

Сведения

о ведущей организации 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

Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"
Сокращенное наименование	ФГБОУ ВО "ИГХТУ"
Организационно-правовая форма	ФГБОУ
Тип организации	Образовательная организация высшего образования
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый адрес	153000, Центральный федеральный округ, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
Адрес сайта	https://www.isuct.ru/
Адрес электронной почты	rector@isuct.ru
Телефон	+7 (4932) 32-92-41

СПИСОК

опубликованных работ в рецензируемых научных изданиях
 ведущей организации 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

№	Название публикации	Тип	Соавторы	Выходные данные	Перечень ВАК
1	The hierarchy of ab initio and DFT methods for describing an intramolecular non-covalent Si···N contact in the silicon compounds using electron diffraction geometries	Научная статья	Elena F. Belogolova, Sergey A. Shlykov, Alexey V. Eroshin, Evgeniya P. Doronina, Valery F. Sidorkin	Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 23, pp. 2762-2774, 2021	Web of science
2	Molecular Structure, Thermodynamic and Spectral Characteristics of	Научная статья	Zhabanov Y.A., Eroshin A.V., Ryzhov, I.V., Kuzmin, I.A.,	Molecules, vol. 26, no. 10, p. 2945, 2021	Web of science

	Metal-Free and Nickel Complex of Tetrakis(1,2,5-thiadiazolo)porphyrazine		Finogenov D.N., Stuzhin P.A.		
3	Molecular and ionic sublimation of the lanthanide triiodides. Thermochemical properties of LnI ₃ and Ln ₂ I ₆ molecules and LnI ₄ ⁻ and Ln ₂ I ₇ ⁻ ions	Научная статья	V.B. Motalov, L.S. Kudin, A.M. Dunaev, M.F. Butman, K.W. Krämer	International Journal of Mass Spectrometry, vol. 465, p. 116606, 2021	Web of science
4	Sublimation thermodynamics of indoline and benzoxazine based spiropyrans	Научная статья	N.A. Kuzmin, L.S. Kudin, A.M. Dunaev, V.B. Motalov, B.S. Lukyanov, M.B. Lukyan	Thermochimica Acta, vol. 706, p. 179075, 2021	Web of science
5	Accurate equilibrium structure of 3-aminophthalimide from gas electron diffraction and coupled-cluster computations and diverse structural effects due to electron density transfer†	Научная статья	Natalja Vogt, Denis Savelev, Nina I. Giricheva, Georgiy V. Girichev	Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 22, pp. 27539-27546, 2020	Web of science
6	1-Dimethylamino-1-silacyclohexane: Synthesis, molecular structure and conformational behavior by gas-phase electron diffraction, Raman spectroscopy and detailed quantum chemical calculations	Научная статья	Liubov E. Kuzmina, Ingvar Arnason, Sunna Ó. Wallevik, Nina I. Giricheva, Georgiy V. Girichev, Sergey A. Shlykov	J.Mol.Struct., vol. 1176, pp. 275-282, 2019	Web of science
7	Conformational rivalry of geminal substituents in silacyclohexane derivatives: 1-Phenyl vs. 1-OR, R=H or Me	Научная статья	Tran Dinh Phien, L. E. Kuzmina, E.N. Suslova, B.A. Shainyan, S.A. Shlykov.	Tetrahedron, vol. 75, pp. 3038-3045, 2019	Web of science
8	Ligand Coordination in Bis(β-diketonato) d Metals: The Mn(II) Case of D _{2h} versus D _{2d} Symmetry	Научная статья	Raphael J. F. Berger, Georgiy V. Girichev, Nina I. Giricheva, Arseniy A. Otlyotov and Angelika A. Petrova.	Inorganic Chemistry, vol. 58, pp. 4344-4349, 2019	Web of science
9	Gas Phase Silver Thermochemistry	Научная статья	Irina Minenkova, Valery V. Sliznev,	Inorg. Chem, vol. 58, №12; pp. 7873–	Web of science

