

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

Федерального исследовательского центра

«Кольский научный центр Российской

академии наук»

академик РАН



Кривовичев С.В.

«7» октября 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

о диссертации в виде научного доклада Аксенова Сергея Михайловича «Модулярность и топология минералов и неорганических соединений со смешанными анионами» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

ВЫПИСКА

из протокола № 1 заседания объединенного научного семинара по вопросам минералогии и кристаллографии Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр» РАН от 03 октября 2022 г.

В работе семинара приняли участие 20 (пять докторов наук и 12 кандидатов наук) человек, в том числе: председатель семинара академик РАН д.г.-м.н. Кривовичев С.В., учёный секретарь семинара к.х.н. Волков С.Н., член-корреспондент РАН д.х.н. Тананаев И.Г., д.х.н. Маслобоев В.А., к.г.-м.н. Паниковровский Т.Л., к.т.н. Калашникова Г.О., к.г.-м.н. Калашников А.О., к.г.-м.н. Михайлова Ю.А., к.г.-м.н. Коноплева Н.Г. и другие.

Семинар заслушал и обсудил доклад Аксенова С.М. «Модулярность и топология минералов и неорганических соединений со смешанными анионами» по материалам

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация выполнена в лаборатории арктической минералогии и материаловедения Центра наноматериаловедения Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр» Российской академии наук. В период подготовки диссертации соискатель работал в должности заведующего лабораторией (с октября 2021 года по настоящее время).

В 2012 г. в диссертационном совете Д 501.002.06 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова Аксенов С.М. защитил кандидатскую диссертацию на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография. Тема кандидатской диссертации Аксенова С.М. «Кристаллические структуры высокоупорядоченных минералов их поздних ассоциаций, связанных с магматическими комплексами».

Научный консультант – доктор физико-математических наук Чуканов Никита Владимирович, основное место работы: Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, должность: главный научный сотрудник лаборатории кинетической калориметрии.

По содержанию доклада были заданы вопросы Кривовичевым С.В., Тананаевым И.Г., Маслобоевым В.А., Паникоровским Т.Л., Калашниковой Г.О, Калашниковым А.О.:

- Насколько хорошо связаны теоретические расчеты миграции различных катионов в микропористых титаносиликатах семейства гетерофиллосиликатов с экспериментальными данными;
- Какие критерии применялись для определения топологического родства цеолитов с тетраэдрическими и гетерополиэдрическими каркасами;
- Возможно ли использование полученных данных для геометрического и/или квантовохимического предсказания новых типов цеолитоподобных материалов;
- Как коррелируют топологические особенности неорганических соединений с физическими свойствами соединений;
- Какие кристаллохимические принципы лежат при выборе того или иного типа упрощения катионных сеток; как решается проблема двух- и трехсвязности анионных лигандов для различных типов структур;
- Каким образом можно применять частоту встречаемости тайлингов при кристаллохимическом сравнении структур соединений различных химических классов, на которые докладчик дал исчерпывающие ответы

По итогам обсуждения представленной работы принято следующее заключение.

Актуальность работы.

Развитие современной кристаллографии и кристаллохимии подразумевает широкое использование компьютерных расчетов, позволяющих не только анализировать детали строения уже известных кристаллических структур, но и предсказывать новые. Более того, развитие квантово-химических расчетов, реализованных в большом числе методов, подходов и алгоритмов, позволяет моделировать новые кристаллические структуры соединений в широком интервале температур и давлений, а также прогнозировать их различные физические свойства.

Другим направлением современной кристаллографии является кристаллохимический дизайн новых материалов. В основе одного из подходов лежит поиск новых соединений, базирующийся на их контролируемом синтезе. Этот «синтонный» метод (или кластерный, представляющий комбинацию квантовохимических и топологических расчетов с использованием фундаментальных строительных единиц – «блоков» или т.н. «синтонов», – наиболее актуален для органических веществ и широко распространен в фармацевтической промышленности для поиска новых лекарственных препаратов. Результатом такого подхода может служить массовое изучение сравнительно нового класса соединений с металлоорганическими каркасами (MOF), сформированными за счет комбинации модулей различного типа, которые рассматриваются в качестве перспективных материалов с широкими вариациями их применений. Использование топологического анализа кристаллических структур таких соединений, базирующегося на методах и подходах дискретной кристаллографии, позволяет моделировать новые структуры и, в частности, и способы их «сборки» из блоков различного типа.

