностью производных пирролина, пирролидина и тиоурацила. В рамках исследования методами РСА, квантовой химии и молекулярного докинг-моделирования изучены индивидуальные органические соединения, их комплексы и многокомпонентные кристаллы различного состава. Показано преимущество координационных соединений перед индивидуальными органическими при докинг-моделировании, связанное в большинстве случаев не столько с изменением молекулярного и электронного строения органического фрагмента, сколько со значительным изменением в количестве и типах нековалентных взаимодействий, формируемых комплексом. В

частности, в большинстве проанализированных вариантов основное влияние на сродство лиганда к тому или иному белку оказывает не сильное водородное связывание, а комплекс гораздо более слабых нековалентных взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-13-00374-П)

[1] Воронина Ю.К., 2025, *Координационная химия,* 51, 343-352
[2] Зверева О.В., 2025, ЖСХ, т.66, №12, 2025, 159600
[3] Ю. К. Воронина, 2025, Координационная химия 51(5), 2, 343
[4] O. V. Zvereva, 2025, Rus. J. of Coord. Chem., 51, No. 12, 1123
[5] Voronina J.K., J. of Molecular Structure, 2026, 1349, 143748

СТРОЕНИЕ И ФОТОТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Головешкин А.С.[1], Шевердина К.М.[1,2], Голубь А.С.[1]

[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН*

[2]*Московский физико-технический институт*

[@] golov-1@mail.ru

Дисульфид молибдена является известным представитем двумерных материалов, материалы на его основе могут быть использованы для трансформации излучения ближнего ИК-диапазона (NIR) в тепло, что может быть применено для создания новых фототермических агентов.

В работе были получены соединения MoS_2 с биологически активными гостевыми молекулами (катионный антисептик мирамистин, противовирусное средство ламивудин и цитостатический препарат иматиниб, аминокислоты лизин и аргинин [1]). Установлено, что связь гостевых молекул с сульфидными слоями осуществляется за счет водородных связей различной силы.

Водные суспензии ряда полученных соединений демонстрируют отличные фототермические характеристики в нескольких окнах биологической прозрачности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73-00292).

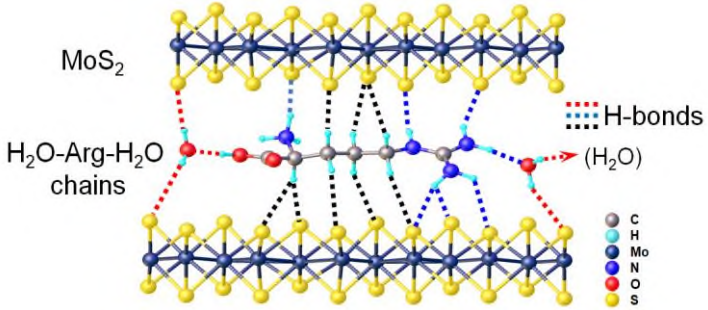


Рис. 1. Строение и водородные связи в соединении MoS_2 с L-аргинином

[1] A.S. Goloveshkin, A.V. Naumkin, M.I. Buzin, A.S. Golub, 2026, JIOPM. 10.1007/s10904-025-04165-w

АНИОННОЕ ДОПИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИАПАТИТА КАК ПУТЬ УПРАВЛЕНИЯ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Гольдберг М.А.[1,2,@], Донская Н.О.[1,2], Фомин А.С.[2], Антонова О.С., Гафуров М.Р., Латыпова С.Ш., Есева Е.А., Акопян А.В., Комлев В.С.

[1] *ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН*

[2] *Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова*

[3] *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова*

[@] e-mail: mgoldberg@imet.ac.ru

Гидроксиапатит (ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) – один из наиболее химически и термически стабильных ортофосфатов кальция, показал свою высокую эффективность в качестве гетерогенного катализатора, а также подложки для катализатора в различных восстановительных и окислительных реакциях [1]. Это обусловлено наличием кислотных и основных центров в его структуре, возможностью формирования значительного объема пор и мезопористой структуры в процессе синтеза, а также доступностью контроля свойств путем катионных и анионных замещений его структуре. В работе будут представлены результаты допирования структуры ГА анионами молибдата и вольфрамата с возможностью улучшения текстурных характеристик и формирования активных центров. Получены порошки допированных апатитов, а также бифазных материалов, содержащих молибдат кальция или вольфрамат кальция, обеспечивающие окисление бензилового спирта в присутствии пероксида водорода. Пероксокомплексы молибдена и вольфрама являются активными центрами, определяющими конверсию при катализе. Установлены оптимальные концентрации допирования, обеспечивающие контролируемую морфологию порошков и их высокие текстурные характеристики – удельная поверхность более 100 м2/г в зависимости от состава, а также условия проведения окисления бензилового спирта с высокой конверсией и с 100% селективностью по выходу целевого продукта – бензальдегида при мягких условиях, в том числе при комнатной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-79-10293 - П.

1. Fihri A. et al. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis //Coord Chem Rev. **347**.48-76.

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ПОНИМАНИЯ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕНЕНИЯ УРАНОВЫХ РУД И ЯДЕРНЫХ ОТХОДОВ

Гуржий В.В.[1,@], Корняков И.В.[1], Назарчук Е.В.[1], Бураков Б.Е.[1,2]

[1] *Каф. Кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет*

[2] *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе*

[@] vladgeo17@mail.ru, vladislav.gurzhiy@spbu.ru

На сегодняшний день в мире известно уже более 300 минералов, содержащих уран в различной форме. Все они являются кислородными соединениями. Такое многообразие минеральных видов вызвано главным образом кристаллохимическими особенностями урана и актиноидов в целом, как группы элементов, сочетающей в себе свойства переходных и редкоземельных элементов. Уже в XXI веке открыто более 60 новых минеральных видов. Но вместе с тем, для многих минеральных видов, открытых в предшествующие годы, до сих пор не расшифрована кристаллическая структура и не определены свойства, что оставляет на картине изученности существенные белые пятна, которые можно заполнить, прибегая к возможностям препаративной химии. Кроме того, изучение синтетических аналогов минералов наряду с продуктами тяжёлых ядерных аварий важно для моделирования и прогнозирования поведения высокоактивных объектов в условиях окружающей среды, что необходимо для корректировки планов строительства современных атомных электростанций и долговременных хранилищ радиоактивных отходов.

Изучение кристаллических структур синтетических соединений, родственных минералам, показывает, что большинство природных сульфатов, селенитов, карбонатов, ванадатов и молибдатов уранила кристаллизуется из нагретых растворов, а диапазон температур можно предположить по способу объединения координационных полиэдров [1]. В лабораторных условиях был синтезирован аналог минерала моурит, на основании первых структурных исследований которого, предложена уточнённая формула $(UO_2)(Mo_5O_{14})(OH)_4(H_2O)_2$ [2].

Впервые получены данные об основном фазовом и химическом составе чернобыльской «лавы» из помещения № 305/2, расположенного непосредственно под нижней плитой реактора [3]. Основным веществом является рентгеноаморфный стекловидный материал, в составе которого присутствуют мелкие включения техногенных

аналогов природных минералов: высокоуранового циркона, U-содержащего бадделеита и Zr-содержащего уранинита. При хранении в лабораторных условиях на поверхности образца обнаружено образование техногенного аналога минерала ворланита, что свидетельствует о низкой химической устойчивости «лавы» к воздействию окружающей среды. В результате эксперимента по гидротермальному изменению образца, содержащего чернобыльский кориум, получены две фазы, являющиеся аналогами распространенных вторичных минералов уранила беккерелита и фуркалита [4].

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-17-00080). Рентгеновские исследования проведены в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

[1] Гуржий В.В., Назарчук Е.В., Тагирова Я.Г., Кривовичев С.В. Результаты 25 лет исследований соединений урана на кафедре кристаллографии СПбГУ // Кристаллография. 2025. **70** (2). 244-280.

[2] Назарчук Е.В., Тагирова Я.Г., Чаркин Д.О., Кржижановская М.Г., Касаткин А.В., Кривовичев С.В., Гуржий В.В. Кристаллическая структура и высокотемпературная кристаллохимия синтетического аналога моурита, $(UO_2)Mo_5O_{14}(OH)_4(H_2O)_2$ // Геология и геофизика. 2025. **66** (6). 765-774.

[3] Gurzhiy V.V., Burakov B.E., Kasatkin A.V., Petrov Yu.Yu., Orlova V.A., Agakhanov A.A. First study of highly radioactive lava-like sample from sub-reactor premise #305/2 inside Chernobyl “Shelter” // Journal of Nuclear Materials. 2026. **618**. 156195.

[4] Gurzhiy V.V., Burakov B.E., Zubekhina B.Y., Kasatkin A.V. Evolution of Chernobyl Corium in Water: Formation of Secondary Uranyl Phases // Materials. 2023. **16**. 4533.

КОНСТРУИРОВАНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ АТОМНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ДЛЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Еремин Н.Н.[1,2,@], Сусорова М.А.[3], Булинская Е.Вл.[3], Желуницын И.А.[4]

[1]МГУ им. Ломоносова, Геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии

[2]ИГЕМ РАН

[3]МГУ им. Ломоносова, Механико-математический факультет, кафедра математической статистики и случайных процессов. *[4]ИГГ им. Заварицкого УрО РАН.*

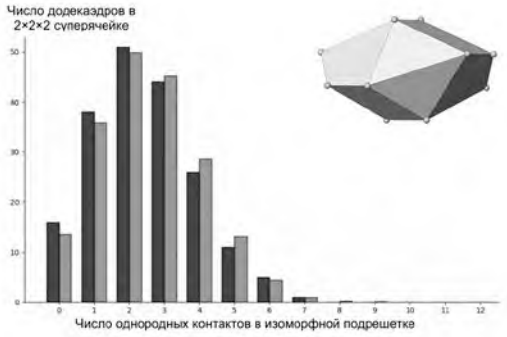
[@] neremin@mail.ru

Теоретический подход изучения структур и функциональных свойств твердых растворов замещения с использованием репрезентативных суперячеек, подробно описанный в [1], неоднократно и весьма успешно применялся для исследования многих природных и синтетических изоморфных систем, в основном бинарных [2]. Тем не менее, для высокоэнтропийных систем в рамках него существует определенная проблема корректного конструирования многокомпонентных конфигураций с числом элементов в одной позиции более чем три. Это явилось основной причиной создания модернизированного программного кода.

Ключевым элементом нового алгоритма является количественная оценка степени неупорядоченности сгенерированной атомной конфигурации. Эта оценка базируется на сравнении распределения атомов по своему координационному окружению, полученного в результате случайного замещения, с теоретически предсказанным распределением для идеальной неупорядоченной структуры. Для сравнения используется критерий согласия Пирсона ($\chi 2$). В программе реализованы два подхода к построению теоретического распределения. Первый основан на биномиальной модели, а второй использует гипергеометрическую модель, которая более строго учитывает конечность размера синтезируемой суперячейки. Для нахождения конфигурации, наилучшим образом аппроксимирующей неупорядоченное состояние, применяется итеративный алгоритм случайного поиска с минимизацией $\chi 2$.

В качестве модельной системы для тестирования новой версии программы были выбраны синтетические мультиредкоземельные

твердые растворы состава $TR_3Fe_5O_{12}$ (TR = Y^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}) синтезированные и изученные комплексом экспериментальных методов в [3]. При этом неупорядоченные конфигурации в рамках 2×2×2 суперячейки со структурой граната содержали 192 додекаэдрические позиции для вхождения редкоземельных элементов. Было показано, что модернизированный подход позволяет стабильно получать многокомпонентные конфигурации с $\chi 2<2\%$ за ограниченное число итераций (рисунок).



Гистограмма числа изоморфных соседей для наилучшей конфигурации ($\chi 2$=1,82%, 69 итераций поиска) для состава $Y_{0.1}Eu_{0.225}Gd_{0.225}Dy_{0.225}Er_{0.225}$ (темные столбцы) в сравнении с теоретическим распределением (светлые столбцы). Справа приведен координационный многогранник для додекаэдрической подрешетки (КЧ = 12).

Для сравнения результатов расчетов с использованием модернизированного кода и стандартной процедуры из [1] использовалась также бинарная система корунд Al_2O_3 - эсколаит Cr_2O_3, подробно изученная вышеописанным методом в [4], также содержащая 192 позиции в изоморфной катионной подрешетке в рамках 4×4×1 суперячейки. Проведенные расчеты продемонстрировали корректность и воспроизводимость получаемых результатов, что позволяет использовать разработанный программный продукт для теоретического анализа высокоэнтропийных изоморфных систем.

[1] Eremin N.N. et al, 2008, Glass Phys. Chem. **34.** 9-18.
[2] Eremin N.N. et al, 2019, Comp. Mat. Sci. **157.** 43-50
[3] Zhelunitsyn I.A. et al, 2024, Ionics **30.** 3895–3913
[4] Eremin N.N. et al, 2008, Cryst. Rep. **53.** 755-763

ПРОЕКТ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОЙ СТАНЦИИ ДЛЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НА ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЦКП «СКИФ»

Захаров Б.А.,[1,2@], Жданкин Г.И.[1, 2]

[1]*ЦКП «СКИФ»*

[2]*Новосибирский государственный университет*

[@] b.a.zakharov@srf-skif.ru

Создание специализированной станции для реализации метода рентгеноструктурного анализа (РСА) на базе источника синхротронного излучения (СИ) является важной и актуальной задачей с точки зрения проведения современных научных исследований в химии, физики, геологии, биологии, и других научных областях. РСА позволяет изучать кристаллическую структуру материалов, информация о которой необходима для понимания их свойств и поведения при различных условиях эксплуатации, а также для разработки новых материалов. СИ, обладая высокой интенсивностью, яркостью и широким диапазоном энергий, предоставляет уникальные возможности для получения дифракционных данных высокого качества и последующей расшифровки кристаллических структур. Возможность получения пучков СИ малых размеров позволяет не только изучать структуру микронных и субмикронных образцов, но и исследовать их *in situ* и *operando* в различных камерах при нестандартных условиях. Дифракционный эксперимент на источнике СИ быстрее по сравнению с экспериментом на лабораторном дифрактометре, что позволяет реализовать времяразрешающие методики. Возможность варьирования энергии излучения позволяет определять абсолютную структуру и использовать передовые методы решения фазовой проблемы.

На данный момент только две станции первой очереди ЦКП «СКИФ» предполагают реализацию на них метода РСА: 1-1 «Микрофокус» и 1-2 «Структурная диагностика». Причем на станции 1-1 данный метод будет ориентирован на изучение геологическиих образцов и высокобарических фаз минералов, а на станции 1-2 – на изучение структур белков и других макромолекул. Таким образом, данные станции будут обеспечивать реализацию метода РСА лишь по нескольким направлениям, то есть большое количество высоко востребованных научных направлений остаются незакрытыми. Кроме того, для целого ряда задач требуется контролировать условия

эксперимента – температуру, давление, атмосферу, прилагать электрические и магнитные поля и т.д., что требует создания специализированной системы окружения образца для выполнения *in situ* и *operando* экспериментов. Согласно нашему предварительному анализу, практически у каждой научной организации, использующей метод РСА, есть обширный пласт научных задач, которые нельзя решить с использованием лабораторного оборудования, а решение с помощью станций 1-1 и 1-2, на которых для генерации СИ используется ондулятор, может быть нецелесообразным или даже невозможным из-за радиационных повреждений образца. С другой стороны, для решения таких задач подходит СИ поворотного магнита [1]. Поэтому такая станция для РСА на источнике СИ ЦКП «СКИФ» будет высоко востребована широким кругом организаций, что подтверждает необходимость ее создания.

В настоящем докладе будет представлено обоснование необходимости создания такой станции на поворотном магните, а также технические требования к станции, в том числе с целью их уточнения и обсуждения в кристаллохимическом сообществе. На основании сформированных требований к станции предложена концепция оптической схемы, систем окружения образца, обеспечивающие необходимые характеристики пучка СИ и экспериментальные условия для проведения РСА, в том числе, *in situ* и *operando*. Обоснование будет проиллюстрировано примерами конкретных научных задач и результатов нашей группы, активно использующей метод РСА на кафедре химии твердого тела в Новосибирском государственном университете. Кроме того, для иллюстрации необходимости создания данной станции, а также формирования требований со стороны пользовательского сообщества к пучку СИ, оборудованию станции, системам окружения образца и экспериментальным методикам, был проведен сбор задач от потенциальных пользователей, для решения которых необходимо создание станции. Примеры таких задач также будут представлены в докладе. В докладе будут приведены результаты оптических расчетов предлагаемой к реализации оптической схемы станции.

Работа была выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН (FWUR-2026-0002).

[1] Дмитриев В.П. и соавт., 2018, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. **5**. 3-17

Фотокристаллографические исследования координационных соединений $[Co(NH_3)_5NO_2]XY$ с твердофазной связевой изомеризацией

Калинина П. П.[1, 2, @], Захаров Б. А.[1, 2], Болдырева Е.В.[2]

[1]*ЦКП СКИФ*

[2]*Новосибирский Государственный Университет*

[@] p.kalinina@g.nsu.ru

Исследование и создание фоточувствительных материалов - один из активно развивающихся разделов химии твердого тела и материаловедения. Такие материалы широко применяются в оптоэлектронике и сенсорах, а также в качестве молекулярных переключателей и движителей. Фотокристаллография занимается исследованием взаимодействия света с кристаллами дифракционными методами [1]. Изучаются изменения в структуре, вызванные фотовозбуждением: во время процесса, сразу после возбуждения или после релаксации системы. При твердофазных фотопревращениях возникают механические напряжения и происходит обратимая или необратимая деформация структуры. Для понимания этих процессов важно также знать, какие структурные изменения вызываются варьированием температуры и давления.

Семейство соединений с общей формулой $[Co(NH_3)_5NO_2]XY$, где XY – различные анионы, известно тем, что в них при воздействии видимого излучения протекает внутримолекулярная связевая нитро-нитрито изомеризация, сопровождающаяся механическим откликом кристалла – разрушением, прыжками, изгибом и т.д. [2]. Несмотря на то, что такие объекты активно изучаются с 1980-х годов, влияние облучения, а также изменения температуры и давления на структуру для некоторых из них до сих пор остаются неизвестными. Целью данной работы является установление взаимосвязи между протеканием реакции фотоизомеризации, кристаллической структурой и анизотропией ее деформации при внешнем воздействии (температура, давление, облучение) для кристаллов комплексов состава $[Co(NH_3)_5NO_2]XY$.

В работе проведен обширный кристаллохимический анализ: сравнение структурных изменений в ходе фотоизомеризации для исследуемых неизвестных ранее комплексов, а также выявлены основные структурные факторы, влияющие на протекание фотоизомеризации и наличие фотомеханического отклика. Показано,

что все изученные комплексы $[Co(NH_3)_5NO_2]XY$ по-разному реагируют на фотоактивацию. На основе анализа структурных данных выдвинута гипотеза о том, что на реакционную способность исследуемых комплексов оказывают влияние, в первую очередь, водородные связи, а не свободное пространство, как считалось ранее. Так, комплекс $[Co(NH_3)_5NO_2]C_3H_2O_4$ является единственным фотоинертным в семействе, что обусловлено сильными водородными связями с нитрогруппой [3]. Изомеризация в комплексе $[Co(NH_3)_5NO_2]_2I_3Cl$ проходит частично в одном из независимых по симметрии комплексных катионов, и совсем не идет в другом [4]. Частичная изомеризация одного катиона связывается с возникновением отрицательной обратной связи в структуре, а фотоинертность другого катиона – с наличием сильных водородных связей. В соединении $[Co(NH_3)_5NO_2](NO_3)_2$ протекает частичная изомеризация с сохранением монокристалла при облучении лазером с длиной волны λ=403 нм, а при облучении диодом с λ=465 нм превращение сопровождается разрушением кристалла [5]. Предполагается, что более интенсивное лазерное излучение инициирует изомеризацию равномерно по всему объему кристалла, что позволяет избежать больших механических напряжений, к которым структура не может адаптироваться без разрушения кристалла. Из-за больших механических напряжений, возникающих в ходе деформации структуры, возникает отрицательная обратная связь, что может объяснить неполноту фотоизомеризации. В соединении $[Co(NH_3)_5NO_2]BrNO_3$ протекает полная изомеризация с сохранением монокристалла [6]. Для него было проведено исследование кинетики прямой и обратной фотоизомеризации методом монокристальной рентгеновской дифракции, а также *in situ* исследование фотоизомеризации при различных давлениях. Таким образом, в работе представлены и обобщены данные о кристаллохимии ряда новых и ранее не исследованных комплексов в семействе, а также их поведении при переменных температурах, давлении и облучении.

[1] Cole, J. M., 2008, Acta Cryst. A. **64(1)**. 259-271.
[2] Naumov, P. *et al.*, Chem. Reviews, 2015, **115(22)**, 12440-12490.
[3] Kalinina P.P. *et al*., 2025, Acta Cryst. B. **81**. 445-456
[4] Kalinina P.P., Zakharov B.A., 2024, CrystEngComm. **26**. 4958-4963
[5] Kalinina P.P., Zakharov B.A., 2026, J. Struct. Chem. **67(2)**
[6] Kalinina P.P. *et al*., 2024, Acta Cryst. B. **80**. 171-181

ОТ ПРОСТОЙ ХИМИИ К УНИКАЛЬНЫМ СВОЙСТВАМ: АНОМАЛЬНОЕ ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТАХ МЕТАЛЛОВ

Кендин М.П.[1,2,@], Ануреева М.О.[1], Гашигуллин Р.А.[1], Цымбаренко Д.М.[2]

[1]*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[2]*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[@] mr.kendin@mail.ru

Материалы с колоссальным тепловым расширением представляют фундаментальную и прикладную ценность. Настоящая работа посвящена кристаллохимическому поиску и исследованию особенностей теплового расширения для пропионатов ($C_2H_5COO^-$, $Prop^-$) металлов. В данном случае движущей силой аномального теплового расширения является разупорядочение алифатических групп, играющих роль «молекулярных роторов».

В работе синтезировано и структурно охарактеризовано семейство слоистых пропионатов РЗЭ $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$. Особенности локальной и протяженной структуры полученных соединений, а также характеристики их теплового расширения исследованы методами рентгеновской дифракции на порошках и монокристаллах, а также полного рентгеновского рассеяния. Показано, что исследованная система представлена структурами трех типов: **I-Ln** (Ln = La, Ce, Pr), **II-Ln** (Ln = Nd, Sm) и **III-Ln** (Ln = Ho–Lu, Y) [1–3]. Дополнительно для соединений **I-Ln** и **III-Ln** обнаружена политипия [2,3].

Согласно экспериментальным данным, фазы $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ демонстрируют различия не только в мотиве структуры, но также в термомеханических свойствах. Особый интерес представляют кристаллы политипа **Iα-Ln**, демонстрирующие анизотропное тепловое расширение с колоссальными отрицательными (**−354 ÷ −837 МК$^{-1}$**) и положительными (**+817 ÷ +1295 МК$^{-1}$**) линейными КТР, пиковые значения которых возрастают в ряду от La^{3+} к Pr^{3+} [1,2]. Помимо анализа картины брэгговской дифракции, дающей информацию лишь об усредненных положениях атомов, для фаз **Iα-Ln** была исследована локальная структура методом полного рентгеновского рассеяния.

Полученные данные указывают, что аномальное тепловое расширение **Iα-Ln** реализуется за счет скачкообразного «переключения» ориентации алифатических заместителей и образования наноразмерных доменов. Немаловажно, что данный эффект является непрерывным и обратимым по температуре, т.е. он не сопровождается скачкообразными фазовыми переходами. Уникальные свойства соединений **Iα-Ln** были использованы для создания прототипов устройств: оптотермического кристалла-актуатора и емкостного датчика температуры (рис. 1). Напротив, фазы **Iβ-Ln**, а также **II-Ln** и **III(α,β)-Ln** демонстрируют лишь умеренное тепловое расширение без каких-либо аномалий. Любопытной особенностью соединений **IIIβ-Ln** является способность к необратимому фазовому переходу в политип **IIIα-Ln**, реализуемому в варианте «монокристалл-монокристалл» [3].



Рис. 1. Колоссальное тепловое расширение слоистого кристалла $[Pr_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ (**Iα-Pr**) [1].

Согласно результатам работы, пропионаты металлов представляют собой перспективную синтетическую платформу для направленного синтеза соединений с аномальным тепловым расширением, допускающих применение в разработке термомеханических устройств.

[1] Anureeva, M.; Kendin, M.; Gamzatov, A.; Tsymbarenko, D.; 2025, J. Am. Chem. Soc. **147**. 46348–46359. doi: 10.1021/jacs.5c15552

[2] Kendin, M; Shaulskaya, M.; Tsymbarenko, D., 2024, Cryst. Growth. Des. **24**. 1474–1484. doi: 10.1021/acs.cgd.3c01419

[3] Kendin, M.; Tsymbarenko, D., 2020, Cryst. Growth. Des. **20**. 3316–3324, doi: 10.1021/acs.cgd.0c00110

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДИЗАЙНА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Кинжалов М. А.[1,@]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*
[@] m.kinzhalov@spbu.ru

Координационные соединения переходных элементов, в частности металлов платиновой группы, представляют значительный интерес для создания функциональных материалов благодаря уникальному сочетанию их электронных и стереохимических характеристик. Фундаментальные свойства таких комплексов определяются природой металлоцентра и донорными характеристиками лигандов. В твердофазном состоянии ключевое значение в модуляции макроскопических откликов приобретают особенности кристаллической упаковки. Последняя формируется под действием множества слабых нековалентных взаимодействий (водородные, галогенные связи, π-стэкинг), которые, несмотря на индивидуальную слабость, способны оказывать коллективное воздействие, модулируя надмолекулярную структуру и, как следствие, макроскопические свойства материала.

В докладе будут представлены результаты работ нашей научной группы по установлению кристаллохимических закономерностей самосборки комплексов. Особое внимание уделено роли металл-индуцированных эффектов в усилении направленных нековалентных контактов. Продемонстрировано, что координация иона металла, в зависимости от его степени окисления, позволяет целенаправленно увеличивать электрофильность [1] или нуклеофильность [2] лигандов, выступая тем самым ключевым фактором в рациональном дизайне супрамолекулярных архитектур. Основное внимание будет уделено результатам, полученным в рамках проекта «Полимеры для устойчивого развития» [3, 4].

В русле этого подхода в ходе выполнения проекта разработаны металло-*N*-гетероциклические карбеновые комплексы платины(II), проявляющие фотокаталитическую активность под действием низкоэнергетического зеленого света [3]. Изучение кристаллической структуры этих комплексов выявило структурные предпосылки их каталитической активности и позволило рассматривать их как перспективные прекурсоры для синтеза макрокатализаторов, что имеет ключевое значение для развития устойчивых технологий.

Значительное внимание в наших исследованиях также уделено всестороннему изучению фотофизических свойств люминесцентных комплексов платины(II) в твердой фазе и полимерных матрицах [4]. Проведен систематический анализ влияния межмолекулярных взаимодействий на излучательные характеристики комплексов в твердой фазе, что позволило идентифицировать структурные факторы, ответственные за тушение или усиление люминесценции.

Полученные результаты формируют научную основу для целенаправленного дизайна гибридных материалов с заданными свойствами. Глубокое понимание кристаллохимических факторов и роли межмолекулярных взаимодействий в организации твердой фазы является ключом к созданию новых поколений энергоэффективных оптоэлектронных устройств, сенсоров и катализаторов, функционирующих в мягких условиях.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на реализацию крупномасштабных научных проектов по приоритетным направлениям развития науки и техники (грант № 075-15-2024-553) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

[1] Komova P. V., Ivanov D. M., Ananyev I. V., Kinzhalov M. A., Kukushkin V. Y. et al., 2025. Inorg. Chem. **64**. 25161–70
[2] Kinzhalov M. A., Ivanov D. M., Kukushkin V. Y. et al., 2022. Inorg. Chem. Front. **9**. 1655–65.
[3] Kashina M. V., Kinzhalov M. A. et al., 2024. Chem. Eur. J. **30**. e202403264.
[4] Antonova E. V., Katkova S. A., Kinzhalov M. A. et al., 2025. ACS Omega. **10**. 61927–35.

НОВАЯ СТРУКТУРА СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И УСЛОВИЯ БЫСТРОЙ ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛЕ «ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ» (RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)

Коннова Г.Н.
Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН,
19991 Москва, Ленинский просп., 47
izvan@ioc.ac.ru

Журнал издается на русском и английском языках. Издателем английской версии остается издательство Springer and Business Media LLC. Журнал выходит в электронном и печатном виде. Электронная русскоязычная версия доступна на сайте e-library (www.elibrary.ru), англоязычная – на сайте Springer (http://link.springer.com/journal/11172). Ежегодно публикуется не менее 350 статей из 130 российских и зарубежных научных центров. Журнал включен в список ВАК, индексируется и реферируется ведущими реферативными журналами, в том числе Science Citation Index, SCOPUS, ChemWeb и др. Импакт-фактор составляет 1.7. Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования. Хорошо подготовленные статьи публикуются за 2—4 месяца.

В журнале публикуются аналитические обзоры и оригинальные статьи в виде полных статей, кратких сообщений и писем редактору. Тематика журнала охватывает все направления химической науки, в том числе кристаллохимию, и смежные области (см. например, 2026 г.: № 1: стр. 73, 99, 112, 142; № 2: стр. 541; 2025 г.: № 6: стр. 1740; № 9: стр. 2814, 2833; № 12: стр. 3678, 3698, 3729, 3749. Журнал не публикует работы по частным и сугубо прикладным вопросам.

В публикациях перед списком литературы приводятся разделы «Благодарности» (если есть), «Финансирование», «Соблюдение этических норм», «Конфликт интересов». Для более полного описания исследования к статье прилагаются дополнительные материалы (дополнительные таблицы, рисунки, высокоразрешающие изображения всех спектров и пр.). Материалы, критически важные для понимания статьи, не допускается размещать как дополнительные. Дополнительные материалы предоставляются на английском языке, не правятся и не обрабатываются редакцией, а публикуются в авторском варианте. Дополнительные материалы принятых статей размещаются в открытом доступе на сайтах журнала https://www.springer.com,

https://russchembull.colab.ws. Правила и примеры оформления новых разделов размещены на сайте журнала: http://www.russchembull.ru.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ АФС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИХ СВЯЗЫВАНИЯ С БЕЛКАМИ

Корлюков А.А.

[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

[@] alex@xrlab.ineos.ac.ru

Активные фармацевтические субстанции (АФС) в большинстве случаев представляют из себя органические соединения сложного строения. Из данных рентгенодифракционных исследований их комплексов с белками известно, что механизм действия АФС определяется, главным образом, способностью их функциональных групп к образованию водородных связей с аминокислотными остатками. К сожалению, невысокая разрешающая способность таких исследований создает препятствия в изучении сил межмолекулярных взаимодействий. Тем не менее, особенности межмолекулярного связывания можно изучать с помощью прецизионных рентгенодифракционных исследований и квантовохимических расчетов кристаллов и модельных систем, содержащих молекулы активных фармацевтических субстанций, используя такие приближения как теория «Атомы в молекулах» Р. Бейдера, метод парных взаимодействий, локальное разложение энергии и разбиение Вороного (VDP). В представленном докладе обсуждаются результаты рентгенодифракционных исследований (в том числе, прецизионных) полученных для различных форм АФС (соли и многокомпонентные кристаллы). Выполненные исследования показали, что в кристалле реализуются те же типы межмолекулярных взаимодействий, что и в их комплексах с белками, однако энергия взаимодействия «лиганд-белок» может заметно отличаться от взаимодействия молекулы АФС с соседними молекулами в кристалле (энергия кристаллической решетки). Основное внимание в докладе уделено вопросу определения энергии межмолекулярных взаимодействий из данных о распределении электронной плотности, что активно используется для интерпретации результатов прецизионных рентгенодифракционных исследований. В качестве данных сравнения использованы экспериментальные значения теплот растворения и плавления, а также данные различных квантовохимических расчетов. В докладе также обсуждается возможность использования использования упрощенных методов

определения прочности связывания АФС с белками на основе электронной плотности сферически-симметричных атомов и VDP. Представлена ранняя версия компьютерной программы, встроенная в программный комплекс ASID (https://github.com/ASID-Production) позволяющая реализовать вышеуказанные упрощенные методы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (гранты 20-13-00241 и 25-73-20072).

Обслуживание и ремонт монокристальных дифрактометров, интересные находки и шаги к созданию нового отечественного монокристального дифрактометра.

Корнейчик О.Е.[1,2,@],
[1]ООО «Техноинфо»
[2]в.н.с. ХАЛ АО ВНИПИпромтехнологии
[@] o.korneychik@technoinfo.ru

На протяжении последних 16 лет компания Техноинфо осуществляет ремонт, пуско-наладку и ремонт монокристальных дифрактометров Oxford Diifraction, Varian, Agilent и Rigaku Oxford Diffraction.

За это время был накоплен определенный багаж знаний и навыков, которые выходят за рамки официальных инструкций и рекомендаций завода изготовителя. Также, по причине ограничений на поставку запчастей на протяжении последних 5 лет были найдены определенные решения по замене части запчастей и даже основных узлов дифрактометров.

Дополнительно, на данный момент совместно с компаниями-партнерами идут работы по разработке полностью отечественных микрофокусных источников (включая генератор высокого напряжения 50/65 кВ, совместимый с дифрактометрами Ригаку Oxford Diffraction). Выполняются работы по доводке существующих отечественных плоскопанельных детекторов для получения фреймов достаточного качества для замены вышедших из строя детекторов.

В результате данных работ можно получить 2 из 3 ключевых узлов монокристального дифрактометра – источник и детектор. Далее предполагаются работы по формированию проектной документации и выпуска пилотных образцов дифрактометра целиком.

Ключевыми вопросами для обсуждения остаются гониометр и ПО для расчета стратегии эксперимента, здесь необходимо также либо адаптировать существующие решения, либо с нуля разрабатывать новый программный пакет.

Дополнительно будут обсуждаться системы термостатирования и кондиционирования образца.

Независимо от внешнеполитической обстановки наш коллектив делает и будет делать все возможное для поддержки существующего парка оборудования и для обеспечения нашей страны надежным оборудованием в будущем.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СЕГНЕТО- И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ВИТЛОКИТОПОДОБНЫХ ФОСФАТАХ И ВАНАДАТАХ.

Лазоряк Б.И., Морозов В.А., Барышникова О.В.
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
email: bilazoryak@gmail.com

Ванадаты и фосфаты со структурой типа β-$Ca_3(PO_4)_2$ (изоструктурен природному минералу витлокит) обладают набором свойств, представляющих практический интерес. В некоторых случаях эти свойства совмещены в одном и том же соединение, например, сегнетоэлектрические, люминесцентные, нелинейно-оптические свойства и ионная проводимость по крупным двухвалентным катионам. Совокупность таких свойств представляют особую ценность, так как обладают привлекательными достоинствами полифункциональности. В подавляющем числе случаев соединения со структурой тина β-$Ca_3(PO_4)_2$ не имеют центра симметрии и обладают нелинейно-оптическими свойствами. В некоторых фазах проявляются антисегнетоэлектрические или пироэлектрические свойства. Фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик сопровождается перестройкой структуры. Кристаллические структуры ряда $Ca_9R(PO_4)_7$ и их физико-химические свойства ряда фаз определены по монокристальным данным. Кристаллы принадлежат к тригональной симметрии (пр. гр. *R*3*c*) и изоструктурны β-$Ca_3(PO_4)_2$ со статистическим распределением катионов Ca^{2+} и R^{3+} по позициям M1, M2, M3 и M5 в разных соотношениях и с полностью незаселенной позицией M4. Используя кристаллохимические данные нами установлено, что при переходе сегнетоэлектрик-параэлектрик половина тетраэдров $ЭO_4$ (Э = P, V), расположенные на оси третьего порядка, поворачивается на 60º град. При таком повороте тетраэдров $ЭO_4$ половина полиэдров позиции M6 превращаются в полиэдры позиции M4 и наоборот. При заселении позиции M4 катионами поворот тетраэдров затрудняется т.к. переворот может осуществиться только после перехода катиона из позиции M4 в соседнюю позицию. При отсутствии катионов в позиции M4 фазовый переход реализуется при более низких температурах. Установлено, что введение двух- и трехвалентных катионов в структуру типа β-$Ca_3(PO_4)_2$ сопровождается уменьшением температуры фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик. Температура фазового перехода антисегнетоэлектрик-параэлектрик всегда ниже температуры перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик.

Замена одних катионов на другие кардинально меняет некоторые важные свойства. Например, замена Ca^{2+} на Pb^{2+} в $Ca_3(VO_4)_2$ сопровождается 30-кратным увеличением интенсивности генерации второй гармоники (ГВГ) и существенным (ΔT = 608 град.) снижением температуры фазового перехода сегненотоэлектрик-параэлектрик (*R*3*c* ↔ $R\bar{3}c$) с T_c = 1368 K (*x* = 0) до T_c = 760 K (*x* = 4.9). Такое уменьшение температуры фазового перехода связано с увеличением расстояний M3 – O11 и M1 – O12 в структуре и, как следствие, с более легким вращением тетраэдра $V1O_4$. Фазовый переход сопровождается заметными изменениями кристаллической структуры: 1) перераспределение катионов Pb^{2+} и Ca^{2+} между позициями M1/M2 M4/M6; 2) переориентация половины тетраэдров $V1O_4$; 3) увеличение расстояний металл-кислород вокруг катионов M1, M2 и M3. Увеличение и симметризация соответствующих многогранников способствуют катионной проводимости в $Ca_{10.5-x}Pb_x(VO_4)_7$ при повышенных температурах (в параэлектрической фазе). Ослабление связей M3 – O11 и M1 – O12 способствует вращению тетраэдра $V1O_4$, особенно в случае, когда соседняя позиция M4 пустая. В некоторых соединениях состава $Ca_9R(VO_4)_7$ выявлены два последовательных фазовых перехода, связанных с изменением симметрии с *R*3*c* до $R\bar{3}c$ и с $R\bar{3}c$ до $R\bar{3}m$. Эти фазовые переходы обнаруживаются с помощью ДСК и диэлектрических измерений.

Установлено, что введение небольшого числа катионов в структуру типа β-$Ca_3(PO_4)_2$ может радикально изменять свойства на противоположные. Так замещение катионов кальция в октаэдрической позиции M5 на магний или цинк в $Ca_9R(PO_4)_7$ с образованием $Ca_8MeR(PO_4)_7$ (Me = Mg, Zn; R = РЗЭ, Y) сопровождается изменением свойств из сегнетоэлектрических на антисегнетоэлектрические. Полученные фазы являются центросимметричными. На примере люминесцентных свойств фаз с антисегнетоэлектрическими свойствами установлено, что интенсивность люминесценции в этих фазах увеличивается в 1.5. раза. Число полос люминесценции уменьшается. Следует отметить, что аналогичные замещения в позиции M5 кальция на малые двухвалентные катионы для ванадатов не известны. Для управления свойствами нами разработана кристаллохимическая модель сегнетоэлектрических фазовых переходов и предложены пути перемещения ионов двухвалентного кальция в структуре. На полученных методом Чохральского монокристаллах показано, что на сегнетоэлектрические, ионопроводящие и люминесцентные свойства сильно влияют включения в виде гостевых атомов и дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00148, https://rscf.ru/project/24-13-00148/.

СИНТЕЗ ИОННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ И АДСОРБЦИИ

Лысова А.А.[1,@], Томас М.А.[1,2], Дубских В.А.[1], Самсоненко Д.Г.[1], Дыбцев Д.Н[1], Федин В.П.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

[@] lysova@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это относительно новый, но быстроразвивающийся класс соединений, получаемых на основе ионов или кластеров металлов и мостиковых органических лигандов [1]. Данные соединения представляют собой одно- (1D), двух- (2D) и трехмерные (3D) структуры, способные проявлять интересные свойства с высокими, зачастую рекордными характеристиками (люминесцентными, адсорбционными, ионопроводящими и т.д.).

Чаще всего в синтезе МОКП в качестве мостиковых органических лигандов используют поликарбоксилаты (ди-, три-, тетра-, гекса- и т.д.), которые компенсируют заряд катионов металла, что приводит к получению нейтрального каркаса. Иногда применяются вспомогательные мостиковые лиганды, чаще всего N-донорные, но, в силу их электронейтральности, они не влияют на заряд получающихся координационных полимеров. Ионные МОКП чаще всего образуются случайно, и не существует систематических подходов к их синтезу.

В данной работе мы систематически исследовали несколько подходов к синтезу ионных МОКП. Первый подход основан на введении в реакционную систему катионов и анионов, оказывающих темплатный эффект на образование анионных и, соответственно, катионных МОКП. С этой целью в качестве предшественников органических катионов мы использовали различные аммонийные соли. Таким образом мы исследовали влияние размера органического катиона и степени его протонирования, а также природы противоиона на процесс формирования анионных МОКП. Введение в реакционную систем галогенид-анионов из растворов их кислот и гидроксид-анионов

из растворов щелочей в случае двухвалентных металлов также приводит к получению анионных МОКП, так как данные добавки в первую очередь модулируют кислотность среды. Для получения катионных МОКП в такой среде требуется увеличение заряда центрального иона. Эффективность данного подхода также была показана экспериментально на примере катионов трехвалентных металлов (лантанидов).

В качестве мостиковых органических лигандов в синтезе ионных МОКП с помощью данных подходов мы использовали ароматические и гетероциклические поликарбоксилаты, способные выступать в качестве люминесцентных центров (бензол-1,4-дикарбоксилат, 2-амино-бензол-1,4-дикарбоксилат, бензол-1,3,5-трикарбоксилат, тиофен-2,5-дикарбоксилат, фуран-2,5-дикарбоксилат, 2,2′-битиофен-5,5′-дикарбкосилат, бензо[1,2,3,4,5,6]трис-тиофен-2,5,8-трикарбоксилат). В результате нами были получены ионные МОКП, проявляющие люминесцентный отклик на присутствие катионов различных металлов в растворах, что позволяет проводить количественное определение катионов данных металлов. Гидролитически стабильный в широком диапазоне pH МОКП на основе Sc(III) и тиофен-2,5-дикарбоксилата продемонстрировал высокие ионообменные свойства по отношению к катионам Fe(III) в водном растворе с сохранением структуры каркаса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-23-00346.

[1] Han Z., Yang Y., Rushlow J., Huo J., Liu Z., Hsu Y.-C., Yin R., Wang M., Liang R., Wang K.-Y., Zhou H.-C., 2025, Chem. Soc. Rev. **54**. 367-395.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ Fe-ЗАМЕЩЕННОГО $LiCoO_2$ СЛОИСТОГО ОКСИДА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Моисеев И.А.[1@], Циркунова В.Д.[1], Филимонов Д.С. [2], Абакумов А.М.[1]

[1]*Сколковский институт науки и технологий, Москва*

[2]*Московский государственный университет, Москва*

[@] ivan.moiseev@skoltech.ru

Слоистый оксид лития кобальта $LiCoO_2$ является одним из самый распространённых и изученных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Открытый в 80-е годы прошлого века, $LiCoO_2$ остается незаменимым катодным материалом для ЛИА в области применений, где требуются высокие плотности тока и объемной плотности энергий. Более широкое практическое применение ограничено низкой электрохимической емкостью 140 мАч·г$^{-1}$ при верхнем пределе рабочего потенциала циклирования 4,2 В отн. Li^+/Li. При повышении рабочего потенциала >4,2 В отн. Li^+/Li и извлечении более 0,5 мол. Li, кристаллическая структура оксида подвергается фазовому переходу, что вызывает резкое изменение параметров элементарной ячейки, накопление структурных напряжений и образование сдвиговых деформаций или трещин в кристаллах. Проникновение электролита через микротрещины ведет к ускоренному разупорядочению слоистой структуры $LiCoO_2$ на поверхности кристаллитов, образованию фаз по типу шпинели и каменной соли.

В рамках этой работы были получены образцы модельной системы Fe-замещенного слоистого оксида $LiCo_{1-x}Fe_xO_2$ (x=0, 0.05, 0.2) с целью изучения влияния железа на процесс деградации структуры катодного материала. Гомогенное распределение переходных металлов задавалось на этапе получения, методом соосаждения, смешанного гидроксидного прекурсора $(Co_{1-x}Fe_x)(OH)_2$ (x=0, 0.05, 0.2). Полученный гидроксид прокаливался с получением оксида $(Co_{1-x}Fe_x)_3O_4$ (x=0, 0.05, 0.2), который смешивался с источником лития для дальнейшего высокотемпературного отжига. Уточнение кристаллической структуры проводилось по данным порошковой рентгеновской дифракции и нейтронной дифракции. Состав и гомогенное распределение переходных металлов в объеме кристаллов полученных образцов были подтверждены методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Электрохимические характеристики полученных образцов были изучены с помощью гальваностатического

циклирования относительно металлического лития. Продемонстрировано, что введённое в состав железо является электрохимически активным, однако кулоновская эффективность с увеличением содержания железа падает от 96% до 89% и 70% для образцов с 0, 5 и 20% замещением на железо соответственно. Методами светло и темнопольной сканирующей просвечивающей микроскопии (СПЭМ) были визуализированы особенности эволюции структуры в процессе электрохимического циклирования. Результаты СПЭМ также были подкреплены данными мессбауэровской спектроскопии, которая показала, что Fe^{3+} и Fe^{4+} занимают тетраэдрические пустоты после 1-ого цикла заряда разряда.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-30003, https://rscf.ru/project/23-73-30003/.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН КАРКАСНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АРХИТЕКТУР С НАСТРАИВАЕМЫМИ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ

Овсянников А.С.[1,@], Шутилов И.В.[1], Иова А.А.[1,2], Соловьёва С.Е.[1,2], Антипин И.С.[1,2]

[1] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН*

[2] *Казанский (Приволжский) федеральный университет*

[@] osaalex2007@rambler.ru

(Тиа)каликс[4]арены являются универсальными молекулярными строительными блоками, которые широко используются в супрамолекулярной химии для создания каркасных архитектур, обладающих функциональными свойствами [1,2]. В данной работе представлены основные синтетические подходы, направленные на создание 0D-3D супрамолекулярных архитектур каркасного типа, полученные в результате нековалентного связывания между функциональными производными (тиа)каликс[4]аренов, а также их *3d*-металлокомплексов [3-14]. В результате анализа данных монокристального РСА сформулированы основные принципы дизайна кристаллических материалов, обладающих настраиваемой структурой и свойствами (пористость, магнетизм, люминесценция) на основе (тиа)каликс[4]аренов.

[1] Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al, 2017, *Coord. Chem. Rev.* **352**, 151.

[2] Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al, 2024, *Coord. Chem. Rev.*, **513**, 215846.

[3] Shutilov I.D., Volodin P.A., Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al., 2026, *Chem. Commun.*, **62**, 1986–1990.

[4] Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al, 2025, *Nanoscale*, **17**, 1980-1989.

[5] Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al, 2025, *Dalton Trans.*, **54**, 9584-9593.

[6] Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al, 2022, *Chem. Commun.* 58, 13628.

[7] Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al, 2025, *EurJIC*, **28**, e202400581
[8] Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al, 2020, *RSC Adv.*, **10**, 11755.
[9] Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al, 2022, *EurJIC*, e202200464.
[10] Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al, 2024, *New J. Chem.*, **48**, 203.
[11] Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I. S. et al, 2020, *CrystEngComm*, **22**, 7693-7703.
[12] Ovsyannikov A.S., Iova A.A., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al, 2026, *Russ. Chem. Bull.,* **75**, 4, *accepted.*
[13] Ovsyannikov A.S., Kopchuk D.S., Solovieva S.E., Antipin I. S. et al, 2025, *Russ. Chem. Bull.*, **74**, 418–427.
[14] Ovsyannikov A.S., Iova A.A., Solovieva S.E., I. S. Antipin, et al, 2024, *J. Struct. Chem.*, **65**, 313–322.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-73-10139-П.

НЕРАВНОВЕСНОЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАГНИТНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТАХ Mn_{12}

Палий А.В.[1@]

[1]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН*
[@]*andrei_palii@icp.ac.ru*

Предлагается и теоретически обосновывается возможность использования мономолекулярных магнитов (МММ) в качестве низкотемпературных молекулярных магнитных хладагентов, работающих на основе неравновесного магнитного охлаждения. В отличие от магнитокалорического эффекта (МКЭ), представляющего собой квазиравновесный процесс, в развитом подходе рассматриваются неравновесные процессы, происходящие при быстром (внезапном) уменьшении внешнего магнитного поля.

Развит теоретический подход, позволяющий оценить изменение температуры в случае, когда рассматриваемая система изолирована от окружающей среды адиабатической оболочкой. В рамках этого подхода анализируются тепловые процессы, возникающие в кластере $Mn_{12}Ac$ при полном и неполном внезапном выключении поля. Показано, что при таких изменениях поля происходит перераспределение тепла между фононной и спиновой подсистемами, что ведет к изменению температуры всей системы.

Проведенный анализ позволил сделать вывод, что сильная магнитная анизотропия и сформированный ею в кластере $Mn_{12}Ac$ барьер для переориентации намагниченности, обычно считающиеся нежелательными факторами, подавляющими МКЭ, в случае неравновесных процессов, напротив, способствуют более эффективному охлаждению. Таким образом, неравновесность процесса существенно расширяет возможности применения МММ в криогенике, с использованием как раз тех их свойств, которые обычно препятствуют эффективному магнитному охлаждению в традиционном МКЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 25-13-00010).

КОНЦЕПЦИЯ ТРАНФСОРМАЦИОННЫХ МИНЕРАЛОВ

Паникоровский Т.Л.[1,2,@]
[1]*ФИЦ КНЦ РАН*
[2]*СПбГУ*
[@] t.panikorovskii@ksc.ru

Академиком Н.П Юшкиным в рамках принципа наследия в кристаллогенезисе была сформулирована идея передачи структурных, химических и парагенетических признаков в процессе геологической эволюции от минералов-предшественников к новообразованным минералам [1]. Развитие этих идей в работах А.П. Хомякова позволило выделить особую группу минералов, образующих гомоосевые псевдоморфозы, в которых вторичные минералы наследуют от первичных не только химическую, но и структурную основу [2].

За последние 15 лет нами был накоплен значительный объем фактического материала: показана эволюция минералов группы иванюкита, мурманита, келдышита и линтисита. Открытие нового минерала селивановаита показало возможность вхождения Fe^{3+} в кристаллическую структуру мурманита с перестройкой гетерополиэдрического слоя. С точки зрения материаловедения все эти минералы представляют собой иониты, из которых свою исключительно высокую сорбционную ёмкость показал иванюкит, особенно в отношении крупных одновалентных катионов, в частности Cs^+. Минералы группы келдышита могут быть использованы в качестве мембранных материалы в отношении SO_2.

Полученные нами данные систематизированы и в качестве основного условия для существования трансформационных серий выделен принцип сохранения кристалличности при переходе от минерала предшественника к новообразованному минералу. Иными слова переходы такого типа должны происходить по схеме из монокристалла в монокристалл. В иных случаях, например, при образовании бруновскиита происходит перекристаллизация и происходит смена структурного типа без сохранения информации минерала-предшественника [3].

[1] Юшкин Н.П., Хомяков А.П., Евзикова Н.З. 1984. Сыктывкар: Научные доклады. 32 С.

[2] Хомяков А.П. 1990. М.: Наука, 196 С.

[3] Паникоровский Т.Л., Самбуров Г.О., Николаев А.П., Базай А.В., Гойчук О.Ф., Пеков И.В., Кривовичев С.В. 2025. Кристаллография. **70**. С. 434-447.

РАСТВОРИМЫЕ ФОРМЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ: ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИКИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Перлович Г.Л.[1,@]
[1] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*
[@] germanper@yandex.ru

Хорошо известно, что проблемы плохой растворимости и проницаемости, вновь создаваемых лекарственных соединений, являются ключевыми моментами в разработке биодоступных препаратов. Поэтому понимание фундаментальных аспектов, связанных с процессами растворения и мембранной проницаемости, весьма актуальны для фармацевтической индустрии и медицины.

Бурное развитие супрамолекулярной химии дало толчок всем смежным областям науки. Так, большую популярность завоевала «инженерия кристаллов» (Crystal engineering). Сейчас под «инженерией кристаллов» понимают направление в химии, к которому можно отнести любой дизайн и синтез твердых кристаллических тел, основанный на межмолекулярных (нековалентных) взаимодействиях. Именно это направление стало отправной точкой быстрого развития науки о многокомпонентных кристаллах, на основе которых создаются материалы нового поколения для различных отраслей индустрии, таких как: взрывчатые материалы, материалы для оптики и микроэлектроники, агрохимии. Особый «толчок» для развития сокристальной технологии дала фармацевтическая индустрия в силу того, что здесь сосредоточены огромные материальные и организационные возможности. Благодаря этой технологии удалось существенно увеличить растворимость плохо растворимых лекарственных соединений и, тем самым, создать лекарственные препараты нового поколения с улучшенной биодоступностью. Следует обратить внимание и на другой практический аспект описываемой технологии. Сокристаллизация позволила выводить на рынок новые торговые бренды, обходя существующие патенты и принося компаниям большие прибыли при минимальных вложениях в разработки.

В докладе будут затронуты вопросы, связанные с дизайном двухкомпонентных лекарственных соединений, термодинамикой образования таких систем, взаимосвязи термодинамических

характеристик с кристаллической структурой. Будет продемонстрирована функциональная способность таких кристаллических форм для улучшения растворимости плохо растворимых лекарственных соединений и поддерживания значений терапевтических концентраций.

Работа выполнена при поддержке РНФ № 22-13-00031-П.

СТРУКТУРНЫЙ КОД СВЕЧЕНИЯ: КАК АРХИТЕКТУРА КРИСТАЛЛА УПРАВЛЯЕТ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

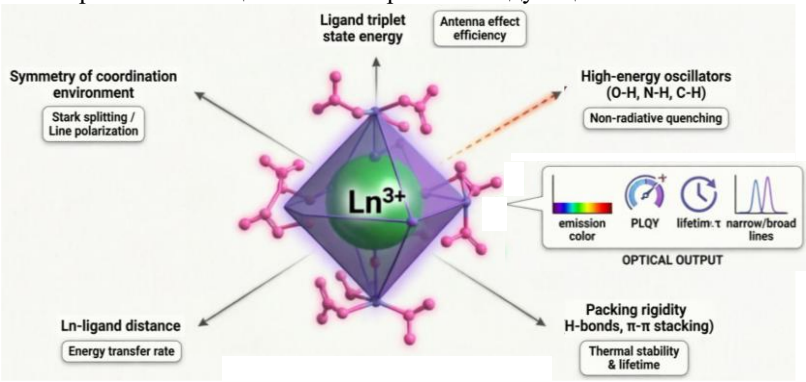
Пунтус Л.Н.[1,2,@]

[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН*

[2]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН*

[@] lada_puntus@mail.ru

Люминесцентные материалы, содержащие ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) являются критически важными для развития современной фотоники и оптоэлектроники. Концепция «структурного кода» связывает особенности кристаллической структуры с люминесцентными характеристиками соединений РЗЭ, учитывая также специфические взаимодействия (стекинг-взаимодействие или водородные связи), влияющие на эффективность сенсибилизации люминесценции через образование состояний переноса заряда [1]. Данная концепция разработана на основе комбинированного подхода к данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов, оптической спектроскопии и квантовохимических расчетов. Таким образом, предложенная концепция позволяет перейти от метода «проб и ошибок» к рациональному дизайну новых люминофоров с заданными свойствами и закладывает фундамент для инженерии люминесцентных материалов следующего поколения.



Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00312-П)

[1] L. Puntus, J.-C. G. Bünzli, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, Volume 68, 2025, Pages 101-241

НЕПОДЕЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРЫ В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

Пушкин Д.В.[@], Карасев М.О., Сережкин В.Н.
Самарский университет, Самара, Россия
[@] pushkin.dv@ssau.ru

Обобщены результаты кристаллохимического анализа стереоэффекта неподеленных электронных пар в структуре соединений, содержащих группировки AX_n^{Z-} (A = Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Cl, Br или I; X – галоген, халькоген, азот или углерод). Величину стереоэффекта неподеленной электронной пары (E-пары) количественно оценивали с помощью величины смещения ядра атома A из центра тяжести его полиэдра ВД (D_A). Согласно полученным данным, атомы A^N (N – номер группы) в структуре изученных соединений характеризуются величиной D_A, равной (в пределах погрешности) нулю. В тоже время атом A^{N-2}, обладающие E-парой, характеризуются параметром $D_A>>0$. Проанализировано влияние природы атомов A и X на стереоэффект E-пары и показано, что усиление стереоэффекта E-пары, проявляющееся в росте асимметрии координационной сферы центрального атома, т.е. в увеличении значений D_A, приводит к отклонению формы полиэдра ВД от сферической, или, иными словами, к уменьшению равномерности окружения атомов и росту величины безразмерного второго момента инерции полиэдра ВД G_3.

Установлено существование линейной зависимости между величинами D_A, которые можно рассчитать на основе рентгеноструктурных данных, и значениями констант квадрупольной связи, определяемыми из спектров ядерного квадрупольного резонанса, что свидетельствует о том, что параметр D_A пропорционален градиенту локального электрического поля, созданного в области атома A всеми атомами X, окружающими его в структуре кристалла.

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, шифр проекта FSSS-2026-0007.

РОЛЬ Ta В ПОДАВЛЕНИИ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В Ni-ОБОГАЩЕННЫХ NMC С ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРОЙ

Савина А.А.[@], Абакумов А.М.
Сколковский институт науки и технологий
[@] a.savina@skoltech.ru

Поскольку материал положительного электрода (катода) в значительной степени определяет рабочие характеристики и стоимость литий-ионного аккумулятора (ЛИА), Ni-обогащенные слоистые оксиды $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (где $x + y + z = 1$, $x > 0,6$, т. н. NMC) активно исследуются в качестве потенциальных катодных материалов для усовершенствованных ЛИА. Хотя увеличение содержания никеля в NMC эффективно повышает удельную разрядную емкость, присущий им компромисс между емкостью и стабильностью создает проблемы для практического применения этих материалов. В частности, резкое анизотропное изменение объема элементарной ячейки при высокой степени заряда вызывает накопление механических напряжений, приводящее к образованию микротрещин в частицах, которые не только препятствуют диффузии Li^+, но и способствуют газообразованию, что ставит под угрозу безопасность ЛИА. Среди различных стратегий модификации Ni-обогащенных NMC в последнее время значительное внимание привлекают структуры с градиентом концентрации (GC, т.е. содержание Ni и Mn постепенно изменяется от центра агломерата к его поверхности). Однако, ввиду склонности GC, изначально присутствующего в гидроксидных прекурсорах, к выравниванию состава за счет взаимной диффузии переходных металлов (ПМ) при высокотемпературном литировании, основным препятствием при получении GC-NMC остается сохранение желаемого распределения элементов в сферических агломератах.

В данной работе задача сохранения GC эффективна решена путем введения Ta^{5+} в NMC с $x = 0,9$ (NMC9). Установлено, что катионы Ta^{5+} расположены на межзеренных границах, образуя обогащенный Ta поверхностный слой (~5 нм), эпитаксиально расширяющий слоистую кристаллическую структуру и вызывающий частичное катионное разупорядочения Li/ПМ. Такая модификация танталом значительно снижает деградацию емкости катодов NMC9.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект #23-73-30003).

ПЕРФТОРАРИЛТИОЛАТЫ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА: ОТ КОМПЛЕКСОВ К МАТЕРИАЛАМ

Соколов М.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

caesar@niic.nsc.ru

В докладе обсуждается синтетический потенциал перфторированных арил тиолатов металлов [$MSAr^f$] (M = Cu, Ag, Au; Ar^f представляет собой фторированный арильный фрагмент с заместителем (H, F, CF_3, COOH, C_6F_5, Cl в пара-положении к сере) в создании координационных полимеров различной размерности как предшественников ван-дер-Ваальсовых двумерных полупроводников. Реакции [$AgSAr^f$] с пиридином и пиколинами (L) приводят к координационным полимерам [$AgSAr^f(L)$], которые характеризуются аргентофильными взаимодействиями (Ag…Ag 3,0-3,2 Å) и люминесцентным поведением (450 – 550 нм). Структура [$AgSAr^f(L)$] основана на гофрированных лентах, полученных путем слияния двух соседних цепей ..Ag-S-Ag-S… с терминальными N-донорными лигандами на каждом атоме Ag. Они термически устойчивы и могут использоваться для роста кристаллических пленок [$AgSAr^f$] и Ag_2S на различных поверхностях. Размерность может быть дополнительно увеличена путем введения политопных азиновых линкеров.

Реакции $HSAr^f$ (SAr^f = SC_6F_5, SC_6F_4-CF_3) с Au^I дают полимерные тиолаты [$Au(SAr^f)$], имеющие сложную полимерную природу с аурофильными взаимодействиями. Перекристаллизация из пиридина приводит к превращению в комплексную соль $[Au(py)_2][Au(SAr^f)_2]$, в структуре которой линейные катионы $[Au(py)_2]^+$ объединяются с линейными анионами $[Au(SAr^f)_2]^-$ через короткие аурофильные взаимодействия Au···Au в бесконечные цепи.

Были проведены квантово-химические расчеты для оценки прочности металлофильных и координационных взаимодействий, а также для изучения зонной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00319.

КОНЦЕПЦИЯ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ЛАНДАУ: НЕМОДЕЛЬНЫЙ ПОДХОД К УНИВЕРСАЛЬНОМУ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОМУ ДИЗАЙНУ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Таланов М.В.[1,@], Троценко Е.Г.[1]

[1]*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)*

[@] mvtalanov@gmail.com

Теория фазовых переходов Ландау — классический инструмент физики твердого тела для описания структурных превращений, индуцированных температурой, внешним давлением, электрическим или магнитным полем. Но может ли химический состав выступать в качестве аналогичного управляющего параметра? Мы показываем, что аппарат теории Ландау может быть распространен на химическое пространство: изменение параметров химической связи при кристаллохимическом замещении вызывает те же структурные отклики, что и изменение внешних условий.

В качестве объекта исследования мы выбрали искаженные кристаллы самой многочисленной группы перовскитов ABX_3 с пространственной группой *Pnma*, описание структуры которых требует знания о десяти степенях свободы [1, 2]. Эту структуру имеют перовскиты различных химических семейств — от оксидов и фторидов с преимущественно ионным типом связи до галогенидов и халькогенидов со значительной долей ковалентности. Это делает малоэффективным использование упрощенных структурных критериев, таких как ионные радиусы и фактор толерантности Гольдшмидта, для задач структурной классификации и выявления корреляций «состав-структура-свойство». В настоящей работе мы используем параметры порядка Ландау в качестве структурных дескрипторов.

Проведенный теоретико-групповой анализ 227 структур *Pnma* перовскитов (оксиды, фториды, галогениды, халькогениды) показывает, что именно симметрийные параметры позволяют непротиворечиво классифицировать соединения с разной степенью ковалентности связи A-X [3]. Например, халькогениды, которые традиционные геометрические критерии часто ошибочно относят к нестабильным, в пространстве параметров порядка занимают четко

определенную область, границы которой количественно отражают специфику химической связи.

Более того, обнаружены универсальные соотношения между отдельными модами искажений, а именно наклонами анионных октаэдров BX_6 и антиполярными смещениями A-катиона, которые сохраняются во всех исследованных химических семействах. Это говорит о том, что структурная эволюция при химическом замещении подчиняется тем же симметрийным ограничениям, что и при изменении температуры или давления. Предложенный подход позволяет не только классифицировать, но и предсказывать структурные изменения: вариация параметров порядка при замещении A-катиона коррелирует с изменением ширины запрещенной зоны в галогенидных перовскитах, величиной спонтанной поляризации в сверхрешетках гибридных несобственных сегнетоэлектриков и многими другими свойствами, что открывает путь к направленному поиску соединений с заданными характеристиками.

Таким образом, параметры порядка Ландау выступают не просто как удобные дескрипторы, а как универсальный, естественный и немодельный язык для описания и физической интерпретации связи «состав-структура-свойство» в искаженных кристаллических фазах, создавая основу для рационального дизайна материалов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-72-10022-П).

[1] Woodward P.M., 1997, Acta Cryst. **B53.** 32-43

[2] Lufaso M.W., Woodward P.M., 2001, Acta Cryst. **B57.** 725-738

[3] Talanov M.V., Trotsenko E.G., 2026, Mater. Horiz. Принята к печати. DOI: http://10.1039/D5MH02064F

МАГНИТНО-АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Фараонов М.А.[1@], Романенко Н.Р.[1], Назаров Д.И.[1], Конарев Д.В.[1]

[1]*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН*

[@] maksimfaraonov@yandex.ru

Металломакрогетероциклы (порфирины, фталоцианины и родственные им соединения) и их аналоги широко применяются для получения различных функциональных материалов. В этой работе они использованы в качестве «строительных блоков» для гомо- и гетерометаллических координационных комплексов. Показано, что в таких системах наблюдаются магнитные взаимодействия различного характера.

Получена серия комплексов на основе тетрафенилпорфиринатов металлов (III) (M = Mn, Fe, In) с анионами красителя тиоиндиго за счет координации атома кислорода тиоиндиго на центральный атом металла-комплексообразователя порфирина [1]. Показано, что в зависимости от зарядового и спинового состояния тиоиндиго, а также его пространственного расположения в координационных комплексах наблюдается разный характер магнитного обмена, который может меняться с антиферромагнитного на ферромагнитный.

Продемонстрирована возможность получения гомо-гетеротриметаллических комплексов железа (II), кобальта (II) и диспрозия (III), находящихся в высокоспиновых состояниях, с октаэтилтетрапиранинопорфиразиновым лигандом [2].

[1] Nazarov D.I., Faraonov M.A., Nations S.M., Gutsev L.G., Yakushev I.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V., 2024, Inorg. Chem., **63**, 22677-22687.

[2] Faraonov, M. A.; Romanenko, N. R.; Ivanov, T. E.; Korchagin, D. V.; Shilov, G. V.; Yakushev, I. A.; Shestakov, A. F.; Otsuka, A.; Kitagawa, H.; Konarev, D. V., 2026, Cryst. Grow. Des.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

От отдельных атомов к цепочкам и слоям: ковалентные взаимодействия и магнетизм в триклинной структуре Mn_4Al_{11}

Халания Р.А.[1,@], Миронов А.В.[1], Самарин А.Н.[2], Богач А.В.[1,2], Кульчу А.Н.[1], Шевельков А.В.[1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

[2]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

[@] khalaniya@inorg.chem.msu.ru

Интерметаллические соединения алюминия демонстрируют большое разнообразие структур от простых плотноупакованных решеток до квазикристаллов и структур с низкой симметрией. Формирование последних нетипично для интерметаллидов, где вследствие выраженной делокализации электронов атомы стремятся формировать высокосимметричные структуры с высокими координационными числами. В связи с этим большой интерес представляет соединение Mn_4Al_{11}, кристаллизующееся в триклинной сингонии (пр. гр. *P*-1). Вследствие низкосимметричной структуры с большим числом атомных позиций, литературные данные различаются относительно положения атомов и заселенности позиций [1,2].

Для разрешения разногласий между литературными данными, определения причин образования соединения и его магнитного поведения, в настоящей работе были выращены кристаллы Mn_4Al_{11} стехиометрического состава из расплава Sn. Структурный анализ полученных кристаллов не показал наличия вакансий в структуре, но показал наличие слоев из атомов Mn, образованных сшивкой зигзагообразных цепочек. Анализ электронного строения показал наличие ковалентных взаимодействий между атомами Al и Mn. Измерения намагниченности показали наличие антиферромагнитного упорядочения при T_N = 65 K и максимума магнитной восприимчивости выше T_N, характерного для низкоразмерных магнитных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № ***25-13-00005***

[1] Bland J.A., 1958, Acta Crystallogr. **11**. 236–244.

[2] Kontio A., Stevens E.D., Coppens P., Brown R.D., Dwight A.E. Williams, J.M., 1980, Acta Crystallogr. Sect. B. **36**. 435–436.

СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКОВ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Шарая С.С.[1,2,@], Захаров Б.А.[1,2], Болдырева Е.В. [2]
[1]*ЦКП "СКИФ"*
[2]*Новосибирский государственный университет*
[@] s.sharaya@g.nsu.ru

Молекулярные кристаллы, обладающие пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами, интересны как перспективные материалы. Изучение отклика структуры на изменение температуры и давления таких кристаллов дает информацию о межмолекулярных взаимодействиях и позволяет установить взаимосвязь структуры с ее физическими свойствами. Объектами исследования данной работы стали сегнетова соль, R-хинуклидинол, природные аминокислоты L-тирозин и L-фенилглицин. Сегнетова соль, органическое соединение, была исторически первым сегнетоэлектриком. Потом её вытеснили преимущественно неорганические материалы, которые были более устойчивыми. Однако, в последнее время тренд на экологические и биосовместимые материалы способствовал поиску новых органических сегнетоэлектриков. Среди вновь обнаруженных потенциальных кристаллических соединений - R-Хинуклидинол. Кроме того, тренд на биосовместимые материалы привел к открытию пьезоэлектричества у ряда природных молекул, в том числе у аминокислот, пептидов и белков.

Структуры данных соединений были исследованы методом монокристальной рентгеновской дифракции, в том числе при изменении температуры в диапазоне 100 – 300 K и давления до 7 ГПа. Проанализированы изменения межмолекулярных взаимодействий, соответствующие анизотропному искажению структур, а также сопровождающие фазовые переходы. Для сегнетовой соли впервые удалось установить, какие именно водородные связи перестраиваются при фазовых переходах [1]. Для R-хинуклидинола показано, как образование новых водородных связей под давлением меняет анизотропию деформации и влияет на тензор пьезоотклика [2]. Было сопоставлено поведение ароматических аминокислот и их алифатических аналогов: L-тирозина с L-аланином, L-фенилглицина с L-валином, L-лейцином, L-изолейцином. Обнаружено, что L-тирозин и L-аланин претерпевают похожую структурную реорганизацию при 2

ГПа, связанную с изменениями водородных связей, образованных NH_3^+ группой [3]. В случае L-фенилглицина, за счёт образования ароматических взаимодействий C—H···Cg образуется сверхструктура, которая отличает его кристаллическую упаковку от других аминокислот с малым гидрофобным заместителем (L-валин, L-лейцин, L-изолейцин).

[1] Sharaya S.S. *et al.*, 2024, Acta Cryst B. **80.** 94-104
[2] Khainovsky, M. A. *et al.*, 2026, Acta Cryst B. **82.** 1 90-97
[3] Sharaya S.S. *et al.*, 2026, Acta Cryst B. in press

ЭКСИТОН ТЕСТ

HAISHY

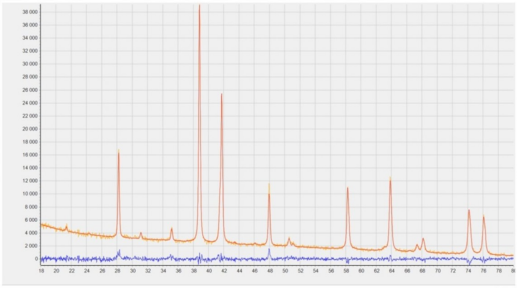
СОВРЕМЕННЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ МАТЕРИАЛОВ

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ
Идентификация фаз и структурный анализ

АНАЛИЗ ОРИЕНТАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ
Определение ориентации кристаллов

АНАЛИЗ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ
Неразрушающий контроль напряжений

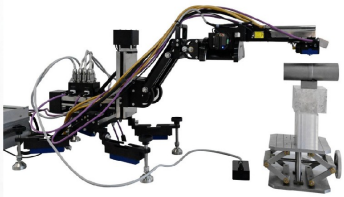
КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И НАДЁЖНОСТИ
Точность. Стабильность. Достоверность





УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ДИФРАКТОМЕТР
DH-88pro

АНАЛИЗАТОР ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ



Неразрушающий контроль остаточных напряжений в поверхностных слоях деталей и конструкций.

АНАЛИЗАТОР ОРИЕНТАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ



Определение ориентации кристаллов.

НАСТОЛЬНЫЙ ДИФРАКТОМЕТР DH-88mini



Компактное решение для рентгенофазового анализа. Идеален для лабораторий с ограниченным пространством.

Тел./факс (Санкт-Петербург): +7 (812) 317-37-37
Тел./факс (Москва): +7 (495) 374-66-77
195220, Россия, Санкт-Петербург,
Гражданский пр. 11, литера А
115280, Россия, г. Москва, ул. Автозаводская, д.14

www.exiton-test.ru
info@exiton-test.ru

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ПОЛИТИПИЯ И ПОЛИМОРФИЗМ ПИРОБОРАТОВ С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ $M_2[B_2O_5]$

Аксенов С.М.[1,@]

[1]*ФИЦ Кольский научный цент РАН*

[@] aks.crys@gmail.com

Политипия является распространенным явлением в природных и синтетических боратах [1–3] и родственных соединениях [4] и, в частности, в кристаллических структурах пироборатов с общей формулой $M^{2+}_2[B_2O_5]$ (M = Ca, Sr, Pb, Mg, Mn–Ni, Zn, Cd), которые обладают широким структурным разнообразием и представлены несколькими структурными типами [5].

Так, для недавно открытого минерала шимазакиита $Ca_2[B_{2-x}O_{5-3x}(OH)_{3x}]$ (x = 0~0.06) было установлено два четырехслойных политипа, отличающихся по симметрии – шимазакиит-4M (с параметрами моноклинной элементарной ячейки: a = 3.5485(12) Å, b = 6.354(2) Å, c = 19.254(6) Å, β = 92.393(13)°; пр. гр. $P2_1/c$) и шимазакиит-4O (с параметрами ромбической элементарной ячейки: a = 3.5564(1) Å, b = 6.3519(2) Å, c = 19.2534(5) Å; пр. гр. $P2_12_12_1$) [6]. При этом характер политипии и число слоев были установлены на основе количества слоев, образованных пироборатными $[B_2O_5]$-группами и катионами Ca^{2+}. Слои аналогичной топологии, строения и симметрии также присутствуют в триклинных пироборатах, а различные операции симметрии, которые участвуют в размножении слоев, позволяют объединить их в единое OD-семейство (по аналогии с обширным структурным семейством витчита [1–3]).

Применяя формализм OD-теории [4], разработанный для описания симметрии политипов, можно заключить, что структурное OD-семейство шимазакиита (или $Cd_2[B_2O_5]$ по наиболее раннему структурно изученному триклинному представителю [7]) характеризуется наличием двух типов неполярных OD-слоев и одного типа полярного OD-слоя и может быть также отнесено к категории IV (с M = 3 числом OD-слоев) [5]:

– Полярный слой $A = L_{4n+1}$ с симметрией $P2_1/m2_1/m(2/n)$;

– Неполярный слой $b = L_{2n}$ с симметрией $P11(1)$, который состоит из пироборатных группы и катионов двухвалентных элементов, т.е. имеет формальный состав $\{M^{2+}[B_2O_5]\}$;

– Полярный слой $W = L_{4n-1}$ с симметрией $P2_1/m2_1/m(2/n)$.

Слои *A*-, *b*- и *W*-типов имеют близкие вектора трансляции **a** ~ 3.5 Å и **b** ~ 6.5 Å и чередуются вдоль **c**. Симметрия всех возможных политипов (как упорядоченных, так и неупорядоченных) может быть описана следующим OD-группоидом [5]:

$$\overset{A}{P\,\frac{2_1}{m}\,\frac{2_1}{m}\left(\frac{2_1}{n}\right)} \qquad \overset{b}{P\,1\,1\,(1)} \qquad \overset{W}{P\,\frac{2_1}{m}\,\frac{2_1}{m}\left(\frac{2_1}{n}\right)}.$$
$$[r,s] \qquad [r',s']$$

В соответствии с *ZNF*-соотношением возможно девять различных типов MDO-политипов [5]. Следует отметить, что из всего возможного разнообразия MDO-политипов к настоящему времени установлены лишь четыре: двуслойный триклинный 2*A*-политип с пр. гр. *P*-1, моноклинный четырехслойный 4M_2-политип с пр. гр. $P12_1/c1$, а также два ромбических четырехслойных политипа 4O_1 и 4O_2, которые хоть и характеризуются одинаковой пр. гр. $P2_12_12_1$, но при этом отличаются операциями симметрии, «активными» в неполярных *A*- и *W*-слоях. Остальные модели пяти политипов являются гипотетическими, поскольку к настоящему времени они еще не найдены в структурах природных и синтетических пироборатов.

Следует также заметить, что политипия представляет особый случай полиморфизма, а полиморфы, в отличие от политипов, образуются и существуют в различных термодинамических условиях [8,9]. При этом, сложные полиморфные переходы, включая несоразмерные модуляции, сопровождаются различными тепловыми эффектами, которые были также детально изучены для пироборатов $Ca_2[B_2O_5]$ [10,11] и $Sr_2[B_2O_5]$ [12].

[1] Belokoneva E.L. 2005. Crystallogr. Rev. **11**. 151–98.
[2] Volkov S.N. et al. 2024. Solid State Sci. **148**. 107414.
[3] Yamnova N.A. et al. 2014. New Data Miner. **49**. 75–89.
[4] Аксенов и др. 2023. ЖСХ. **64**. 117102.
[5] Аксенов и др. 2025. ЖСХ. **66**. 140948
[6] Kusachi I. et al. 2013. Mineral. Mag. **77**. 93–105.
[7] Соколова Е.В. и др. 1979. Докл. АН СССР. **247**. 603–6.
[8] Верма А., Кришна П., Полиморфизм и политипизм в кристаллах, Мир, Москва, 1969.
[9] Filatov S.K., Paufler P. 2020. Geol. Ore Depos. **62**. 690–703.
[10] Yukhno V. et al. 2021. Solid State Sci. **121**. 106726
[11] Kopylova Yu.O. et al. 2025. CrystEngComm. **27**.4196–208
[12] Volkov et al. 2017. Acta Cryst. B. **73**. 1056–67.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Антуфьева А.Д.,[1@], Шкляева Е. В.[2], Абашев Г.Г.[3]
[1]*МАОУ «Школа дизайна «Точка»*
[2]*ФГАОУ ВО «ПГНИУ»*
[3]*ИТХ УрО РАН*
[@] sashaant17@rambler.ru

Известно, что ферроцен - это важный фрагмент органических соединений, нашедших своё применение в химии материалов, используемых в органической электронике. Известно также, что свойства таких материалов зависят от их упаковки. В работе представлены кристаллические структуры нескольких ферроцен-содержащих соединений разных классов. Примеры полученных структур показаны на рис.1-5 [1-4]:

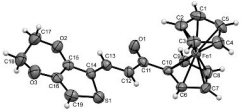


Рис. 1. Структура соединения **1**

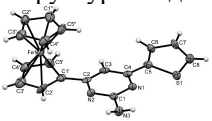


Рис. 3. Структура соединения **3**

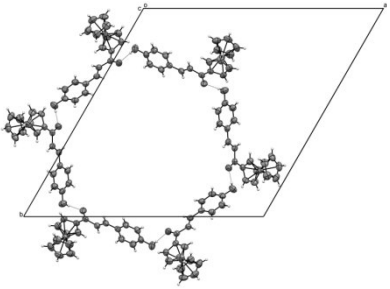


Рис.2. Структура сольвата соединения **2**

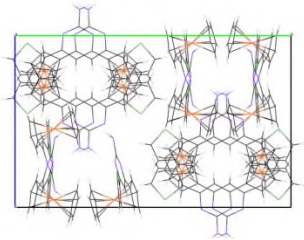


Рис. 5. Кристаллическая упаковка соединения **3** вдоль оси *a*

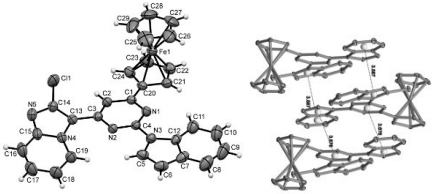


Рис. 4. Структура и упаковка соединения **4**

Показано, например, что халкон **1** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе моноклинной сингонии. Еноновый фрагмент развернут под небольшими углами к циклопентадиенильным кольцам и тиофеновому циклу; циклопентадиенильные кольца находятся в полностью заслоненном положении, диэдральный угол между их плоскостями 3.2°; диоксановый цикл принимает конформацию полукресло.

Халкон **2** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе тригональной сингонии в виде сольвата с гексаном. Плоский в пределах 0.02 Å 3-(4-гидроксифенил)пропеновый фрагмент развернут под небольшим углом к циклопентадиенильным кольцам; циклопентадиенильные кольца практически параллельны друг другу: диэдральный угол между плоскостями 0.6^0. В кристалле молекулы соединения **2** образуют гексамерные ассоциаты.

Молекулы соединения **3** кристаллизуются в тетрагональной сингонии. В структуре этого соединения присутствуют укороченные S…S контакты, между тиофеновыми циклами. Входящие в структуру молекулы тиофеновое, пиримидиновое и циклопентадиеновое кольца лежат практически в одной плоскости.

Соединение **4** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе моноклинной сингонии. Наиболее существенной особенностью кристаллической структуры является упаковка молекул в стопки, в которых ароматические фрагменты соседних молекул оказываются сближены до расстояний, позволяющих говорить о наличии слабых π-π взаимодействий между ними.

Исследованы электрохимические и оптические свойства [1-4] соединений, данные представлены в таблице:

Соединение	E_{ox}^{Fc}/E_{red}^{Fc} **мВ**	ΔE_p **мВ**	$E_{p\,½}$, **мВ**	λ^{abs}_{max}, **нм**	λ^{abs}_{onset} **нм**	E_g^{opt}, **эВ**
1	675 / 668	51	655	499	602	2.06
2	720/660	60	690	330	415	2.98
3	605 / 529	76	567	557	629	1.97
4	710/580	130	645	481	541	2.29

[1] Антуфьева, А. Д. 2015, Бутлеровские сообщения, Т. 42 № 4, 61–65.
[2] Антуфьева, А. Д. 2017, ЖОХ, Т. 87 № 3, 465–473.
[3] Антуфьева, А. Д. 2018, ЖОРХ, Т. 54 № 9,1337–1344.
[4] Антуфьева, А. Д. 2018, ЖОХ, Т. 88 № 6, 922–926.

ПЕРЕЛОЖЕНИЕ АДДИТИВНОГО ИНДЕКСА ШЭННОНОВСКОЙ СЛОЖНОСТИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СЕТЕЙ НА КОНЕЧНЫЕ КЛАСТЕРЫ И МОЛЕКУЛЫ

Банару Д.А.[1,@]

[1]*Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН)*

[@] banaru@geokhi.ru

Индексы Шэнноновской сложности давно применяются к молекулярным графам для моделирования взаимосвязей структура–свойство [1], однако к кристаллическим структурам такие индексы стали применять сравнительно недавно. Классический индекс учитывает распределение структурных единиц кристалла по орбитам пространственной группы [2], при этом в структурах, где все единицы занимают одну орбиту, этот индекс равен нулю. Для корректного учета сложности системы связей между структурными единицами дополнительно используют распределение центров связей, играющих роль «псевдоатомов», по орбитам пространственной группы; вклады двух источников сложности (структурных единиц и их связей) суммируют по правилу сильной аддитивности [3], что для периодических сетей равносильно расчету Шэнноновской сложности по объединенному множеству вершин и ребер [4].

Как правило, новые индексы вначале применяют к конечным графам, а позже распространяют на периодические, однако в настоящей работе сделан переход в обратную сторону: подход, примененный в [3,4], предложено использовать для расчета Шэнноновской сложности конечных кластеров и молекул, заменяя занятые орбиты пространственной группы занятыми орбитами группы автоморфизмов конечного графа. Составлен код для расчета индекса в Mathematica [5]. В докладе обсуждаются примеры расчета и преимущества предложенного подхода.

Работа выполнена по государственному заданию ГЕОХИ РАН.

[1] Sabirov D.S., Shepelevich I.S., 2021, Entropy. **23.** 1240

[2] Krivovichev S.V., 2014, Angew. Chem. Int. Ed. **53.** 654-661

[3] Banaru D., Hornfeck W., Aksenov S., Banaru A., 2023, CrystEngComm. **25.** 2144-2158

[4] Krivovichev S.V., 2024, CrystEngComm. **26.** 1245-1251

[5] Wolfram Research, Inc. Mathematica ver. 12.3

ИЕРАРХИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СБОРКИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ИЗ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРНЫХ ГРУППИРОВОК

Барабанова Е.Д.[1,@], Блатов В.А.[1]

[1] *Самарский государственный технический университет*

[@]vaganovavkd@yandex.ru

Проведён систематический анализ иерархической организации трёхмерных металлоорганических каркасов (МОК), основанный на их декомпозиции на низкоразмерные (1D и 2D) структурные группировки. С использованием программного пакета ToposPro и выборки из более чем 9000 структур базы данных CSD для каждого соединения построены топологические представления атомных сеток и сеток вторичных строительных блоков (ВСБ). Это позволило выделить устойчивые одномерные (стержни) и двумерные (слои) фрагменты и исследовать их роль как промежуточных уровней организации в формировании финальной трёхмерной архитектуры.

Выявлены четкие корреляции между природой низкоразмерного фрагмента и итоговой топологией каркаса. Установлено, что топология **rna** реализуется исключительно при наличии одномерных стержневых ВСБ (модель сборки rod-packing), тогда как топология **xah** характерна только для структур, декомпозируемых на двумерные слои (модель layer-stacking). Показано, что топология **mog** является одним из уникальных примеров структурной бифуркации, реализуясь как при 1D→3D, так и при 2D→3D сборке. На основе этих данных предложены обобщенные иерархические модели формирования МОК: rod-packing (1D→3D), layer-stacking (2D→3D) и rod–layer assembly (1D→2D→3D).

Определены ключевые дескрипторы, контролирующие реализацию той или иной модели: геометрия координационных полиэдров металлов, координационные числа металлов, тип якорных группировок и дентатность линкеров. Полученные закономерности и классификация иерархических схем сборки интегрированы в веб-ресурс https://topcryst.com/, расширяя его функционал для предсказательного дизайна новых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (№ 25-13-00076).

НЕРАВНОВЕСНЫЕ МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ИЗИНГОВСКИХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ

Белонович В.Л[1,2,@], Палий А.В.[1], Цукерблат Б.С.[3], Алдошин С.М.[1]

[1]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН*

[2]*Московский физико-технический институт (НИУ)*

[3]*Университет имени Бен-Гуриона в Негеве*

[@] belonovich.vl@phystech.edu

В данной работе анализируются процессы теплообмена, возникающие в биядерных кластерах с изинговским обменным взаимодействием при внезапном выключении магнитного поля, направленного вдоль оси анизотропии. Основным результатом исследования является выявленная корреляция между знаком параметра изинговского обмена и знаком теплового эффекта. Показано, что в случае ферромагнитного изинговского обмена, соответствующего анизотропии типа «легкая ось», происходит перенос тепла от фононного резервуара к спиновой подсистеме, то есть магнитное охлаждение. При антиферромагнитном же обмене (анизотропия типа «легкая плоскость») происходит обратный процесс переноса тепла, приводящий к нагреванию системы. Эти результаты применимы, в частности, к анализу магнитотепловых свойств комплексов 4f-ионов с аксиальной анизотропией, таких как димерные комплексы Dy [1]. Дан сравнительный анализ полученных результатов с более ранними результатами исследования моноядерных комплексов с аксиальной магнитной анизотропией [2]. Полученные результаты позволяют рассматривать изинговские димеры с ферромагнитным взаимодействием как новый перспективный класс низкотемпературных молекулярных магнитных хладагентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-13-00010.

[1] E. Moreno Pineda et al., 2014, Nat Commun. **5**, 5243

[2] A. Palii et al., 2024, Dalton Trans. **53**, 9161-9270

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ $LiXY_2$ (X=Al, Ga, In; Y=Se, Te)

Берников И.П.[1@], Гаврюшкин П.Н.[1,2]

[1]*Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск*

[2]*Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск*

[@] ilyabernikovv@gmail.com

В последнее время в качестве перспективных материалов для нелинейной оптики и оптоэлектроники рассматриваются халькогенидные соединения с общей формулой $LiXY_2$. К преимуществам данных соединений по сравнению с коммерчески доступными кристаллами $AgGaSe_2$ (AGSe) можно отнести большее значение теплопроводности. Для рассматриваемых соединений известны главным образом две полиморфные модификации: $I\bar{4}2d$ и $Pna2_1$, при этом нелинейно-оптическими свойствами обладает лишь первая фаза. Целью данной работы является построение P-T полей стабильности этих фаз, а также поиск возможных новых структур и высокобарических фаз.

Поиск стабильных потенциальных соединений выполнен методом предсказания кристаллической структуры (USPEX) в диапазоне давлений 0–10 ГПа, энергетическая оптимизация проводилась в программном пакете VASP, расчет энергии Гиббса производился в квазигармоническом приближении в программном пакете PHONOPY. В результате построены фазовые диаграммы вплоть до 10 ГПа и 2000 К. Показано, что для указанных составов тетрагональная модификация является низкотемпературной и область её стабильности увеличивается при переходе от Al к In и от Se к Te. При этом для некоторых составов разница энергий между ромбической и тетрагональной фазами незначительна и не превышает 0.1 эВ/ф.ед., что может приводить к их совместной кристаллизации. Также с ростом давления происходит переход от структур с тетраэдрической координацией к структурам с октаэдрической координацией и топологией хлорида натрия.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СТЕКЛОКЕРАМИК СИСТЕМЫ GA-GE-SE, D- ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Благин Р.Д.[1], Суханов М.В.[1], Румянцев В.В.[2]

[1]Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия

[2]Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

e-mail: blagin.roman@gmail.com

Халькогенидные стеклокерамики – перспективные функциональные материалы для ИК-оптики, обладающие улучшенными механическими и теплофизическими свойствами по сравнению с халькогенидными стеклами. Помимо улучшенных механических свойств, стеклокерамики, за счет формирования новой фазы могут обладать новыми функциональными свойствами.

Целью данной работы было исследование возможностей функционализации халькогенидных стеклокерамик посредством селективного легирования кристаллических включений d-переходными элементами.

Ранее было показано, что в системе $Ga_xGe_{100-x-y}Se_y$ имеется состав $Ga_{20}Ge_{20}Se_{60}$, пригодный для получения оптической стеклокерамики методом выращивания кристаллической фазы при закалке расплава. Полученные образцы обладали прозрачностью более 50% в диапазоне 5–16 мкм, высоким значением вязкости разрушения, модулем упругости, абразивной стойкостью и содержанием кристаллической фазы на основе твердых растворов селенидов галлия-германия со структурой сфалерита до 45–55 об.% [1].

Ограничивающим фактором для оптической накачки d-элементов являются высокие потери на рассеянии излучения в диапазоне 1,5-5 мкм. Для их снижения был применен подход к улучшению прозрачности полученных составов методом сближения показателей преломления компонентов стеклокерамики при помощи селективного легирования добавками, позволяющими снизить

показатель преломления кристаллов и / или увеличить показатель преломления стеклянной матрицы.

