

### 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	Пазюк Елена Александровна
Гражданство	РФ
Ученая степень	Доктор наук
Отрасль науки	Физико-математические науки
Специальность	02.00.04
Ученое звание	доцент
Должность	Профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова
Место работы	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, тел.: +7 (495) 939-10-00, <a href="https://www.msu.ru/">https://www.msu.ru/</a> , <a href="mailto:pazyuk@phys.chem.msu.ru">pazyuk@phys.chem.msu.ru</a>
Организационно-правовая форма	ФГБОУ
Структурное подразделение	Кафедра физической химии химического факультета
Адрес электронной почты	<a href="mailto:pazyukea@gmail.com">pazyukea@gmail.com</a>
Телефон	7 (495) 939 28 25

### 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	Ab initio-реконструкция межатомного потенциала для основного электронного состояния молекулы CO	Научная статья	Мешков В.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В., Усов Д.П., Рыжков А.М., Савельев И.М., Кожедуб Ю.С., Мосягин Н.С., Шабаев В.М.	Журнал физической химии, Т. 97, № 10, с. 1, 2023	Web of science
2	Неэмпирический анализ спин-орбитального	Научная статья	Козлов С.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В.	Журнал физической химии, Т. 97, №	Web of science

	ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ между возбужденными электронными состояниями молекулы KRb			9, с. 1, 2023	
3	A coupled-channel deperturbation treatment of the $X2\Sigma^+ \sim A2\Pi \sim B2\Sigma^+$ complex of the CN radical towards spectroscopic accuracy	Научная статья	Terashkevich V.A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Yurchenko S.N.	Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 292, p. 108366, 2022	Web of science
4	Analysis of Local Perturbations on the “Red” and “Violet” Systems of the CN Radical	Научная статья	Терашкевич В.А., Пазюк Е.А.	Russian Journal of Physical Chemistry A, Vol. 96, no. 10, p. 2150, 2022	Web of science
5	Energetic and radiative properties of the $A2\Sigma^+ \sim X2\Pi$ - system of the OH radical: ab initio calculation and non- adiabatic simulation	Научная статья	Kozlov S.V., Pazyuk E.A.	Optics and Spectroscopy, vol. 130, no. 12, p. 1517, 2022	Web of science
6	Intensities of KCs $E(4)1\Sigma^+ \rightarrow (a3\Sigma^+, X1\Sigma^+)$ band system up to dissociation threshold: an interplay between spin-orbit, hyperfine and rovibronic coupling effects	Научная статья	Klincare I., Tamanis M., Ferber R., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Navalyova I., Pashov A.	Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 292, p.108351, 2022	Web of science
7	Observation and modelling of bound- free transitions to the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of KCs	Научная статья	Krumins Valts, Kruzins Artis, Tamanis Maris, Ferber Ruvin, Meshkov Vladimir, Pazyuk Elena, Stolyarov Andrey, Pashov Asen	Journal of Chemical Physics, vol. 156, p. 114305, 2022	Web of science
8	The $a3\Sigma^+$ state of KCs revisited: hyperfine structure analysis and potential refinement	Научная статья	Krumins V., Tamanis M., Ferber R., Oleynichenko A.V., Skripnikov L.V., Zaitsevskii A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Pashov A.	Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 283, p. 108124, 2022	Web of science

9	A computational study of the non-adiabatic coupling among low-lying doublet states of the CN radical	Научная статья	Terashkevich V.A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V.	Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 276, p. 107916, 2021	Web of science
10	Cosmological Constraints on a Temporal Variation of the Proton-to-electron Mass Ratio based on the Red-shifted Lines of Extragalactic Argonium	Научная статья	Terashkevich V.A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Wiebe D.S.	Astronomy Reports, vol. 65, no. 12, p. 1211, 2021	Web of science
11	Fourier-transform spectroscopy and relativistic electronic structure calculation on the $\epsilon_3\Sigma^+$ state of KCs	Научная статья	Kruzins A., Krumins V., Tamanis M., Ferber R., Oleynichenko A.V., Zaitsevskii A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V.	Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 276, p. 107902, 2021	Web of science

