

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский национальный  
исследовательский университет  
информационных технологий,  
механики и оптики» (Университет ИТМО)

Кронверкский проспект, д. 49, г. Санкт-Петербург,  
Российская Федерация, 197101  
тел.: (812) 232-97-04 | факс: (812) 232-23-07  
od@mail.ifmo.ru | www.ifmo.ru

15.03.2017 № 22.11/814

Проректор по научной работе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», доктор технических наук, профессор



Никифоров Владимир Олегович

«15» марта 2017 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации  
на диссертационную работу Егорова Олега Викторовича  
«Физико-математические модели интенсивностей линий поглощения нагретых газов  
 $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  и  $NO_2$ »,  
представленную на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 01.04.05 – «Оптика»

### Актуальность темы диссертационной работы

В настоящее время информация по спектрам поглощения нагретых газов представляет большой интерес для дистанционной диагностики высокотемпературных газовых потоков в режиме реального времени. Основным источником таких потоков выступают техногенные объекты – реактивные двигатели, трубы заводов и фабрик. Кроме того, существуют природные объекты, в частности вулканы, непрерывное детектирование излучения газов которых является самым безопасным способом их изучения. Фундаментальный аспект исследования высокотемпературных спектров обуславливается необходимостью понимания квантовых процессов, происходящих в молекуле при ее сильном возбуждении. Для этого требуется разработка новых моделей, описывающих как уровни энергий, так и интенсивности линий, являющихся основными параметрами спектральных линий газов. Исследования молекул типа асимметричного волчка, рассматриваемых в данной диссертационной работе –  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  и  $NO_2$  в основном были посвящены измерениям положений центров и полуширин линий высоковозбужденных переходов. При этом вопросы, связанные с моделями описания интенсивностей линий для таких переходов, освещены менее подробно. Не менее критичным является отсутствие параметров спектральных линий для многих газов, в том числе  $H_2S$ ,  $SO_2$  и  $NO_2$ , в известной высокотемпературной базе данных HITEMP2010, которые необходимы для прикладных спектроскопических исследований. Поэтому работа Егорова Олега Викторовича, направленная на разработку новых физико-математических моделей для описания интенсивностей линий асимметричных молекул и получению высокотемпературных параметров спектральных линий газов  $H_2S$ ,  $SO_2$  и  $NO_2$ , является безусловно важной и актуальной.

### Структура и объем работы

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и трех приложений. Общий объем диссертации составляет 166 страниц и включает 32 рисунка, 34 таблицы и список литературы из 297 наименований.

### Содержание диссертации

**Во введении** автором поставлены цели работы, приведен список задач, необходимых для их достижения. Сформулированы научные положения, выносимые на защиту, показана их достоверность, научная и практическая значимость. Перечислены конференции, на которых проводилась апробация полученных результатов и указано количество публикаций по теме диссертации.

**Первая глава** посвящена обзору современных методов расчета параметров спектральных линий молекул типа асимметричного волчка.

**Во второй главе** автором представлены результаты применения формализма аппроксимации Паде для разработки новой математической модели, описывающей центробежные эффекты в интенсивностях линий молекул типа асимметричного волчка. Ранее аппроксимация Паде и ее разновидности (Паде-Бореля, Паде-Эрмита и др.) применялись только для улучшения расчетов уровней энергий у молекул такого типа. Результаты диссертации по этому вопросу открывают еще одну возможность дальнейшего обобщения метода эффективных операторов на случай высоковозбужденных переходов. В этой главе также осуществлено применение физической модели симметричного волчка для расчета интенсивностей линий высоковозбужденных переходов водяного пара и определены граничные квантовые числа, при которых такой подход справедлив.

**Третья глава** посвящена рассмотрению высокотемпературных параметров спектральных линий серосодержащих молекул типа асимметричного волчка –  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . Автором определены наборы параметров функции дипольного момента этих молекул. При этом в случае молекулы  $\text{SO}_2$ , по-видимому, получены наиболее точные на настоящий момент значения параметров второго порядка за счет применения *ab initio* интенсивностей линий полос  $\nu_2$ ,  $2\nu_2$ ,  $\nu_1+\nu_2$ ,  $\nu_2+\nu_3$  и  $2\nu_1$ , представленных в базе данных Ames-296K. Вычисление уровней энергий и интенсивностей линий проводилось в рамках метода эффективных операторов, при котором учитываются эффекты резонансного взаимодействия между энергиями колебательно-вращательных уровней. Результаты расчетов представлены автором в виде спектроскопической базы данных и проведена их верификация сравнением с доступными экспериментальными значениями. В итоге автором осуществлена оценка вкладов интенсивностей линий «горячих» полос поглощения  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  в их интегральный показатель поглощения в интервале температур от 300 К до 1200 К.