На основании кристаллохимического анализа возможных замещений в структуре типа сфалерита в качестве макро- и микродобавок использованы S, Te, As, Sb, Sn, Zn, Pb, Al, In, Cd, РЗЭ, CsCl, CsI. Получены образцы с уровнем легирования от 0.1 до 30 ат.% , методом СЕМ с ЭДРСМА исследовано распределение добавок в объеме стеклокерамик, определено их влияние на пропускание в диапазоне 1,5–16 мкм, на основании этих данных установлена селективность распределения добавок, предположен характер и степень влияния на показатель преломления соответствующих компонентов. Подробно такой подход описан в работе [2]. Прозрачность стеклокерамик в области 2–5 мкм улучшена на 55 % относительно исходной.

Улучшение прозрачности полученных стеклокерамик в диапазоне 1-5 мкм позволило рассматривать их в качестве оптически активных сред. Для исследования люминесцентных свойств были получены стеклокерамики состава $La_1Ga_{19.5}Ge_{19.5}Se_{60}$•0.5% масс CsI • X $\times 10^{19}$ ат/см^3 D где (0.1 < x < 100), D- Fe, Co, Ni, Cr. Для полученных образцов была исследована возможность изоморфного включения элементов в состав кристаллов, рассчитан коэффициент распределения. Исследовано влияние различного уровня легирования на оптические свойства, и люминесцентные свойства.

1. Sukhanov M.V., Velmuzhov A.P., Stepanov B.S., Blagin R.D., Ketkova L.A., Fukina D.G., Kotereva T.V., Modin I.A., Shiryaev V.S. The $Ga_{20}Ge_{20}Se_{60}$ glass-ceramics as a promising long-wave IR optical material // J. Non-Cryst. Solids. 2022. V. 590, article 121700, pp. 1–9.

2. Sukhanov M.V., Blagin R.D., Velmuzhov A.P., Fukina D.G., Sidorenko K.V., Stepanov B.S., Shiryaev V.S. Selective doping of $Ga_{20}Ge_{20}Se60$ glass-ceramic matrix with lanthanum(III) selenide to increase its optical transparency in the 2–10 μm spectral range // J. Non-Cryst. Solids. 2025. V. 647, article 123270, pp. 1–8.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ СБОРКИ В РЕТИКУЛЯРНОМ ДИЗАЙНЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Блатова О.А.[@], Блатов В.А.
Самарский государственный технический университет
[@]olga_blatova@mail.ru

Предложен метод автоматизированного иерархического анализа кристаллических структур координационных полимеров, основанный на выделении структурных единиц («кластеров») различной сложности с использованием топологических дескрипторов атомной сетки. Дескрипторы позволяют оценить плотность межатомных связей и выделить группировки атомов, внутри которых указанная плотность выше, чем между ними. В результате все межатомные контакты делятся на внутри- и межкластерные и топология координационного полимера может быть представлена в виде упрощенной сетки центров тяжести кластеров. Если в структуре имеются группировки атомов с различной плотностью связей, возможно представление координационного полимера на разных топологических уровнях, на каждом из которых менее «плотные» кластеры состоят из более «плотных». Выделенные кластеры могут быть как молекулярными (0D), так и периодическими (цепочечными 1D или слоистыми 2D), а формирование трехпериодического (3D) координационного полимера может быть представлено в общем виде как последовательная сборка по схеме 0D → 1D → 2D → 3D. Метод реализован в комплексе программ ToposPro (https://topospro.com).

В рамках описанного подхода мы проанализировали более 30000 кристаллических структур координационных полимеров, информация по которым содержится в Кембриджской базе данных (октябрьский релиз 2025 г.). Проведена топологическая классификация атомных сеток в металл-органических каркасах, создана база данных по строительным единицам, формирующим эти каркасы. Построены топологические схемы сборки всех изученных трехпериодических каркасов и выявлены наиболее часто реализующиеся схемы. Проведен анализ корреляций между химическим составом, особенностями координации и периодичностью структурных единиц, а также их ролью в формировании металл-органического каркаса. Обсуждены возможности использования полученных результатов в ретикулярном дизайне координационных полимеров.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 25-13-00076.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАК СПОСОБ ВЛИЯНИЯ НА ФОТОХРОМИЗМ ОСНОВАНИЙ ШИФФА, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНА

Бовкунова А.А.[1,@], Анисимов А.А.[1], Гончаренко В.Е.[2], Тайдаков И.В.[2], Бажина Е.С.[1], Ананьев И.В.[1], Еременко И.Л.[1],

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

[2]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия*

[@] bovkunovaanna@gmail.com

В современном материаловедении одной из ключевых задач является создание «умных» материалов с переключаемыми оптическими свойствами, которые востребованы в оптоэлектронике, сенсорике, системах защиты и хранения информации и др. Перспективную основу таких материалов могут составлять органические соединения с внутримолекулярной водородной связью O–H…N, способные к обратимому переносу протона в возбужденном состоянии (ESIPT), например, основания Шиффа, содержащие 2-гидроксифенильный фрагмент. Однако исследования в этой области традиционно ограничиваются дизайном органических молекул, игнорируя потенциал координационной химии. Ключевым преимуществом триазолсодержащих оснований Шиффа является наличие дополнительных N-донорных атомов, способных связывать ионы металлов, сохраняя протон гидроксильной группы, наличие которого критически важно для ESIPT. В настоящей работе рассмотрено направленное комплексообразование таких лигандов с ионами цинка(II), серебра(I) и кадмия(II), исследована возможность управления геометрией и кристаллической упаковкой органических молекул, что позволяет, в свою очередь, влиять на фотохромные свойства координационных соединений.

В результате был получен и исследован ряд фотохромных моноядерных комплексов $[Zn(HL)_2(An)_2]$ и полимеров $\{Cd(HL)_x(An)_2\}_n$ (An = Cl^-: x = 1; NCS^-: x = 2), а также синтезированы биядерные соединения $[Ag_2(HL)_4](NO_3)_2$ с основаниями Шиффа, содержащими 2-гидроксифенильный и триазольный фрагменты, которые в свободном виде не проявляют переключаемые оптические свойства.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-23-00580 (https://rscf.ru/project/25-23-00580/).

Несоразмерно-модулированная структура *δ*-хлорпропамида: когда выбор экспериментальной установки имеет значение

Богданов Н.Е.[1,2,@], Ращенко С.В.,[1] Захаров Б.А.[2,3], Сереткин Ю.В.[1,2], Болдырева Е.В[2],

[1]Институт Геологии и Минералогии им. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

[2]Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

[3]ЦКП СКИФ, Кольцово, Россия

[@] bogdanovne@igm.nsc.ru

Противодиабетический препарат хлорпропамид (4-хлор-N-(пропиламинокарбонил)бензолсульфонамид, CPA) является одним из рекордсменов по числу зарегистрированных полиморфных модификаций, что делает его отличной модельной системой для изучения структурного отклика на внешние воздействия, такие как давление или температура. Наиболее плотная его форма — *δ*-CPA — была исследована методом монокристальной рентгеновской дифракции как на лабораторных, так и на синхротронных источниках. Обнаружена новая высокобарическая фаза с утроенным параметром ***b*** по сравнению с исходной фазой. Благодаря использованию высокоинтенсивного синхротронного излучения и быстрых детекторов удалось зафиксировать образование промежуточной несоразмерно модулированной фазы при 2,37(5) ГПа. Эта структура была решена в пространственной группе *Pbca*(0*β*0)s00 с вектором модуляции **q** = 0,28(1)***b****** (Рис. 1). Эксперименты, выполненные на лабораторных дифрактометрах, выявили кинетические факторы, определяющие изменение структуры при гидростатическом сжатии. Таким образом, была подчеркнута важность и необходимость проведения как лабораторных, так и синхротронных экспериментов, а также возможности и особенности, характерные для данных подходов [1].

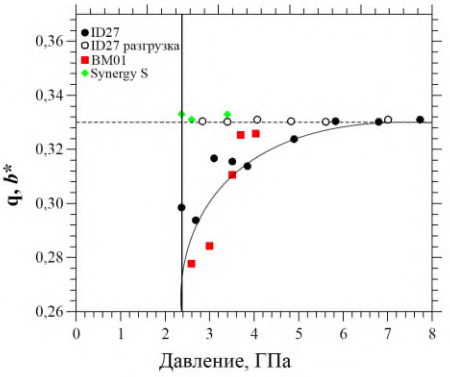


Рисунок 1. Зависимость изменения вектора модуляции **q** от давления для данный, полученных на различных источниках излучения. Данные с ID27 показаны чёрными кругами, с BM01 - красными квадратами, с лабораторного дифрактометра Rigaku Synergy S – зелёными ромбами. Все линии проведены для лучшей наглядности

Данная работа была выполнена при поддержке Гранта РНФ №23-77-10047 (https://rscf.ru/project/23-77-10047/).

ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЙ ПОИСК ГРАНИЦ РАЗДЕЛА МЕЖДУ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ

Боев А.О.[1,@], Аксенов Д.А.[1]
[1]*Сколковский институт науки и технологий*
[@] a.boev@skoltech.ru

Построение атомистических моделей границ раздела между кристаллическими структурами является важной задачей при исследовании межфазных взаимодействий и переноса заряда в твердофазных электрохимических системах. В материалах для металл-ионных аккумуляторов формируется множество межфазных границ, включая электрод/твердый электролит, электрод/SEI и электрод/защитное покрытие, свойства которых существенно влияют на кинетику переноса ионов и электронов и, как следствие, на характеристики аккумуляторов. Однако применение существующих инструментов для построения моделей границ раздела в высокопроизводительных исследованиях затруднено из-за большого числа возможных ориентационных соотношений, поверхностных терминаций и вариантов согласования кристаллических решеток.

В данной работе предложена методология высокопроизводительного построения и отбора моделей когерентных границ раздела между кристаллическими структурами. Построение суперячеек с границами раздела выполняется с использованием функционала программного пакета pymatgen [1]. На его основе разработан программный модуль на языке Python, позволяющий в автоматическом режиме формировать набор возможных конфигураций границ раздела для заданных пар соединений.

Для отбора перспективных конфигураций используется набор критериев, включающий ограничение на несоответствие параметров решеток в плоскости сопряжения, оценку суммарного поверхностного заряда на границе раздела и анализ атомной плотности прилегающих слоев. Предложенный подход позволяет автоматизировать генерацию и первичный отбор моделей границ раздела и может применяться в высокопроизводительных расчетных исследованиях.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 24-73-10204).

[1] Ong S. P. et al. 2013, Comp. Mat. Sci. **68**. 314-319.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВАИМОДЕЙСТВИЯ КЛАСТЕРОВ Cr_2O_n И Mn_2O_n С МОЛЕКУЛОЙ ВОДОРОДА

Боженко К.В., Утенышев А.Н.
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
bogenko@icp.ac.ru

Высокочувствительные газовые сенсоры важны для мониторинга окружающей среды и промышленной безопасности. Создание эффективных сенсоров включает два основных аспекта: разработка новых сенсорных материалов и более глубокое понимание лежащих в основе их работы механизмов. Среди различных материалов, используемых для изготовления сенсоров, в последнее время большое внимание привлекают полупроводниковые оксиды металлов, такие как оксиды хрома и марганца.

В настоящем сообщении посредством квантово-химических расчетов рассмотрены реакции взаимодействия кластеров Cr_2On и Mn_2On (n = 1, 3 и 5) с молекулой водорода. Рассчитаны геометрическая и электронная структура кластеров Cr_2On и Mn_2On, а также продуктов их взаимодействия с молекулой H_2 в различных спиновых состояниях. Все расчеты выполнены по программе Gaussian 09 [1] в приближении BPW91/6–311+G*. Выбор данного функционала и базисного набора обусловлен предыдущей оценкой их эффективности в расчетах монооксидов MO и диоксидов MO_2 3d-металлов (M = Sc–Zn). Было обнаружено хорошее соответствие между экспериментальными данными и результатами расчетов.

Поиск переходных состояний проводился с использованием стандартной процедуры, включенной в программу Gaussian 09. Локальные минимумы определялись с помощью алгоритма внутренней координаты реакции IRC.

Было установлено, что в случае реакций $Cr_2O + H_2 \rightarrow Cr_2OH_2$, $Cr_2O_3 + H_2 \rightarrow Cr_2O_3H_2$ и $Mn_2O_3 + H_2 \rightarrow Mn_2O_3H_2$ начальные полные спиновые магнитные моменты не сохраняются при переходе к продуктам. Особым случаем является реакция $Cr_2O + H_2 \rightarrow Cr_2OH_2$, где исходное состояние реагентов Cr_2O (2S + 1 = 11) и H_2 (2S + 1 = 1) имеет спиновую мультиплетность 2S + 1 = 11, что соответствует суммарному спиновому магнитному моменту 10 μB. Свойство

изменения суммарного спинового магнитного момента данных оксидов хрома и марганца в присутствии молекул водорода может быть использовано при моделировании химического состава сенсоров для обнаружения молекул водорода. Невысокие активационные барьеры для всех рассмотренных реакций указывают на отсутствие существенных препятствий для них.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием 124020700089–3 Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН.

1. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Gaussian 09, Revision C.01. (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
2. K.V. Bozhenko, A.N. Utenyshev, L.G. Gutsev, L.G. Gutsev, S.M. Aldoshin. J. of Mol. Modeling 2025. doi.org/10.1007/s00894-025-06437-1.

БАЗА ДАННЫХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ (TensorBase.mdb)

Бубнова Р.С.[1,2@], Фирсова В.А.[1], Демина С.В.[1], Сизов Г.С.[1,2], Филатов С.К.[2]

[1]*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС*

[2] *Санкт-Петербургский государственный университет*

[@]rimma_bubnova@mail.ru

Термическое расширение кристаллического вещества – фундаментальное свойство, проявляющееся в результате изменения теплового движения атомов и молекул с изменением температуры. Знание и учет термического расширения используется повсеместно от термодинамических расчетов до разнообразных практических приложений.

В докладе будет представлена информация о созданной базе данных термического расширения TensorBase.mdb, предназначенной для депонирования данных, характеризующих термическое расширение, бариическое сжатие и композиционные деформации кристаллических веществ. В базе содержатся данные о термическом расширении 500 химических соединений и минералов разных классов (оксидов, боратов, силикатов, фосфатов, сульфатов и др.) – кристаллографические характеристики, условия эксперимента, характеристики полиномов или других функций, которые применялись для аппроксимации изменения параметров элементарной ячейки, значения коэффициентов расширения (температура, давление или доля химического элемента в формуле), при наличии тензора – его главные значения, температура плавления / разложения химических соединений, библиографическая ссылка. База соединена с программными комплексами ThetaToTensor (TTT) и RietveldToTensor (RTT) [1], предусмотрена возможность депонирования данных в базу. Аналогов не имеет. Области применения базы – промышленное производство в условиях переменных температур (керамическая, стекольная, металлургическая, горнодобывающая, строительная, химическая и др. отрасли), материаловедение, физика и химия твердого тела, кристаллохимия, минералогия и т. п.

Работа поддержана РНФ (проект № 22-13-00317-П).

[1] Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К., 2018, ФиХС. **44.** 48 – 60.

РЕШЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ВАЛСАРТАНА ДИНАТРИЯ ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Буйкин П.А.[1,@], Вологжанина А.В.[1], Дороватовский П.В.[2]

[1]*Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова*

[2]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*

[@] peterzzz@mail.ru

Исследование кристаллических структур активных фармакологических субстанций является важной задачей, поскольку применение новых лекарственных средств часто требует высококачественных эталонных дифрактограмм порошка и кристаллических структур. Одним из таких соединений является валсартан ((2S)-3-метил-2-[пентаноил({4-[2-(2H-тетразол-5-ил)фенил]-фенил}метил)амино]бутановая кислота) – антигипертензивный препарат, способный образовывать различные солевые формы благодаря наличию карбоксильной и тетразольной групп.

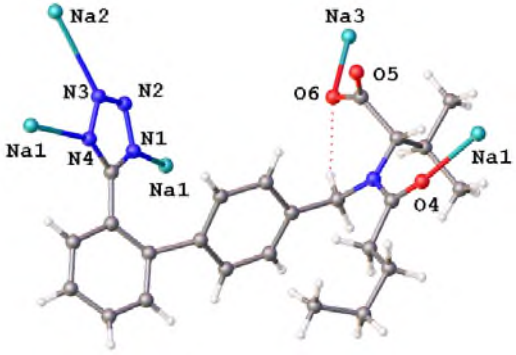


Рис 1. Фрагмент структуры $[Na_2(C_{24}H_{27}N_5O_3)(H_2O)_{3.5}]_n$.

В нашей работе были решены две кристаллические структуры сольватов валсартана динатрия. Гидрат валсартана $[Na_2(C_{24}H_{27}N_5O_3)(H_2O)_{3.5}]_n$ (1) является порошкообразным соединением, структура которого была получена нами по данным порошковой рентгеновской дифракции (Bruker D8 Advance, $CuK_{\alpha 1}$, детектор LynxEye, Ge(111) монохроматор, геометрия Брегга-

Брентано): пр. гр. *P*1, *a* = 7.125 Å, *b* = 10.109 Å, *c* = 19.625 Å, α = 101.71°, β = 95.75°, γ = 91.82°. В качестве стартовой модели для поиска решения использовали структуру $[Na_2(C_{24}H_{27}N_5O_3)(C_2H_5OH)_{0.33}(H_2O)_{2.67}]_n$ (2), полученную по данным рентгеноструктурного анализа (КИСИ-Курчатов, станция «Белок», λ = 0.7517 Å, графитовый монохроматор): пр. гр. *P*1, *a* = 7.070 Å, *b* = 9.950 Å, *c* = 18.610 Å, α = 91.68°, β = 96.04°, γ = 91.79°. Монокристаллы сольвата 2 были выделены при перекристаллизации 1 в смеси этанол-ацетонитрил (1:1).

Обе структуры кристаллизуются в триклинной сингонии (*P*1) и являются изотипными. Анионы валсартана находятся в дианионной форме и координируются к ионам натрия через карбоксилатные, карбонильные, а также тетразольные группы (рис. 1), что ранее не наблюдалось для подобных соединений. Изменение содержания растворителя влияет на координационное окружение отдельных ионов натрия, однако общий тип упаковки сохраняется. Полученные данные расширяют представления о структурном разнообразии солей валсартана и демонстрируют эффективность порошковой рентгеновской дифракции в решении структур фармацевтических соединений при отсутствии монокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00027).

АНАЛИЗ СВОБОДНОГО ПРОСТРАНСТВА В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ МЕТОДОМ НАТУРАЛЬНОГО ТАЙЛИНГА

Бухтеева Е.О.[@], Шевченко А.П., Блатов В.А.

Самарский государственный технический университет, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

[@] bukhteeva.eo@samgtu.ru

Металл-органические каркасные структуры (МОКС) – соединения, состоящие из двух основных компонентов – металл-содержащего кластера или иона металла и органического лиганда (линкера), которые связаны валентными взаимодействиями и формируют каркас. Этот класс соединений представляет интерес в первую очередь благодаря возможности широкого варьирования механических свойств, в частности – пористости, в зависимости от природы металла и лиганда, а также связности кристаллической структуры.

В данной работе мы применили геометрико-топологический подход для анализа атомных сеток и свободного пространства 913 высокопористых МОКС. С помощью программного пакета *ToposPro* (https://tospro.com) были получены данные о теоретической пористости (P) объектов исследования, рассчитанной методом Вороного, проведено упрощение атомных сеток для выявления и идентификации повторяющихся топологических мотивов в сложных кристаллических структурах.

Для анализа и оценки геометрических характеристик свободного пространства как в полных, так и в упрощенных топологических моделях МОКС мы использовали метод натурального тайлинга. На основании изменения характеристики коэффициента сферичности тайлов (G_3) предложена количественная оценка степени деформируемости полостей каркаса и шкала их жесткости.

Создана электронная база топологических типов тайлов, в которой содержатся геометрические характеристики упрощенных и полных моделей тайлов, сведения об их встречаемости и размеры полостей, соответствующих тайлам. Изучено влияние координации лигандов на характеристики пустот МОКС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 25-13-00076.

МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ И ОСНОВАННЫЙ НА ДАННЫХ ПОДХОД В ХИМИИ ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНОМЕТАЛЛАТОВ: ОТ КОНСТРУИРОВАНИЯ ДАТАСЕТОВ И БАЗ ДАННЫХ К ПРЕДСКАЗАНИЮ СТРУКТУР И РАЦИОНАЛЬНОМУ ДИЗАЙНУ МАТЕРИАЛОВ

Быков А.В.[@], Шевельков А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

[@] bykov.andrey.sw@gmail.com

Органо-неорганические галогенометаллаты постпереходных элементов являются обширным классом кристаллических соединений и потенциальных оптоэлектронных материалов. Его представители сочетают в себе огромное структурное разнообразие и вариативность состава, что обеспечивает возможность направленного конструирования кристаллической структуры и тонкой настройки их физико-химических свойств. Однако дизайн материалов на их основе лимитируется отсутствием подходов к направленному синтезу, что связано с невозможностью прогнозировать как строение, так и свойства комплексов при текущем уровне разработанности данной области.

Особенности природы органо-неорганических галогенометаллатов: катион является структуронаправляющим агентом и определяет тип формирующегося галогенометаллатного аниона, а строение анионной подструктуры в подавляющем большинстве случаев полностью обуславливает большинство физико-химических свойств, – позволяют при разработке подходов рационального дизайна решать две независимые задачи: выявление способности катионов образовывать отдельные типы галогенометаллатных анионов (1) и установление количественных корреляций «структура – свойство» (quantitative structure–property relationships, QSPR) (2). Однотипность рассматриваемых соединений делает возможным введение унифицированных структурных дескрипторов, которые в комбинации с методами машинного обучения обеспечивают значительное ускорение анализа химического пространства по сравнению с традиционными расчётными и экспериментальными методами.

В данной работе мы представляем открытый датасет экспериментально установленных гибридных 1D-галогенометаллатов элементов 15 группы [1] и кристаллохимически обоснованное исследование, которое выявляет физически значимые структурные

дескрипторы и демонстрирует, как эти дескрипторы контролируют ширину оптической запрещенной зоны (ШЗЗ). Нами показано, что близкие к идеальным октаэдры [MX_6] (M – Bi, Sb; X – I, Br, Cl) в сочетании с повышенным числом коротких межанионных контактов X···X приводят к уменьшению ШЗЗ. [1] С помощью подходов unsupervised semi-supervised learning предложены критерии для оценки возможности образования катионами анионных подструктур типа α-$\{MX_4\}^-$, а с помощью регрессионных моделей установлена количественная взаимосвязь между строением органического катиона и структурными параметрами неорганического каркаса. В результате предложен подход полного рационального дизайна соединений, позволяющий по формуле предполагаемого катиона последовательно оценивать вероятность формирования рассматриваемой анионной подструктуры, вычислять предполагаемые значения структурных дескрипторов и далее прогнозировать ширину запрещённой зоны с использованием QSPR-моделей. Проведённый скрининг химического пространства показал, что наименьшие значения ШЗЗ (1.8–1.9 эВ) характерны для иодовисмутатов бифункциональных пятичленных гетероциклов. Состоятельность разработанной стратегии была экспериментально верифицирована для ряда гипотетических структур.

Кроме того, мы сообщаем о формировании базы данных всех галогенометаллатов постпереходных элементов (M = In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te; X = Cl, Br, I), содержащей на данный момент сведения о 6179 кристаллических структурах, 68 типах галогенометаллатных анионов и строении образующих их органических катионов. В работе также обсуждаются потенциальные парадигмы для определения способности катионов формировать конкретные типы анионных подструктур и проблематика атомизированной разметки химических данных с применением больших языковых моделей.

[1] Bykov A.V., Shevelkov A.V., 2026, ChemRxiv. Preprint. 10.26434/chemrxiv.15000472/v1

ТОПОЛОГИЯ И ПРИРОДА ПРОЧНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДНЫХ ФОСФАТАХ Fe^{2+} и Fe^{3+}: СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Вайтиева Ю.А.[1,@], Чуканов Н.В.[2], Компанченко А.А.[3], Гришаев В.Ю.[1], Тарасов В.П.[2], Кузнецов А.Н.[4], Кабанова Н.А.[5], Дейнеко Д.В.[1,4], Блатов В.А.[6], Аксенов С.М.[1,3]

[1]Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, КНЦ РАН, Апатиты, Россия

[2]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

[3]Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия

[4]Химический факультет, Московский государственный университет, Москва, Россия

[5]Лаборатория природоподобных технологий и экологической безопасности Арктики КНЦ РАН, Апатиты, Россия

[6]Самарский центр теоретического материаловедения (СЦТМ), Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

[@] yulia.vaitieva@yandex.ru

Гидратированные фосфаты двух- и трехвалентного железа привлекают значительный интерес исследователей благодаря сложной архитектуре их кристаллических структур, разнообразию систем водородных связей и потенциальным возможностям применения в качестве функциональных материалов [1]. В настоящей работе представлено комплексное исследование двух природных фосфатов железа из Керченского железорудного бассейна (полуостров Крым): сфенисцидита $(NH_4)Fe^{3+}{}_2(PO_4)_2(OH)\cdot 2H_2O$ и анапаита $Ca_2Fe^{2+}(PO_4)_2\cdot 4H_2O$.

Кристаллическая структура сфенисцидита основана на тетраядерных кластерах $[M_4\varphi_{20}]$ ($M = Fe^{3+}$; $\varphi = O^{2-}$, OH^-, H_2O^0), связанных тетраэдрами PO_4 в микропористый каркас. Полости и каналы структуры заполнены группами NH_4^+ и молекулами воды. Топологический анализ выявляет сложное каркасное строение с тремя типами ячеек (тайлов), при этом ионы NH_4^+ локализованы в тайлах типа **t-jnt**-1, а молекулы H_2O — в полостях $[4^3.8^3]$. Расчеты энергии активации миграции ионов

методом BVSE в сочетании с кинетическим моделированием методом Монте-Карло предсказывают низкие энергетические барьеры для протонной диффузии (0.91–1.05 eV), при этом протонная проводимость достигает $5.69 \cdot 10^{-2}$ См·см$^{-1}$ при 800 K, что подчеркивает потенциал материала как твердого электролита. Моделирование катионного обмена на Na^+/K^+ демонстрирует существенно более низкие барьеры миграции (0.15 – 0.20 эВ для 1D/2D диффузии ионов Na^+), что указывает на перспективность этих соединений как проводников по щелочным ионам.

Кристаллическая структура анапаита образована кластерами $[Fe^{2+}(PO_4)_2(H_2O)_4]$, соединенными между собой катионами Ca^{2+}. Методами ИК- и рамановской спектроскопии обнаружены аномальные полосы поглощения, характерные для групп HPO_4^{2-} и несвязанных нековалентными взаимодействиями протонов. Эти особенности, подтвержденные расчетами валентностей связей и анизотропией химических сдвигов в спектрах ЯМР 31P, указывают на частичную диссоциацию молекул H_2O и перенос протона к фосфат-анионам, что подразумевает наличие динамического равновесия: $H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$ и $PO_4^{3-} + H^+ \leftrightarrow HPO_4^{2-}$. Предложены две альтернативные модели миграции протонов, согласующиеся с геометрией водородных связей (расстояния $D\cdots A$: 2.592–2.781 Å). COHP-анализ позволяет количественно оценить ковалентный вклад водородных связей, выделяя три различные группы. Прочные водородные связи (O···O ~ 2.6 Å) характеризуются средним значением ICOHP 1.15 эВ на связь, что сопоставимо с аналогичным показателем для взаимодействий Fe–O (1.72 эВ), и их суммарный вклад в общую ковалентность структуры анапаита составляет около 6%.

Данное комплексное исследование представляет первый детальный экспериментальный и теоретический анализ топологии прочных водородных связей, направленный на объяснение сложной протонной динамики в этих минералах, которая определяет их физико-химическое поведение и открывает перспективы для применения в энергетике.

Рентгеноструктурное исследование выполнено в рамках государственного задания Российской Федерации, номер государственной регистрации 122011300125-2.

[1] Poienar, M., Gutmann, M.J., Pascut, G.L., Petříček, V., Stenning, G., Vlazan, P., Sfirloaga, P., Paulmann, C., Tolkiehn, M., Manuel, P., Veber, P., 2022, Materials (Basel). **15.** 8059

$NaGaGe_2O_6$ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛОГ КЛИНОПИРОКСЕНА: СИНТЕЗ, СПЕКТРОСКОПИЯ, БАРИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Верченко П.А.[1,@], Сеткова Т.В.[1], Спивак А.В.[1], Захарченко Е.С.[1]
[1] *ИЭМ РАН, г. Черноголовка, Россия, yapoletta@mail.ru*

Пироксены – цепочечные силикаты с общей формулой $M2M1T_2O_6$ – могут проявлять разнообразные магнитные свойства. Изоморфизм в позициях *M*2 и *T* может способствовать изменению типа магнитного порядка, как, например, в случае антиферромагнитного $LiCrSi_2O_6$ и ферромагнитного $NaCrGe_2O_6$ [1], что подчёркивает структурное и функциональное разнообразие соединений со структурой пироксена. В связи с этим, синтез и исследование новых соединений, в частности тех, которые не найдены в природе, актуально как для экспериментальной минералогии, так и для прикладных исследований в области физики твёрдого тела.

Кристаллы соединения $NaGaGe_2O_6$ со структурой пироксена были синтезированы гидротермальным методом (T = 600°C и P = 100 МПа) в золотых ампулах (V = 2 $см^3$) в установке высокого газового давления.

Полученные бесцветные кристаллы размером от 50 до 300 мкм характеризуются моноклинной сингонией, пространственной группой C2/*c*; параметры элементарной ячейки: *a* = 9.789 Å, *b* = 8.845 Å, *c* = 5.456 Å, β = 104.99(15)°, V = 456(1) $Å^3$.

Для кристаллов соединения $NaGaGe_2O_6$ был впервые получен спектр комбинационного рассеяния (КР) в диапазоне 100-1200 $см^{-1}$ и условно разделен на пять регионов, соответствующих различным типам колебаний. Проведен сравнительный анализ полученных спектров с КР спектрами минералов эгирина и жадеита. Основные полосы синтезированного соединения сдвинуты в область более низких значений волнового числа, что связано с изменением катионного состава *T*-позиции (вхождение Ge на позицию Si).

Кроме того, была исследована барическая устойчивость $NaGaGe_2O_6$ методом *in situ* КР-спектроскопии в ячейке с алмазными наковальнями при давлениях до ~26 ГПа. Выделены зоны структурных деформаций при следующих значениях давления: ~ 1.5 ГПа, 7 ГПа, 14 ГПа и 22 ГПа.

[1] Vasiliev A.N. et al., 2005, Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, T. 72, №. 1, C. 012412.

Кристаллохимия водных боратов серебра

Волков С.Н.[1], Вайтиева Ю.А.[1], Копылова Ю.О.[2,1], Банару А.М.[3,1]
Аксенов С.М.[1], Бубнова Р.С.[2]

[1]*Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, Россия*
[2]*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Шэньчжэньский университет MSU-BIT, Шэньчжэнь, Китай*
@ s.volkov@ksc.ru

Широкие исследования системы Ag_2O-B_2O_3-H_2O методом мягкого гидротермального синтеза в запаянных кварцевых ампулах позволили нам обнаружить и структурно охарактеризовать 6 новых водных боратов серебра: $Ag_2[B_{10}O_{14}(OH)_4]\cdot H_2O$ (**1**), $Ag_2[B_5O_8(OH)]\cdot H_2O$ (**2**), $Ag_3B_4O_6(OH)_2(NO_3)$ (**3**), $Ag_2[B_5O_8(OH)]$ (**4**), $Ag_3[B_5O_8(OH)_2]$ (**5**), $Ag_2[B_8O_{12}(OH)_2]$ (**6**). Эти соединения демонстрируют цепочечное или слоистое строение. Соединения **1**–**5** имеют структурные аналоги среди известных боратов щелочных металлов или аммония, в то время как структура слоистого соединения **6** демонстрирует новый структурный тип. **1, 2, 3** относятся или близки к структурному семейству минералов лардереллита ($(NH_4)[B_5O_7(OH)_2]\cdot H_2O$) и витчита (например, минерал бирингучит $Na_4[B_{10}O_{16}(OH)_2]\cdot 2H_2O$) и кернита(Na2B4O6(OH)2 3H2O). Бораты **4**,**5** образованы слоями из пентаборатных групп, которые ранее наблюдались в структурах безводных пентаборатов семейства $A^+B^{2+}[B_5O_9]$, *A* = Na, K, Ag; *B* = Ca, Sr, Ba, Pb, а также имеют аналоги среди фтороксоборатов серебра ($Ag_2B_5O_8F$, $Ag_3B_5O_8F_2$). Кристаллическая структура **6** образована гофрированными слоями из три- и пентаборатных групп, которые являясь ажурными, накладываются друг на друга, создавая эффект каркасной кристаллической структуры. В соединениях **1**, **5**, **6** атомы серебра демонстрируют ангармонизм тепловых смещений, описанный с использованием разложения структурного фактора в ряд Грама-Шарли.

[1] Volkov S.N., Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M., Banaru D.A., Vaitieva Y.A., Krzhizhanovskaya M.G., Yamnova N.A., Kireev V.E., Gosteva A.N., Tsvetov N.S., Savchenko Y.E., Bubnova R.S. 2024, Sol. St. Sci. 148. 107414.

ПОИСК ФИЗИЧЕСКИ КОРРЕКТНОГО ПУТИ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Володин А.Д.[1,@], Романенко А.Р.[1]
[1]*Институт элементоорганических соединений РАН*
[@] volodin@ineos.ac.ru

Одним из основных методов поиска минимального энергетического пути является метод упругой ленты (nudged elastic band, NEB). Для построения первичного пути в рамках данного метода используется линейная интерполяция координат атомов начальной и конечной структур. Это часто приводит к физически некорректным промежуточным конфигурациям (например, слишком близкие атомы или разорванные связи), которые требуют большого числа итераций для исправления либо могут и вовсе направить поиск по ложному пути. Существующие альтернативы, такие как конфигурационно-зависимый парный потенциал (image-dependent pair potential, IDPP), почти всегда исправляют данную проблему для расчетов изолированных молекул, так как они основаны на интерполяции в многомерном пространстве параметров (межатомных расстояний). Однако из-за ограниченного пространства и периодичности координат в расчетах с граничными условиями такой подход часто приводит к «столкновению» молекул.

Мы предлагаем принципиально другой подход для генерации путей процессов, предназначенный для использования в твердом теле и основанный на молекулярной динамике с потенциалами смещения. На примере расчета пути реакции [2+2]-циклоприсоединения в твердом теле [1] (расчеты проводились в программе VASP) мы показали, что наш подход не только практически гарантирует отсутствие деформации структуры, но и проявляет значительно большую устойчивость при периодических граничных условиях. Предложенный подход является эффективной заменой методов интерполяции NEB, в том числе IDPP, и особенно полезен в системах с жёсткими стерическими ограничениями, например в кристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 25-73-00188.

[1] Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Sidorov A.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. 2018. Chem. Comm. **54.** 98. 13861–13864.

СВЯЗЬ ПРОЧНОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ВЕЛИЧИНЫ МАГНИТНОГО ОБМЕНА В ПЕНТАГАЛОГЕНИДАХ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ: ДЕЙСТВИТЕЛЬНО ЛИ РАЗМЕР ИМЕЕТ ЗНАЧЕНИЕ?

Воробьёва А.А.[1,2,@], Болталин А.И.[3], Васильчикова Т.М.[2], Волкова О.С.[2], Лысенко К.А.[3]

[1]Высшая школа экономики, 101000, Москва, Россия
[2]Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[3]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[@] vorobyova.anna9@mail.ru

В современной физике конденсированного состояния и материаловедении важной задачей является поиск и дизайн новых магнитных материалов с низкоразмерной структурой, способных реализовывать дальний магнитный порядок при конечных температурах. Особый интерес в этом контексте представляют галогениды переходных металлов 4d- и 5d-рядов, которые благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию и возможности формирования ван-дер-ваальсовых структур рассматриваются как перспективные кандидаты для создания двумерных магнетиков. В отличие от классических 3d-систем, где доминирует изотропное обменное взаимодействие, в соединениях тяжелых переходных металлов важную роль играет магнитная анизотропия, способная противостоять тепловым флуктуациям и стабилизировать дальний магнитный порядок вопреки теореме Мермина-Вагнера [1]. В настоящей работе представлен комплексный подход к управлению магнитным состоянием полиморфных модификаций пентагалогенидов состава $MHal_5$ (M = Mo, W, Re; Hal = Cl, Br) через варьирование условий синтеза и химического замещения. Кристаллическая структура исследуемых соединений содержит изолированные димеры $\{[Hal_4M](\mu\text{-}Hal)_2[MHal_4]\}$, связанные между собой галогенными связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (рис. 1).

Для широкого спектра полученных полиморфов исследованы магнитные свойства и показано, что тип магнитной структуры и характер взаимодействий меняется как при изменении металла, так и при изменении галогена. В частности, для полиморфных форм хлорида молибдена(V) и вольфрама(V) характерно формирование

ферримагнитного порядка при низких температурах, бромида вольфрама(V) – ферромагнитного, а модификации хлорида рения(V) проявляют антиферромагнетизм. Кроме того, в ходе работы были синтезированы и исследованы твердые растворы с частичным замещением как в позиции металла ($M_xMo_{1-x}Cl_5$), так и в позиции галогена ($W(Cl_{1-x}Br_x)_5$), а также ионные соединения с октаэдрическим изолированным анионом $[MCl_6]^-$.

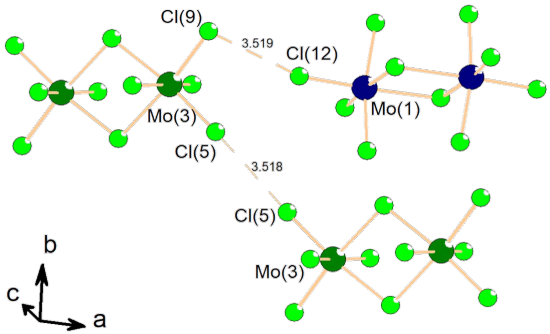


Рис. 1. Димерные молекулы Mo_2Cl_{10} в структуре триклинной модификации $MoCl_5$.

Результаты экспериментальных исследований, включая измерения намагниченности, восприимчивости, теплоемкости и спектроскопии электронного спинового резонанса, согласуются с расчетами из первых принципов (DFT+U), подтверждая определяющую роль спин-орбитальных взаимодействий, структурной геометрии и степени искажения координационных полиэдров в формировании квантового основного состояния.

[1] Vorobyova A.A., Boltalin A.I., Tsymbarenko D.M., Morozov I.V., Vasilchikova T.M., Gapontsev V.V., Lyssenko K.A., Demishev S.V., Semeno A.V., Streltsov S.V., Volkova O.S. *Mat. Chem. Phys*. 2025. 332. 130215.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-12-00028.

ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ГЕЛЯХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ МЕТАЛЛОКОМЛЕКСОВ

Гайдамака А.А.[1,2,3@], Наумов А.А.[1]

[1]Новосибирский государственный университет

[2]Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН

[3]ЦКП «СКИФ» Институт Катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

[@] a.gaidamaka@g.nsu.ru

Производные пирона (мальтол, и этилмальтол) представляют интерес как перспективные хелатирующие лиганды для получения комплексных соединений, в том числе, для биомедицинских приложений [1]. Данные соединения, как в индивидуальном виде, так и в составе металлокомплексов, проявляют разнообразную биологическую активность. Тем не менее, работа с этими соединениями затруднена из-за сложности получения монокристаллов стандартными растворными методиками (синтез и последующая перекристаллизация), так как не удается подобрать подходящий растворитель для перекристаллизации.

Целью работы было получение монокристаллов комплексов производных пирона с d-и f-металлами (Ni, Co, Nd, Gd) и определение кристаллических структур полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа. Для получения монокристаллов была применена методика кристаллизации в агарозном геле (в гелевой фазе находилась соль металла, на нее наслаивался водный раствор соли лиганда). Кристаллизационные сосуды закрывались крышками и помещались в холодильник. Образование монокристаллов наблюдалось через несколько суток.

Были получены монокристаллы следующего состава: $K[Nd(C_7O_3H_7)_4]\cdot 4H_2O$, $K[Gd(C_7O_3H_7)_4]\cdot 4H_2O$, $K[Nd(C_7O_3H_7)_4]\cdot 2{,}5H_2O$, $K[Gd(C_7O_3H_7)_4]\cdot 2{,}5H_2O$, $Li[Nd(C_7O_3H_7)_4]\cdot 6H_2O$, $Li[Gd(C_7O_3H_7)_4]\cdot 6H_2O$, $([Ni(C_6H_5O)_2(H_2O)_2]\cdot(H_2O)_2$, $([Co(C_6H_5O)_2(H_2O)_2]\cdot(H_2O)_2$, $[Ni(C_7H_7O)_2(H_2O)_2]\cdot(H_2O)_2$, $([Co(C_7H_7O)_2(H_2O)_2]\cdot(H_2O)_2$, методом РСА определены их кристаллические структуры. Исследованные соединения являются гидратами, чувствительны к нагреву. Сбор

дифракционных данных для $[M(L)_2(H_2O)_2]\cdot(H_2O)_2$, (где M – Ni, Co, L-$C_6H_5O$, C_7H_7O) проводился при 100 К, т.к. эти образцы склонны к быстрой дегидратации при комнатной температуре. Для исследуемых систем характерно образование разных видов гидратов и полиморфных модификаций. Между собой эти формы имеют сходные мотивы, но различаются упаковками. Часть соединений, а именно $K[Nd(C_7O_3H_7)_4]\cdot 4H_2O$ и $K[Gd(C_7O_3H_7)_4]\cdot 4H_2O$, $K[Nd(C_7O_3H_7)_4]\cdot 2{,}5H_2O$ и $K[Gd(C_7O_3H_7)_4]\cdot 2{,}5H_2O$, $Li[Nd(C_7O_3H_7)_4]\cdot 6H_2O$ и $Li[Gd(C_7O_3H_7)_4]\cdot 6H_2O$, $[Ni(C_7H_7O_2)2(H_2O)2]\cdot 6H_2O$ и $[Co(C_7H_7O_2)_2(H_2O)_2]\cdot 6H_2O$ попарно изоструктурны друг другу.

[1] Gasche, C., Ahmad, T., Tulassay, Z., et al., 2015, Inflamm. Bowel Dis. 2015. 21(3). 579–588.

Работа выполнена при поддержке Программы «Приоритет-2030» в НГУ, стратегический проект «Центр интеграции персонифицированной биомедицины, фармации и синхротронных, бинарных технологий». Гайдамака А.А. также благодарит Министерство науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку в рамках госзадания ИХКГ СО РАН (FWGF-2021-0004) и ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН (FWUR-2024-0040).

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ СОЛЕЙ ПУРИНОВЫХ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Гайдамака А.А.[1@], Болдырева Е.В.[1], Захаров Б.А.[1], Ращенко С.В.[1], Смирнова Е.С.[2], Иванова А.Г.[2]

[1]*Новосибирский государственный университет*

[2]*Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»*

[@] a.gaidamaka@g.nsu.ru

Сопоставление экспериментальных данных о структуре кристаллов, полученных при охлаждении и повышении давления, дает информацию об анизотропии деформации, конформационных переходах, позволяет количественно охарактеризовать термическое расширение и сжимаемость, а также получить ценную информацию о характеристиках разных видов межмолекулярных взаимодействий и их роли в формировании кристаллической структуры ее изменения при внешних воздействиях, как при непрерывном сжатии, так и в ходе полиморфных превращений.

Экспериментальные данные о влиянии температуры и давления на кристаллические структуры соединений, содержащих в своем составе азотистые основания, — взаимное расположение азотистых оснований и межмолекулярные взаимодействия между ними в структуре соединения, изменение расстояний между плоскостями азотистых оснований, изменение конформаций молекул, водородных связей, роль воды в стабилизации структуры, влияние катионов металлов, движение молекулярных фрагментов, диапазоны устойчивости, коэффициенты термического расширения и сжимаемости представляют значительный интерес для динамической кристаллохимии и инженерии кристаллов. Кроме того, т.к. структурная подвижность нуклеиновых кислот играет важную роль во многих биологических процессах, в том числе, обеспечивая устойчивость биологических систем к неблагоприятным факторам среды, исследование как нуклеиновых кислот целиком, так и их структурных элементов — от азотистых оснований до небольших фрагментов ДНК и

РНК — не только в составе супрамолекулярных ассоциатов в жидкой фазе, но и в кристаллах представляют интерес также для понимания биохимии и биофизики нуклеиновых кислот. В частности, результаты могут использоваться как стартовые данные для расчетных исследований.

Целью работы являлось установление отклика кристаллов солей пуриновых азотистых оснований на варьирование температуры и давления, а также взаимосвязи макроскопической анизотропии деформации и возможности структурных превращений с исходной структурой и межмолекулярными взаимодействиями.

В работе применялся комплексный подход к анализу тензоров термических и барических деформаций, термического расширения и сжимаемости, а также барических эквивалентов термических деформаций. Получены новые данные о кристаллических структурах ряда соединений и структурных превращениях, вызванных повышением давления, в том числе с образованием несоразмерно модулированной фазы с ранее с ранее не описанным для молекулярных кристаллов характером модуляции [1-5].

Работа выполнена при поддержке Программы «Приоритет-2030» в НГУ, стратегический проект «Центр интеграции персонифицированной биомедицины, фармации и синхротронных, бинарных технологий». Часть работ была выполнена с использованием оборудования ЦКП Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

[1] Gaydamaka A.A., Rashchenko S.V., 2024, Acta Cryst., **B80,** 676-681.
[2] Gaydamaka A.A., Bogdanov N.E., Zakharov B.A., Goryainov S.V. Boldyreva E.V., 2024, Acta Cryst. 2024. **B80**, 311–325.
[3] Gaydamaka A.A., Rashchenko S.V., Semerikova A.I., Smirnova E.S., Ivanova A.G., Arkhipov S.G., Zakharov B.A., Bogdanov N.E., Boldyreva E.V., 2023, Acta Cryst, **B79**, P. 495–509.
[4] Gaydamaka A.A., Arkhipov S.G., Boldyreva E. V., 2021, Acta Cryst, **B77**, 808–818.
[5] Gaydamaka A.A., Arkhipov S.G., Zakharov B.A., Seryotkin Yu.V. Boldyreva E.V., 2019, CrystEngComm, **21(30)**, 4484–4492.

КРИПТОРАЦЕМАТ И РАЦЕМИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ ХИРАЛЬНОЙ ТИОМОЧЕВИНЫ С 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО-1-НАФТИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

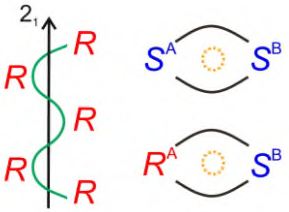
Герасимова Д.П.[1,@], Французова Л.В.[1]

[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*

[@] darya.p_gerasimova@mail.ru

Крипторацематы, или ложные конгломераты, представляют собой уникальные химические соединения, кристаллизующиеся в хиральных пространственных группах. Эти системы являются предметом активных исследований из-за их потенциального применения в области материаловедения, включая создание новых функциональных материалов, таких как одномерные проводники, фотопроводники и материалы для нелинейной оптики. В отличие от традиционных материалов, использующих гомохиральные кристаллы, крипторацематы имеют возможность демонстрировать асимметрические свойства, при этом оставаясь в рамках рацематных систем.

Рассмотрение тиомочевины с 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтильным фрагментом, содержащую фенильный цикл в качестве ахирального заместителя, привело к обнаружению двух полиморфных модификаций рацемического образца, одна из которых оказалась крипторацематом. В работе проведён сравнительный анализ гомо- и гетерохирального типов связывания, подробно рассмотрены упаковочные мотивы рацемического кристалла и крипторацемата, а также установлены различия в термодинамической устойчивости кристаллических форм.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 25-23-00591).

МОДИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ГИАЛУРОНАНА

Герк С.А., Голованова О.А.
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
@gerksa_11@mail.ru

Разработка биосовместимых композитных материалов на основе фосфатов кальция (ФК) и гиалуроновой кислоты (гиалуронан, ГК) представляет значительный интерес для регенеративной медицины и тканевой инженерии. ФК широко применяются благодаря их остеокондуктивным свойствам и химическому сходству с минеральной составляющей костной ткани [1]. Гиалуроновая кислота, являясь естественным компонентом внеклеточного матрикса, обладает высокой биосовместимостью, гидрофильностью и способностью модифицировать структуру композитов. Однако влияние молекулярной массы ГК на фазовый состав, кристалличность и морфологию кальций-фосфатных композитов изучено недостаточно. Понимание этих взаимосвязей необходимо для целенаправленного дизайна материалов с контролируемой биоразлагаемостью, механическими свойствами и биологической активностью [2].

В настоящей работе синтезированы ФК-полимерные композиты путем осаждения из модельной среды, близкой по электролитному составу, ионной силе, pH к синовиальной жидкости (синовии) здорового взрослого человека в присутствии низкомолекулярной гиалуроновой кислоты (НГК) разной концентрации**.** Синтезы выполнены при варьировании содержания НГК в модельном растворе от 0 до 0,8 масс. %. Время кристаллизации твердых фаз составляло 7 суток. Фазовый состав порошков исследован с помощью рентгеноструктурного анализа (D8 Advance, Bruker с детектором Lynxeye). Для образцов определены: кристаллохимические параметры (a = $в$ и c); объем элементарной ячейки (V) по методу наименьших квадратов (метод ЛеБэйля, TOPAS 4.2., Bruker); минимальные размеры кристаллитов (области когерентного рассеяния, *ОКР*) по рефлексу [002] по формуле Дебая-Шеррера.

Установлено, что немодифицированный образец представлен слабо окристаллизованным гидроксиапатитом (ГА) (пр. гр. P 63 / m). Выявлено, что фазовый состав порошков ГА-НГК зависит от содержания полисахарида в модельном растворе. При низких концентрациях НГК (менее 0,3 масс. %) образуются двух и

трехкомпонентные композиты, содержащие помимо апатита, метастабильные фазы витлокита и брушита. В более вязких средах (более 0,3 масс. %) получены композиты на основе плохо окристаллизованного ГА. Лучшая кристалличность из всех композитов характерна порошков ГА-НГК, синтезированных при средних концентрациях полисахарида в модельной среде (0,45 – 0,6 масс. %). Меньшая кристалличность ГА-НГК, полученного при максимальном содержании в растворе полисахарида 0,75 масс. % может быть связана с наличием гидратированной гелеобразной оболочки полисахарида на поверхности неорганических кристаллов.

Композиты по кристаллохимическим параметрам к нестехиометричным кальцийдефицитным гидроксилапатитам. В отличии от стехиометричного ГА у всех композитов наблюдается увеличение параметра *a* элементарной ячейки апатита композитов при незначительном изменении величины *c*, как следствие уменьшение ее объема. У всех монофазных образцов на основе ГА-НГК, синтезированных из более вязких растворах (больше или равно 0,45 масс. % НГК) отмечается уменьшение значение параметра *a* ГА и его приближение к значению для стехиометричной фазы, возможно, в таких средах молекулы воды связаны связываются межмолекулярными силами и водородными связями с гидрофильной матрицей полисахарида, и в структуре минеральной компоненты содержится их меньше.

Размеры *ОКР* всех образцов сравнимы с величиной кристаллитов апатита костной ткани. Показано, что присутствие НГК в модельном растворе, практически не оказывает влияние на размеры кристаллов. Наиболее крупные кристаллиты ГА характерны для смесевых порошков ФК-НГК, очевидно, из-за наличия посторонних фаз. Незначительное ингибирование роста кристаллов отмечается при максимальном содержании полисахарида в среде синтеза (0,75 масс. %).

Таким образом, показано, что при варьировании концентрации низкомолекулярной гиалуроновой кислоты в маточном растворе возможно получение как смесевых кальций-фосфатных композитов, так и монофазных образцов с разными параметрами кристаллической решетки.

Работа выполнена в рамках ГЗ Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 075-03-2025-469).

[1] Radulescu D.-E., 2022, Polym.. 14, 899. 1-27.
[2] Rajabnejad keleshteri A., 2021, Int. J. Biol. Macromol. 184, 29-41.

СТРУКТУРНЫЙ ДИЗАЙН ФТОРОТРИФТОРАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

Глазунова Т.Ю.[1], Болтков Е.Д.[1], Лермонтова Э.Х.[2], Гончаренко В.Е.[3]
[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2] ИОНХ им. Н.С.Курнакова, 119991, Москва, Россия
3 Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН 119991, Москва
ctpayc@mail.ru

Образование фторокарбоксилатных комплексов лантанидов общей формулы $M_2[Ln_6F_8(RCOO)_{12}L_6]$, где M = Na, K; Ln = Pr – Lu; L = H_2O, RCOOH, показано на примере трифторуксусной кислоты (CF_3COOH, TFAH) для всего ряда Ln [1]. Согласно рентгеноструктурному анализу соединения демонстрируют сходную уникальную архитектуру комплексного аниона, содержащего единую группировку $[Ln_6(\mu_3\text{-}F)_8(CF_3COO)_{12}]$, образованную шестью атомами РЗЭ, расположенными в вершинах практически правильного октаэдра, над каждой плоскостью октаэдра расположен тридентатный атом фтора, каждая пара атомов Ln связана между собой бидентатной трифторацетатной группой. Для легкого восприятия конструирование комплексного аниона изображено на рис. 1.

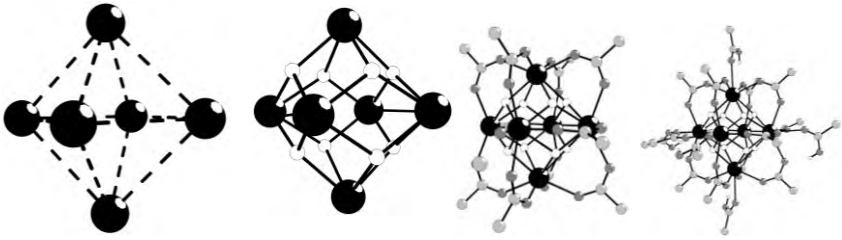
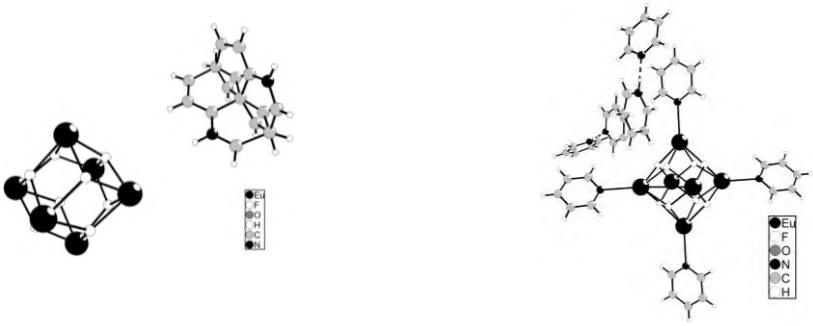


Рисунок 1. Строение комплексного аниона $[Ln_6F_8(RCOO)_{12}L_6]^{2-}$.

Реакции замены аксиальных лигандов и катионов на органические азотосодержащие основания протекают без разрушения фрагмента $\{Ln_6F_8\}$. Структурную функцию лиганда определяет размерный фактор, а на геометрическое расположение в кристаллической структуре оказывают влияние π-контакты между сопряженными ароматическими системами (Рис. 2).



а б

Рисунок 2. Фрагменты кристаллических структур $[Ln_6F_8TFA_{12}L_6]$, где L = Phen (a), py (b).

Благодаря подбору синтетических подходов удается связать комплексные частицы $[Ln_6F_8TFA_{12}]$ в протяженные структуры за счет контактов с бидентатными лигандами или обособленным катионом Ln^{3+} (Рис. 3).

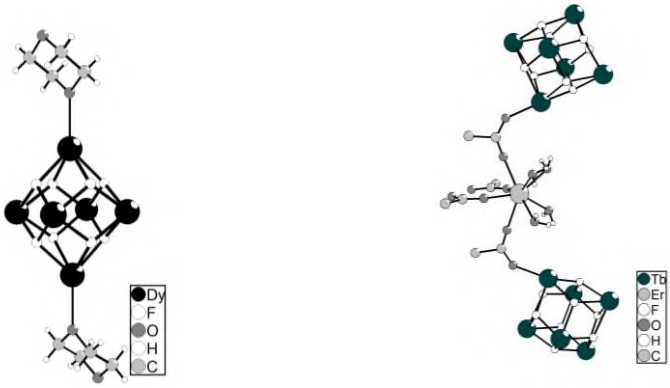


Рисунок 3. Фрагменты кристаллических структур $[Ln_6F_8TFA_{12}L]$, где L = диоксан (a), Er (b).

[1] Boltkov Evgeny D. et al. The miracle of self-assembly: a journey of the {Ln6F8} core in the world of lanthanides // Dalton Transactions. 2025. Vol. 54. No. 33. pp. 12503-12515. DOI **10.1039/D5DT01105A**

Синтез композитов на основе селенитзамещенного гидроксиапатита

Голованова О. А., Карпова А.И.
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского.
Golovanoa2000@mail.ru

Важным направлением допирования ГА является направленное изменение его состава путем изоморфного ионного замещения в кристаллической решетке. Этот подход позволяет придавать материалу заранее заданные свойства без потери основных достоинств апатитной структуры. Особый интерес представляет замещение фосфат-ионов на селенит-ионы. Селен является жизненно важным микроэлементом, обладающим мощной антиоксидантной активностью за счет вхождения в состав фермента глутатионпероксидазы.. Контролируемое высвобождение селена также может оказывать цитотоксическое действие на клетки остеосаркомы, открывая перспективы для создания материалов, сочетающих функции замещения дефекта и локальной терапии. Таким образом, введение иона селена в структуру ГА придает материалу антимикробные и противовоспалительные свойства, позволяет стимулировать остеогенез и ангиогенез. Несмотря на уникальную биоактивность, селенит-замещенный гидроксиапатит (SeO_3-ГА) сохраняет такие недостатки как хрупкость и сложность обработки. Решением является создание композита на основе биополимерной матрицы. Хитозан — деацетилированное производное хитина — является идеальным кандидатом для этой роли благодаря комплексу свойств: биосовместимость, биоразлагаемость, гелеобразование, пластичность и поликатионная природа. Таким образом, композит SeO_3-ГА/хитозан представляет собой систему, в которой преимущества каждого компонента взаимно усиливаются.

В результате проведенного исследования успешно синтезированы композиты селенит-замещенного гидроксиапатита с хитозаном с различным содержанием селенит-иона. Комплекс физико-химических методов подтвердил формирование апатитной структуры, изоморфное замещение фосфат-групп на селенит-ионы и равномерное распределение компонентов. Установлено, что увеличение концентрации селенит-иона приводит к росту размеров кристаллитов и снижению термической стабильности композитов.

Исследование биодеградируемости показало, что присутствие селенит-иона замедляет начальную скорость растворения материалов в изотонической среде, что связано с взаимодействием селенит-иона с полимерной матрицей. При этом в среде SBF композиты демонстрируют выраженную биоактивность, подтвержденную формированием на поверхности кальций-фосфатного слоя, наиболее интенсивного для образца с максимальным содержанием селенит-иона (5.0 г/л).

Важнейшим результатом является доказанная in vitro биосовместимость синтезированных материалов: МТТ-тест и морфологический анализ культуры FetMSCs подтвердили отсутствие цитотоксичности, высокую метаболическую активность клеток и их хорошую адгезию к поверхности композитов.

Таким образом, синтезированные композиты SeO_3-ГА/хитозан сочетают биоактивность, контролируемую резорбцию, биосовместимость и потенциальные антиоксидантные свойства, обусловленные присутствием селенит-иона. Полученные материалы являются перспективными для применения в регенеративной медицине, в частности для создания биоактивных покрытий имплантатов, способствующих остеоинтеграции и управляемой биодеградации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2025-469

Квантово-химическое моделирование комплекса иттрия (III) с цистеином

Беспалов Д. В., Голованова О. А.
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского.
Golovanoa2000@mail.ru

Иттрий(III) представляет особый научный интерес вследствие сходства ионного радиуса с тяжелыми лантаноидами, отсутствия собственного парамагнитного момента и высокой биосовместимости его соединений [1]. Эти свойства делают иттриевые комплексы с различными лигандами идеальными модельными системами для изучения координационного поведения лантаноидов, а также перспективными кандидатами для разработки нелюминесцентных диагностических и терапевтических агентов.

Среди различных классов лигандов особое значение имеют природные аминокислоты, способные к образованию устойчивых хелатных структур за счет наличия аминогруппы, карбоксильной группы и дополнительных донорных центров в боковых цепях. L-Цистеин, как тиолсодержащая α-аминокислота, представляет собой уникальный лиганд, обладающий тремя потенциальными донорными атомами (азот аминогруппы, кислород карбоксильной группы, сера тиольной группы), что позволяет формировать стабильные пяти- и шестичленные хелатные циклы. Тиольная группа цистеина не только обеспечивает дополнительный координационный центр, но и придает комплексам редокс-активные свойства, что имеет большое значение для модуляции биологической активности соединений [2].

Для построения квантово-химической модели использовалась программа Chemcraft. В рамках исследования для минимизации энергии соединения применялось программное обеспечение GAMESS US, поддерживающее квантово-химические расчёты методом DFT с функционалом B3LYP, с использованием базисного набора 6-31G(p,d) [3]. Для моделирования воздействия конденсированной среды на свойства изучаемого соединения применялась методика поляризуемого континуума (PCM) [4].

Для исследуемого комплекса иттрия с цистеином была выполнена оптимизация геометрии, проведён расчёт частот нормальных колебательных мод спектров ИК спектроскопии с использованием квантово-химического метода GFN2-xTB, реализованного в программе xTB, интегрированной в Chemcraft.

Была смоделирована изолированная молекула комплексного соединения иттрия с цистеином. Методами квантово-химического моделирования (DFT/B3LYP) минимизирована структура комплексного соединения иттрия с цистеином.

По расчёту модели реакции образования исследуемого соединения $[Y(H_2O)_8]^{3+} + 3Cys^{2-} \rightarrow [YCys_3 \cdot 2H_2O] + 6H_2O$ получили отрицательные значение ΔG образования (-87.3 ± 20кДж/моль) с учётом погрешности методов расчёта указывает на термодинамическую устойчивость комплекса. Константа устойчивости комплекта ($lg\beta$ = 15.3 ± 3.5) сопоставима с таковой для подобных хелатных комплексов [5], и со значением полученным экспериментально. Оптимизированная геометрия соответствует истинному минимуму потенциальной энергии, о чём свидетельствует отсутствие мнимых частот в расчёте колебательных спектров.

Полученные результаты создают фундамент для целенаправленного дизайна металлорганических комплексных соединений с заданными свойствами. В частности, комплексы иттрия — перспективные каркасы для создания диагностических агентов или систем доставки лекарственных средств.

[1] Rajakumar G., Mao L., Bao L., Wen W., et al. // Applied Sciences. 2021. Vol.11. I.5. P.11. DOI: 10.3390/app11052172
[2]. Zhang P., Sadler P. // European Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Vol.2017. I.12. DOI: 10.1002/ejic.201600908
[3] Alexeev Y., Mazanetz M.P., Ichihara O., Fedorov D.G. // Current topics in medicinal chemistry. 2012. Vol.12. I.18. P. 2013-2033. DOI: 10.2174/156802612804910269.
[4]. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chemical Reviews. 2005. Vol.105. I.8. P.2999-3094. DOI: 10.1021/cr9904009.
[5]. Radalla A.M. // Journal of Solution Chemistry. 2021. Vol.50. I.7. P.954-967. DOI: 10.1007/s10953-021-01100-8.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2025-469

КОРУНДОВАЯ КЕРАМИКА МАРКИ ВК-94-1, ПОЛУЧЕННАЯ С ПОМОЩЬЮ ЦИФРОВОЙ СВЕТОДИОДНОЙ ПРОЕКЦИИ

Оболкина Т.О. [1], Мосолов А.Н. [1,@], Хайрутдинова Д.Р. [1], Смирнов С.В. [1], Сафонов С.О. [1], Гольдберг М.А. [1], Комлев В.С.

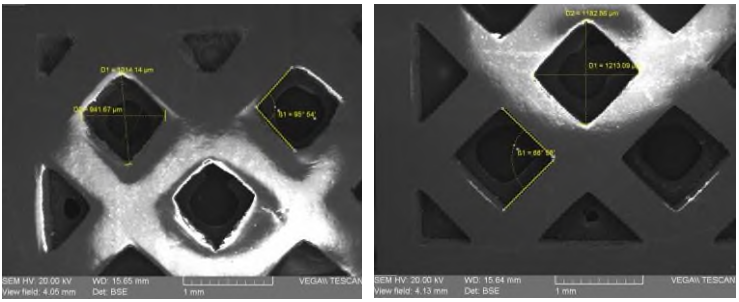
[1] *ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН*

[2] *Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова*

[3] *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова*

[@] e-mail: mgoldberg@imet.ac.ru

Корундовая керамика нашла широкое применение в различных областях промышленности благодаря своим высоким механическим, электрофизическим свойствам, химической и термической стойкости. Для расширения областей ее применения актуальной задачей является переход к аддитивному производству, в частности методом цифровой светодиодной проекции. Керамика марки ВК-94-1 характеризуется присутствием в своем составе оксидов марганца и хрома, а также оксида кремния, что обеспечивает ее высокие эксплуатационные характеристики, и придает характерный коричнево-красный цвет. Этот цвет вносит вклад в поглощающую способность фотополимерных суспензий на основе ВК-94-1, что обуславливает необходимости установления зависимостей влияния состава суспензии и технологических режимов ее обработки ультрафиолетовым излучением для формирования слоев с заданными характеристиками при печати. В работе показаны подходы, позволившие обеспечить получение изделий с заданными геометрическими характеристиками и фазовым составом. Также было показано, что для подбора параметров печати одним из ключевых факторов является время засвета. На рисунке 1 приведены микрофотографии напечатанных изделий со временем засвета 10 и 40 секунд. Было установлено, что при 40 секундах засвета разрешение печати хуже, чем при 10 секундах. Размер ячейки изделия со временем засвета 40 секунд составляет 1014х941 мкм (рисунок 1 а), а для 10 секунд – 1182х1213 (рисунок 1 б).



а б

Рисунок 1 – Микрофотографии решетки, где а, в – время засвета 40 секунд, б – время засвета 10 секунд

Установлены зависимости формирования микроструктуры и механических свойств в спеченных керамических изделиях марки ВК-94-1. Размер зерен корунда составлял от 2 до 10 мкм, толщина слоя после усадки составила около 20 мкм (рисунок 2). Материалы были сформированы единственной фазой - корунд.

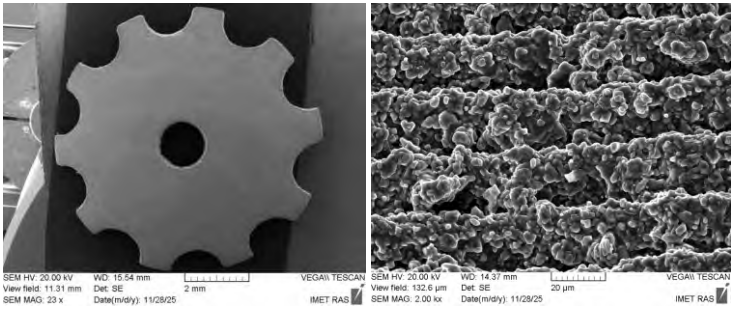


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов керамики ВК-94-1 после трехмерной печати и спекания при 1650 °С.

Работа выполнена при поддержке государственного задания № 075-00320-26-00.

ДЕФЕКТЫ ЧЕРЕДОВАНИЯ СЛОЕВ И СТРУКТУРЫ ПРОРАСТАНИЯ В ФАЗАХ РЯДА РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА (РП) $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ (n = 1, 2) РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Горкуша А.С.[1,2,@], Иванова Ю.А.[2], Герасимов Е.Ю., Исупова Л.А.[2], Цыбуля С.В.[2]

[1]*ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН, р.п. Кольцово*

[2]*ИК СО РАН, г. Новосибирск*

[@] a.s.gorkusha@srf-skif.ru

В настоящее время материалы на основе структур РП привлекают внимание материаловедов как потенциальные системы для множества функциональных материалов благодаря гибкости химического состава и, соответственно, широкому разнообразию физико-химических свойств. Например, соединения $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ (n = 1, 2) активно изучаются как катализаторы окислительной конденсации метана (ОКМ) — процесса, который экономически выгоднее традиционных методов получения этана и этилена из природного газа [1, 2]. Функциональные свойства этих материалов во многом (а иногда и решающим образом) определяются их реальной структурой, включая возможные отклонения от идеального порядка и стехиометрии, которые могут быть обусловлены различным генезисом синтезируемых систем.

Члены ряда РП $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (n = 1, 2, …) различаются между собой только протяженностью перовскитоподобных фрагментов (толщина определяется числом n). Благодаря таким особенностям кристаллической структуры в этих системах часто образовываются планарные дефекты (РП-дефекты), то есть объемные области с нарушением периодичности в чередовании слоев (за счет разного количества идущих подряд друг за другом блоков ABO_3), что многие авторы отмечают на изображениях электронной микроскопии [3, 4]. Наряду с химическим составом, концентрация дефектов может служить важным параметром для тонкой настройки характеристик материала.

Ранее нами был выполнен анализ влияния на рентгеновские дифракционные картины РП-дефектов, случайным образом распределенных в тетрагональных матрицах первого и второго членов ряда [5, 6]. Показано, что такого рода дефекты вызывают смещение и уширение дифракционных пиков с определенными индексами hkl. Однако в литературе хорошо известны примеры, когда нарушения в последовательности чередования слоев приводят к тому, что в

синтезируемой фазе присутствуют не отдельные случайным образом распределенные планарные дефекты, а достаточно протяженные области в виде прослоек иной фазы, сохраняющих когерентную связь с основной структурой.

В настоящей работе представлены результаты моделирования структур прорастания типа «ламелярные домены $Sr_3Ti_2O_7$, когерентно встроенные в матрицу Sr_2TiO_4», и соответствующих им дифракционных картин. Показано, что локальное упорядочение дефектов чередования слоев приводит к перераспределению интенсивностей рефлексов фазы Sr_2TiO_4 и к появлению дополнительных, не отвечающих регулярной структуре, пиков диффузного рассеяния. Также получены предварительные данные о влиянии условий синтеза на характер образования планарных дефектов (случайно распределенные или формирование структур прорастания) и каталитическую активность Sr_2TiO_4 в реакции ОКМ.

[1] Ivanov, D.V., 2014, Appl. Cat. A. **485.** 10-19
[2] Ivanova, Y.A., 2018, Cat. Comm. **117.** 43-48
[3] Tillley, R. J. D., 1977, J. Solid State Chem. **21.** 293-301
[4] Hungria, T., 2008, Mat. Lett., **62.** 3095-3098
[5] Gorkusha, A.S., 2024, J. Appl. Crystallogr., **57.**
[6] Gorkusha, A.S., 2022, Materials, **21.** 7642

Работа была выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН (FWUR-2024-0042).

СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛОГЕНОМЕРКУРАТОВ N,N,N′,N′-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАММОНИЯ

Горянский А.М.[1,@], Чаркин Д.О.[1,2], Гришаев В.Ю.[2], Гостева А.Н.[3], Аксенов С.М.[2]

[1]МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Россия

[2]ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская область, Россия

3ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская область, Россия

[@]aleksandr.gorianskii@chemistry.msu.ru

Галогенометаллаты органических катионов представляют интерес в связи с широким разнообразием проявляемых ими свойств [1]. В этом случае важными структурообразующими факторами оказываются форма и размер органического катиона, а также количество и возможные направления образуемых им водородных связей, что обобщается термином «темплатный эффект». Однако, имеющиеся на сегодняшний момент данные разрознены, и проследить необходимые для направленного синтеза закономерности можно лишь на небольших группах соединений. Галогенометаллаты также являются частыми побочными продуктами при синтезе более сложных соединений [2].

В настоящей работе исследовано влияние как природы галогена, так и условий синтеза на состав галогеномеркуратов симметричного тетраметилэтилендиаммония. Получено 6 новых соединений: $(tmedaH_2)[HgX_4]$ (X = Br, I) и $(tmedaH_2)[Hg_2X_6]$ (X = Cl (два полиморфа), Br, I). В то время как соотношение реагентов при синтезе практически не влияет на природу конченого продукта, она очень сильно зависит от концентрации исходных растворов реагентов и температуры синтеза. Существенно влияет и природа галогена: в частности, оба тетрагалогеномеркурата $(tmedaH_2)[HgX_4]$ (X = Br, I) изоструктурны друг другу (хлоридный аналог на данный момент получить не удалось), это же справедливо и для $(tmedaH_2)[Hg_2X_6]$ (X = Br, I), в то время как оба полиморфа $(tmedaH_2)[Hg_2Cl_6]$ относятся к собственным структурным типам (в одном случае образуется димерный анион

$^{0}[Hg_2Cl_6]^{2-}$, в другом – цепочечный анион $^{1}_{\infty}[HgCl_3]^{-}$. Во всех структурах (tmeda)$[Hg_2X_6]$ катион Hg^{2+} находится в сильно искаженных полиэдрах, что достаточно типично для галогеномеркуратов [3, 4]. Примеры структур

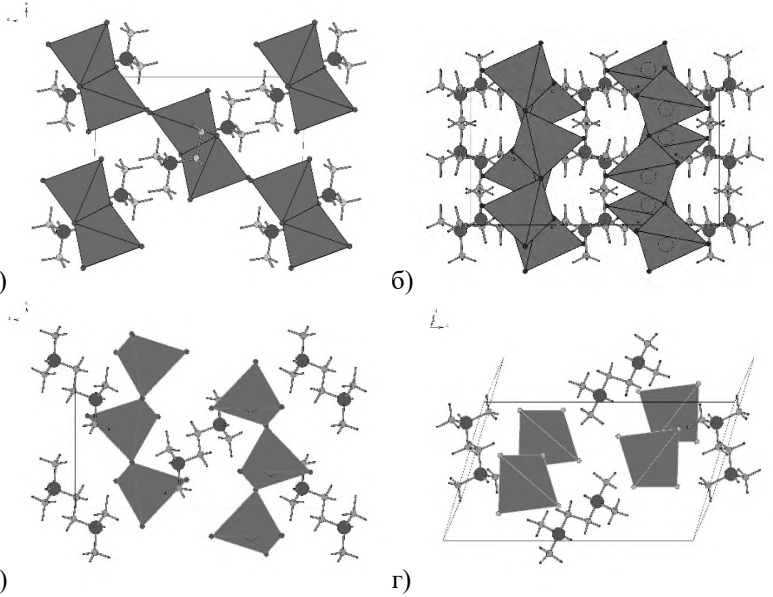


Рис. 1. Кристаллические структуры полученных соединений а) $(tmedaH_2)[Hg_2Cl_6]$ (димерный анион) б) $(tmedaH_2)[Hg_2Br_6]$ в) $(tmedaH_2)[Hg_2Cl_6]$ (полимерный анион) г) $(tmedaH_2)[HgI_4]$

[1] Lode C., Krautshield H., 2001, Z. Anorg. Allegem. Chem. **627.** 1454-1458.

[2] Grishaev V.Yu., Charkin D.O., Kireev V.E., Gorianskii A.M., Kompanchenko A.A., Banaru A.M., Siidra O.I., Aksenov S.M., 2025, Solid State Sci. **169.** 108053.

[3] Khelifi M., Zouari R., Gargouri M., Ben Salah A., 2002, Ann. Chim. – Sci. Mat. **27.** 37-46.

[4] Wen H., Miller S.E., House D.A., McKee V., Robinson W.T., 1992, Inorg. Chim. Acta. **193.** 77-85.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ НОВОГО ДВОЙНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ $[Cr(en)_3]_4[Fe(CN)_6]_3\times26H_2O$

Гостева А.Н.[1,2,@], Якушев И.А.[2]

[1]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева*

[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

[@]angosteva@list.ru

Двойные комплексные соли (ДКС) – соединения, содержащие в своем составе и комплексный анион, и комплексный катион в разном координационном окружении, при этом они могут содержать в своем составе разные металлы. Они применяются в качестве предшественников биметаллических катализаторов [1,2], а также магнитоактивных и функциональных материалов [3]. Как правило, эти соединения имеют простой стехиометрический состав 1 : 1, 1 : 2 и т.д. по соотношению металлов, что затрудняет управление составом и свойствами получаемых из них металл-оксидных смесей и наносплавов. В настоящей работе удалось выделить и охарактеризовать новое комплексное соединения хрома и железа $[Cr(en)_3]_4[Fe(CN)_6]_3\times26H_2O$ (Рис. 1), в котором, согласно данным рентгеноструктурного анализа наблюдается необычное соотношение между хромом и железом 4 : 3.

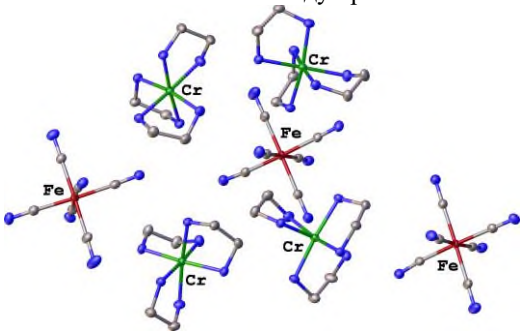


Рис. 1. Структура соединения **I**. Атомы водорода и молекулы воды не показаны для ясности.

Показана возможность синтеза с помощью кристаллохимического дизайна и других подобных соединений, образующих октаэдрические комплексные анионы с этилендиамином.

[1] Filatov E.Y. *et al.*, 2018, J. Therm. Anal. Calor. **134.** 355–361.
[2] Gosteva A.N. *et al.*, 2021, Molecules, **26**, 3782.
[3] Vorobyova S.N. *et al.*, 2024, New J. Chem., **48**, 15894-15903.

НОВЫЙ ТРОЙНОЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИД $Pr_4Ru_{9.5}Ga_{4.5}$

Грехов И.А.[1,@], Мурашова Е.В..[1]
[1]Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
[@] grekhovia@my.msu.ru

Системы R–Ru–Ga изучены крайне неравномерно. Полные изотермические сечения при 600 °C построены только для R = La и Ce: в системе Ce–Ru–Ga выявлено 18 тройных соединений, в La–Ru–Ga — 11 [1]. Для остальных РЗЭ (Pr–Lu) данные фрагментарны и относятся преимущественно к областям с высоким содержанием Ga (>50 ат. %). Наиболее полные данные доступны для системы Ho–Ru–Ga, где авторы [2] опубликовали изотермическое сечение при 600 °C с 10 тройными интерметаллическими соединениями, однако анализ литературы [3] показывает, что в системе присутствуют ещё как минимум два тройных интерметаллида.

В системах R–Ru–Ga в области около 33 ат.% R образуются фазы Лавеса переменного состава различной протяженности со структурными типами $MgZn_2$ или $MgCu_2$. В области высокого содержания рутения существуют соединения $RRu_{3-x}Ga_x$ кристаллизующиеся в известном структурном типе $PuNi_3$.

В системах Ce-Rh-Ga существуют девять соединений: Ce_2Rh_3Ga, $CeRh_2Ga$, $Ce_4Rh_9Ga_5$, $Ce_5Rh_{12}Ga_7$ (две модификации), $Ce_6Rh_{15}Ga_9$ (две модификации), $Ce_7Rh_{18}Ga_{11}$ и $Ce_8Rh_{23}Ga_{11}$, которые можно рассматривать как срастание слоёв фаз Лавеса ($MgZn_2$ или $MgCu_2$) со слоями $CaCu_5$ [4].

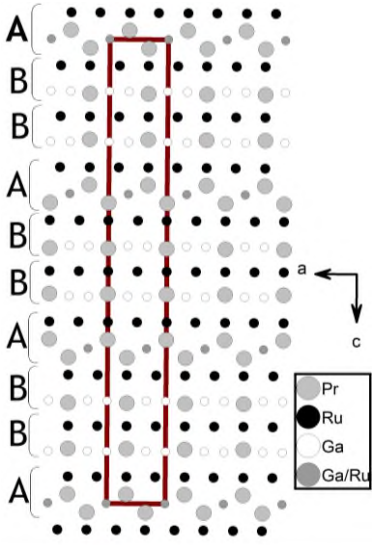


Рис. 1. Вид на структуру $Pr_4Ru_{9.5}Ga_{4.5}$ вдоль [010].

В ходе исследования системы Pr-Ru-Ga был обнаружен монокристал $Pr_4Ru_{9.5}Ga_{4.5}$ (*R*-3*m;* *a*=5.4566(7) Å *c*=37.491(5) Å, *c/a*=6.8708, *V*=966.7(3) Å^3, *Z*=3), кристаллизующийся в структурном типе $Ce_4Rh_9Ga_5$.

Структуру можно описать как состоящую из слоёв A ($MgCu_2$) и B ($CaCu_5$), чередующихся между собой вдоль параметра *c* (рис. 1). Слои ..[ABBABBABB]A.. расположены так, что каждая следующая тройка слоёв сдвинута относительно предыдущей [⅓⅓0]. Позиция 3*a,* которую в прототипе занимал только галлий, в $Pr_4Ru_{9.5}Ga_{4.5}$ заполнена в соотношении 50/50 рутением и галлием.

[1] Шаблинская К.В., 2015: дис. канд. хим. наук: 02.00.01. - М. - 198 с.

[2] Федорчук А. О., 2006: Дисс. докт. хим. наук. – Львов – 270с.

[3] Jeitschko W., Schlüter M., 2003: J. Solid State Chem. V. 172 P. 27-34

[4] Авзурагова В. А., Нестеренко С. Н., Турсина А. И., 2017: Известия Академии наук. Серия химическая, № 11, 2015-2020 с.

ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРА-СВОЙСТВА RB_6 (*R*=La, Ce, Pr, Nd) ПО РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

Гридчина В.М.[1,@], Хрыкина О.Н.[1], Болотина Н.Б.[1], Случанко Н.Е.[2]
[1] *Отделение «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва*
[2] *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва*
[@]gridchina.v@crys.ras.ru

Для функциональных материалов важна стабильность их физических свойств под влиянием внешних воздействий, например, температуры. Изменение свойств часто следуют за изменениями структуры. Известно, что на основе параметров смещения атомов из положения равновесия u_{eq}, получаемых в результате структурного анализа, можно вычислить характеристические температуры (Дебая и Эйнштейна). Однако анализ u_{eq} обычно осложняется отсутствием сведений о типе смещения атома из положения равновесия: динамическом или статическом. Наш подход к анализу динамики кристаллической решетки включает не только разделение статического и динамического вкладов u_{eq}, но и дает возможность методом наименьших квадратов вычислить характеристические температуры для каждой из подсистем атомов [1].

В качестве объектов исследования выбраны гексабориды редкоземельных элементов (РЗЭ) с общей формулой RB_6 (R = La–Nd). В зависимости от сорта РЗЭ в составе материал может быть сверхпроводником, антиферромагнетиком, узкозонным полупроводником, топологическим изолятором. Благодаря наличию жесткого каркаса из ковалентно связанных атомов бора, мотив которого является общим для всех гексаборидов РЗЭ, исследуемые материалы обладают высокими прочностными характеристиками: химической устойчивостью, твердостью, тугоплавкостью.

На температурных зависимостях гальваномагнитных характеристик и теплоемкости выбранных кристаллов, помимо известных фазовых переходов, обнаружены области немонотонного поведения (например, [2]), не подкрепленные структурной информацией. Для установления взаимосвязи состав–структура–свойства и с целью выяснения природы наблюдаемых аномалий нами был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов LaB_6, CeB_6, PrB_6, NdB_6 в температурном диапазоне 30–500 К с помощью

дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-DW с изогнутым детектором Hypix-Arc 150°. Структура была уточнена в кубической сингонии в пр. гр. *Pm*–3*m*, *Z* = 1. Атомы бора (позиция 6*f* (*x*, 0.5, 0.5)) образуют трехмерный каркас, полости которого центрированы атомом РЗЭ (позиция 1*a* (0, 0, 0)). Данные более чем 80 рентгенодифракционных экспериментов использованы для построения температурных зависимостей параметров кристаллической структуры.

На температурных зависимостях периодов, углов и межатомных расстояний исследуемых кристаллов обнаружены области немонотонного поведения. С целью выяснения природы особых точек выполнен анализ динамики кристаллической решётки на основе информации о поведении $u_{eq}(T)$. По результатам моделирования u_{eq} атомов РЗЭ в модели Эйнштейна и атомов бора в модели Дебая вычислены характеристические температуры для каждой из подсистем в кристаллах RB_6. В некоторых температурных областях, соответствующих аномальному поведению физических свойств, выполнена аппроксимация кривыми с разными характеристическими температурами, что свидетельствует об изменении фононного спектра системы атомов при изменении температуры. Ранее применение такого подхода к додекаборидам РЗЭ позволило выявить скрытые фазовые переходы [3].

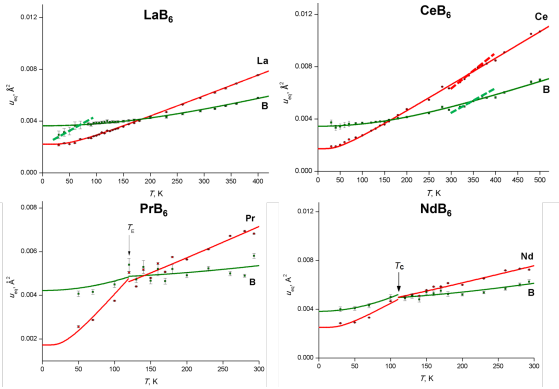


Рис. 1 Параметры атомных смещений u_{eq} атомов РЗЭ и бора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 26-12-00258).

[1] Dudka A. P. et al., 2019, J. Appl. Cryst. C. **52**. 690–92
[2] Reiffers M. et al., 2007, J. Magn. Magn. Mater. **310**. e595–97
[3] Khrykina O. N. et al., 2020, Solid State Sciences. **107**, 106273

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИКРАНИТА И ЕГО Mn^{3+}- РАЗНОВИДНОСТИ В *P*3-МОДЕЛЯХ

Гридчина В.М.[1], Расцветаева Р.К.[1, @], Чуканов Н.В.[2], Аксенов С.М.[3]

[1] *НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

[2] *ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии, Черноголовка, Россия*

[3] *ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия*

[@] rast.crys@gmail.com

Минералы группы эвдиалита (МГЭ) характеризуются чрезвычайным химическим и структурным разнообразием, в результате чего в этой группе установлено 32 минеральных вида. Низкокальциевый и высокооксониевый член группы икранит с упрощенной формулой $(Na,H_3O)_{15}(Ca,Mn,REE)_6Fe^{3+}{}_2Zr_3(\square,Zr)(\square,Si)Si_{24}O_{66}(O,OH)_6Cl\cdot nH_2O$ (n = 2 – 3) найден на г. Карнасурт в эгириновой зоне пегматита Ловозерского массива [1], где он кристаллизовался в восстановительных условиях. Центральная часть его монокристальных зерен имеет янтарно-жёлтый цвет. В результате последующего окисления и частичного гидролиза периферические зоны имеют буро-красную окраску, вызванную присутствием Mn^{3+}.

Кристаллическая структура икранита изучена монокристальным рентгеноструктурным анализом в пр. гр. *R*3*m* [2]. Параметры элементарной ячейки: a= 14.17521(8), c=30.1673(2) Å, V=5249.60(6) Å^3. Структурная модель получена по ограниченному набору дифракционных данных и характеризовалась смешанными составами в ключевых позициях, что могло свидетельствовать о ее завышенной симметрии. Повторно рентгенодифракционный эксперимент в полном объеме (4912 отражений с $F > 3\sigma(F)$) использовался в уточнении низкосимметричной модели в пр. гр. *P*3 (158 независимых позиций, R = 0.046) с использованием программы AREN [3], что позволило, в частности, выявить наличие шестичленного кольца из связанных ребрами чередующихся октаэдров CaO_6 и NaO_6 - помимо двух колец онейллитового типа из чередующихся октаэдров CaO_6 и MnO_6 (Рис. 1а).

Состав краевой части монокристального зерна (Z = 3): $Na_{6.4}(H_3O,H_2O)_xK_{0.2}Sr_{0.2}Ln_{0.6}Fe^{3+}{}_{1.6}(Mn^{2+},Mn^{3+})_{1.7}Ca_{3.3}Zr_{3.3}Nb_{0.2}Ti_{0.1}Hf_{0.06}Si_{24}O_{72}(OH,H_2O)_yCl_{0.3}$.Трехвалентное состояние железа установлено по данным мёссбауэровской спектроскопии, а присутствие Mn^{3+} - по его окраске, характерной для «Mn^{3+}- оксиэвдиалитов». Дифракционный эксперимент Mn^{3+}-икранита получен на

дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-DW. Параметры элементарной ячейки a = 14.1872(1), c = 30.11654(2) Å, V = 5249.60(6) Å^3, а структура исследована также в рамках низкосимметричной модели (пр. гр. $P3$, R = 4.6% по 4829 независимым отражениям с $F > 3\sigma(F)$, 166 позиций). Установлено размещение Mn^{3+} в $M2$-позиции между трансляционно-идентичными шестичленными кольцами с вытеснением Na, в то время как часть Mn^{2+} сохранилась лишь в одной $M1$-позиции шестичленного кольца (Рис. 1б).

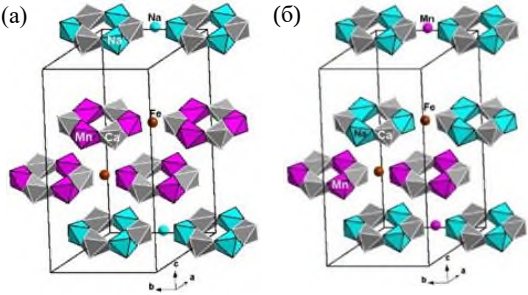


Рис. 1. Шестичленные кольца из реберно-связанных $M1$-октаэдров вокруг трех независимых осей третьего порядка и $M2$-позиции между ними в структуре икранита (а) и Mn^{3+}-икранита (б).

Сравнительный анализ кристаллохимических особенностей всех трех образцов показывает, что в рамках $P3$-модели фиксируется более детальное распределение катионов в позициях, в частности октаэдров шестичленных колец (Таблица), связанных трансляциями R-решетки в высокосимметричных моделях.

Таблица. Состав (Z = 1) в октаэдрах шестичленных колец

Позиция	Икранит-$R3m$ [2]	Икранит-$P3$ [4]	Mn^{3+}-икранит-$P3$ [4]
$M1$	$[Ca_{3.3}Mn_{1.4}REE_{0.5}Na_{0.45}Sr_{0.35}]_3$	$[Ca]_3 + [Mn^{2+}]_3$ $[Ca]_3 + [Mn^{2+}_{0.4}Ca_{0.3}Na_{0.3}]_3$ $[Ca]_3 + [Na_{0.75}Ce^{4+}_{0.25}]_3$	$[Ca]_3 + [Mn^{2+}]_3$ $[Ca]_3 + [Na_{0.6}Ca_{0.4}]_3$ $[Ca]_3 + [Na_{0.7}Ce_{0.3}]_3$

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» и в соответствии с темой Государственного задания (номер регистрации 124013100858-3).