Аналоги такого кластерного подхода хорошо известны в современной структурной и минералогической кристаллографии, которые близки к хорошо известному «модулярному» подходу, рассматривающему кристаллические структуры минералов как совокупность объединения фундаментальных строительных единиц, повторяющихся от структуры к структуре. При этом структуры отдельных соединений могут быть результатом чередования как одного, так и нескольких типов таких блоков. Данный подход тесно связан с политипией, разупорядоченными OD-структурами (order-disorder – порядок/беспорядок) и полисоматическими сериями.

Еще одним параллельным развитием современной кристаллографии является детальный анализ кристаллических структур, а именно топологических особенностей катионных сеток, формирующих каркасы, что в области неорганической химии и минералогии наиболее актуально для изучения цеолитов и цеолитоподобных материалов. Данный подход, в основе которого лежит разбиение пространства на полиэдры Вороного-

Дирихле, реализован в программе ToposPro, которая позволяет в автоматическом режиме анализировать большое число кристаллических структур с различными типами химических связей. Ранее выполненный детальный анализ структурных типов природных и синтетических цеолитов с тетраэдрическими каркасами позволил установить особенности строения их каркасов, и, в частности, выявить наиболее встречающиеся тетраэдрические блоки – тайлинги. Большое число микропористых соединений характеризуется наличием каркасов, образованных с помощью TO_4 -тетраэдров и MO_n -полиэдров (M – преимущественно переходные металлы: Ti, Nb, Zr, Sn, Fe, Mn и др.; $n = 5, 6$) – так называемые *MT*-каркасы. Такие гетерополиэдрические цеолитоподобные материалы также характеризуются полезными физическими и химическими свойствами и вызывают интерес (особенно титаносиликаты) в качестве ионообменников из-за их эффективного (нередко селективного) поглощения ионов тяжелых металлов, в том числе токсичных и радиоактивных (например, Cs^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Hg^{2+} и др.), из водных растворов. Замена части тетраэдров полиэдрами лантаноидами приводит к проявлению одним материалом одновременно нескольких свойств – каталитических и оптических, что делает их привлекательными для использования в современной индустрии светодиодов в качестве селективных люминофоров.

Научная новизна работы.

Как уже было отмечено выше, цеолиты и цеолитоподобные материалы привлекают интерес благодаря широкому спектру физических и химических свойств. Развитие вычислительных методов позволило быстро анализировать большие объемы данных, в том числе связанные с особенностями строения кристаллических структур различных химических соединений. В рамках подхода к анализу топологии кристаллических структур, развиваемого проф. В.А. Блатовым и Д. Прозерпио ранее были рассмотрены кристаллические структуры классических цеолитов с тетраэдрическими каркасами и выделены наиболее встречаемые топологические единицы - тайлинги. Однако большое число цеолитоподобных соединений со смешанными каркасами так и остались не охарактеризованными, хотя по числу представителей они значительно превосходят тетраэдрические аналоги. Развивая общую теорию топологии и стехиометрии смешанных каркасов, был дан систематический анализ кристаллических структур природных и синтетических микропористых соединений с цеолитоподобными структурами. Были найдены родственные блоки (модули), повторяющиеся как в тетраэдрических, так и в гетерополиэдрических структурах. Сформулированные цели и задачи являются новыми для данного направления, что позволит внести весомый вклад в современную структурную и минералогическую кристаллографию и кристаллохимию. Известное направление

модулярной кристаллографии также получило свое развитие и было существенно обогащено новыми примерами, что способствовало выявлению новых фундаментальных закономерностей строения отдельных полисоматических групп.