**В четвертой главе** рассмотрена асимметричная молекула  $\text{NO}_2$ , имеющая открытую электронную оболочку, что приводит к наличию полного электронного спина молекулы, равного  $1/2$ . Автором учтены спин-вращательные взаимодействия как при определении уровней энергий, так и интенсивностей спектральных линий за счет применения эффективного спин-вращательного гамильтониана. При вычислении вероятностей «горячих» переходов применялся набор параметров функции дипольного момента  $\text{NO}_2$  до второго порядка включительно, определенный автором. Исследованы интегральные интенсивности фундаментальных полос  $\text{NO}_2$  при высоких температурах. Проведены расчеты высокотемпературных параметров спектральных линий, итоговые результаты которых представлены в виде спектроскопической базы данных в формате HITRAN2012. Проведена верификация результатов расчетов автора сравнением с вычислениями на основе «глобального» эффективного гамильтониана и с экспериментальными данными по показателю поглощения из каталога Pacific Northwest National Laboratory (PNNL, USA). Обсуждаются впервые рассчитанные интенсивности линий комбинационной полосы  $\nu_1+\nu_2+\nu_3$   $\text{NO}_2$ . Показано, что расхождения с экспериментом вызваны поглощением от димера  $\text{N}_2\text{O}_4$  в данных  $\text{NO}_2$  из PNNL.

**Основные результаты диссертационной работы Егорова О.В., обладающие научной новизной следующие:**

- Автором впервые применена аппроксимация Паде для описания центробежных эффектов в операторе эффективного дипольного момента полос типа  $B$  асимметричных

молекул. Интервал квантовых чисел, при которых разработанная модель справедлива определен из результатов обработки экспериментальных и *ab initio* интенсивностей линий  $\text{H}_2\text{O}$  (раздел 2.1 и раздел 2.3).

- Впервые применено приближение симметричного волчка для расчета интенсивностей «горячих» линий асимметричных молекул и определены граничные значения по проекции  $K_a$  полного углового момента  $J$ , при которых это возможно (раздел 2.4).
- Определены вклады «горячих» полос поглощения газов  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  в их интегральный показатель поглощения в интервале температур от 300 К до 1200 К. Подчеркнуто, что величина поглощения «горячими» полосами оказывается значительной в спектрах газа  $\text{SO}_2$  по сравнению с газом  $\text{H}_2\text{S}$  (см. рис. 3.11 на стр. 103, табл. 3.11 на стр. 86 и табл. 3.17 на стр. 95). Появление данного результата связано с расчетом автором высокотемпературных параметров спектральных линий газов  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  (глава 3).
- Установлено различное поведение интегральных интенсивностей «холодных» полос, в том числе фундаментальных ( $\nu_2$ ,  $\nu_1$  и  $\nu_3$ ), асимметричной молекулы  $\text{NO}_2$  при температурах выше комнатной, рассчитанных в рамках метода эффективных операторов (рис. 4.2 на стр. 124). Данный результат получен в результате проведенных автором расчетов высокотемпературных параметров спектральных линий для газа  $\text{NO}_2$  (глава 4).
- Показано, что вычисления на основе «глобального» метода эффективных операторов не дают преимуществ в описании экспериментального показателя поглощения  $\text{NO}_2$  из данных базы PNNL при  $T=298$  К по сравнению с расчетами автора в рамках «локального» метода эффективных операторов (глава 4).

**В диссертации приведены результаты, отражающие ее практическую значимость:**

- ✓ Определены лазерные длины волн, пригодные для регистрации спектров поглощения основных газовых продуктов сгорания топлив реактивных двигателей ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ) в интервале температур от 300 К до 1000 К. В отношении молекул  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2$  данный результат получен с применением высокотемпературных параметров спектральных линий, вычисленных автором (приложение Б).
- ✓ Описана методика одновременного определения температуры и концентрации нагретых газов, для реализации которой необходимы их высокотемпературные параметры спектральных линий (приложение В).

**Достоверность** защищаемых научных положений подтверждается использованием известных теоретических моделей и сравнением полученных результатов как с данными известных спектроскопических баз (HITRAN2012, GEISA2009 и HITEMP2010) и результатами вычислений *ab initio* (BT2, Ames-296K), так и с независимыми экспериментальными данными, взятыми в частности, из каталога PNNL. Сравнение теоретических показателей поглощения  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  с PNNL ранее в литературе не проводилось.

#### **Научная ценность**

- Предложенная автором математическая модель в виде аппроксимации Паде увеличивает предсказательную способность и точность метода эффективных операторов при описании интенсивностей линий молекул с малыми моментами инерции.
- При использовании приближения симметричного волчка малоизученные интенсивности линий высоковозбужденных асимметричных молекул могут быть вычислены по предложенному точному аналитическому выражению.
- Исследована динамика распределения интегрального показателя поглощения между «холодными» и «горячими» полосами при повышении температуры от 300 К до

1200 К в молекулах типа асимметричного волчка ( $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ ), молекулярная масса которых отличается примерно в два раза.