**И.о. декана химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова**  
**доктор химических наук, профессор**  
**Сергей Сергеевич Карлов**

**Зав. кафедрой физической химии**  
**доктор химических наук**  
**Алексей Анатольевич Горюнков**



*[Handwritten signature]*  
 29.08.2023

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Мальцева Максима Александровича

«Двухатомные соединения аргона в равновесной низкотемпературной плазме»

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. *Актуальность данной работы* обоснована необходимостью теоретического расчета состава низкотемпературной плазмы, в частности концентраций соединений аргона. Эти соединения могут мешать детектированию в масс-спектрометрических экспериментах более тяжелых веществ, так как их ионные пики накладываются на пики анализируемых ионов. Для теоретической оценки состава плазмы можно использовать методы термодинамического моделирования, которые требуют точных данных о термодинамических свойствах всех ее компонентов, включая аргиды. Традиционно используемый в статистической термодинамике метод расчета свойств идеальных двухатомных газов на основе соответствующих молекулярных постоянных является практически нереализуемым для аргидных соединений из-за сложности проведения спектроскопических экспериментов. Альтернативными вариантами являются вычислительные методы на основе квантовой химии, которые позволяют определить энергии межатомного взаимодействия в широком диапазоне межъядерных расстояний и энергий электронного возбуждения. Применение этих методов дает возможность получить информацию об электронно-колебательно-вращательных спектрах молекул при отсутствии достоверных экспериментальных данных. Практическая реализация такого подхода для расчета термодинамических свойств двухатомных молекул, важна не только для термодинамического моделирования состава низкотемпературной плазмы в современных масс-спектрометрах, но и для широкого круга других задач, что безусловно определяет важную практическую составляющую данной работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Основной текст работы изложен на 128 страницах, содержит 34 рисунка и 20 таблиц.

Во *введении* сформулированы цели и задачи исследования, определены научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые автором на защиту.

*Первая глава* включает в себя обзор литературы по методам масс-спектрометрического анализа с применением низкотемпературной плазмы в качестве ионного источника, методам термодинамического моделирования равновесной плазмы, основным подходам, используемым в квантовой химии, а также методам расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов.

Во *второй главе* детально рассмотрен метод вычисления термодинамических функций двухатомных идеальных газов на основе потенциала межатомного взаимодействия. Для иона  $\text{ArN}^+$  и молекулы  $\text{ArN}$  в рамках метода MRCISD(+Q) рассчитаны функции потенциальной энергии как без учета, так и с учетом спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия. Проведена оценка некоторых моделей аппроксимации потенциальных кривых межатомного взаимодействия, демонстрирующая, как форма модельного потенциала влияет на величину статистической суммы, определяющей конечные термодинамические свойства двухатомных молекул. Для численного решения стационарного уравнения Шредингера автор предлагает использовать программу LEVEL, что безусловно является достоинством данной работы, так как это признанный международным научным сообществом программный комплекс позволяет рассчитывать колебательно-вращательный спектр двухатомной молекулы практически для любого заданного потенциала. В данной главе также рассматривается разработка веб-приложения, нацеленного на автоматизацию расчета термодинамических функций двухатомных газов на основании данных о потенциалах межатомного взаимодействия. Данный инструмент предлагает возможности архивации результатов или сохранения их в базе данных для последующего доступа через интерфейс приложения. Пользователи, используя интерфейс, могут внести свои потенциальные кривые и интерактивно аппроксимировать их с помощью различных моделей потенциалов. Разработка такого приложения, на мой взгляд, является одним из главных достижений данной диссертационной работы, так как это современный инструмент необходимый для реализации различных практических термодинамических расчётов.