Новизна всех результатов исследования подтверждается публикациями в научных журналах из списка Web of Science и Scopus.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы связана с более глубоким пониманием принципов строения природных и синтетических неорганических соединений, что позволяет выявлять основные кристаллохимические закономерности. Широкое применение топологических расчетов также позволило проанализировать особенности строения цеолитоподобных материалов с гетерополиэдрическими каркасами, что дало возможность для их дальнейшего сравнения с классическими цеолитами, характеризующимися наличием тетраэдрических каркасов. Применение методов модулярной кристаллографии и кристаллохимии, в сочетании с теоретическими топологическими расчетами, позволяет предсказывать новые гипотетические структурные типы соединений, а также анализировать их потенциальные физические и химические свойства. Все это определяет практическую значимость диссертационной работы, в которой решаются методологические проблемы поиска новых кристаллических структур и установления взаимосвязи состав-структура-свойства.

Положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности строения микропористых цеолитоподобных природных и синтетических соединений со смешанными каркасами позволили выявить их топологическое родство с классическими цеолитами с тетраэдрическими каркасами, что выражается в наличии общих типов тайлингов, в большинстве случаев соответствующих фундаментальным строительным единицам (FBU).

2. Модулярность строения природных и синтетических соединений является распространенным явлением, хорошо согласующимся с принципами минимальной структурной сложности, при этом модулярные структуры характеризуются близким набором фундаментальных строительных единиц.

3. Наличие в структурах повторяющихся модулей создает предпосылки к проявлению полисоматизма и формированию соответствующих полисоматических серий с большим числом гибридных структур. Дальнейшее использование подхода модулярной кристаллографии в комбинации с симметричным OD-анализом позволяет предсказывать как различные энергетически стабильные политипы, так и всевозможные гибридные структуры.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность представленных результатов определяется использованием комплекса современных методов анализа состава, структуры и свойств изучаемых минералов и синтетических соединений. Для теоретических расчетов использовались самые современные компьютерные программы, характеризующиеся высокой воспроизводимостью результатов. Все полученные результаты и сделанные на их основе выводы находятся в согласии с опубликованными в научной литературе данными о кристаллохимии и структурных особенностях неорганических кислородных соединений.

Результаты работы апробировались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2011, 2013, 2016, 2018; Приэльбрусье, 2021); International meeting «Order, Disorder and Properties of Oxides» (Лоо, 2012, 2013, 2014); Международный междисциплинарный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» (2018); Всероссийская молодежная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2012, 2015, 2018, 2020, 2021); Школы ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2013, 2018); Юшкинские чтения (Сыктывкар, 2013, 2014, 2016, 2018); III International Conference “Crystallogenesi s and Mineralogy” (Новосибирск, 2013); Conference on Raman and Luminescence Spectroscopy in Earth Sciences. CORALS-2013 (Вена, 2013); European Crystallographic Meeting (Варвик, 2013); 5th International Geoscience Student Conference (IGSC 5) (Нижний Новгород, 2014); International conference “Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals” (Екатеринбург, 2014; Апатиты, 2019); Байкальский материаловедческий форум (Улан-Уде, 2015, 2018); 8th International Siberian Early Career GeoScientist Conference (Новосибирск, 2016); Первый Российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016); Уральская минералогическая школа (Екатеринбург, 2017); XVIII Всероссийская школа – семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–18) (Екатеринбург, 2017); Российская молодежная научно-практическая школа «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, 2017); The 6.5th Crystal Engineering and Emerging Materials Workshop of Ontario and Quebec (CEMWOQ-6.5) (он-лайн, 2020); IV Conference and School for Young Scientists “Non-ambient diffraction and nanomaterials” (NADM-4) (Санкт-Петербург, 2020); Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2021) (Москва, 2021); SIAM Conference on Mathematical Aspects of Materials Science - MS 21 (он-лайн, 2021); IUCr Congress (Прага, 2021); Международная конференция молодых ученых

«Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика» (Москва, 2021)

По материалам диссертации автор выступал с несколькими пленарными и “keynote” докладами на Международных конференциях: XXII Meeting of the International Mineralogical Association (IMA2018) (Мельбурн, 2018); 32nd European Crystallographic Meeting (Вена, 2019); MACSMIN: Mathematics and Computer Science for Materials Innovation (он-лайн, 2021).

