

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Николаева Игоря Владимировича  
«Амплитудные и фазовые методы измерения малых поглощений в  
уширенных давлением молекулярных спектрах, использующие  
перестраиваемые диодные лазеры и оптические ячейки»,  
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-  
математических наук по специальности 01.04.05 «Оптика»

Диссертационная работа посвящена разработке методов детектирования малого резонансного поглощения, основанных на использовании перестраиваемых диодных лазеров (ДЛ) и различных оптических ячеек. Актуальность работы связана с наличием широкого класса задач обнаружения и идентификации малых газовых примесей, их количественной оценки в современных технологических процессах, в химических, чистых электровакуумных и нано-технологиях, экологии, медицине, разведке и добыче природных ресурсов, предупреждении техногенных и антропогенных кризисов и катастроф. Спецификой развиваемого в работе подхода является использование для этих целей источников лазерного излучения, перестраиваемых по частоте, а также применение и развитие методов лазерного спектрального анализа для измерения малых примесей в газах при атмосферном давлении, когда уширение молекулярных линий за счет столкновений приводит к снижению контраста тонкой колебательно-вращательной структуры спектров поглощения.

Первая глава работы является введением, в котором обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи исследований, приводятся научные утверждения, подлежащие проверке при выполнении работы, описывается ее структура.

Вторая глава диссертации носит обзорно-аналитический характер и содержит сведения о состоянии проблемы детектирования малых составляющих газовых смесей. В ней представлены основные области применения методов высокочувствительного спектрального анализа, формулируются общие требования к методам газового анализа, включая чувствительность, точность, селективность, время анализа, доступность средств анализа в тех или иных условиях. Кратко характеризуются основные группы аналитических методов, среди которых особо выделяется группа

оптико-спектральных методов, оцениваются возможности оптических методов по обеспечению предельных величин чувствительности и точности измерений для трассовых и локальных измерений. В группе оптико-спектральных выделены лазерные методы, приводятся сведения из практики их применения с использованием лазеров различного типа. Описываются методы спектроскопии слабого поглощения с использованием диодных лазеров в комбинации с оптическими ячейками различных типов. Рассмотрены особенности режимов с одновременными изменениями интенсивности, частоты и фазы излучения лазерного излучения. Обсуждается специфика использования ячеек различного типа в сочетании с методами диодной лазерной спектроскопии для детектирования слабого поглощения. На основе проведенного анализа формулируются задачи собственных исследований и намечается структура диссертационной работы.

Третья глава посвящена спектральному анализу двуокиси азота в атмосфере с использованием ячеек Эрио. Для этих целей используются спектры поглощения на электронных переходах  $\text{NO}_2$  в видимой области и диодные лазеры, работающие при комнатных температурах. Применение широкоапертурной оптики позволило соискателю реализовать до 200 проходов лазерного излучения в ячейке Эрио в отсутствие остаточной интерференции и достаточную долговременную устойчивость сигнала поглощения. При измерениях в области максимума сечения поглощения  $\text{NO}_2$  вблизи 400 нм и использовании амплитудной модуляции достигнута чувствительность по поглощению  $15 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$  и по концентрации 0.1 ppbv. В области 635 нм реализована методика частотной модуляции с полным подавлением остаточной амплитудной модуляции. Показано, что за счет нестационарного разогрева/охлаждения р-п перехода лазерного диода измерения на разных частотах можно проводить при одинаковой амплитуде излучения ДЛ, используя специальный профиль модуляции тока инжекции. Несмотря на то, что сечение поглощения в этой области на 2 порядка меньше, была реализована чувствительность  $0.5 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$  или 0.2 ppbv. Совместное применение разработанных методик позволяет проводить долговременные измерения концентрации  $\text{NO}_2$  в атмосфере с чувствительностью 0.5 ppbv.

В четвертой главе описываются методы и результаты измерений относительного содержания  $^{13}\text{CO}_2$  и  $^{12}\text{CO}_2$  с помощью перестраиваемых диодных лазеров. Для решения этой проблемы предложена трехканальная

оптическая схема с аналитической ячейкой Эрио и донным лазером, работающим вблизи 2 мкм. Аналитическая область спектра выбрана так, что в нее попадают линии обоих изотопов  $\text{CO}_2$ . Предлагаемый принцип измерений состоит в установлении и минимизации величины невязки зарегистрированного спектра поглощения в аналитическом канале и синтезированного по современным спектральным базам спектра сравнения. При сопоставлении в режиме реального времени использовались методы статистической обработки и регрессии. Автором проведены исследования кратковременной и долговременной стабильности и воспроизводимости результатов измерений. В созданной установке точность измерений изотопного отношения 0.007 % достигается при 3-х минутном накоплении.

