

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**СТЕНОГРАММА**

заседания диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02), созданного на базе  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Объединенного института высоких температур Российской академии наук  
(125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2)  
от 4 октября 2023 г. (протокол № 6)

Защита диссертации Мальцева Максима Александровича  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук  
«Двухатомные соединения аргона в равновесной низкотемпературной плазме»  
Специальность 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

## СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета 24.1.193.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

Протокол № 6 от 4 октября 2023 г.

Диссертационный совет 24.1.193.01 (Д 002.110.02) утвержден Приказом Министерства образования и науки РФ от 26.01.2022 г. № 86/нк в составе 31 человека. На заседании присутствуют 24 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы и 13 докторов наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника. Дополнительно введены на разовую защиту 0 человек. Кворум имеется.

Председатель – председатель диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02) д.ф.-м.н., профессор, академик РАН, Петров Олег Федорович

Ученый секретарь – ученый секретарь диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02) к.ф.-м.н. Тимофеев Алексей Владимирович

1.	Петров О.Ф.	академик РАН, д.ф.-м.н, проф.	1.3.9	Присутствует
2.	Андреев Н.Е.	д.ф.-м.н., проф.	1.3.9	Отсутствует
3.	Храпак А.Г.	д.ф.-м.н., проф.	1.3.14	Подключен
4.	Тимофеев А.В.	к.ф.-м.н.	1.3.9	Присутствует
5.	Агранат М.Б.	д.ф.-м.н., с.н.с	1.3.14	Подключен
6.	Амиров Р.Х.	д.ф.-м.н., с.н.с.	1.3.9	Подключен
7.	Баженова Т.В.	д.ф.-м.н., проф.	1.3.9	Отсутствует
8.	Вараксин А.Ю.	чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н., проф.	1.3.14	Присутствует
9.	Васильев М.М.	д.ф.-м.н.	1.3.9	Присутствует
10.	Васильев М.Н.	д.т.н., проф.	1.3.14	Подключен
11.	Василяк Л.М.	д.ф.-м.н., проф.	1.3.9	Присутствует
12.	Воробьев В.С.	д.ф.-м.н., проф.	1.3.9	Отсутствует
13.	Гавриков А.В.	д.ф.-м.н., доцент	1.3.9	Отсутствует
14.	Голуб В.В.	д.ф.-м.н., проф.	1.3.14	Присутствует
15.	Грязнов В.К.	д.ф.-м.н.	1.3.14	Подключен
16.	Дьячков Л.Г.	д.ф.-м.н.	1.3.9	Присутствует
17.	Еремин А.В.	д.ф.-м.н., проф.	1.3.14	Присутствует
18.	Зейгарник Ю.А.	д.т.н., с.н.с.	1.3.14	Подключен
19.	Зеленер Б.Б.	д.ф.-м.н.	1.3.9	Присутствует
20.	Иосилевский И.Л.	д.ф.-м.н., проф.	1.3.9	Подключен
21.	Киверин А.Д.	д.ф.-м.н.	1.3.14	Подключен
22.	Кириллин А.В.	д.ф.-м.н.	1.3.14	Отсутствует
23.	Лагарьков А.Н.	академик РАН, д.ф.-м.н., проф.	1.3.9	Отсутствует
24.	Левашов П.Р.	д.ф.-м.н.	1.3.14	Присутствует
25.	Ломоносов И.В.	чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н., проф.	1.3.14	Отсутствует
26.	Медин С.А.	д.т.н., проф.	1.3.14	Подключен
27.	Норман Г.Э.	д.ф.-м.н., проф.	1.3.9	Присутствует
28.	Пикуз С.А.	к.ф.-м.н.	1.3.9	Подключен
29.	Савватимский А.И.	д.т.н.	1.3.14	Подключен
30.	Филиппов А.В.	д.ф.-м.н., проф.	1.3.9	Подключен
31.	Яньков Г.Г.	д.т.н., с.н.с.	1.3.14	Подключен

## ПОВЕСТКА ДНЯ

На повестке дня защита диссертации младшего научного сотрудника лаборатории 1.6 – теплофизических баз данных (Термоцентр им. В.П. Глушко) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН) **Мальцева Максима Александровича** на тему «Двухатомные соединения аргона в равновесной низкотемпературной плазме». Диссертация впервые представлена на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника. Диссертация выполнена в лаборатории № 1.6 - теплофизических баз данных (Термоцентр им. В.П. Глушко) ОИВТ РАН (125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, [jiht.ru](http://jiht.ru)).

### Научный руководитель:

**Морозов Игорь Владимирович** – д.ф.-м.н., заведующий лабораторией № 1.6 - теплофизических баз данных (Термоцентр им. В.П. Глушко) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук, г. Москва.

### Официальные оппоненты:

**Пазюк Елена Александровна** – гражданка РФ, д.ф.-м.н., гражданка РФ, профессор, заместитель заведующего кафедры физической химии Федерального государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (МГУ; Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, тел.: +7 (495) 939-10-00, [msu.ru](http://msu.ru), e-mail: [info@rector.msu.ru](mailto:info@rector.msu.ru)).

**Лопатин Сергей Игоревич** – гражданин РФ, д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН; Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2, тел.: +7 (812) 328-07-02, [iscras.ru](http://iscras.ru), e-mail: [ichsran@isc.nw.ru](mailto:ichsran@isc.nw.ru)).

### Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химикотехнологический университет" (153000, Центральный федеральный округ, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, тел.: +7 (4932) 32-92-41, [isuct.ru](http://isuct.ru), e-mail: [rector@isuct.ru](mailto:rector@isuct.ru))

На заседании присутствуют официальный оппонент д.х.н., ведущий научный сотрудник Лопатин С.И., научный руководитель Мальцева М.А. д.ф.-м.н. Морозов И.В.

## СТЕНОГРАММА

### Председатель

Уважаемые коллеги, начинаем защиту в нашем сегодняшнем заседании и это защита диссертации Максима Александровича Мальцева. Название диссертации «Двухатомные соединения аргонов в равновесной низкотемпературной плазмы». Работа представлена на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника. Слово предоставляется ученому секретарю. Алексей Владимирович, пожалуйста.

### Ученый секретарь

*(Информирует членов совета об особенностях работы в смешанном очно-дистанционном формате, зачитывает данные о соискателе по материалам личного дела и сообщает о соответствии представленных документов требованиям ВАК Министерства науки и высшего образования РФ.)*

### Председатель

Алексей Владимирович, спасибо. Вопросов к Алексею Владимировичу не последовало. Переходим к следующему пункту. Максим Александрович, вам слово представляется для изложения результатов материалов диссертации, пожалуйста.

### Мальцев М.А.

*Выступает с докладом по диссертационной работе (выступление не стенографируется, доклад Мальцева М.А. прилагается).*

### Председатель

Максим Александрович, спасибо. Переходим к вопросам. Кто хотел бы задать их? Пожалуйста, Александр Васильевич.

### Митин А.В.

Добрый день. Скажите, пожалуйста, вот у вас на предыдущем снимке слайдик. Еще один слайдик ближе. Вот здесь. Смотрите, у вас сначала по слайдам. У вас сказано исходный состав аргон и 0,1% раствор азотной кислоты. И массовое соотношение, правильно я понимаю?

### Мальцев М.А.

Да, это массовое соотношение.

### Митин А.В.

У вас превалирует аргон.

### Мальцев М.А.

Это правда.