Работа выполнена в рамках Государственных заданий, а также при финансовой поддержке грантов Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых №№ МК-4990.2014.5, МК-8033.2016.5, грантов Российского фонда фундаментальных исследований №№ 14-05-31150-мол-а, 16-05-00739-а, 16-35-60101-мол-а-дк, 18-29-12005 и Российского научного фонда №№ 15-17-30019, 19-77-10013, 20-77-10065.

Публикации по теме диссертации.

Основные результаты диссертационной работы достаточно полно изложены в 64 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, в том числе за последние 10 лет (2013-2022 гг.) – 3 обзора и 34 статьи в научных изданиях первого (Q1) и второго (Q2) квартилей, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

1. (Q1) Chukanov, N.V., **Aksenov, S.M.** & Rastsvetaeva, R.K. (2021). Structural chemistry, IR spectroscopy, properties, and genesis of natural and synthetic microporous cancrinite- and sodalite-related materials: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 323, 111098.
2. (Q1) Chukanov, N.V., **Aksenov, S.M.** & Pekov, I.V. (2023). Infrared spectroscopy as a tool for the analysis of framework topology and extra-framework components in microporous cancrinite- and sodalite-related aluminosilicates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 287(1), 121993.
3. (Q1) Chukanov, N.V., **Aksenov, S.M.**, Pekov, I.V., Chervonnaya, N.A., Varlamov, D.A., Ermolaeva, V.N. & Britvin, S.N. (2021). Ion exchange properties of natural titanium silicate caryochroite $(\text{Na,Sr})_3\{(\text{Fe,Mg})^{2+}_{10}(\text{OH})_6[\text{TiO}(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_{0.5}]_2\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ with a 1D system of parallel wide channels: Experimental study and theoretical analysis of the topochemical mechanisms. *Microporous and Mesoporous Materials*, 312, 110776.
4. (Q1) Topnikova, A.P., Eremina, T.A., Belokoneva, E.L., Dimitrova, O.V., Volkov, A.S. & **Aksenov, S.M.** (2020). Synthesis, crystal structure and topological features of microporous “anti-

zeolite” $\text{Yb}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$, a new cubic borate with isolated BO_3 -groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, 300, 110147.

5. (Q1) Zhang, L., **Aksenov, S.M.**, Kokot, A.M., Perry, S.N., Olds, T.A. & Burns, P.C. (2020). Crystal chemistry and structural complexity of uranium(IV) sulfates: synthesis of $\text{U}_3\text{H}_2(\text{SO}_4)_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{U}_3(\text{UO}_2)_{0.2}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{0.4} \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ with framework structures by photochemical reduction of uranyl. *Inorganic Chemistry*, 59, 5813–5817.

6. (Q1) Traustason, H., **Aksenov, S.M.** & Burns, P.C. (2019). The lithium water configuration encapsulated by uranyl peroxide cage cluster U_{24} . *CrystEngComm*, 21, 390–393.

7. (Q1) **Aksenov, S.M.**, Chukanov, N.V., Pekov, I.V., Rastsvetaeva, R.K. & Hixon, A.E. (2019). Crystal structure and topological features of manganonaujakasite, a mineral with microporous heteropolyhedral framework related to AlPO-25 (ATV). *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 128–132.

8. (Q1) Hickam, S., **Aksenov, S.M.**, Dembowski, M., Perry, S.N., Trastasson, H., Russell, M. & Burns, P.C. (2018). Complexity of uranyl peroxide cluster speciation from alkali-directed oxidative dissolution of uranium dioxide. *Inorganic Chemistry*, 57, 9296–9305.

9. (Q1) Dal Bo, F., Kohlgruber, T. Szymanowski, J.E.S., **Aksenov S.M.** & Burns P.C. (2018). $\text{Rb}_2[\text{Ca}(\text{NpO}_2)_2(\text{PO}_4)_2]$, the first mixed alkali-alkaline earth metals neptunyl(V) phosphate: crystal chemistry and sheet stereoisomerism. *Crystal Growth and Design*, 18, 7254–7258.