*Третья глава* демонстрирует результаты вычислений термодинамических функций для таких двухатомных соединений аргона и их ионов, как  $\text{ArV}^+$ ,  $\text{ArCo}^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{ArO}^+$ ,  $\text{ArO}$ ,  $\text{ArN}^+$ ,  $\text{ArN}$ ,  $\text{ArH}^+$  и  $\text{ArH}$ . Для каждого из этих соединений проводился критический анализ существующих литературных данных по спектроскопическим константам и потенциалам межатомного взаимодействия. На основе этого анализа были получены достоверные колебательно-вращательные спектры молекул и найдены зависимости основных термодинамических функций от температуры, оценено влияние возбужденных состояний.

Следует отметить, что для молекул  $\text{ArN}^+$  и  $\text{ArN}$  автор использовал результаты квантово-химического моделирования, выполненного в настоящей работе.

В *четвертой главе* представлены результаты термодинамического моделирования индуктивно-связанной плазмы при атмосферном давлении, используемой в современных масс-спектрометрах. В главе приведены параметры вычисления и термодинамические функции, выбранные для моделирования. Значительный акцент делается на сопоставлении рассчитанных значений равновесного состава плазмы с существующими экспериментальными данными.

В *заключении* сформулированы основные результаты работы.

*Научная и практическая значимость* выполненного исследования заключается в реализации метода определения термодинамических функций двухатомных идеальных газов, основанного на потенциалах межатомного взаимодействия. Приведенный автором алгоритм использует квантово-химические расчеты и позволяет использовать различные модели для аппроксимации потенциалов. Созданный автором программный пакет, автоматизирующий процесс вычисления термодинамических функций и аппроксимации результатов квантово-химического моделирования, безусловно является современным инструментом для проведения термодинамического моделирования. С использованием этих программ были впервые определены термодинамические функции для различных двухатомных соединений аргона, которые встречаются в ходе масс-спектрометрических испытаний. Вычисленные термодинамические функции были применены в равновесном термодинамическом расчете для моделирования индуктивно-связанной плазмы, и результаты этого моделирования были впервые сопоставлены с масс-спектрометрическим экспериментом.

Основное содержание работы изложено в 8 статьях в рецензируемых научных журналах, 6 из которых входят в перечень, рекомендованных ВАК. Автореферат и публикации с необходимой полнотой отражают содержание диссертации.

В ходе ознакомления с работой у меня возникли следующие вопросы:

1. При описании результатов работы, касающихся аппроксимация потенциальных кривых модельными потенциалами, в тексте диссертации отсутствуют данные о критерии выбора той или иной модели, о количестве варьируемых параметров в многопараметрических потенциалах (например, ЕМО). Не понятен выбор автора примеров для иллюстрации точности той или иной аппроксимации (рис. 2.3–2.6).
2. Использование программы LEVEL позволяет не только уйти от проблемы ограниченной точности молекулярных постоянных, но и учесть слабосвязанные (квазисвязанные) колебательно-вращательные уровни энергии при расчете

статистических сумм, которые явно должны вносить существенный вклад в термодинамические функции для многих из рассматриваемых в данной работе соединений. Однако, такой информации нет в тексте диссертации.

3. К сожалению, в тексте работы много неточностей и опечаток, которые затрудняют чтение работы. Например, некоторые рисунки во 3-ей главе не содержат ссылки, опечатки в обозначениях электронных состояний (мультиплетность принято указывать верхним символом) и т.д..

Однако, указанные замечания не влияют на высокую оценку работы, не затрагивают основных положений и выводов представленной работы.

*Общее заключение.* Предложенная к защите диссертация Мальцева М.А. 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,

профессор кафедры физической химии химического факультета

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения

высшего образования «Московский государственный университет

имени М.В. Ломоносова», доктор физ.-мат. наук, доцент

Пазюк Елена Александровна

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

Химический факультет

Адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1, химический факультет МГУ

Телефон: +7(495) 939-28-25

Электронная почта: [pazyukea@gmail.com](mailto:pazyukea@gmail.com) [pazyuk@physchem.msu.ru](mailto:pazyuk@physchem.msu.ru)

Подпись Е.А.Пазюк удостоверяю

И.о. декана химического факультета МГУ,

д.х.н., профессор



С.С.Карлов