	from First Principles		Luigi Cavallo, and Yury Minenkov	7885	
10	Sublimation enthalpies of terbium and lutetium triiodides and formation enthalpies of their monomer and dimer molecules	Научная статья	V.B. Motalov, A.M. Dunaev, E.N. Mikheev, L.S. Kudin, M.F. Butman, K.W. Krämer	Calphad, vol. 64. pp. 313-317, 2019.	Web of science
11	Strong Static and Dynamic Jahn-teller And Pseudo-jahn-teller Effects In Niobium Tetrafluoride	Научная статья	Vasilyev O.A., Navarkin I.S., Solomonik V.G, Nandipati K.R., Domcke W.	J. Chem. Phys. Vol.154, № 12, P. 124305, 2021.	Web of science
12	Spectroscopic Properties of the Barium Sulfide Molecule in Its Low-Lying Electronic States $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A'^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$, and $A^1\Sigma^+$	Научная статья	Smirnov, A.N., Solomonik, V.G.	Russ. J. Phys. Chem. Vol. 94, pp. 956–962, 2020.	Web of science
13	First-principles study of large-amplitude dynamic Jahn–Teller effects in vanadium tetrafluoride	Научная статья	K. R. Nandipati, O. A. Vasilyev, I. S. Navarkin, V. G. Solomonik, W. Domcke	J. Chem. Phys. Vol. 152, № 9. P. 094304, 2020.	Web of science
14	Spectroscopy of YO from first principles	Научная статья	Alexander N. Smirnov, Victor G. Solomonik, Sergei N. Yurchenko, Jonathan Tennyson	Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 21, Pp. 22794-22810, 2019.	Web of science

Ученый секретарь/директор/зам. директора/проректор/ректор и т.д.
Подпись, гербовая печать, дата

Проректор по НИР



Гущин А.А.

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ИИХТУ

д.т.н.



Гордина Н.Е.

2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

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

Актуальность темы диссертации

Аргон — третий по содержанию после азота и кислорода компонент воздуха, представляет собой инертный газ, который практически не взаимодействует с другими веществами. Он широко применяется в качестве газонаполнителя ламп накаливания, при заполнении стеклопакетов, в качестве защитной среды при сварке, в газовых установках пожаротушения, в газовых лазерах, в плазмохимических технологиях, медицине и т.д. В различных видах плазмы, где аргон используется в качестве буферного газа, атомы и ионы аргона могут формировать стабильные двухатомные соединения (аргиды) с различными элементами, которые затрудняют проведение прецизионного элементного анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП). Для элиминирования влияния этих соединений на результаты измерений необходимы методы определения концентраций аргидов. Термодинамическое моделирование в этом отношении представляет собой один из таких расчетных методов, способный оценивать равновесный состав плазмы. Однако, для его применения необходимы надежные данные о термодинамических характеристиках всех составляющих плазмы, включая аргиды. Поэтому целью данной работы является изучение электронной структуры двухатомных соединений аргона с помощью мультиреференсных методов квантовой химии и разработка методики и программы расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов на основе межатомного потенциала взаимодействия с учетом оценки влияния неточности определения потенциальной энергии взаимодействия атомов на погрешность расчета термодинамических функций, а также расчет равновесного состава индуктивно-связанной плазмы в системе $\text{Ar} - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$. С учетом того, что надежной информация о молекулярных постоянных аргидов, по которым обычно рассчитываются термодинамические функции молекул в состоянии идеального газа, в литературе отсутствует, точно также, как и альтернативные методы расчета самих функций, *актуальность работы* не вызывает сомнений.