10. (Q1) **Aksenov, S.M.**, Mackley, S.A., Deyneko, D.V., Taroev, V.K., Tauson, V.L., Rastsvetaeva R.K. & Burns, P.C. (2019). Crystal chemistry of compounds with lanthanide based microporous heteropolyhedral frameworks: synthesis, crystal structures, and luminescence properties of novel potassium cerium and erbium silicates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 284, 25–35.

11. (Q1) Lazoryak, B.I., **Aksenov, S.M.**, Stefanovich, S.Yu., Dorbakov, N.G., Belov, D.A., Baryshnikova, O.V., Morozov, V.A., Manylov, M.S. & Lin, Z. (2017). Ferroelectric crystal $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ in the series of $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ nonlinear optical materials ($R = \text{REE}, \text{Bi}, \text{Y}$). *Journal of Material Chemistry C*, 2017(5), 2301–2310.

12. (Q1) Kosmyna, M.B., Matejchenko, P.V., Nazarenko, B.P., Shekhvotsov, A.N., **Aksenov, S.M.**, Spassky, D., Mosunov, A.V., Stefanovich, S.Yu. (2017). Novel laser crystals in $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ mixed system. *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 285–293.

13. (Q1) **Aksenov, S.M.**, Rastsvetaeva, R.K., Rassylov, V.A., Bolotina, N.B., Taroev, V.K. & Tauson, V.L. (2013). Synthesis, crystal structure and luminescence properties of novel microporous europium silicate $\text{HK}_6\text{Eu}^{3+}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ with a framework formed of nano-scale tubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 182, 95–101.

14. (Q1) Charkin, D.O., Dolgikh, V.A., Omelchenko, T.A., Vaitieva, Yu.A., Volkov, S.N., Deyneko, D.V. & **Aksenov, S.M.** (2022). Symmetry description of the complex polytypism of layered rare-earth tellurites and related selenites: the case of introducing magnetically active transition metal cations. *Symmetry*, 14(10), 2087.
15. (Q2) Charkin, D.O., Volkov, S.N., Dolgikh, V.A. & **Aksenov, S.M.** (2022). Potassium rare-earth tellurite chlorides: a new branch from the old root. *Solid State Sciences*, 129, 106895.
16. (Q2) Chukanov, N.V., Vigasina, M.F., Rastsvetaeva, R.K., **Aksenov, S.M.**, Mikhailova, J.A. & Pekov, I.V. (2022). The evidence of hydrated proton in eudialyte-group minerals based on Raman spectroscopy data. *Journal of Raman spectroscopy*, 53, 1188–1203.
17. (Q2) Chukanov, N.V., Pasero, M., **Aksenov, S.M.**, Britvin, S.N., Zubkova, N.V., Yike, L. & Witzke, T. Columbite supergroup of minerals: nomenclature and classification. *Mineralogical Magazine*. doi: 10.1180/mgm.2022.105
18. (Q2) Krivovichev, S.V., Krivovichev, V.G., Hazen, R.M., **Aksenov, S.M.**, Avdontceva, M.S., Banaru, A.M., Gorelova, L.A., Ismagilova, R.M., Korniyakov, I.V., Kuporev, I.V., Morrison, S.M., Panikorovskii, T.L. & Starova G.L. (2022). Structural and chemical complexity of minerals: an update. *Mineralogical Magazine*, 86, 183–204.
19. (Q2) **Aksenov, S.M.**, Chukanov, N.V., Pekov, I.V., Nelyubina, Yu.V., Varlamov, D.A. & Kogarko, L.N. On the isomorphism of sodium at the $M2$ site in the eudialyte-group minerals: The crystal structure of Mn-deficient mangano-eudialyte and the problem of the existence of the $M2$ Na-dominant analogue of eudialyte. *Minerals*, 12(8), 949.
20. (Q2) **Aksenov, S.M.**, Mironova, J.S., Yamnova, N.A., Volkov, A.S., Dimitrova, O.V., Gurbanova, O.A., Deyneko, D.V., Blatov, V.A. & Krivovichev, S.V. (2022). Polymorphism and topological features of compounds with the general formula $A^{+}_{1-x}B^{2+}_x\{M^{2+}_xM^{3+}_{1-x}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]\}$ (where $x = 0, 1$): Synthesis and structure refinement of $\text{Rb}\{\text{V}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]\}$, analysis of the ion-migration paths, and comparative crystal chemistry of vanadium borophosphates. *J. Solid State Chemistry*, 308, 122831.
21. (Q2) **Aksenov, S.M.**, Antonov, A.A., Deyneko, D.V., Krivovichev, S.V. & Merlino, S. (2022). Polymorphism, polytypism, and modular aspect of compounds with the general formula $A_2M_3(\text{TO}_4)_4$ ($A = \text{Na, Rb, Cs, Ca}$; $M = \text{Mg, Mn, Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$; $T = \text{S}^{6+}, \text{P}^{5+}$): OD (order-disorder), topological description, and DFT-calculations. *Acta Crystallographica B*, 78, 61–69.
22. (Q2) **Aksenov, S.M.**, Kabanova, A.A., Chukanov, N.V., Panikorovskii, T.L., Blatov, V.A. & Krivovichev, S.V. (2022). The role of local heteropolyhedral substitutions in the stoichiometry, topological characteristics, and ion-migration paths in the eudialyte-related structures: A quantitative analysis. *Acta Crystallographica B*, 78, 80–90.

