

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата
химических наук Чареевой Полины Владимировны
на тему: «Фазовые отношения в системе Pt-Vi-Te в температурном интервале 350-550°C и зарядовое состояние Pt в бинарных соединениях»
по специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация П.В.Чареевой посвящена исследованию свойств соединений платины. Платина является стратегическим металлом и находит широкое применение в различных областях народного хозяйства. В природе платина концентрируется либо в самородном виде, либо в соединениях с другими металлами, металлоидами, неметаллами, в том числе и в виде висмутидов и теллуридов, которые изучаются в представленной диссертации. В этом плане актуальность исследования П.В.Чареевой не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов, списка цитируемой литературы (165 наименований) и четырёх приложений. Основной текст диссертации объёмом 109 страниц содержит 12 таблиц и 69 рисунков. Приложения содержат 18 таблиц и 18 рисунков, в которых достаточно подробно отражены результаты измерений и вычислений.

Введение содержит необходимый набор сведений: определены цели и задачи работы, обоснованы актуальность и новизна, сформулированы защищаемые положения и выводы, показан личный вклад автора в представленные в диссертации исследования, приведены данные о публикациях по теме диссертации и апробации работы на научных конференциях и симпозиумах, принесены благодарности коллегам, участвовавшим в проведении представленных в диссертации исследований, и научному руководителю - Борису Робертовичу Тагирову. Три защищаемых положения последовательно связаны с тремя главами диссертации, в которых изложен основной научный материал диссертации. В первой главе диссертации П.В.Чареевой изложены исследования, направленные на установление фазовых отношений в тройной системе Pt-Vi-Te в температурном интервале 350-550°C. Глава (раздел 1.1) содержит литературный обзор, посвящённый фазовым диаграммам трёх возможных двойных систем, Pt-Vi, Pt-Te и Vi-Te, которые являются подсистемами изучаемой тройной системы. Тройная система ранее систематически не исследовалась. Поэтому, изучение фазовых отношений в этой тройной системе обуславливает новизну исследований, представленных в первой главе. В разделе 1.2 рассмотрены предшествующие исследования восьми минералов, обнаруженных в системе Pt-Vi-Te. В этом разделе отмечается, что структура одного из минералов – масловита, до

сих пор не расшифрована. Раздел 1.3 посвящён описанию метода "сухого" синтеза, который был избран для синтеза изученных в диссертации фазовых ассоциаций. Метод основан на твердофазных реакциях, которые протекают при повышенных температурах в закрытой системе. Исследование полученных образцов проводили методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и порошковой рентгеновской дифрактометрии (РФА), которые достаточно подробно описаны в разделе 1.4. В разделе 1.5 представлены результаты исследования фазовых соотношений в системе Pt-Vi-Te. При этом, поскольку предшествующие исследования для системы Vi-Te дали противоречивые результаты, дополнительно были синтезированы и исследованы теллуриды висмута. Пожалуй, основным результатом исследований, представленных в первой главе, являются изотермические сечения системы Pt-Vi-Te при 350°C, 450°C, 450°C.

Как "сухой" синтез, так и исследования полученных образцов проведены, по моему мнению, на высоком уровне. В целом первое защищаемое положение: "В системе Pt-Vi-Te в температурном интервале 350-550°C существуют семь бинарных платиносодержащих фаз, растворяющих третий компонент: ss-PtTe₂, ss-Pt₂Te₃, ss-Pt₃Te₄, ss-PtTe, ss-Pt₂Vi₃, ss-PtVi₂, ss-PtVi, тройных фаз не существует. Добавление Te понижает температуру эвтектоидного распада Pt₂Vi₃ более чем на 200°C: при температуре 550°C фаза ss-Pt₂Vi₃ стабильна при содержании Te от ~2 до ~15 ат.%, при 450°C – от 7 до 10 ат.%, при 350°C – при ~11-12 ат.%. При понижении температуры от 550 к 350°C фазовые отношения в системе Pt-Vi-Te меняются за счет роста числа стабильных теллуридов Vi, уменьшения полей расплавов Vi и Te и изменения областей гомогенности бинарных платиносодержащих фаз" можно считать доказанным. Вместе с тем при изложении материала в ряде случаев используется сленг. Особенно часто используется сочетание "высокая (низкая) кинетика", придающее тексту кажущееся наукообразие. Типичным примером такого использования является предложение: "Вероятнее всего кинетика распада Te-содержащего расплава Vi настолько высока, что скорости становится недостаточно для его предотвращения" вместо "Вероятнее всего скорость закалки недостаточно высока, чтобы предотвратить быстрый распад Te-содержащего расплава Vi". Порой в тексте возникают логические несоответствия. Так, на стр. 23 утверждается: "...к настоящему времени структура масловита достоверно не расшифрована...", это подтверждается на стр. 28: "...до настоящего времени достоверных данных о кристаллической структуре масловита нет...", а на стр. 39 неожиданно находим: "Во всем исследуемом температурном интервале фазу PtViTe со структурой масловита обнаружить не удалось". Значит структура масловита известна, раз искали минерал с такой