### Митин А.В.

Раствор азотной кислоты — это жидкость? Как вы получили массу аргона больше, чем масса жидкости?

### Мальцев М.А.

В индуктивно связанную плазму, по сути, поступает уже аэрозоль. Это смесь как раз аргона с аэрозолем азотной кислоты. Данные массовые соотношения, вообще говоря, взяты были из эксперимента, с которым мы сравнивались. Потому что, если бы мы взяли другой состав, то ты не могли бы говорить, что у нас так хорошо сходятся результаты эксперимента с теоретическими данными. Данное массовое соотношение было взято, по сути, из эксперимента. И мы его вводили в качестве первоначального состава плазмы.

### **Митин А.В.**

Еще вопрос. Я познакомился не только с авторефератом, но и посмотрел диссертацию. И вот там, конечно, очень много отсутствует данных, исходных, по поводу ваших исследований. Вопрос общий. Скажите, пожалуйста, вот все-таки в теоретических расчетах структуры и уровней энергии, точность, она известна более-менее. И вся спектроскопия, вообще там точность очень высокая. Идет измерение на уровне тысячных обратного сантиметра. А ошибки, которые вы даете для термодинамических функций -- 3-5%. Скажите, пожалуйста, вот анализ ваших ошибок, которые вы пытались провести, как соотносить точность спектроскопическую, которая сводится к стат. суммам, и там известные величины, и там точность намного превосходит 3-5%? Откуда она же тогда так понижается?

### **Мальцев М.А.**

Я понял ваш вопрос. Дело в том, что, вообще говоря, вот эти аргидные соединения спектроскопически померены не так обширно, как хотелось бы и именно прямых экспериментальных измерений по переходам не так уж и много. В основном, ошибки, которые мы вкладываем в наши термодинамические расчеты, она состоит из нескольких частей. В первую очередь, это ошибки первоначального квантового химического расчета. К сожалению, никто не может гарантировать, что, например, те данные, которые в литературе есть, они были посчитаны с хорошей точностью. Например, определение энергии диссоциации. Для очень слабо связанных молекул там бывает энергия диссоциации порядка 50 обратных сантиметров, и даже авторы, которые это дают, они дают плюс-минус погрешность 1-2 обратных сантиметра. Дальше идет точность аппроксимации модельным потенциалом точек к тем, которые были рассчитаны. Эта ошибка может варьироваться. Дело в том, что в том случае, когда у нас есть уровни энергии, которые были экспериментально получены, есть колебательный вращательный спектр, в этом случае мы можем действительно проводить обратную задачу и подгонять, по сути, наш потенциал к этим линиям переходов. В тех случаях, например, для  $Ar_2^+$  это было проделано, но для некоторых молекул просто нет экспериментального спектра. Поэтому мы здесь рассчитывали просто на уменьшение среднеквадратичного отклонения нашего модельного потенциала от квантового химического расчета. Это вторая ошибка. Третья ошибка, это точность расчета возбужденных состояний, о которых я говорил. Дело в том, что вот здесь, даже вот здесь видно (*показывает соответствующий слайд*), что по теплоемкости ошибка может расти при добавлении дополнительных возбужденных электронных состояний, которые пока, к сожалению, либо не были посчитаны, либо для того, чтобы их посчитать, нужно затрачивать излишнюю вычислительную мощность. Это третья ошибка, которая у нас входит. И последняя ошибка, которая у нас, опять же, входит в нашу оценку, это дело в том, что эти термодинамические функции вообще представляются не в виде набора точек зависимости температуры и значения термодинамической функции, а в виде полиномов, которые тоже аппроксимируются, у которых тоже есть ошибка. Поэтому, соответственно, когда мы набираем весь спектр всех этих ошибок, в результате получается больше ошибки, чем то, что имеется на первоначальном этапе спектроскопических исследований. Надеюсь, я ответил на ваш вопрос.

**Митин А.В.**

А вам что, то, что вы в начале своего доклада сказали, что вы представляете новый подход расчета термодинамических функций на основе электронного спектра соединений? Это раньше не было известно?

**Мальцев М.А.**

Нет, она является некоторым альтернативой стандартному методу расчета. Мы не пытаемся заменить молекулярные постоянные в том случае, когда они хорошо известны, хорошо померены. Данный метод как раз именно применяется в том случае, когда, к сожалению, большого количества экспериментальных данных для данных соединений нету. А вообще аргидные соединения, они относительно недавно были именно по сравнению с другими соединениями, вообще изучены. Мы немного расширяем просто возможности наших расчетов на больший класс веществ. Это не замена классическому методу, это расширение на тот случай, когда у нас есть проблемы с экспериментальными данными.

**Митин А.В.**

Спасибо.

**Храпак А.Г.**

Олег Федорович, я хотел бы задать вопросы.

**Председатель**

Пожалуйста, пожалуйста, Алексей Георгиевич.

**Храпак А.Г.**

Спасибо. Максим Александрович, скажите, пожалуйста, вот у меня правда будет несколько вопросов. В свое время я интересовался временем жизни двухатомного комплекса  $\text{Ne}_2^-$ . И я нашел, естественно, в эксперименте и теоретическое значение, и использовал для своих оценок. Скажите, пожалуйста, почему вы не апеллируете к понятию время жизни и вообще вы, так сказать, знаете, например, время жизни там  $\text{Ar}_2^+$  или  $\text{Ar}_2^-$ ? Это первый вопрос, знаете ли вы. Второй вопрос такой, по аналогии с тем, что я уже сказал. А почему вы только положительные двухатомные комплексы рассматриваете, а не  $\text{Ar}_2^-$  допустим и так далее? Это второй вопрос. Ну, пожалуй, вот пока все.

**Мальцев М.А.**

Да, спасибо за интересные вопросы. Отвечу на первый вопрос по поводу времени жизни. Дело в том, что в этом равновесном термодинамическом моделировании подразумевается само собой термодинамическое равновесие. В этом случае у нас и расчет проводится просто минимизацией термодинамических потенциалов, либо максимализацией энтропии. В данном случае здесь не рассматривается время жизни этих молекул. И вообще говоря, время жизни, наверное, можно сказать, что его достаточно для того, чтобы их задетектировать, потому что реально в экспериментальных установках эти аргиды появляются. И этого времени жизни достаточно, чтобы из плазмы долететь до массанализатора и зафиксировать эти двухатомные соединения. Поэтому, к сожалению, да, в данном подходе время жизни не рассматривается.

Почему мы не рассчитываем для отрицательных двухатомных ионов? Вопрос на самом деле достаточно интересный. Конечно, как будущее развитие данной работы мы можем оценивать и отрицательно заряженные ионы. Здесь положительные заряды были выбраны в том плане, что именно они детектируются в масс-спектрометрии. Потому что мы хотели все же свести наши усилия к тому, чтобы сравнить с экспериментом, чтобы верифицировать наши термодинамические данные. Поэтому в первую очередь мы брали положительные

заряженные соединения и брали еще нейтральные соединения для того, чтобы у нас при обновлении базы данных ИВТАНТЕРМО, чтобы не было вот этих вот белых пятен в нашей системе соединений. Потому что, если мы рассчитываем положительно заряженную молекулу, все же хорошо бы рядышком, чтобы лежала нейтрально заряженная молекула для, например, каких-нибудь других применений. Надеюсь, я ответил на ваши вопросы.

**Храпак А.Г.**

Спасибо.