[1] Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М., 2012, Изд-во НГУ. 229 с.

[2] Екименкова И.А. и др., 2000, Доклады АН. 2000. **371**. 5. 625-628.

[3] Андрианов В.И., 1987, Кристаллография. **32**. 1. С. 228-32.

[4] Расцветаева Р.К. и др., 2026, Кристаллография**.** В печати.

ГЕТЕРОВАЛЕНТНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В РЯДЕ СЛОЖНЫХ СУЛЬФАТОВ УРАНА СО СТРУКТУРОЙ ВОЛЬТАИТА

Гришаев В.Ю.[1,@], Чаркин Д.О.[1,2], Аксенов С.М.[1], Тананаев И.Г.[3]

[1]Федеральный Исследовательский Центр Кольский Научный Центр РАН, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Апатиты, Россия

[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

[3]Институт химии и технологии редкий элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, 184209, г. Апатиты, ул. Академгородок, д. 26а

[@] grishaevv98@mail.ru

Синтетические аналоги сульфатных минералов представляют интерес с точки зрения потенциальных нелинейно-оптических и магнитных свойств [1]. С другой стороны, сульфатные архитектуры склонны к образованию твердых растворов, а также изо- и гетеровалентному замещению [2]. Достаточно изученным является семейство соединений со структурой минерала вольтаита, где продемонстрирована возможность вариации химического состава в ряде позиций [3], однако возможность замещения Fe^{3+} на более крупные и высокозаряженные катионы практически не исследована.

В настоящей работе впервые получено и охарактеризовано семейство синтетических вольтаитов, содержащих катионы U^{4+} в позиции Fe^{3+}. Были синтезированы и исследованы 13 новых представителей семейства $[M^{III}(H_2O)_6](A_2(M_x((H_2O)_y,A_{2-y})_6U_{2-z}(SO_4)_{12})$, где A = NH_4, K – Cs, M = Fe, Cd, M^{III} = Al, Ga. (рис. 1, табл. 1).

Баланс зарядов соблюдается благодаря понижению заселенности позиции M, а также внедрению щелочных катионов в позицию воды, что позволяет внедрить в каркас катионы Cd^{2+} в отсутствие железа. Данное исследование открывает возможности поиска новых соединений с гетеровалентным замещением в минералоподобных соединениях.

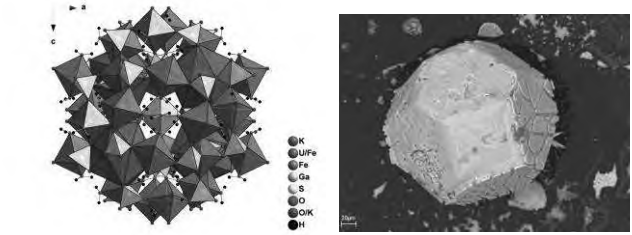


Рис. 1. Фрагмент элементарной ячейки (слева) и SEM – изображение кристалла уран-замещенного вольтаита (справа).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки новых соединений семейства $[M^{III}(H_2O)_6](A_2(M_x((H_2O)_y,A_{2-y})_6U_{2-z}(SO_4)_{12})$ в зависимости от химического состава.

$A - M^{III}$ - M	A (Å)	V (Å^3)	R_1
NH_4 – Al - Fe	27.5805(3)	20980.1(4)	0.074
NH_4 – Ga - Fe	27.5889(5)	20999.2(6)	0.067
NH_4 – Al - Cd	27.8501(4)	21601.4(6)	0.079
NH_4 – Ga - Cd	27.8755(3)	21660.5(4)	0.080
K – Al – Fe	27.4035(5)	20578.7(6)	0.060
K – Ga – Fe	27.2967(9)	20339.0(12)	0.065
K – Al – Cd	27.6051(6)	21036.3(8)	0.086
K – Ga – Cd	27.7213(6)	21303.0(8)	0.067
Rb – Al – Fe	27.6046(7)	21035.1(9)	0.078
Rb – Al – Cd	27.8904(6)	21695.2(8)	0.061
Rb – Ga – Fe	27.5555(6)	20923.0(8)	0.063
Rb – Ga – Cd	27.8803(6)	21671.6(8)	0.059
Cs – Al – Cd	28.2357(7)	22511.1(9)	0.059

Работа выполнена при финансовой поддержке темы Госзадания № 122011300125-2.

[1] Li *et al.*, 2026, Inogr. Chem. **65.** 2173-2183
[2] Aksenov *et al.*, 2022, Struct. Sci. **78.** 61-69
[3] Maizlan *et al.*, 2013, Mineral. Petrol. **107.** 221-233

ИОН-СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛА АРМБРУСТЕРИТА

Грязнова Д.В.[1,@], Паникоровский Т.Л.[1], Калашникова Г.О.[1] Базай А.В.[1,2] Глазунова М.Ю[1,2] Селиванова Е.С.[1,2] Гостева А.Н.[3] Яковенчук В.Н.[1,2]

[1]*Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН*

[2]*Геологический институт КНЦ РАН*

[3]*Институтт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН*

[@] d.gryaznova@ksc.ru

Минерал армбрустерит представляет собой редкий марганецсодержащий гетерофиллосиликат, кристаллическая структура которого оборазована параллельными HOH-пакетами, раделенными системой каналов диаметром порядка 4-6 Å [1]. Наличие развитой системы каналов в кристаллической структуре минерала позволяет рассматривать его как перспективный природный прототип для создания новых селективных сорбентов для извлечения катионов из растворов многокомпонентного состава [2].

Целью данной работы было исследование ионно-обменных свойств природного армбрустерита, оценка его устойчивости в кислых средах, а также изучение возможности его получения в гидротермальных условиях.

В результате проведенной работы методами порошковой и монокристальной рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии установлено, что природный армбрустерит проявляет выраженные селективные свойства по отношению к катионам Cs^+ даже в экспериментах, проведенных на растворах сложного состава.

Монокристальный рентгеноструктурный анализ Cs-замещенной формы показал, что топология структуры армбрустерита в целом сохраняется. Катионы Cs^+ локализуется во внекаркасных позициях в каналах структуры, при этом суммарная заселенность катионных позиций соответствует компенсации отрицательного заряда каркаса.

Предварительные гидротермальные синтезы показали возможность получения фаз, близких к армбрустериту, при температурах 270 °C, т.е. в существенно более мягких условиях по сравнению с традиционным синтезом гетерофиллосиликатов в платиновых бомбах Таттла при температурах порядка 400 °C [3].

Проведенные эксперименты показали перспективность дальнейшего изучения минерала, с целью получения его синтетического аналога для дальнейшего использования его в качестве ионоселективного материала.

[1] Yakovenchuk V.N., 2007, Am. Mineral. **92.** 416-423
[2] Gryaznova D.V., 2025, Molecules. **30.** 4385
[3] Ferraris G., 2007, Microporous Mesoporous Mater., **103**, 108-112

Фазообразование в системе BaO-B_2O_3-$GdFe_3(BO_3)_4$

Гудим И.А.[1,@], Молокеев М.С.[1,2], Ситников К.А.[1,2]

[1]*Институт физики им. Л.В. Киренского Федерального исследовательского центра КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[2]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

[@] bezm@iph.krasn.ru

Монокристаллы хантитов, к которым относится $GdFe_3(BO_3)_4$ вызывают большой интерес, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения применения в промышленности. В фундаментальном аспекте наиболее важно исследование свойств именно объемных монокристаллических соединений, позволяющих исключить граничные эффекты.

Монокристаллы хантитов плавятся в основном инконгруэнтно и основным методом их выращивания является раствор-расплавный. Наиболее широко используемый растворитель на основе $K_2Mo_3O_{12}$ [1], как показали исследования, дает достаточно большое количество примесей в растущий кристалл [2]. Растворитель на основе $Bi_2Mo_3O_{12}$ уменьшает количество примесей по сравнению с молибдатом калия примерно в 5-7 раз. Еще меньше примеси компонентов растворителя, как показали исследования на нескольких видах хантитов, как ферро-, так и алюмо- и скандоборатах, остается от растворителя на основе Li_2WO_4 [3].

С целью расширения метода мы исследовали новый тип растворителя для этого семейства, на основе BaO-B_2O_3. Это либо хорошо известный растворитель широко используется при выращивании различных соединений: гранатов, гексаферритов, ортоферритов и др. (BaO + 0,62 B_2O_3) + $GdFe_3(BO_3)_4$ (1), либо предложенный в работе [4] ($BaO + 3B_2O_3$) (2).

Исследования фазообразования в системе (1) показали, что в данном растворителе возможно последовательное получение фазы ферробората железа $FeBO_3$, а затем, при введении избытка Gd_2O_3 в растворитель, сначала стал кристаллизоваться гематит α-Fe_2O_3 и затем с увеличением количества оксида бора и редкой земли - искомая фаза гадолиниевого ферробората.

В системе на основе растворителя (2) первой кристаллизующейся фазой оказался гематит α-Fe_2O_3. Структура

кристаллизующейся фазы была подтверждена рентгеновским анализом (рис. 1).

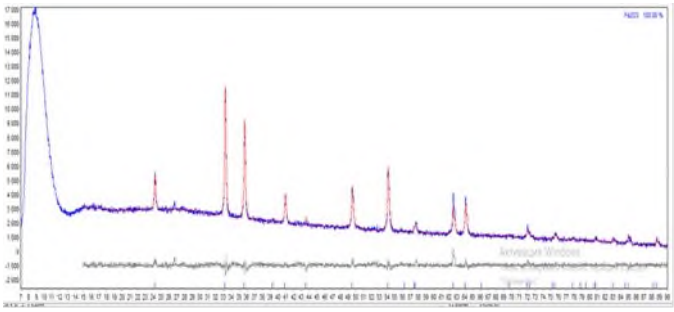


Рис.1. Рентгенограмма кристаллизующихся кристаллов гематита α-Fe_2O_3.

Сейчас ведется поиск соотношения компонентов растворителя, при котором происходит смена первой кристаллизующейся фазы.

Работа выполнена при совместной финансовой поддержке Российского фонда науки и Красноярского краевого фонда поддержки науки и инвестиций, проект 25-12-20011 (https://rscf.ru/project/25-12-20011/.

1. Leonyuk Nikolay I., Jiyang Wang , Dawes Judith M., Kuleshov Nikolay V. // 2007, J Mater Sci: Mater Electron, 18:S293–S297
2. Boldyrev K.N., Popova M.N., Bettinelli M., at al. // 2012, Optical Materials, V. 34, Is. 11, P. 1885-1889.
3. Eremin Evgeniy, Gudim Irina, Temerov Vladislav, at al.// 2019, J. Cryst. Growth 518, 1-4.
4. Тимченко Т.И., Леонюк Н.И., Бутузова Г.С. // 1980, Кристаллография, т. 25, Вып. 4, с.895-896.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ СУЛЬФАМАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СЕРЕДИНЫ И КОНЦА РЯДА

Дегтерев Д.С.[1@], Вайтиева Ю.А.[2], Чаркин Д.О.[1,2], Аксенов С.М.[2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[2]*Федеральный Исследовательский Центр Кольский Научный Центр РАН, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Апатиты, Россия*

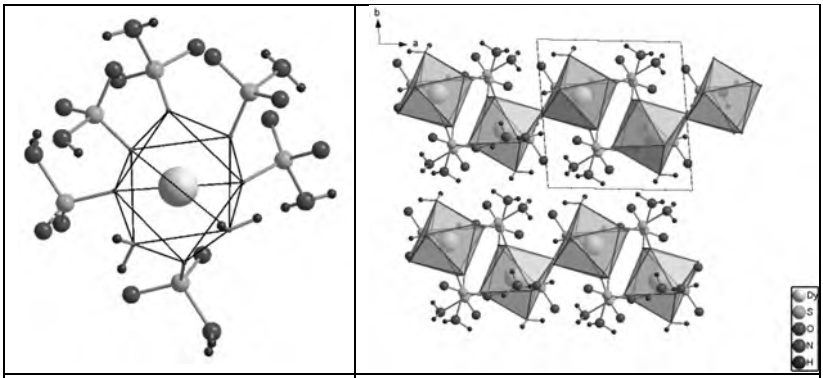
[@]dmitrii.degterev@chemistry.msu.ru

Соединения РЗЭ, содержащие тетраэдрические анионы (SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, HSO_4^-), достаточно хорошо изучены [1]. Однако, к настоящему моменту в литературе лишь выборочно описаны соединения, содержащие тетраэдрический $NH_2SO_3^-$ сульфамат-анион, которые представлены $La(NH_2SO_3)_2(NO_3)\cdot H_2O$ [2], $La(NH_2SO_3)_3\cdot 2.5H_2O$ [3], $Ln(NH_2SO_3)_3\cdot 2H_2O$ (*Ln* = Pr, Nd, Sm) и $Tm(NH_2SO_3)_3\cdot H_2O$ [4].

В настоящей работе путем изотермического упаривания раствора при комнатной температуре получены кристаллы новых соединений состава $Ln(NH_2SO_3)_3\cdot 2H_2O$ (*Ln* = Y, Eu, Dy – Tm, Lu). Синтезированные вещества являются изоструктурными и кристаллизуются в триклинной пр. гр. *P*-1, аналогично соединениям с *Ln* = Pr, Nd, Sm [4]. В Табл. 1 представлены структурные данные полученных соединений.

Из-за лантаноидного сжатия происходит монотонное уменьшение параметров элементарной ячейки в ряду Pr-Lu, однако, структурный тип не изменяется, что встречается для соединений РЗЭ довольно редко (в частности, это отмечено также для восьмиводных простых сульфатов с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3\cdot 8H_2O$ [5])

В кристаллических структурах изученных соединений с общей формулой $Ln(NH_2SO_3)_3\cdot 2H_2O$ (*Ln* = Y, Eu, Dy – Tm, Lu) каждый Ln^{3+} катион располагается в квадратной [LnO_8]-антипризме, координированной кислородами шести сульфамат-анионов и двух молекул воды. Каждый сульфамат-анион участвует в координации двух Ln^{3+} катионов, в результате чего формируются двумерные слои, параллельные (010), образованные из [LnO_8]-полиэдров, сочлененные [NH_2SO_3]-тетраэдрами. Как сульфамат-анионы, так и молекулы воды формируют систему водородных связей, которые располагаются между соседними слоями и участвуют в их объединении (рис. 1).



(а) (б)

Рис. 1. Устройство координационного полиэдра диспрозия (слева) и фрагмент кристаллической структуры $Dy(NH_2SO_3)_3 \cdot 2(H_2O)$ (справа).

Таблица 1. Кристаллографические данные соединений с общей формулой $Ln(NH_2SO_3)_3 \cdot 2H_2O$

Ln^{3+}	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	α, °	β, °	γ, °
Y	7.7957	9.0095	9.0443	116.992	95.289	92.596
Eu	7.8511	9.0756	9.1485	117.344	95.250	92.377
Dy	7.8096	9.0227	9.0737	117.067	95.277	92.520
Ho	7.7914	9.0084	9.0454	116.985	95.304	92.560
Er	7.7831	8.989	9.0319	111.11	95.334	93.38
Tm	7.7726	8.9825	9.0088	116.814	116.814	92.613
Lu	7.7531	8.9578	8.9735	116.617	95.274	92.831

[1] Pöttgen R., Jüstel T., Strassert C.A. Rare Earth Chemistry. Berlin, Boston: De Gruyter, 2020. 654 p.
[2] Zhou H., Cheng M., Pan S., Yang Z., 2025. *Sci. China Chem.*, **68**
[3] Wickleder M. S., 1999, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 1794-1798
[4] Wickleder M.S., *J. Alloys Comp*., 2000, **303-304**, 445-453
[5] Вайтиева Ю.В. и др. 2026, *Изв. АН. Сер. Хим*. **75**

МОНОКРИСТАЛЛ $Ca_9La(VO_4)_7$: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Дейнеко Д.В.[1,2,@], Лазоряк Б.И.[1], Морозов В.А.[1]
[1] *МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва*
[2] *Кольский научный центр РАН, Апатиты*
[@] deynekomsu@gmail.com

В связи с быстрым развитием твердотельного освещения, постоянным совершенствованием полноцветных дисплеев и растущим спросом на многофункциональные компоненты в интеллектуальных сенсорных системах, разработка эффективных и стабильных оптических функциональных материалов с точной спектральной модуляцией становится все более важной. Соединения со структурой β-$Ca_3(PO_4)_2$ в данном контексте являются перспективными, среди которых изоструктурные ванадаты, в частности $Ca_9R(VO_4)_7$ (R – РЗЭ), сочетают отсутствие центра симметрии с ионной проводимостью и сегнетоэлектрическими свойствами. В настоящей работе проведено комплексное исследование кристаллической структуры, диэлектрических и нелинейно-оптических свойств монокристалла $Ca_9La(VO_4)_7$, выращенного методом Чохральского, в широком температурном интервале.

Кристаллическая структура кристалла была решена в пр. гр. *R3c*, показано, что катионы La^{3+} статистически распределены по позициям *M*1–*M*3, тогда как позиция *M*5 занята исключительно кальцием. Сравнение с данными уточнения по данным порошка аналогичного состава показало, существенное снижение значения индексов искажения катионных полиэдров и тетраэдров VO_4. Методами ГВГ и диэлектрической спектроскопии обнаружен обратимый сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода, сопровождающийся малым тепловым эффектом и сложной структурной перестройкой. Показано, что проводимость кристалла слабо анизотропна, и вакансии в структуре формируют сеть каналов, обеспечивающих ионный транспорт катионов Ca^{2+}.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 24-13-00148).

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Ni(OH)F: ОПТИМИЗАЦИЯ DFT-РАСЧЕТОВ И ОЦЕНКА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Дихтяр Ю.Ю.[1,2,3@], Буров А.С.[1], Волков А.С.[1], Аксенов Д.А.[1], Абакумов А.М.[1]

[1]*Сколковский институт науки и технологий, Москва*

[2]*МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

[3]*АНО Идея, Москва*

[@]yurydikhtyar@gmail.com

Уточнение кристаллической структуры исходя из уже известных моделей – стандартная процедура. Однако в случае, когда необходимо уточнить структуру новых соединений, эта операция может быть не столь очевидной. Соединение Ni(OH)F, в зависимости от условий синтеза, обладает слоистой (получена впервые) или каркасной структурой. Для слоистой структуры есть аналогичное соединение – Cu(OH)F, исходную модель кристаллической структуры которого модифицировали путем замены атомов Cu на Ni, а также варьировали взаимное расположение O и F. Положения атомов в полученном наборе возможных кристаллических структур оптимизировали с применением двух типов расчетов: в рамках теории функционала плотности (ТФП) и с использованием универсальных машинно-обучаемых потенциалов. Затем рассчитывали фононные свойства и структуры с наименьшей свободной энергией Гиббса отбирали для последующего уточнения с помощью метода Ритвельда. Данную процедуру также проводили и для соединения с каркасной структурой.

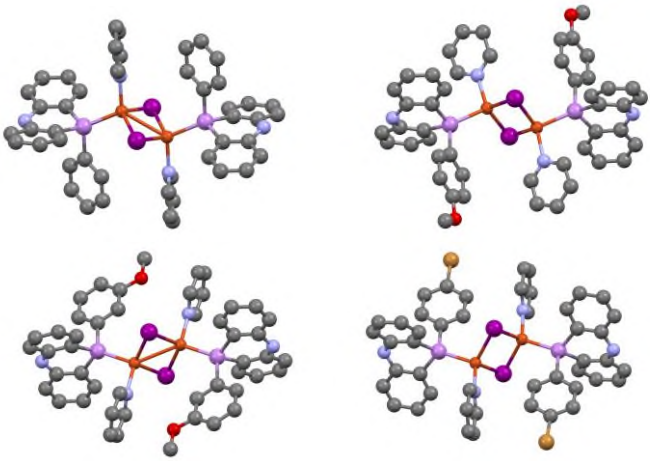
Данные порошковой рентгеновской дифракции однофазных образцов полученных соединений были использованы для уточнения кристаллической структуры по методу Ритвельда, используя в качестве стартовых моделей результаты компьютерного моделирования. Адекватность примененных методов ускорения расчетов оценивали по расстояниям структурообразующих мотивов (Ni-O и Ni-F), а также по R-факторам.

Кристаллическая структура комплексов Cu(I) с циклическими арсиновыми лигандами: стереохимические особенности и влияние на упаковку

Добрынин А.Б.[1,2,@]

[1]ИОФХ им. А.Е. Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.
[2] ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ», Казань, Россия
420111, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 10.
[@] aldo@iopc.ru

Была изучена молекулярная и кристаллическая структура комплексов Cu(I) с циклическими арсиновыми лигандами[1]. Было бы интересно узнать, как изменяется геометрия лиганда в зависимости от того, находится ли он в свободном состоянии или в комплексе с йодидом меди.



[1] Galimova M.F., Zueva E.M., Dobrynin A.B., Kolesnikov I.E., Petrova M.M., Musina E.I., Musin R.R., Karasik A.A., J. Mol. Str., 2026, **1360**, 145539-145550

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00284-П).

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ БЕТА-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(II) И Zn(II) КАК ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ MOCVD

Доровских С.И.[@], Сухих А.С., Сухих Т.С., Викулова Е.С.
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*
[@] dorov@niic.nsc.ru

Оксиды кобальта и цинка являются востребованными функциональными материалами, в том числе, в качестве резистивных компонент при разработке эмиссионных пленочных систем. Для их получения методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) проводится активная разработка летучих прекурсоров, в качестве которых стабильный интерес вызывают комплексы с бета-дикетонатными лигандами ($L^- = R^1C(O)CHC(O)R^2$). Это обусловлено их доступностью, стабильностью и возможностью управления их структурой и физико-химическими свойствами за счет варьирования терминальных заместителей R^1, R^2 [1]. Однако большинство бета-дикетонатов Co(II), Zn(II) – олигомеры в конденсированной фазе [2]. Дополнение координационной сферы металла нейтральными лигандами является эффективной стратегией перехода к прекурсорам с улучшенными термическими характеристиками, достигающимися за счет мономерного строения. Для получения таких разнолигандных комплексов на основе β-дикетонатов Co(II), Zn(II) эффективно использование N,N,N’,N’-тетраметилэтилендиамина (tmeda). При этом известно, что фторированные комплексы (R^1 и/или $R^2 = C_nF_{2n+1}$) обладают повышенной летучестью [3], но к настоящему моменту, набор таких прекурсоров $M(tmeda)(L)_2$ ограничен единичными производными (L = hfac: $R^1 = R^2 = CF_3$ [1]; L tfac: $R^1 = CH_3$, $R^2 = CF_3$ [2]; L = ttfac: $R^1 = C_4H_3S$, $R^2 = CF_3$ [4]).

На основании вышесказанного, в настоящей работе нами продолжено развитие химии фторированных β-дикетонатных производных Co(II) и Zn(II). Впервые получены комплексы $M(tmeda)(L)_2$ с объемным алкильным заместителем в лиганде (L = ptac: $R^1 = C(CH_3)_3$, $R^2 = CF_3$) и, на примере кобальта, с увеличенным перфторалкильным фрагментом (L = ofhac: $R^1 = CF_3$, $R^2 = C_2F_5$, L = pfpac: $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2F_5$; L = hfbac: $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_3F_7$). Соединения охарактеризованы набором физико-химических методов, проведено подробное кристаллохимическое исследование с целью выявления

особенностей структуры, влияющих на ключевые для MOCVD характеристики (температура плавления, летучесть, стабильность).

Установлено, что в ряду $Co(tmeda)(L)_2$ наращивание заместителя в L приводит к изменению мотива упаковки с цепочечного на «кирпичную кладку». При этом использование асимметричных лигандов с алкильной группой (L = pfpac, hfbac) позволяет существенно понижать температуры плавления комплексов до близкой к комнатной. Однако при этом повышения летучести относительно аналога $Co(tmeda)(hfac)_2$ не наблюдается, что, по-видимому, обусловлено отсутствием отталкивающих контактов (F…F).

Введение объемной алкильной группы (L = ptac) оказывает схожий, но менее выраженный, эффект. Так, в структуре $Zn(tmeda)(ptac)_2$ короткие межмолекулярные контакты не выявлены, тип упаковки также описывается как «кирпичная кладка». По сравнению с $Zn(tmeda)(hfac)_2$, температура плавления нового комплекса заметно снижается (почти на 50°C), а летучесть сохраняется.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-79-10272

[1] Bandoli G. et al, 2009. Inorg. Chem. **48(1)**. 82–89
[2] Klotzsche M. et al, 2021. Dalton Trans., **50(30)**. 10374-10385
[3] Stienen C. et al, 2022. RSC Adv., **12(35).** 22974-22983
[4] Tzavellas L.C. et al, 1997. Inorg. Chim. Acta. **262(1)**. 53.

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ В РЕАЛЬНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ, КОНТРОЛИРУЮЩИХ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ К УДАРУ

Дубасова Е.В.[1,@], Косарева Е.К.[2], Муравьев Н.В.[2], Ананьев И.В.[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

[2]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

Москва, Россия

[@] *dubasova.ek@gmail.com*

Данная работа посвящена разработке нового метода оценки прочности межмолекулярных взаимодействий через расчет эффективных силовых постоянных с помощью дескрипторов электронной структуры в рамках теории «Атомы в молекулах».

$$\sum_i v(r)_i \sim \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2}$$

Установлено, что суммарная величина плотности электронной потенциальной энергии в критических точках (3; -1), соответствующих межмолекулярным взаимодействиям, служит параметром, определяющим подвижность молекул как жестких единиц в усредненном молекулярном поле кристаллической решетки [1].

На примере кристаллов известных высокоэнергетических материалов и их полиморфных модификаций выявлена взаимосвязь между жесткостью межмолекулярных контактов и макромеханическими характеристиками граней кристаллов [2, 3], а также для ряда соединений получена двухпараметрическая корреляция чувствительности к удару от анизотропии межмолекулярных взаимодействий и энергии нулевых колебаний.

Исследование выполнено при поддержке РНФ (25-13-00342).

[1] Karnoukhova V. A. et al., 2023, Mendeleev Communications. **33**. 353-356.

[2] Kosareva, E. et al., 2026, Crystal Growth & Design. – принята к публикации

[3] Kosareva, E. K. et al., 2025, Crystal Growth & Design, 25(23), 10124-10133.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО 2,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗОЛА И ИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРОВ БИОМАРКЕРА БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ

Дудко Е.Р.[1@], Потапов А.С.[1]

[1] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*

[@] dudko_er@mail.ru

Определение концентрации дипиколиновой кислоты (ДПК) в различных растворах и средах является важной аналитической задачей в микробиологии, пищевой промышленности, медицине и биологической безопасности. ДПК в норме практически не встречается в вегетативных (активно растущих) клетках бактерий, но в больших количествах накапливается в их спорах, что делает ее надежным маркером наличия бактериальной загрязненности.

Разработка селективных сенсоров для анализа биологических сред – актуальное направление современных исследований. Люминесцентные металл-органические координационные полимеры (МОКП) перспективны для создания многоразовых экспресс-тестов. Такие тест-системы не требуют дорогостоящего оборудования и пригодны для использования даже в домашних условиях.

На основе ионов щелочноземельных металлов (кальций, стронций, барий) и 4,7-ди(4-карбоксипиразол-1-ил)-2,1,3-бензоксадиазола (H_2L_O) были получены МОКП: $[Ca(H_2O)_2(L_O)]\cdot H_2O$, $[Sr(H_2O)_2(L_O)]$ и $[Ba(H_2O)_2(L_O)]$. Кристаллическая структура была определена методом РСА, фазовая чистота подтверждена РФА и CHN-анализом. Несмотря на схожие условия синтеза, соединения не являются изоструктурными: МОКП на основе ионов кальция является каркасным, а полимеры на основе ионов стронция и бария – слоистыми (рис. 1).

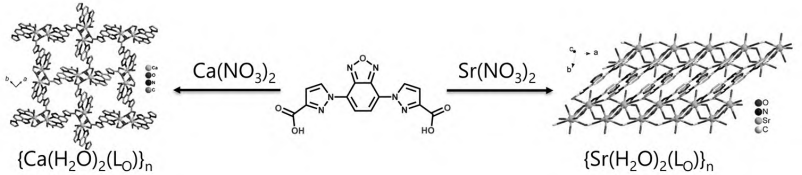


Рис. 1. Схема получения МОКП $[Ca(H_2O)_2(L_O)]\cdot H_2O$ и $[Sr(H_2O)_2(L_O)]$.

МОКП демонстрируют ярко выраженные люминесцентные свойства. Было показано, что суспензия $[Ca(H_2O)_2(L_O)]\cdot H_2O$ в этаноле увеличивает интенсивность люминесценции в присутствии ДПК. Предел обнаружения составляет 0,1 μM (рис. 2). Конкурентное детектирование в присутствии компонентов бактериальных клеток показало высокую селективность в определении ДПК, что говорит о возможности применения данного соединения для определения кислоты в биологических образцах и окружающей среде. Также была продемонстрирована возможность качественного и полуколичественного обнаружения ДПК.

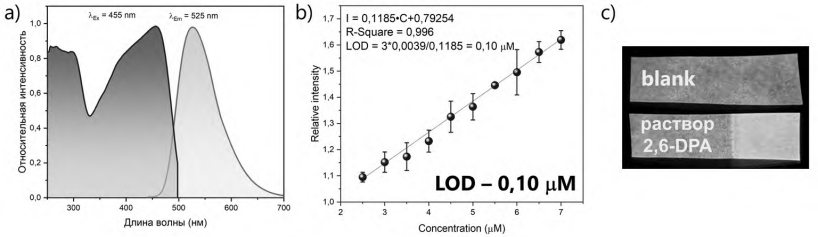


Рис. 2. Спектры возбуждения и эмиссии МОКП $[Ca(H_2O)_2(L_O)]\cdot H_2O$ (a), линейная аппроксимация зависимости интенсивности от концентрации ДПК в растворе (b) и тест-системы (c).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 25-13-00395).

НОВЫЙ ИОДАЦЕТАТНЫЙ КОМПЛЕКС УРАНИЛА – СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Евсеева А.В.[1], Сережкина Л.Б.[1], Григорьев М.С.[2], Сережкин В.Н.[1]
[1]*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, г. Самара, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия*
E-mail:evs.arisha@yandex.ru

Координационные соединения урана представляют собой один из ключевых классов химических соединений, что обусловлено важной ролью данного элемента в развитии ядерной энергетики.

Осуществлен синтез и изучено строение нового иодацетатного комплекса уранила $Co[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 6H_2O$ (I). Монокристаллы I были получены взаимодействием нитрата уранила с нитратом кобальта в присутствии гидрокарбоната натрия и избытка иодуксусной кислоты в водной среде при мольном соотношении реагентов 3:1:2:10.

Структура полученных кристаллов была установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Соединение кристаллизуется в кубической сингонии. Параметры элементарной ячейки: a = 15.5451(14) Å, V = 3756.5(10) Å^3, пр. гр. $Pa\bar{3}$, Z=4. Структура решена с R_f = 0.0348 (1420 отражений). Координационными полиэдрами атомов урана в структуре являются гексагональные бипирамиды состава UO_2O_6. В экваториальной плоскости бипирамид находятся атомы кислорода трех бидентатно-циклических (тип координации B^{01}–4 по систематике Сережкина [1]) моноиодацетат-ионов CH_2ICOO^-. Урансодержащая структурная единица $[UO_2(CH_2ICOO)_3]^-$ принадлежит к кристаллохимической группе $AB^{01}{}_3$ (A = UO_2^{2+}, B^{01} = CH_2ICOO^-) комплексов уранила [1]. Каждый ион Co^{2+} координирует атомы кислорода шести молекул воды, образуя октаэдрические комплексные катионы $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. За счет электростатических взаимодействий, а также системы водородных и галогенных связей формируется трехмерный каркас состава $[Co(H_2O)_6][UO_2(CH_2ICOO)_3]_2$.

Кристаллы были исследованы методом ИК спектроскопии. Полученные результаты хорошо согласуются с данными РСА.

[1] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Cryst. 2009. V. B65. P. 45-53.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ОСОБЕННОСТИ УПАКОВКИ И АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТЕЙ ХИРШФЕЛДА 3-(1*H*-БЕНЗО[*d*]ИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)-1-ФЕНИЛПРОПАН-1-ОНА – РЕГУЛЯТОРА РОСТА РАСТЕНИЙ

Егорова А.В.[1@], Скляр А.Е.[1], Цимбаленко В.Д.[1],
Егорова А.Ю.[1], Гринёв В.С.[1,2]

[1] Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, 410012, ул. Астраханская, 83, Саратов, Россия;

[2] Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН – обособленное структурное подразделение ФИЦ СНЦ РАН, 410049, просп. Энтузиастов, 13, Саратов, Россия

[@] kalashnikovalenca@gmail.com

Разработка новых эффективных и экологичных регуляторов роста растений – одна из приоритетных задач современной агрохимии. Особый интерес вызывают гетероциклические соединения типа бензо[*d*]пирроло[2,1-*b*]тиазолов и бензо[*d*]пирроло[2,1-*b*]имидазолов: их бензотиазольные и бензимидазольные фрагменты структурно близки к индольной и пуриновым частям 3-индолилуксусной кислоты (ИУК) и цитокининов – природных фитогормонов, способных стимулировать рост и устойчивость сельскохозяйственно значимых культур.

3-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)-1-фенилпропан-1-он (**1**) синтезирован в условиях «зелёной» химии путём нуклеофильного присоединения воды к пирролоновому фрагменту исходного 3a-фенил-2,3,3a,4-тетрагидро-1*H*-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазол-1-она, структура которого была изучена ранее [1], обладающего росторегулирующей активностью [2], в среде ПЭГ-400. Показано, что реакция идёт по механизму ANRORC. Предварительные биологические испытания подтвердили высокую способность соединения **1** регулировать рост растений [3]. Важно отметить, что полученное соединение **1** структурно приближено к ИУК – природному ауксину, – поскольку содержит ароматическую систему, связанную с карбонильной группой через трёхатомный углеродный мостик. Это сходство позволяет предположить потенциальную способность соединения **1** взаимодействовать с рецепторами ауксинового сигнального пути растений.

Строение соединения **1** изучено в кристалле (рис. 1). Молекула **1** неплоская – угол между плоскостями, в которых лежат фенильный и

бензимидазольный фрагменты, равен 137.03°. Неплоское строение обусловлено, в первую очередь, наличием двух метиленовых звеньев, соединяющих фенилкарбонильный и бензимидазольный фрагменты.

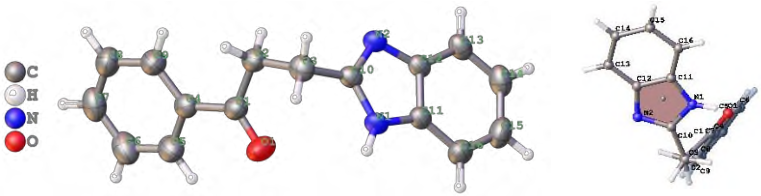


Рисунок 1 – Структура соединения **1** в кристалле и молекула, ориентированная вдоль связи CH_2—CH_2

Торсионный угол C10—C3—C2—C1 составляет 70.69°, значение близкое к 60°, что говорит о том, что ароматические заместители молекулы **1** в кристалле расположены синклинально, а сама молекула **1** находится в заторможенной гош-конформации.

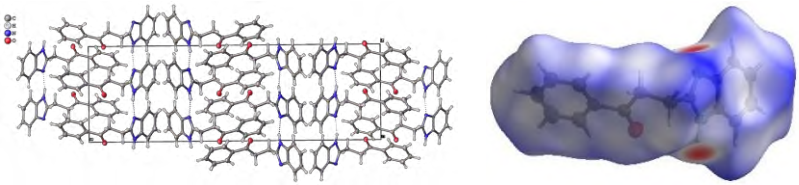


Рисунок 2 – Упаковка в кристалле **1** и поверхность Хиршфелда

Молекулы **1** упакованы таким образом, что фенилкарбонильные фрагменты ориентированы антипараллельно, а бензимидазольные ядра соседних молекул находятся под углом 69.48(11)°. Контакт H···π 3.0537(9) Å и межцентроидное расстояние 5.1338(11) Å благоприятны для возможного π···π-стекинга Т-типа. Бензимидазольные кольца формируют межмолекулярные водородные связи, хорошо визуализируемые поверхностью Хиршфелда (рис. 2).

Таким образом, строение **1** в кристалле позволяет объяснить наблюдаемую активность ауксинового типа.

[1] Grinev V. S., Egorova A. Y., 2013, Acta Cryst C. **69**. 880-883.
[2] Гринев В.С., Любунь Е.В., Егорова А.Ю., 2011, Агрохимия. **3**. 46-50
[3] Yegorova A.V., Sklyar A.E., Yegorova A.Y., Grinev V.S., 2025, Chem.Proc. **18**. 132.

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В МАТЕРИАЛАХ С ТОПОЛОГИЕЙ MFI

Енбаев З.С.[1,2,@], Николаенко Я.И.[1], Костюков И.А.[1], Никифоров А.И.[1], Касьянов И.А.[1]

[1]*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
[2]*ИНМЭ РАН, Москва, Россия*
[@] zakhar.enbaev@chemistry.msu.ru

Широко используемые в качестве адсорбентов и катализаторов кремнезёмные материалы с топологией MFI демонстрируют обратимые превращения типа «ферроэластик-параэластик» между моноклинной и орторомбической сингониями, индуцируемые температурой и/или адсорбцией (N_2, Ar, бензол, ксилолы и др.). Такие превращения определяют по изменению профиля характерных рефлексов в порошковой рентгеновской дифракции, а также по аномалиям низкотемпературных изотерм адсорбции в форме дополнительного подъёма в области низких относительных давлений.

Несмотря на многочисленные исследования, проявление этих переходов оказывается существенно зависимым от характеристик конкретных образцов. В одних работах наблюдают отчётливое изменение симметрии структуры и характерные аномалии в адсорбционных изотермах, тогда как в других аналогичные материалы демонстрируют отсутствие перехода. Это указывает на возможную роль микроструктуры в перестройке каркаса.

Цель настоящей работы - установить влияние микроструктурных факторов на проявление фазового перехода в материалах со структурой MFI и определить условия, необходимые для реализации согласованной деформации каркаса.

Исследована серия образцов с топологией MFI, различающихся морфологией кристаллов, типом гетероатомов, размером частиц и степенью дефектности структуры. Структурные изменения изучали методом *in situ* порошковой рентгеновской дифракции с варьированием температуры образца; морфологию и наличие планарных дефектов анализировали методами электронной микроскопии; адсорбционный переход исследовали методом низкотемпературной адсорбции N_2/Ar.

Показано, что фазовый переход наблюдают только в образцах пластинчатой морфологии с относительно крупными кристаллами. Температурная эволюция дифракционных пиков указывает на понижение симметрии структуры при охлаждении.

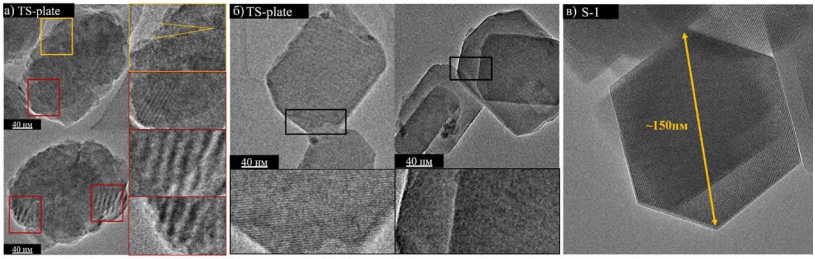


Рис. 1. ПЭМ-микроснимки образцов: (а) титансиликалита-1 с планарными дефектами кристаллической структуры, где цветные рамки отмечают дефектные области; (б) титансиликалита-1 пластинчатой морфологии; (в) силикалита-1 с малым размером кристаллов.

В образцах, содержащих планарные дефекты кристаллической решётки (рис. 1а), фазового перехода не наблюдают. Отсутствие фазового перехода фиксируем также в кристаллах силикалита-1 с размером порядка 100×150 нм, имеющих форму шестигранных призм с отсутствующими планарными дефектами (рис. 1в).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что реализация фазового перехода требует согласованной деформации каркаса на масштабах, превышающих характерные размеры микроструктурных неоднородностей.

Планарные дефекты, а также малый размер кристаллов могут ограничивать корреляционную длину таких деформаций и тем самым препятствовать образованию дальнего порядка. В этом случае локальные искажения каркаса, включая деформации, индуцированные адсорбцией молекул в порах, не приводят к макроскопическому изменению симметрии структуры и переход не фиксирует методами дифракции при изменении температуры.

Таким образом, проявление фазового перехода в MFI определяется не только топологией каркаса, но и микроструктурным состоянием материала, которое контролирует возможность согласованной деформации структуры.

Исследование выполнено в рамках госзадания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» (номер АААА-А21-121011990019-4). Анализ фазового состава образцов силикалитов с топологией MFI выполнен при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты».

КЕРАМИЧЕСКИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МНОГОГОМПОНЕНТНЫХ ОРТОФОСФАТОВ РЗЭ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРАМИ МОНАЦИТА И КСЕНОТИМА

Еникеева М.О.[1,2,@]

[1]*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия*

[2]*Филиал НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ – ИХС, г. Санкт-Петербург, Россия*

[@] Enikeeva123@mail.ioffe.ru

Многокомпонентные оксидные соединения представляют значительный интерес для разработки конструкционных и/или функциональных материалов. К таким соединениям нередко относят соединения ортофосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) с общей формулой *REE*PO_4 (*REE*=La→Lu, Y, Sc), которые обладают рядом уникальных физико-химических свойств таких как высокая температура плавления [1], устойчивость к агрессивным и водным средам [2] и могут иметь достаточно разнообразный химический состав благодаря формированию твердых растворов. Одними из наиболее актуальных направлений в области материаловедения ортофосфатов РЗЭ является получение термобарьерной керамики, материалов с высокой коррозионностойкостью, перспективных для иммобилизации радиоактивных отходов.

Вследствие особенностей кристаллического строения безводных ортофосфатов РЗЭ со структурами монацита (*REE*=La→Gd, пр. гр. $P2_1/n$ (14), КЧ=IX) и ксенотима (*REE*= Tb→Lu, Sc, Y, пр. гр. $I4_1/amd$ (141), КЧ=VIII) материалы на их основе обладают двумя потенциально важными теплофизическими характеристиками: низким коэффициентом теплопроводности, значения которого уменьшаются с повышением температуры [3], и относительно низким коэффициентом линейного термического расширения (КЛТР), значения которого составляют от ~$6 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} (для структуры ксенотима) до ~$10 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} (для структуры монацита) [4].

С точки зрения теплоизоляционных материалов особый интерес представляют фазы переменного состава с существенной разницей в величине атомного номера, например, YPO_4-*REE*PO_4 из-за большего рассеяния фононов в материале. Вместе с тем, в данных системах может формироваться область несмешиваемости [5], что также привлекает

внимание при создании композитных материалов с контролируемыми размерами зерен и КЛТР [6].

В связи с вышеизложенным актуальным является изучение влияния температуры спекания и состава нанокристаллических предкерамических порошков на основе фаз переменного состава со структурами монацита и ксенотима на термические свойства материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 24-13-00445.

Автор выражает искреннюю благодарность Гусарову Виктору Владимировичу за поддержку и участие в обсуждении результатов.

[1] Bondar I.A., Mezentseva L.P. 1988, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **16.** 81–141.

[2] Liu X., Byrne R.H.1997, Geochim. Cosmochim. Acta. **61**. 1625–1633.

[3] Han J. et al. 2020, Sci. Rep. **10**. 1–13.

[4] Chong S. 2024, RSC Adv. **14**. 18978–19000.

[5] Еникеева М.О. и др. 2024, ЖНХ, **69**. 422–432.

[6] Hay R.S. et al. 2010, Ceramic Transactions, **215**.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЛЬВАТА ОКСКАРБАЗЕПИНА С ХЛОРОФОРМОМ: КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ

Желтикова Д.Я.[1,2,@], Лосев Е.А.[1,2]

[1]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск*

[2]*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*

@ d.zheltikova@g.nsu.ru

Неотъемлемым направлением в разработке методов получения и модификации физико-химических свойств лекарственных соединений является изучение процессов образования сольватов действующих фармацевтических веществ и путей их разложения [1]. Варьирование типа растворителя и условий процесса кристаллизации может приводить как к получению новых полиморфных модификаций, так и к формированию сольватов исследуемого соединения. Разложение сольватов, в свою очередь, может приводить к аморфизации вещества, а также к получению различных полиморфных модификаций в зависимости от условий проведения процесса десольватации.

Объектом данного исследования является окскарбазепин (OxCBZ) – лекарственное вещество, обладающее противоэпилептической и противосудорожной активностью и использующееся при терапии заболеваний нервной системы [2]. OxCBZ является близким аналогом карбамазепина (CBZ) и имеет, в отличие от CBZ, модификацию в виде карбонильной группы в азепиновом фрагменте молекулы. На данный момент известно о трех полиморфных модификаций OxCBZ и о нескольких (около 8) со-кристаллах и сольватах OxCBZ, полученных различными методами кристаллизации. Однако только для одной кристаллической формы OxCBZ, кроме полиморфных модификаций, была определена структура, которая депонирована в Кембриджской базе структурных данных. Для сравнения, родственное соединение – CBZ имеет уже более 60 сокристаллов и сольватов с достоверно определёнными кристаллическими структурами [3].

В данной работе [4] впервые выращены кристаллы сольвата OxCBZ с хлороформом пригодные для рентгеноструктурного анализа. Кристаллизация быстрым охлаждением позволила воспроизводимо получать кристаллы данного сольвата. Расшифровка кристаллической структуры позволила установить основные типы межмолекулярных

взаимодействий, стабилизирующих упаковку молекул. Исследование стабильности сольвата OxCBZ с хлороформом методом рентгенофазового анализа продемонстрировало формирование новых нестабильных фаз в процессе десольватации, склонных к превращению в термодинамически стабильную I полиморфную модификацию OxCBZ. Нестабильные фазы могут являться другими сольватами OxCBZ с хлороформом с отличным соотношением молекул или новой полиморфной модификацией OxCBZ. Устойчивость сольвата также была исследована в отношении фазовых переходов при охлаждении до 100 K. Была проанализирована сжимаемость кристаллической структуры при криогенном охлаждении.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-13-00140).

[1] Bernstein J., 2020, Oxford University Press.

[2] Lutker K.M., Matzger A.J. 2010, J. Pharm. Sci. **2**. 794-803.

[3] Hall A.V., Cruz-Cabeza A.J., Cryst. Growth Des. 2024, **17**. 7342-7360.

[4] Желтикова Д.Я., Лосев Е.А., Болдырева Е.В., 2026, Журнал структурной химии. **3**.

ВЗАИМОСВЯЗИ «СТРУКТУРА-СВОЙСТВО» КАК ОСНОВНОЙ ИНСТРУМЕНТ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ MOCVD ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

Жерикова К.В.[1,2,@], Жеравин А.А.[2]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*

[2]*ФГБУ «НМИЦ им. академика Е.Н. Мешалкина» Минздрава России*

[@] ksenia@niic.nsc.ru

Одними из наиболее динамично развивающихся направлений получения полифункциональных материалов являются химические газофазные процессы, такие как осаждение из газовой фазы с использованием соединений металлов с органическими лигандами (MOCVD – metal-organic chemical vapor deposition), приоритет которых неоспорим при выборе способа нанесения на геометрически сложные объекты. Эффективность процессов MOCVD может быть существенно повышена при привлечении количественных данных о парообразовании (температурные зависимости давления насыщенного пара) и термическом поведении в конденсированной фазе (термическая стабильность, фазовые переходы) используемого исходного металлсодержащего соединения (предшественника). Очевидно, что эти температурно-зависимые параметры в значительной степени определяются структурой соединения, а, следовательно, выявление любых взаимосвязей «структура-свойство», качественных или количественных, может существенно помочь эффективному дизайну предшественника, обладающего необходимым набором свойств, и чрезвычайно актуально в тех случаях, когда экспериментальные данные в силу физико-химических особенностей соединения получить невозможно. Ярким примером труднодоступных данных являются температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические функции испарения или сублимации для Ag-содержащих комплексов из-за их чрезвычайно высокой светочувствительности и термической нестабильности. В то же время спрос на эти комплексы велик и постоянно растет, поскольку их можно использовать в газофазных процессах формирования серебросодержащих агентов (наночастиц/кластеров/пленок) как компонента антибактериальных биосовместимых материалов сложных составов на поверхностях онкоимплантатов [1].

В центре внимания данной работы – один из немногих эффективных предшественников – (гексафторацетилацетонато)

(циклооктадиен-1,5)серебро, $[Ag(cod)(hfac)]_2$. Термодинамические свойства (сублимация и испарение) этого соединения оценивались с использованием оригинального подхода, основанного на корреляциях и обобщениях [2–4]. Подход разработан с учетом новых данных по различным металлокомплексам, включая изолигандные соединения других металлов (I), [Cu(cod)(hfac)] и [Ir(cod)(hfac)] [5,6].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-15-00328).

[1] Sergeevichev D.S., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S. et al., 2024, Int. J. Mol. Sci. **25.** 1100

[2] Makarenko A.M., Zaitsau D.H., Zherikova K.V., 2023, Coatings. **13**. 535

[3] Makarenko A.M., Trubin S.V., Zherikova K.V., 2023, Coatings. **13**. 1458

[4] Zherikova K.V., Verevkin S.P., 2020, RSC Adv. **10.** 38158-73

[5] Жерикова К.В., Трубин С.В., Пищур Д.П., Морозова Н.Б., 2024, ЖФХ. **98.** 59-64

[6] Vikulova E.S., Karakovskaya K.I., Ilyin I.Y. et al., 2021, Phys. Chem. Chem. Phys. **23.** 9889-99

ТЕРАГЕРЦОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Живетьев К.В.[1,@], Таланов М.В.[1]

[1]*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)*

[@] zhivetev.kv@mipt.ru

Сегнетоэлектрики со структурой перовскита являются ключевыми материалами пьезотехники и электроники. Наиболее распространенными в современной пьезотехнике являются керамические твердые растворы на основе цирконата-титаната свинца ($PbZr_{1-y}Ti_yO_3$, ЦТС), составы которых вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) характеризуются высокими значениями пьезоэлектрических и диэлектрических откликов. Однако, материалы на основе системы ЦТС обладают сравнительно невысокой температурой Кюри (~ 350 °C) и содержат значительное количество токсичного для человеческого организма свинца. В связи с этим важным направлением исследований является изучение других перовскитоподобных материалов, обладающих МФГ, например, (1-x)BiScO3-xPbTiO3 (BS-PT) – состава с высокой температурой Кюри, или бессвинцовых составов – (K,Na)NbO3 (KNN). Одним из наиболее актуальных вопросов современного материаловедения является установление структурных механизмов формирования диэлектрических откликов составов вблизи МФГ, что критически важно для кристаллохимического дизайна сегнетоэлектриков с повышенными функциональными характеристиками. Целью данной работы являлось определение вклада динамики решетки в формирование диэлектрических свойств керамических материалов на основе систем BS-PT и KNN.

В работе нами использовалась комбинированная методика измерений температурных спектров комплексного пропускания в терагерцовом диапазоне (3–60 $см^{-1}$) и спектров ИК отражения (70 – 8000 $см^{-1}$) с последующим моделированием спектров набором осцилляторов Лоренца (фононных мод). Кроме того, проводились измерения радиочастотной диэлектрической проницаемости, которые позволили количественно оценить суммарный вклад динамики кристаллической решетки в диэлектрическую проницаемость.

Полученные температурные и концентрационные зависимости диэлектрического вклада решетки коррелируют с известными

морфотропными и полиморфными фазовыми переходами в исследуемых системах (рис. 1). Важно отметить, что в бессвинцовых твердых растворах системы (1-x)KNN-x$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) достигаются сопоставимые с материалами на основе ЦТС значения диэлектрической проницаемости в ТГц диапазоне частот [1]. При этом, в обеих системах вклад фононных мод в диэлектрическую проницаемость относительно радиочастотных значений может составлять от 10% при высоких температурах (700 K) до 40-60% при T < 100 K. Особенностью спектров всех исследуемых образцов является существование специфичной терагерцовой моды в частотном диапазоне 30-60 $см^{-1}$, которая вносит наибольший вклад в формирование диэлектрического отклика. Параметры этой моды коррелируют с радиочастотными значениями диэлектрической проницаемости при изменении температуры и состава (рис 1), а высокие значения параметра затухания указывают на значительную роль процессов типа «порядок-беспорядок» в формировании этого возбуждения.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 25-72-10053.

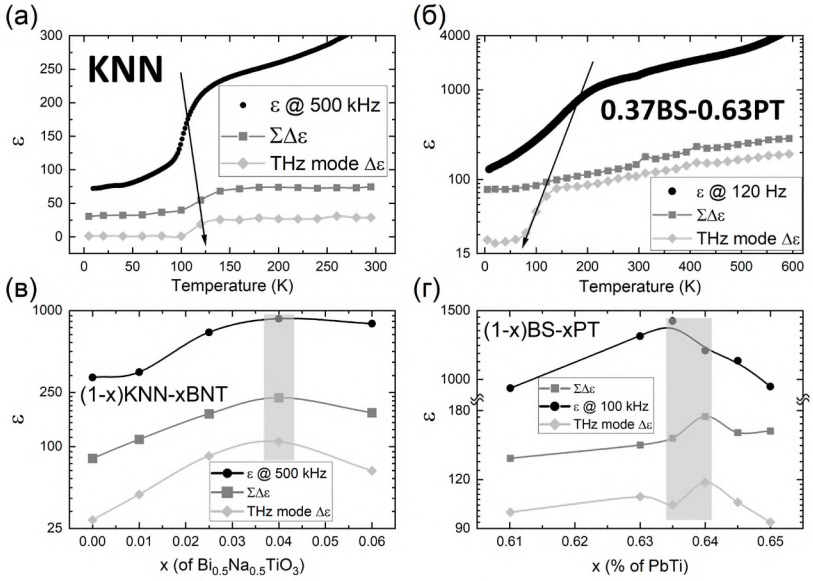


Рис 1. Зависимости диэлектрических свойств, измеренные в радиочастотном и ТГц-ИК диапазонах частот в системах BS-PT и KNN-BNT: (а, б) – температурные, (в, г) – концентрационные.

[1] Buixaderas E. et al., 2016, Phys. Rev. B. **94**. 5.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЗАРЯДОВОЙ КОМПЕНСАЦИИ И (ДЕ)ИНТЕРКАЛЯЦИИ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ KTP-$NaVPO_4F_{1-x}O_x$

Заболотный Н.А.[1,2,@], *Шраер С.Д.*[1], *Федотов С.С.*[1]
[1]*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[@] zabolotnyinik@gmail.com

Последние несколько лет в области вторичных химических источников тока привлекают внимание натрий-ионные аккумуляторы. Перспективными катодными материалами для них считаются полианионные соединения на основе ванадия. Ранее материалы $NaVOPO_4$ и $NaVPO_4F$ со структурой $KTiOPO_4$ (KTP) были тщательно исследованы [1,2]. Замещение кислорода на фтор в координационном полиэдре ванадия увеличивает рабочий потенциал с помощью усиления индуктивного эффекта в $NaVPO_4F$, тем самым повышая энергоемкость. В свою очередь $NaVOPO_4$ имеет более высокую устойчивость к циклированию. В попытке объединить положительные электрохимические характеристики этих материалов, было предложено исследование твердых растворов $NaVPO_4F_{1-x}O_x$. Однако при дизайне смешанновалентных катодных материалов требуется понимание закономерностей эволюции фазового состава и зарядового состояния переходного элемента в процессе циклирования.

Цель данной работы — исследование механизмов зарядовой компенсации и (де)интеркаляции семейства материалов с формулой $NaVPO_4F_{1-x}O_x$ (где x=[0.25; 0.5; 0.75]), кристаллизующихся в структурном типе KTP.

Однофазные образцы KTP-$NaVPO_4F_{1-x}O_x$ были получены методом ионного обмена из изоструктурных прекурсоров $NH_4VPO_4F_{1-x}O_x$, полученных гидротермальным синтезом из V_2O_5, как источника ванадия. Полученные в дифрактограммы были полностью проиндицированны в орторомбической сингонии (пространственная группа $Pna2_1$). Объемы элементарных ячеек образцов варьируются в диапазоне 830-840 $Å^3$ без заметной корреляции (R_{wp} = 3-4 %). Гальваностатическое циклирование композитных электродных материалов KTP-$NaVPO_4F_{1-x}O_x$/C в полу-ячейках против металлического натрия выявило удельную емкость в диапазоне 90-120 $мАч*г^{-1}$ (плотность тока 0.1C). Однако средний рабочий потенциал

составил 4.0 В (отн. Na^+/Na) для всех исследуемых материалов. Твердорастворный механизм (де)интеркаляции ионов натрия был подтвержден методом *operando* рентгеновской дифракции в процессе циклирования материалов в диапазоне потенциалов 2.5-4.5 В (отн. Na^+/Na). Смешанная степень окисления ванадия была подтверждена снятием *ex situ* спектров рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-10125).

[1] Shraer et al., 2022, Nat. Commun. **13**. 4097.
[2] Shraer et al., 2024, Energy Stor. Mater. **68**. 103358.

Координационные полимеры с бициклическими аминами на основе йодидов меди и серебра

Запесоцкий М.Я.[1], *Орлова А. В.*[1], *Хрусталев В.Н.*[3], *Шестимерова Т.А.*[1]
[1]МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия
[3]ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского», Москва, Россия
mikhail.zapesotskii@chemistry.msu.ru

Перспективной направлением применения гибридных материалов на основе галогенидов меди (I) и серебра является использование их в сцинтилляционных детекторах и оптоэлектронных устройствах, включая LED и OLED. Особый интерес представляют соединения, содержащие с кластерные фрагменты галогенидов меди, обладающие выраженной структурной гибкостью и способные формировать разные координационные мотивы в зависимости от природы органического лиганда и условий синтеза.

В настоящей работе синтезированы и исследованы новые координационные полимеры состава $[Cu_4I_4](A)_2$ **(I)**, $[Cu_6I_6](A)_3$, (A – 1,5-диметил-3,7-диазоадамантан) **(II)**, $[Cu_4I_4](B)_2 \bullet B$ (B – тетраметилен-диэтилентетрамин) **(III)** и $[Ag_2Cu_6I_8]((DABCO)_2H)_2$ (DABCO – 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан) **(IV)**.

Соединение **I** получено из водного раствора в виде однофазного порошка. Оно характеризуется максимумом поглощения 365 нм и широкой полосой фотолюминесценции с максимумом при 602 нм. Методом разделения слоев были получены кристаллы данного соединения и установлена структура (C2/c, a = 26.9976(17) Å, b = 13.7560(10) Å, c = 16.4141(17) Å, β = 90.159(3) °, R = 5.83 %). В структуре соединения I реализуются кластерные фрагменты $[Cu_4I_4]$, имеющие форму искажённого куба. Каждый атом меди координирует атом азота органического лиганда, что приводит к образованию одномерных цепей, ориентированных вдоль диагоналей плоскости ab. В ходе кристаллизации соединения **I** в качестве побочного продукта выделены кристаллы соединения **II** (R – 3, a = 17.23652(10) Å, c = 25.69038(15) Å, R = 5.21 %). Соединение было идентифицировано по значительному смещению максимума люминесценции в зеленую область (около 550 нм). Соединение **II** содержит кластерные фрагменты $[Cu_6I_6]$. Соединение **III** было получено кристаллизацией из ацетонитрила в виде прозрачных кристаллов (I - 4, a = 15.0335(2) Å, c = 15.4066(3) Å , R = 1.00 %). Его структура содержит кубические

кластерные фрагменты [Cu_4I_4], объединенные органическими лигандами в цепи. Несмотря на наличие четырех донорных атомов азота в молекуле лиганда, в координации участвуют только два из них, что приводит к формированию координационных цепей аналогичного типа, как и в соединении **I**. Особенностью структуры соединения **III** является присутствие молекулы амина в качестве сольватной молекулы. При этом оптические свойства соединений существенно различаются: для соединения **III** максимумы возбуждения и испускания составляют 330 и 566 нм соответственно, что свидетельствует о чувствительности люминесцентных характеристик к локальному окружению кластерных фрагментов.

Для получения кластерных систем с частичным замещением меди серебром были исследованы реакции с участием DABCO. В результате из водного раствора в чистом виде были получены плоские бесцветные кристаллы соединения **IV** (P2(1)/c, a = 6.9794(3) Å, b = 21.0768(8) Å, c = 7.1693(3) Å, β=94.469(4)°, R = 4.58 %). Кристаллическая структура соединения **IV** построена из линейных анионных цепей $AgCu_3I_4^-$, связанных в гофрированные слои димерами $(DABCO)_2H^+$. В кластере $AgCu_3I_4^-$ реализуется координационное число 4 для каждого из атомов меди, и координационное число 2 для атома серебра, кроме того расстояние Cu-Cu составляет 2.57 Å.

Полученные результаты демонстрируют, что варьирование органического лиганда и условий синтеза позволяет контролировать тип формирующихся кластерных фрагментов (Cu_4I_4, Cu_6I_6, $AgCu_3I_4$) и их супрамолекулярную организацию, что непосредственно отражается на люминесцентных свойствах материалов.

Работа поддержана государственной программой #АААА-А21-121011590082-2

ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ СО СТРУКТУРОЙ, ПРОИЗВОДНОЙ ОТ TH_6MN_{23}, В СИСТЕМАХ T-NI(CO)-GE, T-NI(CO)-GE-SI (T – ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ)

Захарова Е.Ю.[1,@], Полевик А.Ю.[1], Полевик А.О.[1], Шефова А.С.[1], Лукачева С.М.[1], Казаков С.М.[1], Нестеренко С.Н.[1], Лысенко К.А.[1,2], Кузнецов А.Н.[1]

[1]МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

[2]Национальный исследовательский университет ВШЭ, 101000 Москва, Россия

[@] zah-elena@yandex.ru

Современное многообразие марок конструкционных сплавов требует глубокого понимания не только их химического состава, но и микроструктуры. Особое внимание уделяется возможности образования упорядоченных интерметаллических фаз. Их формирование можно целенаправленно использовать для улучшения функциональных свойств материала. В связи с этим ключевой задачей становится исследование условий образования, областей стабильности и физико-химических характеристик включений из интерметаллидов, таких как G-фазы в сталях, а также никелевых и кобальтовых сплавах. К G-фазам относят соединения со структурой $Mg_6Cu_{16}Si_7$.

В данной работе проведен поиск, направленный синтез и исследование кристаллического и электронного строения соединений структурных типов $Mg_6Cu_{16}Si_7$ и $U_6Fe_{16}Si_7C$ в системах T-Ni(Co)-Ge, T-Ni(Co)-Ge-Si (T = Ti, Zr, Hf, Mn). Данные ИМС (интерметаллические соединения) имеют структуру производную от Th_6Mn_{23} и отличаются друг от друга заполнением позиции 4*b*. Образцы получали несколькими методами: дуговое сплавление, искровое плазменное спекание, механоактивация в планетарной мельнице с последующим высокотемпературным отжигом в печи (оборудование: Edmund Buhler MAM-1, LABOX-625, Fritsch Pulverisette 7 Classic Line). В ряде систем получены монокристаллы, образовавшиеся на поверхности корольков сплавов при температуре 1000–1100 °C.

По данным порошковой дифракции (Huber G670, $CuK_{\alpha1}$ (λ = 1.540598 Å)) образцы, полученные методом механоактивации с последующим отжигом, с заложенными составами $Mn_6Ni_{16}Ge_7$ и $Mn_6Ni_{16}Ge_7Si$, получились однофазными. Кристаллические структуры

уточняли полнопрофильным методом Ритвельда, получившиеся параметры следующие: для $Mn_6Ni_{16}Ge_7$ – a = 11.41837(8) Å, R_{exp} = 2.05%, R_p = 2.94%, R_{wp} = 4.01%, R_{Bragg} = 1.991%, для $Mn_6Ni_{16}Ge_7Si$ – a = 11.43152(8) Å, R_{exp} = 1.92%, R_p = 2.33%, R_{wp} = 3.06%, R_{Bragg} = 2.33%. В других системах методом дугового сплавления с последующим высокотемпературным отжигом получены образцы, содержащие целевые фазы, структура которых впервые подтверждена уточнением методом Ритвельда: для $Ti_6Ni_{16}Ge_7$ – a = 11.4733(3) Å, R_{exp} = 3.86%, R_p = 5.51%, R_{wp} = 7.47%; для $Zr_6Ni_{16}Ge_7$ – a = 11.4733(3) Å, R_{exp} = 3.85%, R_p = 4.77%, R_{wp} = 6.47%; для $Hf_6Ni_{16}Ge_7$ – a = 11.60794(6) Å, R_{exp} = 2.38%, R_p = 4.85%, R_{wp} = 6.60%; для $Zr_6Co_{16}Ge_7$ – a = 11.636(3) Å, R_{exp} = 1.17%, R_p = 1.61%, R_{wp} = 2.34%; для $Hf_6Co_{16}Ge_7$ – a = 11.5632(5) Å, R_{exp} = 1.59%, R_p = 1.73%, R_{wp} = 2.38%.

Впервые выращены монокристаллы и определены структуры соединений (G-фаз) методом рентгеноструктурного анализа (Bruker D8 quest) со следующими параметрами: для $Mn_6Ni_{16}Ge_7$ – a = 11.385(1) Å, R_1 = 2.11%, wR_2 = 5.37%; $Hf_6Co_{16}Ge_7$ (a = 11.5215(8) Å, R_1 = 2.01%, wR_2 = 4.89%), $Hf_6Ni_{16}Ge_7$ (a = 11.546(1) Å, R_1 = 2.33%, wR_2 = 6.10%) и $Zr_6Ni_{16}Ge_7Si$ (a = 11.5611(6) Å, R_1 = 2.28%, wR_2 = 5.87%).

Состав и микроструктура всех сплавов и монокристаллов подтверждены методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа (JSM JEOL 6490 LV и SM-40 Melytec).

На полученных сплавах измерена микротвердость по Виккерсу на приборе Buehler Micromet 5103.

В данной работе охарактеризовано электронное строение полученных соединений и химическая связь в них с помощью квантовохимических расчетов. Расчеты зонной структуры показывают металлический характер проводимости обеих фаз и высокую степень смешения 3*d*-состояний никеля и марганца вблизи уровня Ферми. Основной вклад в химическую связь вносят взаимодействия с участием никеля.

Авторы благодарят программу развития МГУ имени М. В. Ломоносова за использование дифрактометров Bruker D8 Advance и Bruker D8 QUEST, а также исследовательского комплекса энергодисперсионного микроанализа веществ SM-40 Melytec.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 25-23-00343).

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИРАЛЬНОЙ ДИСКРИМИНАЦИИ ДЛЯ ПСЕВДОСИММЕТРИЧНОГО ТИПА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПРИМЕРЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИМОЛОЛ МАЛЕАТА

Захарычев Д.В[1,@] , Лодочникова О.А[1]

[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН*

[@]dmzakhar@gmail.com

Для хиральных веществ, относящихся к лекарственным субстанциям, в большинстве случаев наблюдается стереоспецифичность биологической активности, что определяет тенденцию к использованию в качестве лекарственной формы исключительно оптически чистых соединений. В связи с этим особое значение приобретают эффекты хиральной дискриминации в твердой фазе, позволяющие в т.ч. добиваться увеличения оптической чистоты субстанции при кристаллизации, включая получение индивидуальных энантиомеров из рацемической фазы.

Ранее нами на основании рентгеноструктурных данных соответствующих фаз в сопоставлении с данными ДСК было установлено [1], что стереоизомеры антиглаукомного препарата группы бета-адреноблокаторов тимолол малеата образуют непрерывный ряд твердых растворов с оригинальным способом замещения молекулами стереомеров друг друга в узлах кристаллической решетки. Кристаллическая упаковка такой системы основана на рацемическом соединении состава 1:1, в которой при движении по оси составов стереоизомеры подменяют друг друга, принимая за счет конформационной подвижности конфигурации, максимально приближенные к таковым для своих оптических антиподов. В настоящей работе предпринимается попытка углубленного термодинамического описания данной системы.

На основании экспериментальных данных по концентрации индивидуальных энантиомеров в используемом растворителе (ТГФ) были определены значения их коэффициентов активности для насыщенных расторов образцов различного энантиомерного состава, которые могут рассматриваться как количественная оценка хиральной дискриминации в кристаллической фазе. Установлено, что для рацемического кристалла активность компонентов практически на порядок ниже, чем для энантиочистого. Это означает, что при

кристаллизации из раствора в первую очередь будет выпадать рацемическое соединение, и энантиомерное обогащение классическим методом перекристаллизации невозможно. Но для области составов x=0.7-1 коэффициент активности минорного компонента практически на порядок ниже, чем преобладающего, соответственно при помещении образца такого состава в ограниченное количество растворителя раствор будет практически на порядок обогащен преобладающим компонентом; при необходимости такой вариант экстракции может использоваться для энантиомерного обогащения. Очевидно, что столь значимые эффекты хиральной дискриминации следует принимать во внимание и при анализе биологической активности лекарственных перпаратов.

[1] Alexander A. Bredikhin, Zemfira A. Bredikhina,a Dmitry V. Zakharychev, Aidar T. Gubaidullina and Robert R. Fayzullin. 2020. CrystEngComm, **14**, 648-655

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 25-23-01354)

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ДИМЕТИЛМАЛОНАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ (Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II})

Зорина-Тихонова Е.Н.[1@], Матюхина А.К.[1], Блинов Д.О.[1], Еременко И.Л.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

[@] ezorinatikhonova@igic.ras.ru

Координационные соединения, содержащие парамагнитные ионы переходных металлов и анионы карбоновых кислот, представляют собой класс объектов, активно исследуемых для направленного синтеза молекулярных магнитов – соединений, способных сохранять магнитную память на уровне одной молекулы благодаря медленной релаксации намагниченности, и применяться для создания материалов сверхплотного хранения данных. Использование в синтезе комплексов поликарбоновых кислот, например, дикарбоновых, расширяет координационные возможности карбоксилатных лигандов и способствует широкому структурному разнообразию получаемых соединений. Дополнительно управлять строением таких соединений в кристалле возможно введением атомов щелочных и щелочноземельных металлов и/или использованием вспомогательных N-донорных гетероароматических лигандов, способствующих формированию координационных полимеров различной размерности.

В докладе представлены результаты по синтезу, особенностям кристаллического строения и магнитным свойствам серии координационных соединений 3d-металлов (Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}) с анионами диметилмалоновой кислоты (H_2Me_2mal) с атомами щелочных металлов или N-донорными гетероароматическими лигандами (в частности, 4,4’-бипиридином и 1,2-бис(4-пиридил)этаном).

Для полученных в ходе работы диметилмалонатов были исследованы магнитные свойства. По результатам исследований показано, что ряд соединений кобальта(II), содержащих в своем составе атомы щелочных металлов $[Na_2Co(Me_2mal)_2(DMF)_2]_n$, $\{[Rb_8Co_4(Me_2mal)_8(H_2O)_8]\cdot 5H_2O\}_n$ и $\{[Cs_2Co(Me_2mal)_2(H_2O)_4]\cdot H_2O\}_n$,, проявляет свойства мономолекулярных магнитов [1].

[1] A.K. Matiukhina, E.N. Zorina-Tikhonova, D.O. Blinou et al., 2025, J. Magn. Magn. Mat. **614**. 172650

КРИСТАЛЛЫ BaY_2F_8 С ДВОЙНОЙ АКТИВАЦИЕЙ ИОНАМИ Tb^{3+}-Yb^{3+} ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И ФОТОВОЛЬТАИКИ

Зубарева А.М.*, Шавельев А.А., Сидоров И.Д., Миннебаев Т.М., Низамутдинов А.С.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

*gumonya@list.ru

Развитие технологий солнечных панелей остается критически важным для возобновляемой энергетики. Современные научные исследования сфокусированы на оптимизации конструкции и повышении долговечности панелей. Одним из перспективных направлений является применение фторидных кристаллов, активированных редкоземельными ионами, в структуру панелей для улучшения их оптико-термических характеристик [1]. Практические эксперименты по применению фторидного стекла $NaYF_4$ с парой ионов Er^{3+}-Yb^{3+} показали положительный эффект: увеличение поглощения ИК-излучения и квантовой эффективности на 0.05 % [2].

В данной работе были выращены и охарактеризованы различными физическими методами монокристаллы BaY_2F_8 с двойной активацией ионами Tb^{3+} и Yb^{3+}. Исследования спектрально-кинетических характеристик показали наличие эффективных фотодинамических процессов, а именно обмена энергией между примесными ионами по различным механизмам. Была произведена оценка количества фотонов, участвующих в процессах передачи энергии в случае возбуждения в полосы поглощения ионов Yb^{3+} и сенсибилизации люминесценции ионов Tb^{3+}, то есть повышения энергии кванта, значения которых составили 2,27 и 2 для уровней $^5D_4$ и $^5D_3$, соответственно. Были проведены измерения квантового выхода для случая повышения энергии кванта, которые составили 0,004 %, 0,03 % и 0,014 % для, соответственно, 2 ат.%, 5 ат.% и 10 ат.% ионов Yb^{3+}. Было выдвинуто предположение о наличии обратных процессов передачи энергии на ионы Yb^{3+}. Был сделан вывод о влиянии процессов кросс-релаксации на населенности $^5D_3$ и $^5D_4$ уровней ионов тербия; передача энергии в паре ионов Tb-Yb происходит не по кооперативным процессам, а, вероятно, по механизмам однофотонного процесса. На основании спектрально-кинетических характеристик исследован процесс сенсибилизированной люминесценции ионов Tb^{3+} за счет кооперативной люминесценции ионов Yb^{3+} в матрице кристалла

BaY_2F_8, предложен механизм взаимодействия редкоземельных ионов с концентрациями 5 ат.%Tb^{3+} и 5ат.%Yb^{3+}, оценены эффективности процессов кооперативной люминесценции и передачи энергии.

[1] Martin A.,2023, Prog Photovolt Res Appl., **pp.1-13**
[2] Daiming Liu, 2008, Nanotechnol., **Vol.9**, pp.2788-2793

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ МЕТАОТЕНИТА

Иванова М.К.[1,2,@], Назарчук Е.В.[1], Аксенов С.М.[2]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия*
[@]zbarska@inbox.ru

Вторичные урановые минералы группы метаотенита, $M[(UO_2)_2(TO_4)_2]\cdot(8\text{-}12)H_2O$ (M = Ba, Ca, Cu, Fe^{2+}, Mg, Mn^{2+}; T = As или P) формируются на разных этапах образования зон окисления урановых месторождений [1]. Из-за особенно низкой растворимости в нейтральных растворах и повсеместного присутствия источников фосфора уранил фосфаты играют одну из ключевых ролей в процессах миграции урана в геологической и техногенной среде [2].

Они могут самопроизвольно дегидратироваться на воздухе, сохраняя кристалличность, в то время как некоторые оптические свойства изменяются [3, 4, 5].

Настоящее исследование направлено на изучение термического поведения метаторбернита, $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 8H_2O$, метацейнерита, $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2\cdot 8H_2O$ и метаураноцирцита, $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 6H_2O$ методами монокристальной и порошковой терморентгенографии.

Метаторбернит и метацейнерит изоструктурны, кристаллизуются в тетрагональной сингонии в пространственной группе $P4/nmm$. Метаураноцирцит кристаллизуется в моноклинной сингонии в пространственной группе $P2_1$. В кристаллической структуре минералов полиэдры UO_6 и TO_4 (T = P, As), объединяясь по вершинам, образуют слои отенитового типа $[(UO_2)(TO_4)]^{-}$, между которыми располагаются атомы меди и молекулы воды.

По данным монокристальной терморентгенографии тепловое расширение минералов резко анизотропно: α_{11} = 0.4, α_{33} = 22.3, α_V = 23×10^{-6} K^{-1} для метаторбернита, α_{11} = 16.3, α_{33} = 23.8, $\alpha_V = 56.3\times10^{-6}$ K^{-1} для метацейнерита и α_{11} = 29.9, α_{22} = 13.5 K^{-1}, α_{33} = 40.8, $\alpha_V = 33.6 \times 10^{-6}$ K^{-1}для метаураноцирцита. Анизотропия теплового расширения минералов согласуется с анизотропией изменения длин связей в катионных полиэдрах.

По данным порошковой терморентгенографии для метаторбернита выявлено три этапа дегидратации при температурах 100, 120 и 240 °C. При изучении теплового расширения метацейнерита и метаураноцирцита установлено два этапа дегидратации при 30 и 300

°C и 50 и 160 °C. Отметим, что полученные результаты порошковой терморентгенографии для температур первых этапов дегидратации минералов сходятся с результатами монокристальных экспериментов (90±10 °C и 30±10 °C для метаторбернита и метацейнерита соответственно).

[1] Белова Л.Н. Зоны окисления гидротермальных месторождений урана. *Недра, Москва*, **1975**, 158.

[2] Cretaz F., Szenknect S., Clavier, N., Vitorge P., Mesbah A., Descostes M., Poinssot C., Dacheux N. Solubility properties of synthetic and natural meta-torbernite. *J. Nucl. Mater*, **2013**, 442, 195–207.

[3] Gaubert M. P. Produits de déshydratation de quelques phosphates et orientation du chlorure de baryum sur les minéraux du groupe de l´autunite. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie,* **1904**, 27, 222-233.

[4] Hallimond A. F. The crystallography and dehydration of Torbernite. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, **1916**, 17, 326-339.

[5] Hallimond A. F. Meta-torbernite I, its physical properties and relation to Torbernite. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, **1920**, 19 (89) 43-47.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АНТРАЦЕНА И ЗАМЕЩЕННОГО БЕНЗОФУРАЗАНА И БЕНЗОФУРОКСАНА.

Ившин К.А[1@], Метлушка К.Е.[1], Федонин А.П.[1], Зиннатуллин Р.Г.[1], Хризанфорова В.В.[1], Ласкин А.И.[2], Бахтиярова Ю.В.[2], Юсупова Л.М.[2], Галкина И.В.[2], Будникова Ю.Г.[1], Катаева О.Н.[1]

[1]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова — ОСП ФИЦ КазНЦ РАН*

[2]*Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ*

[@] kamil.ivshin@yandex.ru

Получена серия сокристаллов комплексов с переносом заряда на основе антрацена и производных бензофуразана и бензофуроксана, исследована их структура и межмолекулярные взаимодействия. Соотношение донор:акцептор в сокристаллах определяется водородными связями и диполь-дипольными взаимодействиями между молекулами акцептора. В случае 4,6-дихлор-5-нитробензофуроксана и 4-хлор-7-нитробензофуразана акцептор-акцептор взаимодействия преобладают над π–π взаимодействиями с антраценом, что приводит к образованию сокристаллов состава 1:2. Для комплекса антрацен/4,6-дихлор-5-нитробензофуроксан величина переноса заряда оценена в 0.27*e*. Полученные соединения охарактеризованы методами электрохимии и УФ-видимой спектроскопии.

Исследованные нитро- и хлорзамещенные бензофуразаны и бензофуроксаны являются перспективными акцепторами для создания новых сокристаллов с переносом заряда и изучения нетрадиционных межмолекулярных взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 25-73-20029.

ПОВЕДЕНИЕ НЕСОРАЗМЕРНО МОДУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАГИОКЛАЗА An_{47} ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Игнатов М.А.[1, 2,@], Ращенко С.В.[1,2], Богданов Н.Е.[1], Михно. А.О.[1], Вишневский А.В.[1], Шелепаев Р.А.[1]

[1]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

[@]*ignatovma@igm.nsc.ru*

Плагиоклазы входят в семейство самых распространённых минералов Земной коры – полевых шпатов. При этом представители изоморфного ряда альбит-анортит An_{25-75} могут обладать несоразмерно модулированными структурами [1].

Исследование поведения несоразмерно модулированной структуры плагиоклаза An_{47} при давлении до 5 ГПа было проведено с использованием техники алмазных наковален на монокристальном рентгеновском дифрактометре Tongda TD 5000 с молибденовым анодом и детектором Pilatus 200M-A. Химический состав $Ca_{0.47(3)}Na_{0.53(3)}[Si_{2.54(3)}Al_{1.46(3)}O_8]$ был определен на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU, совмещенного с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA 450.

Симметрия средней структуры исследуемого плагиоклаза An_{47} соответствует таковой альбита ($C\bar{1}$), параметры элементарной ячейки при 1 атм: a = 8.177(9) Å, b = 12.878(18) Å, c = 7.109(6) Å, α = 93.66(12)°, β = 116.21(16)°, γ = 89.52(16)°. Сателитные рефлексы были проиндицированы с помощью вектора модуляции $\boldsymbol{q}$ = 0.091(4)**a***+0.027(5)**b***−0.281(7)**c*** (при 1 атм). Для описания структуры в формализме суперпространства была использована ячейка с удвоенным параметром c, имеющая (3+1)-мерную пространственную группу $X\bar{1}\alpha\beta\gamma0$ с нестандартной (‘X’) центрировкой векторами: (½ ½ ½ 0), (0 0 ½ ½), (½ ½ 0 ½) [2].

В изученном диапазоне давлений исследуемый плагиоклаз не претерпевает фазовых переходов. Вектор модуляции в плагиоклазе также не чувствителен к повышению давления до 5 ГПа, при этом амплитуды модуляционных функций углов τ в двойных карданновальных цепочках (Рис. 1a,b) увеличиваются с давлением монотонно с 5.2° до 5.8° в диапазоне 1 атм - 3.7 ГПа, после чего резко увеличиваются до 6.4° (Рис. 1c).

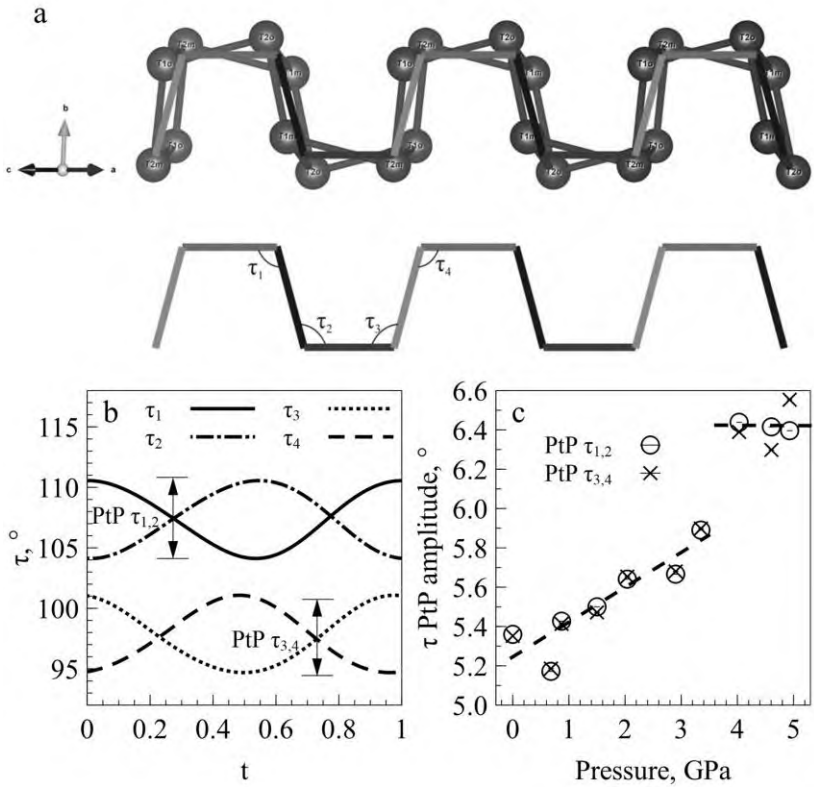


Рисунок 1. (a) Двойные карданновальные цепочки в структуре плагиоклаза An_{47}. Углы между четырёхчленными кольцами кремний-алюминиевых тетраэдров обозначены как $\tau_{1\text{-}4}$. (b) Модуляционные функции углов τ при 4 ГПа. (c) Зависимость полной амплитуды (PtP) модуляционных функций углов τ от давления.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-77-10047

[1] Ribbe PH. Feldspar Mineralogy. 1st ed. Boston: Walter de Gruyter GmbH; 1983.

[2] Yamamoto A, Nakazawa H, Kitamura M, et al. The modulated structure of intermediate plagioclase feldspar $Ca_x\ Na_{1-x}\ Al_{1+x}\ Si_{3-x}\ O_8$. Acta Crystallogr B Struct Sci. 1984;40(3):228–237.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОКСАЛАТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КАТИОНАМИ $Me^{2+}(C_2O_4)\cdot 2H_2O$ (Me = Fe, Mn, Mg, Zn, Ni, Co)

Изатулина А.Р., Корнеев А.В., Кузьмина М.А., Франк-Каменецкая О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет

alina.izatulina@spbu.ru

Оксалатные минералы (соли щавелевой кислоты) составляют большую группу органических минералов. Оксалатные минералы содержат различные катионы и образуются при контакте горных пород с источниками щавелевой кислоты, часто биогенного происхождения. В настоящее время интерес к данной группе соединений вызван биотехнологиями, в которых используются оксалатпродуцирующие микроорганизмы, связывающие катионы в нерастворимые оксалаты с целью концентрирования ценных металлов или очистки объектов окружающей среды от загрязнения металлами.

Дигидрат оксалата никеля α-$NiC_2O_4\cdot 2H_2O$ (пространственная группа *C*2/*c*) принадлежит к семейству оксалатов с общей формулой $Me^{2+}(C_2O_4)\cdot 2H_2O$ (Me = Fe, Mn, Mg, Zn, Ni, Co), известных как минералы группы гумбольдтина. Отличительной особенностью представителей семейства гумбольдтина является их способность образовывать структуры со статистическим сдвигом цепей M2+O6 – C2O4 вдоль их направления. Кристаллохимические исследования показали, что оксалаты группы гумбольдтина характеризуются различными типами симметрии, а именно: моноклинная α-фаза (пр.гр. *C*2/*c*), разупорядоченная моноклинная OD-фаза (пр.гр. *C*2/*c*), характеризующаяся высокой степенью беспорядка и микронапряжениями в кристаллах, моноклинная ODS-фаза (пр.гр. *C*2/*c*), ромбическая фаза (пр. гр. *Fddd*) и ромбическая β-фаза (пр.гр. *Cccm*). Для выяснения закономерностей структурного разупорядочения был синтезирован дигидрат оксалата никеля из водного раствора в широком диапазоне условий (pH = 1,5 – 9,5, Ni/C_2O_4 = 0,17 – 4, T = 25 – 200°C) и исследованы продукты синтеза с помощью порошковой рентгеновской дифракции, включая уточнение по методу Ритвельда, и сканирующей электронной микроскопии с

EDX-спектроскопией. Было установлено, что структурное разупорядочение $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ влияет на дифракционные картины и параметры элементарной ячейки. Обнаружена серия моноклинных структур, различающихся степенью разупорядочения. Избыток оксалат-ионов, слабощелочная среда кристаллизации и температура кристаллизационной среды положительно влияют на упорядоченность моноклинной структуры оксалата никеля. Предложены структурные механизмы переходов между пространственными группами *Cccm*, *Fddd* и *C*2/*c* в оксалатах $Me^{2+}(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ (полиморфизм, десимметризация). Данное исследование способствует пониманию кристаллохимии оксалатов группы гумбольдтина.

Полученные в работе результаты расширяют наши представления о кристаллохимии и кристаллогенезисе оксалатных биоминералов и могут найти применение в усовершенствовании биотехнологий, связанных с образованием нерастворимых оксалатов под действием микроогранизмов.

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 25-27-00487.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО АРКТИТА $BaCa_7Na_5(PO_4)_6F_3$ ИЗ ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА

Ильин Г.С.[1@], Панкрушина Е.А.[1,2], Дейнеко Д.В.[1,3], Мандрыгина Д.А.[2], Чуканов Н.В.[4], Аксенов С.М.[1]

[1] *ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты*
[2] *Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург*
[3] *Московский государственный университет, Москва*
[4] *ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка*
[@] g.ilin@ksc.ru

Арктит с идеализированной формулой $BaCa_7Na_5(PO_4)_6F_3$ был открыт в Хибинском массиве в 1977 г.[1]. В настоящее время арктит входит в одноименную надгруппу [2].

В 2022 г. в отвалах породы на г. Юкспорр (Хибины) были обнаружены многочисленные зерна арктита (размером до 5 мм) с яркой люминесценцией в синем спектре при облучении УФ 365 нм. В данной работе мы изучили кристаллическую структуру арктита, содержащего водород и РЗЭ, исследовали особенности строения методами ИК- и КР-спектроскопии (в том числе при высоких температурах), а также измерили спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции.

Определение химического состава образцов выполнено на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100 в ЦКП "Геоаналитик" (г. Екатеринбург). Эмпирическая формула, рассчитанная на 6 атомов фосфора имеет вид (Z = 3): $(H^+,H_3O^+)_{0.88}(Ca_{6.62}Na_{4.40}Ba_{1.00}Ce_{0.07}La_{0.03})_{\Sigma 12.12}(PO_4)_{5.82}(HPO_4)_{0.18}F_{2.85}(OH)_{0.15}$.

Рентгеноструктурные исследования арктита выполнены на монокристальном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (HyPix-детектор; MoKα-излучение). Параметры тригональной ячейки: a = 7.0773(1), c = 41.2197(6) Å, V = 1788.01(4) Å^3; пр. гр. $R\bar{3}m$. Структура уточнена до итогового значения R = 2.82% в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 829 рефлексов с $I > 3\sigma(I)$.

Кристаллическая структура арктита с горы Юкспор в целом близка к ранее изученной [3] и характеризуется наличием анион-центрированных тримеров $[F_3M_{12}]$ (где M = Na, Ca), состоящих из FM_6-октаэдров с общими гранями.

Одновременное присутствие основных ($Ca^{2+}\cdots OH^{-}$) и кислых (HPO_4^{2-}, H_3O^{+}, H^{+}) частиц является специфической особенностью изученного водородсодержащего арктита.

Регистрирование рамановских спектров и анализ динамики решетки минерала выполнены в диапазоне температур 83–873 K с использованием спектрометра Labram HR Evolution оборудованного термоприставкой Linkam TSM 600 (возбуждение 633 нм). На основе структурных данных для арктита набор фононных мод в центре зоны Бриллюэна имеет вид $\Gamma = 19A_{1g} + 6A_{1u} + 6A_{2g} + 20A_{2u} + 26E_u + 25E_g$. По данным температурно-зависимой рамановской спектроскопии арктит стабилен до ~693 K, после чего наблюдалось его разрушение. В диапазоне температур 83–673 K для большинства мод наблюдается монотонный сдвиг в низкоэнергетическую область и уширение линий.

