

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОПОНЕНТА

на диссертацию Егорова Олега Викторовича

«Физико-математические модели интенсивностей линий поглощения нагретых газов  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$ », представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

**Актуальность темы исследования.** Исследования колебательно–вращательных спектров позволяют получить высокоточную информацию о строении, внутренних силах и динамике молекул. Результаты этих исследований в виде банков спектральной информации широко применяются в астрофизике, атмосферной оптике, лазерной физике и многих других разделах науки. В последние десятилетия достигнут значительный прогресс в технике и методике измерений спектров молекул практически во всех спектральных диапазонах. Необходимо отметить, что центры линий поглощения молекул измеряются с точностью миллионных долей процента, а получение экспериментальных данных об интенсивностях линий нагретых газов сопряжено с рядом трудностей. В то же время для исследования пламени, молекулярной плазмы, при решении экологических задач и для других областей науки, особенно для таких, где рассматриваются среды с большим диапазоном изменения давления и температуры, знание интенсивности линий нагретых газов крайне необходимо. В этой связи особенно ценной представляется разработка математического аппарата для расчета интенсивности линий поглощения газов при повышенных температурах. По этой причине тема диссертации, без сомнения, является **актуальной и своевременной**. Необходимо отметить, что международная база данных NITEMP2010 не содержит данные о высокотемпературных спектрах исследуемых в диссертационной работе молекул –  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$ .

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (297 наименований) и трех приложений. Общий объем работы составляет 166 страниц.

**Краткое содержание работы.** Во введении содержится актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, приводятся научные положения, выносимые на защиту, а также их достоверность, новизна, научная и практическая значимость.

Первая глава диссертации посвящена обзору современных методов расчета параметров спектральных линий молекул типа асимметричного волчка (метод эффективных операторов (традиционный метод), вариационные методы и метод аппроксимаций Паде). Анализируются их преимущества и недостатки. Обсуждается проблема расчета интенсивностей «горячих» линий водяного пара на основе последних публикаций. Отмечается необходимость разработки высокотемпературных

спектроскопических баз данных для молекул  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$ , в связи с их отсутствием базе данных HITEMP2010.

Во второй главе рассматривается новая математическая модель в виде аппроксимации Паде, описывающая центробежные эффекты в операторе эффективного дипольного момента полосы  $\nu_2$  водяного пара. Анализируется предсказательная способность разработанной модели по сравнению с традиционным методом. Установлены границы применимости физической модели симметричного волчка для расчета интенсивностей «горячих» линий молекул типа асимметричного волчка. Результаты расчетов интенсивностей линий водяного пара сравниваются с экспериментальными и теоретическими (в том числе *ab initio*) данными из литературы.

В третьей главе представлены результаты экстраполяционных расчетов параметров спектральных линий «горячих» полос серосодержащих асимметричных молекул ( $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ ). Расчеты выполнены в рамках известного метода эффективных операторов, при котором учитываются резонансные взаимодействия между энергиями колебательно-вращательных уровней. Определены параметры первого и второго порядков функции дипольного момента  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ , которые использовались при вычислении интенсивностей линий «горячих» и «холодных» полос данных молекул. Сформированы высокотемпературные базы данных параметров спектральных линий  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . Проведена верификация параметров спектральных линий  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ , представленных в базах данных HITRAN2012 и GEISA2009, с использованием результатов настоящей работы и измеренных коэффициентов поглощения Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) при  $T = 298$  К. Проанализированы вклады интенсивностей линий «холодных» и «горячих» полос  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  в интегральный показатель поглощения данных газов в интервале температур от 300 К до 1200 К.

Четвертая глава содержит описание расчетов высокотемпературных параметров спектральных линий молекулы  $\text{NO}_2$ , имеющей ненулевой суммарный электронный спин. При вычислении центров и интенсивностей линий применялся эффективный спин-вращательный гамильтониан и учитывалась тонкая структура спектра. Определены параметры функции дипольного момента  $\text{NO}_2$  до второго порядка включительно. Проанализировано поведение интегральных интенсивностей «холодных» полос поглощения  $\text{NO}_2$  при высоких температурах. Сформирована база данных высокотемпературных параметров спектральных линий  $\text{NO}_2$  для диапазона 0–3700  $\text{cm}^{-1}$ . Показано, что расчеты настоящей работы согласуются в пределах ошибки измерения с результатами вычислений на основе «глобального» метода эффективных операторов при сравнении теоретических показателей поглощения с измеренными значениями PNNL при  $T = 298$  К.

В приложении А к диссертации представлены три свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ. В приложениях Б и В дается краткое описание прикладных результатов, полученных автором с использованием высокотемпературных баз данных, в том числе разработанных в рамках данной работы.

**Основные результаты диссертационной работы Егорова О. В., содержащиеся в защищаемых научных положениях.** Защищаемые положения отражают основные результаты, полученные в работе.