**Председатель**

Спасибо. У меня вот какой вопрос. Вы упомянули, когда говорили о своих результатах, что одной из причин расхождения является состояние термодинамического равновесия, и вот отклонение от этого, так сказать, приводит к некому не совпадению результатов. У меня вопрос. Как вы характеризуете это отклонение от термодинамического равновесия и чем тогда, так сказать, можно охарактеризовать несовпадение результатов в зависимости от ухода термодинамического равновесия? Насколько сильно этот уход может быть критичен? Потому что строго говоря, термодинамическое равновесие - это модель. Всегда будет у вас, так сказать, неравновесность.

**Мальцев М.А.**

Да, я полностью согласен, что идеальный газ вообще некоторая модель, которую очень не всегда можно увидеть в реальной жизни, в экспериментах в том числе. С этим я полностью согласен. Мы выдвигаем гипотезу о локальном термодинамическом равновесии. Здесь, кстати, очень важен момент локального термодинамического равновесия, потому что в этом факеле плазмы, вообще говоря, температура, она в разных участках плазмы может отличаться по себе. Во-вторых, почему мы использовали именно этот подход? Ну, во-первых, это такой первый шаг для описания, мы не претендуем пока на полное описание. Это первый шаг, который мы можем сейчас на данный момент сделать. Поэтому мы использовали самое простое, это локальное термодинамическое равновесие. Однако здесь можно отметить следующее. Вот здесь при сравнении экспериментальных и теоретических данных (*указывает на соответствующий слайд*), вот эта вот линия. Если она будет единицей, коэффициент наклона этой линии будет единицей, то можно говорить о прям хорошем количественном сравнении эксперимента и расчета. И мы видим в наших расчетах, что эта линия, она не 1, она 1.44. То есть, на самом деле, она отличается не так сильно много, как могла бы отличаться. Более того, вот это предположение о локальном термодинамическом равновесии, оно взято, опять же, за счет того, что был уже набор некоторых литературных данных об этом методе для описания индуктивно-связанной плазмы. И именно вот это приближение локального термодинамического равновесия показывает, что действительно с помощью данного критерия можно описывать поведение индуктивно-связанной плазмы и состав ее.

**Председатель**

Хорошо, спасибо. Еще вопросы, пожалуйста, в том числе в режиме дистанционном. Павел Ремирович, пожалуйста.

**Левашов П.Р.**

У меня такой вопрос. Приписываете ли вы какую-то погрешность вашим квантово-химическим расчетам? И если вы ее приписываете, то учитываете ли вы ее при аппроксимации потенциалом Морзе ваших данных?

**Мальцев М.А.**

Вообще говоря, погрешность квантово-химических расчетов – это достаточно большая область. К сожалению, для того, чтобы говорить о погрешности, нужно сравнивать все с экспериментальными данными. Но, к сожалению, экспериментальных данных нет, чтобы как-то оценивать, насколько данный метод является точным или. Все же мы за счет большого варьирования модельного потенциала при аппроксимации, мы все же за счет вот этой вариации косвенно учитываем погрешность квантово-химического расчета. Потому что чем больше мы варьлируем наш параметр, тем мы можем дальше отойти от квантово-химического расчета. Поэтому мы предполагаем, что следующий этап по аппроксимации будет гораздо более важен, чем первоначальный квантово-химический расчет. И большая ошибка у нас уходит именно на аппроксимацию.

### **Левашов П.Р.**

Удастся ли вам уменьшить среднеквадратичное отклонение и как вы этого добиваетесь?

### **Мальцев М.А.**

Мы варьлируем все, мы увеличиваем число членов, мы варьлируем непрерывные параметры. Опять же, если посмотреть на этот слайд (*указывает на соответствующий слайд*), в данном случае здесь варьлируется  $D_e$  и  $r_e$ . Мы смотрим, как меняется статистическая сумма. И там действительно наблюдается линейная зависимость. По ней мы можем уже посчитать частную производную и подставить ее именно в нашу ошибку  $\Delta Q$ . Здесь даже главный вопрос, как сильно варьлировать  $\Delta r_e$  и  $\Delta D_e$ . Потому что вот эти величины варьлировать надо и наш метод позволяет варьлировать их, как угодно. От этого будет тоже зависеть ошибка термодинамических функций. И в ошибку  $r_e$  и  $D_e$  можно вложить ошибку квантово-химических расчетов.

### **Председатель**

Кто еще хотел бы вопросы задать? Пожалуйста. Дистанционно. Нет ли вопросов у нас? Хорошо, если вопросов нет, мы тогда переходим к следующему пункту. Слово предоставляется научному руководителю, доктору физико-математических наук Морозову Игорю Владимировичу. Пожалуйста.

### **Морозов И.В.**

*(выступление не стенографируется. Положительный отзыв содержится в аттестационном деле)*

### **Председатель**

Игорь Владимирович, спасибо. Сейчас слово предоставляется ученому секретарю для оглашения заключения организации, где выполнена диссертация. Это наш Объединенный Институт Высоких Температур, а также отзывы ведущей организации Ивановский государственный химико-технологический университет и других поступивших в совет отзывов на автореферат. Алексей Владимирович, пожалуйста.

### **Ученый секретарь**

Дорогие коллеги, диссертация была выполнена в лаборатории 1.6 Объединенного Института Высоких Температур. В деле имеется заключение Объединенного Института Высоких Температур о диссертации, где рекомендована защита по специальности теплофизика. Также в деле имеется отзыв ведущей организации. Ведущая организация — это Ивановский государственный химико-технологический университет. Составлен отзыв доктором химических наук Кудиным Львом Семеновичем, утвержден ученым секретарем и утвержден ректором. Отзыв содержит достаточно подробное описание и актуальности темы, и новизны, и значимости, и про апробацию результатов, про публикацию, личный вклад. Подробно описано содержание диссертации. Так как мы уже заслушали соискателя,



то, если позволите, я повторяться не буду и остановлюсь на замечаниях по диссертационной работе.

Первое замечание. 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.

Второе замечание. 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.

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.

Четвертое. Как диссертант объясняет экстремальный характер поведения коэффициента корреляции? Нельзя ли интерпретировать температуры, при которых  $R^2$  достигает максимума, как наиболее вероятные (эффективные) температуры плазмы?

Пятое. 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

Шестое. 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?

Седьмое. Нельзя согласиться с утверждением (вывод 3, с. 128), «Продемонстрировано, что метод расчета, основанный на потенциале межатомного взаимодействия, приводит к более точным результатам». Если молекулярные постоянные являются надежными, то такое утверждение неправомерно!

Восьмое. 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?

Девятое. 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 дальное действие. Анализировался ли данный вопрос? На чем проверялась применимость выбранного базисного набора к расчету дальнего действия?

Десятое. 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  $I_{go}(T)$  (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 8 сентября. Заключение. Перечисленные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Диссертация представляет собой законченную научную квалификационную работу, которая соответствует всем критериям, установленным пунктом 9, положения порядка присуждений ученых степеней, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физ.-мат. наук по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретической теплотехники. Последнее утверждение о соответствии положению порядка присуждений ученых степеней и о специальности дальше повторяется, поэтому я повторять не буду.

Также на адрес дисс. совета поступило 4 отзыва на автореферат. Первый отзыв получен от Лебедева Юрия Анатольевича, заведующего лабораторией главного научного сотрудника, доктора физ.-мат. наук. института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук. Отзыв положительный. Без замечаний.

Второй отзыв получен от доктора химических наук, профессора кафедры физико-химического метода анализа, Пупышева Александра Алексеевича. Отзыв положительный, с замечаниями.