структурой. По-видимому, диссертант имел в виду сингонию, являющуюся элементом структуры.

Вторая глава посвящена синтезу кристаллов платиновых фаз. Основным методом синтеза кристаллов явился растворно-расплавный метод с использованием в качестве ростовой среды жидких Bi и Te. Это оказывается возможным, поскольку согласно фазовой диаграмме Pt-Bi-Te, в системе существуют равновесия $ss\text{-PtTe}_2 - \text{Bi(L)}$ и $ss\text{-PtTe}_2 - \text{Te(L)}$. Общее описание растворно-расплавного метода приведено в разделе 2.1. Методические особенности получения кристаллов $ss\text{-PtTe}_2$ и PtTe_2 рассмотрены в разделе 2.2. Кристаллы $ss\text{-PtTe}_2$ с высоким содержанием висмута были синтезированы растворно-расплавным методом в ампуле из кварцевого стекла в условиях горизонтального температурного градиента с использованием жидкого висмута в качестве транспортной среды, а кристаллы $ss\text{-PtTe}_2$ с низким содержанием висмута и беспримесного PtTe_2 были также выращены растворно-расплавным методом, но испарением летучего растворителя – Te. Беспримесный PtTe_2 был всесторонне исследован, в том числе были исследованы его термодинамические свойства. Результаты, представленные во второй главе, позволяют считать второе защищаемое положение: "Метод испарения растворителя (Te) позволяет получать кристаллы PtTe_2 и $ss\text{-PtTe}_2$ с низким содержанием Bi (менее 1 ат.%)". Методом перекристаллизации в жидком Bi в стационарном температурном градиенте можно получать кристаллы $ss\text{-PtTe}_2$ с высоким содержанием Bi (более 38 ат.%)" полностью доказанным. Эта глава написана на высоком научном уровне и не вызвала у меня замечаний.

Третья глава посвящена оценке зарядового состояния Pt. Эта глава включает как экспериментальное исследование околораевой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (XANES), так и квантовохимических расчётов электронной структуры на основе теории функционала плотности (DFT).

Экспериментальные исследования и теоретические расчёты были проведены для 21 Pt-содержащей фазы, которые были получены методом "сухого" синтеза. Синтезированные фазы, которые составляли бинарные соединения, были разбиты на 6 групп. В двух группах (дихалькогенидов и дипниктидов) фазы отличались лигандом при одинаковом соотношении числа атомов Pt и лиганда: 1:2. В каждой из трёх групп интерметаллидов использовали один и тот же лиганд, но при разном соотношении числа атомов Pt и лиганда. В шестую группу объединены оставшиеся фазы.

Эксперименты по XANES проводили на синхротроне в НИЦ «Курчатовский институт». Спектры рентгеновского поглощения регистрировали на атомах Pt, на краях поглощения, соответствующих $2s_{1/2} \rightarrow 6p_{1/2}/6p_{3/2}$, $2p_{1/2} \rightarrow 5d_{3/2}$ и $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{3/2}/5d_{5/2}$

электронным переходам и обозначаемым как L_1 (13,880 эВ), L_2 (13,273 эВ) и L_3 (11,564 эВ), соответственно. Определяли следующие параметры XANES: 1) положение края поглощения – E_0 , 2) положение белой линии – $EW.L.$, 3) интенсивность белой линии – $IW.L.$ и 4) площадь белой линии – $SW.L.$ Положение белой линии отвечает первому максимуму спектра. Обработку полученных спектров XANES проводили с помощью программы Athena, в которой пик описывается суперпозицией функций арктангенса и Лоренца.

DFT расчёты выполняли, используя программный пакет QUANTUM ESPRESSO. Парциальные атомные заряды рассчитывали двумя методами: методом QTAIM и недавно разработанным методом DDEC6. Для корреляции парциальных атомных зарядов с параметрами спектров XANES и электроотрицательностью по Полингу (ЭОП) использовали расчёты по методу DDEC6 на основании того, что они обеспечивают лучшую корреляцию с ЭОП в пределах группы дипниктидов.

