

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОПОНЕНТА

на диссертацию 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 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 – H_2S , SO_2 и 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 H_2S , SO_2 и 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 ν_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 (H_2S и 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 H_2S и SO_2 , которые использовались при вычислении интенсивностей линий «горячих» и «холодных» полос данных молекул. Сформированы высокотемпературные базы данных параметров спектральных линий H_2S и SO_2 . Проведена верификация параметров спектральных линий H_2S и 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 H_2S и 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 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 NO_2 до второго порядка включительно. Проанализировано поведение интегральных интенсивностей «холодных» полос поглощения NO_2 при высоких температурах. Сформирована база данных высокотемпературных параметров спектральных линий NO_2 для диапазона 0–3700 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 ν_2 молекулы H_2S отсутствуют спектральные линии в диапазонах от 900 см^{-1} до 994 см^{-1} и от 1573 см^{-1} до 1600 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 см^{-1}), $\nu_1+\nu_2$ (1666 см^{-1}), $\nu_2+\nu_3$ (1875 см^{-1}), $2\nu_1$ (2296 см^{-1}) и $2\nu_1+\nu_3$ (3630 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 (H_2O , H_2S , SO_2 , 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 NO_2 и 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 – H_2O , H_2S , SO_2 и 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 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, сайт: <http://iao.ru>.