23. (Q2) **Aksenov, S.M.**, Kuznetsov, A.N., Antonov, A.A., Yamnova, N.A., Krivovichev, S.V. & Merlino, S. (2021). Polytypism of compounds with the general formula $Cs\{Al_2[TP_6O_{20}]\}$ ($T = B, Al$): OD (order-disorder) description, topological features, and DFT-calculations. *Minerals*, 11(7), 708.
24. (Q2) **Aksenov, S.M.**, Yamnova, N.A., Kabanova, N.A., Volkov, A.S., Gurbanova, O.A., Deyneko, D.V., Dimitrova, O.V. & Krivovichev, S.V. (2021). Topological features of the alluaudite-type framework and its derivatives: synthesis and crystal structure of $NaMnNi_2(H_2/3PO_4)_3$. *Crystals*, 11(3), 237.
25. (Q2) **(cover page) Aksenov, S.M.**, Ryanskaya, A.D., Shchapova, Yu. V., Chukanov, N.V., Vladykin, N.V., Votyakov, S.L. & Rastsvetaeva, R.K. (2021). Crystal chemistry of lamprophyllite-group minerals from the Murun alkaline complex (Russia) and pegmatites of Rocky Boy and Gordon Butte (USA): Single crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy study. *Acta Crystallographica B*, 77, 287–298.
26. (Q2) Chukanov, N.V., Gritsenko, Yu.D., **Aksenov, S.M.**, Pekov, I.V., Varlamov D.A., Pautov, L.A., Vozchikova, S.A., Ksenofontov, D.A. (2020). Odikhinchaite, $Na_9Sr_3[(H_2O)_2Na]Ca_6Mn_3Zr_3NbSi(Si_{24}O_{72})O(OH)_3(CO_3)\cdot H_2O$, a new eudialyte-group mineral from the Odikhincha intrusion, Taimyr Peninsula, Russia. *Minerals*, 10(12), 1062.
27. (Q2) **(cover page) Kohlgruber, T.A.**, Mackley, S.A., Dal Bo, F., **Aksenov, S.M.** & Burns, P.C. (2019). The role of 1-ethyl-3-methylimidazolium diethyl phosphate ionic liquids in uranyl phosphate compounds. *J. Solid State Chemistry*, 279, 120939.
28. (Q2) Dal Bo, F., **Aksenov S.M.** & Burns P.C. (2019). A novel family of microporous uranyl germanates: framework topology and complexity of the crystal structures. *J. Solid State Chemistry*. 271, 126–134.
29. (Q2) **Aksenov, S.M.**, Borovikova, E.Yu., Mironov, V.A., Yamnova, N.A., Volkov, A.S., Ksenofontov, D.A., Gurbanova, O.A., Dimitrova, O.V., Deyneko, D.V., Zvereva, E.A., Maximova, O.V., Krivovichev, S.V., Burns, P.C. & Vasiliev A.N. (2019). $Rb_2CaCu_6(PO_4)O_2$, a novel oxophosphate with a shchurovskyite-type topology: synthesis, structure, magnetic properties and crystal chemistry of rubidium copper phosphates. *Acta Crystallographica B*, 75, 903–913.
30. (Q2) **Aksenov, S.M.**, Bykova, E.A., Rastsvetaeva, R.K., Chukanov, N.V., Makarova, I.P., Hanfland, M. & Dubrovinsky, L. (2018). Microporous crystal structure of labuntsovite-Fe and high-pressure behavior up to 23 GPa. *Acta Crystallographica B*, 74, 1–11.
31. (Q2) Smith, P.A., **Aksenov, S.M.**, Jablonski, S. & Burns, P.C. (2018). Structural unit charge density and molecular cation templating effects on orientational geometric isomerism and interlayer spacing in 2-D uranyl sulfates. *J. Solid State Chemistry*, 266, 286-296.