Первое замечание. Относится к странице 3. В таких источниках ионов, как тлеющий разряд и индуктивно связанная плазма, аргон не является буферным газом, как ошибочно определяет его автор. В газовых электрических разрядах аргон является главным компонентом рабочего тела системы, определяющим температуру плазмы, концентрацию электронов в ней, основной ионный состав и характер ионно-молекулярных реакций

Второе замечание. Страница 19 автореферата. Отнесение автором работы [38] к примерам моделирования процессов в низкотемпературной плазме является ошибочным, поскольку состояние рабочего тела в графитовой печи определяется температурой и концентрацией электронов, задаваемой термоэмиссией стенок графитовой печи, а не процессами в плазме.

Третье замечание. Относится к странице 20. Статистический коэффициент  $R^2$  является коэффициентом детерминации, а не корреляции. Поэтому полученные автором коэффициенты корреляции между экспериментальными и теоретическими данными, особенно в случае нормальной плазмы, будут более высокими, чем показано авторам.

Четвертое замечание. Также к странице 20 относится. При наличии существенных расхождений между экспериментом и расчетом по некоторым индивидуальным веществам, например,  $NO^+$ , в нормальной плазме, авторам почему-то не проанализированы возможные причины этих расхождений, особенно со стороны правильности основных термодинамических функций в этом диапазоне температур. Отзыв положительный.

Третий отзыв получен от старшего научного сотрудника лаборатории квантово-химических расчетов, кандидата химических наук Арсения Андреевича Отлетова из Федерального исследовательского центра химической физики имени Семенова Российской академии наук. Отзыв положительный. Есть замечание.

При ознакомлении с текстом автореферата вызвало сомнение использование автором термина «энергетическая структура» применительно к молекулам и ионам. Также из текста не вполне ясно, каким образом были вычислены спин-орбитальные и спин-спиновые поправки к потенциальной энергии (Рисунок 2).

И получен четвертый отзыв от автореферата от зав. лабораторией химической термодинамики химического факультета МГУ доктора химических наук профессора Ирины Александровны Успенской из Московского государственного университета имени Ломоносова. Отзыв положительный. Есть замечание.

Первое и единственное. В части работы, касающейся аппроксимации потенциальных кривых из текста автореферата, не вполне понятно, какими критериями руководствовался автор при выборе той или иной модели и как оценивалось достаточное число параметров моделей.

Четыре отзыва. Все положительные, замечания озвучены.

### **Председатель**

Алексей Владимирович, спасибо. Слово предоставляется Максиму Александровичу для ответа на замечание. Пожалуйста.

### **Мальцев М.А.**

По поводу первого замечания от ведущей организации. Да, действительно, в тексте диссертации было бы уместнее более подробно расписать схему эксперимента масс-спектрометрического с индуктивно-связанной плазмой. Схема установки представлена на данном слайде (*указывает на слайд*). Вообще схема этой установки состоит из нескольких частей. В первую очередь это распылитель, который вводит аэрозоль вместе с потоком аргона в горелку плазмы, которая генерируется высокочастотным генератором. После того проба попадает в область форвакуума и дальше в область еще более низкого давления, где с помощью ионной оптики образуются пучки и в результате в области детектора уже детектируются полученные ионные токи. Далее это все усиливается и с помощью аналого-цифрового преобразователя обрабатывается на компьютере.

Действительно второе замечание от ведущей организации заключается в том, что образованные в индуктивно-связанной плазме ионы проходят достаточно большое расстояние от самой плазмы до массанализатора. Тем самым существуют действительно процессы, когда некоторые ионы распадаются ранее, до того, как детектируются, либо как-то сильно изменяется состав. На практике данные эффекты стараются нивелироваться уже в экспериментальной установке путем перемещения как раз пробоотборника по оси факела. Более того, если бы у нас обнаружилось такой эффект, что концентрация в плазме не соответствует ионным токам, то это бы говорило о том, что на самом деле экспериментальную установку нужно калибровать, потому что вся цель масс-спектрометрического эксперимента это как раз получать достоверную картину, которая образуется в нашей плазме.

Далее во втором вопросе говорится о локальном термодинамическом равновесии. Дело в том, что действительно для использования модели, которую мы реализовали в данной работе, существуют некоторые допущения, и в качестве одного из этих допущений выступает как раз наличие локального термодинамического равновесия. Также хочу обратить внимание на последний пункт (*указывает на слайд*), в котором говорится, что экстракция ионов из плазма дает представительную пробу ионов изучаемой аналитической зоны факела плазма. То есть в данный критерий уже входит тот факт, что то, что образовывается в плазме, мы предполагаем, что все доходит до масс-анализатора, и дополнительных эффектов мы не учитываем.

Следующий вопрос связан с тем, что мы используем в факт корреляции  $R^2$  в экспериментальных и расчетных концентрациях, и то, что следовало бы конечно выбирать концентрацию ионов в плазме. К сожалению, всех экспериментов, в которые мы смотрели,

концентрация ионов в плазме не указывается, но мы опять же исходя из этих критериев предполагаем, что те ионные токи дают представительную пробу тех ионов, которые образуются в плазме.

По поводу углового наклона. Действительно, он у нас отличается от единицы, но отличается он на самом деле не сильно много. В самом лучшем схождении у нас вот этот угол наклона (*указывает на график на слайде*) составил 1.44, что на самом деле даже не в два раза больше, чем теоретические предположения. Поэтому все же мы здесь можем говорить, что качественное схождение эксперимента и теории, конечно, у нас наблюдается, но и данный метод, в том числе он был показан не только в данной работе, но и в других работах. Он показывает и неплохое количественное сравнение эксперимента с теоретическим расчетом. Да, мы не первые, кто делали именно такой термодинамический расчет и в ранних работах методы термодинамического моделирования показали свое вполне хорошее схождение с экспериментальными данными. И те предположения, о которых я говорил ранее, они позволяют хорошо достичь согласования теоретических и экспериментальных данных.

*(повторяет четвертый вопрос из отзыва ведущей организации)* Действительно, мы максимум коэффициента корреляции интерпретируем как эффективную температуру в аналитической области факела плазмы, как и написал рецензент.

*(повторяет пятый вопрос из отзыва ведущей организации)* Это сделано, потому что в масс-спектрометрии в первую очередь детектируются именно положительно заряженные ионы. Это не значит, что в нашем расчете не используются никакие отрицательные заряды. Мы также учитываем электроны и ряд отрицательных ионов. На данном слайде (*указывает на слайд*) представлена как раз температурная зависимость равновесной концентрации для различных веществ. Здесь присутствуют электроны. Здесь, к сожалению, из-за того, что на графике все не уместить, нету некоторых отрицательных зарядов, но концентрация электронов вполне компенсирует все остальные положительно заряженные частицы. И да, действительно, в наших расчетах квазинейтральность плазмы соблюдается.

*(повторяет шестой вопрос из отзыва ведущей организации)* Как я уже сказал в своем докладе, действительно существует большое количество различных методов и моделей потенциального взаимодействия, которые отличаются друг от друга большим количеством различных параметров. В нашей работе, если и существуют экспериментальные работы по спектрометрии, либо по изучению молекулярных постоянных, либо по линиям поглощения, то в данном случае нашу потенциальную кривую мы аппроксимировали таким образом, чтобы этим данным соответствовать. В тех случаях, когда данных нет, то в этом случае мы говорим о минимальности среднеквадратичного отклонения модельного потенциала от квантовых химических расчетов.