Инфракрасный (ИК) спектр арктита, предварительно растертого в агатовой ступке и запрессованного в таблетку с KBr, снят на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 $см^{-1}$. ИК-спектр арктита с г. Юкспор отличается от ИК-спектра голотипного образца этого минерала [4] присутствием дополнительных слабых полос валентных (при 3175 и 3320 $см^{-1}$) и либрационных (при 706 и 741 $см^{-1}$) колебаний ионов OH^{-}.

Измерение спектров возбуждения и излучения фотолюминесценции проводилось на спектрофлюориметре Cary Eclipse (Agilent Technologies). На спектрах излучения фотолюминесценции, зарегистрированных при 365 нм и 254 нм возбуждающего излучения, присутствует набор полос, профиль которых не изменяется. Спектры имеют слабую интенсивность. Полоса в области 450-550 нм, предположительно, соответствует Ce^{3+}. Также в спектре можно выделить 3 полосы, относящиеся к ионам Sm^{3+}.

Подобные синтетические материалы могут представлять практический интерес в качестве люминофоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ №20-77-10065.

[1] Хомяков А. П. и др., 1981. Записки ВМО. **110** (4). 506–508.

[2] Juroszek R. и др., 2022. Mineral. Mag. **86** (6). 929–939.

[3] Соколова Е. В. и др., 1984. ДАН СССР. **274** (1). 78–83.

[4] Chukanov N.V., 2014. Infrared spectra of mineral species.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Fe(III) С ДИГАЛОИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ qsal, СОЧЕАЮЩИЕ СПИНОВЫЙ КРОССОВЕР И ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ

Казакова А. В.[1@], Четверикова Д.К.[1], Корчагин Д. В.[1], Шилов Г. В.[1], Жидков М. В.[1], Дмитриев А. И.[1], Ягубский Э.Б.[1]
[1]ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия
[@]kazakova@icp.ac.ru

Спин-кроссоверные комплексы (SCO) Fe (III) с лигандами типа qsal (производные салицилальдимина и 8-хинолина) привлекают значительное внимание благодаря своей способности обратимо переключаться между низко (LS)- и высокоспиновым (HS) состояниями под воздействием внешних факторов. Такие переходы сопровождаются заметными изменениями магнитных, спектральных и структурных свойств комплекса. Благодаря этому соединения Fe(III)-qsal рассматриваются как перспективные элементы молекулярной электроники – например, в роли молекулярных переключателей или память-элементов.

В работе синтезированы комплексы на основе Fe(III) с лигандом qsal и электроактивным анионом тетрацианохинодиметаном (TCNQ): $[Fe(3,5\text{-diCl-qsal})_2]_2(TCNQ)_3 \cdot 2CH_3CN$ (**1**) и $[Fe(3,5\text{-diBr-qsal})_2]TCNQ$ (**2**). Исследованы кристаллические структуры, проводящие и магнитные свойства.

Магнитное поведение комплекса коррелирует со структурными данными. В низкотемпературной области железо преимущественно находится в LS (S = ½), тогда как при нагревании возрастает доля HS (S = 5/2). Важно, что переход не является резким и не сопровождается полным превращением всей системы в HS. Для комплекса **1** исследована температурная зависимость электрического сопротивления. Установлено, что комплекс демонстрирует зависимость полупроводникового типа.

Таким образом, замена Cl на Br в лиганде qsal приводит к существенной перестройке кристаллической упаковки, изменению характера взаимодействий в анионной подсистеме и степени делокализации заряда.

Исследование выполнено в рамках государственных заданий № 124013100858-3 и № 124020200104-8

ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛОВ

Калашникова Г.О. [1], **Пулялина А.Ю.**[1,2], **Грязнова Д.В.** [1], **Яковенчук В.Н.** [1], **Елизарова И.Р.** [3], **Паникоровский Т.Л.**[1], **Глазунова М.Ю.** [1], **Базай А.В.**[1], **Аксёнов С.М.**[1], **Тананаев И.Г.**[4]

[1]*Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, e-mail: g.kalashnikova@ksc.ru*
[2] *Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Россия, alexandra.pulyalina@gmail.com*
[3]*Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, elizarir@yandex.ru*
[4]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, i.tananaev@ksc.ru*

Материалы с кристаллической структурой, близкой к цеолитам или слоистым двойным гидрооксидам, представляют отдельный интерес для области материаловедения поскольку хорошо зарекомендовали себя в качестве молекулярных сит, сорбентов и катализаторов [1]. Интересной является и область создания гибридных мембран, в которой совмещение свойств полимеров и синтетичнеских аналогов минералов позволяет создавать ряд новых материалов с улучшенными характеристиками по сравнению с исходной полимерной основой. Актуальность выбранной темы исследования обусловлена постоянным технологическим развитием процессов и необходимостью создания новых конкурентоспособных материалов, особенно с учетом существующей современной проблемы импортозамещения. Традиционные полимерные мембраны имеют ряд недостатков, в том числе загрязнение при длительной эксплуатации, сложности в совмещении показателей между селективностью и проницаемостью, низкую термическую, химическую и механическую стабильность [2]. По этой причине гибридные мембранные продукты в последнее время привлекают к себе все большее внимание исследователей.

В настоящей работе авторы сконцентрировали внимание на коммерчески доступном полимере сополиимид P84 {(сополиимид

3,3',4,4'-бензофенонтетракарбонового диангидрида, который в ряде исследовательских работ хорошо зарекомендовал себя в качестве материала для ультрафильтрации, нанофильтрации, первапорации и разделения газов, а также сочетает хорошие механические свойства, химическую стойкость и низкую гидрофильность.

Для модификации свойств P84 были получены синтетические аналоги минералов: натисит, паранатисит, виноградовит, линтисит, чкаловит. В процессе синтеза данных материалов главным образом задействованы продукты переработки титансодержащего сырья Кольского полуострова по авторским методикам.

На основе синтезированных в работе аналогов минералов натисита и линтисита экспериментально подтверждено улучшение первапорационных свойств композиционного материала для области мембранных технологий.

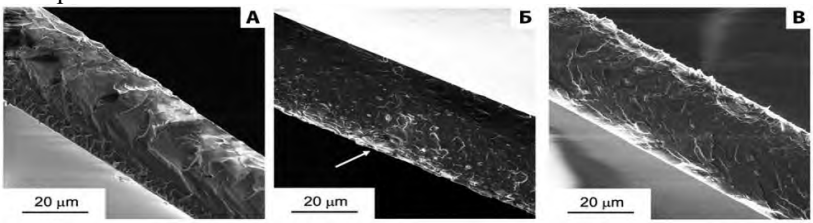


Рисунок - СЭМ-снимки срезов (А) исходной полимерной мембраны на основе P84 , (Б) мембраны на основе P84 с добавкой аналога линтисита, (В) мембраны на основе P84 с добавкой аналога натисита.

Установлено, что добавка синтетического аналога натисита в качестве дополнительного составляющего к полимерным мембранам на основе P84 (сополиимида) приводит к значительному увеличению (в 3,2 раза) индекса первапорационного разделения приготовленных мембран по отношению к азеотропной смеси вода-изопропанол.

[1] Oleksiinko O., Wolkersdorfer C., Sillanpaa M., 2017, Chemical Enginering Journal. **317**. 570-585.
[2] Esfahani M.R., 2019, Sep. Purif. Technol. **213**. 465–499.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2025-585).

КРИСТАЛЛОХИМИЯ АРМСТРОНГИТА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: РЕЗУЛЬТАТЫ *EX SITU* ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Канева Е.В.[1,@], Гавриленко В.В.[1], Радомская Т.А.[1], Радомский П.В.[1], Шендрик Р.Ю.[1]

[1]*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН*

[@] kev604@mail.ru

Армстронгит, $CaZr[Si_6O_{15}]\cdot 2H_2O$, редкий микропористый цирконосиликат, представляет собой важный природный модельный объект для изучения гетерополиэдрических каркасов [1]. Его кристаллическая структура была окончательно установлена в пр. гр. *C*2/*m* [2]. Каркас структуры построен из силикатных слоев $[Si_6O_{15}]^{6-}$, образованных конденсацией ксонотлитоподобных цепочек и сшитых октаэдрами ZrO_6. Внекаркасные полости занимают катионы Ca^{2+}, образуя полиэдр $CaO_5(H_2O)_2$ [3]. Такой цеолитоподобный гетерополиэдрический каркас с низкой плотностью (~21.86 T/1000 Å^3) делает его природным аналогом синтетических микропористых материалов с потенциальными применениями в ионном обмене, катализе или иммобилизации радионуклидов [2].

Детальные исследования *in situ* значительно углубили понимание структурной стабильности армстронгита. По данным [4, 5] при нагревании в сухой атмосфере (~275 °C) или на воздухе (~450 °C) армстронгит претерпевает обратимый фазовый переход первого рода, связанный с дегидратацией. Этот процесс включает потерю молекул H_2O, миграцию и расщепление позиции Ca, повороты полиэдров SiO_4 и ZrO_6 и искажение каналов, что приводит к уменьшению объёма ячейки на ~7.5% без изменения пространственной группы. Авторы [6] под гидростатическим давлением в диапазоне 4.01(5) – 5.07(5) ГПа обнаружили другой фазовый переход первого рода, характеризующийся утроением объёма элементарной ячейки и значительным увеличением объёмного модуля. Основным механизмом деформации каркаса как при нагревании, так и при сжатии является поворот тетраэдров и октаэдров.

В настоящей работе проведены исследования с применением высокотемпературной ИК-спектроскопии *ex situ* с целью выявить механизмы перестройки водородных связей и каркасных колебаний в процессе дегидратации. В качестве объекта исследования использован образец армстронгита из месторождения Хан-Богдо (Монголия),

идентичный изученному ранее [2, 4–6], состав которого соответствует эмпирической формуле $(Ca_{0.96}Ce_{0.01}Yb_{0.01})Zr_{0.99}Si_6O_{14.97}\cdot 2.02H_2O$. Методом порошковой рентгеновской дифракции было подтверждено, что при комнатной температуре армстронгит моноклинный, пространственная группа *C*2/*m*, параметры элементарной ячейки (в Å): a = 14.001(2), b = 14.101(1), c = 7.829(1), β = 109.402(2) °, V = 1457.8(3) Å^3. По данным ИК-спектроскопии в армстронгите наблюдается преимущественно две позиции, в которых находятся молекулы воды, им соответствуют полосы поглощения с максимумами в области 3515 и 3555 см$^{-1}$. Исследование дегидратации армстронгита проводилось на воздухе, однако по сравнению с вакуумом отличий не обнаружено, вследствие низкой влажности, при которой проводились эксперименты. Процесс дегидратации начинается при температурах выше 250 °C. До температуры 350 °C происходит потеря молекул воды преимущественно в одной из позиций. При температурах выше 350 °C происходит фазовый переход, перестроение каркаса и резкая потеря воды. При температуре 400 °C полосы в ИК-спектре поглощения уширяются, что может свидетельствовать об аморфизации потерявшего воду армстронгита, в области валентных колебаний молекул воды появляется слабая полоса с максимумом в области 3425 см$^{-1}$. Дальнейший прогрев приводит к увеличению кристалличности. При температурах выше 550 °C происходит полная потеря воды, которая сопровождается повторными изменениями ИК-спектра поглощения в области колебаний каркаса, что может свидетельствовать о еще одном фазовом переходе. При охлаждении, вследствие низкой влажности, гидратации и восстановления структуры армстронгита не происходит, что может свидетельствовать о стабилизирующей структуру роли воды в армстронгите.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-27-00644, https://rscf.ru/project/25-27-00644/.

[1] Chukanov N.V., and Pekov I.V., 2005, Rev. Min. Geochem. **57.** 105-143

[2] Mesto E., et al., 2014, Am. Min.. **99**. 2424-2432

[3] Haile S.M., and Wuensch B.J., 1997, Am. Min. **82**. 1141-1149.

[4] Schingaro, E., et al., 2018, Micr. Mes. Mat., **272**, 137-142.

[5] Lacalamita, M., et al., 2019, Micr. Mes. Mat., **275**, 180-190.

[6] Comboni, D., et al., 2019, Micr. Mes. Mat., **274**, 171-175.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДОМЕНОВ И ДОМЕННЫХ СТЕНОК В γ-ФАЗЕ ГАЛОГЕНИДНОГО ПЕРОВСКИТА $MAPbCl_3$

Капитонов Ю.В. [1,@]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*

[@] yury.kapitonov@spbu.ru

Хлоридные перовскиты являются прямозонными полупроводниками, перспективными для оптоэлектроники и фотоники синего и ближнего УФ-диапазона. В работе исследован гибридный органо-неорганический галогенидный перовскит $MAPbCl_3$ ($MA^+ = CH_3NH_3^+$). Ранее нами была продемонстрирована эффективность метода катодолюминесценции для изучения свечения экситонных состояний и дефектов в монокристаллах данного материала [1].

Гибкость кристаллической решётки галогенидных перовскитов обусловливает наличие структурных фазовых переходов, оказывающих существенное влияние на их оптические свойства. В настоящей работе показана возможность визуализации сегнетоэластических доменов и доменных стенок в ромбической γ-фазе $MAPbCl_3$, стабильной при температуре ниже 171 К, с использованием катодо- и фотолюминесценции.

В γ-фазе наблюдается интенсивное свечение доменных стенок, которые выступают эффективными каналами излучательной рекомбинации. Длина волны излучения доменных стенок зависит от их типа. Люминесценция доменов демонстрирует слабую поляризацию, согласующуюся с их кристаллографической ориентацией. Нагрев кристаллов до кубической фазы с последующим охлаждением приводит к формированию доменных стенок в новых областях кристалла, что подтверждает их природу.

Полученные результаты, по нашим данным, представляют собой первое наблюдение люминесценции доменных стенок в кристаллах с сегнетоэластическими доменами. Это открывает новые возможности для исследования их кристаллической структуры и управления люминесцентными свойствами.

Исследование выполнено за счет грантов РНФ и СПбНФ № 25-12-20007 на оборудовании РЦ «Нанотехнологии» и «Нанофотоника».

[1] A.Yu. Samsonova et al., 2024, J.Phys.Chem.Lett. **15**. 9405−9410

ВЛИЯНИЕ КОНКУРЕНЦИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТОНОВ НА СИММЕТРИЮ СОКРИСТАЛЛОВ НИТРОНИКОТИНОВЫХ КИСЛОТ

Карноухова В.А.[1,@], Федянин И.В.[1]

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия*

[@] *v_a_k_h_h@mail.ru*

Сокристаллизация часто используется для модификации физико-химических свойств кристаллических органических материалов. Например, для нелинейнооптических свойств необходимо, чтобы вещества кристаллизовались в нецентросимметричных пространственных группах. Если исходные вещества нецентросимметричны, при дизайне сокристаллов можно ожидать, что нецентросимметричные синтоны частично сохранятся в новых структурах. Однако на практике оказывается, что сокристаллы чаще склонны к центросимметричным группам.

В данной работе, на примере сокристаллов нитропроизводных изомеров никотиновой кислоты с коформерами разной природы исследованы закономерности формирования центросимметричных супрамолекулярных синтонов, показывающие потенциальные проблемы метода сокристаллизации для получения нецентросимметричных кристаллических форм. Во-первых, показано, что центросимметричности способствуют исходные свойства самих коформеров, такие как способность к формированию очень прочных ассоциатов, близкие размеры молекул коформеров, наличие элемента симметрии в молекуле хотя бы одного коформера. Во-вторых, подробно рассмотрены причины центросимметричности, проявляющиеся в рентгеноструктурном анализе: положение атома водорода в конечной структуре, определяющее заряд молекулы и направленность взаимодействий, кристаллизация с Z'=2, кристаллизация с уплощенными и конформационно лабильными цепями, димерами, сложными мотивами на основе водородных связей и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73-20125).

ФУНКЦИЯ ОБМЕННОЙ ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ КАК ДЕСКРИПТОР ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Карташов С.В.[1,@], Сайфина А.Ф.[1], Андриянов Р.Ю.[1], Файзуллин Р.Р.[1]

[1] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН*

[@] krtshvsrg.qc@gmail.com

В работе представлены последние результаты в области разработки дескрипторов электронной структуры. Показано, что функция обменной зарядовой плотности является отображением на реальное пространство особенностей распределения нелокальной функции обменной дырки. Это даёт основания для сопоставления зон аккумуляции отрицательных значений обменной зарядовой плотности с важными элементами электронной структуры: неподеленным и обобществленным электронным парам и электрофильным вакансиям.

Исследование распределения обменной зарядовой плотности в кристаллах становится возможным при использовании приближения локальной плотности. В таком виде функция воспроизводит все ключевые особенности электронной структуры, в том числе правильное количество остовных оболочек для *d*-элементов высоких периодов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00284-П).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ФАЗЫ Cu_3Si, СФОРМИРОВАННОЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ, ПО ДАННЫМ УЛЬТРАМЯГКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Керсновский Е.С.[1@], Потуданский Г.П.[1], Польшин И.В.[1], Ивков С.А.[1], Гайворонская Е. И.[1], Гайворонская М.И.[1], Никонов А.Е.[2], Ситников А.В.[2], Барков К.А.[1]

[1]*Воронежский государственный университет*

[2]*Воронежский государственный технический университет*

[@] kersnovsky@phys.vsu.ru

Фаза Cu_3Si представляет особый интерес в технологии производства нового типа литий-ионных аккумуляторов в качестве перспективного анодного материала [1]. Однако, фаза Cu_3Si имеет три известные полиморфные модификации η-Cu_3Si, η'-Cu_3Si и η''-Cu_3Si кристаллическая структура которых на сегодняшний день однозначно не определена. Проблемой является схожесть дифракционных картин, полученных от разных полиморфов Cu_3Si, по положению и интенсивности отражений. Таким образом для определения элементарной ячейки фазы Cu_3Si необходимо использовать методы диагностики чувствительные к ближнему порядку расположения атомов, в том числе уникальную методику ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС).

В рамках данной работы получение фазы Cu_3Si в тонких пленках осуществлялось с помощью метода ионно-лучевого распыления составной мишени в вакууме при давлении $1*10^{-5}$ торр. Информация об элементном составе сформированных пленок была получена на РЭМ JEOL JSM-6380LV с системой микроанализа INCA 250. Формирование кристаллической фазы Cu_3Si оценивалось по данным рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 Cu $K\alpha_{1,2}$ (λ = 1.5406 Å). Исследование локального электронного строения валентной зоны проводилось методом УМРЭС на рентгеновском спектрометре монохроматоре РСМ-500. Расчет рентгеновских эмиссионных Si $L_{2,3}$-спектров фаз η и η'-Cu_3Si проводился в рамках теории функционала плотности методом линеаризованных присоединенных плоских волн [2].

В результате ионно-лучевого распыления составной мишени по данным энергодисперсионной спектроскопии была получена серия пленок Cu_xSi_{100-x} в широком диапазоне составов (x = 9-53 ат.%). По данным рентгеновской

дифракции во всех пленках сформировалась кристаллическая фаза Cu_3Si, однако в образце $Cu_{53}Si_{47}$ отражение от данной фазы было наиболее интенсивным. Поэтому для дальнейшего исследования локального электронного строения фазы Cu_3Si методом УМРЭС и сопоставления экспериментальных данных с теоретическими расчетами был выбран именно этот образец. На рисунке 1 представлены теоретически рассчитанные Si $L_{2,3}$ спектры эмиссии фазы Cu_3Si для полиморфов η и η', экспериментальный спектр, полученный в работе [3] и экспериментальный спектр, полученный в рамках данной работы для пленки $Cu_{53}Si_{47}$, имеющий в своем составе ~60% фазы Cu_3Si. Как видно из рисунка 1, экспериментальный спектр, полученный в работе [3] наилучшим образом согласуется с теоретически рассчитанным спектром фазы η-Cu3Si по ширине и форме главного максимума при энергии ~-10,5 эВ. Кроме того, корректную модель, описывающую экспериментальный спектр пленки $Cu_{53}Si_{47}$, полученный нами, удалось построить с использованием в качестве эталона именно теоретически рассчитанного спектра для η-Cu_3Si. Таким образом можно сделать вывод, что ближний порядок фазы Cu_3Si, сформированный в тонких пленках Cu_xSi_{100-x} образован элементарной ячейкой η-Cu_3Si (*P-3m1*).

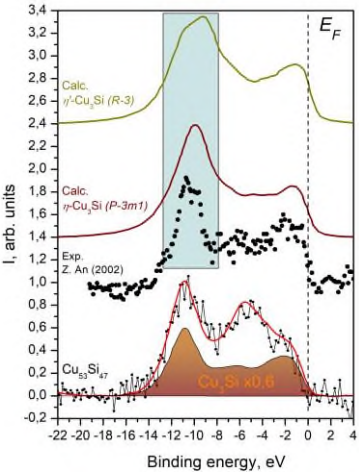


Рисунок 1. УМРЭС Si $L_{2,3}$-спектры в соединениях η-Cu_3Si (*P-3m1*) и η'-Cu_3Si (*R-3*) рассчитанные в данной работе, полученный экспериментально в данной работе и полученный в работе Zhenlian An [3].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10294, https://rscf.ru/project/23-79-10294/.

[1] L. Liu, M. Li, L. Chu et al., "Facile fabrication of flexible Si-based nanocomposite films as high-rate anodes by layer-by-layer self-assembly," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 476, no. December 2018, pp. 501–512, 2019.

[2] S. I. Kurganskii, N. S. Pereslavtseva, et al., "Electronic structure of rhenium disilicides," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 27, pp. 6833–6839, 2002.

[3] Z. An, C. Kamezawa et al., "Valence Band Density of States of Cu3Si Studied by Soft X-Ray Emission Spectroscopy and a First-Principle Molecular Orbital Calculation," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 71, no. 12, pp. 2948–2952, 2002.

Комплексное исследование монозамещенных ацетатов свинца $Pb(XCH_2COO)_2$ (X = Cl, Br, I, OH)

Киреев В.Е.[1,@], Чаркин Д.О.[1,2], Дегтерев Д.С.[2], Гостева А.Н.[3], Компанченко А.А.[4], Аксенов С.М.[2,4]

[1] *Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ «Кольский научный центр РАН», ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия*

[2] *Химический факультет МГУ имени М.В, Ломоносова, Ленинские Горы, 1-3, Москва, 119991 Россия*

[3] *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева, ФИЦ «Кольский научный центр РАН», мкр. Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия*

[4] *Геологический институт, ФИЦ «Кольский научный центр РАН», ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия*

[@] kvad2000@yandex.ru

За счет высокой поляризуемости и наличия стереохимически активной неподеленной пары катионов двухвалентного свинца его соединения проявляют как богатое структурное разнообразие, так и важные в прикладном отношении свойства. Немалый интерес представляют соли свинца и органических кислот, которые могут использоваться как исходные реагенты для синтеза других соединений свинца или связывания его катионов, обладающих высокой токсичностью. Однако проведены систематические исследования лишь определенных семейств этого весьма многочисленного класса соединений [1-3]. В частности, большое внимание уделяют конструированию металлоорганических каркасов на основе сложных карбоксилатов свинца. Наличие и природа заместителей в составе карбоксилатного аниона оказывает определяющее влияние как на структуру в целом, так и на окружение катиона Pb^{2+}. Кристаллические структуры свинцовых солей простейших монозамещенных карбоновых кислот, $Pb(XCH_2COO)_2$, описаны для X = Cl [4], I [5] и OH [6]. Оба галогеноацетата изоструктурны друг другу, в то время как гликолят относится к собственному структурному типу. Термические и спектральные свойства этих соединений изучены неполно.

В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования замещенных ацетатов свинца(II) общей формулы $Pb(XCH_2COO)_2$, где X = Cl (**1**), Br (**2**), I (**3**), OH (**4**).

Соединения **1 – 3** изоструктурны друг другу. Они кристаллизуются в моноклинной сингонии в пр. гр. $P2_1/c$. Их структуры построены из нейтральных слоев $[Pb(XCH_2COO)_2]$ (X = Cl, Br, I) (рис 1а). Координационные полиэдры свинца представляют собой семивершинники PbO_7.

Структура гликолята свинца **4** $Pb(HOCH_2COO)_2$ была ранее охарактеризован в [6]. В настоящей работе удалось определить межатомные расстояния с несколько большей точностью. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии в пр. гр. *Pbca*.

Замена координационно-насыщенного и сравнительно малополярного атома галогена в составе карбоксилатного аниона на гидроксильную группу, способную к координации к катионам и образованию водородных связей, приводит к полной перестройке структуры. Координационным полиэдром атома свинца также является семивершинник, но в его образовании участвуют атомы кислорода как карбоксильных, так и концевых гидроксильных групп (рис. 1б). Полиэдры PbO_7 в структуре **4** объединяются по ребрам, образуя димеры Pb_2O_{12}.

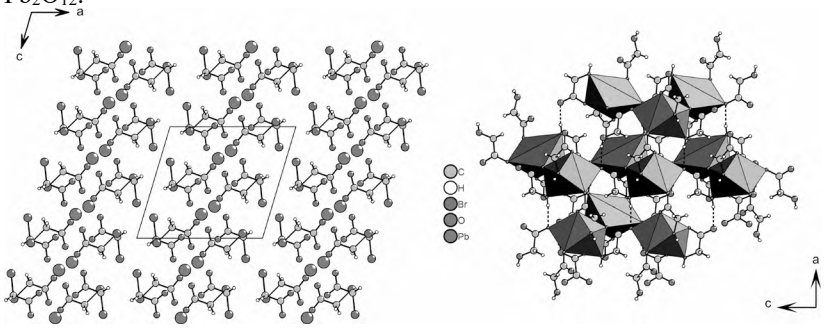


Рис. 1. Слева: кристаллическая структура $Pb(BrCH_2COO)_2$. Справа: Отображение слоя в структуре $Pb(HOCH_2COO)_2$.

[1] Davydovich R.L., 2009, Coord. Chem. Rev. **253.** 1316-1532
[2] Martínez-Casado F.J., 2014, J. Mater. Chem. **2**. 9489
[3] Martínez-Casado F.J., 2017, Phys. Chem. Chem. Phys. **19.** 17009
[4] Иванов С.А. 2025, Кристаллография. **70**. 477-485
[5] Adonin S.A. 2019, Eur. J. Inorg. Chem. 4221-4223
[6] Chandler D.C. 1992, Inorg. Chem. **31**. 4891-4893

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ SnN_n В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

Кириллов В.С.[@], Пушкин Д.В.
Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, г. Самара, Россия
[@] kirillov.vs@ssau.ru

Объектами анализа явились структуры соединений, содержащих координационные полиэдры SnN_n. При этом во внимание принимались лишь структуры с $R_f < 0.1$ и с отсутствием статистического размещения атомов. Указанным требованиям удовлетворяли данные для 218 соединений, содержащих 320 кристаллографических сортов атомов Sn, проявляющих степень окисления от 0 до +4.

Были рассчитаны характеристики полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) всех атомов. КЧ атомов Sn(II) меняются от 1 до 6, а Sn(IV) от 3 до 8, причем наиболее характерными являются КЧ 3 и 6 соответственно. Увеличение КЧ атомов Sn в целом сопровождается закономерным уменьшением числа невалентных контактов, приходящихся на одну связь.

Стереоэффект неподеленной электронной пары (Е-пары) оценивали с помощью величины смещения атомов из геометрических центров тяжести их ПВД (D_A). Все атомы Sn(II) были смещены из центров тяжести своих ПВД на величину, в среднем составляющую 0.41(8) Å. Для атомов Sn(IV), не содержащих Е-пару, величина D_A составляет 0.03(7) Å. Отметим, что рост КЧ атомов Sn(II) сопровождается, в целом, уменьшением величины D_A, происходящим симбатно с ростом степени сферичности ПВД (G_3), характеризующей равномерность окружения центрального атома всеми остальными атомами. Этот факт свидетельствует об ослаблении стереохимической активности Е-пары при увеличении КЧ.

Установлено существование линейной зависимости величины G_3 от параметра нецентросимметричности окружения атома ($A_{ns} = D_A/R_{СД}$, $R_{СД}$ – радиус сферы, равной по объему ПВД данного атома). Величина A_{ns} для Sn(II) принимает значение 0.248, а величина G_3 – 0.090. На основании полученных данных можно заключить, что по своей стереохимической активности Е-пары Sn находится между Bi и Ge.

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, шифр проекта FSSS-2026-0007.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕЛЕНАТОВ МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА С АМИНОПИРАЗИНОМ

Кирьяк Д.В.[1,@], Гришаев В. Ю.[2], Иванов С.А.[2], Чаркин Д.О.[1,2], Аксёнов С.М.[2]

[1]*Химический Факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[2]*Лаборатория арктической минералогии и новых материалов ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Мурманская область, Россия*

[@]*kiryakdv@my.msu.ru*

2-Аминопиразин (apz) представляет интерес как лиганд для построения координационных соединений и супрамолекулярных структур, поскольку сочетает координирующие атомы азота гетероцикла и аминогруппу, способную участвовать в образовании систем водородных связей и нековалентных взаимодействий. Среди сульфатов двухвалентных металлов лигандом описаны изоструктурные соединения $[M^{II}(H_2O)_6][M^{II}(apz)_2(H_2O)_4](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (M^{II} = Co, Mn), а также ряд родственных соединений [1–3]. В доступной литературе структурно охарактеризованные селенатные аналоги не обнаружены.

Нами синтезированы и исследованы методом монокристальной рентгеновской дифракции два новых селената $[M^{II}(H_2O)_6][M^{II}(apz)_2(H_2O)_4]SeO_4 \cdot 2H_2O$ (M = Co, Mn). Установлено, что в обоих случаях реализуется один и тот же гетерокатионный мотив строения: в кристалле одновременно присутствуют катионы $[M(H_2O)_6]^{2+}$ и *транс*-$[M(apz)_2(H_2O)_4]^{2+}$. Лиганд координируется монодентатно через атом азота пиразинового кольца, а анион SeO_4^{2-} сохраняет близкую к тетраэдрической геометрию. Координационные полиэдры обоих металлов являются октаэдрическими. Для

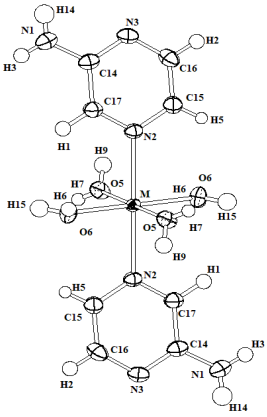


Рис. Структура катиона $[M(apz)_2(H_2O)_4]^{2+}$

кобальтового соединения расстояния Co–O составляют 2.044–2.106 Å, Co–N — 2.210 Å; для марганцевого соединения расстояния Mn–O лежат в интервале 2.143–2.218 Å, а Mn–N составляет 2.313 Å, что согласуется с большим ионным радиусом Mn(II). Существенную роль в упаковке обеих структур играет трёхмерная система водородных связей O–H···O, O–H···N и N–H···O.

При общем сходстве стехиометрии и локального строения симметрия кристаллов различается: соединение Co(II) кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$, тогда как соединение Mn(II) относится к группе $P\bar{1}$. Сопоставление с литературными сульфатными аналогами показывает, что для марганца тип симметрии сохраняется, а для кобальта переход от сульфата к селенату сопровождается его изменением [1, 2] с повышением симметрии. Таким образом, замена SO_4^{2-} на SeO_4^{2-} не изменяет основной координационный мотив, но существенно влияет на кристаллическую упаковку и супрамолекулярную организацию.

[1] Kang W., Huo L.-H., Gao S., Ng S.W., 2009, *Acta Crystallogr. E* 65. m1503.
[2] Huo L.-H., Gao S., Ng S.W., 2009, *Acta Crystallogr. E* 65. m1504.
[3] Boonmak J., Nakano M., Chaichit N., Pakawatchai C., Youngme S., 2010, *Dalton Trans.* 39. 8161–8167.

ГАЛОГЕНОМЕТАЛЛАТЫ БИСПИДИНОВЫХ КАТИОНОВ

Клыкова А.П.[1,@], Шестимерова Т.А.[1], Гончаренко В.Е.[3], Медведько А.В.[2], Шевельков А.В.[1]

[1] Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова 119991, Москва, Россия,

[2] ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского», 119991, Москва, Россия

[3] ФГБУН «Институт физической химии им. П.Н. Лебедева» РАН, 119991, Москва, Россия

angelinaklykova120712@mail.ru

Гибридные галогенометаллаты представляют значительный научный интерес как соединения, демонстрирующие фотолюминесцентные, светопоглощающие, сегнетоэлектрические и другие свойства. Для данного класса соединений характерно значительное структурное разнообразие анионных подструктур, формирование которых во многом определяется природой и пространственной организацией органического катиона.

В нашем докладе мы описываем синтез, структуру, оптические свойства и электронное строение галогенометаллатов с катионами полициклических аминов (рис. 1). Биспидиновые производные обладают жестким каркасным строением, фиксирующим положение донорных атомов азота в пространстве. Таким образом, при протонировании такие амины способны как работать темплатами, так и формировать нестандартную систему слабых взаимодействий.

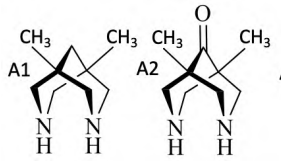


Рис. 1. *Структуры аминов*

Соединения с катионом $A1H_2^{2+}$ демонстрируют различные типы анионных подструктур в зависимости от природы металла. Так, в соединениях $(A1H_2)_2[M^{III}_2Br_{10}]\cdot 2H_2O$ (M = Sb (**1**), Bi (**2**)) содержатся биоктаэдрические анионы $M^{III}_2Br_{10}^{4-}$. С тем же катионом получены устойчивые на воздухе соединения с тетраэдрическими анионами $[FeX_4]^-$ — $(A1H_2Br)[FeX_4]$ (X = Br (**5**), Cl (**6**)), в которых катионы $A1H_2^{2+}$ формируют одномерные катионные ленты посредством водородных связей N–H···Br, между которыми изолированы анионы $[FeX_4]^-$. В

соединении **7** состава $[(A1H_2)_3Br_4]MnBr_4 \bullet 2H_2O$, тетраэдрические анионы $[MnBr_4]^{2-}$ разделены сложными катионными лентами $[(A1H_2)_3Br_4]^{2+}$, внутри которых катион и бромид анионы связаны водородными связями N–H···Br, а оставшиеся пустоты заняты молекулами воды. Введение кето-группы молекулу амина A1, приводит к вытеснению из структуры молекул растворителя в соединениях катиона $A2H_2^+$ $(A2H_2)_2[M^{III}_2Br_{10}]$ (M = Sb (**3**), Bi (**4**)). В соединениях **3** и **4** формируются 1D цепи катионов, соединённые водородными связями O–H···N, ориентированные вдоль оси b. Изменение условий синтеза позволило получить смешанновалентные соединения: $(A1H_2)_4[Sb^{III}_2Br_{10}(Sb^{V}Br_6)_2(Br)_2]$ (**5**) и $(A1H_2)[M^{III}Br_6Sb^{V}Br_6](H_2O)$ (M = Sb (**6**), Bi (**7**)). Необычно низкие значениями оптической ШЗЗ соединений **7** (1.58 эВ) и **5** (1.27 эВ), согласно квантово-химическим расчетам, являются следствием возникновения in-gap states, а сосуществование сурьмы +3 и +5 в соединении **5** подтверждено мессбауэровской спектроскопией на ядрах ^{121}Sb.

Варьирование строения полициклического аминного катиона приводит к формированию различных типов анионной подструктуры галогенометаллатов. В ряде соединений реализуется стабилизация смешанновалентных состояний сурьмы, что сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны.

Работа поддержана государственной программой #AAAA-A21-121011590082-2.

XRDoll: ПРОГРАММА ДЛЯ АНАЛИЗА АНИЗОТРОПНЫХ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ

Комаров В.Ю.[1,2@], Сопов К. В.[3], Улыбин Д.А.[1,2,3]
[1] *ЦКП "Сибирский кольцевой источник фотонов"*
[2] *Институт неорганической химии, СО РАН*
[3] *Новосибирский государственный университет*
[@] v.yu.komarov@srf-skif.ru

Современные рентгенодифракционные эксперименты (РДЭ) кроме информации об интенсивностях рефлексов попутно производят регистрацию распределения интенсивности в "небрэгговских" направлениях. Эта интенсивность чаще всего частично учитывается и на стадии интегрирования и в дальнейшем анализе в явном виде не используется. Однако, в ней содержится дополнительная информация, касающаяся как исследуемого объекта (микроструктурные и ориентационные характеристики, диффузное рассеяние и т.д.), так и его окружения, и состояния самого инструмента. Разделение этих вкладов и выделение из них полезной для исследования информации позволяет "бесплатно" повысить информативность РДЭ и использовать полученные первичные данные для других видов анализа.

Существует два пути для анализа полной интенсивности: (**1**) реконструкция: построение карт распределения интенсивности в обратном пространстве или его сечениях и (**2**) моделирование: аппроксимация "сырых" экспериментальных данных (фреймов) путём их генерации из модельных представлений о системе инструмент–окружение–проба.

Подход **1** часто реализуется в виде "3D-визуализаторов" обратного пространства (ОП) или построения его плоских сечений (например, инструменты RLATT / Synth. Precession Images / View Diffraction Space из пакета APEX Bruker или аналогичные из CrysAlis Rigaku Oxford Diffraction). Реже применяются сферические сечения с центром в начале ОП (полюсные фигуры, например, реализованные в DIFFRAC.TEXTURE Bruker, XRD2DScan [1]).

Подход **2** является стандартом при анализе одномерных данных, получаемых методом порошка [2]. Имеются программы для генерации фреймов "монокристальной" дифракции [3], но они в настоящее время используются только для оценки различных влияний на распределение дифракционной интенсивности по фреймам.

Реализованный нами в программе XRDoll подход **1** позволяет рассчитывать серии плоских и сферических реконструкций ОП по сериям фреймов, измеренных на дифрактометре с эйлеровой геометрией, визуализировать их и производить на них геометрические измерения. Результаты анализа первичных данных, проведенные с использованием этой программы, позволяют значительно расширить диапазон объектов исследования: сульфидные минералы со сложной микроструктурой [4], зёрна Y–Ba–Co–O керамики с модуляцией структуры, зависящей от условий получения [5], пиролизованные алмазы [6].

Дальнейшее развитие XRDoll будет происходить как в направлении развития интерфейса для анализа реконструкций, который будет позволять проводить удобный качественный анализ и первичную оценку модельных параметров, так и в реализации подхода 2 для проведения количественного уточнения параметров модели и выявления особенностей, не учитываемых моделью.

Работа была выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки России для ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН (FWUR-2026-0002) и ИНХ СО РАН (FWUZ-2025-0003).

1. Rodríguez-Navarro A.B., XRD2DScan software, https://www.ugr.es/~anava/xrd2dscan.htm

2. Coelho A.A., TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++ // Journal of Applied Crystallography (2018) 51, 210. DOI: 10.1107/S1600576718000183

3. Ao T., Donohoe B., et al., Simulated X-ray Diffraction and Machine Learning for Optimizing Dynamic Experiment Analysis // LDRD 226360 Final Project Report. DOI: 10.2172/1891594

4. Sinyakova E.F., Komarov V.Yu., Sopov K.V., Kosyakov V.I., Crystallization of pyrrhotite from Fe–Ni–Cu–S– (Rh, Ru) melt // Journal of Crystal Growth (2020) 548, 125822. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2020.125822

5. Комаров В.Ю., Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Лавров А.В., Влияние редкоземельного элемента (*R*) на кислородообменные свойства сложных оксидов $R$$BaCo_4O_{7+x}$ // тезисы РДРЗ-2020 (Новосибирск)

6. Улыбин Д.А., Изучение термически индуцированного фазового перехода алмаза в графит методами рентгеновской дифракции // тезисы МНСК-2024 (Новосибирск)

КОНФОРМАЦИИ И ТИПЫ КООРДИНАЦИИ АДИПИНАТ-ИОНОВ В СТРУКТУРАХ КОМПЛЕКСОВ f-МЕТАЛЛОВ

Кондрашкин С.В.[1,@], Гнедов А.А.[1], Сережкина Л.Б.[1], Пушкин Д.В.[1], Сережкин В.Н.[1]

[1]*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, г. Самара, Россия*

[@] kondrashkinser55555@yandex.ru

В последние десятилетия активно изучаются металлорганические каркасы (МОК), в структурах которых атомы f-металлов связаны мостиковыми органическими лигандами L в 1D, 2D или 3D полимеры. Большой теоретический и практический интерес в качестве L представляют дианионы дикарбоновых кислот [1].

Основная цель данной работы – выяснение кристаллоструктурной роли адипинат-ионов в комплексах f-металлов.

В структурах 88 охарактеризованных адипинатов f-металлов присутствуют атомы почти всех лантанидов (исключения - Lu и не встречающийся в природе радиоактивный Pm) и единственного актинида - урана, который представлен соединениями U(VI). Установлено, что 139 кристаллографически неэквивалентных адипинат-ионов проявляют в структурах кристаллов 8 топологически разных типов координации (ТКЛ) к атомам f-металлов. Обозначение типов координации дано в соответствии с [2]. Выяснено, что все бидентатные типы координации анионов приводят к образованию только четырехчленных металлоциклов. Наиболее часто встречающимися ТКЛ адипинат-ионов в структурах комплексов являются Q^{22}-44 и Q^{02}-44.

На примере адипинат-ионов также апробирован новый способ количественной оценки конформации цепей, содержащих шесть атомов углерода, соединенных одинарными связями C-C. Показано, что в известных структурах адипинат-ионы реализуют шесть разных конформаций, каждой из которых отвечает определенный «двойной» символ: φ3/φ3, φ1/φ3, φ1/φ1, φ2/φ3, φ1/φ2 или φ2/φ2. Выяснено, что чаще всего (примерно 97% случаев) реализуются энергетически более выгодные сочетания нечетных трансоидной φ3 и/или скошенной φ1 конформации.

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, шифр проекта FSSS-2026-0007.

[1] Kuppler R.J., Timmons D.J, Qian-Rong Fang et al. 2009. Coord. Chem. Rev. V. 253. № 21. P. 3042-66.

[2] Serezhkin, V.N. Vologzhanina, A.V. Serezhkina, L.B. et al. 2009. Acta Cryst. V. B65. P. 45-53.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИСПРОЗИЯ(III) С 2,6-ДИАЦЕТИЛПИРИДИН БИС(ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНОМ)

Копотков В.А.[1,@], Зорина Л.В.[2], Симонов С.В.[2], Корчагин Д.В.[1], Жидков М.В.[1], Дмитриев А.И.[1], Ягубский Э.Б.[1]

[1]*ФИЦ ПХФ и МХ РАН*

[2]*Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН*

[@] vakopotkov@icp.ac.ru

Известно, что магнитная анизотропия имеет решающее значение в дизайне мономолекулярных магнитов.[1] Одна из стратегий на пути к повышению магнитных характеристик таких материалов заключается в использовании металлоцентров ионов лантанидов с неподавленным орбитальным моментом, обладающих сильной магнитной анизотропией и большим спиновым квантовым числом. В то же время роль лигандов, формирующих подходящее кристаллическое поле вокруг металлических центров, важна и влияет на улучшение свойств мономолекулярных магнитов. Семикоординационные пентагонально-бипирамидальные комплексы Dy(III) с псевдосимметрией D_{5h}, содержащие в экваториальном положении слабые донорные лиганды (H_2O, ТГФ, пиридин) или макроциклические нейтральные лиганды N5, а в аксиальных положениях сильные донорные лиганды (ацил/арил алкоксиды, арил/ацил/фосфонамиды и силано/фосфин оксиды), демонстрируют значения барьера намагниченности и температуры блокировки до 1800 К и 20 К соответственно.[2,3]

В данной работа нами получено четыре новых пентагонально-бипирамидальных моноядерных координационных соединения Dy(III) с пентадентатным экваториальным лигандом N_3O_2 2,6-диацетилпиридин-бис(изоникотиноилгидразоном) (H_2dapin) в различных зарядовых состояниях, содержащие лиганды сильного поля Ph_3PO и Cy_3PO в апикальных положениях: $[Dy(H_2dapin)(Ph_3PO)_3](CF_3SO_4)_3$ (**1**), $[Dy(Hdapin)(Ph_3PO)_3](ClO_4)_2 \cdot C_2H_5OH \cdot 1.9H_2O$ (**2**), $[Dy(Hdapin)(Cy_3PO)_2](CF_3SO_3)_2$ (**3**) и $[Dy(Hdapin)(Cy_3PO)_2]$

$[Dy(dapin)(Cy_3PO)_2](CF_3SO_3)_3$ (**4**). Исследованы кристаллические структуры комплексов и изучены магнитные свойства **1** и **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме государственного задания (№ гос. регистрации 124013100858-3) и с использование приборной базы ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Структурные исследования частично выполнялись в рамках государственного задания для ИФТТ РАН.

[1] Feng M., Tong M.-L., 2018, Chem. Eur. J. **24**. 7574–7594;

[2] Ding Y.-S., Chilton N.F., Winpenny R.E., Zheng Y.-Z, 2016, Angew. Chem. Int. Ed. **55**. 16071–16074;

[3] Chen Y.-C., Liu J.-L., Ungur L., Liu J., Li Q.-W., Wang L.-F., Ni Z.-P, Chibotaru L.F., Chen X.-M., Tong M.-L., 2016, J. Am. Chem. Soc. **138**. 2829–2837.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ МОДУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ ВИТУСИТА-(Ce), $Na_3Ce(PO_4)_2$

Копылова Ю.О.[1,2,@], Волков С.Н.[1], Золотарев А.А.[2], Кривовичев С.В.[1]

[1]*Кольский научный центр РАН*

[2]*Санкт-Петербургский государственный университет*

[@] yuliua.kopylova@gmail.com

Витусит-(Ce) представляет собой редкий минерал состава $Na_3Ce(PO_4)_2$. Кристаллическая структура состоит из изолированных тетраэдров PO_4 и разупорядоченных атомов натрия и церия и может рассматриваться как производная от апатита с катионами, частично занимающими позиции, характерные для анионов [1,2].

В работе представлены результаты исследования термического поведения кристаллической структуры витусита-(Ce) методом монокристальной рентгеновской дифракции в интервале температур 300–800 K. При комнатной температуре структура витусита-(Ce) может быть описана как несоразмерно-модулированная в пространственной группе $Pca2_1(0\beta0)000$ с вектором модуляции $q = 0.373(3)b$, где модуляции связаны со сложным упорядочением катионов Ce/Na по восьми кристаллографическим позициям, так и как сверхструктура $3a\times30b\times3c$. В аппроксимированной структуре отчётливо проявляется чередование слоёв, обогащённых Ce и Na, что отражает доменное строение с формированием протяжённых областей, состав которых приближается к «цериевому» и «натриевому» крайним членам гипотетического ряда твёрдых растворов $CePO_4$-Na_3PO_4.

При 300–700 K величина вектора модуляции остаётся неизменной, что свидетельствует о сохранении степени катионного упорядочения. При 800 K наблюдается одновременное исчезновение несоразмерной модуляции и двукратной сверхструктуры вдоль оси *a*, обусловленной ориентационным упорядочением тетраэдров PO_4. Вместе с тем полного статистического разупорядочения Ce/Na не происходит: сохраняется одна преимущественно цериевая позиция (~85 % Ce) и три преимущественно натриевые позиции (~95 % Na).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (122011300125-2).

[1] Finch A.A, Fletcher J.G., 1992, *Mineral. Mag.* **56**. 235-239.

[2] Mazzi F., Ungaretti L., 1994, Neu. Jb. Miner. Mh. 49-66.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ КАОЛИНИТА И СМЕКТИТА

Королева Т.А.[1@], Покидько Б.В.[1], Морозов И.А.[1], Крупская В.В.[1,2]

[1]*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН*

[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет*

[@] tanakoro@yandex.ru

Исследование влияние факторов, оказывающих воздействие на синтез слоистых алюмосиликатов с различным строением, является актуальным направлением, что в первую очередь связано с возможностью получения минералов с заданным строением и свойствами. В основе строения глинистых минералов лежит кремнекислородный тетраэдр и алюмо-гидроксильный октаэдр. Минералы группы каолинита состоят из одной тетраэдрической и одной октаэдрической сеток, минералы группы смектита состоят из одной тетраэдрической сетки, заключенной между двумя тетраэдрическими [1].

В работе исследовалось влияние различных прекурсоров кремнезема (Наносил, тетроэтоксисилан (ТЭОС) и Аминосиликат) [2], температуры, давления, pH, длительности, химического состава при гидротермальном синтезе на формирование глинистых минералов. Полученные аналоги минералов исследовались комплексом методов, включающим рентгеновскую дифракцию, инфракрасную спектроскопию, термический анализ, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, анализ емкости катионного обмена (ЕКО).

При использовании различных источников кремнезема наблюдается формирование каолинитов с разной морфологией и степенью упорядоченности структуры. Наиболее упорядоченный каолинит формируется с использованием Наносил (AGFI – 1.42). При синтезе смектитов при использовании ТЭОС и аминосиликата отмечается формирование примеси каолинита. Подобные различия связаны с большей гомогенизацией исходного материала с прекурсором Наносил на стадии образования алюмосиликатного геля. В то время как для ТЭОС получение достаточно однородных алюмосиликатных гелей осложняется существенной разницей в стабильности и химической

активности источников алюминия и диоксида кремния в водной среде при различных значениях pH.

Изменение температуры и давления при синтезе смектита оказало влияния на существенное увеличение доли кристаллической фазы смектита, кроме того, повышение температуры сказалось на увеличении изоморфных замещений Mg в октаэдрической сетке, что сказывается на повышение значений ЕКО. Однако изменение температуры и давления синтеза не повлияло на образование цис- или транс- вакантных структур смектита (рисунок 1), как отмечалось в работе [3].

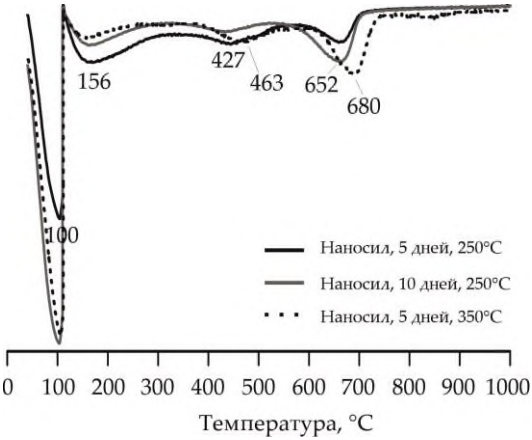


Рисунок 1. Кривые дифференциального термического анализа синтезированных смектитов

А при увеличении длительности синтеза с 2 до 20 дней происходит формирование в первую очередь транс-вакантного смектита (соотношение транс:цис – 4:1), в последующие дни происходит синтез цис-вакантного (соотношение 1:9).

pH условия синтеза сильно сказываются на формировании минералов группы каолинита, при значениях pH~3,4 образуется хорошо упорядоченный каолинит, тогда как pH~10,8 образовался разупорядоченный каолинит с примесью 10,3 Å фазы.

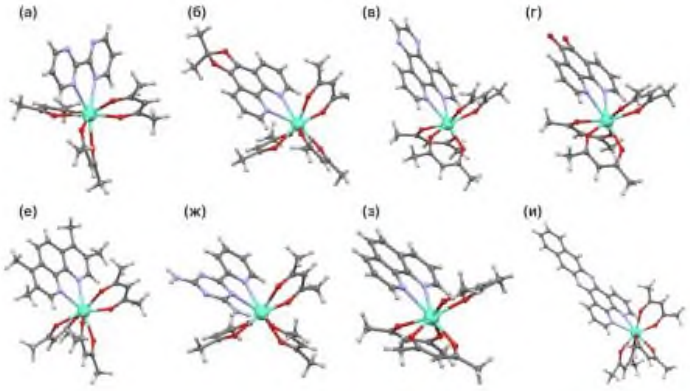
Работы выполнена в рамках госбюджетной темы ИГЕМ РАН.

[1] Осипов В.И., Соколов В.Н., 2013, Глины и их свойства. 575.
[2] Koroleva et al., 2025, Hydroth. synthesis of kaolinite. 18(3). 472.
[3] Lantenois et al., 2008, Hydroth. synthesis of beidellites. 56. 39–48.

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ВЕЛИЧИНУ БАРЬЕРА ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ В ТРИС(β-ДИКЕТОНАТАХ) Dy(III)

Корчагин Д.В.[@]
ФИЦ ПХФ и МХ РАН
[@] korden@icp.ac.ru

Благодаря уникальной электронной структуре ионов лантанидов с открытой электронной оболочкой $4f^n$, обладающей большим непотушенным орбитальным моментом и высокой магнитной анизотропией, мономолекулярные и моноионные магниты (МММ и МИМ) на их основе обладают огромным потенциалом в таких перспективных технологиях, как хранение магнитная память высокой плотности, квантовые вычисления, магнитное охлаждение, молекулярная спинтроника и квантовые вычислительные устройства [1]. Несмотря на достигнутые с момента открытия мономолекулярного магнетизма успехи, в частности, высокие величины барьеров и температуры блокировки, многие проблемы остаются так и нерешенными.



В данной работе рассмотрены различные факторы, которые могут определять существенное различие в наблюдаемых величинах барьеров перемагничивания $U_{эфф}$ (от отсутствия до >300 K) в ряду трис(β-дикетонатных) комплексов Dy(III) с гетероциклическим

лигандом с псевдо-D_{4h} симметрией координационного узла (см. рис). Выполнены *ab initio* квантовохимические расчеты и проанализированы ключевые структурные и электронные параметры, что, в конечном счете, позволило установить в ряду рассматриваемых соединений корреляционную зависимость между величиной барьера перемагничивания и одним из параметров, описывающим строение координационного полиэдра. Обнаруженная взаимосвязь открывает новые возможности по управлению свойствами МММ и улучшению их характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме государственного задания (№ гос. регистрации 124013100858-3) ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

[1] Coronado E., Molecular Magnetism: From Chemical Design to Spin Control in Molecules, Materials and Devices, Nat. Rev. Mater., 2020, 5, 87−104.

ФТОРИРОВАННЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ β-ДИКЕТОНАТОВ K, Rb И Cs

Кочелаков Д.В.[1,@], Викулова Е.С.[1], Куратьева Н.В.[1], Каюмова Д.Б.[2], Малкерова И.П.[2], Алиханян А.С.[2], Громилов С.А.[1]

[1]*Институт неорганической химии СО РАН*

[2]*Институт общей и неорганической химии РАН*

[@] kochelakov@niic.nsc.ru

Развитие методов химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) для получения фторированных пленок, содержащих катионы тяжелых щелочных металлов (ТЩМ: M = K, Rb, Cs) востребовано при создании современных эмиссионных устройств. Однако соединения ТЩМ, удовлетворяющие критериям летучести и стабильности, не содержат фтор и потому требуют агрессивных со-реагентов (например, HF). Данное исследование направлено на разработку фторированных летучих комплексов ТЩМ.

Нами подобрана комбинация нейтрального и анионного лигандов и получена серия комплексов [M(18C6)(L)], где 18C6 – 18-краун-6 эфир, а L – фторированный β-дикетонат-ион, $CF_3C(O)CHC(O)R$, R= ^{t}Bu, CF_3, C_2F_5 (ptac, hfac, ofhac). Методами РСА и РФА установлено, что все комплексы являются моноядерными. Выявлено влияние заместителя R и радиуса катиона M на кристаллическую упаковку: при R = CF_3 наблюдается переход от линейных (K, Rb) к зигзагообразным (Cs) цепочкам за счет слабых межмолекулярных контактов (M…F и M…O, соответственно), тогда как при R = ^{t}Bu, C_2F_5 формируются исключительно линейные мотивы.

Для M = K, Rb, летучесть комплексов с L = ptac/ofhac показана в сублимационных тестах. Для аналогов с L = hfac, конгруэнтная сублимация подтверждена эффузионным методом Кнудсена и масс-спектрометрически. При M = Cs, L = hfac в тех же условиях происходит отщепление 18C6, что обусловлено особенностями строения этого комплекса. На примере [K(18C6)(hfac)] впервые показана возможность получения ориентированных (*h00*) молекулярных слоев методами физического газофазного осаждения и центрифугирования. Апробация этого комплекса в качестве летучего прекурсора в процессах MOCVD позволила впервые синтезировать пленки, содержащие фторид калия, и подтвердить возможность формирования кислородсодержащих слоев.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-79-10272.

Термическая эволюция соединений K*M*Ge$_3$O$_8$ (*M* = Al, Ga) типа парацельзиана и полевого шпата и KAlGe$_2$O$_6$ типа лейцита

Кржижановская М.Г.[1, 2@], Юхно В.А.[2], Шорец О.Ю.[2], Горелова Л.А.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*
[2]*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС*
[@] mariya.krzhizhanovskaya@spbu.ru

Полевые шпаты (ПШ) — наиболее распространённые минералы земной коры, часто содержащие следовые количества Ga и Ge. Синтетические аналоги ПШ на основе галлия/германия широко используются как в промышленности, так и для реконструкций геологических событий. В данной работе соединения KMeGe$_3$O$_8$ (*M* = Al, Ga) были синтезированы с использованием твердофазных реакций и гидротермального синтеза [1]. По данным терморентгенографии в обоих случаях сначала образовывались фазы типа парацельзиана (ПЦ), хотя считается, что ПШ фазы термодинамически стабильны. K*M*Ge$_3$O$_8$ (M = Al, Ga) испытывают необратимое превращение ПЦ→ПШ при 930 и 960 °C для KGaGe$_3$O$_8$ и KAlGe$_3$O$_8$, соответственно. Согласно полученным данным, модификации со структурным типом ПШ демонстрируют более высокую степень анизотропии, тогда как коэффициенты объемного термического расширения выше для модификаций, типа ПЦ. Быстрый нагрев KAlGe$_3$O$_8$ и длительная выдержка расплава при высоких температурах приводит к инконгруентному плавлению соединения с образованием KAlGe$_2$O$_6$, который в свою очередь испытывает каскад фазовых превращений, характерных для различных лейцитоподобных минералов и их синтетических аналогов. Обсуждается влияние химического состава, остаточного заряда аниона и топологии, термические превращения и термическое расширение соединений, типа полевого шпата, парацельсиана и лейцита [1, 2].

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-77-10033-П). Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

[1] Gorelova L.A., Krzhizhanovskaya M.G., Yukhno V.A., Shorets O. Yu., Vereshchagin O.S., 2026, Mineral. Mag. **63**. doi:10.1180/mgm.2025.10167

[2] Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К., 2025, Кристаллогр. **70**. 296-322

СЕЙДИТ-(Ce): НОВАЯ СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ, УТОЧНЕНИЕ ФОРМУЛЫ И ПРОБЛЕМА ПОЛИТИПИИ

Паникоровский Т.Л.[1,2], Яковенчук В.Н.[1], Кривовичев С.В.[1,2,@], Волков С.Н.[1]

[1]*Кольский научный центр РАН*

[2]*Санкт-Петербургский государственный университет*

[@] s.krivovichev@ksc.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) относятся к критическим металлам и вызывают повышенный интерес как с точки зрения науки и технологий, так и с точки зрения геополитики. Одним из основных источников редкоземельного сырья (в России в настоящий момент – единственным) являются комплексы щелочных пород, в связи с чем изучение минералогии последних предоставляет важную информацию для понимания форм концентрации РЗЭ в геохимических системах. Настоящая работа посвящена изучению сейдита-(Ce) – редкого минерала из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров). Этот минерал был впервые обнаружен А.П. Хомяковым и С.Н. Бритвиным в пегматитовой залежи Юбилейная на горе Карнасурт в северной части Ловозерского массива и описан как образующий радиально-лучистые сферолиты в срастании с лапландитом-(Ce). Первоначальная химическая формула минерала при описании минерального вида сейдита-(Ce) была представлена в виде $Na_4SrCeTiSi_8O_{22}F{\cdot}5H_2O$ [1]. Элементарная ячейка на основе данных электронной дифракции была указана как моноклинная, $C2/c$, a = 24.61(5), b = 7.23(1), c = 14.53(3) Å, β = 94.6(3)º, V = 2577 Å^3. Модель кристаллической структуры сейдита-(Ce) была сконструирована Дж. Феррарисом с соавторами [2] на основе её предполагаемого подобия с кристаллической структурой мизерита $KCa_5(Si_2O_7)(Si_6O_{15})(OH)F$. В рамках полученной модели структура сейдита-(Ce) была представлена как трехмерный каркас из двойных слоёв $[Si_8O_{18}]$, соединенных центросимметричными октаэдрами (TiO_6). Было предположено, что редкоземельные элементы (преимущественно Ce) и стронций занимают одну кристаллографическую позицию с октаэдрической координацией. Ионы Na^+ и молекулы H_2O располагаются в полостях каркаса. Единственным подтверждением модели стало сравнение рассчитанной и экспериментальной дифрактограмм сейдита-(Ce) по менее чем 40 рефлексам [2].

Кристаллическая структура сейдита-(Ce) была изучена нами на материале из голотипного местонахождения (пегматитовая залежь

Юбилейная, Ловозерский щелочной массив, Кольский полуостров, Российская Арктика) с использованием Cu*K*α излучения. Показано, что изученный кристалл сейдита-(Ce) имеет моноклинную сингонию, $P2_1/m$, $a = 7.2416(7)$, $b = 24.218(5)$, $c = 14.3760(8)$ Å, $\beta = 90.049(8)^o$, $V = 2521.3(6)$ Å^3. Кристаллическая структура решена на монокристалле прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.30$ по 2982 независимым рефлексам с $I > 2\sigma I$. Полученная монокристальным методом модель подтверждена методом Ритвельда ($R_{wp} = 0.016$, $R_{Bragg} = 0.011$ по 3197 рефлексам). Модель кристаллической структуры минерала отличается от предложенной ранее [2]. Основу структуры составляют тройные пакеты $[(SrCe)(TiO)[Si_8O_{20}(OH)_2]F]^{4-}$, параллельные (010) и состоящие из двух зеркально симметричных кремнекислородных слоев состава $[Si_4O_{10}(OH)]$, образованных десятичленными тетраэдрическими кольцами с соотношением $Q^2:Q^3 = 2:3$. Слои соединены друг с другом через октаэдры TiO_5F и вытянутыми вдоль оси *c* цепочками из связанных гранями двухшапочных тригональных призм $(Ce,Sr)O_8$. Позиции Na и K, а также молекулы H_2O расположены во внутри- и межслоевом пространстве структуры. Кристаллохимическая формула минерала может быть записана как $(Na_{3.15}K_{0.30}Ca_{0.10})(Ce_{1.38}Sr_{0.62})(TiO)[Si_8O_{20}(OH)_2]F\cdot H_2O$, а идеализированная формула конечного члена ряда – как $Na_4(SrCe)(TiO)[Si_8O_{20}(OH)_2]F\cdot H_2O$. На основании полученных данных можно предположить возможность существования у сейдита-(Ce) двух и более политипов, а также структурное родство минерала с лапландитом-(Ce).

Исследование выполнено за счет средств государственного задания ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (тема FMEZ-2025-0070).

[1] Хомяков А.П., Феррарис Дж., Беллузо Е., Бритвин С.Н., Нечелюстов Г.Н., Соболева С.В., 1998. Зап. Всеросс. минерал. о-ва. **127(4)**. 94-100.

[2] Ferraris G., Belluso E., Gula A., Soboleva S.V., Khomyakov A.P., 2003. Can. Mineral. **41**. 1183-92.

ФОРМИРОВАНИЕ УПАКОВОЧНЫХ МОТИВОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ АНТИКОАГУЛЯТНЫХ РОДЕНТИЦИДОВ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ.

Кудряшова З.А.[1,2,@], Сергеенкова А.А.[1], Кочетов А.Н.[1,2], Носикова Л. А.[1,2], Тафеенко В.А.[3], Чернышев В.В.[2], Цивадзе А.Ю.[1,2]

[1]*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова),119454, г. Москва, пр. Вернадского, д. 78;*

[2]*Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;*

[3]*Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва;*

[@]*zoy1940018@mail.ru*

Рассмотрены аспекты реализации наборов внутри- и межмолекулярных водородных связей, различных С–Н…О, π-π и С–Н…π-система взаимодействий в кристаллических структурах производных рядов индандиона-1,3 и 4-гидроксикумарина, обладающих антикоагулянтными свойствами. Понимание многообразия возможных упаковочных мотивов и общих требований к молекулярным системам родентицидных субстанций позволит иначе взглянуть на моделирование новых производных с улучшенными характеристиками и избежать у крыс барьера резистентности к широко использующимся производным.

Сравнение упаковочных мотивов (представители ряда индандиона-1,3) для двух полиморфных модификаций хлорофацинона выявило не только образование сильной внутримолекулярной водородной связи, но и формирование π-π-стэкинга с реализацией псевдодимеров по типу «голова к хвосту» (межплоскостное расстояние составляет 3.38Å), а также за счет реализации набора С–Н…О, С–Н…π Т-типа димеры связываются между собой. В другом полиморфе, псевдодимеры не образуются, но реализуется другой набор контактов С–Н…О, С–Н…π Т и PD-типов [1]. Похожая картина наблюдается и для трех полиморфных форм дифенацина ближайшего гомолога хлорофацинона [2].

Для производных 4-гидроксикумарина внутримолекулярная водородная связь отсутствует, но сильным межмолекулярным связям вторят наборы контактов С–Н…О, С–Н…π Т и PD-типов для таких субстанций как бромадиолон [3], дифенакум и бродифакум. Однако, для каждого более сложного представителя данного ряда добавляются новые типы взаимодействия, приводящие как к увеличению температурного интервала плавления, так и возможной реализации мезоморфного состояния, (в настоящее время проводятся дополнительные исследования) аналогично термотропным жидким кристаллам. Роднит два гомологических ряда (индандионов-1,3 и 4-гидроксикумаринов) только отсутствие выявленных сольватированных форм для всех исследованных производных.

[1] Кочетов А.Н. и др., 2023, Журн. Физич. Химии. **97**. № 6. С. 904-12
[2] Кочетов А.Н. и др., 2024, Журн. Физич. Химии. **98**. № 4. С. 86-98
[3] Кочетов А.Н. и др., 2025, Журн. Физич. Химии. **99**. № 11. С. 1756-70

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА С Li-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Куншина Г.Б.[1, @], Тареева О.А.[1]

[1]*ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия*

[@]g.kunshina@ksc.ru

В работе методами рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА) и высокотемпературной рентгеновской дифракции (HT-XRD) выполнено исследование фазового перехода в перспективном литийпроводящем твердом электролите состава $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO). Монофазный LLZO со структурой граната (пр. гр. *I*41/*acd*, a = b = 13.1164 Å, c = 12.6879 Å) синтезировали методом плавления шихты, состоящей из низкоплавких кристаллогидратов, с последующим твердофазным спеканием при 1100ºC [1]. Однородное распределение элементов было подтверждено методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS).

Установлено, что тетрагональная фаза t-LLZO при нагревании переходит в кубическую c-LLZO при температуре ~590-640°C. Переход c-LLZO → t-LLZO при охлаждении начинается около 630ºC, процесс фазового перехода был полностью обратимым. Этот фазовый переход объясняется разупорядочением лития и не влечет за собой каких-либо изменений в стехиометрии материала. Определен температурный интервал сосуществования t-LLZO и высокопроводящей c-LLZO модификаций. На кривых ДТА для t-LLZO в процессе нагрева и охлаждения фиксируются эндотермический и экзотермический пики при 653°C и 620°C, соответственно. Таким образом, наличие этих пиков согласуется с процессом фазового превращения, наблюдаемым при исследовании методом HT-XRD [2]. Методом спектроскопии электрохимического импеданса изучена ионная проводимость (σ_{ion}) LLZO. Температурные зависимости σ_{ion} демонстрируют, что энергия активации составляет 0.21 эВ для c-LLZO и 0.37 эВ для t-LLZO.

Благодарим к.ф.-м.н. Самойлову Н.Ю. (ОИЯИ г. Дубна) за проведение анализа материалов методом HT-XRD.

[1] Kunshina G.B., Bocharova I.V., 2022, Russ. J. Appl. Chem. **95**. 789-797.

[2] Matsui M., Takahashi K., Sakamoto K., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O., Imanishi N., 2014, Dalton Trans., **43**. 1019-1024.

ВЛИЯНИЕ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА НА КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА В КОМПОЗИТАХ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Кучеряев К.А.[1,@], Гапеев К.В.[1], Чиканова Е.С.[1], Штанский Д.В.[1]

[1]*Национальный университет науки и технологий МИСИС*

[@] kucheriaev.ka@misis.ru

Полилактид (ПЛА) относится к классу биорезорбируемых полимеров, широко применяемых в медицине благодаря сочетанию биосовместимости, биоразлагаемости и технологичности. ПЛА обладает полукристаллической структурой и пьезоэлектрическими свойствами, что потенциально может быть использовано для стимуляции процессов регенерации тканей. Особый интерес представляет использование ПЛА в составе композитных материалов с неорганическими наполнителями, такими как гидроксиапатит (ГАП), структура которого кристаллохимически близка к минеральной фазе костной ткани. Введение частиц ГАП в полимерную матрицу позволяет повысить биоактивность материала и сформировать благоприятный интерфейс с костной тканью. При этом важным остаётся вопрос о том, как нанодисперсный ГАП влияет на кристалличность и фазовое состояние ПЛА, определяющие его механические и функциональные свойства. Целью исследования являлась разработка композитных пленок ПЛА/ГАП и комплексная оценка влияния добавления ГАП на физико-химические свойства и биосовместимость материала.

В данной работе исследовано влияние добавки 10 мас.% ГАП на термические характеристики и степень кристалличности ПЛА в композитных плёнках. Образцы ПЛА и композита ПЛА/ГАП получены методом полива из раствора. Гранулы ПЛА растворялись в метиленхлориде, после чего в раствор вводились предварительно полученные методом химического осаждения наночастицы ГАП. Плёнки формовались в чашках Петри и естественно высушивались до удаления растворителя. Полученные пленки характеризовались методами инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИК-Фурье), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для исследования контактных свойств полученных материалов измерялся краевой угол смачивания методом сидячей капли. Биосовместимость

оценивалась резазуриновым тестом на клетках остеосаркомы человека MG-63 в течение 24, 48 и 72 часов согласно ISO 10993-12-2011.

ИК-Фурье спектроскопия подтвердила успешное включение ГАП в полимерную матрицу по характеристическим полосам фосфатных групп при 560, 600 и 1020 $см^{-1}$. РФЭС анализ выявил присутствие характерных связей C-O, C=O, C-C и O=C-O в чистом ПЛА. На поверхности композита ПЛА/ГАП кальций и фосфор не обнаружены, что указывает на распределение наночастиц внутри полимерной матрицы. Анализ ДСК показал, что добавление 10 % ГАП незначительно изменяет термические свойства. Температура стеклования возросла с 66 °C до 68 °C, температура холодной кристаллизации с 115 °C до 118 °C, температура плавления с 168 °C до 170 °C, что может быть связано с ограничением подвижности макромолекул вблизи частиц наполнителя и формированием межфазного слоя. При этом степень кристалличности практически не изменилась и осталась на уровне порядка 21 %. Такой характер изменения параметров указывает на то, что наночастицы ГАП не выступают в роли эффективных центров гетерогенной кристаллизации для ПЛА при данном содержании и методе получения. Угол смачивания уменьшился с 84,9° до 71,2°, свидетельствуя о повышении гидрофильности поверхности. Резазуриновый тест продемонстрировал биосовместимость композита ПЛА/ГАП, при этом жизнеспособность клеток превышала 70 % на всех временных точках.

Таким образом, успешно разработаны композитные пленки ПЛА/ГАП. Включение 10 % ГАП сохраняет термические характеристики полимера, улучшает гидрофильность поверхности и обеспечивает высокую биосовместимость. Полученные материалы демонстрируют значительный потенциал для применения в тканевой инженерии, сочетая функциональные свойства ПЛА и ГАП.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-19-00458.

Влияние кристаллохимических характеристик витлокита на его биосовместимость: исследование системы $Ca_9Fe(PO_4)_7$ – $Ca_9FeD(PO_4)_7$

Лебедев В.Н.[1@], Вайтиева Ю.А.[2], Лазоряк Б.И.[1], Дейнеко Д.В.[1,2], Аксенов С.М.[2]

[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[2] *ФИЦ Кольский научный центр РАН*

[@] gigopride@gmail.com

Синтетический аналог минерала витлокита (β-ТКФ) известен своей эффективностью в костной регенерации, обусловленной комплексом биоактивных свойств. Высокая кристаллохимическая емкость структуры витлокита допускает широкий спектр гетеровалентных замещений [1], что делает его перспективной матрицей для моделирования биомиметических материалов. В настоящей работе исследована возможность обратимого внедрения водорода (дейтерия) в структуру железосодержащего витлокита $Ca_9Fe^{3+}(PO_4)_7$.

В данной работе показано, что система $Ca_9Fe^{3+}(PO_4)_7$ → $Ca_9Fe^{2+}(D^+, H^+)(PO_4)_7$ → $Ca_9Fe^{3+}(PO_4)_7$ сохраняет целостность на всех этапах синтеза. Разрушение структуры наблюдается лишь при нагревании водородсодержащей фазы выше 870 К в инертной атмосфере (Ar/N_2). Установлено, что в структуре $Ca_9Fe^{2+}(D^+, H^+)(PO_4)_7$ железо локализуется в позиции M5, тогда как водород вызывает разупорядочение фосфатных тетраэдров и кальциевой позиции M3.

Это состояние сопровождается переходом от полярной структуры $Ca_9Fe^{3+}(PO_4)_7$ (пр. гр. *R*3*c*) к неполярной центросимметричной структуре восстановленной фазы $Ca_9Fe^{2+}(D^+, H^+)(PO_4)_7$ (пр. гр. $R\bar{3}c$), что коррелирует с отсутствием сигнала генерации второй оптической гармоники.

Структурные параметры уточнены комплексом дифракционных методов. Проведена корреляция структурных данных с результатами ИК-спектроскопии, СЭМ, ДСК, ТГА и Мессбауэровской спектроскопии.

Биологические тесты *in vitro* подтвердили низкую цитотоксичность всех фаз системы, что подчеркивает потенциал

водородсодержащих форм витлокита для биомедицинских приложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00148).

[1] Bessière A., Benhamou R.A., Wallez G., Lecointre A., Viana B., 2012, Acta Mater. **60.** 6641-6649

ОПИСАНИЕ ПЛОТНОЙ СТРУКТУРЫ $K_8Ca_3(CO_3)_7$, СИНТЕЗИРОВАННОГО ПРИ 6 ГПа / 1200 ºС, ЧЕРЕЗ КАТИОН-УГЛЕРОДНЫЕ СЕТКИ

Лихачева А.Ю.[1,@], Ращенко С.В.[1], Игнатов М.А.[1], Романенко А.В.[1], Шацкий А.Ф.[2]

[1]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН*

[2]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН*

[@] alih@igm.nsc.ru

$K_8Ca_3(CO_3)_7$ – один из высокобарических K-Ca карбонатов, синтезированный при 6 ГПа и 1200 ºС и имеющий уникальный состав по соотношению K/Ca [1]. Структура $K_8Ca_3(CO_3)_7$ (простр. гр. $P\bar{1}$) имеет слоистый мотив и разупорядочена в отношении заселения катионных позиций и ориентировки карбонатных групп. В идеализированной тригональной структуре ($P\bar{3}m1$) выделяются два типа гексагональных катион-углеродных сеток [2], известных и в других щелочных карбонатах; однако в структуре $K_8Ca_3(CO_3)_7$ их комбинация уникальна [3].

Особенность данной структуры можно также увидеть, если представить ее через катион-углеродные сетки с наиболее высокой ретикулярной плотностью (плотнейшие сетки) [4, 5]. В одной из таких сеток отмечается необычно низкая степень агрегации катионов и высокая степень агрегации атомов углерода. Это приводит к более сильному смешиванию катионов и углерода по сравнению со структурами близких по составу карбонатов. Появление такой сетки характеризует механизм уплотнения структур высокобарических карбонатов с большими катионами.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (FWZN-2022-0026).

[1] Shatskiy A., 2015, Am. Miner. **100.** 223-32
[2] O'Keeffe M., 1980, Phil. Trans. Royal Soc. London A. **295**, 553-618
[3] Likhacheva A., 2025, Acta Cryst. B **81**. 466-72
[4] Rashchenko S.V., 2025, J. Struct. Chem. **66**. 966-72
[5] Rashchenko S.V., 2025, J. Appl. Cryst. **58**, 290-95

ПЛОТНЫЕ K-Ca КАРБОНАТЫ КАК УЧАСТНИКИ ГЛУБИННОГО ЦИКЛА УГЛЕРОДА: *P-T* УСТОЙЧИВОСТЬ ПО ДАННЫМ ДИФРАКЦИОННЫХ И КР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ IN SITU

Лихачева А.Ю.[1,@], Ращенко С.В.[1], Игнатов М.А.[1], Романенко А.В.[1], Горяйнов С.В.[1], Шацкий А.Ф.[2]

[1]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН*

[2]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН*

[@] alih@igm.nsc.ru

Интерес к щелочным карбонатам как концентраторам окисленного углерода в глубинных условиях Земли обусловлен накоплением данных о включениях в мантийных минералах [1], а также экспериментами по частичному плавлению мантийных пород [2]. В высокобарических закалочных экспериментах синтезирован целый ряд двойных K-Ca карбонатов, которые потенциально могут быть участниками глубинного цикла углерода, связанного с эволюцией карбонатитовых расплавов [3]. $K_2Ca_2(CO_3)_3$ и α-$K_2Ca_3(CO_3)_4$ синтезированы при 3 ГПа / 850-1100°C, β-$K_2Ca_3(CO_3)_4$ и $K_8Ca_3(CO_3)_7$ при 6 ГПа / 900-1300°C. Единственный карбонат из этой серии, имеющий природный аналог (минерал бючлиит) - $K_2Ca(CO_3)_2$, закален с ~980°C при 3 и 6 ГПа [4].

Насколько *P-T* условия синтеза определяют механическую устойчивость структур данных карбонатов (при комнатной *T*), а также их устойчивость при повышении температуры и давления? Последний вопрос важен для выяснения роли K-Ca карбонатов в глубинных процессах. Мы приводим данные о сжимаемости и высокобарических структурных переходах (при комнатной *T*), а также о поведении данных K-Ca карбонатов при повышении давления до 10 ГПа и температуры до 400°C. Используемые методы in situ – монокристальная рентгеновская дифракция и КР-спектроскопия в сочетании с камерой высокого давления с алмазными наковальнями.

Упругий модуль K-Ca карбонатов зависит от соотношения K и Ca, определяющего долю относительно более сжимаемых (крупный катион K) и более жестких структурных единиц. Механическая устойчивость структуры (степень деформации и наличие реконструктивных переходов) не связана напрямую с плотностью и

объемным модулем; она возрастает с расширением поля устойчивости карбоната (условий синтеза) в область высоких давлений. Так, синтезированные при 3 ГПа $K_2Ca_2(CO_3)_3$ и α-$K_2Ca_3(CO_3)_4$ испытывают реконструктивный переход (при 4.5 ГПа) и переход смещения (при 7 ГПа) [5], тогда как закаленные с 6 ГПа β-$K_2Ca_3(CO_3)_4$ и $K_8Ca_3(CO_3)_7$ сжимаются монотонно при давлении до 20 ГПа.

В области давлений до 10 ГПа при 23-300°C структурное поведение K-Ca карбонатов не меняется. При $T > 300$°C все они, кроме $K_2Ca(CO_3)_2$ и β-$K_2Ca_3(CO_3)_4$, разлагаются на бючлиит $K_2Ca(CO_3)_2$ и арагонит $CaCO_3$. $K_2Ca(CO_3)_2$ устойчив во всем изученном P-T диапазоне. β-$K_2Ca_3(CO_3)_4$ разлагается при 3-5 ГПа и сохраняется до 400°C при ~6 ГПа.

Полученные данные можно интерпретировать на основе фазовой диаграммы системы K_2CO_3-$CaCO_3$ при 0.1 ГПа, где при $T <$ 500°C стабильна ассоциация бючлиита с крайними членами ряда (K_2CO_3, $CaCO_3$) [6]. При 3-6 ГПа образующиеся при высоких температурах K-Ca карбонаты могут иметь нижний по температуре предел устойчивости, предположительно выше 400°C. Сохранение β-$K_2Ca_3(CO_3)_4$ при 400°C / 6 ГПа может отражать более медленную кинетику разложения, как следствие его стабилизации с ростом давления.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-27-00597, https://rscf.ru/project/25-27-00597/.

[1] Logvinova A.M., 2019, Lithos. **342-343**. 463–67
[2] Litasov K.D., 2010, Geology. **38**. 1131-34
[3] Shatskiy A., 2015, Am. Miner. **100.** 223-32
[4] Arefiev A.V., 2019, Phys. Chem. Miner. **10.** 210-15
[5] Ignatov M.A., 2024, Phys. Chem. Miner. **51.** 30
[6] Cooper A.F., 1975, Am. J. Sci. **275**. 534-60

СЛОЖНЫЕ ГАЛЛИДЫ D-МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИМИ КУБООКТАЭДРИЧЕСКИМИ БЛОКАМИ

Лукачева С.М.[1,@], Захарова Е.Ю.[1], Полевик А.Ю.[1], Казаков С.М.[1], Нестеренко С.Н.[1], Лысенко К.А.[1,2], Кузнецов А.Н.[1]

[1]*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

[2]*Национальный исследовательский университет ВШЭ, 101000 Москва, Россия*

[@] sofiya.lukachova@mail.ru

В ряде бинарных систем d-металл-p-металл для металлов 13-й группы в области фазовых диаграмм, богатых p-компонентом, возможно формирование соединений с кубооктаэдрическими фрагментами из p-металла вокруг d-металла $\{MX_{12}\}$. Введение в такие системы второго d-металла часто приводит к сохранению этих фрагментов, которые сочетаются со структурными блоками других типов. Фазообразование в системах подобного рода остается малоизученным, в частности, в системах с галлием. В данной работе проведен поиск, направленный синтез и исследование кристаллической и электронной структур соединений в богатой галлием областях бинарных и тройных систем: T-T'-Ga (T = Zr, Hf, Ta, T' = Co, Ni).

Рентгеноструктурный анализ (РСтА) новых соединений выполнен по данным дифракции на монокристаллах, полученных методом высокотемпературного ампульного синтеза из элементов-металлов. Синтезированы два новых интерметаллида структурного типа $TiNi_{2-x}Al_{5-y}$: $ZrNi_{1.074(5)}Ga_5$ и $HfNi_{1.046(8)}Ga_5$. РСтА показал, что оба интерметаллида кристаллизуются в пространственной группе (пр. гр.) *I*4/*mmm*, *Z* = 2 с параметрами для $ZrNi_{1.074(5)}Ga_5$: *a* = 3.9806(6) Å, *c* = 14.206(3) Å, R_1 = 0.018, wR_2 = 0.039, *GoF* = 1.030; $HfNi_{1.046(8)}Ga_5$: *a* = 3.9646(4) Å, *c* = 14.118(2) Å, R_1 = 0.021, wR_2 = 0.049, *GoF* = 1.114.

В системе Zr-Ni-Ga получен новый интерметаллид структурного типа $CePt_2In_7$: $ZrNi_2Ga_7$ со следующими параметрами: пр. гр. *I*4/*mmm*, *Z* = 2, *a* = 4.0423(7) Å, *c* = 19.160(6) Å, R_1 = 0.038, wR_2 = 0.098, *GoF* = 1.049.

В результате поисковых синтезов в системе Ta-Ni-Ga получен новый бинарный интерметаллид Ta_5Ga_{13} структурного типа Nb_5Ga_{13}, со следующими параметрами: пр. гр. *Cmmm*, *Z* = 8, *a* = 3.7618(3) Å, *b* = 39.993(3) Å, *c* = 3.7610(3 Å, R_1 = 0.031, wR_2 = 0.081, *GoF* = 0.927.

Состав кристаллов подтверждён методом локального рентгеноспектрального микроанализа (JSM JEOL 6490 LV).

Для описания электронной структуры новых соединений проведены квантовохимические расчёты на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW).

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №25-13-00101).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЛЯТИВИСТСКИХ МЕТОДОВ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ σ-ДЫРОЧНЫХ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Мальцева В.Е.[1,@], Ананьев И.В.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

[@] varyamalceva@mail.ru

Изучение природы σ-дырочных взаимодействий важно для направленного дизайна функциональных материалов [1]. Особую роль здесь играют т.н. real-space методы, основанные на топологическом анализе электронной плотности и позволяющие определить природу взаимодействия, в том числе и при помощи разложения электронной энергии в рамках подхода Взаимодействующих Квантовых Атомов [2].

Для подавляющего большинства σ-дырочных взаимодействий критичным становится учет релятивистских эффектов. Хотя в литературе присутствуют единичные примеры полного real-space описания σ-дырочных взаимодействий с учетом релятивизма [3-5], систематической валидации релятивистских методов не проводилось, особенно в разрезе энергетических характеристик. Открытым остается и более прикладной вопрос: какой метод учета релятивистских эффектов является оптимальным с точки зрения точности и вычислительных затрат?

На наборе релевантных супрамолекулярных ассоциатов, проведен сравнительный анализ различных методов учета скалярных релятивистских эффектов (X2C, DKH2, ZORA, ECP) в смысле воспроизводимости топологических дескрипторов и энергетических вкладов. Результаты позволяют оценить применимость различных подходов для real-space описания σ-дырочных взаимодействий и уточнить влияние релятивистских эффектов на электронную структуру.

Исследование выполнено при поддержке РНФ (25-13-00342).

[1] Li B., Zang S.Q., Wang L.Y., Mak T.C.W., 2016, Coord. Chem. Rev. **308.** 1-21.

[2] Guevara-Vela J.M., Francisco E., Rocha-Rinza T., Pendás. Á.M., 2020, Molecules. **25.** 4028.

[3] Kolář M.H., Suchá D., Pitoňák M., 2020, Int. J. Quantum Chem. **120.** e26392.

[4] Jiménez-Grávalos F., Gallegos M., Pendás M.Á., Novikov A.S., 2021, J. Comput. Chem. **42.** 676–687.

[5] Gomila R.M., Frontera A., Tiekink E.R.T., 2024. Cryst. Eng. Comm. **26.** 2784-2795.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ НА ПРИМЕРЕ НИОБАТА ЛИТИЯ КОНГРУЭНТНОГО СОСТАВА

Мануковская Д.В.[1,@], Титов Р.А.[1], Тимошенко В.В.[2], Тананаев И.Г.[1]

[1]*ИХТРЭМС КНЦ РАН*

[2]*МГУ*

[@] d.manukovskaia@ksc.ru

Структурные дефекты собственные в номинально чистых образцах и внедрения при легировании играют основную роль в регулировании свойств современных функциональных монокристаллических материалов. Для их характеризации, в основном, применяют XRD метод, позволяющий лишь определить величины коэффициентов дефектной заселенности в отсутствие вакансии позиций в 3D распределении. Между тем именно кластеры дефектов важны для понимания точной связи между свойствами и структурой, необходимой для разработки технологии получения целевых материалов. Например, при синтезе монокристалла ниобата лития (LN, $LiNbO_3$) конгруэнтного состава (CLN), применяемого для акустооптики и оптоэлектроники, имеется до 1 мол% Nb_{Li} (Nb в позиции Li), который компенсируется 4 V_{Li} (вакансии в позиции Li). Однако получить точное расположение дефектов и их кластеров в объеме при XRD характеризации до сих пор не удавалось. Для решения этой невыполнимой задачи авторы предлагают использовать топологический подход, который подразумевает разработку модели, в которой каждые 5 элементарных ячеек структуры LN моделируются как кубик единичного размера. При попадании дефекта, кубик включает Nb_{Li} + 4 V_{Li}. Тогда для сохранения трансляционной симметрии 1 мол% Nb_{Li} должен заполнять структуру таким образом, чтобы в 10x10x10 единичных кубов 1 дефект приходился на один столбец во всех трех измерениях. Такая ситуация моделируется решеткой 10x10 ячеек, заполненных цифрами от 1 до 10 так, чтобы в каждом столбце и строчке была только одна цифра одного типа. Цифра - это слой большого куба, в котором расположен дефект: в 1 слое должно быть 10 дефектов Nb_{Li}, во 2 слое 10 дефектов, и т.д. Дефекты Nb_{Li} должны быть удалены друг от друга. Однако в реальности, как показали наши расчеты, в одном слое дефекты могут находиться уже в диагональных ячейках, а в соседних слоях – в соседних ячейках. Тогда в CLN неизбежно должны существовать крупные безлитиевые кластеры с диагональным расположением. Длина, форма цепочек и вероятность их появления должна быть отражена в «лишних» линиях спектров КРС, которые на данный момент не имеют точной атрибуции. Тем самым предложенный топологический подход позволяет достоверно характеризовать структурно-кристаллографические свойства номинально чистых и легированных монокристаллов LN. Работа поддержана темой НИР № FMEZ-2025-0055 и грантовым соглашением № 075-15-2025-585.

Фосфоресцентные микрокристаллы комплексов *β*-циклодекстрина с циклоалканами и производными нафталина: материалы с управляемой чувствительностью к кислороду

Махров Д.Е.[1,2,@], Септилко А.И.[3], Ионова И.В.[1], Ионов Д.С.[1,2]
[1] *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
[2] *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия*
[3] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[@] makhrov_denis2000@mail.ru

В данной работе проведено детальное исследование процесса тушения молекулярным кислородом фосфоресценции тройных супрамолекулярных комплексов люминофор–*β*-циклодекстрин–углеводород. Исследуемые комплексы представляют собой микрокристаллы, образованные матрицей *β*-циклодекстрин–углеводород (*β*-CD–HC), в которой распределено примесное количество люминофора. В качестве люминофоров были исследованы нафталин и его производные (Naph-R), а в качестве углеводородов – циклогексан (CyH), метилциклогексан (MeCyH) и адамантан (Adm). Образование тройных комплексов Naph-R–*β*-CD–HC было подтверждено результатами рентгенофазового анализа (РФА). Оптические измерения были выполнены для микрокристаллов в водном растворе (суспензии) и в виде сухих порошков.

Методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии установлено, что в отсутствие кислорода в микрокристаллах (рис. 1а), содержащих тройные комплексы Naph-R–*β*-CD–HC, при комнатной температуре наблюдается зеленая люминесценция, спектр и время жизни которой совпадает с характерными спектрами и временами жизни фосфоресценции соответствующих нафталинов. В присутствие кислорода наблюдается динамическое тушение фосфоресценции Naph-R кислородом (рис. 1б); при этом влияние кислорода на флуоресценцию Naph-R отсутствует.

