

### СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

диссертационной работы Мальцева Максима Александровича “Двухатомные соединения аргона в равновесной низкотемпературной плазме”, представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Фамилия, имя, отчество	Лопатин Сергей Игоревич
Гражданство	РФ
Ученая степень	Доктор наук
Отрасль науки	Химические науки
Специальность	02.00.01
Ученое звание	Профессор
Должность	Ведущий научный сотрудник
Место работы	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2, тел.: +7 (812) 328-07-02, <a href="http://www.iscras.ru">http://www.iscras.ru</a> , <a href="mailto:ichsran@isc.nw.ru">ichsran@isc.nw.ru</a>
Организационно-правовая форма	ФГБУН
Структурное подразделение	Лаборатория кремнийорганических соединений и материалов (ЛКСМ)
Адрес электронной почты	<a href="mailto:sergeylopatin2009@yandex.ru">sergeylopatin2009@yandex.ru</a>
Телефон	

### СПИСОК

опубликованных работ в рецензируемых научных изданиях  
официального оппонента по защите диссертации Мальцева Максима Александровича  
“Двухатомные соединения аргона в равновесной низкотемпературной плазме”,  
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по  
специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

№	Название публикации	Тип	Соавторы	Выходные данные	Перечень ВАК
1	Thermodynamic properties of the Na <sub>2</sub> O-BaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> glasses and melts.	Научная статья	Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Turnina N.G., Polyakova I.G.	J. Non-Cryst. Solids. 2023. Vol. 612. N 122353	Web of Science
2	Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> and Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HfO <sub>2</sub> systems	Научная статья	Kablov E.N., Shilov A.L., Stolyarova V.L., Karachevtsev F.N., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Vorozhtcov V.A.,	J. Alloys Compd. 2022. Vol. 908. July, 164575	Web of Science

	studied by KEMS.				
3	Vaporization and thermodynamic properties of the SrO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> system studied by Knudsen effusion mass spectrometry.	Научная статья	Lopatin S.I., , Shugurov S.M., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Polyakova <sup>1</sup> I.G., Balabanova E.A.	Rapid Commun. Mass Spectrom. 2022. Vol. 36. Is. 12. e9298.	Web of Science
4	High temperature mass spectrometric study of vaporization and thermodynamics of the Cs <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> system: Review and experimental investigation.	Научная статья	Vorozhtcov V.A, Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kurata M., Costa D.	Rapid Commun. Mass Spectrom. 2021. Vol. 35. e9079.	Web of Science
5	Samarium zirconate: thermodynamics and vaporization at high temperatures	Научная статья	Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A, Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P.	Materials Today Communication, 2021. Vol. 27, N 102200.	Web of Science
6	Thermal prehistory, structure and high-temperature thermodynamic properties of Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> and Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> solid solutions	Научная статья	Kurapova O. Yu, Shugurov S. M., Vasil'eva E. A., Savelev D. A., Konakov V. G., Lopatin S.I.	Ceram. Intern. 2021 Vol. 47, no. 8, pp. 11072-11079.	Web of Science
7	Ceramics based on the Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HfO <sub>2</sub> systems at high temperatures: Thermodynamics and modeling	Научная статья	Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A, Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M.	Materials Chemistry and Physics. 2020. Vol. 252, no. 123240,	Web of Science
8	Thermodynamic properties of gaseous BaSnO <sub>2</sub> and Ba <sub>2</sub> O <sub>2</sub> studied by Knudsen effusion mass spectrometry and quantum chemistry calculation	Научная статья	Emelyanova K.A., Shugurov S.M., Panin A.I., Lopatin S.I., Panaeva M.A.	Rapid Commun. Mass Spectrom. 2020. Vol. 34. Is. 8. e8716.	Web of Science
9	Thermochemical study of gaseous indium-arsenic sulfosalt	Научная статья	Shugurov S.M., Panin A.I., Lopatin S.I., Pulyalina A.Yu.	Rapid Commun. Mass Spectrom. 2019. Vol. 33. Is. 23. P. 1826-1833.	Web of Science
10	Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> system	Научная статья	Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I.,	J. Alloys Compd. 2019. Vol. 791. June. P. 1207-1212.	Web of Science