Были проведены корреляции рассчитанных парциальных зарядов Pt по методу DDEC6 с параметрами спектров XANES и ЭОП. Для этой цели в спектрах XANES наиболее информативными оказались интенсивность и площадь пика L_3 . Было показано, что для групп дихалькогенидов и дипниктидов наблюдается положительная корреляция парциальных зарядов Pt с интенсивностью и площадью пика L_3 . Это согласуется с тем, что при увеличении электроотрицательности лиганда растёт число вакансий на валентных орбиталях атома Pt, что и вызывает повышение вероятностей переходов электронов на эти орбитали. Для групп интерметаллидов – доноров электронов, была зафиксирована обратная зависимость с увеличением парциального заряда атомов Pt, увеличивалась интенсивность и площадь пика L_3 . Было предложено объяснение этому явлению, связанному с уменьшением интенсивности и площади пика L_1 . Это уменьшение интенсивности площади пика L_1 непосредственно связано с увеличением числа электронов на $6p$ орбиталях, которое и компенсирует их уменьшение на d орбиталях и приводит к общему уменьшению парциального заряда атомов Pt.

Как уже отмечалось выше, были проведены корреляции парциального заряда атомов Pt с ЭОП лиганда. Были получены регрессионные уравнения, связывающие парциальный заряд атомов Pt с ЭОП лиганда для соединений типа PtL и PtL_2 , а также соответствующие зависимости от соотношения числа атомов Pt и лиганда.

В целом материал, представленный в третьей главе диссертации, доказывает третье защищаемое положение: "Парциальный атомный заряд Pt в бинарных соединениях увеличивается с ростом электроотрицательности лиганда, что выражается в закономерном изменении спектральных особенностей рентгеновских спектров поглощения – положении

края поглощения, интенсивности и площади белой линии. При росте числа электронодонорных лигандов (Te, Sn, Ga, In) интенсивность и площадь белой линии Pt L_{3-} края поглощения увеличивается, т.е. уменьшается электронная плотность на d -орбиталях, что противоречит правилу электроотрицательности. Уменьшение электронной плотности на d -орбиталях компенсируется ее сопряжённым увеличением на гибридных sp -орбиталях".

К главе 3 есть несколько замечаний:

1. При проведении корреляций с электроотрицательностью использовалась только ЭОП, отсутствует сравнение с другими шкалами (Малликена, Оганова и др.)
2. Для проведения корреляций были выбраны значения парциального заряда атомов Pt, рассчитанные по методу DDEC6, на том основании, что они лучше коррелируют с ЭОП для исследованных дипниктидов. Но при этом метод DDEC6 даёт положительное значение заряда Pt для соединения PtAs₂, хотя ЭОП для As (2.18 эВ^{1/2}) ниже, чем для Pt (2.28 эВ^{1/2}). Отвергнутый метод QTAIM даёт для заряда атомов Pt отрицательное значение (-0.3e) в соответствии с правилом электроотрицательности.
3. В полученных регрессионных зависимостях (1) и (2) не приведены погрешности коэффициентов регрессии. Кроме того, уравнение (1), выражающее зависимость парциального заряда Pt от ЭОП для соединений типа PtL, должны проходить через начало координат.

В качестве общего замечания к диссертационной работе П.В.Чаревой отмечу, что материал главы 3 слабо связан с результатами первых двух глав.

В целом диссертация П.В. Чаревой оставляет хорошее впечатление, решает поставленные задачи. Грамотное применение современных теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач обеспечивает достоверность полученных результатов и выводов.

Основной материал диссертации опубликован в ведущих научных журналах (3 статьи) и доложен на 11 международных и российских конференциях.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертационной работы

Указанные выше замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.6.4. *Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых*, а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и оформлена согласно

приложениям № 8, 9 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Чареева Полина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени *кандидата химических наук* по специальности *1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.*

Официальный оппонент:

Поляков Вениамин Борисович

доктор химических наук,

главный научный сотрудник лаборатории изотопной геохимии и геохронологии

Федерального государственного университета географических наук и
аналитической химии им. В.И. Вернадского

Поляков Вениамин Борисович

Контактные данные:

Телефон: +7(495) 939-78-02

e-mail: polyakov@geokhi.ru

Специальность, по которой

Геохимия.

04.00.02 –