Для всех комплексов Naph-R–*β*-CD–CyH характер затухания фосфоресценции в суспензии моноэкспоненциальный, что указывает на однородность локального окружения молекул люминофоров. В

порошках с CyH и суспензиях с MeCyH и Adm наблюдается многоэкспоненциальная кинетика затухания фосфоресценции, обусловленная гетерогенностью окружения люминофора и различной доступностью люминофора для тушителя.

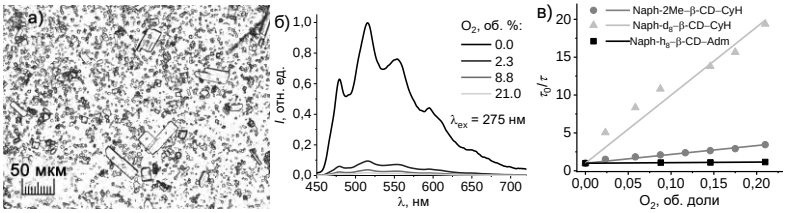


Рис. 1. (а) Микрокристаллы комплексов Naph-2Me–*β*-CD–CyH; (б) Зависимость интенсивности фосфоресценции Naph-2Me–*β*-CD–CyH от O_2; (в) зависимость времени жизни фосфоресценции комплексов от O_2 в координатах Штерна-Фольмера.

Обнаружено, что время жизни фосфоресценции линейно зависит от концентрации кислорода для всех исследуемых комплексов (рис. 1в). Константа скорости бимолекулярного тушения (k_q) не зависит от природы люминофора и может быть настроена исключительно за счет изменения строения углеводорода в матрице *β*-CD–HC (табл. 1). В этом случае выбор люминофора позволяет управлять чувствительностью и временем реакции материала, не изменяя скорость диффузии O_2.

Таблица 1. Значения константы Штерна-Фольмера (K_{SV}) и константы скорости бимолекулярного тушения (k_q) фосфоресценции комплексов Naph-R–*β*-CD–HC в суспензии

Комплекс	τ_{ph}^***, мс**	$K_{sv,\tau}\times10^{-3}$**, М$^{-1}$**	$k_{q,\tau}\times10^{-3}$**, М$^{-1}$с$^{-1}$**
Naph–β-CD–CyH	1941	184	95
Naph-2Me–β-CD–CyH	1654	177	107
Naph-d$_8$–β-CD–CyH	11774	1330	113
Naph–β-CD–MeCyH	1964	102	54
Naph–β-CD–Adm	2006	0.57	0.29

* Время жизни фосфоресценции в отсутствие кислорода

Таким образом, независимое варьирование компонентов исследуемой супрамолекулярной системы позволяет направленно регулировать функциональные свойства материала, открывая перспективы создания оптических датчиков кислорода с заданными характеристиками.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ЛОКАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ТУРМАЛИНАХ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПАПРОК (АФГАНИСТАН) ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Нафигуллина Е.Р.[1,@], Вагизов Ф.Г.[2], Николаев А.Г.[2], Аксенов С.М.[1]

[1]*ФИЦ Кольский научный центр РАН*

[2]*Казанский (Приволжский) федеральный университет*

[@] nalera@list.ru

Надгруппа турмалина объединяет минералы с общей формулой $XY_3Z_6[T_6O_{18}](BO_3)_3V_3W_4$, где $X = \square$, Na, K, Ca, Pb^{2+}; Y – Li, Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Al, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{4+}; Z – Mg, Fe^{2+}, Al, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}; T = Si, B, Al; V = OH, O; W = OH, F, O) [1]. Основу их кристаллической структуры составляют шестичленные тетраэдрические кольца $[T_6O_{18}]$, которые объединяются в сложный каркас $[YO_6]$- и $[ZO_6]$-октаэдрами, а также $[BO_3]$-треугольниками. X-позиция располагается в крупных $[XO_9]$-полиэдрах. Благодаря широкому изоморфизму в ключевых позициях данная группа характеризуется большим числом самостоятельных минеральных видов.

При этом, некоторые катионы (например, Fe^{2+} и Fe^{3+}) могут располагаться как в Y-, так и Z-позициях, что существенно усложняет кристаллохимических анализ. Тем не менее, поскольку $[YO_6]$- и $[ZO_6]$-октаэдры отличаются друг от друга по размеру, симметрии и локальному окружению, то можно ожидать, что мессбауэровский спектр турмалина должен характеризоваться, по крайней мере, четырьмя возможными дублетами, соответствующими $^{[Y]}Fe^{2+}$, $^{[Z]}Fe^{2+}$, $^{[Y]}Fe^{3+}$ и $^{[Z]}Fe^{3+}$. Однако, выполненные ранее комплексные исследования для 54 образцов турмалинов показали, что катион Fe^{2+} представлен в спектрах тремя дублетами, соответствующий трем неэквивалентным Y-позициям [2]. Кроме того, было установлено, что в ряде образцов катионы Fe^{3+} железа занимали также и тетраэдрические T-позиции. Выполненные мессбауэровские исследования высокожелезистых турмалинов показали также наличие в некоторых спектрах дублетов, соответствующих промежуточной валентности железа [3,4].

Нами выполнены исследования валентного состояния и локального окружения катионов железа методом мессбауэровской и оптической спектроскопии для образцов турмалина различной окраски из месторождения Папрок (Афганистан). Измерения проводились при комнатной температуре с использованием мессбауэровского

спектрометра фирмы WisseL (Germany), работающем в режиме постоянного ускорения. Источником служил Co-57 в матрице родия (ЗАО РИТВЕРЦ) активностью 35мКи. Математическая обработка экспериментальных спектров выполнена с помощью программы SpectrRelax [5]. Оптические спектры поглощения получены на стандартизированном спектрофотометре МСФУ-К. Регистрация производилась в интервале длин волн 400-800 нм, с шагом 1 нм. Колориметрические параметры исследуемых минералов рассчитывались с использованием специализированной программы «Спектр».

Обработка мессбауэровских спектров проводилась таким образом, чтобы использовать как можно меньшее число дублетов, которое позволяло бы достигнуть приемлемое значение критерия согласия (χ^2), близкое к единице. В итоге получилось так, что некоторые спектры обработались двумя, тремя и четырьмя дублетами. Установлено, что в проанализированных образцах основной вклад в спектры вносят катионы Fe^{2+}, локализованные в октаэдрических *Y*-позициях. В некоторых спектрах также наблюдаются дополнительные дублеты, связанные с различными типами *Y*-октаэдров, и катионами Fe^{3+} в тетраэдрической или октаэдрической координации, а также состоянием промежуточной валентности ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$).

Общей особенностью оптических спектров поглощения турмалинов является наличие двух широких интенсивных полос поглощения в видимой области на длине волны 715 нм, которые можно связать с наблюдаемыми полосами электронных переходов в катионах Fe^{2+} в октаэдрической *Y*-позиции [6]. Полосы поглощения, связанные с ионами Fe^{2+} в спектрах обусловлены разрешенными по спину переходами с основного состояния терма $^5T_{2g}$ на более высокий энергетический уровень ^5E_g соответственно. Низкая локальная симметрия *Y*-позиции способствует расщеплению и вырождению ^5E-уровня кристаллическим полем, что в свою очередь дает в спектрах две полосы поглощения в области 715 нм.

[1] Henry D.J. et al. 2011. Am. Mineral. **96.** 895–913.
[2] Dyar M. D. et al. 1998, Am. Mineral. **83**. 848–64.
[3] Saegusa N. et al. 1979. J. Physique. **40**. C2-456-59.
[4] Ferrow E.A. et al. 1988. Mineral. Mag. **52**. 22128.
[5] Matsnev M.E., Rusakov V.S. 2012. AIP Conf. Proc. **1489**.178–85.
[6] Свиридов Д.Т. и др. 1976. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. 266 с

ИЕРАРХИЧЕСКИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ТОПОЛОГИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ УПАКОВОК В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Никитина В.В.[1,@], Шевченко А.П.[1], Карасев М.О.[1,2], Блатов В.А.[1]

[1]Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

[2]Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

[@] warwara-nikitina@mail.ru

Установление механизмов сборки и взаимосвязей между топологиями молекулярных координационных соединений позволяет перейти от синтеза методом «проб и ошибок» к рациональному дизайну функциональных материалов. С этой целью нами были изучены кристаллические структуры моноядерных координационных соединений, информация по которым была получена из Кембриджской структурной базы данных.

При помощи комплекса программ ToposPro [1] для выборки, состоящей из 94931 структуры, были рассчитаны топологии молекулярных упаковок, а также молекулярные координационные числа (МКЧ). Для структур, обладающих наиболее распространенными топологиями молекулярной упаковки, с помощью метода иерархической генерации представлений кристаллических структур [2] был осуществлен поиск алгоритмов сборки молекулярных упаковок и взаимосвязей между их топологиями, примером чего может служить рис. 1.

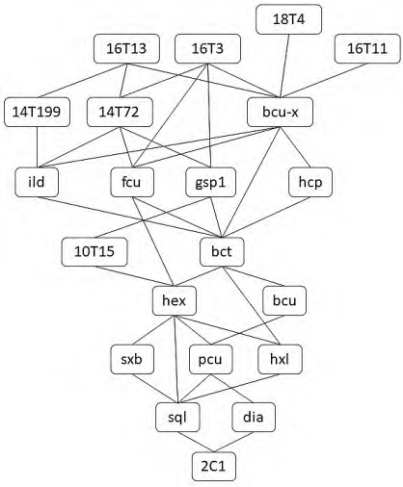


Рис. 1. Иерархические взаимосвязи между некоторыми распространенными топологиями.

Среди распространенных были обнаружены новые, не описанные ранее топологии: 16T3, 16T12, 16T11, 16T13, 18T4, 16T14, 15T1, 15T2. Типичные значения МКЧ находятся в

диапазоне 12 – 18, причем наиболее распространенным является МКЧ = 14, что согласуется с результатами работы [3], а высокие значения МКЧ (15 – 18) соответствуют новым топологиям. Наиболее распространенные алгоритмы сборки были выявлены среди структур, обладающих топологиями 16T3, 16T11, 16T13, и 18T4 (Рис. 1). Например, сборка структур с топологией 16T3 чаще всего происходит по схеме: 2C1→ **sql** → **pcu** → **hex** → **bct** → **fcu** → **bcu**-x → 16T3, которая включает в себя простую цепь (2C1), квадратную решетку (**sql**), примитивную кубическую решетку (**pcu**), примитивную гексагональную решетку (**hex**), объемноцентрированную тетрагональную решетку (**bct**), ГЦК упаковку (**fcu**) и ОЦК упаковку (**bcu**-x). Было установлено, что новая топология 18T4, обладающая самым высоким значением МКЧ среди распространенных топологий, является родительской как для известных (**bcu**-x, **gpu**-x, 13T3, **bcu**-x-13-*C*2/*m*, **fcu**, **hcp**), так и для новых (16T3, 16T11, 16T12, 16T13, 15T1, 15T2) топологий, обладающих высокой встречаемостью в выборке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 25-13-00076).

[1] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M., 2014, Cryst. Growth Des. **14**. 3576 − 3586

[2] Aman F., Asiri A.M., Siddiqui W.A. et al., 2014, CrystEngComm. **16**. 1963 – 1970

[3] Peresypkina E.V., Blatov V.A., 2000, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **56**. 501 – 511

ПЕРВЫЙ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАС НА ОСНОВЕ Np(V)

Новиков А.П.[@], Волков М.А., Парашутин Е.Д., Федосеев А.М., Григорьев М.С.

[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук*

[@] tony.novickoff@yandex.ru

Металлоорганические каркасы (МОК) в последнее время привлекают внимание в области химии актинидов благодаря разнообразию их структур и уникальным свойствам. Металлоорганические каркасы на основе металлов f-блока обладают специфическими свойствами, обусловленными релятивистскими эффектами, и могут использоваться в качестве сорбентов для летучих продуктов деления, включая йод, технеций, цезий и даже ксенон и криптон.

В работе был получен и структурно охарактеризован каркас Np(V) с лигандом 1,2,4,5-тетракис(4-карбоксифенил)бензолом (H4TCPB). Рентгеноструктурный анализ показал, что $[Cs_2(NpO_2)_2(TCPB)(DMF)]$ (**NpCs-TCPB**) представляет собой анионный MOF, кристаллизующийся в триклинной пространственной группе *P*-1. В Кембриджской базе структурных данных (CSD) отсутствуют близкие структурные аналоги. За счет взаимной координации катионов нептуноила (катион-катионное взаимодействие) образуются циклы, содержащие четыре атома Np. Координационное окружение атомов нептуния представляет собой пентагональные бипирамиды, связанные через апикальную вершину одного многогранника, которая служит экваториальной вершиной для соседнего координационного полиэдра. Связи Np=O для мостиковых атомов O (участвующих в катион-катионном взаимодействии) удлинены по сравнению с концевыми связями Np=O.

В структуре образуются кластеры из полиэдров нептуноила, простирающиеся вдоль направления [001] и соединенные между собой катионами цезия в цепочки. Мостиковую роль выполняют центры Cs^+, при этом атомы кислорода нептуноила непосредственно участвуют в координации с атомами цезия. Лиганд TCPB функционирует как μ_{13}-линкер, соединяя шесть нептуноильных фрагментов и семь центров

цезия посредством трех различных способов координации карбоксилатных групп, тем самым создавая трехмерный каркас.

Взаимодействия, включая контакты Np-O···Np, Np···Cs и Cs···Cs, Cs–π-взаимодействие с ароматическим кольцом TCPB и водородную связь C–H···O с оксогруппой нептуноила, дополнительно укрепляют структуру.

Топологический анализ в кластерном представлении (четыре центра Np, сконденсированные в один узел) выявляет сетку 4,8L15, состоящую из 8-связанных неорганических узлов и 4-связанных органических линкеров. Альтернативное описание, основанное на отдельных узлах Np, дает новую 10-узловую топологию. Каркас демонстрирует 19,0% доступного для растворителя объема, с максимальным и предельным диаметрами пор 4,22 и 2,69 Å соответственно.

Полученный биметаллический кластер $[(NpO_2)_4Cs_2]$ является первым представителем структурной единицы для каркасов пятивалентных актинидов. В кластере два атома цезия связаны, а два других действуют как концевые противоионы. Исследования поведения полученного каркаса в водной среде показали, что материал устойчив к гидролизу. Выщелачивания Cs и Np не происходит.

В целом, соединение **NpCs-TCPB** представляет собой редкий пример нептуноил-MOF, в котором ионы цезия играют структурообразующую и связующую роль в образовании одномерных актиноильных цепочек, расширяя структурную химию координационных каркасов на основе нептуния.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-73-10086 (https://rscf.ru/en/project/25-73-10086).

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМОРФНОГО КВАРЦА НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРНЫХ ПОРОД

Ожегова Л.Д.[@], Шажко Я.В., Шатохин С.В.
ФГБНУ «Институт физики горных процессов»,
Донецк, Российская Федерация
[@] larisa_ogegova@mail.ru

Кварц является одним из наиболее распространенных материалов. Примерно 43% от массы земной коры составляет двуокись кремния, входящая в состав различных горных пород, причем кремнезем может находиться в этих породах как в химически связанном состоянии, так и в виде смеси. Так, например, гранит представляет собой смесь кристаллов кварца, полевых шпатов и слюд с общим содержанием кремнезема до 70%.

Одной из важнейших характеристик любого твёрдого тела является прочность, или способность материала сопротивляться разрушению, а также необратимому изменению формы под действием нагрузок. А для горных пород это осложняется неоднородностью состава материала и большим количеством различных структурных дефектов, величина которых варьируется от макро- до наноразмерных.

Сопоставление результатов исследований физико-механических свойств и структурных особенностей песчаника показало, что при появлении и преимущественном содержании в песчанике β-кварца в качестве основной фазы формируются локальные зоны, в которых происходит изменение физико-механических свойств (модуль упругости уменьшается на 40%). Уменьшение модуля упругости песчаника за счет преобладания β-кварца также приводит к хрупкому разрушению угольного массива при его разгрузке. [1]

В целом из анализа результатов рентгеновских исследований следует, что песчаник имеет высокую степень неоднородности по количеству и фазовому составу кварца. Установлено, что с появлением в песчанике β-фазы в створе этих зон по кровле угольного массива, наблюдаются обрушения непосредственной кровли. Можно утверждать, что на контактах разных модификаций кварца имеются разрывы сплошности с образованием трещин различной ориентации.

[1] Стариков Г.П., 2025, Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. **12.** 36-41

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ Sn^{4+} НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛИ ZnV_2O_4: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Орлова Е.И.[1,2,@], Морхова Е.А.[1], Шиндров А.А.[1,3], Казачков К.А.[1]

[1]*Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия*

[2]*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

[3]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

[@] orlovaei@my.msu.ru

Цинк-ионные аккумуляторы считаются одной из перспективных альтернатив литий-ионным системам ввиду безопасности, распространенности сырья и высокой объемной ёмкости [1]. Однако, возникает необходимость в разработке высокопроводящих по ионам Zn^{2+} твердотельных материалов. Одним из перспективных катодных материалов считается ZnV_2O_4, но его ионная составляющая проводимости остается низкой [2]. В связи с этим, нами предложена двойная стратегия, реализованная в одностадийном синтезе: гетервалентное допирование Sn^{4+} в сочетании с *in situ* формированием композита с графитом. Готовые композиты $Zn_{1-x}(V_{1-x}Sn_x)_2O_4/C$ синтезированы нами впервые методом твердофазного восстановления на воздухе с использованием графитового тигля. Метод одновременно обеспечил карботермическое восстановление V^{4+} до V^{3+}, стабилизацию структуры и интеграцию проводящей углеродной матрицы. Далее была выполнена комплексная аттестация образцов. Проводящие свойства изучены методом импедансной спектроскопии и методом постоянного тока, что подтвердило существенный рост проводимости. Мы также теоретически изучили влияние замещения на ионную проводимость. Смоделировав все возможные конфигурации суперъячеек и определив наиболее стабильные для их оптимизации в рамках теории функционала плотности, мы оценили размеры каналов проводимости, барьеры миграции при помощи кристаллохимических подходов и величины ионной проводимости из кинетического Монте-Карло моделирования, которое показало возрастание порядков проводимости от 10^{-9} См/см при комнатной температуре в ZnV_2O_4 до 10^{-5} См/см в структуре $Zn_{0.5}VSnO_4$.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73-10052, https://rscf.ru/project/25-73-10052/).

[1] Tang M. et al., 2025, Adv. Mater. **37(48).** 2501361.

[2] Park J. H. et al., 2025, Adv. Fiber Mater. **2025.** 1-13.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА *Ln* КАТИОНА НА ПРОВОДИМОСТЬ В МОНОКЛИННЫХ МОЛИБДАТАХ Ln_2MoO_6 (*Ln* = Nd, Dy, Ho, Lu)

Орлова Е.И.[1,2,@], Морхова Е.А.[3], Меркулов О.В.[4], Харитонова Е.П.[1,2], Воронкова В.И.[2], Алексеева О.А.[1]

[1]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

[2]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия

[3]Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия

[4]Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

[@] orlovaei@my.msu.ru

Редкоземельные молибдаты Ln_2MoO_6 (*Ln* = La–Lu) привлекают внимание как смешанные кислород-ионные и электронные проводники, перспективные для электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Настоящая работа, включающая комплексные теоретические расчеты и экспериментальные исследования, устанавливает корреляцию для моноклинных представителей ряда (*Ln* = Nd, Dy, Ho, Lu): уменьшение радиуса Ln^{3+} ведет к росту смешанной проводимости. В контексте применения для ТОТЭ изучены фазовая стабильность в широком диапазоне pO_2, совместимость со стандартными электролитами, а также влияние допирования высоковалентными ионами Nb^{5+} и V^{5+} на транспортные свойства.

Методом искрового плазменного спекания получена высокоплотная керамика Ln_2MoO_6. Рентгенофазовый анализ подтвердил формирование беспримесных моноклинных фаз (пр. гр. *C*2/*c*). Все составы сохраняют фазовую стабильность после длительного отжига на воздухе. Ho_2MoO_6 уникален своей устойчивостью в восстановительной среде (до $pO_2 \sim 10^{-16}$ атм). Уменьшение радиуса Ln^{3+} приводит к росту общей проводимости до 10^{-3} См/см при 900 °C за счет роста электронной составляющей проводимости (наблюдались сужение запрещенной зоны) и ионной составляющей вследствие уменьшения энергий миграции кислорода.

[1] Orlova E.I., Morkhova E.A., Merkulov O.V. et al., 2026, Ceram. Int. In press.

ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЙ ПОИСК НОВЫХ Mg^{2+}- И Zn^{2+}-ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ СРЕДИ ОКСИГАЛОГЕНИДОВ

Осипов В.Т.[1,@], Морхова Е.А.[1]

[1] *Самарский государственный технический университет*

[@] vld.ospv@gmail.com

В настоящее время Li-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее распространёнными для широкого круга устройств. Однако их производство сталкивается с удорожанием литиевых ресурсов. Mg- и Zn-ионные аккумуляторы, использующие более дешёвые материалы, представляют собой перспективную альтернативу ЛИА [1].

В данной работе проведён поиск новых Mg^{2+}- и Zn^{2+}-ионных проводников среди оксигалогенидов с использованием поэтапного скрининга базы данных. Структуры со смешанноанионным окружением обладают высокими стабильностью и напряжением в случае электродных материалов [2]. Из базы данных ICSD (версия 2025/1) было отобрано 121 уникальных Mg- и Zn-содержащих оксигалогенидов. С помощью геометрико-топологического анализа в программе ToposPro (https://topospro.com/) выявлено 81 соединение с периодическими картами миграции катионов, при этом ранее не упоминавшиеся в литературе как проводящие. Далее был осуществлен расчёт стабильности и энергий миграции (E_m) рабочих ионов методом валентных усилий связей в программе softBV (https://softbv.org/). Кроме того, расчет миграционных барьеров проводился и для других ионов для обеспечения исключительно Mg^{2+}- и Zn^{2+}-ионной диффузии. Далее для всех структур с барьерами миграции менее 1.5 эВ, что оказывается приемлемым для данных катионов [3], при помощи кинетического Монте-Карло в версии командной строки softBV была оценена ионная проводимость при 300 К. Далее при помощи молекулярного моделирования в программе MatterSim (arXiv:2405.04967) оценивались также ионная проводимость и периодичность миграции катионов. Одни из наилучших значений барьеров миграции показали $Zn_4Si_2O_7Cl_2$ (E_m(3D) = 0.70 эВ для), $Zn_2RbBO_3Br_2$ (E_m(2D) = 0.62 эВ), $Mg_3B_7O_{13}Cl$ (E_m(3D) = 0.82 эВ).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73-10052, https://rscf.ru/project/25-73-10052/).

[1] Gourley, S. W. et al., 2023, Joule. **7**. 1415-1436.

[2] Ni, Q., et al., 2017, Advanced Science, **4**, 1600275.

[3] Morkhova, Ye. et al., 2026, J. Solid State Chem., **125955**.

МИНЕРАЛОГИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ МЕТЕОРИТА СМАЛЕВИЧИ (H6)

Дугушкина К.А.[1,2], Пастухович А.Ю.[2@], Шарыгин В.В.[2,3], Яковлев Г.А.[1,2], Гроховский В.И.[2], Берзин С.В.[1,2], Мандрыгина Д.А.[1], Щапова Ю.В. [1, 2]

[1] *Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург*

[2] *Уральский федеральный университет, Екатеринбург*

[3] *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск*

[@] stoik04@mail.ru

История находки метеорита Смалевичи (Smalyavichy) началась 25 декабря 2024 года в 40 км к северо-востоку от г. Минск, Республика Беларусь, с фиксации болида (не менее 15 отдельных актов фрагментации) тремя видеокамерами метеорной сети. Поиски вещества проводились силами Минского планетария, Белорусского государственного и Уральского федерального университетов. Масса найденных фрагментов составила 581.5 г; все имеют угловатую и грубо округлую форму, внешнюю темную кору плавления и светло-серую внутреннюю часть. Метеорит классифицирован как обыкновенный хондрит H6S2W0 и зарегистрирован метеоритным обществом (Meteoritical Bulletin Database) 17.03.2025. Изучение минералогии метеорита проводилось методами сканирующей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии (ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, Екатеринбург).

Метеорит содержит средне- и крупнозернистую перекристаллизованную матрицу и редкие хондры (POP, BO, RP) размером от 30 мкм до 1,5-2 мм. Состоит из оливина, ортопироксена, клинопироксена, плагиоклаза, троилита, Fe-Ni металлов, хромита, мерриллита и апатита. Металлы Fe-Ni образуют зерна и срастания размером до 1 мм и представлены тремя минералами: камаситом, тэнитом и тетратэнитом. Метеорит содержат признаки ударного воздействия: в матрице встречаются хромит-плагиоклазовые скопления размером 10-100 мкм, состоящие из округлых и изометричных зерен хромита (0.5-50 мкм), окруженных плагиоклазом; в оливине наблюдаются трещины. Окисление металла и сульфидов не обнаружено. Степень ударного преобразования определена по [1] как S2.

Результаты кристаллохимического анализа показали, что оливин в хондрах и матрице соответствует форстериту $Fa_{19.4\pm0.5}$ (N = 76). Ортопироксен представлен энстатитом с содержаниями миналов $Fs_{16.9\pm0.6}En_{80.8\pm0.6}Wo_{1.5\pm0.3}$ (N = 53). Минальный состав клинопироксена (диопсид) $En_{45.9\pm1.0}Fs_{6.4\pm0.3}Wo_{47.7\pm0.7}$ (N = 5), диопсид содержит примеси Al_2O_3 – 0.8-0.9 мас% и Cr_2O_3 до 0.8 мас%. Плагиоклаз по составу соответствует олигоклазу, содержание миналов $An_{13.8\pm0.8}Ab_{80.3\pm1.2}Or_{5.9\pm0.9}$ (N = 33), Хромит содержит 81.6±0.6 мол.% хромитового минала и 15.1±0.5 мол.% шпинелевого минала (N = 13). Мерриллит содержит FeO 0.3-0.8 мас.% (N = 14). Апатит содержит как Cl (1.8-2.0 мас.%), так и F (2.4-2.5 мас.%). Состав металлов в матрице (в мас.%): камасит (N = 33) Fe 93.7 ± 0.5, Co 0.5 ± 0.05, Ni 5.8 ± 0.6 (в ассоциации с троилитом, тэнитом и тетратэнитом обеднен Ni – 2.8-3.7); тэнит (N = 23) – Fe 71.6 ± 5.6, Co 0.3 ± 0.1; Ni 27.9 ± 5.7; тетратэнит (N = 18) – Fe 48.1 ± 2.4, Co 0.2±0.1, Ni 52.0±2.2.

Результаты исследований позволили сделать вывод о том, что минеральное вещество метеорита Смалевичи испытало несколько этапов преобразования. Первым этапом стала перекристаллизация в недрах родительского тела, что привело к изменению состава минералов и формирование структурных особенностей хондрита 6-го петрографического типа. Следующим этапом были ударные преобразования при столкновении с другими небесными телами, степень ударных преобразований оценивается как S2. При вхождении в атмосферу Земли на скорости несколько десятков км/с за несколько секунд прохождения атмосферы сформировалась кора плавления, состоящая из внешней и внутренней зоны. Благодаря оперативным поисковым работам фрагменты метеорита были найдены через несколько недель после падения, и метеорит практически не подвергся факторам земного выветривания. Степень земного выветривания классифицирована по [2] как W0.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Программы развития УрФУ в соответствии с программой "Приоритет-2030".

[1] Stoffler D., Keil K., Scott E.R.D. Shock metamorphism of ordinary chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1991. 55. 3845-3867.

[2] Wlotzka F.A. Weathering scale for the ordinary chondrites. Meteoritics. 1993. 28 (3). 460-460.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛАС СТЕКЛА В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОКЕРАМИКИ

Ю. А. Перкин, к.х.н. Т. В. Зайчук
АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», Обнинск, Россия
info@technologiya.ru

Стеклокерамические материалы на основе стекол, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы, широко применяют как конструкционные материалы, обладающие радиопрозрачными свойствами. Одним из таких материалов является стеклокерамика литийалюмосиликатного (ЛАС) состава.

Целью работы является определение оптимальных температурных-временных условий нуклеации в ЛАС стекле, для формирования тонкокристаллической структуры β-сподуменового состава., обеспечивающей получение из него стеклокерамики с высокой плотностью.

Известно, для определения оптимальных условий нуклеации используют метод А. Маротта [1], основанный на изменении состояния стекла в результате термообработки, выражающемся в изменении температуры экзо-пика на кривых ДСК. Температура максимального смещения пика, является оптимальной для нуклеации.

Ранние работы констатировали режим кристаллизации стекла – 650 °С – 5 ч (нуклеация) и 1180 °С – 12 ч (кристаллизация), обеспечивающий высокую прочность керамики [2]. В этих условиях происходит термообработка стекол в производстве.

Объект исследования - ЛАС стекло состава: 65,1 SiO_2; 26,0 Al_2O_3; 3,9 Li_2O; 5 TiO_2 (мас. %). По данным ДСК: температура начала стеклования (T_g) находится в интервале от 690 до 710 °С, а температура первого экзо-пика – от 970 до 988 °С.

Термообработку образцов стекла проводили при температурах вблизи T_g – от 650 до 750 °С.

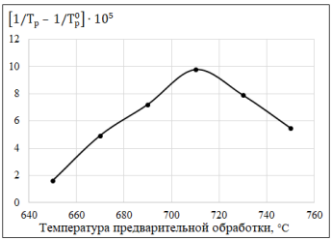
Температуру нуклеации ($T_{нукл}$) определяли по зависимости:

$$\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0}\right) = f(T_{TO}), \qquad (1)$$

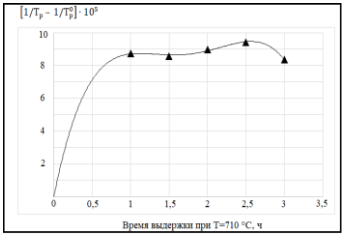
где T_p^0 – температура экзотермического пика исходного стекла; T_p – температура максимума экзотермического пика термообработанного стекла; T_{TO} – температура обработки стекла.

Наибольшее смещение экзо-пика происходит при температуре 710 °С (рис.1(а)), которая и является оптимальной для нуклеации. Для определения оптимального времени выдержки образцы термообрабатывали при 710 °С от 1 до 3 ч.

Смещение максимума экзо-пика в зависимости от температуры (при выдержке 1 ч) и в зависимости от времени выдержки (при температуре обработки 710 °С) представлены в виде зависимостей $[1/T_p–1/T_p^0]=f(T_{ТО})$ и $[1/T_p–1/T_p^0]=f(t_{ТО})$ соответственно (рис. 1). Оптимальные условия нуклеации – $T_{нукл}$ = 710 °С; $t_{ТО}$ = 2,5 ч.



а



б

Рисунок 1 – $[1/T_p–1/T_p^0]=f(T_{ТО})$ – (а); $[1/T_p–1/T_p^0]=f(t_{ТО})$ – (б).

Корректность определенных условий была подтверждена результатами определения свойств стеклокерамического материала, изготовленного из шликера на основе закристаллизованного в новых условиях стекла (табл. 1).

Таблица 1. Свойства стеклокерамических материалов

Исходный материал – закр.стекло	Свойства стеклокерамики			
	$\rho_{каж}$, г/см^3	$\rho_{отн.}$, %	W, %	$\sigma_{изг}$, МПа
Станд.режим 650 °С-5 ч, 1180 °С-12 ч	2,49	94,0	0,06	119,6
Эксп.режим 710 °С-2,5 ч, 1180 °С-3 ч	2,52	95,0	0,05	123,5

Разработанный режим термообработки стекла позволяет снизить энергопотребление печей с номинальной мощностью 18 кВт более чем в 2 раза со 145 кВт (станд.)·до 65 кВт·ч (эксп.).

[1] Marotta A., 1981, Thermohim. Acta. V. 46, No. 2. P. 123-129.
[2] Суздальцев Е.И., 2001, Огнеупоры и тех.керамика. №9, с.37-41.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРЫ СУЛЬФАТА И СЕЛЕНАТА ТРИГЛИЦИНА

Петроченко С. А.,[1,2@], Шарая С. С.[2, 1], Захаров Б. А.[2, 1]
[1]*Новосибирский государственный университет*
[2]*ЦКП «СКИФ»*
[@] s.petrochenko1@mail.ru

Результаты исследований структур сегнетоэлектриков при различных температурах позволяют не просто определить структуры пара- и сегнетоэлектрических фаз, но и установить структурные изменения, предшествующие фазовому переходу (смещения атомов, изменение геометрии молекул и т.д.). Анализ этих изменений позволяет получить дополнительную информацию о механизме фазового перехода, анизотропии ее деформации, тепловых колебаниях атомов, и выявить изменения в структуре, ответственные за возникновение сегнетоэлектрических свойств. Поэтому такое комплексное изучение в широком интервале температур является важной и актуальной научной задачей. Изоструктурные соединения, сульфат и селенат триглицина (ТГС и ТГСе) являются одними из классических сегнетоэлектрических объектов с температурами фазового перехода для сульфата триглицина T_c = 49°C, для селената – T_c = 22°C. Ранее расшифровка структуры ТГС и ТГСе проводились лишь в узком температурном диапазоне вблизи фазового перехода, поэтому в рамках данной работы была поставлена цель провести дифракционные эксперименты для обоих соединений в диапазоне температур от 100 до 370 K с шагом 25 K (вблизи фазового перехода шаг 15-20 K), проанализировать изменения их структур и сравнить между собой.

Изменения, полученные из анализа дифракционных серий, в ТГС и ТГСе оказались похожими. Из полученных зависимостей параметров элементарной ячейки ТГС и ТГСе от температуры удалось обнаружить аномалии в поведении параметров *a* и *b* вблизи T_c, которые ранее уже наблюдались для ТГС [1], но не были обнаружены для ТГСе. Вблизи фазового перехода значения параметров *a* и *b* достигают локального минимума. Анализ структурных изменений ТГС показал, что вблизи точки фазового перехода наблюдается поворот на 10° NH_3-группы молекулы глицина I вокруг связи C-N, что может объяснить наблюдающийся минимум в значениях параметров *a* и *b*. Впервые удалось определить положение атомов водорода данной NH_3-группы, описать ее разупорядочение в высокотемпературной фазе. Кроме того,

проанализированы взаимосвязанные изменения длин водородных связей и связей C-O в карбоксильных группах для ТГС. Из анализа длин связей C-O видно, что при начальных условиях молекулы глицина I и II имеют природу, близкую к природе иона глициния, в то время как молекула глицина III больше похожа на цвиттер-ион. При увеличении температуры молекулы глицина II и III смещаются друг к другу карбоксильными группами, благодаря чему протон, находящийся между ними, обобществляется, что является частью процесса превращения молекул глицина II и III в эквивалентные по симметрии и природе.

[1] Ежкова З. И., Жданов Г. С., Уманский М. М., 1958, Кристаллография. **4**. 249-253.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГАФНИЯ В СИСТЕМАХ HfO_2-Y_2O_3, HfO_2-Gd_2O_3

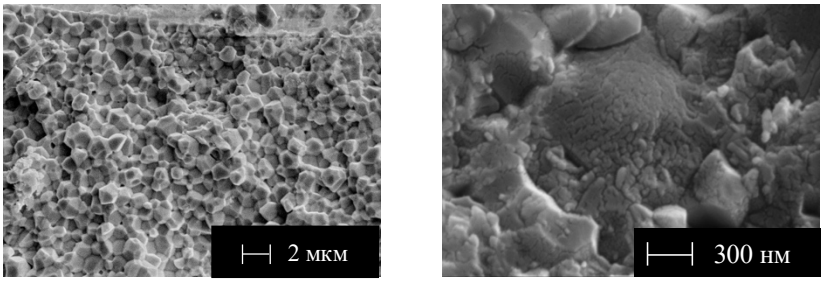
Р. А. Пимкин, к.т.н. Е. А. Кораблева

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», Обнинск, Россия, info@technologiya.ru

Тугоплавкие оксиды циркония и гафния, а также твердые растворы на их основе со стабилизирующими добавками (Y_2O_3, Gd_2O_3, CaO, MgO) обладают ионной проводимостью по кислороду при повышении температуры от 350-500°С и являются твердыми электролитами. Ионная проводимость обеспечивается наличием в кристаллической решетке носителей тока – ионов или вакансий, которые сами по себе являются точечными дефектами. Керамические материалы, обладающими свойствами твердых электролитов, применяются в качестве чувствительных элементов для датчиков определения концентрации кислорода в газах и расплавах металлов [1]. Целью данного исследования было получение газоплотных и фазоустойчивых чувствительных элементов из керамики на основе оксида гафния в системах HfO_2-Y_2O_3, HfO_2-Gd_2O_3, выдерживающих многократные нагрев до 600°С и охлаждение до 20°С.

В АО «ОНПП «Технология» имени А.Г. Ромашина» разработана технология получения порошка состава HfO_2 (4 % Y_2O_3) , HfO_2 (6 % Y_2O_3), HfO_2 (8 % Gd_2O_3) методом химического осаждения. Метод осаждения в химическом реакторе позволяет регулировать морфологические характеристики частиц порошка на стадии осаждения и обеспечивает равномерность распределения вводимых добавок [2]. Контролируемый процесс удаления физически и химически связанной воды при переводе осажденных гидроксидов в оксиды позволяет получать частицы порошка с контролируемой степенью агломерации. Из полученного порошка изготавливают чувствительные элементы методом холодного изостатического прессования и спекают их при 1700 °С. Относительная плотность спеченных образцов равна 98 %. Активное спекание керамики на основе HfO_2 с добавками Y_2O_3, Gd_2O_3 происходит благодаря полиморфному превращению моноклинной кристаллической фазы в порошке в тетрагональную и кубическую в керамике. Структура спеченной керамики мелкокристаллическая с

размером частиц до 1-2 мкм, которые состоят из наноразмерных кристаллитов (рисунок 1).



А Б

Рисунок 1. Микроструктура образцов спеченной керамики состава HfO2-8(Gd2O3) в масштабе: А — 2 мкм; Б — 300 нм.

При проведении термоиспытаний в количестве 20 циклов нагрева до 600°С и охлаждения до 20°С, установлено, что фазовый состав полученных керамических чувствительных элементов не изменился. Свойства керамических чувствительных элементов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства полученных чувствительных элементов из керамики на основе HfO_2

№	Химический состав, мас.%		γ, г/см^3	$П_{откр}$ %	Фазовый состав (m/c), %
1	HfO_2 Y_2O_3	96,0 4,0	9,65±0,1	0,01	m — 86 c — 14
2	HfO_2 Y_2O_3	96,0 6,0	9,80±0,1	0,01	m — 25 c — 75
3	HfO_2 Gd_2O_3	96,0 8,0	9,85±0,1	0,01	c — 100

[1] Харитонов Д.В., 2024, Спец. керамические огнеупоры. Высокотемпературные материалы на основе диоксида циркония: учеб. пособие – 156 с.

[2] Пимкин Р.А., 2026, Вестник тех. университета. №3. С. 93-98

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АНАЛОГОВ ЭЛЕОМЕЛАНИТА $(A^+_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$ (A^+ = K, Rb)

Пимшин И.Д.[1,@], Сийдра О.И.[1,2], Чаркин Д.О.[3]
[1] *Кафедра кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[3] *Кольский научный центр РАН, Апатиты, Мурманская область, Россия*
[2] *Кафедра неорганической химии, Московский государственный университет, Москва, Россия*
[@] pimshin.id@gmail.com

Изучение безводных сульфатов с катионами щелочных и переходных металлов представляет интерес для различных электрохимических приложений [1]. Интересной и разнообразной является кристаллохимия соединений этого класса. Многие из безводных сульфатов содержат в составе «дополнительные» атомы кислорода, тетраэдрически координированные катионами переходных металлов [2]. Сложностью в работе с данными соединениями является их высокая гигроскопичность и, как следствие, низкая устойчивость на воздухе.

Фумарольный минерал элеомеланит $\mathbf{(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4}$ [3] был описан в 2020 г. Нами были выполнены работы по синтезу для получения как полного химического аналога элеомеланита, так и его аналогов с катионами рубидия и цезия. В результате нами был получен как полный аналог минерала с формулой $\mathbf{(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4}$, так и Rb-аналог $\mathbf{(Rb_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4}$. Для обоих новых соединений выполнен рентгеноструктурный анализ (Таблица 1). Cs-аналог элеомеланита, по всей видимости, крайне неустойчив или не существует. В синтезах с цезием были получены только кристаллы $Cs_4Cu_{7+x}O_{3+x}(SO_4)_6$ [4] и $Pb(SO_4)$.

В основе структуры калиевого и рубидиевого аналогов элеомеланита лежат одинарные цепочки $[Cu_4O_2]^{4+}$, вытянутые вдоль оси *b*. Эти цепочки обрамляются сульфатными тетраэдрическими группами. Катионы щелочных металлов объединяют комплексы в

каркасную постройку. Отметим значительное разупорядочение части кислородов сульфатных групп в структуре рубидиевого аналога.

Таблица 1. Кристаллографические параметры элеомеланита (по данным из работы [3]) и новых синтетических аналогов.

	Минерал элеомеланит **$(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$** [3]	Синтетический **$(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$**	Синтетический **$(Rb_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$**
Сингония	Моноклинная		
Пространственная группа	$P2_1/n$		
a (Å)	9.3986(3)	9.4398(2)	9.5819(4)
b (Å), β (°)	4.89110(10), 104.409(3)	4.88530(10), 104.470(8)	4.9215(2), 104.485(5)
c (Å)	18.2293(5)	18.2300(2)	18.5357(9)
V (Å^3)	811.63(4)	814.03(4)	846.31(7)
Все отражения	20947	6663	7506
Независимые отражения	3389	1396	2161
$R1$	0.0478	0.0342	0.0403

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по проекту 25-17-00157.

[1] Borisov, A.S., Siidra, O.I., Kovrugin, V.M. et al., 2021, *J. Appl. Crystallogr.* **54**. 237–250.
[2] Krivovichev, S. V., Mentré, O., Siidra, O.I. et al., 2013, *Chem. Rev.* **113**. 6459–6535.
[3] Pekov, I. V., Zubkova, N. V., Agakhanov, A. A. et al., 2020, *Can. Mineral.* **58(5)**. 625–636.
[4] Borisov, A. S., Siidra, O. I., Pimshin, I. D. et al., 2025, *Struc. Chem.* **36(4)**. 1475–1484.

АНАЛИЗ МЕЖАТОМНЫХ КОНТАКТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ НЕКОТОРЫХ КАРБОКСИЛАТОВ УРАНИЛА

Пирожков П.А.[@], Савченков А.В.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
[@] pirozhkov.pa@ssau.ru

Проанализированы межмолекулярные контакты в кристаллических структурах некоторых карбоксилатов уранила (рис. 1).

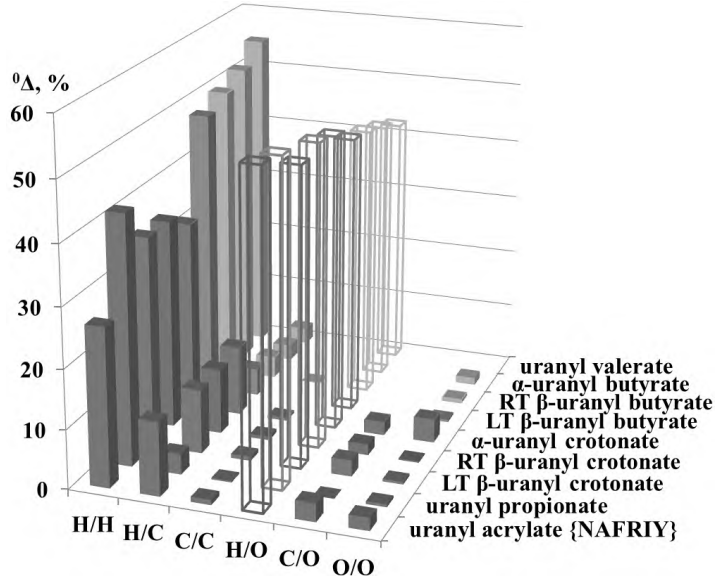


Рисунок 1 — Парциальный вклад межмолекулярных контактов, $^{0}\Delta$, в кристаллические структуры карбоксилатов уранила с кристаллохимической формулой $AB_2^{01}M_2^1$. LT и RT означают уточнение структуры при низкой и комнатной температурах соответственно. В фигурных скобках указан код соединения в Кембриджской базе данных [1].

Все кристаллические структуры содержат молекулярные комплексы с кристаллохимической формулой $AB_2^{01}M_2^1$, где $A = UO_2^{2+}$, B^{01} = карбоксилат-ион, $M^1 = H_2O$. Водородные связи объединяют комплексы в слои. Установлено, что объем полиэдра Вороного-Дирихле атома U в собственной подрешетке увеличивается с ростом длины алкильной цепи карбоксилат-иона. Также этот объем больше у тех веществ, которые имеют насыщенную алкильную цепь (кристаллические структуры на рис. 1 расположены по возрастанию объема полиэдров Вороного-Дирихле атома U в U-подрешетке).

Гистограмма на рис. 1 показывает, что количество контактов H/H в целом увеличивается, а количество контактов H/O изменяется в противоположном направлении практически монотонно.

Количество контактов H/C также уменьшается. Замена водородных связей H/O и диполь-дипольных контактов H/C на дисперсионные контакты H/H может приводить к ослаблению взаимодействия между соседними молекулярными комплексами. Наряду с этим наблюдается тенденция к уменьшению количества контактов, в которых участвуют атомы O.

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, шифр проекта FSSS-2026-0007.

[1] Groom C.R., et al, 2016, Acta Cryst., **B72**. 171

Новый слоистый теллурид $Fe_{0.25}Pt_{0.75}Te_2$: синтез, кристаллическая структура, магнитные и транспортные свойства

Пленкин Д.С.[1,@], Степанова А.В.[1], Азаревич А.Н.[2], Богач А.В.[2], Верченко В.Ю.[1], Шевельков А.В.[1]

[1]*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[2]*Институ общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

[@] danil.plenkin@chemistry.msu.ru

Слоистые теллуриды переходных металлов в последние годы вызывают повышенный интерес исследователей. Характерной особенностью соединений данного класса является их кристаллическая структура, сформированная слоями, ограниченными атомами теллура и взаимодействующими между собой преимущественно посредством слабых ван-дер-ваальсовых сил. Внутри этих слоёв локализованы атомы переходных металлов, причем дополнительную значимость представляют слоистые теллуриды, содержащие элементы 4d- и 5d-рядов, для которых характерно сильное спин-орбитальное взаимодействие, способное придавать теллуридам необычные магнитные свойства. Данные материалы рассматриваются как перспективная платформа для разработки устройств спинтроники нового поколения, способных по ряду характеристик превосходить традиционные решения в области полупроводниковой электроники [1].

В литературных источниках недавно были обнаружены и исследованы тройные теллуриды палладия-железа состава $FePd_2Te_2$ [2] и $Fe_{0.6}Pd_{0.4}Te_2$ [3]. Первое соединение является ферромагнетиком (Tc ~ 183 K), в то время как второе демонстрирует парамагнитное поведение. Интерес представляет также слоистый теллурид платины-германия $PtTe_2Ge_{1/3}$, проявляющий ферромагнитное упорядочение уже при комнатной температуре [4].

В ходе работы нашей научной группы в системе Fe-Pt-Te были получены кристаллы нового слоистого теллурида состава $Fe_{0.25}Pt_{0.75}Te_2$. В данной работе мы представляем исследование кристаллической структуры данного соединения, а также исследования его магнитных и транспортных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ №24-73-10007).

[1] Wang H., 2022, Appl. Phys. Lett. **121.** 220501

[2] Shi B., 2024, J. Am. Chem. Soc. **146.** 21546 – 21554

[3] Wang W., 2025, Inorg. Chem. **64.** 23825 – 23833
[4] Zhu W., 2023, Natl Sci Rev. **10.** 173

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ КОЛЮЗИТОВ С ТАНТАЛОМ И НИОБИЕМ

Полевик А.О.[1], Пресняков И.А.[1,2], Соболев А.В.[1,2], Тетерин Ю.А.[3], Лысенко К.А.[1,4], Богач А.В.[1,5], Шевельков А.В.[1]

[1]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

[2]Университет МГУ-ППИ, Шеньчжень, Китай

[3]НИЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия

[4] НИУ Высшая школа экономики, Москва, Россия

[5]Институт общей физики РАН им. А.М. Прохорова, Москва, Россия

[@] a.o.polevik@mail.ru

Актуальной задачей является поиск высокоэффективных термоэлектрических соединений, состоящих из дешевых и нетоксичных элементов [1]. В качестве примера таких соединений могут выступать синтетические аналоги минерала колюзита $Cu_{26}A_2Sn_6S_{32}$ (A = V, Nb, Ta). Колюзит кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $P\bar{4}3n$). Атомы металлов занимают пять кристаллографических позиций. Распределение катионов по структуре может оказывать значительное влияние на транспортные и, как следствие, термоэлектрические свойства благодаря влиянию на «Cu-S»-проводящий каркас [2], благодаря чему актуальной задачей является детальное структурное исследование колюзитов.

В данной работе впервые получены поликристаллические образцы железосодержащих колюзитов $Cu_{26-x}Fe_xA_2Sn_6S_{32}$ ($0 \leq x \leq 4$; A = Nb, Ta), индивидуальность которых подтверждена методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа. Область гомогенности как для колюзитов с ниобием, так и с танталом находится в диапазоне составов $0 \leq x \leq 3.5$. Также методом химического транспорта (транспортный агент – I_2) были получены монокристаллы колюзитов из образцов $Cu_{26-x}Fe_xA_2Sn_6S_{32}$ (x = 0; 1; 2; 3; 4; A = Nb, Ta).

Уточнение кристаллической структуры как порошковых, так и монокристаллических образцов показало, что во всех образцах в позиции 2a наблюдается дефицит тантала или ниобия, а в

железосодержащих образцах железо замещает медь только в позиции 6d.

Локальная структура соединений составов $Cu_{26-x}Fe_xTa_2Sn_6S_{32}$ (x = 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0; 3.5) была определена методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

По данным ^{57}Fe мёссбауэровской спектроскопии при T = 16 K в образцах с низким содержанием железа ($x < 2$ для колюзитов с танталом и $x \leq 1$ для колюзитов с ниобием) всё железо находится в степени окисления +3, тогда как при увеличении содержания железа в спектрах наблюдаются две компоненты, отвечающие атомам Fe^{3+} и Fe^{2+}, причём содержание Fe^{2+} увеличивается с ростом содержания железа в образце. При увеличении температуры эксперимента в ^{57}Fe мёссбауэровских спектрах возникает релаксационная компонента, отвечающая быстрому электронному обмену между атомами железа. Поскольку по данным рентгеноструктурного анализа атомы железа разделены в пространстве, эта компонента не может отвечать переносу заряда по цепи Fe-S-Fe, поэтому предполагается, что в переносе заряда железо обменивается электронами с медью: $Cu^+ + Fe^{3+} \leftrightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+}$, взаимодействуя через орбитали атомов серы.

По данным РФЭС для серии колюзитов с танталом во всех образцах атомы железа и меди сосуществуют в двух зарядовых состояниях (Fe^{2+} и Fe^{3+}, Cu^+ и Cu^{2+}), тогда как атомы тантала, олова и серы – только в одном (Ta^{5+}, Sn^{4+}, S^{2-}).

На основании этих данных мы полагаем, что возникновение дефицита элемента 5 группы связано с необходимостью компенсации избыточного положительного заряда, вызванного замещением $Cu^{+/2+}$ на $Fe^{2+/3+}$.

Измерения термоэлектрических свойств колюзитов $Cu_{26-x}Fe_xA_2Sn_6S_{32}$ ($0 \leq x \leq 4$; A = Nb, Ta) в диапазоне температур T = 300÷700 K показывают, что среди железозамещенных колюзитов наибольшие значения термоэлектрической добротности (ZT) и фактора мощности (PF) демонстрируют колюзиты $Cu_{24}Fe_2Ta_2Sn_6S_{32}$ (ZT = 0.4 при T = 700 K) и $Cu_{25}Fe_1Nb_2Sn_6S_{32}$ (PF = 0.35 мВ·м$^{-1}$·K^{-2}), в которых максимальное количество атомов железа находится в степени окисления +3.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 25-13-00005.

[1] Pei Y. et al., 2011, Nature. **473.** 66-69
[2] Guélou G. et al., 2020, ACS Appl. Energy Mater. **3.** 4180-4185

ЗА ПРЕДЕЛАМИ СТРУКТУР СРАСТАНИЯ: УНИКАЛЬНЫЕ И НЕПРЕДСКАЗУЕМЫЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ЧЕТВЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ R-Pt-M-P

Полевик А.Ю.[1,@], Захарова Е.Ю.[1], Нестеренко С.Н.[1], Казаков С.М.[1], Лысенко К.А.[1,2], Ефимов Н.Н.[3], Богач А.В.[4], Азаревич А.Н.[4], Кузнецов А.Н.[1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

[2]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики, Москва, Россия*

[3]*Истиутут общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

[4]*Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

[@]anastasiia.polevik@mail.ru

Фосфид-платиниды представляют собой удивительный класс соединений с необычайно богатой структурной химией. В частности, тройные и четверные соединения, содержащие редкоземельные или щелочноземельные металлы, поражают многообразием структурных мотивов, а также обилием составов. Однако, есть то, что сильно усложняет синтез целевых структур, — это непредсказуемость фазовых соотношений в многокомпонентных системах, в связи с чем сильно возрастает роль исследовательского синтеза. Так, благодаря использованию роста кристаллов из расплавов металлических флюсов в системам R-Pt-M-P (R = Eu, Ca, Sr; M = 3*d*-металл, Al, Ga, In), нам удалось существенно расширить малоизученный структурный тип $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$ (пр. гр. *I4/mmm*) до обширного семейства четверных фосфид-платинидов состава $R_2Pt_7MP_{4-x}$, включающего в себя фазы $Ca_2Pt_7MP_{4-x}$ (M = Al, Ti, Mn, Zn) [1,2] и $Eu_2Pt_7MP_{4-x}$ (M = Cr, Fe, Mn) [2,3]. Структура таких соединений может быть представлена как структура срастания блоков двух типов: $AuCu_3$ и $CaBe_2Ge_2$.

В данной же работе в ходе поиска новых соединений данного типа методом высокотемпературного ампульного синтеза с использованием металлических флюсов (Pb и Bi) в системах R-Pt-M-P (R = Ca, Eu, Sr; M = Cu, Ni) было получено несколько четверных фосфид-платинидов с нетривиальной структурой, кристаллизующихся в собственных структурных типах.

Так, в системах R-Pt-Cu-P (R = Ca, Eu) был получен ряд четверных фосфид-платинидов, описываемых общей формулой $R_6Pt_{21-x}Cu_xP_9$ (x = 4-9). Все эти соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии (пр. гр. $P\bar{6}2m$). Их структура представляет собой каркас из атомов Pt, Cu и P, в полостях которого располагаются атомы Eu и Ca, соответственно. Полученные фосфид-платиниды имеют одинаковый структурный мотив, но различные соотношения Pt:Cu, что приводит к различиям во фрагментах, образованных этими атомами. Расчёты электронной структуры предсказывают металлический тип проводимости, анализ функции электронной локализации демонстрирует наличие парных взаимодействий Pt-Pt, Pt-P и Cu-P, что позволяет считать каркас ковалентным.

В системах же R-Pt-Ni-P (R = Ca, Sr, Eu) было обнаружено три изоструктурных соединения состава $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$, которые кристаллизуются в новом структурном типе (пр. гр. *I4/mmm*) и обладают уникальной структурой с псевдокубической симметрией. Её можно представить как сложную трёхмерную каркасную систему вложенных многогранников, образующих упаковку заполненных суперкубооктаэдров. По данным расчётов в каркасе преобладают связи Pt-P и Ni-P, а все соединения обладают металлической проводимостью. Магнитные измерения для соединения $Eu_6Pt_{28.8}Ni_{18.1}P_{22}$ демонстрируют, что этот фосфид-платинид является мягким ферромагнетиком с $T_C \approx 4$ K.

Таким образом, полученные соединения вносят значительный вклад в развитие структурной химии фосфид-платинидов и наглядно демонстрируют многообразие и сложность их составов и структурных мотивов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 25-13-00101).

[1] Makhaneva A.Yu., Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Kuznetsov A.N., 2022, Dalton Trans. **51.** 18583-92.

[2] Makhaneva A.Yu., Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Lyssenko K.A., Efimov N.N., Bogach A.V., Kuznetsov A.N., 2025, J. Alloys Compds. **1010.** 177448.

[3] Polevik A.Y., Zakharova E.Y., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Bogach A.V., Azarevich A.N., Kuznetsov A.N., 2025, J. Mater. Chem. C. **13.** 23202-12.

ПЛОТНЫЕ ТОНКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ МЕМБРАНЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Пономарев Н.И.[1,@], Маршеня С.Н.[1], Федотов С.С.[1]

[1]*Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, Россия*

[@] Nikolai.Ponomarev@skoltech.ru

Среди известных натрийпроводящих материалов особое внимание привлекает электролит типа NaSICON (Na Super Ionic CONductor) $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (NZSP), структура которого представляет собой каркас из соединённых общими вершинами октаэдров ZrO_6 и тетраэдров SiO_4/PO_4, образующих каналы для миграции ионов натрия, что обеспечивает высокие значения натрий-ионной проводимости ($\sim 10^{-4}$-10^{-3} См/см при 25 °C) [1]. При этом материал имеет термодинамическое окно стабильности 1,11-3,41 В отн. Na/Na^+ [2].

В реальных твердотельных аккумуляторах с керамическим электролитом последний должен быть выполнен в виде плотной тонкой плёнки (<50 мкм), создание которой является отдельной научной задачей. Другим немаловажным фактором, препятствующим промышленному производству твердотельных НИА, является создание стабильного интерфейса электрод/электролит.

В работе предложен способ получения плёнок NZSP методом ракельного литья, отличительной особенностью которого является использование разнофракционной смеси сферических агломератов керамики, полученных методом распылительной сушки из водной суспензии наноразмерных керамических частиц. Также в смесь добавлялись керамические наночастицы в качестве спекающей добавки. Оптимизированное сочетание фракций позволяет увеличить количество керамических частиц в шликере, что способствует лучшему уплотнению и уменьшению усадки при спекании. Интерфейс электрод/электролит был создан методом трафаретной печати электродной пасты на поверхность ион-проводящей керамики.

В ходе доклада будут подробно рассмотрены факторы, влияющие на формирование сферических агломератов, состав шликера и его влияние на получение плотных мембран, а также их электрохимические характеристики. Кроме того, было показано, что использование трафаретной печати катода $Na_3V_2(PO_4)_3$ (NVP) на керамических NZSP таблетках в качестве электролита позволяет достичь стабильной работы твердотельного аккумулятора с жидким

интерфейсом на протяжении 60 циклов с потерей ёмкости 2.07% (рис. 1).

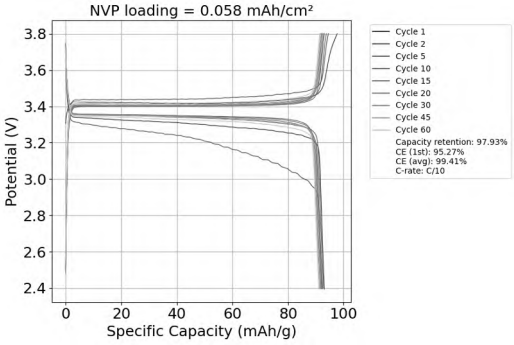


Рисунок 1. Гальваностатические кривые заряда-разряда полуячейки NVP|NZSP|Na.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 25-23-01081).

[1] Radjendirane A. и др., 2024, Langmuir. **40.** 16690–16712.
[2] Zhang Z. и др., 2020, ACS Appl. Energy Mater., **3**, 8. 7427–7437.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛАХ НА ОСНОВЕ КАБОЗАНТИНИБА

Посыпайко Е.Е.[1@], Буйкин П.А.[1], Корлюков А.А.[1]
[1]*ИНЭОС РАН, г. Москва, Россия*
[@] eepos@ineos.ac.ru

Противоопухолевый препарат Кабозантиниб (Cbz) зарекомендовал себя как эффективное средство для лечения метастатического медуллярного рака щитовидной железы и почечно-клеточного рака [1], демонстрируя высокую активность в отношении рецепторных тирозинкиназ [2]. Однако низкая растворимость Cbz в воде и, как следствие, ограниченная биодоступность при пероральном приеме создают значительные трудности при разработке готовых лекарственных форм. Соли и гидраты активных фармацевтических субстанций проще растворяются в воде, чем исходные основания [3]. Таким образом, получение сольватных форм кабозантиниба и его солей с различными анионами представляет собой перспективное направление для улучшения фармакокинетических свойств и повышения эффективности фармакотерапии. Противоионы на основе тримезиновой и сульфосалициловой кислот были выбраны, поскольку данные анионы способны создавать стабильную и упорядоченную супрамолекулярную структуру за счет образования водородных связей. Синтез нитратных и сульфатных солей осуществлялся с целью достижения оптимального баланса между термодинамической стабильностью кристаллической решетки и улучшенными характеристиками растворения.

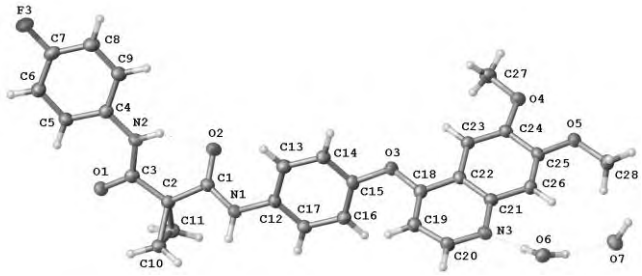


Рис.1. Фрагмент кристаллической структуры дигидрата Cbz:2H_2O.

Синтезированы две бессольватные соли (нитрат и сульфосалицилат), а также соли, содержащие сольватные молекулы воды (гидросульфат моногидрат, нитрат дигидрат и тримезинат моногидрат) и дигидрат кабозантиниба.

В докладе будут представлены результаты по получению 6 мультикомпонентных кристаллов в том числе 2 солей, 3 сольватированных солей и 1 сольвата кабозантиниба (рис.1). Сокристаллы были охарактеризованы с использованием рентгеновской дифракции монокристалла. Основные типы межмолекулярных взаимодействий были охарактеризованы с использованием квантово-химических расчетов.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-00027.

[1] G.K. Abou-Alfa, T. Meyer, A.-L. Cheng, A.B. El-Khoueiry, L. Rimassa, B.-Y. Ryoo, I. Cicin, P. Merle, Y.H. Chen, J. Park, J. Blanc, L. Bolondi, H. Klümpen, S.L. Chan, V. Zagonel, T. Pressiani, M. Ryu, A.P. Venook, C. Hessel, A.E. Borgman-Hagey, G. Schwab, R.K. Kelley, 2018 Cabozantinib in Patients with Advanced and Progressing Hepatocellular Carcinoma, N. Engl. J. Med. **379**. 54–63

[2] S.A. Lacy, D.R. Miles, L.T. Nguyen, 2018, Clinical Pharmacokinetics and Pharmacodynamics of Cabozantinib, Clin. Pharmacokinet. **56.** 477–491

[3] L. Gao, X. Zhang, Y. Chen, Z. Liao, Y. Wang, X. Zou, 2019, A new febuxostat imidazolium salt hydrate: Synthesis, crystal structure, solubility, and dissolution study, J. Mol. Struct. **1176**. 633–640

ВОЗМОЖНОСТИ БИБЛИОТЕКИ CRYSTCHEMLIB ДЛЯ АНАЛИЗА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Ращенко С.В.
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
rashchenko@igm.nsc.ru

«Побочным эффектом» совершенствования инструментальной базы рентгеноструктурного анализа является кратное увеличение объёма подлежащих обработке данных, особенно заметное при проведении исследований на источниках синхротронного излучения. В частности, эксперименты с варьированием температуры и давления могут давать десятки и сотни структурных расшифровок, «ручное» извлечение из которых необходимых для сравнения структурных параметров нередко оказывается нереалистичным. Библиотека *crystchemlib* (https://github.com/SergeyRa/crystchemlib/) [1] представляет собой набор написанных на языке Python функций, предназначенных для удобного извлечения из подборки CIF-файлов структурных параметров (длин и углов связей, объёмов координационных полиэдров и т. п.) и дальнейшего их сопоставления. От аналогичных библиотек, используемых для задач машинного обучения и квантовохимических расчётов, *crystchemlib* отличается направленностью на описательную кристаллохимию и наличием графического пользовательского интерфейса (GUI), позволяющего использовать основной функционал библиотеки пользователям, не имеющим навыков программирования.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (FWZN-2026-0016).

[1] Rashchenko S.V., 2025, J. Appl. Crystallogr. **58.** 290-5

Структурный механизм фазового перехода в $K_2Ca_2(CO_3)_3$ при 4 ГПа и фазовая P-T диаграмма по данным in situ КР-спектроскопии и монокристальной дифракции

Романенко А.В.[1], Лихачева А.Ю.[1], Ращенко С.В.[1], Горяйнов С.В.[1], Шацкий А.Ф.[2]

[1]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН*

[2]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН*

@ romanenko@igm.nsc.ru

Карбонат $K_2Ca_2(CO_3)_3$ является одним из ключевых соединений в системе K_2CO_3-$CaCO_3$, формирующимся в диапазоне давлений 1-3 ГПа и температур 750-1000 °C [1]. Фаза $K_2Ca_2(CO_3)_3$ ранее описана как нецентросимметричная тригональная структура с пространственной группой симметрии *R*3, но с заметными аномалиями в параметрах атомных смещений (ADP) и длинах связей [2].

In situ исследования спектроскопии комбинационного рассеяния при высоком давлении на синтетическом образце выявили индуцированный давлением переход в интервале ~2.6-4.2 ГПа. Характер этого перехода, а также P-T область существования фаз низкого (LP) и высокого (HP) давления выяснены на основе данных монокристальной дифрактометрии и *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния.

Спектр низкобарической (LP) фазы характеризуется относительно широкими полосами, которые при переходе сужаются и разделяются на четкие моды, наблюдаемые для высокобарической (HP) фазы. Процессы сжатия и декомпрессии демонстрируют значительный гистерезис фазового перехода. Трансформация также проявляется в изменениях решетки, связанных с резким сдвигом отношения *c*/*a* тригональной метрики, без существенных изменений объема и с сохранением видимой симметрии пространственной группы *R*3 по данным синхротронной рентгеновской дифракции.

КР-спектры в области 100-1300 $см^{-1}$ показывают переход от LP-фазы с характерной единичной полосой валентных C-O колебаний ν_1 к HP-фазе с двумя C-O полосами. Такое резкое изменение спектра может

отражать дифференциацию катионного окружения карбонатных групп, что согласуется со структурными данными. В структуре LP-фазы упаковка катионов относительно рыхлая, катионные полиэдры в основном соединены вершинами (O-атомы), тогда как в HP-фазе катионы образуют более плотные кластеры из полиэдров, связанных гранями [3]. Ориентация CO_3-групп меняется от субвертикальной (близкой к направлению оси *c*) до субслоистой, перпендикулярной *c*; это основная причина контрастного изменения метрики тригональной ячейки – расширения в направлении *a* и сокращения по *c*. Отметим достаточно редкий факт сохранения пространственной группы *R*3 исходной структуры при таком объемном эффекте.

P-T граница между LP- и HP-фазами имеет субвертикальное положение, в основном определенное по данным прямого перехода. Резкое изменение КР-спектра может отражать дифференциацию катионного окружения карбонатных групп, что согласуется со структурными данными.

[1] Arefiev A.V., 2019, Phys. Chem. Miner. 46. 229-44

[2] Winbo, C., Boström D., Göbbels M., (1997). Acta Chem. Scand., 51, 387-391

[3] Kraft S., 1991, J. Geophys. Res. 96. 17997-18009

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-27-00597, https://rscf.ru/project/25-27-00597/.

АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕТОДОМ ПАРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БИОСИСТЕМАХ

Романенко А.Р.[1,@], Корлюков А.А.[1]
[1]*ИНЭОС РАН, 119934, Москва, ул. Вавилова, д.28 стр. 1*
[@]romanenko_ar@ineos.ac.ru

Целью данной работы является адаптация реализованного нами ранее метода парных взаимодействий [1,2] от расчета энергии кристаллической решетки к анализу энергии связывания в биосистемах, а именно в комплексах типа «лиганд-рецептор». Для вычисления энергии кристаллической решетки кристаллов «малых молекул» органических соединений необходимо провести суммирование энергий молекулярных пар (димеров). Однако применение методики к комплексам «лиганд-рецептор» имеет специфику: в таких системах необходимо разрывать ковалентные связи белковой цепи при выделении её отдельных фрагментов, а также учитывать недостаточную для прямого использования точность большинства рентгеноструктурных данных белков.

В связи с этим предложенная ранее методика расчета энергии кристаллической решетки методом парных взаимодействий была модифицирована. Разработанная комплексная методика включает этапы подготовки исходных структур, проведения молекулярно-динамических расчетов для получения репрезентативных конформаций активного центра и последующего расчета энергии взаимодействия «лиганд-рецептор» методом парных взаимодействий.

С применением разработанной методики проведен анализ энергии связывания в комплексах трех соединений с биологическими мишенями. В результате применение модифицированного метода парных взаимодействий позволило не только оценить общую энергию связывания, но и изучить вклад отдельных фрагментов лиганда и аминокислотных остатков рецептора в стабилизацию комплекса с использованием методов различного уровня теории (B3LYP, DLPNO-CCSD(T)), что важно для понимания механизмов действия указанных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 25-73-20072.

[1] Романенко А. Р., Корлюков А. А. // Журнал структурной химии. — 2025. — Т. 66, № 11. — С. 155042–155042.

[2] Романенко А. Р., Дяченко В. И., Корлюков А. А. // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2026. — Т. 75, № 4.

ОПИСАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ И МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Романенко А.С.[1,2,@], Ананьев И.В.[1,2]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

[2]*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

[@] aleksejromanenko312@gmail.com, i.ananyev@gmail.com

Нековалентные взаимодействия (НВ) играют ключевую роль в химии и материаловедении, однако их точное описание требует ресурсоёмких квантово-химических расчётов. Было проведено систематическое исследование на достаточно широком круге НВ [1], которое показало, что промолекулярное приближение качественно верно воспроизводит тренды дескрипторов Квантовой Теории Атомов в Молекулах (QTAIM), корректно ранжируя силу разных взаимодействий, но количественная точность отсутствует. При этом молекулярный граф оказывается верен лишь для сильных водородных и галогенных связей, но ошибочен для более слабых контактов.

Для преодоления этих ограничений были применены методы машинного обучения. С помощью градиентного бустинга удалось скорректировать значения основных дескрипторов QTAIM, приблизив их к эталонным расчётам теории функционала плотности (DFT), используя при этом в качестве входных данных промолекулярные дескрипторы. Для восстановления правильного молекулярного графа, отвечающего НВ, была разработана нейронная сеть, которая использует данные промолекулярной электронной плотности для восстановления связевых путей. Это позволило сократить число пропущенных взаимодействий по сравнению с исходной промолекулярной плотностью.

На основе исправленных дескрипторов построена модель для оценки энергии НВ, которая на тестовых наборах димеров достигает химической точности (меньше 1 ккал/моль). При переносе на кластеры молекулярных кристаллов модель также даёт надёжные результаты (ошибка 1.26 ккал/моль).

Таким образом, сочетание промолекулярного приближения и машинного обучения позволяет быстро и с высокой точностью анализировать НВ в больших базах данных, обходясь без

дорогостоящих квантово-химических расчётов. Итоговая схема предлагаемого подхода изображена на **Рисунке 1**. Разработанный метод открывает возможности для высокопроизводительного скрининга супрамолекулярных систем и материалов.

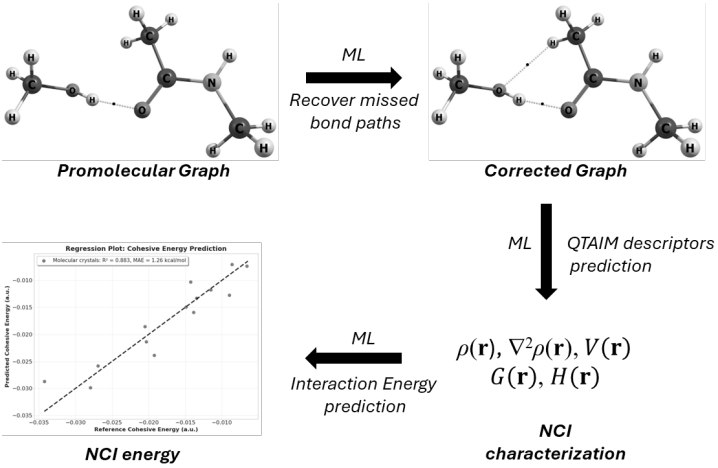


Рисунок 1. Иллюстрация разработанного подхода. На первом шаге происходит коррекция графа, далее происходит предсказание основных QTAIM дескрипторов, после чего на основе этих данных осуществляется финальное предсказание энергии НВ.

Исследование выполнено при поддержке РНФ (25-13-00342).

[1] Romanenko A.S., Ananyev I.V., 2025, *Struct Chem* **36**, 1649–1666.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДОПИРОВАНИЯ НИКЕЛЬ-ОБОГАЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ ИОНАМИ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ОЛОВА

Романова А.Д.[1,@], Кононова Л.В.[1], Савина А.А.[1], Абакумов А.М.[1]
[1]*Сколковский институт науки и технологий*
[@] Alina.Romanova@skoltech.ru

Наиболее перспективными катодными материалами литий–ионных аккумуляторов (ЛИА) можно выделить Ni-обогащенные слоистые оксиды переходных металлов состава $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ ($x \geq 0,8$, т. н. NMC). Они обеспечивают высокую удельную и объемную плотность энергии ЛИА, что критически важно для современного электротранспорта и стационарных накопителей. Однако их широкое промышленное применение ограничено низким циклическим ресурсом. Установлено, что основными механизмами деградации катодного материала являются: миграция катионов переходных металлов в позиции Li с последующим формированием разупорядоченных доменов со структурным типом каменной соли; анизотропное изменение объема элементарной ячейки в ходе (де)интеркаляции лития, приводящее к образованию микротрещин в частицах.

Для решения проблемы образования микротрещин в агломерированных частицах выбран подход стабилизации структуры благодаря синтезу материала с допированием четырехвалентным оловом в малой мольной концентрации. Поскольку ранние исследования показывают, что в структуре Li–обогащенного NMC растворимость олова низка и не превышает 4.5 мол. % [1]. Существенная концентрация олова в слоистой структуре продемонстрирована при создании неравновесных соединений путем синтеза с помощью ионного обмена ионов Na^+ на Li^+ [2]. Тем не менее, из-за схожести ионных радиусов Sn^{4+} и щелочных металлов такие соединения склонны к упорядочению в структуру типа каменной соли, а не к сохранению слоистой структуры типа α-$NaFeO_2$ [2].

Таким образом, в данной работе исследовалась возможность допирования четырехвалентным оловом Ni–обогащенного NMC с общей формулой $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NMC811). Выявлено, что даже в малых концентрациях (3.3 мол. %) оловосодержащая фаза (станат лития - Li_2SnO_3) имеет тенденцию образовывать протяженные дефекты и выделяться в виде Li–обогащенных доменов, несмотря на то что NMC811 не является системой, обогащенной литием. Локализация

Li_2SnO_3 наблюдается как в межзеренном пространстве, так и в первичных частицах агломератов. Тем не менее, благодаря снижению трещинообразования в ходе длительного циклирования, установлено, что полученный материал при гальваностатическом циклировании в диапазоне потенциалов 2,7–4,3 В относительно Li^+/Li продемонстрировал улучшение сохранения емкости на 12% в течение 300 циклов при 1С по сравнению с исходным материалом, а также улучшенные мощностные характеристики при разных плотностях тока на 5–8%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект #23-73-30003).

[1] Paulus A., 2020, Dalton Trans. **49.** 10486-10497
[2] Morozov A.V., 2021, RSC Adv. **11.** 28593-28601

300+ СТРУКТУР ОДНОГО ВЕЩЕСТВА: ВОЗМОЖНОСТИ СТЕРЕОАТОМНОЙ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Савченков А.В.[@], Сережкин В.Н.

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Российская Федерация

[@] savchenkov@ssau.ru

В рамках метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) был проведен кристаллохимический анализ 264 полиморфов ROY ($C_{12}H_9N_3O_2S$), недавно идентифицированных с помощью компьютерного предсказания кристаллических структур (CSP) [1]. Вместе с 43-мя экспериментально изученными структурами [2, 3] ROY представляет собой уникальный объект для изучения общих закономерностей строения твердых тел и отработки методов кристаллохимического анализа.

Сравнение предсказанных и экспериментально охарактеризованных форм ROY показало, что спектры внутримолекулярных взаимодействий, определяющих конформацию молекул, различаются для всех 15 известных пар соответствующих молекулярных полиэдров ВД. Было установлено, что все 312 (включая 267 предсказанных) кристаллографически различных молекулярных полиэдров ВД имеют уникальные комбинации межмолекулярных взаимодействий, хотя, согласно критерию k-Ф, было идентифицировано только 278 различных конформеров ROY. Показано, что кристаллоструктурный ландшафт, который с точки зрения молекулярных полиэдров ВД характеризует особенности внутримолекулярных невалентных взаимодействий в структурах кристаллов ROY, может быть использован для кристаллохимической оценки числа полиморфов, которые еще не обнаружены.

Результаты данной работы в некоторой степени противоречат другим существующим исследованиям, в которых взаимодействия между молекулами рекомендуется оценивать в обобщенном виде (взаимодействия «молекула-молекула»), а не детально (взаимодействия «атом-атом»). Однако, мы разрабатываем метод объективного описания межатомных взаимодействий в любых кристаллических структурах. Эта насущная необходимость возникла лишь недавно, когда накопилось огромное количество структурных данных (большие данные в структурной химии), и их всесторонний анализ может позволить углубить понимание взаимосвязи структуры и свойств веществ. Анализ

выборки из примерно 300 структур с использованием квантово-химических расчетов и оценка энергий межмолекулярных взаимодействий в них уже является весьма сложной задачей, хотя такой анализ с использованием предложенных в данной работе методов не сложнее, чем анализ небольших выборок химических соединений.

Окончательного ответа на вопросы о том, какие конформации следует считать конформерами, а какие кристаллы – полиморфами, до сих пор не существует. Многие предлагаемые сегодня критерии допускают некоторую неоднозначность, в частности, степень различия энергий взаимодействий между молекулами. Предлагаемый нами критерий может быть чрезмерно строгим, но это единственный однозначный критерий, доступный сегодня. Он не является необоснованным или фиктивным, а подтверждается экспериментами по рентгеновской дифракции, которые, как отметил Гавецотти [4], также в некотором смысле слишком чувствительны. Однако результаты расшифровки структуры с использованием экспериментов по рентгеновской дифракции на монокристаллах не дают случайной геометрии молекулы в данный момент времени, а усредняются по времени и веществу вдоль пути пучка. Соответственно, если эксперимент дает две немного разные молекулы, то они действительно разные в двух исследуемых кристаллах. Использование полиэдров ВД позволяет объективно и строго фиксировать эти изменения на самом высоком уровне – межатомных взаимодействиях. Поэтому мы считаем этот подход весомым элементом общей «головоломки», и данная работа заставляет задуматься. Накопление подобных данных, статей и подходов полезно для научного сообщества и в конечном итоге приведет к формированию общей точки зрения на эту проблему.

[1] Beran G.J.O., Sugden I.J., Greenwell C., Bowskill D.H., Pantelides C.C., Adjiman C.S., 2022, Chem. Sci. **13.** 1288–97

[2] Serezhkin V.N., Yu L., Savchenkov A.V., 2022, Cryst. Growth Des. **22.** 6717–25

[3] Serezhkin V.N., Pirozhkov P.A., Savchenkov A.V., 2024, Cryst. Growth Des. **24.** 1941–51

[4] Gavezzotti A., 2007, J. Pharm. Sci. **96.** 2232–41

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, шифр проекта FSSS-2026-0007.

ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СУЛЬФОНЫ НА ОСНОВЕ 4-АМИНОТИОФЕНОЛА И 5-МЕНТИЛОКСИ- И 5-БОРНИЛОКСИ-2(5*H*)-ФУРАНОНОВ: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Сайфина А.Ф.,[1@] Герасимова Д.П.,[1,2] Французова Л.В.,[1] Курбангалиева А.Р.,[2] Лодочникова О.А.[1,2]

[1] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Российская Федерация, г. Казань 420088, ул. Академика Арбузова, дом 8.*
[2] *Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Российская Федерация, г. Казань 420008, ул. Кремлевская, дом 18.*
[@]alinasaifina@mail.ru

Исследованные в работе сульфоны представляют особый интерес в качестве модельных систем, сочетающих в себе как хиральные фрагменты (ментил- и борнилокси-2(5H)-фураноны), несущие стереогенные центры молекулы, так и ахиральные заместители: донорную аминогруппу и сульфонильную в качестве акцепторной и прохиральной группы. В связи с чем возникает вопрос о характере реализующихся супрамолекулярных ассоциатов в кристалле, а также о их симметрии: обладают они истинной хиральностью или же представляют собой псевдорацемические формы.

Проведено исследование кристаллической структуры нескольких хиральных соединений фуранонового ряда. Для всех исследованных соединений характерно наличие двух независимых молекул в элементарной ячейке, имеющих существенные различия как в конфигурации, так и в системе водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00284-П).

ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ АЦИЛ- И ФОРМИЛ-(ТИО)СЕМИКАРБАЗИДЫ: КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ В КРИСТАЛЛАХ

Самигуллина А.И[1,@], Исаева А.О.[2], Комунарова Д.К.[2], Николаев А.Н.[2], Бурангулова Р.Н.[2], Гаврилова Е.Л.[2]

[1]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

[2] *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

[@] s_aida_88@mail.ru

Исследование супрамолекулярной организации молекулярных кристаллов, а также поиск корреляции между геометрией молекулы и системой водородных связей открывает широкие возможности для дизайна соединений с заданными физико-химическими свойствами.

Целью данной работы стало выявление общих паттернов поведения в кристаллической фазе молекул с достаточно лабильным ациклическим остовом и большим числом водорододонорных центров (схема 1). Обнаружено, что изомерия фрагмента (–HN–C(X)–) способствует лабильности основного остова в целом, но, в то же время, приводит к реализации определенной конформации в каждом ряду функционализированных дифенилфосфинильным фрагментом производных: *свернутой* конформации в ацил-тиосемикарбазидах **(A),** *полусвернутой* – в формил-тиосемикарбазидах **(B),** преимущественно *линейной* – в ацил- и формил-семикарбазидах **(A** и **B).** Каждая конформация приводит к воспроизводимой системе водородных связей с определенными наборами графов и супрамолекулярной организации (0D-, 1D-, 2D-мотивы) в кристаллах индивидуальных соединений и различных кристаллосольватов.

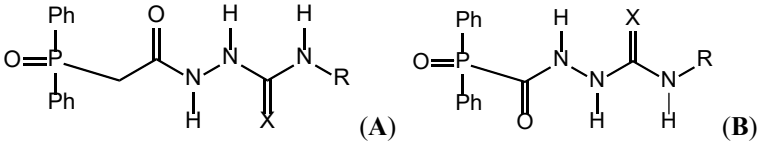


Схема 1. Общая схема фосфинилированных ацил(A)- и формил(B)-(тио)семикарбазидов, где X=O,S, R=H, Me, Et, Allyl, *n*-Bu, Ph, *c*-hexyl, tolyl.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АЦИЛГИДРАЗОНАХ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)

Светогорова А.К.[1,@], Зорина-Тихонова Е.Н.[1,2], Владимирова А.Е.[1,2], Блинов Д.О. [1,2], Кискин М.А. [1], Еременко И.Л.[1]

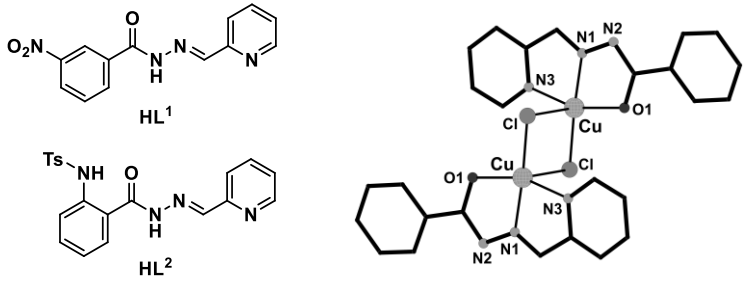
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

[2]*Высшая школа экономики*

[@] matanconst@igic.ras.ru

Молекулярные магнетики на основе комплексов Cu(II) имеют значительные перспективы для проектирования платформ квантовых вычислений и сверхплотного хранения информации [1,2]. Однако достижение медленной магнитной релаксации в таких системах требует направленного дизайна структуры комплексов, включая контроль координационной геометрии ионов металла, лигандного окружения и жесткости кристаллической упаковки для подавления декогеренции. Как правило, при температурах ниже 15 К основным источником декогеренции выступают магнитные взаимодействия с близлежащими спинами, в то время как при более высоких температурах основным ограничивающим фактором становится спин-решеточная релаксация [3]. В связи с чем понимание и возможность контроля механизмов релаксации имеют важное значение для создания систем с более длительным временем декогеренции.

В данной работе представлен синтез и описание кристаллической структуры биядерных соединений $[Cu_2(L^1)_2Cl_2]\cdot 2DMF$ (**1**), $[Cu_2(L^2)_2Cl_2]$ (**2**), имеющих аналогичное строение, но различные заместители в ацилгидразонах (рис. 1).



а *б*

Рисунок 1. Строение ацилгидразонов (*а*), структура комплекса **1** (*б*) (заместители в лиганде и атомы Н на рисунке *б* не показаны).

Атомы меди(II) в комплексах находятся в квадратно-пирамидальном окружении, образованном анионом $\mathbf{L}^-$ и двумя хлорид-анионами. Расстояния Cu···Cu близки и составляют 3.35 и 3.37 Å для **1** и **2** соответственно.

Несмотря на структурное сходство, проведение магнитных измерений в динамическом режиме выявило наличие медленной магнитной релаксации только для комплекса **1**. Релаксация реализуется в широком диапазоне 2–9.5 K по комбинации механизмов «бутылочного горла» и прямого (ур. 1) с параметрами: G_{Pb} = 177.09 ± 6.633 $с^{-1}\cdot К^{-l}$, l = 2.5, $A_{dir} = 1.76\cdot10^{-9} \pm 3.33\cdot10^{-11}$ $Э^{-4}\cdot с^{-1}\cdot К^{-1}$.

$$\tau^{-1} = G_{Pb}T^{l} + A_{dir}H^{4}T \qquad (1)$$

Квантово-химические расчеты BS-DFT позволили определить константы обменых взаимодействий (ур. 2):

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_{Cu1}\hat{S}_{Cu2} \qquad (2)$$

Установлено, что в обоих комплексах реализуется антиферромагнитный обмен между парамагнитными металлоцентрами (J = –1.26 $см^{-1}$ (**1**), J = –4.16 $см^{-1}$ (**2**)). Вероятно, что релаксация в случае **2** подавляется из-за более сильного обмена.

[1] Jackson C.E., Moseley I.P., Martinez R., Sung S., Zadrozny J.M., 2021, Chem. Soc. Rev. **50.** 6684-99.
[2] Boča R., Rajnák C., Titiš J., Valigura D., 2017, Inorg. Chem. **56**, 1478-82.
[3] Yu C.-J., von Kugelgen S., Krzyaniak M.D., Ji W., Dichtel W.R., Wasielewski M.R., Freedman D.E., 2020, Chem. Mater. **32**, 10200-6.

Политипные модификации карбида кремния и области их применения

Сидоров Д.В.[@], Курбаткина Е.И.
НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ
[@] admin@viam.ru

Постоянное развитие техники требует совершенствования существующих технологий для получения материалов конструкционного и функционального назначения с более высокими эксплуатационными характеристиками.

Одним из примеров такого развития является карбид кремния, практически отсутствующий в естественном виде на Земле, однако довольно широко распространен в космическом пространстве в виде межзвездной пыли [1]. Развитие синтетического способа получения карбида кремния методом Ачесона послужило началом его использования в качестве абразивного материала для металлообрабатывающей отрасли, огнеупорного и коррозионностойкого материала в металлургии, химической промышленности и машиностроении.

Дальнейшая разработка способа получения карбида кремния методами Чохральского и Лели позволила расширить область его применения до линз и зеркал в оптических системах, теплозащитных элементов в энергетике, подложек для транзисторов в микроэлектронике.

На сегодняшний день, количество возможных политипных модификаций карбида кремния составляет свыше 250. Наиболее известными среди них считаются: 3C-SiC, 2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC, 8H-SiC, 10H-SiC, 14H-SiC, 20H-SiC, 21H-SiC, 9R-SiC, 15R-SiC, 19R-SiC, 24R-SiC, 33R-SiC. Работы, направленные на изучение свойств и создание новых направлений практического применения различных политипов карбида кремния, до сих пор актуальны. Это связано с тем, что в зависимости от используемой политипной модификации карбида кремния и содержания примесей в кристаллической структуре, физические свойства конечного изделия контролируемо меняются.

[1] Heck P., 2020, Proc. nat. academy of science. **117**. 1884–89.

СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (x=0.38–1) В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 293–440 К

Сидорова Е.В., Смирнова Е.С., Тимаков И.С., Гребенев В.В., Алексеева О.А.

Отделение «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»

soul7418@gmail.com

Суперпротонные материалы важны для создания электрохимических устройств, таких как топливные элементы и электролизёры. К материалам с высокой протонной проводимостью относятся представители семейства кислых солей $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ (где M = K, Rb, Cs, NH_4; AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, $HAsO_4$). Высокая протонная проводимость в них обусловлена структурно и возникает в результате разупорядочения протонной подсистемы за счет фазовых переходов.

Известно, что кристаллы $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ имеют сложный механизм перехода в фазу с высокой проводимостью (T_s = 405 К), инициируемый процессами дегидратации и последующей диффузии протонов [1]. При этом кристаллы $Rb_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ на данный момент не были получены ни кристаллизацией из водных растворов, ни твердофазным синтезом, и считаются несуществующими.

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа исследовали структуру монокристаллов ряда твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (x = 0.38, 0.47, 0.60, 0.69, 0.82, 0.90, 0.97, 1), полученных методом управляемого снижения растворимости.

Изученные монокристаллы ряда твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (x = 0.38–1) при 293 К принадлежат моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки уменьшаются с увеличением содержания калия от a=7.2338(1) Å, b = 20.2633(1) Å, c=23.7949(2) Å, β=95.9096(6)° для $(K_{0.38}Rb_{0.62})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ до a=7.0691(1) Å, b = 19.7982(1) Å, c=23.4826(2) Å, β=95.3722(6)° для $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$.