В пятой главе рассматриваются подходы, основанные на использовании фазовых методов. Наряду с традиционным фазовым методом предлагается и используется подход, основанный на разбиении периодического модулированного сигнала на короткие элементарные импульсы, такие, что частота излучения за время такого импульса практически постоянна, но фазы модуляции и оптические частоты соседних импульсов различаются. В этом случае для произвольной формы импульсов задача обработки сигналов сводится к необходимости решения системы нелинейных интегральных уравнений. Для упрощения математической обработки используется специальный подбор вида модулирующего сигнала. В случае режима модуляции в виде меандра с рабочим циклом 0.5 задача сводится к решению одного интегрального уравнения типа Фредгольма 1-го рода с ядром, вид которого может быть установлен измерениями. В созданной установке реализуется предложенный принцип и используется резонансная ячейка с высокоотражающими зеркалами в неаксиальной схеме. Для обеспечения высокой точности экспериментального определения ядра интегрального уравнения была реализована специальная схема модуляции, при которой формируются серии участков меандра, отличающиеся друг от друга амплитудой. Приведены результаты по спектроскопии линий поглощения паров воды, полученные фазовыми методами. На основании анализа дисперсии Алана показано, что при измерении слабого поглощения новый фазовый метод обеспечивает выигрыш в чувствительности в 50-70 раз.

Шестая глава посвящена разработке нового метода лазерной спектроскопии слабого поглощения R-ICOS, являющегося развитием широко

распространенного метода интегральной спектроскопии ICOS (Integrated Cavity Output Spectroscopy). В отличие от однолучевой схемы ICOS, спектрометр R-ICOS создан по трехлучевой схеме, в которой одновременно измеряются интенсивности луча лазерной генерации и дополнительных лучей света, прошедших ячейку и отраженных ею. В качестве объекта исследований были выбраны слабые полосы поглощения метана. Показано, что типичный выигрыш схемы R-ICOS по сравнению с ICOS составляет около 20 по чувствительности и около 500 по дисперсии при измерении коэффициентов поглощения. Показано, что чувствительность R-ICOS ограничивается шумами собственно оптоэлектронных устройств, тогда как для ICOS она определяется рассогласованиями мод. Предложен способ разделения соответствующих вкладов в точность и чувствительность измерений. Не менее важным достоинством R-ICOS является высокая скорость регистрации спектра поглощения, обусловленная подавлением высокочастотных шумов на малых временах накопления сигнала за счет особенностей выбранной оптической схемы. При использовании данного подхода для измерений концентрации метана в стандартной атмосфере на уровне 1.7 ppm достаточно всего 0.3 мс.

Новизна и научная ценность полученных результатов заключается в следующем:

Исследованы возможности использования классических многопроходных ячеек Эрио в сочетании с перестраиваемыми диодными лазерами в различных оптических схемах при измерениях малых концентраций молекулярных газов в сложных смесях при общем атмосферном давлении.

При использовании разработанных оптических схем и лазеров, работающих при комнатных температурах, достигнуты рекордные результаты по чувствительности и точности измерений.

Предложены новые амплитудные и фазовые методы диодной лазерной спектроскопии поглощения высокой чувствительности, использующие высокодобротные внешние оптические резонаторы. Разработаны и реализованы оптические схемы и математический аппарат для работы с ними. Продемонстрирован выигрыш в точности и чувствительности измерений этими методами.

Показано, что фазовые методы с глубокой модуляцией дают выигрыш в чувствительности и точности измерений по сравнению с амплитудными

методами за счет снижения высокочастотных шумов и возможности длительного накопления сигнала.

Показано, что методы, основанные на использовании высокодобротных резонаторов, обеспечивают лучшую чувствительность по сравнению с методами, использующими нерезонансные ячейки.