	studied by KEMS		Karachevtsev F.N.		
11	Thermodynamic properties of the Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HfO <sub>2</sub> system studied by high temperature Knudsen effusion mass spectrometry and optimized using the Barker lattice theory	Научная статья	Shilov A.L., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhcov V.A.	J. Alloys Compd. 2019. Vol. 791. June. P. 1207-1212.	Web of Science
12	Thermodynamic properties of gaseous cerium phosphate studied by Knudsen effusion mass spectrometry	Научная статья	Lopatin S.I., Shugurov S.M., Panin A.I.	J. Mass Spectrom., 2019. Vol. 54., pp. 507-519,	Web of Science
13	Thermodynamic description of the Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HfO <sub>2</sub> and La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HfO <sub>2</sub> systems at high temperatures	Научная статья	Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhcov V.A., Lopatin S.I.	Calphad. 2019. Vol. 65. N 6. P. 165-170.	Web of Science

Зам. Директора по научной работе

к.х.н.



Н.Г. Тюрина

## ОТЗЫВ

официального оппонента Лопатина Сергея Игоревича  
на диссертационную работу Мальцева Максима Александровича  
«Двухатомные соединения аргона в равновесной низкотемпературной плазме»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по  
специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертационная работа Мальцева М.А. посвящена изучению термодинамических свойств двухатомных соединений аргона (аргидов), которые образуются в аргоновой плазме. Низкотемпературная аргоновая плазма широко используется в различных областях, в частности, в одном из наиболее точных аналитических методов исследования химического состава – масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой или плазмой тлеющего разряда. Знание термодинамических свойств аргидов позволяет методами термодинамического равновесного моделирования рассчитывать равновесный состав низкотемпературной плазмы, что, в свою очередь, дает возможность улучшить точность масс-спектрометрических измерений.

### **Актуальность темы исследования**

Аргон – инертный газ, слабо реагирующий с веществами. Однако при некоторых условиях атомы и ионы аргона могут образовывать стабильные двухатомные соединения с другими веществами (аргиды). Такие вещества экспериментально наблюдаются в различных типах низкотемпературной плазмы, где в качестве буферного газа используется аргон. В частности, плазма аргона используется в качестве ионных источников масс-спектрометрических установок. Образование двухатомных соединений аргона в этих экспериментах затрудняет точное детектирование более тяжелых веществ, так как ионные пики от аргидов накладываются на пики аналитов. Кроме того, повышенная концентрация аргидов может указывать на загрязнение или сбой оборудования в масс-спектрометрических экспериментах. Присутствие в системе большого количества соединений аргона с компонентами воздуха может свидетельствовать о нарушении вакуума или наличии примесей в аргоне. Для оценки и минимизации влияния фоновых ионов на масс-спектрометрический анализ требуются методы расчета концентраций аргидов. Термодинамическое моделирование – один из наиболее простых вычислительных методов, который способен рассчитать равновесный состав плазмы. Для его использования нужны точные данные о термодинамических

свойствах всех компонентов, включая аргиды, однако в литературе наблюдается недостаток таких данных, что обуславливает актуальность данной работы.

Расчет термодинамических свойств газов часто основан на молекулярных константах, получаемых через спектроскопические измерения. Для двухатомных соединений аргона такое измерение сложно из-за низкой энергии связи и нестабильности молекул. Это порождает проблемы: отсутствие надежных данных о спектрометрических параметрах; неточность модельных потенциалов, используемых для учета вращения молекул; необходимость учета возбужденных состояний электронов. Альтернативными вариантами расчета являются вычислительные методы на основе квантовой химии. Наиболее точные мультитреференсные методы могут позволяют получить потенциальные кривые межатомного взаимодействия не только для основного, но и для возбужденных состояний. Применение этих методов позволяет получать информацию о колебательно-вращательном спектре молекул при отсутствии достоверных экспериментальных данных.