Научная новизна

Предложен новый метод теоретического расчета термодинамических функций для двухатомных идеальных газов. Преимуществом представленного подхода является способность рассчитывать внутренние статистические суммы в том случае, когда потенциальные кривые межатомного взаимодействия имеют сложную форму (например, два локальных минимума), а также учитывать квазисвязанные колебательные состояния. Подход основан на квантово-химических расчетах и новой методике аппроксимации потенциалов межатомного взаимодействия, которая учитывает ошибки определения параметров, включенных в модель потенциальной энергии. Для применения этой методики был создан программный пакет, который автоматизирует процесс расчета термодинамических функций. С помощью этого пакета программ были проведены расчеты термодинамических функций для двухатомных соединений аргона: ArV^+ , ArCo^+ , Ar_2^+ , Ar_2 , ArO^+ , ArO , ArN^+ , ArN , ArH^+ , ArH , обнаруженных экспериментально методом МС ИСП. Рассчитанные термодинамические функции были использованы для термодинамического моделирования равновесной плазмы в системе $\text{Ar} - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$. Теоретически рассчитанный состав плазмы находится в хорошем соответствии с экспериментальными результатами.

Теоретическая и практическая значимость

Разработка программы и алгоритма для расчета термодинамических функций на основе межатомных потенциалов взаимодействия имеет методологическую и теоретическую важность, особенно при оценке применения современных методов квантовой химии для расчета термодинамических свойств двухатомных молекул в газовой фазе “из первых принципов”, то есть без использования экспериментальных данных. Путем применения разработанной методики, расчет концентраций зафиксированных аргоновых ионов, формирующихся в ионных источниках современных масс-спектрометров, обретает практическую ценность, связанную с улучшением точности результатов анализа, диагностики экспериментального оборудования и выбора способов снижения влияния аргоновых ионов на результаты измерений. Помимо этого, накопление информации о температурных зависимостях термодинамических функций двухатомных соединений аргона дает возможность уточнить и обогатить имеющиеся термодинамические базы данных, используемые для моделирования состава химически активных смесей при реализации множества прикладных и естественных процессов. Результаты, представленные в диссертации, могут быть востребованы также для исследований в области физики низкотемпературной плазмы, газовых разрядов и в связанных с ними областях.

Апробация результатов

Материалы диссертации представлены автором лично на 23-х всероссийских и международных научных конференциях.

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 6-ти статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых системами Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, при этом вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

Оценка содержания диссертации в целом

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения и списка литературы. Текст диссертации изложен на 146 страницах, список литературы содержит 194 наименования.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Первая глава «Обзор литературы» включает общее описание метода масс-спектрометрии, имеющего непосредственное отношение к диссертационной работе; метода термодинамического моделирования равновесной плазмы, позволяющего более корректно определять состав плазмы в условиях масс-спектрометрического эксперимента; описание баз данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, необходимых для проведения термодинамического моделирования; методику расчета термодинамических функций индивидуальных веществ в газовой фазе; методы квантовой химии, позволяющие получить информацию об электронном строении молекул и молекулярных параметров, на основе которых проводится расчет термодинамических функций. Отдельное внимание уделяется изучению потенциальных кривых межатомного взаимодействия двухатомных соединений инертных газов — объектов данной работы.

Вторая глава описывает разработанный в данной работе метод расчета термодинамических функций для двухатомных идеальных газов, основанный на расчете потенциала межатомного взаимодействия с применением современных методов квантовой химии. В диссертации подробно излагает все шаги, необходимые для выполнения такого расчета. В качестве примеров рассмотрен ион ArN^+ и молекула ArN , для которых были выполнены квантово-химические расчеты с применением метода MRCISD(+Q), получены кривые межатомного взаимодействия для основных и возбужденных электронных состояний, учитывающие спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействия. Особое внимание уделено методам аппроксимации потенциальной кривой межатомного взаимодействия и оценке влияния формы модельного потенциала на термодинамические характеристики двухатомных молекул. Диссертантом

проведена большая работа по разработке алгоритма численного интегрирования уравнения Шредингера и расчета колебательно-вращательного спектра двухатомной молекулы, которые затем применяются для вычисления статистической суммы и термодинамических функций. Для удобства использования термодинамических функций при моделировании последние аппроксимируются специально подобранными полиномами, приведенным в (Calphad. — 1999. — Vol. 23, no. 2. — P. 173–180). Для оценки погрешности аппроксимации в зависимости от температуры используется алгоритм, представленный в (J. Math. Chem. — 2017. — Vol. 55, no. 8. — P. 1683–1697). Отдельное внимание диссертант уделил веб-приложению, разработанному для аппроксимации потенциальных кривых межатомного взаимодействия. Данный инструмент обладает возможностью сохранения промежуточных результатов в базе данных для последующего доступа к ним через пользовательский интерфейс, а также ввода собственных потенциальных кривых и использования их для аппроксимации в интерактивном режиме с применением выбранных моделей потенциалов.