При повышении температуры в кристаллах $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (x = 0.38–1) происходит переход в высокотемпературную фазу, принадлежащую ромбической сингонии, пространственная группа *Pcan* (Рис. 1). Температура фазового перехода понижается с повышением концентрации рубидия. По мере увеличения содержания рубидия в кристаллах $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ уменьшается

стабильность структуры по отношению к дегидратации, и, соответственно, переход в разупорядоченную фазу происходит при меньших температурах. Фаза с пространственной группой $P2_1/c$ сохраняется до T_s=405 K для $(K_{0.97}Rb_{0.03})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и до T_s=385 K для $(K_{0.47}Rb_{0.53})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$.

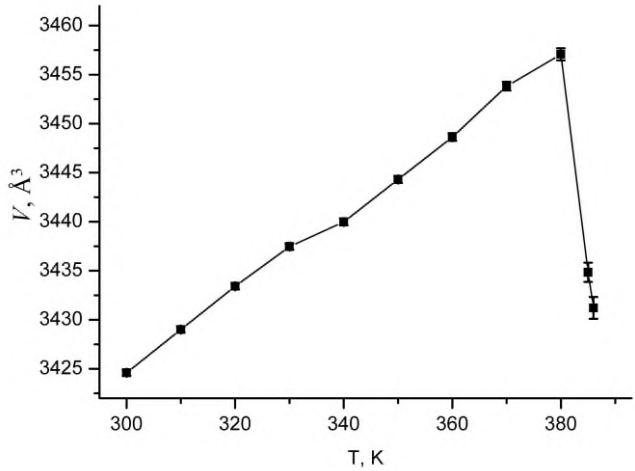


Рисунок 1 – Температурная зависимость объема элементарной ячейки монокристалла $(K_{0.47}Rb_{0.53})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ "Курчатовский институт".

[1] Makarova I., 2014, Acta Cryst. **70**. 218-226

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ $Na_{0.73}Pr_{4.27}Mo_3Cl_{0.83}O(F)_{15.26\pm\delta}$

Сидорова Е.В.[1], Орлова Е.И.[1,2], Смирнова Е.С.[1], Антипин А.М.[1], Сорокин Т.А.[1], Харитонова Е.П.[1,2], Новикова Н.Е.[1], Сорокина Н.И.[1], Алексеева О.А.[1], Воронкова В.И.[2]

[1]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт»

[2]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

soul7418@gmail.com

Редкоземельные молибденсодержащие оксиды $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ (*Ln* = La–Gd, δ = 0–0.5) [1] с кубической флюоритоподобной структурой (пр.гр. *Pn-3n*) являются перспективными материалами для электродов симметричных твердооксидных топливных элементов [2]. Установлено, что при частичном замещении редкоземельного элемента (*Ln* = La, Pr, Nd, Sm, Eu) щелочными катионами *Me* = Li, Na, K и кислорода фтором или хлором синтезируются соединения состава $MeLn_4Mo_3O_{15}(F_{0.5}Cl_{0.5})$, со структурой типа $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ [3,4,5]. Исследования проводимости таких фаз показали, что при низких температурах общая проводимость соединений Me^+ ниже, чем недопированных, по-видимому, из-за перехода к вакансионному механизму транспорта. Однако в интервале средних температур около 550–750°C в зависимости от щелочного элемента проводимость соединений резко возрастает на один–два порядка, достигая или даже превышая проводимость недопированных фаз $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$. Такой скачок проводимости авторы связывают с обратимым фазовым переходом в соединениях $MeLn_4Mo_3O_{15}(F_{0.5},Cl_{0.5})$. Природа такого фазового перехода, очевидно, кроется в анионном легировании и требует детального изучения структуры образующихся фаз.

В настоящей работе исследовалась атомная структура при комнатной температуре редкоземельного молибдата, совместно допированного натрием, хлором и фтором, имеющего номинальный состав $NaPr_4Mo_3O_{15}(F_{0.5}Cl_{0.5})$.

Монокристаллы состава, близкого к номинальному $NaPr_4Mo_3O_{15}F_{0.5}Cl_{0.5}$, выращены методом раствор-расплавной кристаллизации на затравке из керамики аналогичной стехиометрии. Рентгеноструктурный анализ, проведенный при 293K, показал, что

исследуемые легированные натрием, хлором и фтором кристаллы $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ имеют кубическую структуру (пр. гр. *Pn-3n*). Установлено вхождение атомов Na^{+} в позиции атомов Pr^{+3}, атомов Cl^{-1} в позиции атомов O^{-2} (межузельной и основных кристаллографических). Полученная по значениям заселенности кристаллографических позиций атомов Na(Pr), Mo и (O, Cl) химическая формула исследованных монокристаллов при температуре 293K $Na_{0.73}Pr_{4.27}Mo_3Cl_{0.83}O(F)_{15.26\pm\delta}$. Выявленные особенности катионного и анионного распределения создают предпосылки для возникновения структурных искажений, которые могут являться триггером высокотемпературного фазового перехода, ответственного за аномальный рост проводимости. Детальный анализ атомной структуры допированной фазы показал, что введение щелочного металла и галогенов стабилизирует флюоритоподобную матрицу, но создает сложную конфигурацию точечных дефектов, которая, вероятно, и определяет нетривиальное транспортное поведение этих соединений. Для подтверждения этого предположения необходимы дальнейшие структурные исследования in situ в широком интервале температур.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ "Курчатовский институт".

[1] Voronkova V.I., 2014, J. Alloys Compd. 615. 395-400.
[2] Lyskov N.V., 2022, Russ. J. Electrochem. 58. 989-997.
[3] Orlova E.I., 2023, New J. Chem. 47. 18729–18736.
[4] Orlova E.I., 2024, Phys. Chem. Chem. Phys. 26. 7772–7782.
[5] Antipin A.M., 2025, Phys. Chem. Chem. Phys. 27. 3897–3907.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВЫХ ОКСОБОРАТОВ $Ln_2CaO(BO_3)_2$ И $Ln_{12}Ca_6O_9(BO_3)_{10}$ (*Ln* = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

Сизов Г.С.[1,2,@], Кржижановская М.Г.[1,2], Филатов С.К.[1], Бубнова Р.С.[2]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*

[2]*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС*

[@] sizov-george@mail.ru

В системах CaO—Ln_2O_3—B_2O_3 известны соединения 6-ти стехиометрий [1]. Все они являются перспективными оптическими материалами. Большинство соединений стабильны в широких интервалах температур. В настоящей работе исследованы кристаллические структуры, термическое расширение и проведен сравнительный анализ кристаллохимии двух семейств оксоборатов: известного $Ln_2CaO(BO_3)_2$ и нового близкой стехиометрии $Ln_{12}Ca_6O_9(BO_3)_{10}$ (*Ln* = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), обнаруженного при исследовании первого.

Твердофазный синтез и термообработка порядка 2-х десятков образцов осуществляли в муфельной печи Nabertherm L в интервале 1000-1200 °C. Порошковые дифракционные исследования выполнены на дифрактометре Rigaku Miniflex II: CuKα, 30 кВ/15мА, θ/2θ, PSD детектор D/teX Ultra. Монокристаллы исследовали на Rigaku XtaLAB Synergy-S: MoKα, 50 кВ/1 мА, HPC детектор HyPix-6000HE. Термическое поведение изучено на воздухе методом порошковой терморентгенографии (дифрактометр Rigaku Ultima IV, CuKα, 40 кВ/30 мА, θ/θ). Для обработки результатов использовались программные комплексы PDXL2 с базой PDF-2-2020, Topas 5, RietToTensor, CrysAlis Pro, Olex2.

Оба семейства кристаллизуются в тригональной сингонии: $Ln_2CaO(BO_3)_2$ в центросимметричной пространственной группе *R*-3*c*, $Ln_{12}Ca_6O_9(BO_3)_{10}$ в нецентросимметричной – *R*3*c* [2]. В структурах типа $Ln_2CaO(BO_3)_2$ атомы Ca и *Ln* занимают 2 независимые кристаллографические позиции с координацией 8 и 9, последняя из которых заселена Ca и *Ln* по 0.5. Структура может быть описана псевдослоями из полиэдров (*Ln*,Ca)O_9 и тройных колец из LnO_8, объединенных через дополнительный атом кислорода. Псевдослои и кольца расположены в плоскости *ab* и чередуются вдоль направления [001]. Треугольники BO_3 расположены в каналах параллельных оси *c*. Структура семейства $Ln_{12}Ca_6O_9(BO_3)_{10}$ образованна 6-тью

смешанозаселенными полиэдрами (*Ln*,Ca)O_7, (*Ln*,Ca)O_8, (*Ln*,Ca)O_9. Из них формируется каркас, в котором можно выделить чередование схожих по топологии слоев и тройных колец. Треугольники BO_3 расположены в аналогичных каналах, но образуют два типа боратных колонн: треугольники расположены один над другим и треугольники развернуты друг относительно друга.

Оксобораты семейств стабильны в температурном диапазоне 30-1100°C и в большей степени расширяются в направлении [001] (Рис. 1), перпендикулярно плоскости треугольников BO_3. Структуры расширяются единообразно, но средняя анизотропия расширения выражена в меньшей степени у семейства $Ln_{12}Ca_6O_9(BO_3)_{10}$. Среднее значение объемного КТР $\langle\alpha_v\rangle$ новых боратов ($35\times10^{-6}°C^{-1}$) ниже в сравнении с $Ln_2CaO(BO_3)_2$ ($39\times10^{-6}°C^{-1}$). Это может быть связано с большим содержанием дополнительного кислорода в $Ln_{12}Ca_6O_9(BO_3)_{10}$, что приводит к появлению большего количества прочных связей O–(Ca,*Ln*) и уменьшению термического расширения. Значения $\langle\alpha_v\rangle$ обоих семейств ниже в сравнении с боратами с треугольниками BO_3 без дополнительных аниононов [3].

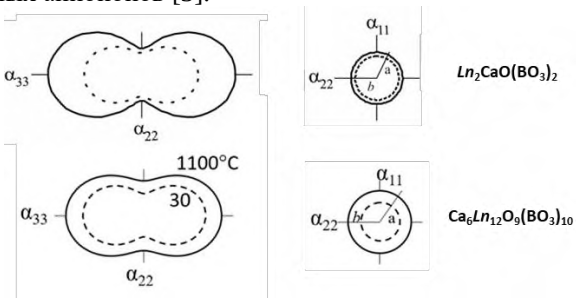


Рис.1. Сечения фигур тензора термического расширения в плоскости *ab* и *bc* для $Ln_2CaO(BO_3)_2$ и $Ln_{12}Ca_6O_9(BO_3)_{10}$

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00317-П). Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

[1] Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S., 2021, Chem. Rev. **121(3).** 1130-1203

[2] Krzhizhanovskaya M.G., Sizov G.S., Povolotskiy A.V., Ugolkov V.L., Sukharzhevskaya E.S., Vlasenko N.S., Filatov S.K., Bubnova R.S., 2026, Inorg. Chem. Comm. **186.** 116177-116188

[3] Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K., 2025, Cryst. Rep. **70(2).** 288-312

СТРОЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В РЕДКОЗЕМЕЛЬНОМ ФЕРРОБОРАТЕ $Dy_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 25–1250 К

Смирнова Е.С.[1,@], Сидорова Е.В.[1], Сорокин Т.А.[1], Фролов К.В.[1], Алексеева О.А.[1], Гудим И.А.[2]

[1]*Отделение «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»*

[2]*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН*

[@] esmi@ns.crys.ras.ru

В настоящее время ведется активный поиск новых мультиферроидных материалов с характеристиками, подходящими для использования в спинтронике, высокоскоростных и высокоплотных записывающих устройствах, датчиках и устройствах для использования и преобразования энергии. Редкоземельные ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$ (R =Y, La–Lu) относятся к мультиферроикам второго типа, в которых сегнетоэлектричество индуцируется магнитным упорядочением, содержат две магнитные подсистемы (R^{3+} и Fe^{3+}), обладают рядом фазовых переходов (структурный, магнитный, спин-переориентационный) и являются перспективными объектами для изучения и теоретического описания мультиферроидных свойств и взаимного влияния различных типов упорядочения. $DyFe_3(BO_3)_4$ демонстрирует интересное магнитоэлектрическое поведение, связанное с его магнитной структурой, электронной структурой ионов Dy^{3+} и хиральным расположением квадрупольных моментов в кристаллической структуре [1].

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа в температурном диапазоне 25–1250 К исследовано строение монокристаллов $Dy_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$, выращенных методом из раствора в расплаве на основе растворителя $Bi_2Mo_3O_{12}$ [2]. Вхождение Bi в состав кристаллов установлено методом рентгенофлуоресцентного анализа, значение заселенности совместной позиции (Dy,Bi) уточнено методом рентгеноструктурного анализа. Параметры сверхтонкого взаимодействия, характеризующие состояние железной подсистемы, были измерены методом мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe в температурном диапазоне 25–310 К.

Анализ температурных зависимостей параметров элементарной ячейки и систематических погасаний выявил структурный фазовый

переход из высокотемпературной фазы $R32$ в низкотемпературную фазу $P3_221$ ниже $T_s \approx 295$ К. Небольшое отрицательное тепловое расширение наблюдается для $Dy_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ в диапазоне 25–72 К из-за увеличения параметра элементарной ячейки c, вызванного удлинением связей Fe–Fe и увеличением углов Fe–O–Fe в геликоидальных цепочках октаэдров FeO_6, направленных вдоль кристаллографической оси c.

Структура $Dy_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ была уточнена в пространственной группе $P3_221$ при 25–285 К и в пространственной группе $R32$ при 290–1250 К. Отобранные образцы $Dy_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ являлись мероэдрическими двойниками с неравным соотношением хиральных компонент. Структурные перестройки, вызывающие фазовый переход в $RFe_3(BO_3)_4$ и зависящие от типа редкоземельного иона [3], происходят в $Dy_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ в диапазоне 260–290 К. Такие изменения наблюдаются в призме $(Dy,Bi)O_6$, расстояниях (Dy,Bi)–O2, (Dy,Bi)–Fe, Fe–Fe в геликоидальных цепочках и между ними. Кислород O2 из второй координационной сферы (Dy,Bi) при низких температурах смещается к атому (Dy,Bi), вызывает отклонение треугольника $B2O_3$ от плоскости ab и влияет на пути обменного и сверхобменого взаимодействия. На основе структурных исследований $(R_{1-x}Bi_x)Fe_3(BO_3)_4$ (R = Y, Ho, Dy) были предложены длины сверхобменных путей Fe–O–Fe, Fe–O–O–Fe, Fe–O–R в $RFe_3(BO_3)_4$, благоприятные для структурного фазового перехода. Наблюдается значительное увеличение эквивалентного анизотропного параметра атомного смещения $U_{eq}(T)$ для атома кислорода O2 при 290 К и для атомов Dy при 295 К. Резкое изменение $U_{eq}(T)$ для атомов Fe и B наблюдается в диапазоне 285–295 К. На основе температурных зависимостей $U_{eq}(T)$ были вычислены характеристические температуры Дебая и Эйнштейна для атомов в структуре $Dy_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$.

Температурные зависимости резонансных параметров сверхтонких взаимодействий изомерного сдвига $\delta(T)$ и квадрупольного расщепления $\Delta(T)$ мёссбауэровских спектров хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ "Курчатовский институт".

[1] Usui T., 2014, Nature Mater. **13**, 611-618
[2] Gudim I.A., 2008, Crystallogr. Rep. **53**(7), 1140-1143
[3] Alekseeva O.A., 2022, Crystals **12**, 1203

РОСТ, СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Cr-СОДЕРЖАЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Nd_5Mo_3O_{16\pm\delta}$

Смирнова Е.С.[1,@], Орлова Е.И.[2], Сидорова Е.В.[1], Сорокин Т.А.[1], Антипин А.М.[1], Сорокина Н.И.[1], Харитонова Е.П.[2], Воронкова В.И.[2], Алексеева О.А.[1]

[1]*Отделение «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»*

[2]*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова*

[@]esmi@ns.crys.ras.ru

Соединения с номинальным составом $Ln_5Mo_3O_{16\pm\delta}$ (*Ln* = La–Gd) перспективны для использования в качестве новых среднетемпературных электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Кристаллическая структура этих соединений состоит из искаженных кубов LnO_8, соединенных между собой ребрами, и тетраэдров MoO_4, которые не имеют ни общих вершин, ни общих граней и соединены с полиэдрами LnO_8 вершинами. В структуре обнаружены крупные октаэдрические полости (междоузлия). Экспериментально показано, что сверхстехиометрический кислород O3 (δ в номинальной формуле соединения) локализуется в этих полостях [1, 2]. В результате структура является довольно пористой, что предполагает потенциал для быстрой диффузии ионов. В этих фазах катионы молибдена легко регулируют свое состояние окисления ($Mo^{6+} \leftrightarrow Mo^{5+}$) в ответ на изменения парциального давления кислорода, сохраняя при этом кристаллическую структуру. Кроме того, в структуре легко образуются кислородные вакансии, что обеспечивает быстрый перенос ионов кислорода, тем самым увеличивая эффективность реакции восстановления кислорода на катоде ТОТЭ.

Представляет интерес целенаправленный синтез и комплексное исследование фаз состава $Nd_5Mo_{3-x}Cr_xO_{16\pm\delta}$ ($x \leq 0.21$), легированных редокс-активным катионом, способным принимать несколько валентных состояний. В отличие от легирования в подрешётку редкоземельного элемента, замещение молибдена на редокс-активный Cr^{3+} позволяет одновременно создавать кислородные вакансии, локальные искажения и модифицировать электронную подсистему. Образующиеся при этом центры с эффективным отрицательным зарядом могут выступать ловушками для протонов, что делает такие фазы перспективными для изучения протонной проводимости.

Поликристаллические образцы составов $Nd_5Mo_{3-x}Cr_xO_{16\pm\delta}$ (x = 0, 0.03, 0.15, 0.21) были синтезированы стандартным твердофазным методом на воздухе. Монокристаллы выращены методом раствор-расплавной кристаллизации с добавлением во флюс оксида хрома. Аттестация образцов проведена с использованием комплекса методов: рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, уточнение структуры по Ритвельду, рентгеноструктурный анализ монокристаллов, синхронный термический анализ. Исследование проводимости выполнено методом импедансной спектроскопии в сухой и влажной атмосферах воздуха, а также при различных парциальных давлениях кислорода в аргоне.

Методом рентгенофлуоресцентного элементного анализа подтверждено вхождение атомов Cr в состав монокристаллов $Nd_5Mo_3O_{16\pm\delta}$. Рентгеноструктурный анализ, проведенный при 293 K, показал, что исследуемые легированные хромом монокристаллы $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ имеют кубическую структуру (пространственная группа *Pn-3n*, *Z*=4) с параметром элементарной ячейки 11.0264(1) Å. В выбранной элементарной ячейке удалось проиндицировать более 92 % измеренных дифракционных отражений, что говорит о высокой степени монокристалличности выращенных кристаллов. Выявлено вхождение катионов хрома в позиции катионов молибдена и отсутствие атомов кислорода в межузельных позициях структуры. Полученная по значениям заселенности кристаллографических позиций атомов Nd, Mo, Cr и O химическая формула исследованных монокристаллов $Nd_5Mo_{2.67}Cr_{0.33}O_{15.75\pm\delta}$. Отсутствие межузельного кислорода и вхождение катионов хрома в позиции молибдена коррелирует с наблюдаемым снижением общей электропроводности по сравнению с беспримесным $Nd_5Mo_3O_{16\pm\delta}$. Это объясняется как уменьшением концентрации подвижных носителей O3, так и нарушением цепочек электронного обмена Mo–O–Mo при замещении молибдена хромом.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ "Курчатовский институт".

[1] Hubert P.-H., 1973, Compt. Rend. Acad. Sc. Paris, **276**,1779-1781.
[2] Tsai M., 1989, Chem. Mater., **1**, 253-259.

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СИЛИЦИДОВ, НИТРИДОВ И ПОЛИНИТРИДОВ

Смирнова М.А., Славнов Т.Д., Архипова Д.П., Медриш И.В., Блатов В.А.
Самарский государственный технический университет
@ maria.sll@yandex.ru

Проведен анализ топологии всех устойчивых неорганических силицидов и нитридов, а также экспериментально полученных и смоделированных полинитридов, кристаллографическая информация по которым депонирована в Inorganic Crystal Structure Database (версия 2025/2). Для анализа были использованы топологические и геометрические модели периодической сетки, натурального тайлинга и разбиения Вороного, реализованные в программном пакете ToposPro [1]. В структурах полинитридов были выявлены 32 топологических типа полимерных (1D–3D) и олигомерных (0D) азот-содержащих подструктур. Найдены топологические взаимосвязи между нитридными мотивами различной топологии и периодичности и обнаружены подструктуры, которые могут служить шаблонами для сборки мотивов более сложной топологии и/или более высокой периодичности.

1820 кристаллических структур силицидов металлов реализуются в 509 топологических типах. Обнаружено топологическое сходство между силицидами различного состава, а также установлены иерархические взаимосвязи между различными топологическими типами. Определены геометрические параметры структурной устойчивости силицидов, на основе которых предложены модели строения новых гипотетических силицидов, стабильность которых доказана методами DFT.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 25-23-01008.

1. Blatov, V. A.; Shevchenko, A. P.; Proserpio, D. M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. Cryst. Growth Des. 2014, **14** (7), 3576−3586.

Синтез и кристаллическая структура двойных комплексных солей с анионом $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$

Смульская О.С.[1,2@], Гостева А.Н.[1], Киреев В.Е.[3] Аксенов С.М.[3]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, м-н Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

[2] Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Мурманский арктический университет», Мурманск, Россия

[2] Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ «Кольский научный центр РАН», ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

[@] smulskaya702@gmail.com

Двойные комплексные соли (ДКС) являются перспективными объектами исследования координационной химии. ДКС могут применятся для нужд биологии и медицины [1]. Продукты их термического разложения обладают множество преимуществ использования, например – высокой степенью гомогенности, что достигается за смет смешения металлов-комплексообразователей на молекулярном уровне. Это качество позволяет их использовать в качестве катализаторов [2] и композитных материалов [3].

В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования двух новых ДКС с анионом $[Cr_2(C_2O_4)_3]^{3-}$ состава: $[Cr(CO(NH_2)_2)_6][Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3.5H_2O$ (**1**) и $[Cr(C_2H_8N_2)_3][Cr(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ (**2**).

Соединений **1** кристаллизуется в триклинной сингонии в пр. гр. *P*-1 со следующими параметрами кристаллической ячейки: a = 11.5921(3) Å, b = 12.3417(3) Å, c = 13.5897(3) Å, α = 96.761(2) °, β = 112.353(2) °, γ = 114.703(3) °. Его кристаллическая структура представлена на рисунке 1 (слева) и образована катионами $[Cr(OC(NH_2)_2)_6]^{3+}$ и анионами $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, чередуясь, они образуют псевдослои, которые объединяются друг с другом за счет сети водородных связей. Стоит отметить, что молекулы воды находятся в анионном слое.

Соединение **2** также кристаллизуется в триклинной сингонии в пр. гр. *P*-1 со следующими параметрами элементарной ячейки: a = 8.7118(1) Å, b = 11.8055(2) Å, c = 13.4282(2) Å, α = 81.942(9) °, β =

75.982(1) °, γ = 78.620(8) °. Кристаллическая структура ДКС представлена на рисунке 1 (справа) и образована чередованием островных катионов $[Cr(C_2N_2H_8)_3]^{3+}$ и анионов $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$. Между островными участками структуры расположены молекулы воды. Элементы структуры объединяются друг с другом за счет образования сетки водородных связей.

Для обоих соединений были изучены термические и спектральные характеристики.

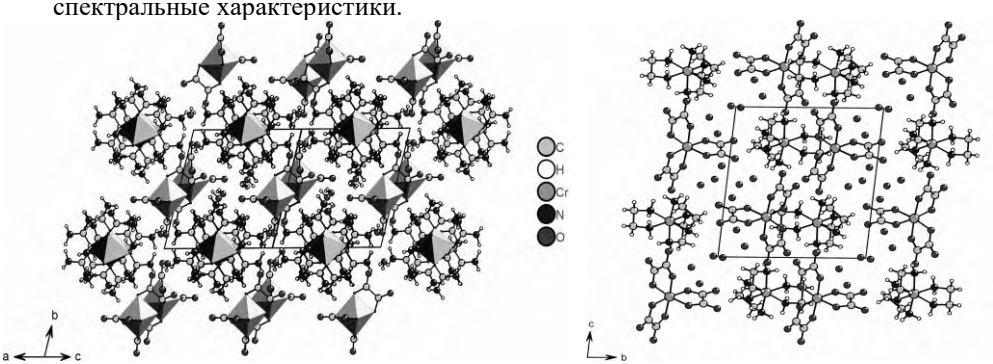


Рис. 1. Кристаллическая структура новых ДКС. Слева: $[Cr(CO(NH_2)_2)_6][Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3.5H_2O$. Катионы и анионы представлены в полиэдрическом виде. Справа: $[Cr(C_2H_8N_2)_3][Cr(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$.

[1] Mertz W., 1961, J. Bio. Chem. **236(2).** 318-322

[2] Chen J., 2018, J. Mater. Chem. **A6**. 20746–20752

[3] Kitsunai, H., 1991, Wear. **151(2).** 279-289

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В МОЛЕКУЛЕ ТРИПТИЦЕНА НА МАГНИТНЫЕ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ (MDABCO$^+$)($C_{60}^{\bullet-}$)(TPC-X)

Собов П.А.[1,@], Конарев Д.В.[1]

[1]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН*

[@] pavelsobov479@gmail.com

Исследовано влияние размера заместителя X в 9-м положении молекулы триптицена TPC-X (X = H, Br, I) на магнитные и проводящие свойства солей (MDABCO$^+$)($C_{60}^{\bullet-}$)(TPC-X). Показано, что в кристаллической структуре формируются гексагональные слои радикал-анионов $C_{60}^{\bullet-}$, которые остаются недимеризованными благодаря пространственному разделению молекулами TPC-X. Выделяются два типа фуллереновых слоёв (А и Б), отличающихся ближайшим окружением. Расчёты показывают, что комплекс с TPC-I характеризуется узкой электронной зоной (0.133–0.141 эВ), вследствие чего фуллереновые слои находятся вблизи состояния изолятора Мотта. В отличие от ранее полученного комплекса с TPC-H, где оба типа слоёв демонстрируют металлическое поведение, в комплексах с TPC-Br и TPC-I металлическая проводимость наблюдается только в одном типе слоёв, тогда как во втором реализуется локализованное электронное состояние с сильным антиферромагнитным обменом. Магнитные свойства комплексов с TPC-Br и TPC-I описываются моделью Гейзенберга для двумерных гексагональных слоёв ($J = -28$ и -34 см$^{-1}$; $\Theta = -36$ и -59 K). Металлические слои обеспечивают температурно-независимую парамагнитную восприимчивость порядка $(5.6–7.6) \times 10^{-4}$ эме·моль$^{-1}$. При понижении температуры наблюдается уменьшение отношения А/Б, что указывает на слабую локализацию носителей, однако высокая проводимость сохраняется вплоть до 4.2 K. При нагревании выше 300 K отношение А/Б уменьшается и достигает 1 при $T > 350$ K, что свидетельствует о переходе к неметаллическому состоянию. Это связано с увеличением расстояний между центрами фуллеренов, приводящим к уменьшению перекрывания орбиталей и интегралов переноса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

[1] Sobov P.A. *et al*, 2025, Synth. Met. **313**, 117904

МОНОКРИСТАЛЬНАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ КВЕНШТЕДТИТА $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 11H_2O$ ПРИ НИЗКИХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Соболев М.П.[1,@], Сийдра О.И.[1,2], Байкина А.С.[1], Касаткин А.В.[3]
[1]*Кафедра кристаллографии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия*
[3]*Минералогический Музей им. А.Е. Ферсмана, Москва, Россия*
[@] mp.sobolev@yandex.ru

Изучение гидратированных сульфатов железа является актуальным для ряда направлений в Науках о Земле и горнодобывающей промышленности. Одним из наиболее важных аспектов является кристаллизация и распространение таких фаз при образовании кислотных шахтных стоков [1,2]. Сульфаты железа выявлены на поверхности Марса [3]. Важным является изучение устойчивости и эволюции гидратированных сульфатов Fe при изменении температуры и давления, что позволяет предсказать их поведение в различных экстремальных средах и обстановках.

Квеншетдтит $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 11H_2O$ – довольно редкий гидратированный сульфат железа (III), встречающийся в зонах окисления сульфидных месторождений. Его кристаллическая структура была впервые описана в 1979 году [4], а позднее уточнена в 2012 году [5].

Целью данной работы являлось исследование эволюции кристаллической структуры квеншетдтита с ростом температуры в интервале от 100 до 355 K (-173 – 82 °C).

Измерения проводились на монокристальном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (излучение MoKα, λ = 0.71073 Å). Сбор и первичная обработка данных выполнены в программе CrysAlisPro, а уточнение структуры – в комплексе SHELXL. Позиции атомов водорода в молекулах воды были локализованы и зафиксированы на расстоянии 1.000±0.005 Å.

На основе полученных данных проанализировано тепловое расширение структуры, эволюция углов и длин связей, а также изменение системы водородных связей. Обоснована корректность формулы $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 11H_2O$ и подтверждена гипотеза о цеолитном характере одной из молекул свободной воды. При нагреве выше 290 K (17 °C) наблюдается постепенное снижение заселенности атомной позиции O*w*10, что напрямую коррелирует с резкими изменениями в параметрах элементарной ячейки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по проекту 25-17-00157.

[1] Jambor J.L., Nordstrom. D.K. and Alpers C.N., 2000, *Rev. in Min. and Geochem.* **40.** 303–50
[2] Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L. and Weisener C.G., 2003, *Treatise on Geochem.* (Elsevier). 149–204
[3] Gendrin A., Mangold N., Bibring J-P., Langevin Y., Gondet B., Poulet F., Bonello G., Quantin C., Mustard J., Arvidson R. and LeMouélic S., 2005, *Science.* **307.** 1587–91
[4] Thomas J.N., Robinson P.D. and Fang J.H., 1974, *Am. Min.* **59.** 582–6
[5] Westland R. E., 2012, MSc Thesis in Queen's University, Ontario, Canada

РАСЧЕТ РАЗМЕРОВ КРИТИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ И РАБОТ ИХ ОБРАЗОВАННИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Соболь О.В., Фролова С.А., Покинтелица Е.А.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»

@ o.v.sobol@donnasa.ru

Классический расчет размеров зародышей l_k и работ их образования A_k производится согласно формулам (1) и (2) соответственно:

$$l_k = \frac{4\sigma_{LS} T_L}{\rho \Delta H_{LS} \Delta T^-}, \quad (1) \qquad A_k = \frac{32\sigma_{LS}^3 T_L^2}{\rho^2 \Delta H_{LS}^2 \left(\Delta T^-\right)^2}. \quad (2)$$

Из этих выражений следует, что величины l_k и A_k с уменьшением переохлаждения ΔT^- увеличиваются, а вблизи температуры плавления достигают бесконечно больших величин, чего на практике никогда не наблюдается. В работе [1] выведены выражения для зародышей кубической формы, через различие плотностей раствора и кристаллов:

$$l_k' = \frac{4\sigma_{LS}}{\rho_S \Delta H_{LS} - c_P \Delta\rho \left(T_L - \Delta T^-\right)}, \quad (3)$$

$$A_k' = \frac{32\sigma_{LS}^3}{\left(\rho_S \Delta H_{LS} - c_P \Delta\rho \left(T_L - \Delta T^-\right)\right)^2}. \quad (4)$$

Анализ этих данных свидетельствует, что критические размеры зародышей и работы их образования, вычисленные по формулам (3) и (4), являются слабо зависящими функциями от переохлаждений. Кроме того, размеры зародышей l_k' достаточно близки к параметрам решеток. Сравнивая параметры решеток с соответствующими размерами критических зародышей, получается, что в роли зародышей фактически выступают примерно от одной до двух элементарных ячеек, а работы образования зародышей соответствуют энергиям связей между молекулами в соответствующих кристаллах.

[1] Александров, В.Д. Метод расчета размеров зародышей при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица. // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 9. – С. 1385-1388.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И СПИН-ПЕРЕМЕННОЙ СОЛИ $[Et_4N][Fe^{III}(5Cl\text{-}thsa)_2]$ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКЦИИ

Лобач А.С., [1,@] Спицына Н.Г.,[1] Благов М.А.,[1] Симонов-С.В.[2]

[1]*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН*

[2]*Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН*

[@] *lobach@icp.ac.ru*

Гибридные материалы на основе двумерных (2D) слоистых наноматериалов с внедренными молекулами-интеркалантами представляют интерес в качестве материалов для электроники, оптоэлектроники и спинтроники. Комбинация переключаемого магнетизма спин-переменных (СП) комплексов с электропроводностью графена в слоистой пленочной структуре гибридного материала может привести к появлению новых магнито-электронных эффектов [1, 2]. В качестве СП молекул наиболее интересны, на наш взгляд, октаэдрические комплексы Fe(III) с 3*d* электронной конфигурацией на основе тридентатного (ONS) лиганда тиосемикарбазона салицилового альдегида (thsa), обладающие термически индуцированным спиновым переходом [3].

В настоящей работе мы описываем разработку метода синтеза по типу «снизу-вверх» пленочных гибридных материалов ОГ-**1** (рис. 1) формируемых в процессе самосборки пленки материала при фильтрации стабильной гомогенной суспензии нанолистов ОГ и растворенной СП соли $[Et_4N][Fe^{III}(5Cl\text{-}thsa)_2]$ (**1**) в ацетонитриле, исследование их структуры и свойств.

Пленки гибридного материала ОГ-**1** были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, ИК-, КР-спектроскопии, РФА и изучены магнитные свойства.

Структуру пленок ОГ, ОГ-**1** гибридов и **1** анализировали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (РФА). Изменение межплоскостного расстояния (*d*) ОГ отслеживали с помощью пика (001), которое непосредственно соответствует межплоскостному расстоянию и отражает внедрение **1**. Данные РФА позволяют предположить, что координационная сфера комплекса сохраняется после внедрения. Данные РФА также согласуются с данными КР и ИК

спектроскопии, указывая на аналогичность структур пленок ОГ-**1** и ОГ, отсутствие ковалентных взаимодействий ОГ и **1** в гибриде при наличии нековалентных взаимодействий. Структура пленок ОГ-**1** и ОГ характеризуются одинаковыми - степенью разупорядочения и размерами графеновых доменов на поверхности нанолистов ОГ. Исследования методом РФА показали аналогичность слоистых структур пленок ОГ и гибрида ОГ-1, но с увеличенным на 1.47 Å межслоевым пространством в последнем. Это указывает на внедрение **1** в межплоскостные пространства нанолистов ОГ, при этом сохраненяется координационная сфера СП комплекса $[Fe^{III}(5Cl\text{-}thsa)_2]^-$ [3].

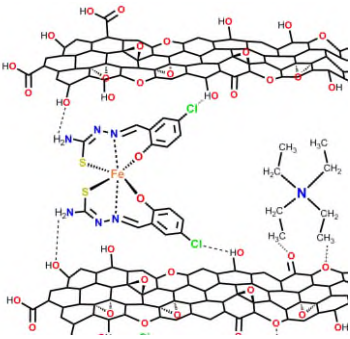


Рисунок 1. Схема гибридного материала (интеркалант - СП соль $[Et_4N][Fe^{III}(5Cl\text{-}thsa)_2]$ (**1**) находится в межслоевом пространстве нанолистов ОГ.

Эти результаты представляют собой новый тренд в получении и характеризации структуры гибридных материалов на основе 2D графеновых материалов и Fe(III) СП соединений.

При выполнении работы использовалась приборная база центра коллективного пользования и вычислительного центра ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. Регистрации 124013100858-3.

[1] Kumar K. S., Ruben M., *Coord. Chem. Rev*., 2017, **346**, 176-205.
[2] Geim A. K., *Science,* 2009, **324**, 1530-1534.
[3] Spitsyna N. G., Blagov M. A., Lazarenko V. A., et al. *Inorg. Chem.,* 2021, **60**, 23, 17462-17479.

ПЕРВАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНОГО ДВУХСПИРАЛЬНОГО ГЕЛИКАТА Fe(III) – ПРОДУКТА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ $[Fe^{III}(5Cl\text{-}thsa)_2]^-$

Спицына Н.Г.,[1, @] Благов М.А.,[1] Лобач А.С.,[1]
Лазаренко В.А.,[2] Зорина Л. В.,[3] Симонов-С.В.[3]
[1]*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН*
[2]*Национальный исследовательский центр Курчатовский институт*
[3]*Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН*
[@] *spitsina@icp.ac.ru*

Особое место в координационной химии занимают спин-переменные октаэдрические анионные комплексы Fe(III) с лигандами на основе производных тиосемикарбазона салицилового альдегида (thsa), проявляющие резкие, многоступенчатые термически индуцированные спиновые переходы вблизи комнатных температур с широкой петлей гистерезиса магнитной восприимчивости в 40–70 К [1, 2]. Создание нового класса биядерных спин-переменных комплексов Fe(III) является одним из перспективных направлений увеличения кооперативности спинового перехода в таких соединениях.

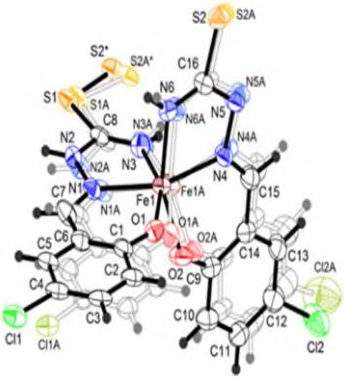


Рисунок 1. Независимая часть молекулы **2** с обозначениями гетероатомов (293 K, тепловые эллипсоиды на уровне 30%). Основное положение разупорядоченной молекулы с большей заселенностью выделено черными связями, водороды CH-групп не показаны. Операция симметрии: * 1 – x, y, 0.5 – z.

Данная работа посвящена исследованию строения биядерного комплекса $[Fe^{III}_2L_2]^0$ (**2**), с новым лигандом (L^{-3}), содержащим дисульфидный линкер (рис. 1), полученного методом электрохимического окисления октаэдрического спин-переменного комплекса $[Fe^{III}(5Cl\text{-}thsa)_2]^-$ (**1**).

Методом электрокристаллизации солей [Cat][Fe^{III}(5Cl-thsa)$_2$] (Cat= K^+; Me_4N^+; Et_4N^+) получены кристаллы биядерного комплекса [$Fe^{III}_2L_2$]^0 (**2**), **2**·n(H_2O) (n ≤ 6). В результате РСА при 100 и 293 K установлено, что комплекс **2** имеет точечную группу симметрии C_2 и высокоспиновую геометрию координационных узлов N_4O_2. Впервые обнаружено, что комплекс **1** с координацией магнитного центра $N_2S_2O_2$ превращается в биядерный N_4O_2-координационный нейтральный двухцепочечный геликат **2**. Два фрагмента биядерного геликата **2** соединены между собой двумя дисульфидными S-S мостиками, а лиганды L образуют архитектуру двойной спирали. Структура кристаллов **2**·n(H_2O) характеризуется наличием пустот, которые составляют ~20 % от всего объема элементарной ячейки и заполнены разупорядоченными молекулами воды: **2**·n(H_2O), где n≈ 6 для свежих кристаллов и n≈3 для кристаллов после хранения.

Квантово-химические расчеты с использованием гибридного функционала B3LYP* подтвердили молекулярную структуру **2** и энергетическую близость НС и ВС состояний ΔE_0(ВС-НС)= 9.7 кДж/моль, которая является критерием существования спинового перехода.

Таким образом, воспроизводимый процесс электрохимического окисления спин-переменного комплекса [Fe^{III}(5Cl-thsa)$_2$]$^-$ открывает синтетический путь, создания новых спин-переменных биядерных Fe^{III} комплексов тиосемикарбазоновых систем с закруткой двух дисульфидных мостиков.

Кроме того, наше исследование дает новую информацию, касающуюся понимания биологических свойств металлокомплексов тиосемикарбазоновых систем.

При выполнении работы использовалась приборная база центра коллективного пользования и вычислительного центра ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. Регистрации 124013100858-3.

[1] van Koningsbruggen P. J., Maeda Y., Oshio H., *Top. Curr. Chem.,* 2004, **233**, 259-324.

[2] Spitsyna N. G., Blagov M. A., Lazarenko V. A., et al. *Inorg. Chem.,* 2021, **60**, 23, 17462-17479.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ СЛОИСТОГО ТЕЛЛУРИДА $NbFeTe_2$

Степанова А.В.[1,@], Азаревич А.Н.[2], Богач А.В.[2], Миронов А.В.[1], Соболев А.В.[1], Пресняков И.А.[1], Шевельков А.В.[1], Верченко В.Ю.[1]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

[2]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

[@] ann.stepanova.2001@outlook.com

Слоистые теллуриды, с точки зрения кристаллохимии, представляют собой класс соединений, кристаллическая структура которых построена из слоёв, ограниченных атомами теллура и содержащих внутри атомы переходных металлов. При этом, между слоями реализуются только слабые ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. С момента открытия ферромагнетизма в 2D пределе, интерес к подобного рода соединениям резко возрос, т.к. для них возможно получение атомарно тонких двумерных материалов с уникальными физическими, в частности магнитными, свойствами. На основе таких материалов можно создавать различные гетероструктуры, что нашло широкое применение в разработке передовых устройств спинтроники, проявляющих принципиально новые функциональные свойства.

Для соединений, кристаллическая структура которых состоит из слоёв, часто встречается явление полиморфизма. Различие в строении структурных слоёв, несмотря на сохранение общего мотива структуры, в большинстве случаев приводит к варьированию физических свойств, проявляемых различными полиморфными модификациями одного и того же соединения.

Одним из примеров слоистых теллуридов является $NbFeTe_2$. В литературе известна ромбическая модификация данного соединения [1], а в ходе последних исследований было установлено, что также существует и моноклинный полиморф. Изучение физических свойств выявило существенные различия в магнитных и транспортных свойствах этих двух полиморфных модификаций [2].

В докладе будет представлен анализ и сравнение кристаллических структур ромбической и двух впервые синтезированных моноклинных модификаций $NbFeTe_2$, а также результаты измерения магнитных и транспортных свойств. Локальная

конфигурация, электронное и магнитное состояние атомов железа исследованы с помощью мёссбауэровской спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-73-10007.

[1] Li J., Badding M.E., DiSalvo F.J., 1992, Inorg. Chem. **31.** 1050-54

[2] Wu H., Li S., Lyu Y., et al., 2024, Phys. Rev. B. **109.** 174427

ОБОБЩЕНИЕ ω–ТРАНСФОРМАЦИИ

Степенщиков Д.Г.[1@]

[1]*Лаборатория арктической минералогии и материаловедения КНЦ РАН*

[@] d.stepenschikov@ksc.ru

Ранее автором был предложен оригинальный механизм трансформации фуллеренов, основанный на последовательном изменении фуллереновой структуры [1]. Основная особенность этой трансформации – создание вблизи одного из 12 пентагонов восьмиугольного дефекта (похожего на букву ω), который затем может быть перемещен по некоторой траектории до другого пентагона и устранен способом, обратным его образованию. На каждом этапе изменение структуры происходит локально – вне дефекта структура остается фуллереновой, то есть состоящей только из пентагонов и гексагонов. Было показано, что посредством такой ω-трансформации все фуллерены, начиная с C_{36}, образуют единый класс, в том смысле, что любые два фуллерена из этого класса могут быть трансформированы друг в друга [2].

Вместе с тем в наноматериаловедении активно исследуются и другие фуллереноподобные структуры, содержащие помимо пента– и гекса– также тетра– и гептагоны [3,4]. В связи с этим автором предлагается обобщение ω-трансформации, применимое к таким и, в принципе, к любым другим структурам, топология которых описывается 3-регулярными планарными трехсвязными графами. Демонстрируется связь этого обобщения с федоровскими операциями, позволяющими получить многообразие простых полиэдрических графов [5].

[1] Stepenshchikov D.G., Aksenov S.M., 2024, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostruct. **32.** 733–39

[2] Stepenshchikov D.G., Aksenov S.M., 2026, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostruct. **34.** 291–98

[3] Melker A.I., Krupina M.A., Matvienko, A.N., 2021, Mater. Phys. Mech. **47.** 315–43

[4] Sánchez-Bernabe F.J., 2013, J. Phys. **410.** 012164

[5] Fedorov, E.S., 1893, Zap. Imp. SPb Min. Obshchestva. **30.** 241–341

ПОЛИМОРФИЗМ И ESIPT В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ АМИДАХ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛБЕНЗОТИАЗОЛА

Оленников В.Е.[1,2], Сухих Т.С.[1,@]

[1]*Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН*

[2]*Новосибирский государственный педагогический университет*

[@] sukhikh@niic.nsc.ru

Производные бензотиазола – широкий класс соединений, интерес к которым вызван их потенциальным применением в различных областях, связанных с люминесценцией. Эти соединения проявляют интересные особенности, дающие люминесцентный отклик, такие как внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии (ESIPT) [1,2]. Подавляющее число работ посвящено исследованию свойств таких производных в растворах. Наше исследование направлено на изучение особенностей строения производных бензотиазола в кристаллических фазах и поиск корреляций «структура – люминесцентные свойства».

Синтезированы два ряда амидов на основе 2-, 3- или 4-фенилбензотиазола: с *трет*-бутильным (**A2**, **A3**, **A4**) и фенильным (**B2**, **B3**, **B4**) заместителями (рисунок). Рентгенодифракционными методами установлено, что **A2** кристаллизуется в двух полиморфных модификациях: **α-A2** с сильной внутримолекулярной водородной связью N–H···N и **β-A2** с более слабой связью. **A3** и **A4** образуют фазы с межмолекулярными водородными связями N–H···O. Геометрические параметры водородных связей в фенил-замещенных **B2–B4** схожи с их *трет*-бутильными аналогами.

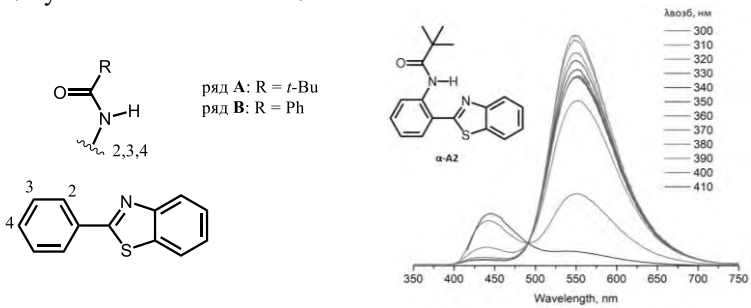


Рисунок. Структурные формулы амидов **A2**, **A3**, **A4**, **B2**, **B3**, и **B4** (слева) и спектры фотолюминесценции фазы **α-A2** в зависимости от длины волны возбуждения (справа).

Фазы **A2**, **A3**, **B2** и **B3** проявляют двухполосную люминесценцию. Она обусловлена сосуществованием в возбужденном состоянии «нормальной» формы и таутомерной с ESIPT. Первая форма характеризуется высокоэнергетической полосой (450 нм), вторая — низкоэнергетической (550 нм). Относительная интенсивность полос и ее зависимость от длины волны возбуждения варьируются. Так, для **α-A2** и **β-A2** наблюдается редко встречающаяся зависимость соотношения интенсивностей полос от длины волны возбуждения, причем в **α-A2** доминирует вторая полоса вследствие наличия более сильной внутримолекулярной водородной связи. **B2** также демонстрирует двухполосную эмиссию с соотношением полос, отличным от фаз **A2**. Фазы **A4** и **B4** проявляют только высокоэнергетическую полосу независимо от заместителя, что коррелирует с наиболее слабой водородной связью в ряду исследуемых фаз.

Люминесцентные свойства **A2** и **B2** в растворах различаются. Для **A2** в различных органических растворителях (гексан, толуол, хлороформ, ТГФ) наблюдается очень слабый сигнал люминесценции на уровне шума. Это связано с высокой вращательной свободой *трет*-бутильной группы, повышающей вероятность безызлучательной релаксации. В пользу этого механизма свидетельствует поведение конформационно более «жесткого» аналога **B2**: замена трет-бутильной на фенильную группу приводит к появлению наблюдаемой эмиссии в растворе – фенильный заместитель благодаря меньшей свободе колебаний способствует уменьшению вероятности безызлучательных переходов. Дополнительным подтверждением служит наличие люминесценции пленки **A2** в полиметилметакрилате, а также классическое агрегационно-индуцированное усиление люминесценции в смесях ТГФ/вода.

Обнаружено, что аморфный **A2** при механическом воздействии кристаллизуется в **α-A2**, что сопровождается значительным усилением интенсивности люминесценции и появлением характерной двухполосной эмиссии. На основе этого эффекта предложен прототип сенсора механических повреждений.

[1] Olennikov V.E., et al., 2025, Inorg. Chem. **64** (14), 6964–6976
[2] Pylova E.K., et al., 2025, Molecules **30** (8), 1659

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 25-23-00389.

СИСТЕМА СОПРОВОЖДЕНИЯ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА XEye: ОТ ЛОКАЛЬНОГО ЦКП К СТАНЦИЯМ СИ «СКИФ»

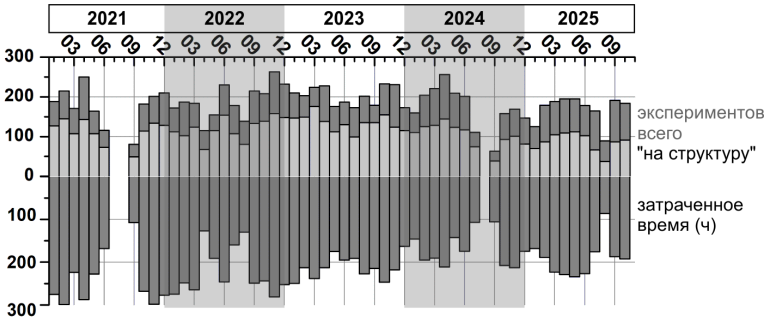
Улыбин Д.А.[1,2,@], Сухих Т.С.[1,@], Архипов С.Г.[2], Комаров В.Ю.[1,2]
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*
[2]*ЦКП «Сибирский кольцевой источник фотонов»*
d.a.ulybin@srf-skif.ru, sukhikh@niic.nsc.ru

Развитие техники рентгенодифракционного эксперимента (РДЭ) предъявляет новые требования к системам управления данными. Внедрение двухкоординатных детекторов и микрофокусных источников радикально ускорило съемку, освободив время для исследования несовершенных кристаллов, для которых обработка и анализ экспериментальных данных не является тривиальной задачей [1]. В связи с этим ключевой становится возможность повторной обработки первичных данных с использованием дополнительных данных или уточненных моделей, что требует полной прослеживаемости всей цепочки исследований, начиная от постановки задачи до обоснования выводов.

Для ведения истории исследований (логирования) необходимы данные о пробоподготовке, ходе эксперимента, первичной и последующих редукциях, анализе рентгенодифракционных и других данных. Особую актуальность задача документирования истории исследований приобретает при работе на источниках синхротронного излучения, для которых характерна сверхвысокая скорость генерации данных.

Для решения этой задачи в ЦКП ИНХ СО РАН разрабатывается специализированная система управления заявками и экспериментальными данными XEye ($\ddot{\mathbb{X}}$). Прототип системы (разработка Д.А. Пирязева, Google Apps / Python) на протяжении пяти лет успешно обеспечивал работу монокристального дифрактометрического комплекса, накапливая массив информации по образцам и условиям съемки. Следующая версия $\ddot{\mathbb{X}}_1$[2], развернутая на внутреннем сервере ИНХ СО РАН, решила проблемы разграничения прав доступа и защиты данных. Поток данных через $\ddot{\mathbb{X}}_{0-1}$ в «монокристальном» ЦКП ИНХ (Bruker D8 Venture) за 2021–2025 годы приведён на рисунке.

В настоящее время ведется разработка $\ddot{\mathbb{X}}_2$ с модульной архитектурой, нацеленной на создание полноценной лабораторной информационной системы. Новая архитектура позволит гибко добавлять новые типы



экспериментов, группировать их в рамках комплексных исследований, логировать варианты постобработки. Применительно к будущим станциям 1-2 и 1-7 ЦКП «СКИФ» [3,4], важной задачей является учет возможности создания «бесшовных» интерфейсов $\ddot{\mathbb{X}}_2$ с системами подачи заявок, сопровождения эксперимента, обработки и хранения данных.

В отличие от существующих решений, таких как ISPyB / SynchWeb [5,6], ориентированных преимущественно на макромолекулярную кристаллографию, $\ddot{\mathbb{X}}_2$ создается как универсальный инструмент, позволяющий производить загрузку и настройку протоколов исследования. Интеграция $\ddot{\mathbb{X}}_2$ с другими программами сопровождения эксперимента позволит сформировать единую цифровую среду, гарантирующую воспроизводимость результатов, контроль данных и долговременную сохранность экспериментального наследия.

Работа была выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ИНХ СО РАН (FWUZ-2025-0003) и для ЦКП ”СКИФ”ИК СО РАН (FWUR-2026-0002) при разработке $\ddot{\mathbb{X}}_{0-1}$ и $\ddot{\mathbb{X}}_2$ соответственно.

Авторы благодарны к.х.н. Д.А. Пирязеву за значительный вклад в разработке $\ddot{\mathbb{X}}_0$.

[1] Komarov V. et al. symmetry. (2003), 15, 508.

[2] Улыбин Д.А. SCXRD_SAC_project. https://github.com/UlybinDA/SCXRD_SAC_project

[3] Винокуров З.С. и др. Технологическая инфраструктура «СКИФ» (станция 1-2) (2022), 1, 74.

[4] Булавченко О.А. и др. Журн. структ. хим. (2023), 64(7), 113304.

[5] Delagenière S. et al. Bioinformatics, 2011, 27(22), 3186.

[6] Fisher S.J. et al. J. Appl. Crystallogr., 2015, 48, 927.

Структурное разнообразие координационных соединений лантаноидов с гетероциклическими 1,3-дикетонами – синтез, строение и люминесцентные свойства.

Тайдаков И.В. [1,2,@], Белоусов Ю.А.[1,3], Станкевич Т.С.[1,2], Метлин М.Т.[1], Метлина Д.А. [1], Коршунов В.М. [1], Гончаренко В.Е. [1,3], Исламов М.М.[3], Вараксина Е.А. [1]

[1]*Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН,Москва, РФ*
[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, РФ*
[3]*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, РФ*
[@] taidakov@gmail.com

Дикетоны, несущие пиразольные заместители, являются интересным классом лигандов для синтеза координационных соединений (КС) лантаноидов различного строения. Наиболее исследованы производные 4-ацилпиразолонов, где дикетонатный фрагмент является частью гетероциклической системы пиразолона, и значительно меньше – дикетоны, содержание изолированный дикетонный фрагмент в различных положениях пиразольного цикла. Поскольку потенциально помимо различных типов O^O координации по кислородным атомам дикетонного фрагмента в таких лигандах возможно образование связи N-Ln по атомам азота в цикле, все это, в сочетании с высокими координационными числами, характерными для лантаноидов, приводит к большому разнообразию образующихся комлексов.

В докладе будут рассмотрены различные примеры КС лантаноидов с лигандами пиразольного и пиразолонового рядов, особенности их строения в кристаллической фазе и обобщены закономерности, связывающие структуру и люминесцентные свойства таких соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Грант № 25-13-00399).

ИЗОМЕРНЫЕ СПИН-КРОССОВЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Mn(III) СО СМЕШАННЫМИ ГАЛОИДНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ПРИ ЛИГАНДЕ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

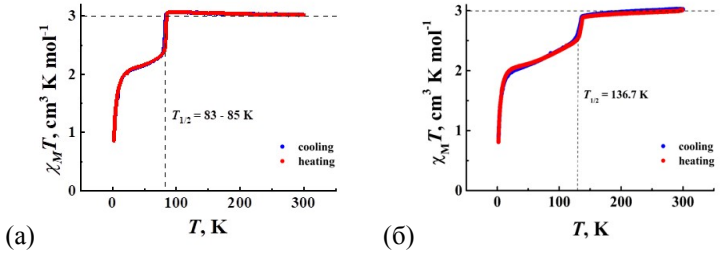
Тиунова А.В.[1,@], Корчагин Д.В.[1], Казакова А.В.[1], Ягубский Э.Б.[1]

[1]*ФИЦ ПХФ и МХ РАН*

[@]a_tiunova96@mail.ru

Спин-кроссоверные катионные комплексы Mn(III) с лигандами 3,5-diHal-sal$_2$323 и противоионом BPh_4^- представляют большой интерес в плане изучения влияния галоген-заместителей и их позиционной изомерии на структуру и физические свойства соединений этого класса [1-3]. Магнитные свойства этих комплексов сильно зависят от супрамолекулярных взаимодействий, которые при замене или перестановке галогенов приводят к изменению характера и температуры спиновых переходов.

[Mn(3,5-**Br,Cl**-sal$_2$323)]BPh_4 и [Mn(3,5-**Cl,Br**-sal$_2$323)]BPh_4 изоструктурны и проявляют близкие свойства, претерпевая как структурные фазовые, так и спиновые переходы, обусловленные температурой. Однако галоидные заместители в изомерах в разной степени вовлечены в межмолекулярные взаимодействия. В **BrCl** [1] заместитель Cl образует цепочки между катионами посредством C-H...Cl взаимодействий, в то время как заместитель Br участвует в Br...π_{Ph} взаимодействиях между катионом и анионом BPh_4. Поскольку это изоструктурные изомеры, роли галогенов в **ClBr** меняются местами, что влияет на температуры переходов (Рисунок 1) [2].



(а) (б)

Рисунок 1. Температурные зависимости $\chi_M T$ для **Br,Cl** (а) и **Cl,Br** (б) в режимах охлаждения и нагрева.

При перестановке заместителей в комплексах [Mn(3,5-**F,Br**-sal$_2$323)]BPh_4 и [Mn(3,5-**Br,F**-sal$_2$323)]BPh_4 также происходит сдвиг спинового перехода (Рисунок 2), связанный с различиями в

кристаллических структурах двух изомеров: удлинением межмолекулярных контактов N–H...C и наличием невалентного π_{Ph}… Br взаимодействия в кристаллической структуре **Br,F** [2-3].

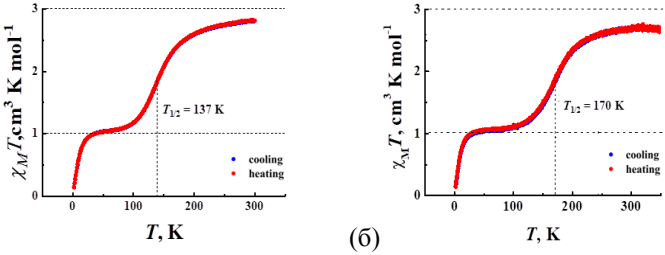


Рисунок 2. Температурные зависимости $\chi_M T$ для **F,Br** (а) и **Br,F** (б).

В отличие от рассмотренных выше комплексов, изоструктурные соединения [Mn(3,5-**Cl,F**-sal2323)]BPh$_4$ и [Mn(3,5-**F,Cl**-sal2323)]BPh$_4$ не демонстрируют заметных различий в свойствах, оба претерпевают постепенный спиновый переход с близкими значениями $T_{1/2}$ (Рисунок 3). Разница в радиусах галоидных заместителей в данном случае меньше, и дискретные межмолекулярные контакты C-Hal…π_{Ph} практически не влияют на природу спинового перехода.

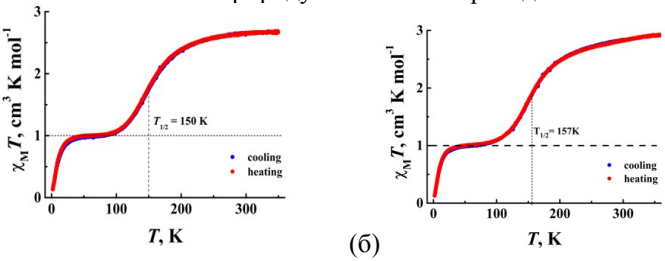


Рисунок 3. Температурные зависимости $\chi_M T$ для **Cl,F** (а) и **F,Cl** (б).

[1] Tiunova A. V., Kazakova A. V., Korchagin D. V., Shilov G. V., Zorina L. V., Simonov S. V., Zakharov K. V., Vasiliev A. N., and Yagubskii E. B., 2021, Chem. – Eur. J. 27. 17609–17619.

[2] Korchagin D. V., Shilov G. V., Zhidkov M. V., Dmitriev A. I., Palii A. V., Yagubskii E. B. and Aldoshin S. M., 2026, Dalton Trans., Advance Article, DOI: 10.1039/d5dt03065j.

[3] Tiunova A. V., Kazakova A. V., Korchagin D. V., Shilov G.V., Zakharov K. V., Vasiliev A. N., Yagubskii E. B., 2022, New J. Chem. 46. 16880−16888.

Исследование выполнено в рамках гос. задания №124013100858-3.

СИММЕТРИЙНЫЙ ДИЗАЙН ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЫ В ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТАХ

Троценко Е.Г.[1,@], Таланов М.В.[1], Авакян Л.А.[2]
[1]*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)*
[2]*Южный Федеральный Университет*
[@]trotsenko.eg@phystech.edu

Галогенидные перовскиты (AMX_3, где A = Cs^+, $CH_3NH_3^+$; M = Pb^{2+}, Sn^{2+}; X = I^-, Br^-, Cl^-) представляют собой революционный класс фотовольтаических материалов с рекордной эффективностью преобразования энергии (>25%), что обуславливает их широкое применение также в светодиодах (LED), фотодетекторах, полевых транзисторах и других оптоэлектронных устройствах. Ключевой функциональной характеристикой материалов на основе галогенидных перовскитов является ширина запрещённой зоны (Eg), которая чувствительна к структурным искажениям, прежде всего – к согласованным наклонам анионных октаэдров. Среди перовскитоподобных структур, образованных наклонами октаэдров, наиболее распространенной и технологически значимой является фаза с пространственной группой *Pnma* (например, γ-$CsPbI_3$). Эта структура характеризуется десятью степенями свободы, учет которых необходим для ее адекватного описания [1,2]. Традиционные эмпирические дескрипторы (ионные радиусы, фактор толерантности Гольдшмидта) оказываются малоэффективными для описания комплексного взаимодействия всех степеней свободы; они не способны установить взаимосвязь между конкретными типами структурных искажений и Eg, что создаёт острую потребность в «явном описании всех структурных особенностей» [3]. Целью работы является установление универсальных структурных дескрипторов, основанных на симметрии, для выявления взаимосвязей «состав-структура-свойство» в галогенидных перовсиктах *Pnma*, а также разработка предсказательных моделей для рационального дизайна фотовольтаических материалов с заданными характеристиками.

Используя новый подход, основанный на комбинации теоретико-группового анализа с высокоточными DFT-расчетами, мы описали кристаллическую структуру γ-$CsPbI_3$ (*Pnma*) в виде комбинации симметрийно-обусловленных искажений (параметров порядка), и количественно оценили вклад каждого из них в

формирование запрещённой зоны. В результате были выявлены противоположные эффекты: наклоны октаэдров, обусловленные первичными параметрами порядка M_2^+ и R_5^-, увеличивают ширину запрещённой зоны, тогда как деформации кристаллической решётки (Γ_1^+, Γ_3^+, Γ_5^+) её уменьшают. Это позволило идентифицировать структурный дескриптор, универсально коррелирующий с экспериментальными значениями Eg для всех галогенидных перовскитов свинца, независимо от типа A-катиона (неорганический/органический), кристаллической фазы (*Pnma*, *P*4/*mbm*, *I*4/*mcm*), типа аниона (I/Br/Cl). Предсказательная сила подхода подтверждена точным прогнозированием эволюции Eg в $CsPbI_3$ как при изменении давления, так и при вариациях химического состава в твёрдых растворах, с помощью физической модели, учитывающей вклад наклонов октаэдров и деформаций кристаллической решётки. Предложенный подход создаёт теоретическую основу для рационального дизайна фотовольтаических материалов на основе галогенидных перовскитов, выходя за рамки ограничений традиционных эмпирических дескрипторов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-72-10022-П).

[1] Woodward P.M., 1997, Acta Cryst. **B53.** 32-43
[2] Lufaso M.W., Woodward P.M., 2001, Acta Cryst. **B57.** 725-738
[3] Liu D., Luo D., Iqbal A.N. et al., 2021, Nat. Mater. **20**. 1337-1346

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К SR И Y В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ

Трунов Д.В. [1], **Калашникова Г.О.** [1], **Грязнова Д.В.** [1], **Сийдра О.И.** [1,2], **Яковенчук В.Н.** [1,3], **Гойчук О.Ф.** [1], **Елизарова И.Р.** [4], **Глазунова М.Ю.** [1,3], **Смирнов И.В.**[2]

[1]Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, e-mail: daryamoskvina@mail.ru
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, igor_smirnov@khlopin.ru
[3]Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, olga.goychuk97@mail.ru
[4]Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, elizarir@yandex.ru

Глинистые минералы часто рассматриваются в качестве природных концентраторов и перспективных сорбентов для радионуклидов цезия и стронция. Понимание геохимических условий, при которых образуются такие минералы, помогает оценить экологические и антропогенные риски, связанные с обработкой радиоактивных отходов [1, 2].

Поскольку в литературных источниках чаще всего представлена информация о взаимодействии минералов с хлоридными и нитратными средами, а для некоторых минералов оценка их свойств в карбонатных средах затруднена, то в настоящей работе экспериментальная часть была сфокусирована на исследовании сорбционной способности глинистых минералов по отношению к катионам Y и Sr именно из карбонатных сред, что представляет интерес для условий осуществления ряда процессов в радиофармацевтической отрасли.

В работе представлены данные для минералов: галлуазит, глауконит, нонтронит, волконскоит, нормандит, биотит, куплетскит, квинтинит, лампрофиллит. В исследовании также рассмотрены и свойства шунгита, поскольку данный материал в виде наноструктурированной фазы встречается в работах по разработке радиоэкранирующих и радиопоглощающих материалов, которые используются в строительстве для создания защитных покрытий стен, а

также для изготовления корпусов и чехлов, экранирующих оборудование от излучения [3].

Данные по результатам изменения химического состава минералов куплетскита, лампрофиллита, биотита, нормандита, квинтинита и отдельно шунгита в результате их обработки серией растворов на основе 2М раствора Na_2CO_3 показали, что в случае контакта данных образцов с карбонатной средой они, к сожалению, не проявляют сорбционной активности по отношению к катионам Sr и Y.

Среди остальных исследованных глинистых минералов наиболее высокие коэффициенты распределения K_d(Y) зафиксированы для: глауконита - $K_d \approx 568$ мл/г, извлечение ~69 %, нонтронита - $K_d \approx 433$ мл/г, извлечение ~63 %, и волконскоита - $K_d \approx 425$ мл/г, извлечение ~63 %.

По результатам порошкового рентегнофазового анализа для нонтронита отмечено, что пик 001 при d = 12.89 Å для исходного образца указывает на присутствие одновалентных катионов и вакансий. После сорбции Sr^{2+} и Y^{3+} наблюдается расширение межслоевого пространства до 14.99 и 14.73 Å, что дополнительно подтверждает внедрение катионов Sr и Y в межслоевые позиции кристаллической структуры минералов; для волконскоита зафиксированы похожие изменения (до 15.2 Å), подтверждающие аналогичный механизм сорбции; у глауконита изменения минимальны (d ≈ 10.1 Å), что указывает на меньшую степень межслоевого обмена.

Такие изменения кристаллической структуры минералов позволяют рассматривать их дальнейшее изучение в качестве перспективах сорбентов радионуклидов Sr и Y из карбонатных сред.

[1] Koarashi J., 2012, Sci. Total Environ. **431.** 392–401.
[2] Tanaka K., 2018, Geochem. J.**52**. 173–185.
[3] Самухина Ю. В., 2023, Журнал физической химии. **97**. С. 258–261.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-63-00006.

ПРОГРАММНАЯ БИБЛИОТЕКА ***DIFS*** ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СТРАТЕГИЙ МОНОКРИСТАЛЬНЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Улыбин Д.А.[1,2,@], Комаров В.Ю.[1]
[1]*ЦКП «Сибирский кольцевой источник фотонов»*
[2]*Новосибирский государственный университет*
d.a.ulybin@srf-skif.ru

Эффективность монокристального рентгенодифракционного эксперимента зависит от корректного выбора стратегии сбора данных — совокупности угловых вращений и параметров экспозиции. Ошибки в планировании приводят к недостаточной полноте (completeness) массива hklF, поэтому ключевой задачей программного расчета стратегий является исключение потерь приборного времени и предотвращение получения непригодных для анализа данных. Особую актуальность это приобретает в высокопроизводительных лабораториях и на станциях синхротронного излучения (СИ), где задача осложняется разнообразием геометрий гониометров и наличием сложных затеняющих элементов (ЗЭ), таких как заглушки первичного пучка или узлов криосистемы. Поскольку конфигурация ЗЭ может варьироваться между сессиями или изменяться динамически в процессе съемки. Целью настоящей работы является развитие функционала библиотеки DIFS, позволяющего автоматизировать учет подобных факторов при расчете экспериментальных стратегий.

Ядро библиотеки ***DIFS*** (РОСПАТЕНТ №2025688497) реализовано на, языках ***Python*** и ***Cython***, представляет (РОСПАТЕНТ №2025688497) собой набор инструментов для моделирования дифракционного эксперимента в кинематическом приближении. Архитектура библиотеки позволяет учитывать различные геометрические формы детекторов, а также статические и динамические затеняющие элементы. К последним относятся подвижные части гониометра и оснастки, включая алмазные наковальни, держатели образца и пр.

Программный комплекс реализован в виде модульной библиотеки с возможностью развертывания самостоятельного приложения с графическим интерфейсом на базе фреймворка ***Dash*** / ***Plotly***. Для графического интерфейса реализован ряд инструментов для анализа текущей стратегии и возможных путей её оптимизации.

Базовый функционал библиотеки ***DIFS*** успешно был протестирован на дифрактометрах Tongda 5000 и Bruker D8 Venture [1, 2]. На том этапе возможности программы ограничивались чисто геометрическим анализом: расчет определял лишь принципиальную возможность попадания дифракционного отражения на детектор. Главной причиной расхождений между моделью и реальным экспериментом было использование упрощенного представления, в котором отражения рассматривались как точечные. Поскольку модель не учитывала реальный размер дифракционного пятна и его смещение по детектору в процессе вращения кристалла, возникали переучеты оценки «измеряемости» отражений (не отбрасывались некорректно редуцируемые отражения, не попадающие полностью в области детектирования.).

Дальнейшее развитие библиотеки направлено на внедрение алгоритмов аппроксимации интенсивности и формы профиля отражений. Моделирование реальных размеров пятен на дифракционных кадрах обеспечит точный расчет полноты данных, отсеивая те отражения, которые фактически будут «обрезаны» краями детектора. Кроме того, оценка распределения интенсивности позволит заранее предсказать пиковые значения сигналов. Это поможет избежать насыщения (переполнения) детектора и автоматически подобрать время экспозиции, необходимое для достижения заданного статистического качества данных — соотношения сигнал/шум (I/σ).

Работа была выполнена в рамках программ Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН (FWUR-2026-0002) и «Приоритет-2030», проект «Центр интеграции персонифицированной биомедицины, фармации и синхротронных, бинарных технологий», НГУ.

[1] Улыбин Д. А. Программная библиотека DIFS для расчета и оптимизации дифракционных монокристальных экспериментов // 4-я ШМУ СМИМ, 2025.
https://conf.nsu.ru/Radiation_technologies_2025

[2] Улыбин Д. А. Программная библиотека DIFS для расчета и оптимизации стратегий рентгенодифракционных монокристальных экспериментов // Конгресс пользователей ЦКП СКИФ, 2025.
https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2025/skif-2025.pdf

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ХОЛЛИНГВОРТИТА

Улыбин Д.А.[1,2,3@], Синякова Е.Ф.[2]
[1]*ЦКП «Сибирский кольцевой источник фотонов»*
[2]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН*
[3]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*
d.a.ulybin@mail.ru

Холлингвортит (RhAsS) является ключевым минеральным носителем родия в сульфидных медно-никелевых рудах и платиноносных ультрамафитах. Несмотря на широкую известность данного минерала, современные представления о его кристаллической структуре долгое время базировались преимущественно на данных порошковой рентгенографии и кристаллохимической аналогии с минералами групп пирита ($Pa\bar{3}$), кобальтита ($Pca2_1$) и ульманита ($P2_13$). Косвенные методы, такие как порошковая дифрактометрия, не позволяют однозначно оценить характер упорядочения анионных пар (As–S) и влияние изоморфных замещений (Ir, Pt, Ru) на координационные полиэдры родия. В настоящей работе впервые представлен рентгеноструктурный анализ (РСА) синтетического монокристалла холлингвортита.

Кристалл холлингвортита был выделен из слитка, полученного кристаллизацией расплава состава (ат. %) 22.2 Cu, 24.2 Fe, 2.8 Ni, 50.5 S, по 0.1 Rh, As и Pt методом Бриджмена-Стокбаргера. Размер кристалла составил $30 \times 40 \times 50$ мкм. Химический состав кристалла был определен по методу СЭМ в ЦКП Многоэлементныхи изотопных исследований СО РАН. Соотношение основных компонентов: Rh – 29,91, Pt – 2,64, As – 29,80, S – 37,65 ат.% ($Rh_{0.92}Pt_{0.08}As_{0.88}S_{1.12}$ $MQ_{2.00}$).

Эксперимент проведен на лабораторном дифрактометре Tongda 5000 с источником MoKα. Этапы интегрирования и скейлинга выполнены в CrysAlisPro. Уточнение проводилось в трех пространственных группах, потенциально описывающих кристаллическую структуру холлингвортита: $Pa\bar{3}$, $Pca2_1$ и $P2_13$. При уточнении структуры суммарный элементный состав фиксировался в соответствии с данными СЭМ. Результаты представлены в таблице.

Анализ полученных структурных моделей показал корректность ранее предполагаемой пиритоподобной структуры. Существенным свидетельством в пользу модели без расщепления анионной позиции являются

ПГС	R_1, %	R_{int}, %	Hooft	Орбиты анионов
$Pa\bar{3}$	3.01	8.93	-	8c
$Pca2_1$	4.53	9.47	0.5(9)	4a, 4a
$P2_13$	3.21	9.04	-1.1(2)	4a, 4a

отрицательные, нефизичные значения показателя Hooft коэффициента для моделей ($Pca2_1$) и ($P2_13$), определяемые с высокой погрешностью уточнения. Анализ остаточной электронной карты в модели $Pa\bar{3}$ показал также отсутствие отрицательной и положительной электронной плотности вблизи катионных позиций, что говорит в пользу структурного типа пирита.

Исходя из анализа моделей симметрия средней структуры $Rh(As,S)_2$ описывается пространственной группой $Pa\bar{3}$. Тем не менее нестехиометрия предполагает неизбежное наличие связей S–S, помимо As–S. Разница между длинами связей S–S (2,22 Å) и As–S (2,37 Å) должна вызвать напряжения в структуре [1,2]. Так как снятие напряжений в виде упорядочения и образования сверхструктуры невозможно, то снятие напряжений может произойти через нарушения ближнего порядка. Подобные нарушения должны вызывать появление диффузного рассеяния, которого не удалось обнаружить на лабораторном источнике. Будущие исследования на синхротронном источнике должны пролить свет на природу нарушения ближнего порядка в структуре холлингвортита.

Авторы выражают благодарность:

Сухих Т.С. к.х.н., с.н.с. ИНХ СО РАН за помощь в РСА

Комарову В.Ю. к.х.н., с.н.с. ЦКП ”СКИФ”за помощь в обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 25-27-00152.

[1] Brostigen G., et al. Redetermined Crystal Structure of FeS_2 (Pyrite). Acta Chemica Scandinavica, 1969, 23, 2186–2188.

[2] Bindi L., et al. Stoichiometric arsenopyrite, FeAsS, from La Roche-Balue Quarry, Loire-Atlantique, France: crystal structure and Mössbauer study. The Canadian Mineralogist, 2012, 50(2), 471–479.

МЕЖАТОМНЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И СОПУТСТВУЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТАХ

Файзуллин Р.Р.[1,@], Карташов С.В.[1]

[1] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН*

[@] robert.fayzullin@gmail.com

В докладе в терминах суперпозиции консервативных векторных полей электростатической силы, полной статической силы и градиента электронной плотности дается определение межатомного переноса заряда и заявляется о ранее неописанном явлении отклика, индуцированного переносом заряда и тесно связанного с проявлением обменной корреляции. Представленное определение межатомного переноса заряда сопоставляется с определением, данным Бейдером и Маттой. На этом основании выдвигается критика прочно укрепившихся представлений о переносе заряда при образовании комплексов между кислотой Льюиса и основанием Льюиса.

В заключение доклада предлагается новый подход к описанию химической структуры и ее эволюции в терминах суперпозиции консервативных векторных полей электростатической силы, обменной силы и полной статической силы. Основные типы межатомных взаимодействий классифицированы в соответствии с взаимным расположением элементов полей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00284-П).

НОВЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ СОКРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ 9,10—ДИМЕТИЛАНТРАЦЕНА С F_2TCNQ

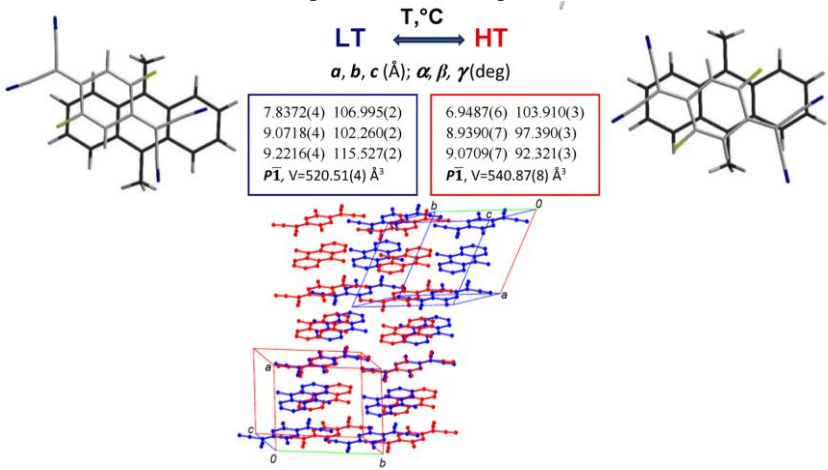
Федонин А.П., Ившин К.А., Метлушка К.Е., Захарычев Д.В., Катаева О.Н.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Российская Федерация

anton.fedonin@mail.ru

Впервые получены динамические сокристаллы с переносом заряда, содержащие 9,10-диметилантрацен и F_2TCNQ, которые одновременно проявляют термосалиентный эффект, способность к самовосстановлению и восстановлению формы.

В основе динамических свойств сокристалла лежит мартенситный фазовый переход под действием температуры, который сопровождается анизотропным изменением параметров ячейки и существенной структурной перестройкой: сдвигом соседних π-стопок относительно друг друга и изменением относительной ориентации молекул донора и акцептора в стопках. Путь структурной перестройки во время фазового перехода можно проследить, анализируя низкочастотные колебания кристаллической решетки [1]:



[1] K. Ivshin, A. Fedonin, K. Metlushka *et al.* Martensitic phase transition and stimuli responsive effects in thermosalient cocrystal of 9,10-dimethylanthracene with F 2 TCNQ // Materials Chemistry Frontiers. – 2026. – Vol. 10, No. 1. – P. 143-154. – DOI 10.1039/d5qm00738.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 25-73-20029.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГЕТЕРОПОЛИЭРИЧЕСКИМИ АНИОННЫМИ ГРУППАМИ

Филатов С.К.[1@], Кржижановская М.Г.[1,2], Бубнова Р.С.[1,2]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*

[2] *Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС*

[@] s.filatov@spbu.ru

На основе систематики кислородных соединений, содержащих либо треугольные TO_3 либо тетраэдрические TO_4 радикалы [1], развита систематика соединений с гетерополиэдрическими анионными группами (треугольники BO_3 и тетраэдры BO_4 в боратах и боросиликатах), подход также распространен на смешанные группы с разнозарядными тетраэдрами – с зарядом центрального T^{3+} атома (алюминатные или боратные) и T^{4+} (силикатные) [2]. Варьируя два параметра – величину среднего заряда центрального атома T анионного полиэдра и степень полимеризации этих групп – можно определить «внешний» остаточный заряд Z, который приходится на один полиэдр анионного комплекса и характеризует степень полимеризации полиэдров.

На основе этой систематики в зависимости от Z рассмотрены термические свойства соединений, отвечающие за их прочность – термическое расширение и температура плавления. В кислородных соединениях наименее прочными являются «внешние» связи анионных группировок. Основная закономерность – по мере уменьшения «внешнего» остаточного заряда Z, рассчитанного на один полиэдр, ослабляются прочностные свойства, что приводит к повышению термического расширения, а также понижению температуры плавления. На этой базе можно прогнозировать поиск фаз с заданным термическим расширением, в том числе нулевым и отрицательным.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00317-П). Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

[1] Филатов С.К., 1987, Зап. ВМО. **116**. 417–31.

[2] Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К., 2025, Кристаллогр. **70**. 296-322.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ CaO-MgO-P_2O_5 С СООТНОШЕНИЕМ (Ca+Mg)/P = 1,5

Фомин А.С.[1,@], Крохичева П.А.[1], Фирсова Е.С. [2], Леонов А.В.[3], Уткин Д.А.[1], Гольдберг М.А.[1], Комлев В.С.[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

[2]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»*

[3]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет*

[@]afomin@imet.ac.ru

Разработка новых материалов для восстановления повреждённой костной ткани является комплексной междисциплинарной научной проблемой, ключевым аспектом решения которой является разработка новых составов материалов [1]. Отталкиваясь от химического состава и свойств нативной костной ткани, одними из наиболее перспективных считаются керамические фосфатные материалы, прежде всего, кальцийфосфатные (ФК) [2]. В зависимости от соотношения Ca/P, изучаются такие материалы, как гидроксиапатит (ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), Ca/P = 1,67), трёхкальциевый фосфат (ТКФ, $Ca_3(PO_4)_2$, Ca/P = 1,5), пирофосфат кальция (ПФК, $Ca_2P_2O_7$, Ca/P = 1,0) [3-5]. В этом ряду, керамика с большим соотношением Ca/P характеризуется более высокими показателями механических свойств, однако – является менее резорбируемой [6]. Поскольку идеального по балансу свойств материала найти до сих пор не удалось, в последние годы значительно расширился пул объектов для поиска новых керамических биорезорбируемых материалов, затрагивая различные катионные и/или анионные замещения в структуре фосфатов кальция.

Так, значительно возрос интерес к полностью биорезорбируемым костным материалам на основе магния. Это касается как магниевых сплавов [7], так и керамики на основе фаз фосфата магния ФМ [8]. Модули упругости магния и его сплавов близки к кортикальной кости (E: 0.1–2 ГПА); кроме того, магний считается биосовместимым, остеоиндуктивным и ангиогенным материалом [9].

Однако, деградация металла *in vivo* все еще представляет собой проблему, поскольку она обычно происходит слишком быстро и основана на коррозии, которая включает образование газообразного водорода в периимплантатных участках [10]. По этой причине керамика на основе фаз ФМ считается более совершенной с точки зрения деградации, протекающей *in vivo* почти одновременно с регенерацией кости и не связанной с выделением газообразного водорода [11]. По сравнению с материалами на основе ФК, материалы на основе ФМ демонстрируют более высокую растворимость [12], при этом высвобождение ионов Mg^{2+} стабилизирует образование аморфного ГА в физиологических условиях и препятствует превращению в плохо растворимые кристаллы ГА, что является важным для процессов остеогенеза.

Цель настоящего исследования – систематически проследить формирование фазового состава, микроструктуры и свойств (прочности при трёхточечном изгибе) керамики в системе $CaO\text{-}MgO\text{-}P_2O_5$ с соотношением (Ca+Mg)/P = 1,5 с различным соотношением Ca/Mg, изучить особенности процесса спекания материалов.

Исследование выполнено за счёт средств гранта Российского научного фонда № 25-29-00849, https://rscf.ru/project/25-29-00849/.

[1] Edgar L. и др., 2020, Brit. J. of Surg. **107(7)**. 793-800.
[2] Gao C. и др., 2020, Biodes. Manuf. **3(4)**. 307–30.
[3] Deng K. и др. 2022. Front. Mater. **9**. 1–9.
[4] Safronova T. и др. 2022. Materials. **15(9)**. 3105.
[5] Li Q. и др., 2023, Regen. Biomat. **10**. rbad013.
[6] Dorozhkin S.V., 2022, Coatings. **12(10)**. 1380.
[7] Song J. и др., 2020, J. of Magn. and Alloys. **8(1)**. 1–41.
[8] Nabiyouni M. и др., 2018, Acta Biomater. **66**. 23–43.
[9] Brar H.S. и др., 2009, Jom. **61(9)**. 31–34.
[10] Heimann R.B., 2021, Surf Coat Technol. **405**. 126521.
[11] Kowalewicz K. и др., 2021, Materials. **14(4)**. 1–26.
[12] Bavya Devi K. и др., 2022, Chem. Rec. **22(11)**. e202200136.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИНАМИДОВ ТИАЗИНОВОГО РЯДА: ВИДЫ СТЕРЕИЗОМЕРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ

Французова Л.В.[1,@], Герасимова Д.П.[1], Лодочникова О.А.[1]

[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*

[@] lubovfrancuzova48@mail.ru

Исследование процессов стереоизомерного распознавания при кристаллизации является фундаментальной задачей супрамолекулярной химии и кристаллической инженерии. В данной работе на примере серии циклических сульфинамидов тиазинового ряда проанализирована эволюция супрамолекулярных мотивов от простых цепочек до сложных трёхмерных упаковок, а также выявлена ключевая роль вторичных взаимодействий в стабилизации гомохиральных ассоциатов. Методом рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов исследовано семь кристаллических структур сульфинамидов. Установлено, что при сходной геометрии молекул в кристаллах реализуются различные упаковочные мотивы. Также продемонстрирован переход от простого гомохирального распознавания на уровне 1D цепочек к сложным комбинированным ассоциатам и многоуровневой супрамолекулярной организации, управляемой набором нековалентных взаимодействий [1-3].

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ 22-13-00284-П.

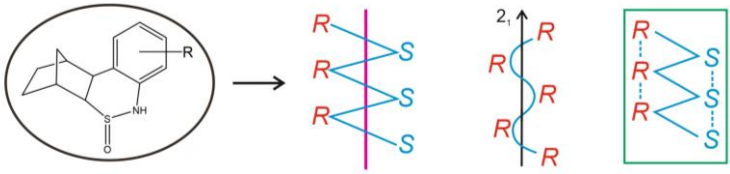


Рис.1 Типы упаковочных мотивов

[1] Герасимова Д.П., Племенков В.В., Лодочникова О.А., 2021, Журн. структ. химии, **62**. 1043.

[2] Герасимова Д.П., Французова Л.В., Веремейчик Я.В., Лодочникова О.А., 2023, Журн. структ. химии, **64**. 114892.

[3] Французова Л.В., Герасимова Д.П., Веремейчик Я.В., Лодочникова О.А., 2026, Журн. структ. химии, **67**. 162453.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МОЛИБДАТЫ ОКСИФТОРИДЫ *Me*$La_4Mo_3O_{15}F$ ДОПИРОВАННЫЕ Br (*Me* = Li, Na, K)

Харитонова Е.П.[1,2,@], Орлова Е.И.[1,2], Трухачева М.П.[1,2], Сорокин Т.А.[1], Воронкова В.И.[2], Алексеева О.А.[1]

[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия*

[2]*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

[@] haritonovaep@my.msu.ru

Соединения $MeLa_4Mo_3O_{15}F$ (Me = Li, Na, K) относятся к семейству кубических флюоритоподобных фаз со структурой типа $Nd_5Mo_3O_{16}$. Эти соединения известны как смешанные кислород-электронные проводники, анионный транспорт в которых осуществляется в основном за счет свободного кислорода в междоузлиях структуры. Совместное допирование щелочным катионом и фтором соединений $Ln_5Mo_3O_{16}$ (Ln = La – Sm) приводит к появлению фазового перехода, гигроскопических свойств и протонной проводимости. Ранее было показано, что в соединениях $MeLa_4Mo_3O_{15}F$ возможно частичное замещение фтора хлором, и это приводит к переупорядочению анионов в структуре [1]. Настоящая работа посвящена исследованию твердых растворов на основе $MeLa_4Mo_3O_{15}F$ с частичной заменой фтора бромом.

Поликристаллические образцы $MeLa_4Mo_3O_{15}F_{1-x}Br_x$ (Me = Li, Na, K) были получены методом твердофазного синтеза при 700 °C. По данным рентгеновского фазового анализа в случае Me = Li, Na однофазные образцы с кубической структурой типа $Nd_5Mo_3O_{16}$ были получены при x = 0.5. Для Me = K твердые растворы ограничены концентрацией x = 0.1. Показано, что допирование бромом оказывает положительное воздействие на термическую стабильность керамики $MeLa_4Mo_3O_{15}F_{1-x}Br_x$. Изучено влияние допирования на проводимость и полиморфизм.

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве получены монокристаллы $MeLa_4Mo_3O_{15}F_{1-x}Br_x$.

[1] Сидорова Е.В., Антипин А.М., Орлова Е.И. и др., Материалы конференции "V Байкальский материаловедческий форум", с. 129-130.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ ПЕРРЕНАТА СВИНЦА С N,N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Хасанов К.А.[1@], Гришаев В.Ю.[2], Киреев В.Е.[2], Чаркин Д.О.[1,2], Аксенов С.М.[2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[2]*Федеральный Исследовательский Центр Кольский Научный Центр РАН, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Апатиты, Россия*

[@] khasanovka65.mail.ru

Структурная химия неорганических перренатов изучена относительно подробно, в то время как данные об их комплексах с органическими лигандами менее полны. В настоящей работе путем изотермического упаривания растворов при комнатной температуре получены кристаллические образцы комплексов перрената свинца с двумя N,N-донорными лигандами: бис-(1,1′)-имидазолилом (bim) и *о*-фенантролином (phen). В обоих случаях образуются безводные комплексы состава 1:1 и перренат-анион входит в координационную сферу катиона Pb^{2+}.

Структура соединения $Pb(bim)(ReO_4)_2$ ($P2_12_12$, a = 7.3927(2) Å, b = 23.3259(5) Å, c = 8.8346(2) Å) образована двойными лентами из полиэдров рения (тетраэдров ReO_4) и свинца (искаженных одношапочных тригональных призм PbO_5N_2), обобщающих вершины. Катион Pb^{2+} расположен достаточно близко к боковой грани O4, что указывает на стереохимическую активность его неподеленной пары электронов.