В целом, работа производит весьма хорошее впечатление. Автором проведено серьезное исследование проблемы, рассмотрен широкий спектр разработанных подходов и аккуратно проанализированы их недостатки и достоинства. Получены экспериментальные результаты, соответствующие высшему международному уровню. Практическая значимость диссертации заключается в том, что разработанные методы и подходы могут быть применены для решения широкого круга задач высокочувствительного и высокоселективного спектрального анализа различных молекулярных газов и газовых смесей.

Результаты работы апробированы на большом количестве научных конференций и опубликованы в более чем 10 статьях в высокорейтинговых научных журналах из списка ВАК.

Работа не свободна от недостатков, которые в основном связаны с оформлением диссертации и качеством изложения материала:

1. Диссертационная работа оформлена не достаточно аккуратно и изобилует ошибками в пунктуации и склонении прилагательных, несогласованием падежей, которые зачастую создают трудности в понимании текста.
2. Список литературы оформлен не по ГОСТу, имеет место разнотипность стилей в оформлении ссылок. Во введении ошибочно указано, что использовано 159 наименований – на самом деле их значительно больше.
3. Имеются недостатки в оформлении иллюстраций. На рис. 4.6 отсутствуют данные, на рис. 6.2 отсутствуют надписи на рисунке. На многих графиках не подписаны оси. Нет единства в оформлении рисунков – попеременно используются русские и английские наименования и подписи.
4. Встречаются терминологические казусы, типа «полупроводниковый диодный инжекционный лазер» (стр.9), «диодная спектроскопия» (стр.9) и другие, поверхностно и не совсем корректно описана постановка аналитических проблем в главах 3 и 4.

## Заключение

Диссертационная работа И.В. Николаева выполнена на высоком научном уровне. Результатом работы является решение важной задачи в области лазерных и оптических технологий. Приведенные результаты можно классифицировать как новые, обоснованные и имеющие большое практическое и научное значение.

Отмеченные выше недостатки не умаляют высокой оценки работы.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Работа отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК, а ее автор Николаев Игорь Владимирович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 «Оптика».

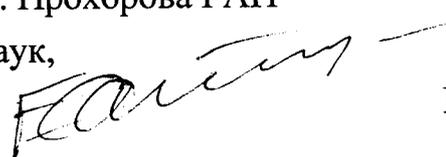
Заведующий отделом

экологических и медицинских проблем

Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Доктор физико-математических наук,

профессор



Е.В. Степанов

14. 11. 2014

Подпись Е.В. Степанова удостоверяю

Ученый секретарь

Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Доктор физико-математических наук

С.Н. Андреев



Степанов Евгений Валерьевич, список основных публикаций по теме дисс., в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет.