Третья глава содержит результаты проведенных расчетов термодинамических функций для бинарных соединений аргона и их ионов, включая ArV^+ , ArCo^+ , Ar_2^+ , Ar_2 , ArO^+ , ArO , ArN^+ , ArN , ArH^+ , и ArH . Для каждого соединения информация о параметрах спектрометрических констант и потенциальных кривых межатомного взаимодействия в литературе весьма ограничена и ее, как правило, недостаточно для расчета термодинамических свойств. Поэтому термодинамические функции перечисленных молекул и ионов рассчитаны на основе потенциалов межатомного взаимодействия, полученных методами квантовой химии. Анализ полученных результатов показывает, что с повышением температуры вклад от возбужденных ридберговских состояний возрастает и может оказаться весьма заметным. Отдельное внимание диссертантом уделено методике расчета ошибок, связанных, в частности, с неточностью аппроксимации потенциальной кривой межатомного взаимодействия. Для основных термодинамических функций ошибка в итоге не превышает 4%.

В *четвертой главе* представлены результаты термодинамического моделирования индуктивно-связанной плазмы при атмосферном давлении в системе $\text{Ar} - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$. Сопоставление теоретически рассчитанного равновесного состава плазмы с экспериментально определенным методом МС ИСП удовлетворительно согласуются друг с другом, что указывает на прогностическую способность предложенного метода для использования его при моделировании состава низкотемпературной плазмы аргона в различных условиях.

В заключении сформулированы основные выводы по работе.

Список цитированной литературы включает 194 наименования, из которых 65% относятся к изданиям до 2000 года.

Автореферат диссертации и опубликованные работы достаточно полно отражают изложенные в диссертации результаты.

Замечания по диссертационной работе

- 1) При описании масс-спектрометрического метода целесообразно было бы привести схему прибора и детально рассмотреть принцип работы масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП), акцентировав особое внимание на проблемах этого метода, что было бы полезно для обсуждения результатов термодинамического моделирования и экспериментальных данных.
- 2) Сопоставление результатов моделирования состава пара в системе $\text{Ag} - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ с экспериментальными данными имеет смысл, если рассматриваемые системы находятся в одинаковых условиях. Термодинамический расчет предполагает, что система находится в состоянии термодинамического равновесия. Находится ли индуктивно связанная плазма в состоянии полного термодинамического равновесия требует доказательства. Более того, при транспортировке плазмы из области атмосферного давления в вакуумную часть масс-анализатора нельзя утверждать, что состав плазмы сохраняется. Сложность точного определения начального соотношения масс компонентов пробы в силу специфики процесса распыления аналита, матричный эффект, дискриминация по массам, ионно-молекулярные столкновения и др. могут оказывать существенное влияние на состав плазмы. В связи с вышесказанным говорить можно лишь о качественной согласованности результатов. Экспериментальное обнаружение аргидов и их теоретическое предсказание является подтверждением надежности рассчитанных термодинамических функций.
- 3) Диссертант использует факт корреляции R^2 экспериментальных и расчетных концентраций ионов в плазме (при этом весьма слабой в случае нормального режима горения плазмы, $R^2 = 0.65$), для обоснования корректности термодинамических функций аргидов. Но, как сказано выше, существует широкий ряд факторов (дискриминация ионов по массе, эффективность системы распыления пробы, ионно-молекулярные реакции и т.д.), которые не учитываются при таком сопоставлении. Поэтому отмеченная корреляция, по-видимому, может лишь свидетельствовать о непротиворечивости рассмотренной модели в целом. Кстати говоря, почему выбрана зависимость $\lg n(x)$, $1/\text{см}^3$ от $\lg I$, имп/сек . Логично было бы выбрать зависимость теоретически рассчитанных концентраций ионов от экспериментально измеренных концентраций (метод МС ИСП позволяет определять абсолютные величины концентраций). В идеале угловой наклон такой зависимости должен быть равен 1, а отличие его от единичного значения, по существу, характеризует степень согласованности данных.
- 4) Как диссертант объясняет экстремальный характер поведения коэффициента корреляции? Нельзя ли интерпретировать температуры, при которых R^2 достигает максимума, как наиболее вероятные (эффективные) температуры плазмы?