Структура $Pb(phen)(ReO_4)_2$ ($P2_1/c$, a = 13.8102(5) Å, b = 13.3648(4) Å, c = 17.7516(7) Å, β = 92.434(3)° также построена из двойных цепей, образованных полиэдрами ReO_4 и PbO_6N_2 (искаженные квадратные антипризмы), при этом окружение катиона Pb^{2+} является более изотропным. В этом случае цепочки укладываются в псевдослои за счет π-π-взаимодействий между молекулами фенантролина соседних цепочек.

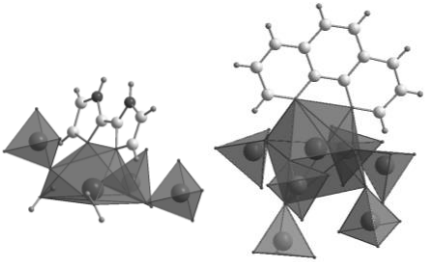


Рис. 1. Координационное окружение катиона свинца в структуре $Pb(bim)(ReO_4)_2$ (слева) и $Pb(phen)(ReO_4)_2$ (справа)

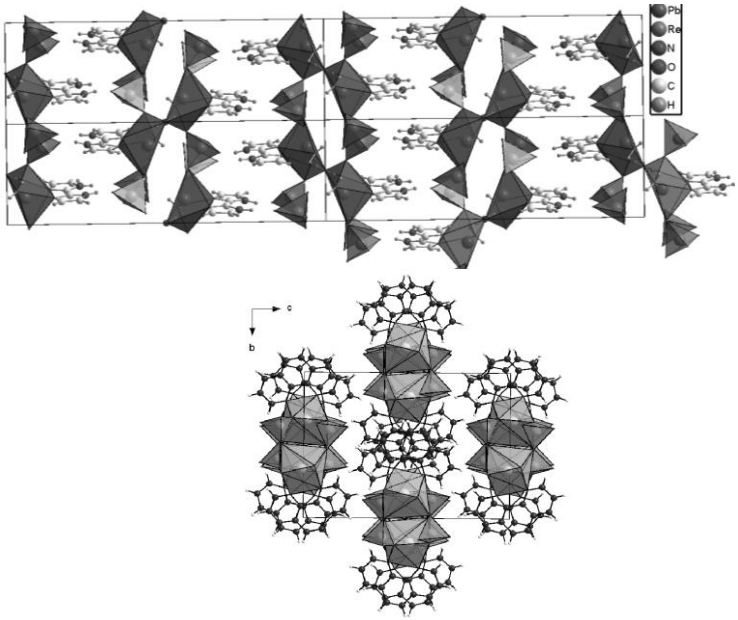


Рис. 2. Проекции кристаллических структур $Pb(bim)(ReO_4)_2$ (сверху) и $Pb(phen)(ReO_4)_2$ (снизу).

СТРУКТУРНЫЙ ГЕНЕЗИС ФОТОФИЗИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ В РЯДУ КОМПЛЕКСОВ Pt(II)/Zn(II) И Cu(I)/Zn(II) С БЕНЗОТИАДИАЗОЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

Хисамов Р.М.[1,2,@], Сухих Т.С.[1], Комаров В.Ю.[1,2], Конченко С.Н.[1]
[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
[2]Сибирский кольцевой источник фотонов
[@] KhisamovRadM@yandex.ru

Производные бензотиадиазола и их координационных соединений проявляют большое разнообразие фотофизических свойств и являются удобными объектами для изучения их структурных предпосылок [1].

В данной работе приводятся попытки объяснить структурные предпосылки реализации редкого механизма релаксации возбуждённого состояния через деление синглетных экситонов ($S_1+S_0 \rightarrow 2T_1$) [2], обнаруженного для одной из фаз биметаллического координационного соединения **1** (***1***^{x} = **1**·x**S**; **1** = [Pt{**L**$ZnCl_3$}$_2$], $\mathbf{L}^{\mathbf{0}}$ = аминобензотиадиазол, **L** – его $N(PPh_2)_2$ производное, **S** = CH_3CN; рис. 1). Фаза ***1***^{x} образуется при промывании гептаном кристаллов фазы ***1***^{5} (**1**·5**S**, рис. 1), получающейся при кристаллизации **1** из **S**. Фаза ***1***^{y} ($y < x$), получающаяся при выдерживании ***1***^{x} на воздухе (рис. 2) не проявляет фосфоресцентных свойств и релаксирует из возбуждённого состояния по пути $S_1 \rightarrow S_0$.

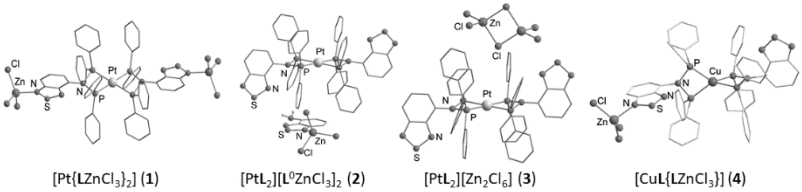


Рисунок 1. Строение молекулярных и ионных фрагментов в фазах ***1***^{5}, ***2***^{2}, ***3***^{4}, ***4***^{1}

Дополнительно обращают на себя внимание значительные отличия фотофизических свойств фаз **1** от фаз на основе координационных соединений **2**–**4** (рис. 1). Несмотря на то, что все они имеют общие структурные фрагменты, основные полосы в спектрах поглощения и люминесценции всех фаз **1** сдвинуты гипсохромно на 6000 см$^{-1}$ относительно соответствующих полос фаз **2**–**4**.

С использованием периодических расчетов в пакете CP2k [3] было показано, что изменение механизма релаксации для **1** может быть связано с конформационными изменениями лигандов {**L**ZnCl$_3$} по связям N^{PP}–C.

Дальнейшее изучение фазового многообразия сольватов **1**–**4** и корреляции их строения и фотофизических свойств позволят выделить основные факторы влияния и научиться получать материалы с заданными или настраиваемыми фотофизическими свойствами.

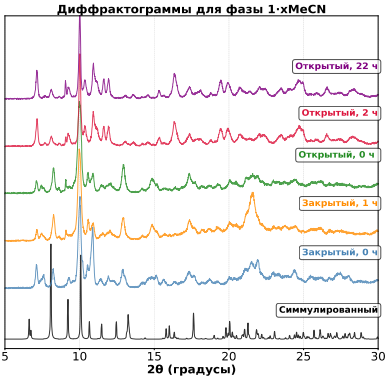


Рисунок 2. Эволюция порошковых дифрактограмм при переходе $\boldsymbol{1}^{x} \rightarrow \boldsymbol{1}^{y}$ при н.у. от времени выдерживания под плёнкой (закрытый) и на воздухе (открытый). Для сравнения приведена расчётная дифрактограмма $\boldsymbol{1}^{5}$ при 150K.

Работа была выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН (FWUR-2026-0002) и для ИНХ СО РАН (FWUZ-2025-0003).

1.Sukhikh T.S., et al. *Russ. Chem. Bull.* 2019, **68** (4), 651–661.
2.Ullrich T., et al. *Angewandte Chemie.* 2020, **20** (132), 7980 – 7988.
3.Kühne T.D., et al., (2020), *J. Chem. Phys.*, ***152***, 194103

3-БРОМПРОПИОНАТ УРАНИЛА – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

Хохлов Н.В.[1@], Абдульмянов А.Р.[1], Вологжанина А.В.[2]
[1]*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, г. Самара, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия*
[@] nikitakhokhlov03@yandex.ru

Карбоксилатные комплексные соединения урана находят свое применение в различных областях, например, в ядерной промышленности, синтезе металлоорганических каркасов, моделировании химических свойств трансурановых элементов. Нами впервые осуществлен синтез нового комплекса уранила, содержащего в качестве лигандов β-бромпропионат-ионы ($BrC_3H_4O_2^-$).

Кристаллы $UO_2(BrC_3H_4O_2)_2$ были синтезированы по следующей методике. Навески оксида урана(VI) и β-бромпропионовой кислоты в мольном соотношении 1:4 растворили в 10 мл воды при постоянном перемешивании и нагревании до 65°C. После полного растворения полученный желто-зеленый раствор оставили для изотермического испарения при комнатной температуре. Через 10 дней образовались желтые призматические кристаллы.

Структура полученных кристаллов была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$, Z=2.

В структуре $UO_2(BrC_3H_4O_2)_2$ содержится один кристаллографический сорт атомов урана, координационным полиэдром которого является пентагональная бипирамида UO_7. Аксиальные позиции этой бипирамиды занимают атомы кислорода диоксокатиона UO_2^{2+}. Катионы уранила имеют практически равноплечное и линейное строение, расстояния $d(U–O_{акс})$ составляют 1.757 и 1.758 Å. Валентный угол OUO составляет 178.89°. Экваториальная плоскость бипирамиды UO_7 представлена двумя атомами кислорода бромпропионат-ионов, координированных к урану в соответствии с типом координации B^2, и тремя атомами кислорода от двух других бромпропионат-ионов, проявляющих впервые обнаруженный в подобных бромпропионатных структурах тип координации B^{11}. Основной структурной единицей данного комплекса

является электронейтральный димерный комплекс следующего состава: $(UO_2)_2(BrC_3H_4O_2)_4$, который относится к кристаллохимической группе $A_2B^2{}_2B^{11}{}_2$ ($A = UO_2^{2+}$; B^{11}, $B^2 = BrC_3H_4O_2^-$). Обозначение типов координации дано в
соответствии с [1]. Полиэдрами Вороного-Дирихле (ПВД) атомов урана являются пентагональные призмы с объемом 9.24 $Å^3$, что хорошо согласуется со средним значением 9.2(2) $Å^3$, найденным для ПВД состава UO_n [2].

Было проведено ИК спектроскопическое исследование полученного соединения. В спектре присутствует трижды вырожденная полоса поглощения, отвечающая колебаниям группы UO_2^{2+}, подобное вырождение обычно отсутствует в случае наличия в структуре симметричных трикарбоксилатоуранилатных анионов, что служит дополнительным подтверждением обнаруженного в ходе рентгеноструктурного анализа значительного искажения координационной сферы катиона уранила. Присутствуют также полосы поглощения отвечающие колебаниям групп COO^-, C–Br.

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, шифр проекта FSSS-2026-0007.

[1] Serezhkin, V.N. Vologzhanina, A.V. Serezhkina, L.B. et al., 2009, Acta Cryst. **B65.** 45-53.
[2] Serezhkin, V.N. Savchenkov, A.V. Pushkin, D.V. Serezhkina, L.B., 2018, App. Sol. St. Chem. **2.** 2-16.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЗИЦИЙ ДОПАНТА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА $NaV_{0.925}Cr_{0.075}PO_4F$ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО УТОЧНЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ И НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

Хохлова П.В.[1@], Шраер С.Д.[1], Тертов И.В.[1], Трусов И.А.[1], Федотов С.С.[1]

[1]*Сколковский Институт Науки и Технологий, г. Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, дом 30, строение 1*

[@] Polina.Khokhlova@skoltech.ru

Фторидофосфат ванадия-натрия состава $NaVPO_4F$, кристаллизующийся в структурном типе $KTiOPO_4$ (KTP), является перспективным катодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов благодаря высокому потенциалу интеркаляции (~4.0 В отн. Na^+/Na) и токонесущей способности, обеспечиваемых организацией его кристаллической структуры [1]. Однако практическое применение материала сдерживает значительная деградация емкости в процессе длительного циклирования – сохранение 80% емкости после 250 циклов заряда-разряда. Эффективным подходом к повышению циклической стабильности является частичное замещение ванадия в позиции переходного металла электрохимически инертными элементами (например, Al, Ti, Cr) в количестве до 10% [2].

Целью данной работы является изучение кристаллохимических механизмов, отвечающих за улучшение циклируемости KTP-$NaVPO_4F$ при замещении хромом в подрешетке переходного металла.

В данной работе представлены результаты исследования кристаллической структуры катодного материала состава $NaV_{0.925}Cr_{0.075}PO_4F$, демонстрирующего улучшенное сохранение удельных характеристик при длительном циклировании, сохраняя 86% начальной емкости после 600 циклов заряда-разряда при плотности тока 0.5C. Элементное соотношение V:Cr подтверждено методами энергодисперсионного анализа и ИСП-ОЭС. Основное внимание уделено кристаллохимическим аспектам модифицирования, а именно

определению позиций, которые занимает допант в подрешетке переходного металла, выявление упорядочения. Для решения этих задач было применено совместное уточнение результатов рентгеновской и нейтронной дифракции, позволяющее преодолеть ограничения, связанные с близкими атомными факторами рассеяния ванадия и хрома, и надежно локализовать атомы допанта в структуре.

Данная работа поддержана грантом Российского Научного Фонда # 23-73-10125.

[1] Shraer S.D., Luchinin N.D., Trussov I.A., et al. // Nat. Commun. — 2022. — Vol. 13(1) — 4097.

[2] Yi X., Luo H., Zhou Y., et al. // Electrochim. Acta. — 2023. — Vol. 437. — Art. 141491.

О СТРУКТУРНОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛОВ DyB_{12} ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ КОМНАТНОЙ

Хрыкина О.Н.[1,@], Болотина Н.Б[1], Случанко Н.Е.[2]
[1]*НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия*
[2]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*
[@]kvarkpower@gmail.com

Настоящая работа является частью комплексного исследования высших боридов – гекса- и додекаборидов – редкоземельных элементов (РЗЭ), целью которого является выявление связей между составом соединений, кристаллической структурой и физическими свойствами. Одной из особенностей этого класса соединений является проявляемое многообразие физических свойств, сильно зависящих от катионного состава, в сочетании с физической и химической устойчивостью, обеспеченной ковалентно связанными атомами бора, образующими каркас структуры.

Известно, что кристаллы додекаборида диспрозия, которым посвящено настоящее исследование, обладают относительно простой кубической структурой при комнатной температуре. Основу структуры составляют кубооктаэдры из атомов бора, подверженные эффекту Яна–Теллера. Однако существуют только теоретические расчеты, как именно этот эффект проявляется в DyB_{12}, их необходимо подкрепить информацией о структуре в широком температурном диапазоне.

Кристаллы DyB_{12} являются антиферромагнитными (температура Нееля $T_N \approx 16.3$ K). Одной из задач настоящей работы являлось выявление изменений в распределении электронной плотности в кристаллической решетке, приводящих к фазовому переходу.

Следует отметить, что с атомами Dy образуется и гексаборид DyB_6 (также являющийся антиферромагнетиком), что нетипично для атомов РЗЭ малого ионного радиуса. Так, интересной фундаментальной задачей является сравнение структурных особенностей этих двух соединений.

Для структурных исследований были отобраны наиболее совершенные монокристаллы DyB_{12}. Рентгенодифракционные эксперименты проведены с помощью дифрактометра Rigaku XTaLab Synergy-DW HyPix Arc 150° при температурах 30–293 K. На первом этапе структура DyB_{12} уточнена в пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (факторы расходимости составили не более 1.2% во всем температурном диапазоне).

Далее зависимости параметров кристаллической решетки были рассмотрены без ограничений, накладываемых кубическим классом симметрии. Выявленные отклонения от кубических параметров составили менее 0.004 Å по периодам и не более 0.05° по углам решетки, что превышает погрешность вычислений, однако не потребовало перехода к менее симметричной модели структуры.

На заключительном этапе анализа структурных особенностей кристаллов DyB_{12} был применен специальный подход к расчетам распределения электронной плотности, позволяющий сделать расчеты в полном объеме элементарной ячейки без опоры на параметры структурной модели. В результате вычислений было выявлено, во-первых, что распределение электронной плотности не вполне соответствует законам кубической сингонии, во-вторых, что вдоль направлений <110> и <100> образовываются полосы зарядовой плотности и этот эффект усиливается с понижением температуры. Все эти детали структуры свидетельствуют о структурной нестабильности кристаллов DyB_{12} и, по нашему мнению, являются следствием влияния кооперативного эффекта Яна–Теллера на подсистему атомов РЗЭ. Следует отметить, что именно конкуренцию между флуктуациями заряда в полосах электронной плотности, выявленных по рентгенодифракционым данным, и пространственными осцилляциями спиновой плотности электронов проводимости (взаимодействие Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосиды) считают причиной сильного подавления магнитного взаимодействия в обеих компонентах (4*f* и 5*d*) антиферроматнитной структуры и образования нескольких антиферромагнитных фаз в различных додекаборидах с магнитными РЗЭ [1].

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

[1] Azarevich A.V. et al., 2025, Phys. Rev. B. **112.** 174426

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ТЕЛЛУРИТ-ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА-МЕДИ

Чегодин С.В.[1,2,@], Киреев В.Е.[2], Чаркин Д.О.[1,2], Аксёнов С.М.[2]
[1]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
[2]ФИЦ Кольский научный центр РАН
[@] chegodinsv@my.msu.ru

Взаимодействие катионов *p*-элементов в низшей степени окисления (для которых характерно наличие стереохимически активных неподеленных электронных пар) с анионами галогенидов или нитратов, как правило, приводит к образованию соединений с неплотной (рыхлой) кристаллической структурой, демонстрирующей богатство структурных типов. К ним относятся слоистые и каркасные структуры в пустотах которых могут размещаться солевые включения.

Сравнительно недавно получена и охарактеризована серия селенит-галогенидов свинца-меди(I,II) $Pb_5Cu^{2+}(SeO_3)_4(Br,Cl)_4$ и $Pb_5(SeO_3)_4Cu_4Br_6$ [1]. Вопрос о возможности существования теллуритных аналогов таких соединений остаётся открытым.

В настоящей работе получена и структурно охарактеризована серия теллурит-галогенидов свинца-меди(I,II): $Pb_{11}Cu_4^{+1}Cu^{+2}(TeO_3)_8Cl_{12}$ (**I**), $Pb_{13}Cu^{+}_{4.5}(TeO_3)_8Br_{14.5}$ (**II**) и $Pb_5Cu_4(TeO_3)_4I_6$ (**III**). Синтез проводили в условиях вакуума (при остаточном давлении 25-27 мТорр) в кварцевых ампулах кристаллизацией из расплава, содержащего PbO, TeO_2, PbX_2 и CuX (X = Cl, Br, I). Новые соединения не являются прямыми структурными аналогами ни по отношению друг к другу, ни по отношению к описанным ранее селенитам, а формируют индивидуальные типы кристаллических структур. Каждое из синтезированных соединений характеризуется уникальной архитектурой кристаллической решетки, обусловленной спецификой координации теллурит-анионов и различными способами включения галогенидных групп в общий каркас.

Параметры элементарных ячеек и пространственные группы, в которых кристаллизуются соединения **I** – **III**, приведены в Таблице.

Примечательно, что теллурит-иодид свинца-меди $Pb_5Cu_4(TeO_3)_4I_6$ образует две полиморфные модификации – моноклинную (**III(a)**) и орторомбическую (**III(b)**) с делением на свинцово-теллуритные и медь-иодидные слои, в то время как для хлорида и бромида не характерна сегрегация свинцово-кислородной и

медь-галогенидной подрешётки в отдельные слои. Кристаллические решётки соединений **I** – **III** приведены на Рис.

Таблица. Пространственные группы и параметры элементарных ячеек полученных теллурит-галогенидов свинца-меди

Соединение	Пр. гр.	Параметры ячейки
$Pb_{11}Cu_4^{+1}Cu^{+2}(TeO_3)_8Cl_{12}$ (**I**)	*Aba*2	a = 11.2523(3) Å b = 22.7767(3) Å c = 18.2037(2) Å
$Pb_{13}Cu^{+}_{4.5}(TeO_3)_8Br_{14.5}$ (**II**)	*P*4/*nmm*	a = 16.9816(4) Å c = 19.3847
$Pb_5Cu_4(TeO_3)_4I_6$ **(III(a))**	*C*2/*m*	a = 18.0363(7) Å b = 5.8036(2) Å c = 13.4665(6) Å β = 102.703(4)°
$Pb_5Cu_4(TeO_3)_4I_6$ **(III(b))**	$C2_1$	a = 18.0274(8) Å b = 5.7974(3) Å c = 26.2477(7) Å

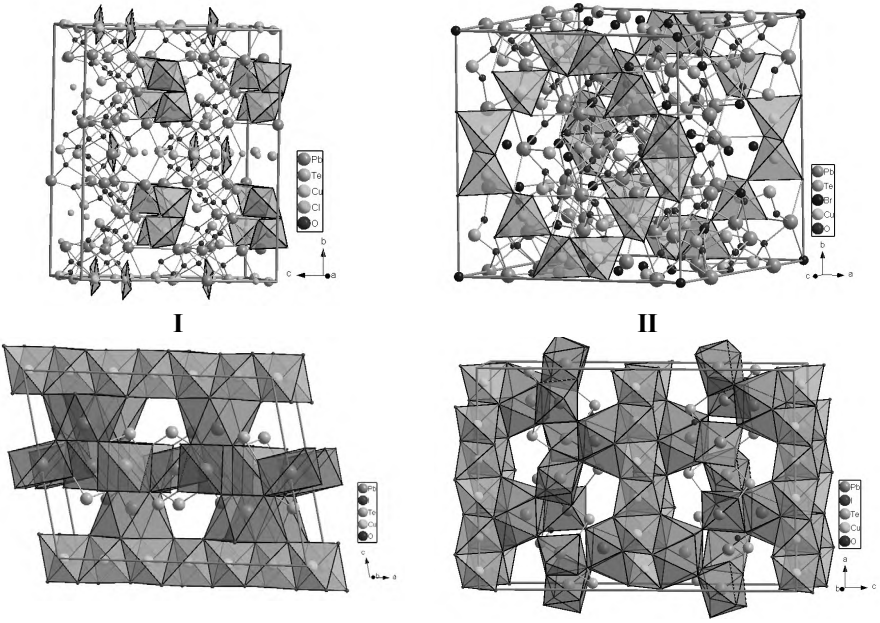


Рис. Элементарные ячейки соединений **I** – **III**.

[1] Siidra O.I. et al, 2023, Miner. Petrol. **117.** 281–291.

СЛОИСТЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ СО СТРУКТУРАМИ $MgAl_2Se_4$ И $Mg_2Al_2Se_5$: СИНТЕЗ, ЭКСФОЛИАЦИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Черноухов И.В.[1,@], Богач А.В.[2], Чередниченко К.А.[3], Шевельков А.В.[1], Верченко В.Ю.[1]

[1]*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, РФ*

[2]*Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва, РФ*

[3]*Кафедра физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа им. Губкина, Москва, РФ*

[@]chernoukhovivan@yandex.ru

Слоистые соединения обладают различными физико-химическими свойствами, позволяющими рассматривать их в качестве узкозонных полупроводников, низкоразмерных магнетиков, матрицы для интеркаляции в технологиях аккумулирования энергии, а также как материалы для эффекта туннельного магнетосопротивления. В данной работе исследована группа соединений $MnAl_2S_4$, $MnAl_2Se_4$ [1], $Mn_2Al_2S_5$, $Mn_2Al_2Se_5$, $Mn_2Ga_2S_5$ [2] и $Mn_2In_2Se_5$ [3] со структурами $MgAl_2Se_4$ и $Mg_2Al_2Se_5$, соответственно. В данных структурах магнитная подрешетка представлена 1 или 2 слоями катионов Mn^{2+}, расположенных по треугольному мотиву, что приводит к значительной магнитной фрустрации с нетипичным магнитным упорядочением.

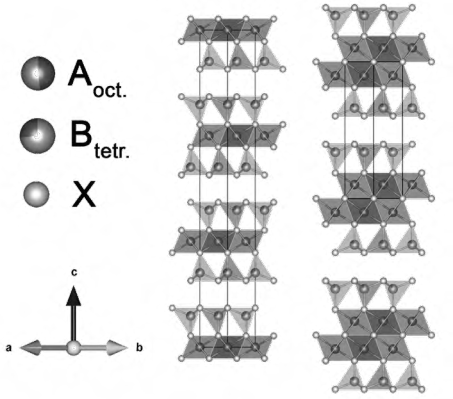


Рис.1. Полиэдрическое представление кристаллических структур $MgAl_2Se_4$ и $Mg_2Al_2Se_5$

В ходе исследования получены новые слоистые соединения $MnAl_2Se_4$, $Mn_2Al_2Se_5$, $Mn_2Al_2S_5$ и новая высокотемпературная модификация $Mn_2In_2Se_5$. Рентгеноструктурный анализ выполнен по данным порошковой рентгеновской дифракции. Соединения «124» кристаллизуются в пространственной группе *R*-3*m*, a ≈ 3.8 Å, c ≈ 38 Å, а «225» в группе *P*-3*m1*, a ≈ 3.8 Å, c ≈ 16 Å. Показана химическая стабильность по отношению к воздуху некоторых представителей. По данным просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопий жидкостная эксфолиация в неполярных растворителях позволяет получить двумерные частицы различных морфологий: нанолисты и наносвертки с латеральными размерами в несколько микрометров и толщиной в десятки нанометров. Антиферромагнитный переход, сопровождающийся появлением гистерезиса, наблюдается при низкой температуре (6 K для $Mn_2In_2Se_5$, 13 K для $Mn_2Ga_2S_5$), что может указывать на образование ферримагнитного упорядочения или неколлинеарного антиферромагнетизма. Большое отношение $|\theta|/T_N$ указывает на сильную магнитную фрустрацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 24-73-10007.

[1] Verchenko V. Yu., 2023, Inorg. Chem., 62.19, с. 7557-7565
[2] Chernoukhov I.V., 2024, Molecules, 29.9, с. 2026
[3] Chernoukhov I.V., 2025, Molecules, 30.9, с. 1904

ТРАНСФОРМАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТЬ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА TINI ПРИ МНОГОКРАТНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Чуракова А.А.[1,2,@]

[1]*Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН*

[2]*Уфимский университет науки и технологий*

[@] churakovaa_a@mail.ru

Сплавы с эффектами памяти формы широко используются в качестве функциональных материалов в различных отраслях. Наиболее распространены сплавы с памятью формы на основе TiNi. При разработке изделий из сплавов с ЭПФ наиболее важными являются следующие функциональные характеристики: температурный интервал восстановления формы, максимальная полностью обратимая деформация, степень восстановления формы, аналогичные характеристики обратимой памяти формы и сверхэластичности (СЭ), высокой коррозионной стойкостью, благодаря чему находят широкое применение во многих отраслях промышленности и медицине. В то же время для многих применений, особенно в ответственных или мелкогабаритных изделиях, того уровня механических и функциональных свойств, которыми обладают сплавы TiNi в обычном крупнозернистом состоянии, недостаточно.

Известно, что физико-механические свойства конструктивно чувствительны, то для их улучшения применяют методы деформационно-термической обработки. Одними из методов изменения структуры являются методы интенсивной пластической деформации. Известно, что границы зерен могут быть как местами зарождения дислокаций при мартенситном превращении, так и стоками для них, и, следовательно, фазовое упрочнение при термоциклировании в ультрамелкозернистом (УМЗ) TiNi может усиливаться. С другой стороны, в УМЗ TiNi мартенситные пластины ограничены в пределах одного зерна гораздо меньшего размера, чем в КЗ состоянии, что может снижать внутренние напряжения при росте мартенситных двойников. А это может привести к снижению интенсивности генерации дислокаций при цикле нагрева-охлаждения в материале с УМЗ структурой. В связи

с этим представляет интерес определение влияния исходного размера зерна/структурных элементов (КЗ, УМЗ и НК, полученных при сочетании РКУП и осадки), а также последующих низкотемпературных (релаксационных) отжигов на процессы термоциклирования и связанные с ними структурные изменения и взаимосвязь с физико-механическими свойствами.

Материалом исследования служил сплав $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$, имеющий мартенситную моноклинную орторомбическую решетку B19’ при комнатной температуре. После закалки образцы деформировали методом равноканального углового прессования (РКУП) по режиму Вс (6 проходов) при T = 450 °С. Последующая осадка производилась на гидравлическом прессе ПА2634 в ЦКП «Нанотех» УУНиТ на 30% при комнатной температуре для формирования нанокристаллической структуры.

В результате термоциклирования в сплаве $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ увеличивается плотность дислокаций, увеличиваются внутренние напряжения в КЗ и УМЗ состояниях, незначительно уменьшается размер структурных составляющих, что связано с образованием дислокационных стенок и субграниц. Дополнительная осадка приводит к увеличению плотности дислокаций и образованию полос деформации с образованием наноструктуры размером 140±10 нм. Релаксационные отжиги при температуре 150 °С в течение 1 ч и 17 ч после термоциклирования с максимальным количеством циклов (n=100) позволили сохранить дислокационную структуру с меньшим размером зерна, чем до термоциклирования, но с более сбалансированной и стабильной структурой и более равновесными границами зерен. Что, в свою очередь, позволяет сохранить уровень механических свойств выше, чем в исходных состояниях, но более стабильными за счет сформированной структуры.

ПОЛОЖИТЕЛЬНО И ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ПОЛИМОРФИЗМ СОЕДИНЕНИЙ С $M(SO_4)_6$ (M = Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Y, Sc) МОДУЛЯМИ

Шаблинский А.П.[1], Бубнова Р.С.[1], Шорец О.Ю.[1], Бирюков Я.П.[1], Кржижановская М.Г.[2], Демина С.В.[1], Филатов С.К.[2]
[1] *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова*
[2] *Санкт-Петербургский государственный университет*
@ shablinskii.andrey@mail.ru

В последнее время активно развиваются подходы для кристаллов. Однако реализация модулярного дизайна может быть затруднена, если отсутствуют данные о модулярных рядах для аналогичных соединений или минералов — без этого сложно корректно выделить структурный модуль. Кристаллические структуры ряда Na_2SO_4-K_2SO_4, $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ и $Na_4Ca(SO_4)_6$ были рассмотрены нами как модульные [1]. Микроблок или модуль $[M(TO_4)_6]$, который впервые был идентифицирован в [2], рассматривался, как унаследованный фрагмент кристаллических структур из неупорядоченной родительской структуры. Прослежена связь между этим исходным «материнским» микроблоком и теми структурными единицами, которые формируются из него при охлаждении. Колонны из микроблоков $M(TO_4)_6$, из которых сложены соединения, проанализированные в настоящей работе, могут быть рассмотрены как шарнирные единицы. За счет изменения углов M–O–T деформации данного шарнира резко анизотропны, и это приводит к отрицательному термическому расширению в направлении оси z микроблока, и к положительному расширению вдоль осей x и y. С увеличением температуры возрастает гофрировка колонн, состоящих двух микроблоков, связанных через 3 тетраэдра. Поэтому вдоль оси z данного микроблока термическое расширение отрицательно, а в направлениях перпендикулярных ему – положительное.

В работе рассмотрено термическое расширение и полиморфные переходы соединений с $M(SO_4)_6$ (M = Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Y, Sc), проявляющих гигантское положительное или отрицательное объемное термическое расширение. Приведена трактовка такого расширения и его анизотропии в каждом конкретном случае.

Работа поддержана проектом РНФ 22-13-00317-Р.

[1] Shablinskii A.P., Filatov S.K., Biryukov Y.P., 2023. **50**. 30.
[2] Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В., 1975. Кристаллогр. **20**. 556.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМА ФАЗ КВАРЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ ОТ ПРИЛОЖЕННЫХ НАГРУЗОК

Шажко Я.В.[@], Ожегова Л.Д., Стариков Г.П., Шатохин С.В.
ФГБНУ «Институт физики горных процессов»,
Донецк, Российская Федерация
[@] syarilo@mail.ru

Самый распространенный в земной коре минерал кварц - в поликристаллическом виде входит в состав многих горных пород, и его аномальное для твердого тела поведение при условиях, приводящих к α-β-переходу, оказывает влияние на деформационные, термоупругие и прочностные свойства пород на различных глубинах.

Применительно к горным породам, инициация фазового перехода и изменение соотношения количества β-фазы кварца и α-фазы могут быть результатом горного удара, то есть резкого кратковременного повышения нагрузки на пласт на порядок по сравнению с ранее установившимся горным давлением. Помимо разрушения породы и измельчения ее фрагментов, горный удар изменяет фазовый состав и тем самым дополнительно воздействует на прочностные и пластические свойства породы. В случае кварца, речь идет о глинистом песчанике.

Если обратиться к горно-геологическим условиям, в которых находятся микрокристаллы кварца, входящие в состав горных пород, окружающих подземную выработку, то горное давление на глубине около 800 м составляет 80-100 бар. Учитывая повышенную температуру в горных выработках (310-320 К), напряжения в микрокристаллах кварца (порядка 1,7 кбар), дополнительные 0,1 кбар, обеспечиваемые горным давлением, можно предположить, что локальные отклонения давления от средней величины могут инициировать размытый фазовый переход в кварце.

Учитывая, что низкотемпературный размытый фазовый переход сопровождается увеличением количества дефектов в приповерхностном слое кристаллов кварца, для микро- и наноразмерных кристаллов подобное накопление дефектов означает разрушение. Соответственно, следует ожидать уменьшения прочности вмещающей породы в целом. С практической точки зрения, развитие микроскопических дефектов, разрастание трещин могут стать причиной внезапного разрушения породы и, соответственно, внезапного вывала.

Влияние состава кристаллической матрицы на характеристики моноионных магнитов на основе диспрозий-содержащих пирохлоров

Шарифуллин Т.З.[1], Казин П.Е.[1], Северина М.А.[1], Васильев А.В.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*
timsha.359@mail.ru

Моноионные магниты (МИМ) – объекты атомного масштаба, демонстрирующие медленную релаксацию намагниченности при низких температурах [1]. Данные объекты интересны с точки зрения их потенциального применения в качестве элементов спинтроники, устройств сверхплотной записи информации и кубитов квантовых компьютеров. Их магнитные свойства обусловлены не кооперативным взаимодействием магнитных центров, а наличием большой одноосной магнитной анизотропии, приводящей к возникновению легкой оси намагничивания. Для ее обеспечения необходимо наличие анизотропного координационного окружения магнитных ионов и выраженного спин—орбитального взаимодействия. В связи с этим, лучшие функциональные характеристики среди МИМ демонстрируют координационые соединения 4f-элементов (главным образом Dy) с низкими координационными числами. Отдельный интерес представляют МИМ на основе ионов Dy^{3+} в кристаллических матрицах термически и химический устойчивых неорганических соединений. На данный момент среди подходящих для данных МИМ матриц известны в основном соединения со структурой апатита и K_2NiF_4 [1,2]. Данная работа посвящена исследованию новых МИМ на основе легированных Dy цирконатов лантана со структурой пирохлора, их сравнению с аналогичными титанатами лантанидов.

Методом твердофазного синтеза при температурах 1480 °C были получены $La_{2-x}Dy_xZr_2O_7$, x = 0 – 0.5. Образцы с большим содержанием Dy (x = 1, 1.5, 2) были получены цитратным золь-гель методом с последующим отжигом при 1400 °C. Методами порошковой рентгеновской дифракции показано, что все образцы с малым содержанием Dy представляют собой соединения со структурой пирохлора. Рост содержания Dy (x > 1) приводит к разупорядочению кислородных вакансий и катионов, вследствие чего образуются соединения со структурой флюорита. Для соединений обоих рядов

показано закономерное уменьшение параметров элементарной ячейки с ростом содержания Dy.

Согласно данным магнитометрии в постоянном магнитном поле Dy-содержащие пирохлоры демонстрируют парамагнитное поведение практически во всем температурном диапазоне. При T = 2 K на кривых намагничивания наблюдаются характерные для моноионных магнитов петли гистерезиса с перемычкой в нулевом поле. Температура блокировки данных МИМ достигает примерно 4 K.

Согласно данным магнитометрии в переменных магнитных полях, $La_{2-x}Dy_xZr_2O_7$ демонстрируют медленную релаксацию намагниченности в нулевом постоянном внешнем магнитном поле с барьером перемагничивания около 400 $см^{-1}$, что практически вдвое превосходит таковые для МИМ на основе титанатов Y и Lu. Данный эффект может быть обусловлен большим увеличением расстояний между ионом Dy^{3+} и экваториальными ионами кислорода в сравнении с таковым для апикальных ионов кислорода в координационном полиэдре Dy. Это приводит к увеличению анизотропии кристаллического поля и, следовательно, магнитной анизотропии, что подтверждается результатами полуэмпирических расчетов. Помимо этого, формирование кристаллической матрицы на основе более крупных катионов обеспечивает большую электронную плотность на ионах кислорода, что приводит к дополнительному усилению кристаллического поля.

Работа поддержана проектом РНФ № 25-23-00892.

[1] Zykin M.A., Kazin P.E., Jansen M., 2020, Chem. - A Eur. J. **26(41).** 8834–44.

[2] Vasiliev A. V., Sharifullin T.Z., Demidova E.D., Kremer R.K., Kazin P.E., 2023, Dalt. Trans. **52(47).** 17747–51.

ДИЗАЙН СВЕРХБЫСТРЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ: КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Шендрик Р.Ю.[1,@], Мясникова А. С.[1], Богданов А. И.[1], Раджабов Е.А.[1], Панкратов В.[2], Канева Е. В.[1], Аксенов С. М.[3], Непомнящих А.И.[1]

[1]*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН*

[2]*Институт физики, Университет Латвии*

[3]*Кольский научный центр РАН*

[@]romus@igc.irk.ru

В настоящее время требуются сцинтилляторы – материалы, преобразующие ионизирующее излучение в свет, которые обладают высокими значения качества импульса – соотношение светового выхода к постоянной времени затухания свечения [1]. С одной стороны его высокое значение может быть достигнуто путем увеличения светового выхода материалов, однако предел уже практически достигнут и имеется фундаментальное ограничение, связанное с шириной запрещенной зоны кристаллов.

С другой стороны ведется поиск новых материалов со сверхбыстрыми сцинтилляциями для использования в современной медицинской физике и радиационном материаловедение. Для времяпролетной позитронно-эмиссионной и компьютерной томографии требуется достижение временного разрешения порядка 10 пикосекунд, однако существующие оксидные сцинтилляторы, активированные церием, исчерпали свой потенциал, остановившись на уровне 100–150 пикосекунд [2]. Дальнейший прогресс в этой области невозможен без углубленного понимания фундаментальных взаимосвязей между кристаллической структурой материалов и механизмами преобразования ионизирующего излучения в свет. Именно кристаллохимический подход – направленное изменение состава, типа дефектов и локального окружения – открывает путь к созданию сцинтилляторов с принципиально новыми свойствами.

В качестве объекта для реализации такого подхода выбран фторид бария со структурой флюорита, известный своей быстрой кросс-люминесценцией (излучательной рекомбинацией между остовной и валентной зонами) с постоянной затухания в сотни пикосекунд. Однако его применение ограничено наличием медленной компоненты свечения, обусловленной автолокализованными экситонами. Одним из путей для решения этой кристаллохимической задачи является гетеровалентное замещение – ионами La^{3+} ионов бария Ba^{2+} с

образованием неупорядоченных твердых растворов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$. Возникающий при таком замещении избыточный положительный заряд компенсируется внедрением междоузельных ионов фтора F^- [3]. Методами монокристальной дифракции установлено, что формирующиеся структуры представляют собой неупорядоченные твердые растворы, а спектроскопические исследования подтвердили, что происходит эффективное подавление экситонной люминесценции.

Ключевым результатом, имеющим фундаментальное кристаллохимическое значение, стало обнаружение в этих твердых растворах нового типа сверхбыстрой люминесценции. Сопоставление порога возбуждения сверхбыстрой люминесценции, который был определен по спектрам возбуждения (около 25 эВ, что на 7 эВ выше порога кросс-люминесценции), с результатами квантово-химического моделирования зонной структуры позволило установить ее природу. Наблюдаемое свечение обусловлено излучательной рекомбинацией дырки в остовном зоне, образованной La^{3+}(5p) и электрона в остовной зоне Ba^{2+}(5p) – механизм, названный остовно-остовной люминесценцией [4, 5]. Важно подчеркнуть, что такой процесс принципиально невозможен ни в беспримесных кристаллах. Он реализуется исключительно благодаря кристаллохимическому дизайну – созданию неупорядоченного твердого раствора. Более того, выполненные квантово-химические расчеты предсказывают возможность наблюдения остовно-остовной люминесценции и для других активаторов в кристаллах BaF_2 и $LiBaF_3$, что демонстрирует предсказательные перспективы примененного подхода.

Достигнутое в полученных кристаллах временное разрешение вплоть до 25 пикосекунд подтверждает, что кристаллохимический дизайн является эффективным инструментом создания сцинтилляционных материалов следующего поколения для времяпролетной томографии [4].

[1] Van Blaaderen J. J., et al., 2025, Chem. Mat. **37.** 1716
[2] Rossignol J., et al., 2020, Phys. Med. Biol. **65**. 085013
[3] Nikolaichik V. I., et al., 2022, Solid State Ionics **386**. 116052.
[4] Gundacker S., et al., 2021, Phys. Med. Biol., **66**, 114002.
[5] Shendrik R., et al., 2025, Sci. Rep., **15**, 26558.

ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ $(Sc_{0.9}Eu_{0.1})_2(SO_4)_3$

Шорец О.Ю.[1,2,@], Шаблинский А.П.[1,2], Бубнова Р.С.[1,2], Филатов С.К.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС, Санкт-Петербург, Россия*
[@] olga_frooze@rambler.ru

Материалы с нулевым и отрицательным объемным термическим расширением критически важны для высокоточной техники, микроэлектроники и космических технологий. В последнее время они стали ключевыми для создания термостабильных люминофоров, способных работать без потерь эффективности в мощных светодиодах и лазерных осветительных приборах. В предыдущих работах авторов [1-2] уже была получена серия новых уникальные люминофоров $(Y_{1-x}Eu_x)_2(SO_4)_3$ с термическим анти-тушением люминесценции из-за гигантского отрицательного термического расширения.

В данной работе впервые был синтезирован гомогенный двойной сульфат $(Sc_{0.9}Eu_{0.1})_2(SO_4)_3*5H_2O$. Методом терморентгенографии было изучено его термическое поведение и расширение. Сульфат $(Sc_{0.9}Eu_{0.1})_2(SO_4)_3*5H_2O$ нагревали до 540 °C, охлаждали до комнатной температуры и полученные безводный образец. Далее повторно нагревали и изучали термическое расширение. Для безводного сульфата параметры ячейки *a*, *b*, *c* и объем ячейки *V* в функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и объема $(Sc_{0.9}Eu_{0.1})_2(SO_4)_3*5H_2O$ во всем температурном диапазоне могут быть описаны следующими уравнениями:

$$a = 8.721 - 0.023 \times 10^{-3} \times T - 0.040 \times 10^{-6} \times T^2, \text{ Å},$$
$$c = 22.589 - 0.025 \times 10^{-3} \times T - 0.077 \times 10^{-6} \times T^2, \text{ Å},$$
$$V = 1487.940 - 9.564 \times 10^{-3} \times T - 18.657 \times 10^{-6} \times T^2, \text{ Å}^3$$

Как и для ранее изученных сульфатов $(Y_{1-x}Eu_x)_2(SO_4)_3$, экспериментальные данные показали то, что данная фаза проявляет

отрицательное объемное термическое расширение во всё интервале исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-13-00317-П).

[1] Shablinskii A.P., Shorets O.Y., Povotskiy A.V., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Janson S.Y., Ugolkov V.L., Filatov S.K., 2024, Crystals. **14**. 1074.

[2] Shablinskii A.P., Shorets O.Y., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Avdontceva M.S., Filatov S.K., 2025, Minerals. **15**. 1304.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫЙ КООРДИНАЦИОННЫХ КЛЕТОК НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНИЛКАЛИКС[4]АРЕНОВЫХ КЛАСТЕРОВ 3d МЕТАЛЛОВ

Шутилов И.Д.[1,2], Володин П.А.,[1,2] Овсянников А.С.[1,2], Исламов Д.Р.[1,2], Губайдуллин А.Т.[2], Литвинов И.А.[2], Дороватовский П.В.[3], Соловьева С.Е.[1,2], Антипин И.С.[1,2]

[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[2] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*
[3]*Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

iliyashutilov308@gmail.com

Молекулярные координационные «клетки» на основе *3d*-металлокластеров сульфонилкаликс[4]арена (**SO_2CA**, рис.1), являются перспективными кристаллическими материалами с возможностью применения в катализе, молекулярном распознавании, хранении, транспорте, разделении различных субстратов в том числе хиральных соединений. Структуру и рецепторные свойства подобных координационных соединений можно настраивать путём варьирования геометрии и природы органических политопных карбоксильных линкеров, в качестве которых могут выступать функциональные производные 5-гидроксиизофталевой кислоты. [1,2,3]

В данной работе предложен рациональный подход в синтезе хиральных димерных, тетрагональных и октаэдрических координационных клеток, полученных в результате связывания тетраядерных сульфанилкаликс[4]ареновых кластеров 3d металлов (M=Co, Ni) энантиомерно чистыми карбоксильными линтерами линейной, V-образной и тригональной геометрии, соответственно. Продемонстрирована способность полученных супрамолекулярных архитектур проявлять хиральное распознавание в растворе и в твердой фазе. (Рис.1). [4]

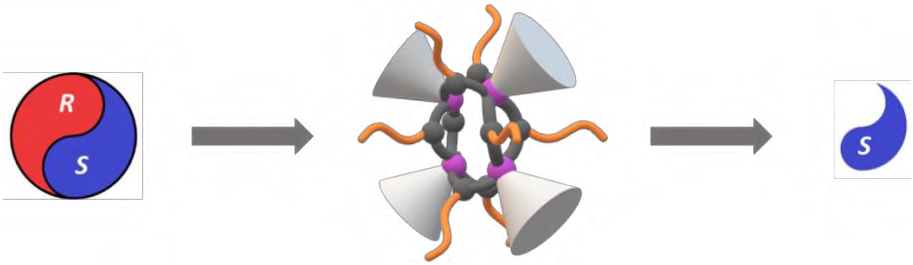


Рисунок 1. Схематическое изображение хирального распознавания на примере тетрагональной координационной клетки на основе сульфанилкаликс[4]ареновых {M_4}-кластеров (M=Co, Ni), связанных энантиомерно чистыми карбоксильными линтерами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Joseph G., Bryne T., Carole A., Morrison, Jason B., Angew. Chem. Int. Ed. 2024.
2. Antipin I., Alfimov M., Arslanov V., Burilov V., Vatsadze S., Voloshin Y. et al., Russ Chem Rev 2021. 90.
3. Khariushin I., Bulach V., Solovieva S., Antipin I., Ovsyannikov A., Ferlay S. Coord. Chem. Rev., 2024, 513.
4. Shutilov I., Volodin P., Ovsyannikov A. et al., Chem. Commun. 2026. Accepted Manuscript, DOI: 10.1039/D5CC05936D

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ (T=83-773K) ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОРТОФОСФАТОВ РЗЭ ПО ДАННЫМ ТЕРМОРЕНГЕНОГРАФИИ И КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Щапова Ю.В.[1@], Богданова Л.И.[1], Петрова С.А.[2], Михайловская З.А.[1]

[1] *Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург*

[2]*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург*

[@] shchapova@igg.uran.ru

Ортофосфаты редкоземельных элементов являются перспективными материалами термобарьерных покрытий для аэрокосмической промышленности и энергетики, они обладают высокотемпературной фазовой стабильностью, относительно низкой теплопроводностью, химической стойкостью к агрессивным расплавам и подходящим коэффициентом термического расширения [1]. Ранее эмпирически было установлено снижение теплопроводности и повышение химической стойкости многокомпонентных твердых растворов с повышенной конфигурационной энтропией [2]. Наши результаты атомистического моделирования показали, что, наряду с величиной конфигурационной энтропии, химический состав набора РЗЭ играет важную роль в формировании свойств высокоэнтропийных соединений [3]. Для целенаправленного дизайна подобных материалов необходимы исследования особенностей динамики решетки в широком диапазоне температур в зависимости от типа катионов в твердом растворе (ионного радиуса, атомной массы, электронного строения и величин дисперсии этих параметров в наборе РЗЭ).

В настоящей работе синтезированы одно- (Ln_iPO_4) и пятикомпонентные соединения ($\sum_N Ln_i)_1PO_4$, N=5, содержащие РЗЭ цериевой (Ln_i =La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) и/или иттриевой (Dy) подгрупп в равных количествах (метод химического осаждения с последующим отжигом, прекурсоры - нитраты исходных РЗЭ, дигидрофосфат аммония, pH=2). Однофазная моноклинная структура монацита *(пр. гр. $P2_1/n$, Z=4)* и химическая однородность продуктов синтеза на микроуровне подтверждены методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Методом терморентгенографии определены зависимости постоянных решетки соединений от температуры (T=83-723K) и рассчитаны тензоры термического расширения. Тензоры анизотропны и зависят от температуры; направление максимального расширения близко к кристаллографической оси *c* структуры монацита. В пяти-

компонентных твердых растворах, содержащих РЗЭ иттриевой подгруппы (Dy), ход температурной зависимости объема элементарной ячейки существенно отличается от таковых в однокомпонентных соединениях. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света определены температурные вариации энергии и ширины колебательных мод (T=83-773K). При T=83K установлены близкие к линейным зависимости энергии мод от ионных радиусов однокомпонентных (и от средних ионных радиусов многокомпонентных) ортофосфатов. Напротив, значения ширины мод при низких температурах практически не зависят от (средних) ионных радиусов; однако установлено систематическое уширение (1.5 – 2 раза) асимметричных валентных $\nu_3(PO_4)$ ~ 1050 $см^{-1}$, асимметричных деформационных $\nu_4(PO_4)$ ~ 620 $см^{-1}$, и высокоэнергетических решеточных колебаний ~ 400 $см^{-1}$ в конфигурационно-разупорядоченных структурах по сравнению с упорядоченными. Температурная чувствительность положения колебательных мод (dv/dT при T=300K) в многокомпонентных фосфатах снижена по сравнению с однокомпонентными, причем этот эффект наиболее сильно проявляен в твердых растворах, содержащих РЗЭ иттриевой подгруппы (Dy). Проведен анализ ангармонизма колебаний, определяющего коэффициент термического расширения и теплопроводность соединений, выполнены оценки температуры Дебая. Полученные результаты создают основу для разработки фосфатов РЗЭ с требуемыми свойствами - теплопроводностью, коэффициентом термического расширения, химической и радиационной стойкостью.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН по теме №124020300057-6.

[1] L.Li, J.Sun, W.Lu, Z.Xu. Hot corrosion behavior of multicomponent rare earth phosphate materials exposed to molten V_2O_5 salt. Ceramics International. 2024. 50. 31650–31664.

[2] B.P.Majee, K.Bryce, L.Huang, L.Huang, J.Lian. A high-entropy rare-earth phosphate and its principle single component $REPO_4$ for environmental barrier coatings. Journal of Advanced Ceramics. 2025.14(3). 9221041.

[3] Л.И.Богданова, Ю.В.Щапова, Н.Н.Еремин. Структура, термодинамические и упругие свойства многокомпонентных ортофосфатов РЗЭ по данным атомистического моделирования. 2026. Материалы XII Национальной кристаллохимической конференции (данный сборник тезисов)

АКТИВАЦИЯ Bi ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ОРТОНИОБАТА ИТТРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО Eu

Щербина О.Б.[1,@], Смирнов М.В.[1], Палатников М.Н.[1], Маслобоева С.М[1]
[1]ИХТРЭМС имени И. В. Тананаева КНЦ РАН
[@] o.shcherbina@ksc.ru

Ортониобаты редкоземельных элементов со структурой фергусонита широко используются в качестве основ для люминесцентных материалов, активируемых ионами лантаноидов, когда сенсибилизация возбуждением матрицы обеспечивает высокоэффективную люминесценцию ионов RE^{3+} в различных спектральных областях. Такие люминофоры остро востребованы в освещении, оптической термометрии, биовизуализации и фотодинамической терапии. Для разработки новых люминесцентных материалов с регулируемым цветом и оптимизации их свойств одной из эффективных стратегий является изменение напряженности кристаллического поля в $RENbO_4$ с помощью активаторов с различными характеристиками электронных переходов [1]. В качестве активаторов красного излучения наиболее часто используются ионы Eu^{3+} Внесение дополнительного соактиватора - Bi - может приводить к изменению кристаллического поля и переносу энергии Bi^{3+}/Eu^{3+}, что откроет возможности увеличить интенсивность люминесценции и регулировать цвет излучения в диапазоне от синего до красного [2].

Обсуждаются структурные особенности люминофоров и факторы, влияющие на механизмы передачи возбуждений в матрице ортониобата иттрия, соактивированного Bi и Eu.

Найдена пороговая концентрация Bi, при достижении которой происходит такое изменение симметрии положения Eu^{3+}, которое приводит к резкому уменьшению доли безызлучательных переходов. При этой концентрации Bi и $\lambda_{возб}$=395 нм, когда возбуждаются только ионы Eu^{3+} (переход $^7F_0 \rightarrow {}^5L_0$) в составе $Y_{0.855}Bi_{0.045}Eu_{0.1}NbO_4$, интенсивность люминесценции увеличивается в десятки раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 24-13-20004 «Разработка оксидных функциональных материалов электронной техники на основе редкоземельных и редких металлов - природного сырья Кольского полуострова»

[1] Feng Zh., Lou B., Chen Q., et al. 2021, Inorg. Chem. **60**.16614−16625

[2] Xue J., Noh H. M., Choi B. C., et al. 2020, Chem. Eng. J. **382**. 122861

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО КОМПЛЕКСА УРАНИЛА С АНИОНОМ ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И КАТИОНАМИ БЕРИЛЛИЯ И ОКСОНИЯ

Юсупова М.В.[1,@], Пирожков П.А.[1], Вологжанина А.В.[2], Савченков А.В.[1]

[1]*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия*

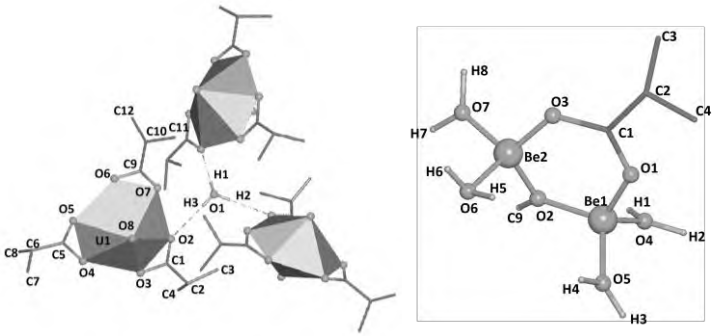
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

[@] maria.yusupova03@mail.ru

Синтез комплексов иона уранила с карбоксилатными лигандами и изучение их кристаллических структур через сравнение с ранее опубликованными близкими по химическому составу соединениями позволяет выявлять более тонкую взаимосвязь между составом, структурой и свойствами. Методом испарения растворителя при комнатной температуре было получено соединение состава $H_3O[Be_2(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}i\text{-}C_3H_7COO)(H_2O)_4][UO_2(i\text{-}C_3H_7COO)_3]_3 \cdot 2H_2O$. Проведены его ИК спектроскопическое и рентгеноструктурное исследования, а также кристаллохимический анализ.

Соединение кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки a = 16.583(11) Å, b = 16.583(11) Å, c = 41.67(5) Å, V = 9922(19) Å^3, пр. гр. $P3_2$, Z = 6.

В структуре присутствуют 6 кристаллографически неэквивалентных атомов урана, каждый из которых реализует КЧ 8, образуя КП в виде гексагональной бипирамиды UO_8, аксиальные позиции которой заняты атомами кислорода уранильной группировки. Усредненный объем полиэдра Вороного-Дирихле атома урана составляет 9.76(15) Å^3 и в некоторой степени отклоняется от литературных данных [1]. Необычным является и состав соединения, поскольку помимо классической комплексной частицы $[UO_2(RCOO)_3]^-$ и кристаллизационных молекул воды оно содержит одновременно два катиона: оксония H_3O^+ и гетеролигандный двухъядерный катион $[Be_2(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}i\text{-}C_3H_7COO)(H_2O)_4]^{2+}$.



а) б)

Рисунок 1. Окружение катиона оксония в кристаллической структуре (а); комплексный катион состава $[Be_2(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}i\text{-}C_3H_7COO)(H_2O)_4]^{2+}$ (б).

Это первый пример структуры, в которой одновременно присутствуют катионы оксония и катионы бериллия в кислородном окружении.

Результаты ИК спектроскопического исследования подтверждают наличие в структуре полученного соединения катиона уранила (931 $см^{-1}$) и карбоксильной группы (1442 $см^{-1}$, 1530 $см^{-1}$).

[1] Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., 2018, Applied Solid State Chemistry. **2018.** 2-16

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, шифр проекта FSSS-2026-0007.

ТЁРНЕБОМИТ-(CE): ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Авдонцева М.С.[1,2@], Кривовичев С.В.[1,2], Агаханов А.А.[3], Пеков И.В.[4]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

[2]Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

[3]Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия

[4]Московский государственный университет, геологический ф-т, Москва, Россия

[@] m.avdontceva@spbu.ru

Тёрнебомит-(Ce) $Ce_2Al(SiO_4)_2(OH)$ – гидроксил-содержащий силикат легких редкоземельных элементов (*REE*) и алюминия – был впервые описан в 1920 г в Бастнезе (Риддаргюттан, Швеция) в скарноподобных контактовых породах, где он был найден в виде светло-зеленых и оливковых удлиненных зерен в тесном срастании с церитом-(Ce), ферриалланитом-(Ce), бастнезитом-(Ce) и др. [1]

В данной работе приводятся результаты изучения кристаллической структуры тёрнебомита-(Ce) из Бастнеза методом рентгеноструктурного анализа (*in situ*) в широком диапазоне температур. Полученная по результатам электронно-зондового анализа эмпирическая формула минерала $(Ce_{0.96}Nd_{0.20}La_{0.78}Pr_{0.06}Sm_{0.02}Eu_{0.01}Gd_{0.01})_{\sum 2.04}(Al_{0.94}Fe_{0.06})_{\sum 1.00}(SiO_4)_2(OH)$ хорошо согласуется с идеальной. Тёрнебомит-(Ce) кристаллизуется в моноклинной сингонии [$P2_1/c$, a = 7.6422(2), b = 5.6033(1), c = 16.7948(4) Å, β = 112.292(2)°, V = 665.43(3)Å^3, R_1 = 0.025]. В основе его кристаллической структуры можно выделить цепочки, состоящие из связанных через общие ребра октаэдров $[AlO_4(OH)_2]$ вытянутых вдоль оси b. Между собой цепочки объединяются через изолированные тетраэдры SiO_4, формируя каркас, в полостях которого располагаются катионы REE^{3+} (Ce). Недавно было высказано предположение, что при повышении температуры для минерала должен наблюдаться фазовый переход с двукратным уменьшением объема элементарной ячейки без повышения симметрии как таковой [2].

Данные рентгеноструктурного анализа в широком диапазоне температур (300–1200 K) показали, что повышение температуры до 1200 K приводит к необратимому фазовому переходу,

сопровождающемуся одновременным увеличением угла моноклинности β и уменьшением параметра c. Высокотемпературная модификация (ВТ) тёрнебомита-(Ce) кристаллизуется также в моноклинной сингонии [$P2_1/m$, a = 7.9162(7), b = 5.5662(4), c = 8.6367(7) Å, β = 114.530(9)°, V = 346.21(5) Å^3, R_1 = 0.044] и в целом имеет схожую структурную топологию. Расчет коэффициентов тензора термического расширения показал, что структуры обеих модификаций расширяются резко анизотропно, и максимальное термическое расширение наблюдается вдоль α_{33} [$\mu(\alpha_{33}\hat{}c)$ = 29.8 (НТ), $\mu(\alpha_{33}\hat{}c)$ = 36.1 (ВТ)]. Такой характер термического расширения можно объяснить сдвиговыми деформациями, часто наблюдаемыми в моноклинных структурах [3].

Анализ параметров структурной сложности в расчете на атом (I_G (бит/атом)) и на элементарную ячейку ($I_{G,total}$ (бит/э.я.)) [4] для низко- (НТ) и высокотемпературной (ВТ) модификаций тёрнебомита-(Ce) хорошо согласуются с ранее полученными данными для переходов подобного плана: структурная сложность и плотность соединения уменьшаются с увеличением температуры - $I_{G,total}$ = 213.12 бит/э.я. для НТ и $I_{G,total}$ = 105.207 бит/э.я. для ВТ модификаций. Такая тенденция соответствует доминирующему варианту фазовых переходов неорганических кристаллических веществ при нагревании [5].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-17-00083, https://rscf.ru/project/24-17-00083/.

Исследования кристаллической структуры выполнены в Ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования», Научный парк СПбГУ.

[1] Holtstman D., Andersson U.B. 2007, Can. Mineral. **45.** 1073-1114.

[2] Krivovichev S.V. 2025, Mineral. Mag. **89**, 872-878.

[3] Brazhnikova A.S., Avdontceva M.S., Zolotarev A.A., Krzhizhanovskaya M.G., Bocharov V.N., Shilovskikh V.V., Rassomakhin M.A.,Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V. 2023, Minerals, **13(5)**, 668.

[4] Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova R.M., Kornyakov I.V., Kuporev I.V., Morisson S.M., Panikorovskii T.L., Starova G.L. 2022, Mineral. Mag. 2022. **86(2)**, 183-204.

[5] Krivovichev S.V. 2025, Progr. Solid State Chem. **80**, 100547.

СТРУКТУРА АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н.[@]
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
[@]zinchenko@vsu.ru

Структуру аморфных материалов (тонких аморфных пленок, аморфных металлических сплавов и объёмных стекол) изучали с помощью фрагментарной модели [1, 2]. В основе фрагментарной модели лежит гипотеза А.А. Лебедева, согласно которой стекла представляют собой «агрегат высокодисперсных кристаллов» Модельные функции радиального распределения атомов (ФРРА) строили методом функций пар атомов по полным структурным данным возможных кристаллов-аналогов. Выражение, связывающее экспериментальную ФРРА (левая часть) и расчетную (правая часть),

$$4\pi r^2\rho_0\left(\sum_{p=1}^{ф.е.}K_p\right)^2+\frac{2r}{\pi}\sum_{p=1}^{ф.е.}K_p^2\int_0^{S_{max}}Si(S)\sin(Sr)dS=$$

$$=\frac{2r}{\pi}\frac{1}{Q}\sum_{p=1}^{N}\sum_{q\neq p}^{N}K_pK_q\frac{1}{r_{pq}}\int_0^{S_{max}}\sin(Sr_{pq})\sin(Sr)dS$$

легко получить из уравнения Дебая. Равенство будет приблизительным, если интерференционная функция $i(S)$ получена из экспериментальной кривой интенсивности, а модельная ФРРА рассчитана по межатомным расстояниям идеального бездефектного кристалла. В реальном аморфном веществе нанокристаллиты содержат дефекты и границы раздела. Одинаковыми должны быть положения максимумов обеих ФРРА, так как в нанокристаллитах с линейными размерами в 2-3 элементарные ячейки в пределах области упорядочения (~1 нм) сохраняются все межатомные расстояния и их количественное соотношение, свойственные объемному кристаллу.

Анализ экспериментальных ФРРА тонких аморфных пленок фосфидов и арсенидов цинка и кадмия, полученных взрывным лазерным распылением [3] монокристаллов соответствующих фаз, показал, что некоторые соединения успевали разложиться. Так если экспериментальная ФРРА тонкой аморфной пленки β-ZnP_2 соответствовала модельной ФРРА кристаллического аналога, диарсенид кадмия так же практически не разлагался, то диарсенид цинка успевал разложиться. Полученная от него тонкая аморфная пленка состояла в основном из нанокристаллитов мышьяка.

Тонкие пленки нормальных арсенидов цинка и кадмия в

основном состояли из нанокристаллитов исходной кристаллической фазы. Тонкая плёнка, осажденная после распыления нормального фосфида цинка, наряду со структурой исходной фазы содержала нанокристаллиты дифосфида цинка. Многочисленные фазы фосфидов кадмия (α- и β-CdP_2, CdP_4, Cd_7P_{10}) при распылении осаждались в структуры близкие к структуре соединения Cd_7P_{10}, которая содержит и высококоординированный фосфор, как в Cd_3P_2, и фосфорные цепи, свойственные всем остальным фосфидам кадмия.

Неоднородными по структуре оказались аморфные металлические сплавы (АМС) на основе алюминия с добавлением лантана, неодима и никеля. Несмотря на малое количество примесей в сплавах можно было легко идентифицировать интерметаллиды благодаря большой рассеивающей способности примесных атомов. Модельные ФРРА строили для всех соединений систем Al-Ni, Al-La, Al-Nd. Затем отбирали те кривые, которые не противоречили эксперименту. Отобранные ФРРА складывали в пропорциях, соответствующих составу сплава в расчете на 100 атомов. Так сплав $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$ состоял из кристаллических зародышей соединений, взятых в соотношении $5Al_3Nd + 4Al_3Ni_2 + 2Al_3Ni + 55Al$ [4], а экспериментальная ФРРА сплава $Al_{84}Ni_6La_{10}$ соответствовала суммарной модельной ФРРА состава $6Al_3La + 4Al_4La + 2AlNi_3 + 48Al$ [5].

Если кварцевое стекло SiO_2 содержит нанокристаллиты β-кварца и β-тридимита [2], то стеклообразный As_2S_3 состоит из фрагментов слоев аурипигмента и молекулярного кристалла As_4S_5 [6]. Фрагменты слоев соединений GeAsSe и $GeSe_2$ формируют структуру стеклообразного ионопроводящего полупроводника $AgGeAsSe_3$ [7]. Атомы серебра в его структуре замещают атомы германия в тетраэдрах из атомов селена.

[1] Алейникова К.Б., 2009, ЖСХ. **50**. Приложение. 100-06.

[2] Aleinikova K.B., 2021, J. Phys.: Conf. Ser. **1942**. (doi: 10.1088/1742-6596/1942/012011)

[3] Алейникова К.Б., 2007, Кристаллография. **52**. 354-58.

[4] Алейникова К.Б., 2021, ФХС. **47**. 533-44.

[5] Aleinikova K.B., 2019, IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. **525**. (doi: 10.1088/1757-899X/525/1/012002)

[6] Алейникова К.Б., 2008, ФХС. **34**. 360-68.

[7] Алейникова К.Б., 2023, ФХС. **49**. 499-511.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $((C_2H_5)_4N)_2[UO_2NO_3Br_3]$

Гнедов А.А.[1@], Пушкин Д.В.[1], Григорьев М.С.[2]

[1]*Самарский университет, Самара, Россия*

[2]*Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина, Москва, Россия*

[@] gnedov.aa@ssau.ru

Нитратные комплексы уранила в настоящее время нашли широкое применение при переработке ядерного топлива. Нами впервые был синтезирован комплекс состава $((C_2H_5)_4N)_2[UO_2NO_3Br_3]$.

Соединение было получено в результате изотермического испарения водного раствора, содержащего адипиновую кислоту, нитрат уранила и бромид тетраэтиламмония в мольных соотношениях 3:1:4 соответственно.

Структура кристалла установлена методом рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр.гр. I 4/mmm, Z = 2. Коррдинационными полиэдрами атомов урана являются пентагональные бипирамиды состава UO_4Br_3, аксиальные позиции бипирамид занимают атомы кислорода уранильных групп. Экваториальная плоскость бипирамид образована двумя атомами кислорода нитрат-иона (тип координации B^{01}) и тремя бромид-ионами (тип координации M^1). Обозначение типов координации дано в соответствии с [1]. Полиэдром Вороного-Дирихле атомов урана является пентагональная призма объемом 12.7 Å^3. Катион уранила имеет линейное и равноплечное строение. Расстояния U=O составляют 1.763(2) Å, а угол, образованный аксиальными атомами кислорода равен 180°. Урансодержащими группировками в структуре соединения $((C_2H_5)_4N)_2[UO_2NO_3Br_3]$ являются островные единицы состава $[UO_2NO_3Br_3]^{2-}$, которым соответствует кристаллохимическая формула $AB^{01}(M^1)_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = NO_3^-$, $M^1 = Br^-$.

Проведено ИК спектроскопическое исследование полученного соединения. В полученном спектре присутствуют полосы поглощения, отвечающие группам (UO_2^{2+}), (NO_3^-), (CH_2), (CH_3), (C–N).

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, шифр проекта FSSS-2026-0007.

[1] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., 2009, Acta Crystallogr. **B65.** 45-53

СТРОЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ CO_2 НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Деревщиков В.С.[1,@], Аллерборн И.Ф.[1], Сукнев А.П. [1], Фомина Д.А.[1,2], Пичканова Е.А.[1,2], Яценко Д.А.[1], Кузнецов В.Л. [1], Мосеенков С.И.[1]

[1]*Институт катализа СО РАН*

[2]*Новосибирский химико-технологический колледж им. Д.И. Менделеева*

[@] derevsh@catalysis.ru

Антропогенные выбросы CO_2 являются одним из ключевых факторов, вызывающих глобальное потепления климата Земли. В связи с этим активно развиваются технологии, направленные на сокращение эмиссии CO_2, включая его улавливание, хранение и переработку. Помимо глобальных задач, проблема выделения CO_2 из газовых сред актуальна и для замкнутых систем жизнеобеспечения (космических станций, подводных лодок, защитных сооружений), где это необходимо для поддержания жизнедеятельности экипажей. В настоящее время в качестве перспективных материалов для селективного извлечения CO_2 из газовых смесей рассматриваются композитные сорбенты на основе карбоната калия и органических аминов [1].

Целью данной работы был синтез композитных сорбентов с носителем активного компонента (АК) на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), обладающих высокой и стабильной сорбционной динамической емкостью по CO_2 [2]. На первом этапе синтеза МУНТ смешивали с водным раствором полиэтиленоксида, полученную пасту экструдировали винтовым экструдером. После сушки на воздухе полученные гранулы были пропитаны раствором АК (K_2CO_3 или разветвленного полиэтиленимина), высушены в сушильном шкафу и прокалены в атмосфере аргона (сорбенты на основе K_2CO_3).

Синтезированные материалы были охарактеризованы с помощью физико-химических методов (ПЭМ, РФА, низкотемпературной адсорбции азота); были определены размер и форма частиц АК, характер распределение частиц АК в матрице УНТ. Сорбционные свойства сорбентов были изучены в проточной динамической установке. Измерения проводили при комнатной температуре и концентрации CO_2 на входе в реактор – 4 об. %. В

работе определено влияние содержания АК и морфологических свойств АК на сорбционную динамическую емкость сорбентов, показана роль воды в качестве необходимого компонента для активации топохимических процессов поглощения CO_2. Установлено, что синтезированные сорбенты имеют перспективно высокую и стабильную сорбционную динамическую емкость по CO_2 (ок. 16 мас. %) в последовательных циклах сорбции/регенерации. Полученные результаты закладывают основу для проведения дальнейших исследований в направлении разработки и практического применения композитных сорбентов на основе МУНТ в системах очистки газов от CO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-13-20029) и Новосибирской области (Соглашение № 30-2025-000890).

[1] Zentou H., et al., 2025,CCST,**15.** 100386
[2] Derevschikov V.S., et al., 2023, Ind. Eng. Chem. Res. **47.** 20340-20351

МУЛЛИТИЗАЦИЯ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ВКВС БОКСИТА

Дякин Павел В.[1,2,@], Дякин Петр В.[1], Пивинский Ю.Е.[1], Вихман С.В.[2]
[1]*ООО НВФ "Керамбет-Огнеупор"Санкт-Петербург, Россия*
[2]*СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия*
[@] dyakin@mail.ru

Целью исследований являлось изучение процесса неизотермического и изотермического спекания и муллитизации образцов керамики, полученных на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий - ВКВС композиционного состава (боксит + высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС)), а также с добавками огнеупорной глины. Установлено, что процесс спекания с относительно низкими значениями усадки отмечается в интервале температур 900 – 1100 ºС и далее протекает совместно с процессом муллитизации. В интервале температур неизотермического нагрева выше 1250 ºС или выше 1200 ºС при изотермическом обжиге проявляется значительный рост образцов, оканчивающихся при 1400 – 1500 ºС. Дилатометрическими исследованиями предварительно обожженных при 1600 ºС образцов установлено, что значения их теплового расширения в области температур 20 – 1000 ºС в зависимости от состава находится в пределах 0,5 – 0,65 %, что близко аналогичным данным для муллита. На рис. 1 представлены электронные снимки структуры образцов после сушки при 120 ºС (*а*), обжига в туннельной печи -ТП (б); *б* - 1600 ºС с 10 % глины.

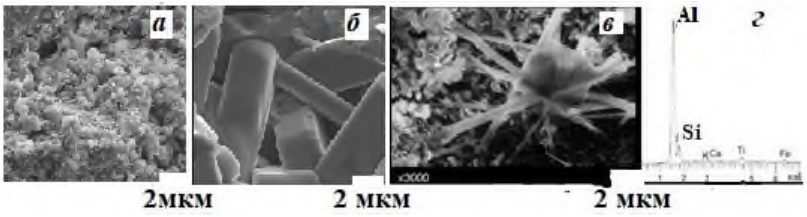


Рис. 1. Электронные снимки структуры образцов керамики на основе ВКВС композиционного состава: *а*- 120 ºС; *б*-ТП; *в*-1600 ºС с 10 % глины; *г* – спектр игольчатых кристаллов муллита (рис *в*).

Методами РФА, электронной спектроскопии установлено, что при температурах (1200 - 1600 ºС, туннельная печь - ТП). основным

является процесс образования вторичного муллита, приводящего к образованию «замуллитизированной» матрицы. После обжига в туннельной печи, выдержке 60 часов при 1400 ºС, наблюдается рекристаллизация муллита, размер кристаллов увеличивается более чем в 10 раз – от 0,5 до 6 мкм (по длине призматических кристаллов, рис. 1, *б*). В образцах с 10 масс. % глины фиксируются кристаллы муллита игольчатой формы (рис 1, *в*). На рис. 2 представлены рентгенограммы образцов керамики исходного состава (*а*) и с 15 % SiC (*б*).

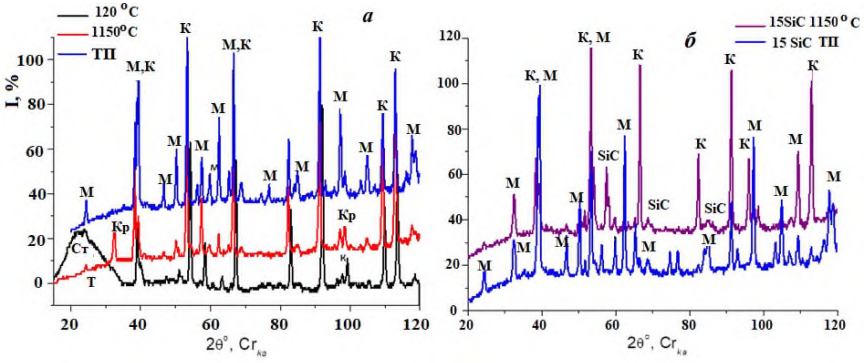


Рис. 2. Рентгенограммы образцов керамики исходного состава (*а*) и с 15 % SiC (*б*): М – муллит, К– корунд, Т – тиалит, Кр – кристобалит, SiC.

Установлено, что для образцов керамики на основе ВКВС исходного состава после сушки при 120 °С, обжига при 1150 °С и образцов, обожженных в туннельной печи (ТП), а также с 15% SiC фазовый состав представлен корундом, муллитом, соединениями на основе титана и дополнительно карбидом кремния (рис. 2, *б*).

Исследованиями также решена задача – повышения термомеханических характеристик, полученных на основе ВКВС керамобетонов. В зависимости от вида, содержания и соотношения огнеупорных заполнителей (боксит, электрокорунд, карбид кремния и их смеси) применение ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) позволило повысить значение Tg до 1600 – 1680 ºС, т. е. до значений, характерных для огнеупоров муллитового и муллитокорундового составов, полученных с использованием чистых и дорогих исходных материалов.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ВКВС БОКСИТА И КЕРАМОБЕТОНОВ СИСТЕМЫ Al_2O_3-SiO_2-SiC-C

Дякин Павел В.[1,2,@], Дякин Петр В[1], Пивинский Ю.Е.[1], Вихман С.В.[2]
[1]*ООО НВФ "Керамбет-Огнеупор"Санкт-Петербург, Россия*
[2]*СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия*
[@] dyakin@mail.ru

Целью настоящих исследований является повышение качества бесцементных огнеупоров - керамобетонов в системах: Al_2O_3-SiO_2, Al_2O_3-SiO_2-SiC-C [1]. Изучено влияние температуры обжига в интервале 800 – 1640 ºС на фазовый состав, структуру образцов материала, полученного на основе высококонцентрированных вяжущих суспензий (ВКВС) боксита композиционного состава, состоящего из 66,5 масс. % спеченного боксита марки Rota HD, 22 % плавленого корунда и 11,5 % высокодисперсного кварцевого стекла - ВДКС. Свойства ВКВС: плотность суспензии 2,76 г/см^3, что с учетом усредненной истинной плотности твердой фазы 3,50 г/см^3 соответствует объемной концентрации C_V 0,70 и влажности 11 %. Объемное содержание в смеси составляет: ВДКС — 18,5 %, корунда — 19,5 % и боксита — 62 %. Содержание Al_2O_3 и SiO_2 в составе твердой фазы ВКВС находилось 81 и 14 % соответственно. Содержание других оксидов согласно данным РФА составляло, об. %: TiO_2 2,62; CaO + MgO 0,51; Na_2O + K_2O 0,19. Твердая фаза ВКВС характеризуется содержанием 11 % частиц менее 1 мкм и 34 % менее 5 мкм, медианным диаметром частиц d_m = 11 мкм. При этом коэффициент полидисперсности $K_п = K_{80}/K_{20}$ = 17. Это свидетельствует о значительной полидисперсности, что позволяет получить отливки с пониженной пористостью. Методом шликерного литья изготовлены образцы матричной системы а также с дополнительным содержанием 15% SiC (d_m = 27,4 мкм). Посредством дилатометрических исследований при скорости неизотермического нагрева 300 ºС / час установлено четыре характерных интервала температур, соответствующих обычному тепловому расширению (до 800 ºС), спекания, сопровождаемого усадкой (800 – 1150 ºС), муллитизации, сопровождаемой ростом (1150 – 1400 ºС), спеканием замуллитизированного материала (1400 – 1500 ºС). С применением комплекса методов исследований (РФА, дилатометрического анализа, оптической и электронной микроскопии) охарактеризованы фазовый состав и структура материалов в отмеченных интервалах температур

обжига. После обжига при температурах 1400–1640ºС материал характеризуется содержанием муллита в пределах 38 – 42 %, корунда - 50 – 55 %, стеклофаза и соединений титана – остальное.

Методом РФА установлено, что для образцов матричной системы на основе ВКВС исходного состава после сушки при 120 °С, обжига при 1150 °С и образцов, обожженных в туннельной печи (ТП), а также образцов с 15% SiC фазовый состав представлен корундом, муллитом, соединениями на основе титана и дополнительно карбидом кремния. Для исходного состава в интервале 1150-1400 °С основным процессом является образование вторичного муллита. После обжига в туннельной печи содержание муллита увеличивается в 4,1 раза (от 8 до 33%), содержание корунда уменьшается в 1,3 раза (от 72 до 55%). В образцах, содержащих SiC после обжига в интервале 1150-1400 °С последовательно за процессом окисления SiC протекает процесс муллитизации за счет взаимодействия новообразованного SiO_2 в форме кристобалита с Al_2O_3 боксита. Как и в исходном составе, основным является процесс образования вторичного муллита, приводящего к образованию «замуллитизированной» матрицы.

Проведено тестирование керамобетонов на шлакоустойчивость. Установлен следующий ряд шлакоустойчивости минералов керамобетонов: $SiC>Al_2O_3>Al_2O_2\cdot 2SiO_2$>алюмосиликатная стеклофаза. Коррозионный износ обусловлен протеканием химической реакции огнеупора со шлаком.

Определена комплексная положительная роль высокодисперсных и наночастиц ВДКС в технологии ВКВС и керамобетонов: на стадии получения ВКВС и формовочных систем они способствуют достижению оптимальных реотехнологических свойств; на стадии разогрева, обжига или службы определяют существенный рост прочности; способствуют формированию нанопористой структуры, непроницаемой для шлаков и расплавов; образованию вторичного муллита, что сопровождается определенным ростом, компенсирующим усадочные эффекты. При этом достигается эффект объемопостоянства. Данные явления позволяют значительно повысить служебные характеристики керамобетонов, увеличив сроки службы тепловых агрегатов.

[1] Пивинский Ю.Е., Дякин П.В. Бесцементные огнеупорные бетоны, Химиздат, 2023.-240 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ Ga^{3+} НА ЧАСТОТНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ КОМПЛКСНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ФЕРРИТОВ СОСТАВА $SrFe_{12-x}Ga_xO_{19}$.

Живулина Н.А.[1], Живулин В.Е.[1] @, Винник Д.А.[1,2,3]

[1]*ФГБАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия.*

[2] *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия.*

[3]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия.*

@ zhivulinve@mail.ru

Образцы керамики состава $SrFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ получены методом твердофазного синтеза. Исходными компонентами для синтеза являлись оксиды железа (Fe_2O_3) и галлия (Ga_2O_3) а также карбонат стронция $SrCO_3$. Исходные компоненты смешивали в заданном стехиометрическом отношении и спеклись при температуре 1400 °С в течении 5 часов. Данные рентгенофазового анализа показали, что приготовленные образцы в интервале степеней замещения x(Ga)=0 – 12 с шагом 0,5 имеют одну кристаллическую фазу, относящуюся к структуре магнетоплюмбита.

Образцы для измерения комплексного сопротивления приготавливали по следующему алгоритму. Спеченную керамику перемалывали в порошок, смешивали с пятью массовыми процентами парафина. Полученный пресс – порошок прессовали в таблетки диаметром 13 мм и толщиной 1 мм. Сформированные таблетки повторно спекали при температуре 1400 ºС в течении 5 часов. Поверхности полученных после спекания керамических таблеток подвергалась шлифовке и полировке. После чего на каждую из сторон наносилось серебряное покрытие методом вжигания серебряной пасты. Выжигание пасты производили при температуре 600 ºС.

Импедансную спектроскопию проводили при помощи измерителя иммитанса Е7-30 в частотном диапазоне 25 Гц – 3 МГц, при комнатной температуре (T≈25ºС). Амплитуда сигнала составляла 1 В.

Установлено, что увеличение степени замещения Ga^{3+} в диапазоне x(Ga)=0 – 6 приводит к увеличению значения комплексного сопротивления (рис.1.) при этом вид частотной зависимости видоизменяется. В диапазоне степеней замещения x(Ga)=6,5 – 12, при частотах выше 10000 Гц перестает изменятся.

Согласно литературным данным проводимость имеет прыжковый характер и обусловлено наличием ионов Fe^{2+}. Следовательно, можно предположить, что замещение галлием приводит к уменьшению концентрации Fe^{2+} что приводит к увеличению сопротивления.

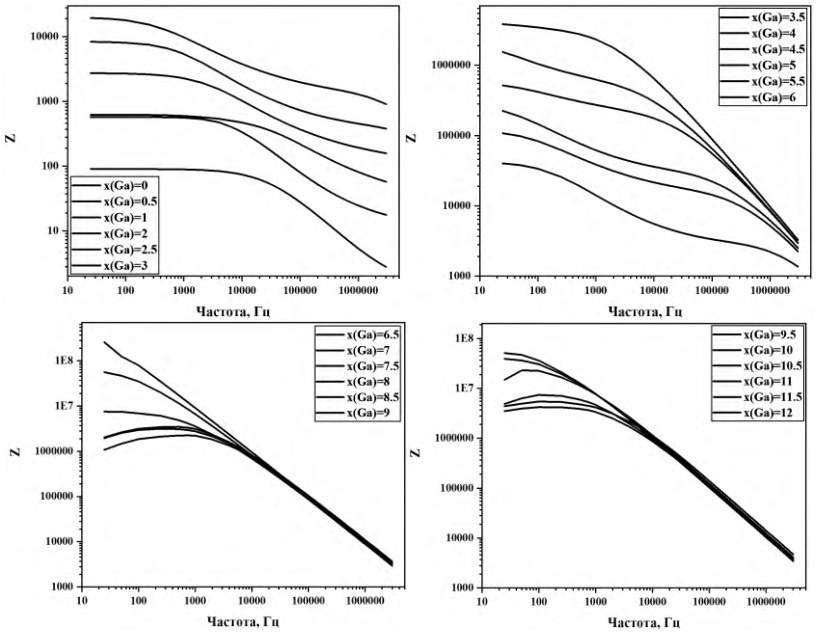


Рис.1. Зависимость комплексного сопротивления ферритов состава $SrFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ от частоты.

Также выдвинуто предположение о том, что комплексное сопротивления зависит от магнитного состояния феррита. Известно, что для феррита состава $SrFe_{5.5}Ga_{6.5}O_{19}$ температура Кюри лежит ниже комнатной температуры. Однако данное предположение требует дополнительного исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Челябинской области за счет гранта в форме субсидии №184/3 от 25.12.2024 на создание региональной молодежной лаборатории.

СИНТЕЗ И РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ $SrFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ ЗАМЕЩЕННОГО ГАЛЛИЕМ x(Ga)=0 - 12.

Живулина Н.А.[1@], Живулин В.Е.[1], Еремяшев В.Е. [2], Лебедева С.М. [2], Винник Д.А.[1,3,4]

[1.] *Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия*

[2.] *Институт минералогии УрО РАН, г Миасс, Россия*

[3.] *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*

[4.] *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

[@]Cherkasova.N.A@yandex.ru

Серия из пятнадцати образцов твердых растворов состава $SrFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ получена методом твердофазного синтеза. Исходными компонентами для синтеза являлись Fe_2O_3, Ga_2O_3 и $SrCO_3$. Стехиометрическая смесь оксидов компоновалась в таблетки и спекалась при температуре 1400 ºС в течении 5 часов.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались в геометрии на отражение (длинна волны лазера составляла λ=785 нм). Исследуемые образцы представляли из себя керамические пластинки, имеющие размер 7 на 3 мм. Поверхность выравнивалась шлифованием.

На рисунке 1 представлены спектры образцов с различной концентрацией галлия, замещающего железо. Из рисунка видно, что по мере увеличения концентрации галлия происходит смещение спектральных пиков в сторону больших волновых чисел (меньших частот). Уменьшение частоты, вероятнее всего, связано с тем, что атомная масса галлия больше атомной массы железа, замещение галлием в позиции железа приводит к уменьшению частоты колебательной моды и, как следствие, к сдвигу спектральных линий в сторону больших значений волновых чисел. Железо Fe^{3+} (0,064 нм) и галлий Ga^{3+} (0,062 нм) также имеют различные ионные радиусы. Замещение галлием будет приводить к изменению размеров кристаллической решетки, что также будет влиять на вид Рамановского спектра.

По данным литературы [1] можно отнести каждый пик в спектре комбинационного рассеяния к колебаниям железа в определенном координационном окружении (см. обозначения на рисунке 1).

Для более точного определения положений линий в спектрах производили разложение спектра на компоненты. Компонентный анализ проводили при помощи компьютерной программы PeakFit V4.12. В качестве модельной функции для описания линии использовалась функция Лоренца.

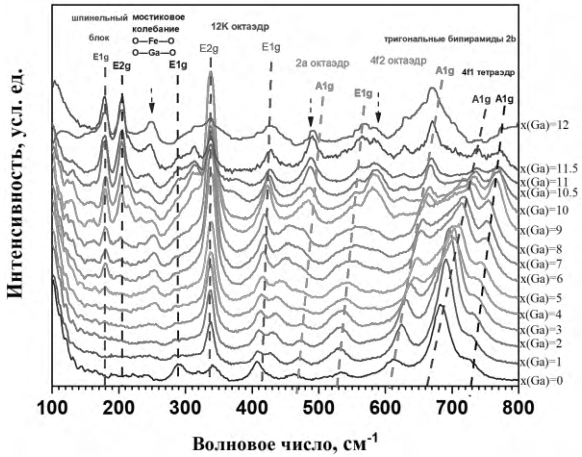


Рисунок 1. Спектры комбинационного рассеяния света твердых растворов состава $SrFe_{12-x}Ga_xO_{19}$.

Анализ романовских спектров позволил выдвинуть предположение о порядке замещения галлия (Ga^{3+}) в позиции железа(Fe^{3+}). В первую очередь галлий занимает бипирамидальные позиции (2b), затем - тетраэдрические (4f1), и только после этого - октаэдрические позиции (12k и 4f2).

[1] Y. V. Korkh, at.all, Effect of 10 MeV electron irradiation on structural and magnetic properties of Ti- and Al- substituted strontium hexaferrite SrFe11.3Ti0.4Al0.3O19.Journal of Alloys and Compounds 1008 (2024) 176672. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.176672

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Челябинской области за счет гранта в форме субсидии №184/3 от 25.12.2024 на создание региональной молодежной лаборатории.

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РОТОРОВ

Исламов Д.Р.[1@], Клочкова Э.А.[1], Герасимова Д.П.[2], Усачев К.С.[1]
[1]*Казанский Федеральный университет, Казань*
[2]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань*
[@] daut1989@mail.ru

Дизайн кристаллов представляет собой одну из наиболее динамично развивающихся областей на стыке химии и физики. В рамках этих дисциплин ротационная динамика молекул в кристаллической решётке на протяжении длительного времени является предметом интенсивного изучения, в частности, для конструирования молекулярных роторов. Фундаментальная важность управления движением на молекулярном уровне была отмечена Нобелевской премией по химии 2016 года, присуждённой за разработку и синтез молекулярных машин. Известно, что контроль над молекулярным движением лежит в основе функционирования молекулярных роторов и является ключевым параметром в работе молекулярных машин. В связи с этим, актуальной задачей является исследование корреляции между вращательной подвижностью молекул и симметрией кристаллической структуры.

Проведённые нами исследования продемонстрировали влияние симметрии кристаллического окружения на ротационную подвижность молекул [1-4]. Для объяснения обнаруженной зависимости была выдвинута гипотеза, рассматривающая три возможных случая расположения молекул относительно элементов кристаллографической симметрии: I – в общем положении; II – в частном положении без разупорядочения симметрией; III – в частном положении с разупорядочением симметрией. Согласно экспериментальным данным, высоты барьеров вращения для случаев I и III оказываются ниже, чем для случая II. Данный факт объясняется, соответственно, амплитудно-фазовым сдвигом ротационных энергетических профилей двух частей молекулы в случае I и увеличением числа минимумов на профиле ротационного барьера при разупорядочении молекул по симметрии в случае III. На основе установленных закономерностей предложен подход к снижению энергии активации вращения молекул в кристаллах,

что открывает перспективы для целенаправленного дизайна молекулярных машин и роторов, в том числе для применения в гибридных биологически-активных системах.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 25-22-00239, https://rscf.ru/project/25-22-00239/.

References

[1] Kataeva, O., Khrizanforov, M., Budnikova, Y., Islamov, D., Burganov, T., Vandyukov, A., Lyssenko, K., Mahns, B., Nohr, M., Hampel, S., Knupfer, M. *Cryst. Growth Des.*, **2015**, 16, 331.