В современной научной литературе почти не встречаются сведения об использовании мультитреференсных методов для изучения термодинамических характеристик соединений аргона. Именно поэтому проведение подобных расчетов, а также последующая верификация полученных результатов с помощью термодинамического моделирования состава низкотемпературной плазмы на современных масс-спектрометрах, представляет собой актуальную и важную для практического применения задачу.

### **Научная новизна и достоверность результатов**

В работе представлена новая методика теоретического расчета термодинамических функций для двухатомных идеальных газов. Методика основана на квантово-химических расчетах и новом способе аппроксимации потенциалов межатомного взаимодействия, учитывающем погрешности параметров, входящих в модельные функции потенциальной энергии. Для реализации этой методики был разработан пакет программ, который автоматизирует процесс расчета термодинамических функций. С использованием разработанных программ были рассчитаны термодинамические функции ряда двухатомных соединений аргона, которые экспериментально фиксируются в масс-спектрометрических опытах. Рассчитанные термодинамические функции были включены в равновесный термодинамический расчет для моделирования индуктивно-связанной плазмы. Результаты были сравнены с масс-спектрометрическим экспериментом.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из 4 основных глав, введения, заключения и списка литературы. Общим объемом работы составляет 146 страниц, из них 128 страницы текста и 18 страниц списка литературы, состоящего из 194 ссылок.

**Во введении** изложены актуальность темы исследования, цели и задачи работы, новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов, описание личного вклада автора.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы по методам масс-спектрометрического исследования с использованием низкотемпературной плазмы, термодинамическому моделированию равновесной плазмы, основным методам квантовой химии и способам расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов. В тексте диссертации подробно описаны различные ионные источники для масс-спектрометрических исследований. Особое внимание уделяется тем источникам, которые используют низкотемпературную плазму. Помимо этого, рассматривается метод термодинамического моделирования для расчета равновесного состава различных термодинамических система. В тексте главы также подробно описаны методы квантово-химического моделирования, позволяющие рассчитать потенциальные кривые межатомного взаимодействия, которые в дальнейшем используются для расчета термодинамических функций.

**Вторая глава** посвящена, разработанному в рамках представленной работы, методу расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов на основе потенциала межатомного взаимодействия. В тексте главы подробно описаны все шаги для проведения такого расчета. На примере иона  $ArN^+$  и молекулы  $ArN$  проведены квантово-химические расчеты методом MRCISD(+Q) и получены кривые межатомного взаимодействия основного и возбужденных электронных состояний с учетом спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия. Помимо этого, рассмотрены различные способы аппроксимации потенциальной кривой межатомного взаимодействия и продемонстрировано влияние формы модельного потенциала на итоговые термодинамические свойства двухатомных молекул. В тексте диссертации отдельное внимание уделяется алгоритму численного интегрирования стационарного уравнения Шредингера и расчету колебательно-вращательного спектра двухатомной молекулы, который в дальнейшем использовался для расчета статистической суммы и термодинамических функций.

Текст диссертации также акцентирует внимание на разработанном веб-приложении, предназначенном для аппроксимации потенциальных кривых межатомных взаимодействий. Этот инструмент может архивировать результаты или сохранять их в базе данных для дальнейшей работы с ними через интерфейс приложения. При помощи интерфейса пользователь также имеет возможность вводить свои потенциальные кривые и интерактивно аппроксимировать их, используя разнообразные модели потенциалов.

В *третьей главе* приведены результаты расчетов термодинамических функций для двухатомных соединений аргона и их ионов  $\text{ArV}^+$ ,  $\text{ArCo}^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{ArO}^+$ ,  $\text{ArO}$ ,  $\text{ArN}^+$ ,  $\text{ArN}$ ,  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{ArH}$ . Для каждой молекулы был проведен подробный критический анализ литературы на наличие спектрометрических постоянных и потенциальных кривых межатомного взаимодействия. Отдельное внимание в третьей главе уделялось способу оценки погрешностей, которые связаны, в частности, с неточностью аппроксимации рассчитанных потенциальных кривых межатомного взаимодействия.