- 5) Почему на Рис. 4.1. приведены концентрационные зависимости только для положительных ионов и электронов. Отражает ли это тот факт, что концентрации отрицательных ионов пренебрежимо малы и в эксперименте не зарегистрированы? Если да, то тогда не соблюдается квазинейтральность плазмы, заложенная в расчетах!
- 6) Существуют различные модели потенциалов межатомного взаимодействия с различным количеством варьируемых параметров, некоторые из которых подбираются вручную и не имеют определенного физического смысла. Возникает вопрос, какие критерии положены в основу выбора оптимального потенциала?
- 7) Нельзя согласиться с утверждением (вывод 3, с. 128), «Продemonстрировано, что метод расчета, основанный на потенциале межатомного взаимодействия, приводит к более точным результатам». Если молекулярные постоянные являются надежными, то такое утверждение неправомерно!
- 8) Термодинамические функции рассчитаны до температуры 10000 К. Если на графиках потенциальных функций отложить уровень тепловой энергии RT , то не окажется ли он выше уровня энергии диссоциации? Будут ли в этих условиях существовать рассматриваемые молекулы?
- 9) В отличие от ионов, в нейтральных молекулах межъядерное расстояние составляет 3.5 – 4 ангстрема. В таком случае важным является выбор базиса в квантово-химических расчетах, позволяющего учесть дальноедействие. Анализировался ли данный вопрос? На чем проверялась применимость выбранного базисного набора к расчету дальногодействия?
- 10) В тексте диссертации встречаются терминологические неточности, неудачные выражения, опечатки. Например, величина R^2 называется коэффициентом корреляции вместо коэффициент детерминации; выражения (1.2 – 1.9) не являются формулами; в формулах (1.18) и (2.7 – 2.11) не все обозначения определены; непонятное обозначение $\lg^{\circ}(T)$ (Таблица 3.1); на рис. 3.8. для зависимостей не приведены легенды; молекула Ar_2^+ (это ион!); термодинамические функции рассчитаны в диапазоне температур 300 - 5000 К (Табл. 2.1), а в тексте (с.79) указана температура 6 000 К и т.д. Список литературы оформлен не по ГОСТу, не везде указаны издательства книг.

Диссертация обсуждена и одобрена на семинаре кафедры физики от " 8 " сентября 2023 г. (протокол № 2).

Заключение

Перечисленные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Диссертация представляет собой законченную научную квалификационную работу, которая соответствует всем критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013 г., ред. 07.06.2021

г., а ее автор Мальцев Максим Александрович заслуживает присуждения ему
ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности
1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Отзыв составил:
проф. кафедры физики
ИГХТУ
д.х.н.

Кудин Лев Семенович

адрес: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7,
ИГХТУ
тел: +7 (920) 371-11-59, e-mail: lkudin@yandex.ru

Отзыв заверил
Ученый секретарь совета
доцент, к.э.н.



А.А. Хомякова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический
университет», адрес: 153000, Центральный федеральный округ, Ивановская
область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7., тел.: +7 (4932) 32-92-41, факс
+7(4932) 41-79-95, веб сайт: <https://www.isuct.ru/> e-mail: rector@isuct.ru.