*(повторяет седьмой вопрос из отзыва ведущей организации)* Дело в том, что эта фраза была использована в контексте аргидных соединений. В данном случае это касается аргидных соединений, в которых как раз молекулярных постоянных достоверных нет. Более того, следующим предложением приводится пример  $\text{Ar}_2^+$  (*указывает на слайд*), где крестиком указана энтропия, полученная другими авторами. Однако при ее расчете использовалось чуть ли не приближение гармонического осциллятора жесткого ротатора, что приводит к тому, что использование более сложных модельных потенциалов приводит к большей точности расчета термодинамических функций.

*(повторяет восьмой вопрос из отзыва ведущей организации)* Например, если возьмем  $\text{ArN}^+$ , то и отложим эту линию, то она будет лежать ниже энергии диссоциации. Соответственно, и даже в наших расчетах было показано, что  $\text{ArN}^+$  там присутствует. Да, концентрации этих соединений могут быть на порядки меньше, чем концентрации других соединений. Но при этом, даже при 10 000 кельвинов, в других работах других авторов показано, что существует  $\text{ArN}^+$ , вплоть до 10 000 кельвинов. Однако, конечно, концентрации их крайне мала. И в наших расчетах мы подразумеваем, что молекулы могут присутствовать, но их концентрация крайне мала и не всегда ее можно детектировать.

*(повторяет девятый вопрос из отзыва ведущей организации)* В случае с  $\text{ArN}$  и  $\text{ArN}^+$ , те потенциальные кривые, которые мы получили, они либо имеют для  $\text{ArN}$  отталкивательный характер, либо равновесное расстояние соответствует 2 А, что меньше, чем 3,5-4 А. Однако, действительно, во время расчетов была выявлена некоторая особенность, что при замороженном остове  $\text{ArN}$  и  $\text{ArN}^+$ , мы получали тот факт, что происходили осцилляции потенциальной кривой. Соответственно, как только мы в наш расчет включили еще и более глубокие атомные орбитали, в результате потенциальные кривые начали иметь монотонный характер, тем самым косвенно показывая, что данного базиса достаточно для описания данных двухатомных молекул.

*(повторяет десятое замечание из отзыва ведущей организации)* В целом, я согласен с этим замечанием. Действительно, в тексте диссертации  $R^2$  обозначается как коэффициент корреляции, хотя это коэффициент детерминации. Есть опечатка в названии одной из таблиц, ссылающейся на другую молекулу. С этим замечанием в целом я согласен. Перейдем к замечаниям на автореферат.

*(повторяет первое замечание Пупышева А.А.)* Да, действительно, фраза построена некорректно. Я полностью согласен с этой фразой. Действительно, аргон не является буферным газом для индуктивно связанной плазмы.

*(повторяет второе замечание Пупышева А.А.)* Действительно, я согласен с этим замечанием. Работа 38 нужна была для демонстрации возможности термодинамического моделирования и не относится к низкотемпературной плазме, а относится к общему применению метода равновесной термодинамики.

*(повторяет третье замечание Пупышева А.А.)* Я согласен с этим замечанием. Действительно, это так.

*(повторяет четвертое замечание Пупышева А.А.)* Да, действительно, для нормальной плазмы мы получили коэффициент детерминации 64%, и там явно наблюдалось выбивание от других зависимостей иона  $\text{NO}^+$ . Это может свидетельствовать, как и о том, что необходимо перепроверить термодинамические данные, которые использовались для расчета. Это вполне может являться поводом для пересмотра термодинамических функций. Думаю, мы в будущем пересмотрим эти термодинамические функции, чтобы понять, насколько изменились литературные данные, экспериментальные измерения данной молекулы. Одновременно с этим такое расхождение в том числе может связано быть с точностью экспериментальных исследований. К сожалению, мы не можем повлиять на точность этих экспериментальных исследований.

*(повторяет первую часть замечания Отлетова А.А.)* Я согласен, что, наверное, было бы лучше написать «структура энергетических уровней», чтобы не вводить читателей в заблуждение.

*(повторяет вторую часть замечания Отлетова А.А.)* Метод, который используется для расчета спин-орбитальных и спин-спиновых поправок, это квазивырожденная теория возмущений, примененная как раз для малых поправок к гамильтониану. Ссылка на данный метод представлена на данном слайде *(указывает на слайд с описанием метода)*. Этим методом в том числе рассчитывалось и потенциальные кривые  $\text{LiF}$ . И подобным методом мы также анализировали спин-орбитальные и спин-спиновые поправки для наших аргидных молекул.

*(повторяет вопрос Успенской И.А.)* Я уже ответил на данное замечание выше. В случае, если имеется энергетический спектр, мы старались согласовать энергетический спектр с потенциальной кривой. В случае отсутствия экспериментальных данных использовалась минимизация среднеквадратичного отклонения. В принципе, я закончил ответ на все замечания.

### **Председатель**

Хорошо, спасибо, Максим Александрович. Мы переходим к следующему пункту. Слово предоставляется официальному оппоненту, доктору химических наук Сергею Игоревичу

Лопатину института химии силикатов имени Гребенщикова Российской академии наук. Пожалуйста.

**Лопатин С.И.**

*(выступление не стенографируется, положительный отзыв официального оппонента Лопатина С.И. имеется в аттестационном деле)*

**Председатель**

Сергей Игоревич, спасибо вам. Так, слово предоставляется Максиму Александровичу для ответа оппоненту. Пожалуйста.

**Мальцев М.А.**

Спасибо, Сергей Игоревич, за данные замечания. Постараюсь сейчас полно на них ответить. По поводу равновесных состав индуктивно связанной плазмы. Как я уже сказал ранее, вообще говоря, действительно мы подразумеваем в качестве допущения нашей модели, это как раз локальное термодинамическая равновесие. На данном слайде *(указывает на слайд)* представлена очень схематическая картинка индуктивно связанной горелки, и здесь отмечена некоторая температура. Ионы попадают в масс-анализатор из всех областей плазменной горелки. Это действительно так, и в том числе из-за этого мы в случае нормальной индуктивно-связанной плазмы не получаем столь хорошее схождение.

По поводу доказательств наличия равновесия. Опять же, мы не первые этим занимаемся. Существует достаточно большой ряд работ, в котором используется именно такой подход, о котором я сказал, для описания состава индуктивно связанной плазмы и в том числе сравнения с экспериментальным полученным масс-спектром. Это как раз в основном работы Александра Алексеевича Пупышева. На протяжении большого количества времени он занимается этой проблематикой, и в том числе благодаря Александру Алексеевичу и зародилась эта работа.

*(повторяет второе замечание Лопатина И.С.)* Я не отрицаю, что действительно метод Кнудсена имеет широкое применение не только для керамик, и в этом предложении на самом деле есть слово «например», на котором я хочу сфокусировать ваше внимание. Мы приводим только в качестве примера использование метода Кнудсена для описания керамик. Само собой мы понимаем, что метод Кнудсена имеет огромное применение в различных сферах.

*(повторяет третье замечание Лопатина И.С.)* Действительно, в рамках данной работы мы используем очень жесткие методы ионизации. К сожалению, описание более мягких способов ионизации немного выходит за рамки данной работы, потому что в основном мы опираемся на жесткую ионизацию. И, к сожалению, поэтому мы не смогли включить в литературный обзор достаточно широкий текст по поводу других методов ионизации. В основном мы оперируем жестким методом, который происходит и атомизацией, и ионизацией.