1. Степанов, Е. В. Диодная лазерная спектроскопия и анализ молекул-биомаркеров – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 2009. – 416 с. - ISBN: 978-5-9211-1152-2.
2. Е. В. Степанов, П.В. Зырянов, А.Н. Глушко, Д.А. Лапшин, Лазерный спектральный анализ эндогенного аммиака в выдыхаемом воздухе для биомедицинской диагностики, Технологии живых систем, 2009, т.6, №8, стр.53-60.
3. А.В.Дёмин, Е.В.Степанов, Ю.А.Шулагин, Модель изменения количества монооксида углерода в атмосфере обитаемого гермообъекта в ночной период, Авиакосмическая и экологическая медицина, 2009, .Т. 43. № 2., С. 67-69.
4. Dyachenko, Alexander I.; Shulagin, Yurii A.; Stepanov, Eugene V A Method of Monitoring Biological Effect of Radiation Exposure by Excretion of Endogenous Carbon Monoxide in Expired Gas 2009 9TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON INFORMATION TECHNOLOGY AND APPLICATIONS IN BIOMEDICINE Pages: 225-228 Published: 2009.
5. E.V. Stepanov, P.V. Zyrianov, V.A. Milyaev, Laser Analysis of the Relative Content of Ortho- and Para-Water Molecules for the Diagnostics of Spin-Selective Processes in Gaseous Media, Physics of Wave Phenomena, 2010, Vol.18, No.1, pp.33-43.
6. А.И. Дьяченко, Ю.А. Шулагин, Е.В. Степанов, А.Г. Зизина, Лазерный анализ эндогенного СО в выдыхаемом воздухе для неинвазивной оценки радиационного воздействия, Технологии живых систем, 2010, т.7, №4, стр.1-11.
7. Stepanov E. V., Glushko A.N., Kasoev S.G., Koval A.V., Lapshin D.A., Near-IR Laser Based Spectrophotometer for Comparative Analysis of Isotope Content of CO<sub>2</sub> in Exhaled Air Samples, Quantum Electronics. 2011. Т. 41. № 12. С.1124-1130.
8. Е.В. Степанов, П.В. Зырянов, В.А. Миляев, С.Г. Касоев, А.А. Панов, Высокчувствительный анализ газообразных углеводородов (СН<sub>4</sub> и С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>) в выдыхаемом воздухе методами диодной лазерной спектроскопии, Технологии живых систем, 2011, №1, с.3-9.
9. Степанов Е.В., Шулагин Ю.А., Бабарсков Е.В., Дьяченко А.И., Коваль А.В., Тищенко Е.А., Особенности диффузии эндогенного оксида углерода (СО) через легочную мембрану при задержке дыхания, Технологии живых систем, 2011, т.8, №8, стр.63-70.
10. E. Babarskov, E. Stepanov, Yu. Shulagin, A. Cherniak, Z. Aisanov, A. Chuchalin, Non-invasive method for investigation of inhaled carbon monoxide (CO) distribution between intra- and extravascular compartments, European Respiratory Journal, 2011, No. 38, Suppl. 55, P.219s-220s
11. E. V. Stepanov, P. V. Zyryanov, S. G. Kasoev, A. V. Koval', V. A. Milyaev, A. A. Panov, and E. A. Tishchenko, Computer Emulation of the Method for Comparing the Isotopic Composition of CO<sub>2</sub> in Gas Mixtures Based on Laser Spectral Analysis at the 2.05- $\mu$ m Line, Physics of Wave Phenomena, 2012, Vol.20, No.1, pp.45-57.
12. Ю. А. Шулагин, Е. В. Степанов, Выделение эндогенной окиси углерода у человека и животных - Ламберт Академик Паблишинг, Германия, - 2012. - 187 с. - ISBN 978-3-8465-8203-9.
13. Лазерная и акустическая биомедицинская диагностика, отв. ред. А. И. Дьяченко, Е. В. Степанов. - Труды Института общей физики РАН. – М.: Наука, 1986-. 2012. - Т. 68. – 229 с. - ISBN 978-5-02-038005-9.
14. Степанов Е.В., Коваль А.В. Лазерный спектральный анализ изотопического состава СО<sub>2</sub> вблизи 2.05 мкм, В сб.: «Лазерная и акустическая биомедицинская диагностика» под редакцией А.И. Дьяченко и Е.В. Степанова Труды ИОФАН, Том 68, Наука, М: 2012, с.3-32.
15. Е.В. Степанов, П.В. Зырянов, С.Г. Касоев, А.В. Коваль, Е.В., Степанов, Метод высокоточного сравнения изотопического состава СО<sub>2</sub> в газовых смесях посредством лазерного спектрального анализа, Труды МФТИ, Т.4, №3, сс. 27-35, 2012

16. Дьяченко А.И., Шулагин Ю.А., Степанов Е.В., Зизина А.Г., Кротов В.П., Петров В.М., Бурковская Т.Е. Мониторинг биологического эффекта радиационного воздействия у приматов по выделению эндогенного СО с выдыхаемым воздухом и гематологическим параметрам, В сб.: «Лазерная и акустическая биомедицинская диагностика» под редакцией А.И. Дьяченко и Е.В. Степанова Труды ИОФАН, Том №68, Наука, М: 2012, с.67-80.

17. Степанов Е.В. Диодная лазерная спектроскопия и анализ молекул орто- и параводы, В сб.: «Лазерная и акустическая биомедицинская диагностика», под редакцией А.И. Дьяченко и Е.В. Степанова, Труды ИОФАН, Том №68, Наука, М: 2012, с.33-66.

18. Д.Н. Козлов, В.Д. Кобцев, О.М. Стельмах, В.В. Смирнов, Е.В. Степанов, Определение локальных концентрации молекул H<sub>2</sub>O и температуры газа в процессе нагрева водородо-кислородной газовой смеси методами линейной и нелинейной лазерной спектроскопии. Квантовая электроника, 2013, Т.43, № 1, с.79-86.