32. (Q2) (cover page) Chukanov, N.V., **Aksenov, S.M.**, Rastsvetaeva, R.K., Kristiansen, R., Pekov, I.V., Belakovskiy, D.I., Van, K.V., Bychkova, Y.V. & Britvin, S.N. (2017). Crystal structure of the novel OH-dominant gadolinite-(Y) analogue, $(Y,Ca)_2(Fe,\square)Be_2Si_2O_8(OH,O)_2$ from Heftetjern pegmatite, Norway. *Acta Crystallographica B*, 73, 899–906.
33. (Q2) Chukanov, N.V., **Aksenov, S.M.**, Rastsvetaeva, R.K., Schäfer, C., Pekov, I.V., Belakovskiy, D.I., Scholz, R., de Oliveira, L.C.A. & Britvin, S.N. (2017). Eleonorite, $Fe^{3+}_6(PO_4)_4O(OH)_4 \cdot 6H_2O$: Validation as a mineral species and new data. *Mineralogical Magazine*, 81(1), 61–76.
34. (Q2) Chukanov, N.V., **Aksenov, S.M.**, Rastsvetaeva, R.K., Lyssenko, K.A., Belakovskiy, D.I., Färber, G., Möhn, G. & Van, K.V. (2015). Antipinite, $KNa_3Cu_2(C_2O_4)_4$, a new mineral species from a guano deposit at Pabellón de Pica, Chile. *Mineralogical Magazine*, 79(5), 1111–1121.
35. (Q2) Chukanov, N.V., **Aksenov, S.M.**, Rastsvetaeva, R.K., Blass, G., Varlamov, D.A., Pekov, I.V., Belakovskiy, D.I. & Gurzhiy, V.V. (2015). Calcinaksite, $KNaCa(Si_4O_{10}) \cdot H_2O$, a new mineral from the Eifel volcanic area, Germany. *Mineralogy and Petrology*, 109(4), 397–404.
36. (Q2) Chukanov, N.V., **Aksenov, S.M.**, Rastsvetaeva, R.K., Pekov, I.V., Belakovskiy, D.I. & Britvin, S.N. (2015). Möhnite, $(NH_4)K_2(SO_4)_2$, a new guano mineral from Pabellon de Pica, Chile. *Mineralogy and Petrology*, 109(5), 643–648.
37. (Q2) Menezes Filho, L.A.D., Chukanov, N.V., Rastsvetaeva, R.K., **Aksenov, S.M.**, Pekov, I.V., Chaves, M.L.S.C., Richards, R.P., Atencio, D., Brandão, P.R.G., Scholz, R., Krambrock, K., Moreira, R.L., Guimarães, F.S., Romano, A.W., Persiano, A.C., de Oliveira, L.C.A. & Ardisson, J.D. (2015). Almeidaite, $PbZn_2(Mn,Y)(Ti,Fe^{3+})_{18}O_{37}(OH,O)$, a new crichtonite-group mineral, from Novo Horizonte, Bahia, Brazil. *Mineralogical Magazine*, 79(2), 269–283.
38. (Q2) **Aksenov, S.M.**, Rastsvetaeva, R.K., Chukanov, N.V. & Kolitsch, U. (2014). The crystal structure of calcinaksite $KNa[Ca(H_2O)][Si_4O_{10}]$, the first hydrous member of the litidionite group of silicates with $[Si_8O_{20}]^{8-}$ tubes. *Acta Crystallographica B*, 70, 768–775.