*(повторяет четвертое замечание Лопатина И.С.)* Хочу обратить ваше внимание на слово «например». Мы не хотим обидеть другие виды нитей в данных экспериментальных установках. Опять же, танталовые нити были здесь применены только в качестве примера использования, примера того, какие нити могут использоваться для испарения твердых образцов.

*(повторяет пятое замечание Лопатина И.С.)* Вообще говоря, молекула  $Ar_2$  в данном наборе из рассматриваемых соединений в первую очередь нужна была для того, как я уже сказал ранее, чтобы база данных ИВТАНТЕРМО имела более законченный вид, более полный набор различных элементов. Действительно,  $Ar_2$  сюда вписывается скорее как возможность пополнить банк данных. В расчетах  $Ar_2$  действительно присутствует очень в малых количествах. По поводу экспериментального нахождения этой двухатомной молекулы, в том числе в тексте диссертации есть ссылка на экспериментальные работы по,

например, изучению спектра поглощения этой молекулы. Я имею в виду именно нейтральную молекулу  $\text{Ar}_2$  при низких температурах. То есть при низких температурах ее действительно наблюдают и даже измеряют спектр поглощения. Дополнительно я бы хотел сказать, что известен факт образования аргоновых кластеров при низких температурах. Поэтому в принципе действительно при комнатных температурах и тем более при температурах индуктивно-связанной плазмы этих соединений крайне мало присутствует в нашей системе. И опять же это нужно в первую очередь для заполнения базы данных ИВТАНТЕРМО.

Перейдем к следующему замечанию. *(повторяет шестое замечание Лопатина И.С.)* Я полностью согласен с этим замечанием. Конечно,  $\text{Ar}_2^+$  — это ион.

*(повторяет седьмое замечание Лопатина И.С.)* Замечание касается Таблицы 3.5 и 3.6. Да, в этом месте диссертации есть опечатка. В таблице 3.5 речь идет о ионе, а в таблице 3.6 должна идти о нейтральном димере аргона.

*(повторяет восьмое замечание Лопатина И.С.)* В некоторых работах, которые мы опубликовали, мы приводим погрешности для энтальпии образования. В основном, если посмотреть интегрально по всем соединениям, которые мы рассматриваем, по энтальпии образования мы склоняемся к тому, что погрешность определения не превышает 1%. Да, в тех величинах, которые мы указали в диссертации, там есть большое количество знаков после запятой, но это в первую очередь нужно для того, чтобы данные в нашей базе данных были согласованы. Дело в том, что если будут рассматриваться другие молекулы, в которые входят комплексы  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{ArH}$ , то такое количество знаков позволяет более точно посчитать энтальпии образования, чтобы за счет количества знаков не вносилась дополнительная погрешность. Действительно, погрешность, конечно, она больше, и, наверное, я частично согласен, что мы указали излишне много знаков после запятой. На этом я вроде бы закончил отвечать на вопросы Сергея Игоревича.

### **Председатель**

Хорошо, спасибо. Мы переходим к следующему пункту. Слово должно было быть предоставлено официальному оппоненту доктору физико-математических наук Елене Александровне из МГУ, но, к сожалению, по уважительной причине Елена Александровна отсутствует, о чем имеется заявление от нее в документах диссертационного совета, поэтому отзыв ее представит Алексей Владимирович. Пожалуйста.

### **Ученый секретарь**

*(зачитывает отзыв официального оппонента Пазюк Е.А., положительный отзыв имеется в аттестационном деле)*

### **Председатель**

Спасибо, Алексей Владимирович. Слово предоставляется Максиму Александровичу для ответа на замечание оппонента. Пожалуйста.

### **Мальцев М.А.**

Да, спасибо. Действительно, в тексте диссертации мало уделено вниманию именно критериям аппроксимации потенциальных кривых, но, как я уже сказал ранее, у нас два случая. В том случае, если существуют экспериментальные данные по спектрам, то это согласование с ними. В том случае, когда их нет, то это минимизация средн квадратичного отклонения потенциальной кривой от модельного потенциала.

*(повторяет вторую часть первого замечания)* Пример нужен был сделан для того, чтобы показать, что для различных форм модельных потенциалов существует различное количество колебательных уровней, что в результате влияет на статистическую сумму. *(демонстрирует слайд с обсуждаемыми рисунками)*

*(повторяет второе замечание)* Я также согласен с тем, что в тексте диссертации мало уделено вниманию квазисвязанным уровням. Однако, в данном случае мы используем все квазисвязанные уровни, которые были посчитаны с помощью этой программы. То есть мы учитываем все без каких-либо дополнительных ограничений.

И по поводу помарок и неточностей, я согласен с тем, что действительно в работе присутствуют неточности и опечатки, в том числе для обозначения мультиплетностей электронных состояний.

#### **Председатель**

Спасибо, Максим Александрович. Сейчас мы переходим к дискуссии. Кто хотел бы выступить? Пожалуйста. Михаил Михайлович, пожалуйста.

#### **Васильев М.М.**

Уважаемые коллеги, очень приятно было слушать эту работу. Она выполнена действительно на очень высоком уровне научном. Автореферат и диссертация, которая представлена у нас на сайте, они написаны ясным научным языком. Прекрасно сделан доклад, отличные публикации. Мне кажется, с этой работой все понятно. Я буду голосовать «за» и призываю вас поддержать эту работу.

#### **Председатель**

Спасибо. Михаил Михайлович, спасибо. Павел Ремирович, пожалуйста, вам слово.

#### **Левашов П.Р.**

Дорогие коллеги, я с этой работой достаточно давно знаком, и я высоко ее оцениваю. Мы все видели, что Максим Александрович понимает очень глубоко то, что он делает. Он анализирует свои результаты, понимает, что такое погрешность. Самое главное, что он не скрывает проблем, которые у него в работе есть. И я хотел бы отметить, что результаты работы не только в масс-спектрометрии могут быть использованы. Аргон используется повсеместно во всевозможных разрядах в плазме. И любые спектральные измерения, так или иначе, могут быть подвержены влиянию образования тех комплексов, о которых Максим Александрович рассказывал. Поэтому я еще раз повторяю, высоко оцениваю эту работу и призываю всех проголосовать за нее.

#### **Председатель**

Павел Ремирович, спасибо. Есть ли еще желающие выступить, в том числе те, кто участвует дистанционно в сегодняшнем заседании? Пожалуйста. Дистанционно нет. Ну что ж, уважаемые коллеги, все было сказано очень хорошо и, главное, предельно ясно. Тогда мы предоставляем заключительное слово соискателю, а потом переходим к голосованию. Пожалуйста.

#### **Мальцев М.А.**

Спасибо за хорошие отзывы о моей работе. В первую очередь я хочу поблагодарить своего научного руководителя Игоря Владимировича Морозова, благодаря которому эта работа была создана и проведена до конца, в том числе, чтобы представить на данном диссертационном совете. Также я хотел бы поблагодарить Осину Евгению Леонидовну за неоценимый вклад в эту работу. Без ее консультации мне было бы гораздо сложнее провести корректно и качественно эту работу. Также хотел бы поблагодарить Белова Глеба Витальевича за консультацию по поводу термодинамического равновесия и тех программ, которые используются для его расчетов. На этом я хотел бы сказать дополнительные слова благодарности диссертационному совету за то, что приняли данную работу к защите.

#### **Председатель**



Хорошо. Спасибо, Максим Александрович. Переходим к голосованию.