*Четвертая глава* содержит результаты термодинамического моделирования индуктивно-связанной плазмы. В главе описаны параметры расчета и термодинамические функции, которые использовались для проведения моделирования. Особое внимание уделялось сравнению рассчитанных значений равновесного состава плазмы и имеющихся экспериментальных данных.

В *Заключении* сформулированы основные результаты работы.

#### **Вопросы и замечания**

Несмотря на хорошее по большей части качество изложение материала, диссертация не лишена недостатков.

- 1) В тексте часто упоминаются слова «равновесный состав индуктивно-связанной плазмы». Есть ли доказательства наличия равновесия в горелке ИСП? В каком месте горелки? Что такое «локальное термодинамическое равновесие». Стр. 25?
- 2) Стр. 10. «...метод Кнудсена обширно используется для экспериментального изучения термодинамических свойств различных керамик [5–7]. Почему именно керамик? Метод Кнудсена имеет значительно более широкое применение.
- 3) Стр. 11. В описании современных методов масс-спектрального анализа неорганических соединений автор делает упор на жесткие методы ионизации, но масс-спектрометрия оперирует и мягкими методами (электронная ионизация, электроспей. МАПЛИ). в результате которых в масс-спектрах присутствуют

сложные ионы аналита. Ионные источники бывают разных типов, и далеко не во всех источниках протекает атомизация.

- 4) Стр. 12. «Испарение твердых образцов может производиться путем теплового (например, на горячей танталовой нити или в нагретой графитовой печи)...». Почему именно тантал или графит? Нить может быть изготовлена из любого металла, а печь сопротивления может быть и не графитовой. И тантал, и графит – восстановители, что далеко не всегда уместно при масс-спектральных исследованиях.
- 5) В лекциях по неорганической химии преподаватели на примере двухатомных молекул благородных газов, используя такое понятие как порядок связи, утверждают, что такие молекулы существовать не могут, поскольку порядок связи равен нулю. Есть ли экспериментальное подтверждение существования таких молекул? Масс-спектрометрия может зафиксировать ион  $Ar_2^+$ . Но этот ион может быть не продуктом прямой ионизации  $Ar_2$  а результатом взаимодействия  $Ar$  и  $Ar^+$ .
- 6) Автор некорректно в ряде случаев называет  $Ar_2^+$  молекулой. Это все-таки ион.
- 7) Таблицы 3.5 и 3.6. В этих таблицах говорится о «положительных ионах димера аргона». В 3.5 действительно имеет место  $Ar_2^+$ , а в 3.6 речь идет о молекуле  $Ar_2$ . В чем разница? Где в 3.6 ион?
- 8) . За какой знак после запятой для рекомендованных величин энтальпий образования всех исследованных соединений отвечает автор? Какова погрешность определенных этих величин?

Все перечисленные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей значимости диссертационной работы. Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует всем критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013г., (ред.07.06.2021г.) а ее автор Мальцев Максим Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, профессор, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В.



Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), 199034, Санкт-Петербург наб.  
Макарова, д. 2, тел.: +7 (812) 328-07-02, <http://www.iscras.ru>, e-mail:  
sergeylopatin2009@yandex.ru.

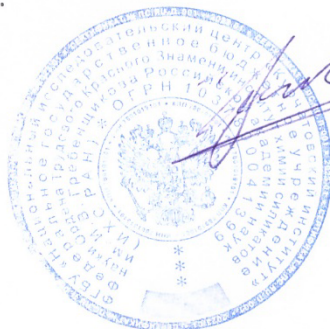
«01» сентября\_ 2023 г.

Лопатин Сергей Игоревич

Подпись Лопатина С.И. заверяю:

Заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им.  
И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), 199034, Санкт-Петербург наб.  
Макарова, д. 2, тел.: +7 (812) 328-307-02, <http://www.iscras.ru>, e-mail:  
a.v.zdravkov@gmail.com.

«01» сентября 2023 г.



Здравков Андрей Викторович