[2] Islamov, D. R., Shtyrlin, V. G., Serov, N. Yu., Fedyanin, I. V., Lyssenko, K. A. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, 17, 4703.

[3] Shekurov, R. P., Zagidullin, A. A., Khrizanforov, M. N., Islamov, D. R., Gerasimova, T. P., Akhmatkhanova, F. F., Miluykov, V. A. *Dalton Trans.*, **2022**, 48, 18603.

[4] Islamov, D. R., Gerasimova, D. P., Volkov, V. E., Zagidullin, A. A., Usachev, K. S. *Struct. Chem*., **2025**, 1-7.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРТЕХНАТ-СОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР

Карасев М.О.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
maxkarasev@inbox.ru

С использованием комплекса компьютерных топологических программ ToposPro [1] осуществлен кристаллохимический и топологический анализ кристаллических структур, содержащих пертехнат-анионы. Исследуемая выборка была представлена 61 структурой, включающей 85 кристаллографически неэквивалентных ионов TcO_4^-, обладающих геометрией искаженного тетраэдра – пертехнат-анионы в изученных структурах располагаются по позициям с симметрией S_4, C_{3v}, C_s, C_i, C_2 и C_1. Величины объемов полиэдров Вороного (ПВ) атомов технеция, образующих пертехнат-анионы, лежат в диапазоне 7.2–9.1 Å^3, в среднем составляя 8.2(3) Å^3. Безразмерный параметр второго момента инерции ПВ атомов технеция в охарактеризованной выборке изменяется в диапазоне значений 0.099–0.116 (в среднем 0.099(4)). Пониженная за счет кристаллического поля собственная симметрия пертехнат-анионов, является причиной неравноценности длин химических связей Tc–O, которые в случае обсуждаемых структур принимают значения 1.47–2.03 Å, в среднем составляя 1.70(4) Å.

В подрешетке из атомов технеция в структурах пертехнатов атомы Tc чаще всего окружены 14 другими атомами Tc (34 атома Tc из 85). ПВ, отвечающие таким атомам, описываются десятью различными комбинаторно-топологическими типами, треть которых приходится на федоровские кубооктаэдры. Топологический анализ пертехнат-содержащих структур проведен в рамках стандартного упрощения, при котором базовая сетка формируется из пертехнат-анионов и центров тяжести катионов [2]. Топологический анализ показал, что наиболее часто встречающимися топологиями базовых сеток среди пертехнат-содержащих структур являются **lzs** (13 структур), **bcu-x** (12 структур) и **bcu** (6 структур) – их доля составляет 51% от числа изученных структур.

[1] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M., 2014, Cryst. Growth Des. **14**. 3576-86

[2] Shevchenko A.P., Blatov V.A., 2021, Struct. Chem. **32**. 507-19

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ПОЛИМОРФИЗМ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Князев А.В.[1,2,@], Сомов Н.В.[2], Смирнова Н.Н.[2], Князева С.С.[1,2], Шипилова А.С.[1], Дружкова О.Н.[1]

[1]*Нижегородский государственный педагогический университет имени Козьмы Минина*

[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

[@] knyazevav@gmail.com

Структурные и физико-химические исследования биологически активных веществ крайне важны для развития фармацевтической промышленности. Нами проведены структурные исследования и изучен полиморфизм в гормонах [1-2], витаминах группы В и некоторых кристаллических белках [3]. Полиморфизм биологически активных веществ (БАВ) может быть причиной фармацевтической неэквивалентности и, как следствие, фармакокинетической и терапевтической неэквивалентности препаратов в твердой лекарственной форме. Отличия в растворимости полиморфных модификаций БАВ могут привести к различию кинетики растворения in vivo и, как следствие, - биодоступности лекарственны средств. В связи с этим идентификация и количественное определение полиморфных форм, сольватов и аморфной формы БАВ имеет важное значение при характеристики БАВ в процессе разработки и производства лекарственных средств, а также для контроля качества БАВ и лекарственных препаратов. Данная практика действует в странах, входящих в Международный совет по гармонизации, где соответствующие испытания являются обязательными при регистрации новых лекарственных средств. Руководство ICHQ6A рекомендует несколько аналитических процедур испытания полиморфизма и некоторых из них: дифракция рентгеновских лучей, являющаяся прямым методом идентификации и анализа полиморфных форм и определения степени кристалличности лекарственных веществ; термоаналитические методы для исследования фазовых переходов и для количественной характеристики процессов десольвации.

[1] Knyazev A.V., et al., 2017, J. Mol. Struct. **1141**. 164-69.
[2] Knyazev A.V., et al., 2023, J. Chem. Cryst. **53**. 152-58.
[3] Knyazev A.V., et al., 2019, J. Chem. Thermodyn. **131**. 168-74.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПЬЕЗОКАТАЛИТИЧЕСКИХ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ТЕТРАПОДОВ ZnO

Краснова В.В.[1,@], Муслимов А.Э.[1], Оруджев Ф.Ф[2], Каневский В.М.[1]
[1]*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*
[2]*Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия*
[@] valeriya070707@inbox.ru

Благодаря сочетанию полупроводниковых и пьезоэлектрических свойств оксид цинка (ZnO) является перспективным материалом для гетерогенного пьезокатализа. Помимо этого, он обладает ярко выраженными люминесцентными свойства – демонстрирует яркую фотолюминесценцию (ФЛ) в УФ и видимой области спектра. Они, как и пьезокаталитические свойства, тесно связаны с процессами переноса носителей заряда.

Несмотря на имеющиеся в литературе данные, вопрос о влиянии деформации на рекомбинационные и каталитические характеристики микро- и наноструктур ZnO и их взаимосвязи остается открытым. В общем, взаимосвязь пьезоэлектрических и ФЛ свойств в ZnO обусловлена тем, что индуцирование разделения зарядов, возникающее под действием пьезоэлектрического поля вследствие механических деформаций, одновременно ускоряет катализ и подавляет рекомбинационные процессы и люминесценцию.

В представленной работе изучена взаимосвязь ФЛ и пьезокаталитических свойств массива микротетраподов ZnO. Установлено, что максимально возможное механическое растяжение снижает интегральную интенсивность УФ-полосы ФЛ на 25% и вызывает ее смещение на 1.07 нм в длинноволновую область, что обусловлено сужением запрещенной зоны ZnO. При ультразвуковой обработке раствора модельного загрязнителя метронидазола в присутствии микротетраподов ZnO (пьезокатализ) эффективность деградации антибиотика увеличивается на 42%, в то время как при воздействии только ультразвука (сонолиз) эффективность составляет лишь 16%. Константы скорости деградации при сонолизе и пьезокатализе составляют $3.6 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$ и $15.4 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$, соответственно. Снижение интенсивности ФЛ коррелирует с усилением пьезокатализа, что подтверждает ключевую роль пьезоэлектрических полей в обоих процессах.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОМБИНАЦИИ С НЕСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Ломова Н.В.[1,@], Чаусов Ф.Ф.[1], Исупов Н.Ю.[1]

[1]*Удмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия*

[@] natalomkell@yandex.ru

Представлены результаты развития метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**) для исследования веществ и материалов [1–3]. Интерпретация данных РФЭС бывает неоднозначной из-за сложного характера зависимости структуры спектров от координационного окружения атомов металлов-комплексообразователей. Показано, что комбинация РФЭС с неспектроскопическими (дифракционными, термическими и электрохимическими) методами позволяет получить новые и однозначные сведения об окислительно-восстановительном состоянии (**ОВС**), химической связи и симметрии ближнего окружения практически всех элементов в тонких поверхностных слоях образца.

Авторами предложен способ и приборное оформление метода РФЭС в атмосфере инертных газов особой чистоты [1, 2] при парциальном давлении примесных газов до 10^{-9}–10^{-8} Па. Это позволяет получать репрезентативные спектры образцов, свободных от загрязнений и примесей, без высокоэнергетических воздействий на поверхность образца и без использования техники сверхвысокого вакуума. Тем самым исключается изменение состава и структуры поверхностных слоёв образца входе исследования.

Подход использован для изучения структурных превращений, вызванных окислительно-восстановительными процессами (**ОВП**) при термических воздействиях на *A*, *B*-допированные лантаноманганаты с перовскитоподобной структурой ABO_3 ($A = La_{0.9}Sr_{0.1}$, $B = Sc_{1-x}Mn_x$). Изменение ОВС марганца с +4 до +3 при температуре свыше 200 °C, приводит к ян–теллеровскому искажению структуры ближнего кислородного окружения ионов марганца, входящих в *B*-подрешётку. При этом резко изменяется сателлитная структура спектра 3*d*-состояний ионов La^{3+}, которые находятся в *A*-подрешётке и прямо не участвуют в ОВП, что позволяет судить об изменении электронно-

энергетической структуры ближнего окружения ионов La^{3+}, соответствующем повышению степени ковалентности связи La–O.

Изучена электронная структура координационного окружения ионов редкоземельных элементов (**RE** = Y, La–Tb) в соединениях с различной симметрией координации RE одним и тем же лигандом – нитрило-*трис*-метиленфосфоновой кислотой $N(CH_2PO_3)_3H_6$ (**NTP**). Показано, что электронное строение комплексов RE с NTP зависит от симметрии кислородной координации RE. В соединениях с псевдооктаэдрической кислородной координацией наблюдается значительное перекрывание Ln5*p*–O2*s* состояний с образованием внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО), которые вносят вклад в структуру координационной связи RE–O [2]. В соединениях с неоктаэдрической (тригондодекаэдрической или тригонально-призматической) симметрией степень перекрывания Ln5*p*–O2*s* состояний и прочность связи RE–O значительно меньше. Высокая чувствительность ионов RE к симметрии ближнего координационного окружения приводит к выводу о возможности применения редкоземельного зонда в методе РФЭС.

Комбинация техники РФЭС с термическим воздействием *in operando* с синхронным термическим анализом позволила детально изучить процессы термического разложения гидроксида, гидроксокарбонатов, оксалата меди(II) и оксалатокупрата(II) калия. Показано, что на условия и стадии термического разложения влияют кристаллическая структура, положение водородных связей в исходном соединении и сложность его перегруппировки в конечные продукты.

Метод РФЭС в сочетании с электрохимической поляризацией образцов стали позволил детально изучить электрохимические процессы на поверхности корродирующей стали. Это дало возможность установить механизм влияния ингибиторов коррозии на кинетику анодного растворения стали, формирование и структуру поверхностных оксидно-гидроксидных слоёв. Определены наиболее эффективные ингибиторы коррозии и технологические режимы защиты стали в нейтральных водных средах.

[1] Липанов А.М., Альес М.Ю., Шелковников Е.Ю. и др., 2025, Доклады РАН. Химия, науки о материалах. **522.** 51–56.

[2] Альес М.Ю., Шелковников Е.Ю., Чаусов Ф.Ф. и др., 2025, Журнал прикладной спектроскопии. **92**(*6*). 771–76.

[3] Lomova N.V., Chausov F.F., Somov N.V., et al., 2020, Eur. J. Inorg. Chem. **2020**(13). 1211–21.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ Р.З.Э. С ШЕЕЛИТОПОДОБНЫМИ СТРУКТУРАМИ

Мальцев В.В.[1@], Копорулина Е. В. [1], Волкова Е. А. [1], Горбаченя К. Н. [2], Ясюкевич А. С.[2] , Кисель В. Э.[2]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва*

[2]*Белорусский национальный технический университет, НИЦ Оптических материалов и технологий, Республика Беларусь*

[@] maltsev@geol.msu.ru

В работе проведено комплексное исследование серии ап-конверсионных люминофоров на основе двойных молибдатов и вольфраматов щелочных металлов с общими формулами $M^+R^{3+}(MoO_4)_2$ и $M^+R^{3+}(WO_4)_2$ где M^+ представляет ряд щелочных катионов от Li^+ до Cs^+, а R^{3+} соответствует оптически активному центру состава $Yb^{3+}_{0.99}Tm^{3+}_{0.005}Ho^{3+}_{0.005}$.

Двойные молибдаты и вольфраматы редкоземельных элементов $M^+R^{3+}(TO_4)_2$, где M – щелочной металл, R – редкоземельный (РЗЭ) или любой другой трехвалентный элемент; T – молибден или вольфрам, представляют большой практический интерес из-за широкого набора уникальных свойств. Особый практический интерес представляют молибдаты и вольфраматы, легированные РЗЭ. Они перспективны в качестве люминофоров для светодиодов, могут использоваться в качестве биосенсоров, а также в системах безопасности и защиты от подделок и др.

Такие соединения рассматривают как производные от структуры минерала шеелита (при замещении двух атомов кальция на атомы R^{3+} и M^+) и классифицируют по степени отклонения размеров ионов R^{3+} и M^+ от размера иона кальция. Для двойных вольфраматов и молибдатов характерен выраженный полиморфизм [1]. В результате, помимо шеелитоподобной структуры, реализуется целый набор новых структурных типов.

Образцы $M^+R^{3+}(TO_4)_2$, R^{3+} = $(Yb_{0.99}Tm_{0.005}Ho_{0.005})$ синтезировались твердофазно при температуре 700°C в течение 3 суток. Применялась предварительная прессовка порошкообразных образцов в таблетки с использованием гидравлического пресса и пресс-формы. Синтез проводился в несколько этапов с промежуточной

гомогенизацией образцов и последующей повторной прессовкой. На полученных образцах проводился визуальный и приборный контроль люминесценции, а также исследовалось фазообразование и морфология отдельных образцов методами РФА и СЭМ**.** Данные по термической устойчивости $M^{+}R^{3+}(TO_4)_2$ были получены методами термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии. Измерение спектров люминесценции проводилось по методу синхронного детектирования.

По результатам проведенных исследований показано, что методом твердофазного синтеза возможно синтезировать соединения типа $M^{+}R^{3+}(TO_4)_2$, R^{3+} = ($Yb_{0.99}Tm_{0.005}Ho_{0.005}$) практически монофазного состава со структурными типами, изменяющимися в зависимости от типа щелочного катиона. Для всех синтезированных соединений характерной чертой являются обратимые полиморфные превращения, что отмечалось раннее авторами, например, в [2]. Однако приведенные выше данные позволяют внести уточнения в данные по закономерностям фазообразования, температурам фазовых переходов и плавления в таких системах.

Спектроскопические измерения показывают, что излучение ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} видимого диапазона в поликристаллических матрицах $M^{+}(Yb_{1-x-y}Tm_xHo_y)(TO_4)_2$ при x+y = 0,01 ат.% присутствует на длинах волн 475 нм, 655 нм и 805 нм для иона Tm^{3+} и 545 нм и 655 нм для иона Ho^{3+}. Представленные результаты исследования люминесцентных свойств позволяют сделать вывод, что поликристаллические материалы $M^{+}R^{3+}(TO_4)_2$, легированные ионами Yb^{3+}, Ho^{3+} и Tm^{3+}, потенциально привлекательны для использования в современных излучателях с ап-конверсионной люминесценцией при возбуждении инфракрасным излучением с длиной волны около 980 нм.

Работа выполнена при частичной поддержке госбюджетной темы “Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и кристаллохимические особенности” АААА-А16-116033010121-7

[1] Майер А. А. и др., 1973**,** Успехи химии.. **42. 10.** 1788-1809.
[2] Трунов В. К. и др. 1986. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 173 **с.**

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В B_2O_3-НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОР-РАСПЛАВНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ Bi_2O_3-B_2O_3-Na_2O-Gd_2O_3-Fe_2O_3-Mn_2O_3

Мошкина Е.М.[1,@], Молокеев М.С.[1,2], Кох Д.[3], Еремин Е.В.[1]

[1]*Институт физики им. Л.В. Киренского Федерального исследовательского центра КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[2]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

[3]*Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[@]ekoles@iph.krasn.ru

Диаграмма состояний многокомпонентной системы Gd_2O_3-B_2O_3-Fe_2O_3-(Mn_2O_3)-(CaO) исследуется с помощью раствор-расплавного метода [1]. Для выявления новых боратных фаз и исследования кристаллизационных особенностей данной системы использовался растворитель на основе Bi_2O_3-Na_2O [2]. Преимущественной изучаемой областью диаграммы состояний была выбрана часть с высокой концентрацией B_2O_3, характеризующаяся значительной вязкостью системы. Исследования проводились в несколько этапов: 1. изучение возможности образования фазы $GdFe_3(BO_3)_4$ в безмолибдатных растворах-расплавах на основе Bi_2O_3-Na_2O; 2. изучение возможности перехода к твердым растворам $GdFe_{3-x}Mn_x(BO_3)_4$ после добавления в систему оксида Mn_2O_3; 3. изучение возможности перехода к фазе $GdCa_3(Mn_{1-x}Fe_xO)_3(BO_3)_4$ после добавления оксида CaO в изучаемую раствор-расплавную систему.

Переход между 2 и 3 этапам для данного исследования является ключевым ввиду существенных различий раствор-расплавных систем для получения родительских фаз хантита $GdFe_3(BO_3)_4$ и гаудефройита $GdCa_3(MnO)_3(BO_3)_4$ по части содержания оксида бора [2, 3]. Хантиты выращиваются в B_2O_3 - насыщенных средах ввиду высокой конкуренции с фазой гематита α-Fe_2O_3. Для синтеза гаудефройитов достаточно стехиометрического содержания B_2O_3, однако плотность кристаллов в такой системе с низкой вязкостью меньше плотности раствора-расплава и кристаллообразование локализовано в тонком приповерхностном слое, что является существенной помехой для выращивания объемных образцов. Предполагается, что применение бор-концентрированных раствор-расплавных систем, используемых для выращивания хантитов $GdFe_{3-x}Mn_x(BO_3)_4$, позволит

скорректировать приповерхностный рост гаудефройитов $GdCa_3(Mn_{1-x}Fe_xO)_3(BO_3)_4$ и определить критерии существования данной фазы с железом (при $x \neq 0$) после добавления CaO в систему.

Полученные при выполнении поисковых ростовых исследований фазы были структурно охарактеризованы с помощью методов EDX (определение химического состава) и порошкового рентгеноструктурного анализа.

Использование растворителя на основе Bi_2O_3-Na_2O позволило изменить гранный рост хантита $GdFe_3(BO_3)_4$ с выделением плоскости (001) (рис. 1), ранее слабо выраженной при использовании других растворителей [4].



Рис. 1 Выращенные из раствора-расплава на основе Bi_2O_3-Na_2O кристаллы хантита $GdFe_3(BO_3)_4$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-12-20011 (https://rscf.ru/project/25-12-20011/), Красноярского краевого фонда науки.

[1] N.I. Leonyuk, Prog. Crystal Growth and Charact., 1995, 31, 279-312.

[2] Evgeniya Moshkina, Maxim Molokeev, Andrey Zolotov, Evgeniy Eremin, Dieter Kokh, Maxim Pavlovskiy, Alexander S. Novikov, Irina Gudim. A Way to Create Mn-Containing $GdFe_3(BO_3)_4$ and the Dopant Effecton Its Magnetic Properties // 10.2139/ssrn.6184715.

[3] Moshkina E., Belskaya N., Bashleev Z., Molokeev M., Soloviev L., Shabanova K. Crystal growth of $ReCa_3Mn_3O_3(BO_3)_4$ (Re = Gd, Y) gaudefroyite: Phase sequence and equilibrium study in multi-component fluxes // J. Cryst. Growth 600 (2022) 12691.

[4] Гудим И.А., Еремин Е.В., Михашенок Н.В., Титова В.Р. Сравнение магнитных свойств ферроборатов $GdFe_3(BO_3)_4$, выращенных с использованием различных растворителей // ФТТ 65 (2) (2023) 243-247.

РАСТВОР-РАСПЛАВНЫЙ СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМОРФОВ $Mn_{3-x}Mg_xBO_5$ СО СТРУКТУРАМИ ТАКЕУЧИТА И ЛЮДВИГИТА

Мошкина Е.М.[1,@], Молокеев М.С.[1,2], Сереткин Ю.В.[3,4], Кох Д.[5], Бельская Н.А.[1], Погодаева Л.В.[2], Еремин Е.В.[1]

[1]*Институт физики им. Л.В. Киренского Федерального исследовательского центра КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[2]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

[3]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[4]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[5]*Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[@]ekoles@iph.krasn.ru

Линейка Mn-Mg оксиборатов насчитывает внушительный ряд соединений с общей формулой $Me^{2+}{}_nMe^{3+}[BO_{3+n}]$, где n = 1 и 2 соответствуют кристаллической структуре варвикита (n =1) и ряду полиморфных кристаллических фаз (n = 2), таких как пинакиолит, ортопинакиолит, халсит, такеучит и людвигит. Впервые такое структурное разнообразие в многокомпонентной системе MgO-MnO-Mn_2O_3-B_2O_3 (T = 1000 °C) было показано в работе [1]. Основными факторами реализация той или иной структуры являются изменение стехиометрии катионов Mn/Mg в формульной единице. Недавно была проведена всесторонняя физико-химическая характеризация ряда Mn-Mg полиморфных фаз со структурами ортопинакиолита, халсита и людвигита [2]. Исследования структурных и магнитных свойств были проведены на монокристаллических образцах ортопинакиолита и халсита, полученных раствор-расплавным методом, и на поликристаллическом образце людвигита, полученном методом твердофазного синтеза.

Для получения монокристаллических образцов $Mn_{3-x}Mg_xBO_5$ со структурой людвигита была исследована многокомпонентная раствор-расплавная система $Bi_2Mo_3O_{12}$-B_2O_3-Na_2O-Mn_2O_3-MgO. С помощью изменения соотношения между компонентами системы была получена последовательность высокотемпературных кристаллизующихся фаз при разном соотношении Mn/Mg/Na, среди которых фазы пиробората

$Mg_2B_2O_5$, ортопинакиолита $Mn_{3-x}Mg_xBO_5$, такеучита и людвигита $Mn_{3-x}Mg_xBO_5$. Определены условия устойчивого роста каждой из обнаруженных фаз и диапазон концентраций Mn_2O_3/MgO их существования. Получены монокристаллические образцы $Mn_{3-x}Mg_xBO_5$ со структурами такеучита и людвигита с максимальными размерами 0.5×0.5×3 mm^3. Синтезированные образцы позволили впервые исследовать магнитные свойства такеучита и ориентационные магнитные свойства людвигита.

Особенностью изучаемой магний-содержащей раствор-расплавной системы $Bi_2Mo_3O_{12}$-B_2O_3-Na_2O-Mn_2O_3-MgO является высокая концентрация оксида Na_2O относительно других систем для выращивания оксиборатов со структурой людвигита. Ввиду этого, наряду с вышеперечисленными известными структурными фазами, в процессе исследований была обнаружена Na-содержащая оксиборатная фаза нового структурного типа с общей формулой $Mn_{6-x}Mg_xNaB_2O_{11}$. Структура данного соединения была решена с помощью метода монокристального рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

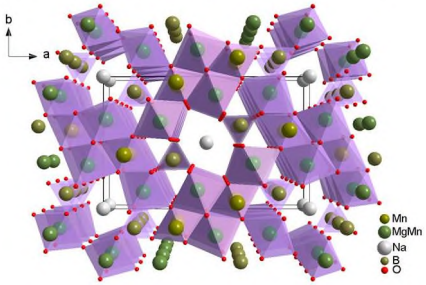


Рис. 1 Структура $Mn_{6-x}Mg_xNaB_2O_{11}$. Пространственная группа *Pbam*, *a* = 14.3392(5) Å, *b*=9.2046(4) Å, *c*=2.9846(1) Å.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 26-22-20046 (https://rscf.ru/project/26-22-20046/), Красноярского краевого фонда науки.

[1] Cooper J. J. An electron microscope and X-ray diffraction study of some synthetic $(Mg,Mn)_3BO_5$ oxyborates // J. Solid State Chem. 97 (2) (1992) 452-465.

[2] Н.А. Бельская, Н.В. Казак, А.Д. Васильев, Е.В. Еремин, Е.М. Мошкина, Д.А. Великанов, Л.Н. Безматерных, С.Ю. Гаврилкин, С. Г. Овчиников. Структурное разнообразие и фазовые переходы в боратах со смешанной валентностью $Mg_{2-x}Mn_{1+x}BO_5$ ($0.0 < x \leq 0.4$) // Письма в ЖЭТФ 120 (7) (2024) 530 – 538.

УПРОЧНЯЮЩИЕ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ T'(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta) -T″(Fe,Co,Ni) - GE

Нестеренко С.Н.[1,@], Захарова Е.Ю.[1], Казаков С.М. [1], ,Лукачева С.М.[1], Полевик А.Ю. [1], Кузнецов А.Н.[1]

[1] *МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация*

[@]sergey2nesterenko@yandex.ru

В настоящее время для повышения характеристик ферритных сталей таких как мартенситно-стареющие, дуплексные, а также других дисперсионно-твердеющих жаропрочных сплавов на основе железа и никеля целенаправленно используют наноразмерные выделения интерметаллических соединений типа так называемых G-фаз ($T'_6T''_{16}Si_7$) и фаз Лавеса с составом типа A_2B (T''_2 (T′,Si)) и их более сложных аналогов, что позволяет достичь оптимального баланса прочности, пластичности и стойкости к окислению/коррозии при комнатной температуре [1]. В настоящее время сформировался определенный интерес к соединениям аналогичного состава и структуры, в которых Si полностью или частично замещен на Ge.

В связи с тем, что составы G-фаз и тройных фаз Лавеса достаточно близки по составу, при старении сплавов они могут выделяться одновременно, при этом информация о составе и структуре этих фаз ограничена [2].

Серия образцов номинального состава $T'_2T''_3Ge$ (T′ = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta; T″=Fe,Co,Ni) была синтезирована методом дуговой плавки с последующей гомогенизацией при 800°C в течение 720 часов. Сплавы были исследованы методами рентгенофазового и микрозондового анализов. В большинстве этих систем обнаружены однофазные сплавы со структурами фаз Лавеса.

Во всех исследованных сплавах, закаленных от 800°C, установлено существование тройных фаз Лавеса со структурой $MgZn_2$. В системах Nb(Ta)–Fe–Ge и Ti–Fe–Ge эти фазы образовали тройные твердые растворы германия в бинарных соединениях $TiFe_2$, $NbFe_2$, $TaFe_2$. В то же время в этих системах с кобальтом учитывая температуру термообработки, тройные фазы можно рассматривать как индивидуальные тройные соединения с упорядоченной структурой Mg_2Cu_3Si, в отличие от соответствующих бинарных соединений с ГЦК структурой типа $MgCu_2$. В системах Zr(Hf)–Fe–Ge и Zr(Hf)–Co–Ge также установлено образование тройных фаз Лавеса структурой типа Mg_2Cu_3Si. (Таблица 1). В сплавах систем Ti(Zr)-Ni-Ge фаз со структурой фаз Лавеса не образуется.

ИМС	a, Å	c, Å	V, Å^3
Ti_2Fe_3Ge	4.8528(4)	7.8549(5)	160.416(6)
Zr_2Co_3Ge	4.8613(5)	7.7932(6)	159.497(2)
Nb_2Fe_3Ge	4.8904(4)	7.9617(6)	164.908(7)
Nb_2Co_3Ge	4.8727(16)	7.8496(10)	161.41(7)
Ta_2Fe_3Ge	4.8825(9)	7.9416(10)	163.95(4)
Ta_2Co_3Ge	4.8613(5)	7.7932(6)	159.497(20)
Ta_2Ni_3Ge	4.8642(3)	7.8531(5)	160.916(14)
Hf_2Fe_3Ge	4.8847(7)	7.9529(7)	164.331 (16)
Hf_2Co_3Ge	4.8752(6)	7.8031(6)	160.619 (13)

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 25-23-00343).

[1] Yang M., Wang C., Yang S., Shi Z., Liu X., 2017, Materials Letters. 209. 134–137.

[2] Теслюк М.Ю., Маркив В.Я., Гладышевский Е.И, 1964, ЖСХ. 5. 392-396.

Структура и свойства керамики на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного оксидами редкоземельных элементов

Пайгин В.Д.[@], Деулина Д.Е., Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Толкачев О.С., Шевченко И.Н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

[@] vdpaygin@tpu.ru

Диоксид циркония (ZrO_2) представляет собой тугоплавкий материал, обладающий комплексом уникальных свойств: высокими физико-механическими и оптико-люминесцентными характеристиками, износостойкостью, химической стойкостью, низкой теплопроводностью, хорошей кислородной проводимостью и биологической совместимостью с тканями человеческого организма [1-4]. Изделия из ZrO_2 находят широкое применение в различных областях [2-6]: в энергетике, катализе, медицине, оптике, ювелирном деле, машиностроении и др.

ZrO_2 характеризуется сложным полиморфизмом. Общепринятым считается, что при нормальном давлении существуют три полиморфные модификации: моноклинная, тетрагональная и кубическая. Моноклинная модификация существует в диапазоне температур от комнатной до 1175 °С. Тетрагональная фаза стабильна при температурах свыше 1175 до 2370 °С, а кубическая - при температурах 2370 °С. Материалы на основе различных модификаций ZrO_2 существенно отличаются по своим свойствам, что с одной стороны, значительно расширяет области его применения, а с другой стороны - создает проблемы при синтезе, изготовлении и эксплуатации, связанные со стабильностью той или иной полиморфной модификации [1, 7].

Для предотвращения обратных фазовых переходов и сохранения высокотемпературных (тетрагональной и кубической) модификаций в ZrO_2 вводят стабилизирующие добавки – двухвалентные или трёхвалентные катионы, например: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Y^{3+}, Eu^{3+} и др. [6, 7]. Стабилизация в широком интервале температур происходит за счёт замещения части ионов Zr^{4+}, ионами, имеющими меньшую степень ионизации, и образования соответствующего числа кислородных вакансий в анионной подрешётке. В результате образуются тетрагональная и кубическая фазы, полностью аналогичные

высокотемпературным фазам чистого диоксида циркония, но имеющие замещенные ионы Zr^{4+} и кислородные вакансии [7].

В докладе представлены результаты исследования микроструктуры и свойств керамики на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия или европия.

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику Института катализа СО РАН, к.ф.-м.н. Костюкову А.И. за плодотворное обсуждение результатов работы и предоставленный порошок диоксида циркония, стабилизированного оксидом европия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73-00231 «Развитие метода электроимпульсного плазменного спекания в комбинации с рациональными способами прессования для изготовления наноструктурированной керамики на основе диоксида циркония») с использованием оборудования Центра коллективного пользования НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета.

[1] Gorelov V.P., 2019, Phys. Solid State **61**. 1288-1293.
[2] Abd El-Ghany S., Sherief A.H., 2016, Future Dental Journal **2**. 55-64.
[3] Nashivochnikov A.A., Kostyukov A.I., Rakhmanova M.I., Cherepanova S.V., Snytnikov V.N., 2023, Ceram. Int. **49**. 5049-5057.
[4] Paygin V., Stepanov S., Dvilis E., Khasanov O., Alishin T., Valiev D., 2021, Ceram. Int. **47**. 11169-11175.
[5] Fedorov P., Yarotskaya E.G., 2021, Condens. Matter Interphases **23**. 169–187.
[6] Liu T., Zhang X., Wang X., Yu J., Li L., 2016, Ionics **22**. 2249-2262.
[7] Fabris S., Paxton A.T., Finnis M.W., 2002, Acta Mater **50**. 5171-5178.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИГИДРАТЫ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ И БРОМУКСУСНЫЕ КИСЛОТЫ

Петрова Ю.Р.[1@], Гавриков А.В.[1], Илюхин А.Б. [1]
[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва
@yu.p.r@yandex.ru

Интерес к разработке комплексов лантанидов связан с возможностью использования люминесцентных, магнитных и других свойств этих веществ для создания на их основе функциональных материалов для медицины, катализа и т.д.

Например, достаточно перспективной для достижения приемлемых люминесцентных характеристик представляется разработка гетеролептических комплексов, образующихся в системах типа $Ln(acac)_3$ – RCOOH – Phen – Solv, где Ln = ионы лантанидов, $acac^-$ = ацетилацетонат (пентан-2,4-дионат) анион, $RCOO^-$ – монокарбоксилат анион, Phen – 1,10-фенантролин, а Solv – растворители. В частности, известно [1], что в таких системах могут быть получены комплексы Yb^{3+}, демонстрирующие достаточно эффективную ИК люминесценцию в сочетании с высокой термической и химической стабильностью. Это позволяет рассматривать такие комплексы как возможные действующие компоненты материалов для биовизуализации, телекоммуникации и других. Кроме того, возможность получения комплексов с контролируемым замещением $acac^-$ на $RCOO^-$ путем простого задания соответствующего стехиометрического соотношения реагентов позволяет направленно варьировать состав координационного окружения Ln^{3+}, в частности, предотвращая координацию Yb^{3+} лигандами-тушителями люминесценции. Важным преимуществом таких систем является возможность получения моноядерных комплексов, т.е. веществ с большими расстояниями Yb-Yb в структуре и сниженным вкладом в общую люминесценцию процессов концентрационного тушения или кросс-релаксации.

В качестве развития данного направления в данной работе изучено строение двух новых моноядерных комплексов, образующиеся в системах указанного типа на основе дибромацетат анонов ($RCOO^-$ = $CHBr_2COO^-$). Синтезированы в виде практически однофазных образцов и выделены для дальнейшего изучения целевых свойств комплексы $[Ln(acac)_2(CHBr_2COO)(Phen)]$, где Ln = Er (**1**) и Yb (**2**).

Образование **1** и **2** в виде достаточно крупных монокристаллов хорошего качества позволило установить молекулярные (рис. 1) и кристаллические структуры комплексов. Обнаружено, что соединения **1** и **2** являются изоструктурными моноядерными комплексами с достаточно удаленными металлоцентрами (d_{Ln-Ln} = 8.10 Å) и искаженной геометрией координационного окружения, наиболее близкой к тригональному додекаэдру. Соединения кристаллизуются в ромбической сингонии, пр.гр. *Pbca*, a≈17.3 Å, b≈17.1 Å, c≈34.9 Å, V≈10289Å^3.

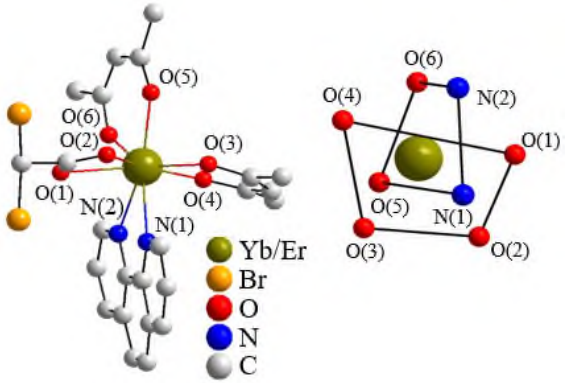


Рис. 1. Молекулярная структура и координационный полиэдр новых комплексов **1** и **2**.

Стоит отметить, что интерес к **1** и **2**, помимо возможности проявления ими сравнительно эффективной ИК люминесценции, также носит чисто фундаментальный характер ввиду чрезвычайно слабой изученности бромацетатных комплексов лантанидов. На 2023 год известно всего лишь 2 комплексных соединения лантанидов с анионами бромуксусных кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант ***№ 22-73-10189***.

[1] Gavrikov A. V. et al., 2023, Dalton Trans. **52**. 17911-17927.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СУЛЬФАТА ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА, $K(Al(H_2O)_6)_3[U_2(SO_4)_9]$.

Позгалова Ю.С.[1,@], Гришаев В.Ю.[2], Чаркин Д.О.[2,3], Аксенов С.М.[1,2]

[1]Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14

[2]Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14

[3]Химический факультет, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1-3

[@] iuliia_grishaeva@mail.ru

Сульфаты четырехвалентного урана исследованы гораздо менее подробно, чем соединения уранила $(UO_2)^{2+}$ ввиду относительно невысокой устойчивости в водных растворах. Из природных соединений известные два минерала: бехоунекит [1] и и тристрамит [2]. U^{4+} демонстрирует богатство координационных полиэдров [3] и вариаций каркасов, среди которых относительно редко встречаются островные комплексы [4]. С другой стороны, сложные поликатионные сульфаты U^{4+} исследованы крайне выборочно.

Нами был получен и охарактеризован новый сложный сульфат четырехвалентного урана: $K(Al(H_2O)_6)_3[U_2(SO_4)_9]$ (табл. 1, рис. 1) [5], содержащий уникальный островной комплекс $[U_2(SO_4)_9]^{10-}$, а также октаэдрические аквакатионы $Al(H_2O)_6^{3+}$. Замена катиона алюминия на близкий по ионному радиусу галлий не увенчалась успехом ввиду, по всей видимости, чувствительности данных каркасов к химическому составу или условиям синтеза. Однако несмотря на низкий выход реакции, данная работа дает основания для получения аналогичных соединений с катионами одно- и трехвалентных металлов и другими четырехвалентными актинидами (например, Pa^{4+} и Np^{4+}).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и факторы достоверности решения кристаллической структуры $K(Al(H_2O)_6)_3[U_2(SO_4)_9]$

Пр. гр.	*a* (Å)	*c* (Å)	V (Å^3)	R_1	R_w
$P\bar{3}1c$	9.7988(3)	24.4342(9)	2031.8(1)	0.032	0.076

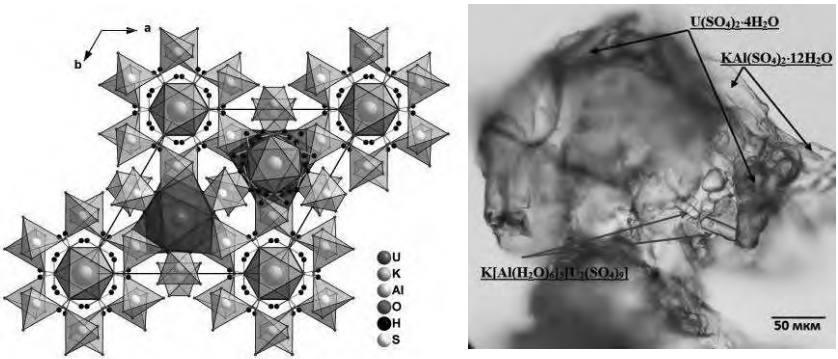


Рис. 1. Общая проекция кристаллической структуры $K(Al(H_2O)_6)_3[U_2(SO_4)_9]$ (слева) и микрофотография смеси продуктов синтеза под микроскопом (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке темы Госзадания № 122011300125-2.

[1] Plášil J. *et al*., 2011, Mineral. Mag. **75**. 2739-2753
[2] Atkin D. *et al,* 2014, Acta. Cryst., **C70.** 726-731
[3] Hennig C. *et al.,* 2008, Inorg. Chem., **47.** 1634-1638
[4] Yue Z. *et al.,* 2020, Inorg. Chem., **59.** 2348-2357
[5] Pozgalova et al., J. Struct. Chem., **58.** 1712-1715

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Седельников Д.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

@sedelnikov.denis.96@mail.ru

Интерметаллические соединения, формирующиеся в системах, содержащих редкоземельные элементы (R) и рутений (Ru) с индием (In), представляют собой многообещающие объекты для изучения в неорганической химии. Взаимодействие элементов, принадлежащих различным электронным семействам (*f, d, p*), приводит к образованию материалов, относящихся к сильно коррелированным электронным системам [1]. Эти материалы образуют особый класс, где взаимодействие электронов является ключевым фактором, определяющим их физические свойства. Это, в свою очередь, порождает множество необычных явлений, среди которых тяжелофермионная сверхпроводимость, эффект Кондо, валентные флуктуации и спин-стекольное состояние [2, 3]. Понимание этих явлений представляет собой фундаментальную задачу в физике и химии твердого тела, и оно закладывает основу для использования интерметаллических систем в высокотехнологичных областях промышленности.

В работе синтезированы целые серии интерметаллидов из систем R-Ru-In: R_2RuIn (R = Dy - Lu); $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ (R = Pr - Lu); $R_{10}Ru_2In_2$ (R = Ho - Lu); $R_{11}Ru_4In_9$ (R = Pr, Nd); $Pr_{23}Ru_7In_4$; $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$; Gd_6Ru_2In. Указанные соединения получены сплавлением навесок чистых металлов в электродуговой печи в атмосфере аргона. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводили отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах в трубчатых печах при 600 °C с последующей закалкой в холодной воде. Полученные после отжига образцы исследовали методами локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP, рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре STOE STADI P, рентгеноструктурного анализа (РСА) по монокристаллу на дифрактометре Bruker – APEX-II CCD и дифференциального термического анализа (ДТА) на сканирующем калориметре производства фирмы NEITZCH Leading Thermal Analysis STA 449 F1

Jupiter Platinum RT. Для группы соединений проведены измерения намагниченности и магнитной восприимчивости в постоянном и переменном магнитных полях в широком температурном диапазоне, а также получены полевые зависимости магнитной восприимчивости.

На основе всей полученной информации из рентгенофазового (РФА), рентгеноструктурного (РСА) и локального рентгеноспектрального (ЛРСА) анализов были установлены структуры всех синтезированных соединений. Была выявлена зависимость между химическим составом интерметаллидов и особенностями их кристаллической решетки. Для изученных систем R-Ru-In были построены диаграммы изотермических сечений тройных фаз. Магнитные измерения позволили определить температуры и типы магнитных фазовых переходов в исследуемых соединениях. Сопоставление данных рентгенодифракционных экспериментов и магнитных измерений показало наличие связи между составом, структурой и магнитными свойствами соединений из систем R-Ru-In. По результатам ДТА определены температуры плавления интерметаллидов и установлен характер их плавления.

[1] Wang X., Wang L., Gulay N.L., Li L., Pöttgen R., 2024, J. Magn. Magn. Mater. **589.** 1-6
[2] Pöttgen R., Janka O., Chevalier B., 2016, Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. **71.** 165-191
[3] Sedelnikov D., Pavlova V., Kurenbaeva Zh., Efimov N., Murashova E., 2024, J. Solid State Chem. **337.** 124813

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЖИМАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА СТРУКТУРНУЮ ЭВОЛЮЦИЮ ГМЕЛИНИТА

Сереткин Ю.В.
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, РФ
Новосибирский гос. университет, Новосибирск, РФ
yuvs@igm.nsc.ru

Цеолит гмелинит, $Na_{1.39}K_{0.01}Ca_{0.21}(H_2O)_{5.87}[Al_{1.82}Si_{4.18}O_{12}]$, пространственная группа $P6_3/mmc$, a = 13.75118(13), c = 10.05736(11) Å, V = 1647.00(4) Å^3, Z = 4, изучен методом рентгеноструктурного анализа при нормальных условиях, а также при сжатии до 5 ГПа в проникающей (водосодержащей) и непроникающей (жидкий парафин) средах.

Сжатие в водосодержащей среде сопровождается заселением двух исходно вакантных позиций H_2O. Первая из них, расположенная в центре 12-членного кольца и входящая в координационное окружение катиона, заселяется уже при 0.14 ГПа одновременно с размещением молекул H_2O в позицию с неполным заселением. Присутствие молекул H_2O во второй позиции, расположенной в центре двойного 6-членного кольца и не связанной с катионами, отмечено при 1.23 ГПа. В процессе индуцированной давлением гидратации содержание H_2O увеличивается примерно на 0,5 молекулы на ф.е.

Высокая симметрия гмелинита ограничивает возможности деформации каркаса при сжатии, и, очевидно, вблизи 3-х ГПа они исчерпаны. Большее сжатие структуры возможно лишь при понижении симметрии. Выше 3-х ГПа в области постоянного состава гмелинит испытывает фазовый переход 1-го рода. Симметрия фазы высокого давления ромбическая, пр. группа *Cmcm*, объем элементарной ячейки удвоен. Переход сопровождается дифференциацией *a*- и *b*-параметров гексагональной субъячейки. Объем высокогидратированного гмелинита при фазовом переходе уменьшается слабо; среднее значение угла T–O–T даже несколько увеличивается из-за деформации 12-тичленных колец.

Анизотропия сжатия структуры фазы высокого давления определяется особенностями деформации сдвоенных 6-членных колец, формирующих каркас. Кольца в процессе перехода вытягиваются вдоль **b**-оси, сжимаясь в направлении **a**. В результате углы T–O–T при исходно эквивалентных атомах O1 и O10 принимают значения 152 и

145° соответственно. Значения углов при двух других мостиковых атомах кислорода кольца, O2 и O20, разнятся еще сильнее: 137 и 172° соответственно. При дальнейшем повышении давления сжатие структуры, как и ранее, осуществлялось разворотом алюмокремнекислородных тетраэдров друг относительно друга с уменьшением углов T–O–T.

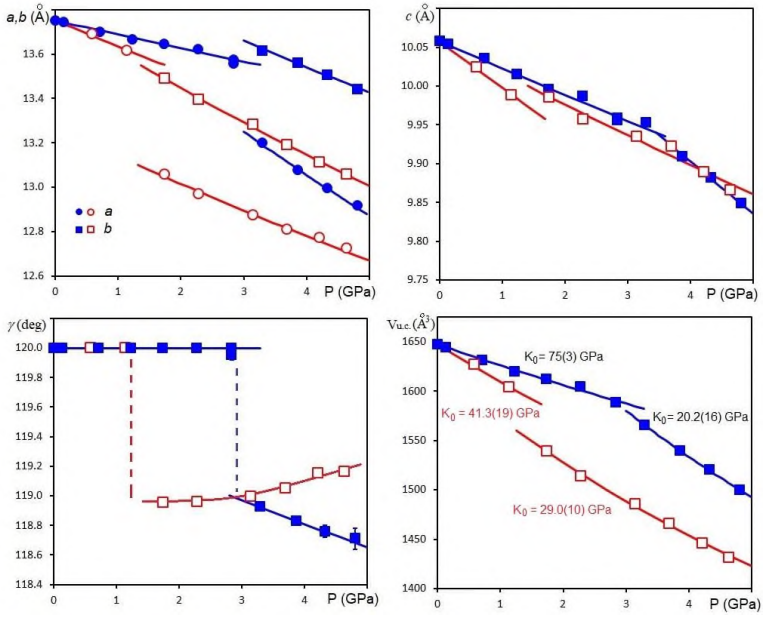


Рис. 1. Параметры гексагональной э.я. гмелинита при сжатии в проникающей (■,●) и непроникающей (○,□) средах.

При сжатии в безводной среде гмелинит также испытывает переход, но при существенно меньшем давлении – 1.75 ГПа. Переход сопровождается сжатием вдоль **a**-оси псевдогексагональной ячейки; среднее значение угла T–O–T при переходе уменьшается на 2.5°.

Обсуждаются особенности структурной эволюции в зависимости от состава сжимающей среды.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН FWZN-2026-0016.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $(Cu,Ni)Pd_3(Bi,Te)_4$: НОВЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ТИП НА БАЗЕ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКИ

Сереткин Ю.В.[1,2,@], Калугин В.М.[3]

[1]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, РФ*

[2]*Новосибирский гос. университет, Новосибирск, РФ*

[3]*Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов, Москва, РФ*

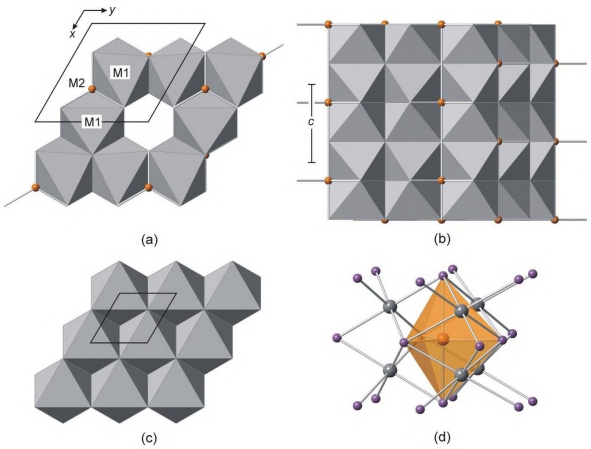
[@] yuvs@igm.nsc.ru

Методом монокристального рентгеноструктурного анализа изучен (Cu,Ni)-содержащий котульскит состава $Cu_{0.42}Ni_{0.41}Pd_{3.10}Pt_{0.11}Bi_{2.81}Te_{0.61}Sb_{0.46}Sn_{0.09}$, отобранный из сульфидной жилы Октябрьского PGE-Ni-Cu месторождения (Красноярский край).

Распределение атомов по структурным позициям выполнено на основании результатов химического анализа с учетом межатомных расстояний. Заселенность всех смешанных позиций была уточнена при условии их полного заселения.

Симметрия (Cu,Ni)-содержащего котульскита гексагональная, пространственная группа $P6_3/mmc$, a = 8.2703(5), c = 5.6789(5) Å, V = 336.38(5) Å^3, Z = 2. Идеализированная кристаллохимическая формула минерала может быть представлена как $(Cu,Ni)^{[3+2]}Pd_3^{[6]}Bi(Bi,Te)_3$. (Bi,Te)-подрешетка аналогична анионным подрешеткам соединений типа NiAs и Ni_2In, включая природный котульскит Pd(Bi,Te) [1]; соединения различаются распределением катионов. Атомы Bi и Te образуют двухслойную плотнейшую упаковку. В структуре котульскита атомы палладия занимают все октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки, тогда как в изученной структуре заселены лишь три четверти октаэдрических междоузлий (M1 – см. рис.); оставшаяся четверть пустот вакантна. Атомы меньших размеров (Cu и Ni) вместе с небольшой долей палладия размещены в позициях M2 в плоскости (Bi,Te)-слоя между тремя атомами слоя. Их координация дополняется до тригонально-бипирамидальной (3+2) двумя атомами из верхнего и нижнего слоев. Полиэдр $M2Bi_3(Bi,Te)_2$ имеет общие грани с шестью соседними октаэдрами $M1(Bi,Te)_6$; в результате расстояния M1–M2 сопоставимы с расстояниями M2–Bi. Такое тригонально-бипирамидальное расположение катионов встречается в соединениях типа Ni_2In. Их структуры характеризуются полным заполнением всех

октаэдрических междоузлий гексагональной плотнейшей упаковки, а также тригонально-бипирамидальных позиций – полностью в Ni_2In или частично в $Ni_{1+\delta}Sn$ [2,3].



Структура (Cu,Ni)-котульскита в проекции на плоскости (001) (a) и (100) (b). Для сравнения на (c) приведена структура котульскита. На (d) показана тригональная бипирамида $(Cu,Ni)Bi_3(Bi,Te)_2$ в окружении ближайших шести октаэдров $Pd(Bi,Te)_6$.

Заселение атомами Cu позиций с тригонально-бипирамидальной координацией приводит к искажению плотнейшей упаковки. Для организации приемлемых межатомных расстояний атомы упаковки смещаются относительно позиций катионов. Это приводит к сжатию октаэдрических пустот, образованных смещенными атомами: расстояние от центра вакантных междоузлий до позиций атомов упаковки составляет ≈ 2,5 Å, в то время как длина связи Pd–(Bi,Te) в занятых октаэдрах составляет 2,78–2,92 Å. Такое распределение катионов в структуре (Cu,Ni)-содержащей фазы определяет удвоение параметров *a* и *b* элементарной ячейки по сравнению с метрикой котульскита.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН FWZN-2026-0016.

[1] Генкин А.Д. и др. , 1963, Записки Всесоюз. мин. об-ва. **92.** 33
[2] Leineweber A. et al., 2004, J. Solid State Chem. **177.** 936
[3] Leineweber A., 2009, J. Solid State Chem. **182.** 1846

РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ $LiCaAlF_6:Eu^{2+}/Eu^{3+}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Сидоров И.Д.[1@], Зубарева А.М.[1], Шавельев А.А.[1], Низамутдинов А.С.[1]
[1]*Казанский федеральный университет, Институт Физики, Казань, Россия*
[@] Sidorov.I.D@mail.ru

Фторидные кристаллы, в частности, кристаллы $LiCaAlF_6$, занимают особое место в современной оптике и физике твердого тела благодаря прозрачности в ультрафиолетовом и видимом диапазонах, низким энергиям фононов и высокой радиационной стойкости [1]. Благодаря этому матрица $LiCaAlF_6$ является перспективным материалом для детектирования нейтронов и ионизирующего излучения. Например, при легировании данной матрицы были получены стинцилляторы с ионами Eu^{2+} [2-4]. Однако информации о специфике легирования данной матрицы ионами Eu^{3+} довольно мало, ведь существует проблема неизовалентного замещения (Ca^{2+} на Eu^{3+}). Оптимизация характеристик роста позволяет получить новые функциональные материалы.

Целью работы является исследование фазового состава и спектрально-кинетических характеристик монокристаллов $LiCaAlF_6$ с ионами Eu, выращенных при различных условиях.

Кристаллы были выращены методом Бриджмена в графитовых тиглях в атмосфере CF_4 или политетрафторэтилена. Также было исследовано влияние в качестве компенсаторов заряда соединений NaF и BiF_3 в шихте.

В ходе работы были исследованы различные физические характеристики синтезированных материалов, а именно, фазовый состав, спектрально-кинетические характеристики. Также был исследован вопрос многоцентровости при неизовалентном замещении. Люминесценцию возбуждали лазерным излучением с длиной волны 266 нм. По полученным данным сделан вывод о позициях ионов европия Eu^{3+} в матрице $LiCaAlF_6$ и особенностях использования компенсаторов заряда (NaF и BiF_3) для управления замещением ионов Ca^{2+} ионами Eu^{3+}.

[1] Fedorov P. P., 2005, John Wiley & Son. Ltd.
[2] Shiran N. V.,2003, Journal of luminescence. **102.** 815

[3] Yanagida T., 2011, Optical Materials. **33.** 8-1243
[4] Yokota Y., 2018, Journal of Crystal Growth. **490.** 71

КОНФОРМАЦИОННО-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ПОЛИЭТИЛЕНА

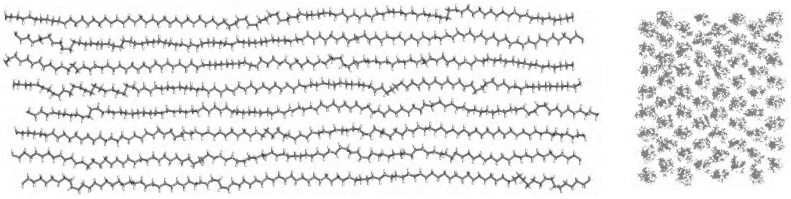
Султанов В.И.[@], Атражев В.В., Дмитриев Д.В.
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
[@] vadim-sultanov@deom.chph.ras.ru

В определённых условиях между орторомбическим полиэтиленом и расплавом существует ещё одна твёрдая фаза. В частности, в волокнах, получаемых в аппарате Куэтта из раствора полиэтилена с параметрами $\overline{M}_w = 1.5 \cdot 10^6$, $\overline{M}_n = 1.0 \cdot 10^5$ в *n*-ксилоле, при минимальном натяжении, обеспечивающем прямолинейную форму волокон, она существует при атмосферном давлении в интервале температур 150–180 °C [1].

Эта фаза относится к конформационно разупорядоченным кристаллам по классификации Вундерлиха [2]. Иначе их называют ко́ндис-кристаллами от condis = conformationally disordered. В полимерных кристаллах конформации двугранных углов вдоль главной цепи имеют строгую повторяющуюся последовательность, в то время как в полимерных кондис-кристаллах последовательность конформаций имеет случайный характер. Это приводит к отсутствию трёхмерной трансляционной симметрии, так что, строго говоря, кондис-кристалл кристаллом не является. Однако каждая полимерная цепь располагается вблизи некоторой воображаемой прямолинейной оси, и эти оси для разных цепей параллельны и образуют гексагональную упаковку. Этого оказывается достаточно, чтобы на порошковых рентгеновских диффрактограммах наблюдался чёткий пик, соответствующий плоскостям (110) и (200) гексагональной решётки. При этом прочих пиков не наблюдается, что говорит об отсутствии периодичности в направлении цепей.

Нами было проведено молекулярно-динамическое моделирование кондис-кристаллического полиэтилена в силовом поле COMPASS с использованием квантового термостата [3] и баростата Паринелло-Рамана. Визуализация кондис-кристалла представлена на Рис. 1. Полученная температура фазового перехода из кристалла в кондис-кристалл совпала с экспериментальной [1]. Диффрактограмма, рассчитанная по методу [4] из изотермической молекулярно-динамической траектории кондис-кристалла ($T = 160$ °C), содержит единственный пик при $2\theta = 20.5°$. Кондис-кристалл испытывает сильное

тепловое расширение в плоскости, перпендикулярной цепям. На Рис. 2 показана температурная зависимость поперечного параметра решётки $a_{xy} = \sqrt{ab/2}$ (корень из площади поперечного сечения, приходящегося на одну цепь). Скорости роста a_{xy} до и после перехода различаются почти в 6 раз, что хорошо согласуется с температурными зависимостями соответствующих пиков на экспериментальных диффрактограммах [1].



(а) **(б)**

Рис. 1 Визуализация кондис-кристалла полиэтилена при 160 °C: (а) фронтальный (один слой цепей) и (б) торцевой вид.

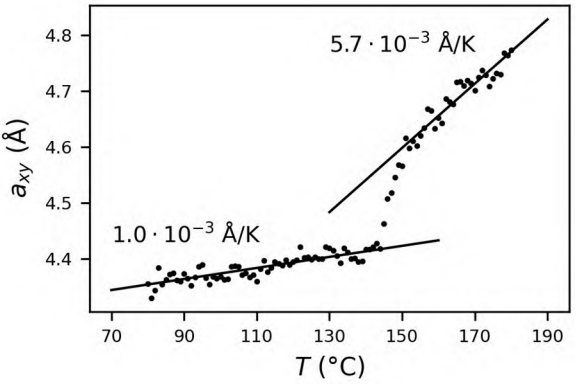


Рис. 2. Температурная зависимость поперечного параметра решётки.

Работа выполнена в рамках гос. задания НИОКТР № 125020401357-4.

[1] Pennings A.J., Zwijnenburg A., 1979. J. Polym. Sci.: Polymer Phys. Ed. **17.** 1011–1032

[2] Wunderlich B., 1999. Thermochim. Acta. **340**. 37–52

[3] Dammak H. et al., 2009. Phys. Rev. Lett., **103**, 190601

[4] Coleman S.P., Spearot D.E., Capolungo L., 2013. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **21**. 055020

РОЛЬ КОМБИНАЦИИ ЛЕГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ В ФОРМИРОВАНИИ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$:Mg:B и $LiNbO_3$:Zn:B

Кадетова А.В.[1,2@], Титов Р.А.[1], Токко О.В.[2], Зазуля Е.В.[2], Смирнов М.В.[1], Сидоров Н.В.[1], Палатников М.Н.[1]

[1]*ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

[2]*ПетрГУ, Петрозаводск, Россия*

[@] a.kadetova@ksc.ru

Кристалл ниобата лития ($LiNbO_3$, LN) - нелинейно-оптический материал с достаточно развитой дефектной структурой. Кристалл LN обладает структурой псевдоильменита. LN является фазой переменного состава, поэтому в реальных кристаллах, в том числе в кристалле конгруэнтного состава (CLN, величина стехиометрии R=[Li]/[Nb]=0.946), формируется ансамбль точечных структурных дефектов, наличие которых часто ограничивает его практическое применение. Наиболее часто встречаемые точечные дефекты кристалла LN - дефекты Nb_{Li}^{4+} (Nb в позиции лития), присутствие которых вносит вклад в искажение фронта электромагнитной волны, проходящей через кристалл (эффект фоторефракции или «optical damage»).

Уменьшить концентрацию дефектов Nb_{Li}^{4+} и понизить эффект фоторефракции можно двумя способами. Первый заключается во введении в структуру LN 5-6 мол.% нефоторефрактивных катионов металлов (Me - Zn^{2+}, Mg^{2+}), которые замещают дефекты Nb_{Li}^{4+} с образованием Me_{Li}^{+} и локализуются в кислородных октаэдрах NbO_6 / VO_6 (V – вакансия). Это приводит к проявлению концентрационных порогов (КП), при которых изменяются структурные характеристики и модели расположения собственных и примесных дефектов. В кристаллах LN:Me, содержащих высокую концентрацию легирующего элемента, наблюдается снижение оптической и композиционной однородности. Второй способ разработан в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН и заключается в выращивании кристаллов LN из боросодержащего расплава конгруэнтного состава. Кристаллы LN:B($\approx 10^{-4}$ мол.%), по сравнению с кристаллами CLN, обладают величиной R≈1 и меньшим количеством дефектов Nb_{Li}^{4+}. Кристаллы LN:B также характеризуются достаточно высокой оптической и композиционной однородностью.

Двойное легирование позволяет оказать совокупное воздействие на структуру и свойства кристаллов LN. Методом

рентгеноструктурного анализа было показано, что в кристаллах LN:Mg:B, полученных по технологии твёрдофазного легирования (SP), формируются дефекты Nb_{Li}^{4+}, Nb_V^{5+} и Mg_{Li}^{+}. В кристаллах, полученных по технологии гомогенного легирования, дополнительно обнаруживается дефект Mg_V^{2+} (Mg в вакантном кислородном октаэдре) [1, 2]. Последнее снижает структурную однородность кристаллов. При этом в кристаллах LN:Mg:B в качестве компенсатора избыточного положительного заряда решетки выступают вакансии в положении ниобия (V_{Nb}^{5-}), а R таких кристаллов ≈1 (от 0.965 до 1.014) [2]. Проведённые модельные расчёты кристаллов LN:Mg:B показали, что метод SP более предпочтителен при синтезе кристаллов, обладающих свойствами кристаллов двойного легирования [2].

Кристаллы LN:Zn:B исследованы в меньшей степени и, в отличие от LN:Zn, обладают более высоким сопротивлением повреждению лазерным излучением и степенью концентрационной и оптической однородности [3]. При этом аномалии концентрационного распределения Zn в области КП (≈ 6.8 мол.%), характерные для LN:Zn, отсутствуют в кристаллах LN:Zn:B в аналогичном концентрационном диапазоне Zn, что свидетельствует о положительном влиянии катионов бора на структуру расплава и кристаллов LN:Zn:B [3]. Однако при содержании в расплаве ≈ 6.8 мол.% Zn были обнаружены слабые аномалии в концентрации OH^--групп кристаллов LN:Zn:B [3]. При этом V_{Nb}^{5-} в кристаллах LN:Zn:B, как и в LN:Mg:B, компенсируют положительный заряд дефектов структуры [4].

В связи с этим актуально проведение дополнительных исследований методами рентгеноструктурного анализа и модельных расчётов с целью более полного понимания влияния комбинации металла Zn и неметалла B на особенности структуры кристаллов LN:Zn:B. Особое внимание в работе будет уделено сравнению данных рентгеноструктурного анализа и модельных расчётов кристаллов LN:Mg:B и LN:Zn:B.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 24-13-20004.

[1] Palatnikov M.N. et al., 2023, Materials. **16.** 4541-13

[2] Titov R.A. et al., 2025, Materials. **18.** 436-2

[3] Palatnikov M.N. et al., 2025, Opt. Quantum Electron. **57.** 491-9

[4] Токко О.В. и др., 2026, XV Междунар. конф. по фотон. и информ. опт.: сб. науч. тр. 478

ВАНАДАТО-НИОБАТЫ КАЛЬЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ВИТЛОКИТА

Титков В.В., Лазоряк Б.И.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
vlatitkov@yandex.ru

Ванадаты кальция со структурой типа витлокита проявляют сегнетоэлектрические свойства и характеризуются высоким нелинейным откликом. Благодаря структурным особенностям возможны как катионные, так и анионные замещения, что позволяет исследовать влияние различных элементов на нелинейно-оптические свойства. Значительные расстояния между люминесцентными центрами исключают концентрационное тушение люминесценции, что обуславливает перспективность этих соединений в качестве люминофоров.

Введение ниобия в структуру витлокитоподобных соединений улучшает их нелинейно-оптические и люминесцентные свойства [1,2]. Однако, степень замещения V^{5+} на Nb^{5+} ограничена 2-5%, что сильно сужает возможности модификации состава и изменения свойств материалов.

В рамках работы исследованы системы твёрдых растворов ванадато-ниобатов кальция с замещениями на катионы различной валентности (Na^{+}, K^{+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Eu^{3+}), установлены пределы введения Nb^{5+} в структурном типе витлокита. Исследование методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) показало незначительный рост интенсивности сигнала при увеличении содержания Nb^{5+}. Интенсивность люминесценции катионов Eu^{3+} значительно увеличивалась при введении Nb^{5+} в структуру.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00148.

[1] Titkov V.V. et. all, 2022, J. Solid State Chem. **308.** 122884.
[2] Титков В.В., АПФМ-2025

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ГЕРМАНИЯ НА РОСТ МОНОКРИСТАЛЛА ФЕРРОБОРАТА

Титова В.Р.[1,@], Золотов А.О.[1]
[1]*ИФ СО РАН им. Л.В. Киренского подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия*
[@] bb1995@mail.ru

Исследование было направлено на кристаллообразования соединений со структурой хантита $ReM_3(BO_3)_4$ (Re = Gd, Y, Ho: M = Cr, Fe, Ga) и их фазовых равновесий в многокомпонентных раствор-расплавных системах на основе Li_2O - WO_3 - B_2O_3. Соединение $GdFe_3(BO_3)_4$, характеризуются необычными магнитными и магнитоэлектрическими характеристиками, благодаря чему привлекают внимание исследователей и разработчиков в связи с возможностью их использования в различных направлениях и по сей день [1].

Раствор-расплавным методом был выращен монокристалл $GdFe_3(BO_3)_4$ на основе Li_2WO_4. Далее методом спонтанной кристаллизации фиксировали фазы хантита с постепенным введением в состав оксида GeO_2, шагами по 1%, 2,5%, 5%. На каждом шаге определяли параметры кристаллизации и условия устойчивого роста. Благодаря рентгеноструктурному анализу для образцов $GdFe_3(BO_3)_4$:Ge определяли пространственную группу и параметры ячейки.

После очередного добавления оксида GeO_2 = 5,405 г (3,79% ат) в раствор-расплав, температура гомогенизации повысилась, а температура насыщения была равна $T_{нас} = 969^0$C. Выросшие кристаллы имели тетрагональную форму и светло-желтый оттенок.

На данном этапе роста с добавлением оксида германия GeO_2 были установлены изменения в параметрах решетки и объема кристалла, по сравнению с начальными данными для соединения $GdFe_3(BO_3)_4$ на основе Li_2WO_4 (таблица 1).

Таблица 1 Основные параметры обработки и очистки образцов $GdFe_3(BO_3)_4$:Ge

Вещество	$GdFe_3(BO_3)_4$	$CaWO_4$
Пространственная группа	R32	I41/a
a, Å	9.5535(4)	5.1452(4)

c, Å	7.5760(4)	11.246(1)
V, Å^3	598.6(1)	297.71(3)
$R_{wp,}$ %	5.056	16.716
R_B %	0.928622865	19.5526596
Gof	2.436	6.967

С помощью рентгеноструктурного анализа, мы определили, что наш образец близок со структурой шеелита $CaWO_4$. Опираясь на литературные данные, кристалл $NaGd(WO_4)_2$ имеет производную структуру от структуры шеелита $CaWO_4$ [2] и состоит из $[WO_4]^{2-}$ — тетраэдров, при этом катионы Na^+ и Gd^{3+}, замещающие Ca^{2+}, находятся внутри сильно искаженного восьмикратного кислородного окружения. И мы видим, что параметры ячейки и пространственная группа кристалла, которые указаны в таблице 1, схожи с образцом данной формулы: «$GdFe_3(BO_3)_4$:Ge (3,79% ат)». Мы предполагаем, что произошло замещение ионов железа и германия. Но точной формулы данного кристалла, пока описать невозможно. Только после дополнительных исследований и проверок в отношении данного кристалла.

[1] Vasiliev A.N. et al., 2006, Low Temperature Physics. **32.** 735-747
[2] Зыкова М.П. и др., 2019, ФТТ. **61.** 2400-2404

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 25-12-20011 (https://rscf.ru/project/25-12-20011/), Красноярского краевого научного фонда по договору № 50.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ БЕНЗОАТ- И ФЕНИЛАЦЕТАТ-ИОНОВ В КОМПЛЕКСАХ 3d-МЕТАЛЛОВ

Фомина В.А.[1,@], Карасев М.О.[1], Пушкин Д.В.[1]

[1]*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, г. Самара, Россия*

[@] vlad.slava.f@yandex.ru

Осуществлен кристаллохимический анализ бензоат- и фенилацетатсодержащих комплексов 3d-металлов с использованием полиэдров Вороного-Дирихле. В качестве центральных атомов-комплексообразователей выступали 3d-металлы от Ti до Zn (в случае фенилацетат-ионов все, кроме атомов V). Кристаллографическая информация была взята из базы данных CCDC [1].

Согласно полученным данным, в 778 бензоат- и 60 фенилацетатсодержащих соединениях 1840 и 130 кристаллографически неэквивалентных рассматриваемых иона по отношению к атомам 3d-металлов проявляют 8 и 7 типов координации соответственно (табл. 1). Обозначение типа координации лиганда дано в соответствии с [2].

Таблица 1. Типы координации бензоат- и фенилацетат-ионов*

Тип координации лиганда	Бензоат-ионы		Фенилацетат-ионы	
	N	X, %	N	X, %
M^{1}	358	19.5	27	20.8
M^{2}	–	–	2	1.5
B^{2}	1168	63.5	77	59.2
B^{3}	18	1.0	2	1.5
B^{4}	2	0.1	–	–
B^{01}	184	10.0	15	11.5
B^{11}	39	2.1	6	4.6
B^{21}	10	0.5	–	–
H^{000001}	61	3.3	1	0.8
Всего	1840	100	130	100

*N – число кристаллографических сортов ионов; X – содержание в выборке.

Как для бензоат-, так и для фенилацетат-ионов бидентатно-мостиковый тип B^{2} встречается наиболее часто (63.5 и 59.2%

соответственно). На втором месте находится тип координации M^1 (19.5 и 20.8%), а на третьем – B^{01} (10.0 и 11.5%).

Остальные типы координации лигандов составляют менее 5%. При этом типы координации B^4 и B^{21} реализуются лишь для бензоат-ионов, а тип координации M^2 – для 2 разных кристаллографических сортов фенилацетат-иона. Отметим, что в структурах 11 соединений в качестве донорных атомов бензойной или фенилуксусной кислот или метилбензоата выступали атомы С ароматического кольца (тип координации H^{000001}).

На основе правила 18 электронов дана количественная оценка электронодонорной способности бензоат- и фенилацетат-ионов по отношению к ионам 3d-металлов. Установлено, что при переходе по периоду слева направо с сохранением типа координации лиганда значение электронодонорной способности бензоат- и фенилацетат-ионов уменьшается. Реализация типов координаций, приводящих к образованию металлоциклов, также сопровождается падением электронодонорной способности рассматриваемых лигандов.

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSSS-2026-0007).

[1] Cambridge structural database system. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2023.

[2] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al., 2009, Acta Cryst. **B65.** 45-53.

НИТРИЛО-*трис*-МЕТИЛЕНФОСФОНАТЫ МЕТАЛЛОВ: СТРУКТУРНАЯ ТИПОЛОГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Чаусов Ф.Ф.[1,@], Ломова Н.В.[1], Казанцева И.С.[1]
[1]*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН*
[@] chaus@udman.ru

Проанализированы и обобщены данные о молекулярной и кристаллической структуре 107 координационных соединений *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлов с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой $N(CH_2PO_3H_2)_3$ (**NTP**) [1–3]. Как свободная NTP, так и её производные являются одними из крупнотоннажных продуктов современной химической промышленности. Эти соединения применяются как ингибиторы солеотложений, коррозии, биообрастаний, как осадители тяжёлых металлов, а также как промежуточные продукты в производстве функциональных материалов (твёрдых электролитов, люминофоров и др.)

Соединения *s-, p-, d-* и *f-* элементов с NTP в основном принадлежат к пяти структурным типам (**СТ**); остальные соединения имеют разнообразную и пока не систематизированную структуру. СТ I характерен для однозарядных ионов металлов, имеющих симметричную (например, Na^+, K^+, Cs^+, Ag^+) или близкую к симметричной (Tl^+) электронную оболочку; в основе структуры – комбинация четырех атомов металла, каждый из которых окружен атомами кислорода двух дважды депротонированных кислотных остатков NTP. Координационные полиэдры (**КП**) каждого из четырёх атомов металла – октаэдры, попарно различающиеся по геометрическим искажениям. При частичном замещении слабо поляризуемого иона K^+ на легко поляризуемый Tl^+ ион таллия заселяет преимущественно сильно искажённое координационное место, а ион калия – слабо искажённое. СТ II, характерный преимущественно для *d*-элементов, включает линейные полимерные цепи $[M(H_2O)_3\mu\text{-}NH(CH_2PO_3H)_3]_n$, в которых атомы металла соединены через фрагменты –O–P–O– остатков NTP-кислоты. Одна из PO_3-групп координационно связана с двумя атомами металла как мостик в главной полимерной цепи, другая PO_3-группа координирована только с одним атомом металла, а третья не участвует в координации иона металла и образует водородные связи, ответственные за кристаллическую упаковку комплекса. КП атома металла представляет

собой искаженный октаэдр; соединения, принадлежащие к СТ II, имеют моноклинную кристаллическую структуру, пр. гр. $P2_1/c$. СТ III, характерен для комплексов *d*-элементов с полностью депротонированными кислотными остатками NTP; структура этих соединений – гетеродесмическая, островная, образована попарно связанными комплексными анионами $[M\mathrm{N}(\mathrm{CH_2PO_3})_3]_2^{4-}$, которые связаны гидратированными внешнесферными катионами и сольватными молекулами воды. КП атома металла представляет собой обычно искаженную тригональную бипирамиду, только для никеля КП достраивается до октаэдра вследствие включения внутрисферной молекулы воды. Кристаллическая упаковка соединений СТ III – триклинная, пр. гр. $P\bar{1}$. Соединения СТ IV с линейно-цепной структурой и формулой $[M\mu\text{-}\mathrm{NH}(\mathrm{CH_2PO_3H})_2(\mathrm{CH_2PO_3})]_n\cdot(m\cdot n)\mathrm{H_2O}$, где число молекул воды на одно звено полимерной цепи m = 0–4, типичны для *f*-элементов. КП атома *f*-элемента – искаженный тригон-додекаэдр. СТ V характерен для комплексов *f*-элементов и кальция; для этих соединений характерна гетеродесмическая островная структура, образованная ионами $[M\{\mathrm{N}(\mathrm{CH_2PO_3})_3\}_2\mathrm{H}]^{8-}$, связанными гидратированными внешнесферными катионами и сольватными молекулами воды. В комплексах РЗЭ атом азота депротонирован и участвует в координационной связи с атомом металла, а в комплексе кальция атом азота остается протонированным и координационная связь *M*–N не образуется. КП атома металла – слегка искаженный ромбоэдр. Кристаллическая упаковка – моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$.

СТ и кристаллическая упаковка комплексного соединения зависит от степени протонирования кислотного остатка NTP, ионного потенциала и энергетических уровней электронных состояний металла-комплексообразователя, участвующих в формировании координационной связи.

Полученные результаты нашли применение для синтеза функциональных материалов с заранее заданной структурой и свойствами.

[1] Lomova N.V., Chausov F.F., Somov N.V., et al., 2020, Eur. J. Inorg. Chem. **2020**(13). 1211-21.

[2] Chausov F.F., Somov N.V., Lomova N.V., et al., 2025, in book: Phosphonate Chemistry, Technology, and Applications. Ed. K. D. Demadis. Elsevier. 203-24.

[3] Chausov F.F., Somov N.V., Kazantseva I.S., Rybin D.S., 2024, Eur. J. Inorg. Chem. **27**(28). e202400330.

НОВЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ В СИСТЕМЕ LA–CO–AL

Чернышев И.В.[1@], Нестеренко С.Н.[2], Турсина А.И.[2]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
[@]*chernyshev.i@berryland.ru*

Фазовые диаграммы являются важным инструментом в материаловедении, позволяющим получить представление о стабильных фазах и фазовых переходах при различных температурах, давлениях и составах. Диаграммы имеют решающее значение для расшифровки внутренней структуры материалов и прогнозирования их эксплуатационных характеристик.

Характер фазовых равновесий в системе La-Co-Al при 500 и 800 °C был исследован в 1996 году [1]. Авторы обнаружили только одно тройное соединение $LaCoAl_4$. Позднее было найдено еще одно соединение - $LaCo_2Al_8$ [2].

Однако большое количество двойных соединений в системе зачастую является предпосылкой для образования большого количества тройных соединений. На основании анализа фазовых равновесий в тройных системах, содержащих элементы-аналоги, были основания полагать, что должны существовать тройные интерметаллиды La – Co – Al как с высоким содержанием лантана, так и с высоким содержанием кобальта, существование которых еще не установлено, возможно, вследствие сосуществования в тройной системе как двойных соединений с высокими температурами плавления (CoAl - 1640 °C), так и легкоплавких эвтектик (500°C и 520°C в системе La-Co, 521°C в системе La-Al).

В результате исследования сплавов системы La–Co–Al при 400/600 °C методами рентгенофазового, рентгеноструктурного и микрозондового анализов было установлено существование и определены структуры 13 тройных соединений и одного двойного - $La_{17}Al_9$, описанного ранее как «La_2Al» [3] (таблица 1). Дифракционные монокристальные данные получали на автодифрактометрах CAD4 Enraf-Nonius (Ag Kα (λ = 0.56087 Å)), STOE STADI VARI PILATUS 100K (MoKα (λ =0.71073 Å)), Bruker D8 QUEST (детектор PHOTONII, MoKα (λ =0.71073 Å)). Структура соединения $La_4Co_5Al_2$ была определена из дифракционных данных от поликристаллического

образца (автодифрактометр Panalytical EMPYREAN (линейный детектор Xcelerator, немонохроматизированное излучение CuK_{α})).

Соединения с лантаном зачастую демонстрируют как большое структурное разнообразие, так и структурную оригинальность – они кристаллизуются в структурных типах, нехарактерных для других редкоземельных элементов. Во многих случаях именно соединения с лантаном являются родоначальниками новых структурных семейств. Интерметаллиды системы La – Co – Al наглядно продемонстрировали эту тенденцию – из 13 новых соединений только три относятся к известным структурным типам. Все остальные соединения представляют свои собственные, новые структурные типы.

Таблица 1. Кристаллографические данные новых соединений в системе La–Co–Al

Соединение	Пр. гр.	Параметры ячейки, Å, °		
		a	*b*, *β*	*c*
La_2CoAl_2	*Pbam*	14.987(18)	14.995(15)	4.1900(15)
La_2CoAl	*Pnma*	7.4927(8)	4.3087(7)	12.6572(14)
$La_4Co_3Al_3$	*Amm*2	4.148(5)	10.111(7)	10.601(7)
$La_4Co_5Al_2$	*Pnnm*	8.2997(11)	13.5982(15)	4.1160(6)
$La_3Co_5Al_2$	*P*4/*mcm*	8.1959(8)		23.082(7)
$La_6Co_7Al_7$	*P*4/*mcm*	8.2426(13)		23.768(10)
$LaCoAl_2$	*Cmcm*	4.100(2)	10.840(4)	7.097(3)
$LaCoAl_2$	*Cmcm*	4.107(4)	18.529(4)	12.365(4)
$La_4Co_{9.6}Al_{3.4}$	*P*4/*mbm*	8.2060(13)		8.989(2)
$La_4Co_7Al_{21}$	*C*2/*m*	40.346(2	4.0505(3) 103.396(2)	13.8182(9)
$LaCo_2Al_3$	*P*2/*m*	6.3724(5)	5.1845(4) 104.426(3)	12.7609(9)
$La_2Co_6Al_{19}$	*Imma*	4.1442(2)	12.1565(6)	17.1455(9)
$La_2Co_{10}Al_{35}$	*Pmn*2$_1$	8.0872(4)	14.3899(7)	12.4018(6)
$La_{17}Al_9$	*P*4/*mbm*	17.0254(6)		5.3645(3)

1. Guo Y. *et al*, 1996, J. Alloys Compd. 239. 83–87.
2. Watkins-Curry P. *et al*, 2015, Cryst. Growth Des. 15. 3293–3298.
3. Dan Peng *et al*, 2010, J. Alloys Compd. 507. 62-66.

РЕТИКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ ГОМОЛЕПТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНА И ПОЛИМОРФИЗМ ИХ КРИСТАЛЛОВ

Шевченко А.П.[1,3,@], Антонов И.О.[2,3]

[1]*Самарский государственный технический университет, Самара, Российская Федерация*

[2]*Самарский университет, Самара, Российская Федерация*

[3]*Самарский филиал Физического института РАН им. П.Н.Лебедева, Самара, Российская Федерация*

[@] shevchenkoap@smr.lebedev.ru

Изучение процесса самоорганизации атомов при образовании кристаллической структуры является важным направлением современных исследований, так как такие знания могут быть полезны при создании наноструктур, заданного состава и строения. Обычно, для решения этой задачи топологическими методами, кристаллическую структуру представляют в виде базовой сетки [1], узлы которой соответствуют геометрическим центрам тяжести структурных единиц или строительных блоков (building units) в англоязычных публикациях. Базовую сетку можно рассматривать как код для сборки структуры из соответствующих строительных блоков. Эта особенность привела к развитию ретикулярной химии и специализированных методов проектирования кристаллов, использующих базовые сетки в качестве шаблонов, которые необходимо дополнить соответствующими строительными блоками для достижения целевой архитектуры.

Чтобы исследовать механизмы сборки кристаллических структур гомолептических координационных соединений ацетилацетона *acac*H, мы подготовили выборку из 300 структурных исследований, собрали сведения о физических свойствах кристаллов и изучили особенности их строения методами ретикулярной химии. Топологические представления кристаллических структур как координационных соединений и в виде упаковок первичных и вторичных структурных единиц были рассмотрены. Все расчеты выполнены с помощью комплекса программ ToposPro [2].

Для поиска родства топологий упаковок впервые использован метод иерархической сборки [3], что позволило нам предложить новые критерии для классификации и однозначного определения

полиморфной модификации комплекса, а также установить ряд закономерностей строения кристаллов ацетилацетона и ацетилацетонатов металлов(III) состава Me(*acac*)$_3$. Мы обнаружили, что каждому полиморфу соответствует хотя бы один уровень сборки с определенной топологией, наличие которого отличает его от других полиморфов, как 10-ти координационная сетка с топологией **chb**, характеризующая α-фазу (Рисунок).

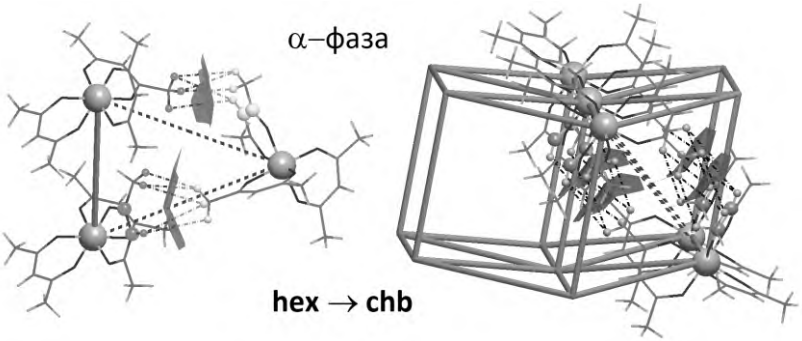


Рисунок. Слабые межмолекулярные взаимодействия, показанные на рисунке штрихпунктирными линиями, определяют образование α-фазы в кристаллической структуре Ti(*acac*)$_3$ (код CSD QAMCAI02) [4]. Представлен переход от **hex** сетки к **chb** сетке.

При этом общей особенностью комплексов Me(*acac*)$_3$ является наличие в сборке базовой сетки с топологией **hex**, что определяет их форма при октаэдрической координации атома металла, а также оптимальная упаковка зеркальных изомеров в кристалле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 25-13-00076).

[1] O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M., 2008, Acc. Chem. Res. **41**. 1782-89.

[2] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M., 2014, Cryst. Growth Des. **14**. 3576-86.

[3] Aman F., Asiri A.M., Siddiqui W.A. et al., 2014, CrystEngComm. **16**. 1963-70.

[4] Arslan E., Lalancette R.A., Bernal I., 2017, Struct. Chem. **28**. 201-12.

МАГНИЙ-ХРОМ-АЛЮМИНИЕВЫЕ ШПИНЕЛИ

Щербакова Г.И.[1,@], Драчев А.И.[1], Стороженко П.А.[1],
Варфоломеев М.С.[1,2], Похоренко А.С.[1]

[1]Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Российская Федерация, 105118, Москва, шоссе Энтузиастов, 38.

[2]Московский авиационный институт, Российская Федерация, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, 4.

[@] galina7479@mail.ru

Пиролизом хромоксанмагнийоксаналюмоксановых олигомеров, являющихся предшественниками компонентов (связующие для матриц, волокна, покрытия, порошки и т.п.) модифицированных хромом керамокомпозитов шпинельного состава [1], в которых атом хрома встроен в молекулярную структуру олигомера, впервые синтезированы магний-хром-алюминиевые шпинели $Mg_{0,967}Al_{1,985}Cr_{0,048}O_4$ и $Mg_{0,75}Al_{1,3125}Cr_{0,9375}O_4$ с гранецентрированной кубической решеткой sg=Fd-3m/2, для них впервые рассчитаны кристаллографические параметры [2].

Установлено, что у шпинели $Mg_{0,967}Al_{1,985}Cr_{0,048}O_4$ с малым содержанием хрома, процесс кристаллизации начинается при 700 ºС: наблюдается образование кристаллитов размером 3±1 нм. Пиролиз при 1500 ºС приводит к росту размера кристаллитов (14±2 нм), при дальнейшем повышении температуры до 1700 ºС рост размера кристаллитов стабилизируется (14±2 нм) [2].

Для шпинели $Mg_{0,75}Al_{1,3125}Cr_{0,9375}O_4$, содержащей большее количество хрома, образование кристаллитов (4±1 нм) начинается при 600 ºС и полностью завершается при нагреве до температуры 900 ºС. При этом при повышении температуры до 1500 ºС, с ростом размеров кристаллитов (12±3 нм) происходит уменьшение периода элементарной ячейки. При дальнейшем повышении температуры до 1700 ºС продолжается рост размера кристаллитов (36±4 нм), а период элементарной ячейки стабилизируется, что характерно для достаточно больших структур, когда значения объемной энергии значительно превышают поверхностную энергию [2].

[1] Щербакова Г.И. и др. 2026. Изв. АН Сер. хим. ***75***. 99-111.

[2] Щербакова Г.И. и др. 2026. Изв. АН Сер. хим. ***75***. 740-750.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ВИСМУТА САМАРИЕМ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{4-x}Sm_xTi_3O_{12}$ (x = 0.4, 0.8, 1.2)

Васильев Г.В.*, Исмаилов Д.Д.
Институт цветных металлов СФУ, Красноярск, Россия
E-mail: yormundgard@gmail.com

Твёрдые растворы на основе титаната висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$, относящиеся к семейству слоистых перовскитов, представляют интерес как сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические материалы. Ранее нами было изучено влияние замещения висмута неодимом и празеодимом на кристаллическую структуру и теплоёмкость [1, 2]. В настоящей работе методом рентгеновской дифракции исследованы твёрдые растворы $Bi_{4-x}Sm_xTi_3O_{12}$ (x = 0.4, 0.8 и 1.2), полученные высокотемпературным твердофазным методом.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (CuKα-излучение, линейный детектор VANTEC) в интервале углов 8–140° 2θ с шагом 0.014°. Уточнение кристаллической структуры выполняли методом Ритвельда в программе TOPAS 3. В качестве стартовой модели использовали структурные данные для $Bi_4Ti_3O_{12}$ [3]. При уточнении учитывали асимметрию пиков, шероховатость поверхности и преимущественную ориентацию (сферические гармоники 8-го порядка).

Все рефлексы на рентгенограммах для составов x = 0.4 и 0.8 индицируются в орторомбической пространственной группе *Aba*2, рентгенограммы приведены на рис. 1. Параметры элементарных ячеек и факторы недостоверности приведены в табл. 1. Уточнение заселённостей позиций висмута показало, что атомы самария статистически замещают висмут в двух кристаллографических позициях. Полученные значения межатомных расстояний и координационных полиэдров соответствуют литературным данным для аналогичных фаз. Структура $Bi_{2.8}Sm_{1.2}Ti_3O_{12}$ описывается тетрагональной пространственной группой $P4_2/nmc$, что согласуется с нашими предыдущими исследованиями при замещении висмута неодимом и празеодимом [1, 2]. Изменение структуры можно объяснить уменьшением искажений кислородных октаэдров вследствие меньшего ионного радиуса Sm^{3+} по сравнению с Bi^{3+}.

Таким образом, наблюдаемое изменение симметрии с орторомбической на тетрагональную для $Bi_{4-x}Sm_xTi_3O_{12}$ при $x \approx 1.2$

подтверждает общую закономерность для замещения висмута редкоземельными элементами иттриевой подгруппы.

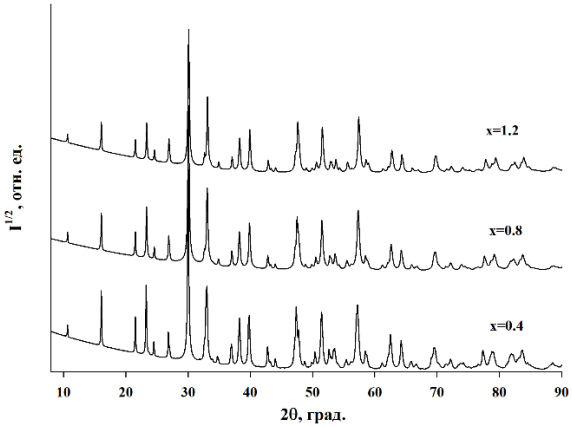


Рисунок 1. Рентгенограммы $Bi_{4-x}Sm_xTi_3O_{12}$

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения $Bi_{4-x}Sm_xTi_3O_{12}$

Состав (x)	0.4	0.8	1.2
Пр. гр.	*Aba*2	*Aba*2	$P4_2/nmc$
a, Å	32.8397(1)	32.8463(18)	3.80957(19)
b, Å	5.42833(15)	5.4057(3)	–
c, Å	5.40372(15)	5.3960(4)	32.790(2)
V, Å^3	963.29(5)	958.10(10)	475.87(5)
R_{wp}, %	7.27	7.27	6.58
R_{Bragg}, %	1.42	1.07	1.16
χ^2	1.76	1.81	1.29

1. Denisova L.T., Kargin Yu.F., Chumilina L.G., et.al., 2021., Inorg. Mater. **57**. 7. 749–754.
2. Denisova L.T., Kargin Yu.F., Chumilina L.G., et.al., 2020. Inorg. Mater. **56.** 6. 630–637.
3. Dorrian J.F., Newnham R.E., Smith D.K., Kay B.M.I., 1972, Ferroelectrics. 3, 17–27.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской федерации на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2026-0011.