**Ученый секретарь**

Дорогие коллеги, наше заседание проводится в комбинированном очно-дистанционном режиме, поэтому голосование проводится с использованием телекоммуникационных систем, то есть на сайте нашего института. Прошу всех присутствующих членов диссертационного совета авторизоваться на сайте ОИВТ РАН и проголосовать по этданнойой диссертации.

*(Проводится процедура голосования)*

**Председатель**

Уважаемые коллеги, голосование завершено! Прошу занимать места. Алексей Владимирович расскажет о его итогах.

**Ученый секретарь**

Всего присутствовало на заседании 24 члена диссертационного совета, в том числе докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации 13. Очно присутствовало 10, в том числе докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации - 4. Дистанционно присутствовали 14 членов диссертационного совета, в том числе докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации - 9. Присутствовало 24 члена диссертационного совета, получено 24 голоса. Из них 23 «за», 1 «недействительный», «против» - 0.

**Председатель**

Так, прошу утвердить протокол. Кто за? Прошу голосовать. Так, кто против, в том числе дистанционно? Так, нет. И кто воздержался? Тоже нет никого. Очень хорошо.

*(Протокол счетной комиссии утвержден единогласно)*

Теперь нам нужно обсудить проект заключения. Кто хотел бы здесь высказаться?

*(Члены диссертационного совета обсуждают проект заключения)*

Очень хорошо. Так, есть ли у кого ещё замечания, предложения по изменениям, исправлениям в проекте заключения? Нет? Тогда есть предложение утвердить его целиком с учётом высказанных замечаний. Кто за это предложение? Прошу голосовать. Так, кто против, в том числе дистанционно? Нет никого. Кто воздержался? Тоже нет.

*(Проект заключения принят единогласно)*

На этом почти завершена повестка. Есть предложение поздравить Максима Александровича. Спасибо всем за сегодняшнюю участие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.193.01  
(Д 002.110.02), СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ВЫСОКИХ  
ТЕМПЕРАТУР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 04.10.2023г. № 6

О присуждении Мальцеву Максиму Александровичу, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Двухатомные соединения аргона в равновесной низкотемпературной плазме» по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника принята к защите 31.07.2023г., (протокол заседания № 3) диссертационным советом 24.1.193.01 (Д 002.110.02), созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, (495) 485-8345, jiht.ru), утвержденного Приказом Министерства образования и науки Российской Федерации № 86/нк от 26.01.2022г.

Соискатель Мальцев Максим Александрович 1993 года рождения, в 2019 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)».

Работает в должности научного сотрудника лаборатории № 1.6 – теплофизических баз данных (Термоцентр им. В.П. Глушко) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук.

В 2023 году окончил очную аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)».

Диссертация выполнена в лаборатории № 1.6 – теплофизических баз данных (Термоцентр им. В.П. Глушко) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук.

Научный руководитель доктор физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией № 1.6 - теплофизических баз данных (Термоцентр им. В.П. Глушко) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук Морозов Игорь Владимирович.

Официальные оппоненты:

– доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической химии химического факультета ФГБОУ ВО Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова Пазюк Елена Александровна;

– доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук Лопатин Сергей Игоревич.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» в своем положительном заключении, составленном проф. кафедры физики ИГХТУ, д.х.н. Кудиным Львом Семеновичем. (утвержденном 11.09.2023г. ученым секретарем совета ИГХТУ к.э.н. Хомяковой А.А.) указала, что научная значимость работы заключается, в первую очередь, в создании новой методики расчета термодинамических функций для двухатомных идеальных газов. Ключевой особенностью разработанного метода является способность рассчитывать внутренние статистические суммы в том случае, когда потенциальные кривые межатомного взаимодействия имеют сложную форму (например, два локальных минимума и локальные максимумы). Оригинальность предложенного метода заключается в прямом использовании потенциалов межатомного взаимодействия, которые можно рассчитать высокоточными методами квантовой химии.

Разработанный метод расчета был использован для определения термодинамических функций двухатомных соединений аргона, которые активно обнаруживаются в экспериментальных установках, использующих аргоновую плазму в качестве ионного источника (МС ИСП, ГД МС). Рассчитанные термодинамические зависимости ранее не изучались и были опубликованы впервые.

Полученные в диссертационной работе новые результаты в области термодинамического моделирования представляют несомненный интерес для специалистов в областях и отраслях, использующих масс-спектрометрические установки с низкотемпературной плазмой в качестве ионного источника. С полученными результатами целесообразно ознакомить следующие организации: Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, Физический институт РАН им. П.Н. Лебедева, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН и др.

Соискатель имеет 6 опубликованных работ по теме диссертации в реферируемых журналах из списка ВАК:

1. *Maltsev M.A., Kulikov A.N., Morozov I.V.* Thermodynamic properties of vanadium and cobalt argide ions,  $VAr^+$  and  $CoAr^+$  // *Journal of Physics: Conference Series* — 2016. — Vol. 774, no. 1. — P. 012023
2. *Мальцев М.А., Морозов И.В., Осина Е.Л.* Термодинамические свойства димеров аргона  $Ar_2^+$  и  $Ar_2$  // *ТВТ*. — 2019. — Том 57, вып. 1. — С. 42–46
3. *Мальцев М.А., Морозов И.В., Осина Е.Л.* Термодинамические свойства  $ArH^+$  и  $ArH$  // *ТВТ*. — 2019. — Том 57, вып. 3. — С. 367–370
4. *Мальцев М.А., Морозов И.В., Осина Е.Л.* Термодинамические свойства  $ArO$  и  $ArO^+$  // *ТВТ*. — 2020. — Том 58, вып. 2. — С. 202–207
5. *Maltsev M.A., Morozov I.V., Osina E.L.* Computation of molecular spectra and thermodynamic functions for diatomic ideal gases using interatomic potentials // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2021. — Vol. 1787. no. 1. — P. 012009
6. *Maltsev M.A., Aksenova S.A., Morozov I.V., Minenkov Y., Osina E.L.* Ab initio calculations of the interaction potentials and thermodynamic functions for  $ArN$  and  $ArN^+$  // *Journal of Computational Chemistry* — 2023. — Vol. 44. no. 12. — P. 1189–1198

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)** (и.о. зав. лабораторией, главный научный сотрудник д.ф.-м.н. Лебедев Ю.А.) – отзыв положительный, без замечаний.

2. **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»** (профессор кафедры физико-химические методы анализа, д.х.н. Пупышев А.А.) – отзыв положительный, с замечаниями:

– Стр. 3. В таких источниках ионов, как тлеющий разряд и индуктивно связанная плазма, плазма, аргон не является буферным газом, как ошибочно определяет его автор. В газовых электрических разрядах аргон является главным компонентом рабочего тела системы, определяющим температуру плазмы, концентрацию электронов в ней, основной ионный состав и характер ионно-молекулярных реакций.

– Стр. 19. Отнесение автором работы [38] к примерам моделирования процессов в низкотемпературной плазме является ошибочным, поскольку состояние рабочего тела в графитовой печи определяется температурой и концентрацией электронов, задаваемой термоэмиссией стенок графитовой печи, а не процессами в плазме.

– Стр. 20. Статистический коэффициент  $R^2$  является коэффициентом детерминации, а не корреляции. Поэтому полученные автором коэффициенты корреляция между экспериментальными и теоретическим данными, особенно в случае нормальной плазмы, будут более высокими, чем показано автором.