➤ Показано, что учет эффектов резонансной связи и центробежного искажения объясняет аномальное увеличение интегральных интенсивностей фундаментальных полос с ростом температуры ( $300 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$ ) в спектрах поглощения молекулы  $\text{NO}_2$ .

### **Практическая значимость**

Подготовленные автором базы данных по параметрам спектральных линий газов  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$  необходимы для моделирования спектральных характеристик газовых компонент – продуктов сгорания топлив и развития методов решения прямых и обратных задач оптики высокотемпературных газовых сред.

- Разработанные соискателем физико-математические модели позволяют описывать современные экспериментальные интенсивности линий водяного пара в пределах погрешности их измерения.

- Получены высокотемпературные параметры спектральных линий молекул  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NO}_2$ , не представленные в мировом информационном поле, в частности, отсутствующие в международной высокотемпературной базе данных HITEMP2010, но необходимые для точных вычислений спектральных характеристик нагретых газовых потоков. Разработана специальная веб-страница для свободного скачивания данных результатов: <http://dept5.rff.tsu.ru/slpdb/slpdb.html>.

- В приложении А представлены три свидетельства о государственной регистрации оригинальных программ для ЭВМ, разработанных в рамках данного исследования.

Практическая значимость работы не вызывает сомнения, так как ее результаты использовались при выполнении проекта в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» № 14.132.21.1586, госзаданий № 14.514.11.4050 и № 16.1032.2014/К, грантов РФФИ № 13-07-98027 и № 15-01-03176 и проекта № 8.2.10.2015 научного фонда им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета.

### **Замечания**

1. Рассчитанные автором интенсивности линий водяного пара в приближении симметричного волчка имеют порядок величины от  $10^{-18}$  до  $10^{-50}$  см/(см<sup>2</sup>·молекула) (рис.2.10, стр. 61). Не ясно при температурах необходимо учитывать такие «слабые» при комнатной температуре спектральные линии.

2. В диссертации не упоминается о возможном процессе деструкции или диссоциации молекул  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$  при их нагревании и не обсуждается роль этих процессов в спектрах поглощения соответствующих газов.

3. В достоверности четвертого защищаемого научного положения автором ничего не говорится о согласии с экспериментальными данными.

4. Среди публикаций есть работы, связанные с терагерцовым диапазоном, однако автор не объясняет причины выбора именно этого диапазона.

5. В тексте диссертации и автореферата присутствуют опечатки, незначительные грамматические ошибки. Расстановка знаков препинания не всегда соответствует нормам русского языка.

### **Заключение**

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы.

Диссертационная работа Егорова Олега Викторовича выполнена на высоком научном уровне. Разработаны оригинальные теоретические методы расчета интенсивностей линий поглощения наиболее сложного для исследований типа молекул, достоверность которых подтверждается большим объемом вычислений, сравнением с данными независимых экспериментов. Наиболее значимыми для практического

применения являются спектроскопические базы данных, сформированные для высокотемпературных газов. Таким образом, по научной и практической значимости, по новизне и объему исследований диссертация представляет собой фундаментальную работу, решающую важные задачи оптики газовых сред. Проведенные исследования служат основой для реализации пассивных и активных методов дистанционной диагностики газовых потоков, образующихся при функционировании реактивных двигателей, электростанций, фабрик, заводов и иных антропогенных объектов.

Автореферат правильно отражает структуру и основные результаты диссертации.

Результаты диссертационной работы Егорова О.В. опубликованы в 41 работе, из которых имеется 14 статей в журналах, входящих в список рекомендованных ВАК РФ. Следует отметить наличие публикаций в высокорейтинговых зарубежных журналах таких как «Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer» (импакт-фактор 2,859), «Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy» (импакт-фактор 2,653) и «Applied Optics» (импакт-фактор 1,598), индексируемых Web of Science, а также 5 статей в зарубежном электронном научном журнале (Proceedings of SPIE), индексируемом Web of Science. Апробация результатов работы выполнена на известных профильных конференциях и симпозиумах.

Диссертация Егорова Олега Викторовича является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, соответствует специальности 01.04.05 – «Оптика» и отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 для кандидатских диссертаций. Егоров Олег Викторович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – «Оптика».

Отзыв на диссертацию и автореферат заслушан и одобрен на заседании кафедры фотоники и оптоинформатики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» 15 марта 2017 г., протокол № 4

Профессор кафедры  
фотоники и оптоинформатики  
университета ИТМО  
доктор физико-математических наук  
по специальности 01.04.05 – «Оптика»

Беспалов Виктор Георгиевич

Дата оформления отзыва «15» марта 2017 г.

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский национальный исследовательский  
университет информационных технологий, механики и оптики»  
Адрес: 197101, г. Санкт-Петербург, пр. Кронверкский, 49;  
Тел.: +7 (812) 232-97-04, E-mail: od@mail.ifmo.ru, сайт: <http://www.ifmo.ru/ru/>

Подпись Беспалов  
удостоверяю  
Специалист ОК  
Университета ИТМО