Ценность научной работы соискателя заключается в расшифровке кристаллических структур большого числа новых природных и синтетических неорганических соединений, комплексном анализе кристаллохимических особенностей их кристаллических структур, поиске и анализе фундаментальных закономерностей их строения, а также широком применении современных методов топологического анализа при сравнении и систематике структурно родственных соединений.

Личный вклад автора

Диссертационная работа обобщает результаты исследований, проведенных автором в сотрудничестве с коллегами в период с 2009 по 2022 гг. Личный вклад заключается в

постановке целей и задач исследований, планировании экспериментов, проведении рентгеноструктурных исследований природных и синтетических соединений, поиске и расшифровке их кристаллических структур, сравнительном кристаллохимическом анализе полученных данных и установлении закономерностей строения между родственными соединениями, выявлении топологических особенностей, обработке и обобщении результатов, формулировке выводов и подготовке рукописей публикаций.

Соответствие содержания диссертации научной специальности

Диссертационная работа Аксенова Сергея Михайловича является существенным вкладом в развитие современной неорганической кристаллохимии и структурной химии природных и синтетических неорганических соединений и изучении их кристаллических структур методами рентгеноструктурного анализа, а также применении топологических методов при сравнении и систематике неорганических соединений. Материалы, изложенные в диссертационной работе, соответствуют п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и п. 10 «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

В обсуждении работы выступили: д.г.-м.н. академик РАН Кривовичев С.В., д.х.н. член-корреспондент РАН Тананаев И.Г., д.х.н. Маслобоев В.А., к.х.н. Волков С.Н.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Аксенова Сергея Михайловиче является важным исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа является полноценным научным исследованием и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям. В ходе работы методами рентгеноструктурного анализа были изучены на высоком профессиональном уровне кристаллические структуры новых сложных природных и синтетических соединений. С использованием формализма OD-теории и модулярной кристаллохимии были описаны их кристаллические структуры и проведен сравнительный анализ с родственными соединениями. Применение современных методов топологического анализа позволило на более глубоком уровне проследить взаимосвязь кристаллических структур большого числа неорганических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ СЕМИНАРА

Автор диссертации является сложившимся исследователем, способным ставить и решать научные задачи. Научные положения и выводы работы, выполненной к.г.-м.н. Аксеновым С.М., не вызывают сомнений.

Объединенный научный семинар ФИЦ КНЦ РАН считает, что диссертация Аксенова С.М. по актуальности, объему проведенных исследований, научной новизне и значимости результатов полностью соответствует требованиям пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

Учитывая большое значение полученных результатов для развития физической химии и их известность широкому кругу специалистов, а также наличие за последние 10 лет достаточного числа публикаций в рецензируемых научных изданиях первого и второго квартилей рекомендуется представление к защите диссертации Аксенова С.М. «Модулярность и топология минералов и неорганических соединений со смешанными анионами» на соискание ученой степени доктора наук по специальности 1.4.4. Физическая химия в виде научного доклада.

Заключение принято на заседании Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук». Присутствовало на заседании – 24 членов ученого совета из 34. Результаты голосования: «за» – 24 чел., «против» – 0, «воздержалось» – 0, протокол № 13 от 06 октября 2022 г.

Председатель семинара
академик РАН, д.г.-м. н.



Кривовичев С.В.

Ученый секретарь семинара
к.х.н.



Волков С.Н.