– Стр. 20. При наличии существенных расхождений между экспериментом и расчетом по некоторым индивидуальным веществам (например,  $NO^+$ ) в нормальной плазме автором почему-то не проанализированы возможные причины этих расхождений, особенно

со стороны правильности основных термодинамических функций в этом диапазоне температур.

3. **Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук** (с.н.с. лаборатории квантово-химических расчетов к.х.н. Отлетов А.А.) – отзыв положительный, с замечанием:

– при ознакомлении с текстом автореферата вызывало сомнение использование автором термина «энергетическая структура» применительно к молекулам и ионам. Также из текста не вполне ясно, каким образом были вычислены спин–орбитальные и спин–спиновые поправки к потенциальной энергии (Рис. 2).

4. **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»** (зав. Лабораторией химической термодинамики химического факультета МГУ, д.х.н., проф. Успенская И.А.) - отзыв положительный, с замечанием:

– в части работы, касающейся аппроксимации потенциальных кривых, из текста автореферата не вполне понятно, какими критериями руководствовался автор при выборе той или иной модели, как оценивались достаточное число параметров моделей.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается:

– д.ф.-м.н., профессор Пазюк Елена Александровна является ведущим ученым в области молекулярной спектроскопии и квантово-химического моделирования.

1. 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. Ab initio- реконструкция межатомного потенциала для основного электронного состояния молекулы CO // Журнал физической химии, Т. 97, № 10, с. 1, 2023;

2. Козлов С.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В. Неэмпирический анализ спин-орбитального взаимодействия между возбужденными электронными состояниями молекулы KRb // Журнал физической химии, Т. 97, № 9, с. 1, 2023;

3. Terashkevich V.A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Yurchenko S.N. A coupled-channel deperturbation treatment of the  $X^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$  complex of the CN radical towards spectroscopic accuracy // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 292, p. 108366, 2022.

– д.х.н., профессор Лопатин Сергей Игоревич является признанным специалистом в области неорганической высокотемпературной масс-спектрометрии.

1. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Turnina N.G., Polyakova I.G. Thermodynamic properties of the Na<sub>2</sub>O-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses and melts. // J. Non-Cryst. Solids. 2023. Vol. 612. N 122353;

2. Kablov E.N., Shilov A.L., Stolyarova V.L., Karachevtsev F.N., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Vorozhtcov V.A. 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 studied by KEMS // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 908. P. 164575;

3. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyuinina N.G., Tyurnina Z.G., Polyakova I.G., Balabanova E.A. Vaporization and thermodynamic properties of the SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system studied by Knudsen effusion mass spectrometry // Rapid. Commun. Mass Spectrom. 2022. Vol. 36. Is. 12. e9298.

– Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» является профильной организацией, специализирующейся на проведении теоретических и практических исследований термодинамических свойств неорганических веществ, в том числе проведении высокоточных квантово-химических расчетов, определяющих теплофизические свойства различных соединений.

1. Elena F. Belogolova, Sergey A. Shlykov, Alexey V. Eroshin, Evgeniya P. Doronina, Valery F. Sidorkin 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 // Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 23, pp. 2762-2774, 2021;

2. Zhabanov Y.A., Eroshin A.V., Ryzhov, I.V., Kuzmin, I.A., Finogenov D.N., Stuzhin P.A. Molecular Structure, Thermodynamic and Spectral Characteristics of Metal-Free and Nickel Complex of Tetrakis(1,2,5-thiadiazolo)porphyrizine // *Molecules*, vol. 26, no. 10, p. 2945, 2021;
3. V.B. Motalov, L.S. Kudin, A.M. Dunaev, M.F. Butman, K.W. Krämer Molecular and ionic sublimation of the lanthanide triiodides. Thermochemical properties of  $\text{LnI}_3$  and  $\text{Ln}_2\text{I}_6$  molecules and  $\text{LnI}_4^-$  and  $\text{Ln}_2\text{I}_7^-$  ions // *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 465, p. 116606, 2021.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

– Предложена методика расчета термодинамических функций двухатомных молекул на основе методов квантово-химического моделирования. Показано, что предложенный метод позволяет рассчитывать внутренние статистические суммы двухатомных молекул, имеющих два локальных минимума или локальный максимум потенциальной кривой межатомного взаимодействия.

– Методом мультиреференсного конфигурационного взаимодействия (MRCI) рассчитаны потенциальные кривые межатомного взаимодействия основных и возбужденных состояний молекулы  $\text{ArN}$  и молекулярного иона  $\text{ArN}^+$ . Показано влияние спин-орбитального взаимодействия на поведение функций потенциальной энергии в области квазипересечения электронных состояний.

– Используя предложенную методику расчета статистической суммы, были рассчитаны термодинамические функции 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 каждого из указанных соединений определялась верхняя граница температуры, при которой возбужденные электронные состояния не вносят существенный вклад в термодинамические функции.

– С использованием полученных термодинамических функций проведено равновесное термодинамическое моделирование индуктивно-связанной плазмы. Было получено хорошее согласие рассчитанных равновесных концентраций ионов аргидов в плазме с экспериментальными значениями ионных токов, полученными в масс-спектрометрическом эксперименте.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что результаты, изложенные в диссертации, могут быть использованы для фундаментальных исследований в области физики низкотемпературной плазмы, газовых разрядов. Созданная программа и алгоритм расчета термодинамических функций на основе потенциалов межатомного взаимодействия могут быть использованы для оценки применимости современных методов квантовой химии при расчете термодинамических свойств веществ двухатомных молекул в газовой фазе «из первых принципов». Результаты, изложенные в диссертации, могут быть использованы для фундаментальных исследований в области физики низкотемпературной плазмы, с ними целесообразно ознакомить следующие организации: Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, Физический институт РАН им. П.Н. Лебедева, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН и др.

**Оценка достоверности результатов.** Степень достоверности полученных результатов является высокой, что подтверждается, с одной стороны, публикацией материалов диссертационной работы в рецензируемых изданиях, индексируемых в системах Web of Science, Scopus и РИНЦ, а с другой стороны, непротиворечивостью полученных закономерностей и данных, известных из научной литературы. В работе использованы современные математические методы и методы математического моделирования. Обсуждение опирается на надежно установленные факты и закономерности.

**Личный вклад соискателя.** Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами,

причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

Апробация результатов исследования проводилась на 23 российских и международных конференциях и симпозиумах. Основные публикации по выполненной работе также подготовлены при определяющем участии автора.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

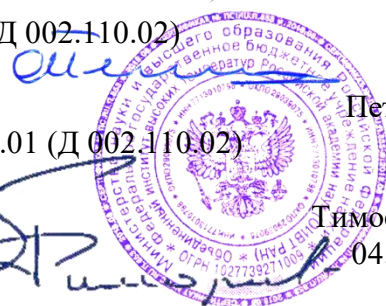
Соискатель Мальцев Максим Александрович ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы, согласился с рядом технических замечаний и привел собственную аргументацию.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям пункта 9, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013г

На заседании от 04.10.2023г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, либо новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны, присудить Мальцеву Максиму Александровичу ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

При проведении тайного голосования Диссертационный совет 24.1.193.01 (Д 002.110.02) в количестве 24 человек, из них очно: 5 докторов наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы и 4 докторов наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника, дистанционно: 4 доктора наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы и 9 докторов наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника, участвовавших в заседании, из 31 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 23, против 0, недействительных бюллетеней - 1.

Председатель диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02)  
академик РАН, д.ф.-м.н., профессор



Петров О.Ф.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02)  
к.ф.-м.н.

Тимофеев А.В.

04.10.2023г.