1. Центробежные эффекты в операторе эффективного дипольного момента полос типа В молекул типа асимметричного волчка описываются математической моделью в виде аппроксимации Паде.
2. Интенсивности линий высоковозбуждённых вращательных переходов внутри основного колебательного состояния паров  $H_2O$  описываются физической моделью симметричного волчка со среднеквадратичным отклонением от *ab initio* результатов не более 11 %, если  $[2,494+0,403 \cdot J] < K_a < 25$  при  $5 < J < 30$ , где [ ] – знак округления.
3. «Горячие» полосы газа  $SO_2$  дают вклад более 50 % в величину интегрального показателя поглощения при его моделировании методом полинейного счёта при температурах  $T > 900$  К. В случае газа  $H_2S$ , напротив, величина интегрального показателя поглощения определяется «холодными» полосами, так как вклад «горячих» полос менее 30 % вплоть до температур  $T = 1200$  К.
4. В молекуле  $NO_2$  сильные резонансные взаимодействия типа Кориолиса и центробежные эффекты в операторе эффективного дипольного момента приводят к аномалии – смещению значения максимума интегральных интенсивностей «холодных» полос поглощения, в том числе фундаментальных, в область высоких температур ( $300 \text{ К} < T < 1000 \text{ К}$ ).

**К значимым результатам работы, не нашедшим отражения в научных положениях следует отнести :**

Вычислены параметры спектральных линий поглощения «горячих» полос молекул  $H_2S$ ,  $SO_2$  и  $NO_2$ , не представленных в базе данных HITEM2010.

Протестированы параметры линий поглощения исследуемых молекул, представленные в современных базах данных HITRAN2012 и GEISA2009:

- для полосы поглощения  $\nu_2$  молекулы  $H_2S$  отсутствуют спектральные линии в диапазонах от  $900 \text{ см}^{-1}$  до  $994 \text{ см}^{-1}$  и от  $1573 \text{ см}^{-1}$  до  $1600 \text{ см}^{-1}$  с величинами интенсивностей не менее  $10^{-5} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$  при комнатной температуре,
- отсутствуют некоторые линии в полосах поглощения  $SO_2$   $2\nu_2$  ( $1035 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_1+\nu_2$  ( $1666 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_2+\nu_3$  ( $1875 \text{ см}^{-1}$ ),  $2\nu_1$  ( $2296 \text{ см}^{-1}$ ) и  $2\nu_1+\nu_3$  ( $3630 \text{ см}^{-1}$ ).

**Достоверность и обоснованность результатов работы** обеспечивается строгим применением математических подходов, использованием современных

технологий разработки программного обеспечения. Разработанные в работе Егорова О.В модели иллюстрируются многочисленными расчетами, сравнением с данными других авторов. При этом получено вполне удовлетворительное согласие. Именно это доказывает **достоверность полученных результатов**.

**Практическая значимость** результатов работы несомненна, поскольку автором диссертационной работы созданы физико-математические модели, позволяющие рассчитывать интенсивности линий поглощения молекул типа асимметричного волчка ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) при повышенных температурах. Разработанные модели и полученные наборы спектроскопических параметров позволяют воспроизвести экспериментальные спектры с высокой точностью. Данные результаты могут быть использованы в дальнейшем для решения широкого круга задач в организациях, занимающихся климатологией, физикой плазмы, астрофизикой и др. Существенно, что автор довел работу до логического конца – в приложении содержится пример использования высокотемпературных параметров линий поглощения молекул  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2$ .

#### **Замечания по работе.**

1. При рассмотрении актуальности темы исследования автором доказана необходимость исследования высокотемпературных газообразных соединений. Однако причина исследования спектров поглощения молекул, относящихся к типу асимметричного волчка –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$ , не раскрыта.

2. Проведено сравнение рассчитанных значений интенсивностей линий поглощения молекулы воды с экспериментальными данными работ Coudert L.H. (2008) Toth R.A.(2011), но не представлено сравнение с вариационными расчетами интенсивностей линий BT-2 (Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N. A high - accuracy computed water line list. Mon. Not. R. Astron. Soc. 2006;368:1087-94), которые в настоящее время являются достаточно точными.

3. Не объяснено, почему при решении обратной задачи по определению параметров оператора момента перехода "холодных" полос  $\text{SO}_2$ :  $2\nu_2$ ,  $\nu_1+\nu_2$  и  $\nu_2+\nu_3$  (таблица 3.16) не были учтены резонансные взаимодействия между колебательными состояниями, хотя необходимость учета резонансов очевидна.

#### **Заключение.**

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Диссертационная работа Егорова Олега Викторовича выполнена на высоком научном уровне. Автореферат правильно отражает структуру и основные результаты диссертации.

По теме диссертации опубликована 41 работа, в том числе 14 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (из них 3 статьи в высокорейтинговых зарубежных научных журналах «Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer», «Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy» и «Applied Optics», индексируемых Web of Science, и 3 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых индексируются Web of Science), 5 статей в зарубежном электронном научном журнале, индексируемом Web of Science, 3 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ, 19 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских симпозиумов и конференций.

Результаты диссертационной работы Егорова О.В. обсуждались на профильных симпозиумах и конференциях (в том числе международные симпозиумы «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» и «High Resolution Molecular Spectroscopy»).

Диссертация Егорова Олега Викторовича «Физико-математические модели интенсивностей линий поглощения нагретых газов  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  и  $NO_2$ » является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (№ 842 от 24.09.2013) для кандидатских диссертаций. Егоров О.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии федерального государственного бюджетного учреждения науки Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика, старший научный сотрудник



Петрова Татьяна Михайловна

4 апреля 2017 г.

Подпись официального оппонента Т.М. Петровой заверяю:

**Ученый секретарь федерального государственного бюджетного учреждения науки Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, кандидат физико-математических наук**

Тихомирова Ольга Владимировна

Адрес: 634055, Россия, г. Томск, площадь Академика Зуева 1,

Тел. (3822) 492-738, E-mail: [mgg@iao.ru](mailto:mgg@iao.ru), сайт: <http://iao.ru>.

