



«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор МГУ имени М.В.Ломоносова
Профессор

А.А.Федягин

«13» ноября 2014 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Диссертационная работа Николаева И.В. посвящена разработке новых амплитудно-фазовых методик высокочувствительной диодной лазерной спектроскопии с применением многопроходных ячеек нерезонансного и резонансного типа. Тщательный анализ погрешностей измерений, выбор и оптимизация методов модуляции излучения в совокупности с оригинальными схемами и подходами позволили автору проводить измерения с чувствительностями и быстродействием соответствующими или превосходящими результаты имеющихся литературных источников. Апробация предложенных методик проводилась на измерениях предельно малых концентраций таких молекул как NO_2 , $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, H_2O , CH_4 .

Обнаружение и надежная идентификация газовых примесей малых концентраций широко востребованы в различных областях науки, техники и технологических приложений. Можно выделить такие области как экология, медицина, геохимия и геоэкология, вопросы безопасности, химическое производство, электровакуумные нанотехнологии и др. Не смотря на наличие большого количества аналитических методов, таких как масс-спектрометрия, хроматография, электрохимия и др., универсальных подходов к решению перечисленных задач не существует. В этом отношении традиционно большое внимание уделяется оптическим методам измерений, что в значительной мере связано с прогрессом в разработке и производстве частотно-перестраиваемых диодных лазеров. Регистрация спектров поглощения с высоким спектральным разрешением и чувствительностью обеспечивает возможность достижения высокой селективности измерений. Из перечисленных выше задач, связанных с регистрацией газовых примесей, можно выделить проблемы измерений в условиях атмосферного давления газа, когда уширение молекулярных линий столкновениями часто приводит к утрате контраста тонкой структуры спектров поглощения. В рассматриваемой работе акцентируется внимание на развитие методов лазерной спектроскопии поглощения в подобных условиях.

Проблема выделения слабых спектральных линий, в особенности, на фоне линий с большой интенсивностью возникает в большинстве задач спектрального анализа. В диссертации предложено оригинальное решение на основе применения метода линейной регрессии при обработке спектров для выделения спектральных компонент, относящихся к поглощению разными молекулами, в условиях сильного переналожения спектров при атмосферном давлении. Данный подход позволил автору измерять отношение изотопомеров углерода в выдыхаемом углекислом газе с относительной погрешностью

0,007%, что примерно на порядок меньше по сравнению с требованиями, предъявляемыми при проведении медицинских дыхательных тестов.

Автором диссертации предложены оригинальные методы модуляции интенсивности излучения диодного лазера током инжекции, учитывающие специфику данного типа лазеров, связанную с одновременным изменением амплитуды и частоты излучения при изменении тока. Это позволило получить рекордные чувствительности при измерении концентрации NO_2 в атмосфере на уровне 0,01 ppb (1 ppb соответствует одной молекуле на 10^9).

Интересное решение предложено для развития метода интегрального поглощения в оптическом резонаторе с использованием отраженное от резонатора излучения для компенсации шумов рассогласования. Большие флуктуации сигнала, возникающие при фазовом рассогласовании падающего излучения лазера и собственных мод резонатора, фактически подавляются в каждом акте измерения. В частности, применение этого метода позволило проводить измерения фоновой концентрации метана в атмосфере за время 320 мкс.

Обоснованность выводов диссертации обусловлена воспроизводимостью результатов экспериментальных измерений, хорошей корреляцией полученных результатов с литературными данными. Работа прошла достаточную апробацию на 23 российских и международных конференциях, и опубликована в 10 реферируемых журналах, входящих в перечень ВАК.

Таким образом, результаты и выводы работы обоснованы, обладают достоверностью, и удовлетворяют критерию новизны.

Диссертации состоит из шести глав, включая введение, заключения и списка цитируемой литературы.

В введении автором обосновывается выбор темы диссертации, формулируются цель и задачи исследований, их научная новизна, выделяются утверждения, подлежащие проверке при выполнении работы, описывается содержание исследований.

Вторая глава носит обзорный характер и содержит сведения о текущем состоянии проблемы и постановку связанных с ней задач.

В первом разделе второй главы рассматриваются области науки, технологий, контроля окружающей среды, медицины и пр., в которых возникают проблемы определения следовых концентраций примесей в газовой фазе. Среди них мониторинг состава атмосферы Земли и воздуха производственных помещений, обнаружение следов взрывчатых веществ и наркотиков, измерение изотопных углеродных отношений и т.д.

Второй раздел второй главы дает представления о чувствительности и точности спектральных абсорбционных измерений, а также о факторах, которые их ограничивают.

В третьем разделе второй главы рассматриваются основные типы лазеров, применяемых для газоанализа, и делается вывод о перспективности, по совокупности свойств и параметров, использования в этой области диодных лазеров.

В последнем разделе второй главы конкретизируются задачи, требующие высокой чувствительности/точности регистрации газовых примесей.

Третья глава посвящена количественным измерениям фоновых концентраций двуокиси азота в атмосфере.

В первых трех разделах главы описаны мотивирующие основания развития подобного рода измерений, текущее состояние в этой области с точки зрения чувствительности. Описываются особенности спектра поглощения NO_2 , а также ячеек типа Эрио, часто используемых в измерениях такого типа.

Разделы 4 и 5 третьей главы посвящены измерениям концентраций NO_2 в областях 415 и 635 нм. В разделе 4 показано, что работа в области локального максимума сечения (400 нм) и использование ячейки Эрио с оптимизированными параметрами в двухканальной схеме позволяет производить регистрацию концентрации частиц NO_2 с

чувствительностью на уровне и выше, по сравнению с данными литературных источников. Однако, увеличение чувствительность к поглощению за счёт применения модуляционных техник и линейной регрессии не представляется возможным из-за короткой области перестройки диодных лазеров в сине-зеленой спектральной области.

Реализации данных подходов для диодных лазеров в области 635 нм, описана в пятом разделе третьей главы. Использование приёма, основанного на эффекте нестационарного нагрева р-п перехода, позволило существенно подавить остаточную амплитудную модуляцию, присутствующую в модуляционных техниках и более чем на порядок увеличить чувствительность к поглощению по сравнению областью 415 нм.

В резюме к главе проводится сопоставление результатов по чувствительности лазерных измерений концентрации NO_2 в атмосфере и показано, что в настоящей работе для систем без криогенного охлаждения двумя независимыми методами впервые получена чувствительность, превышающая требования к большинству предъявляемых практикой условиям.

В четвёртой главе рассматривается важная прикладная проблема определения отношения концентраций стабильных изотопов углерода в выдыхаемом человеком воздухе при помощи нерезонансных ячеек (типа Эрио). Для регистрации отношения был предложен подход, основанный на использовании при обработке экспериментальных спектров поглощения метода линейной регрессии с применением рассчитанных на основе современных баз данных спектров в области 2 мкм, позволивший достичь рекордной точности определения изотопного отношения для оптических методов (0,007%).

В резюме к этой главе сформулированы достигнутые результаты по изотопному анализу.

Две последние главы посвящены результатам использования в высокочувствительных системах на основе диодных лазеров ячеек резонансного типа.

В пятой главе приводится описание так называемого метода фазовых измерений, одной из разновидностей модуляционных техник, и рассматриваются возможности его оптимизации. Описываются основные особенности и ограничения метода при реализации с использованием диодных лазеров.

Современным схемам реализации таких измерений посвящен первый раздел данной главы.

Классическим методом, но с оптимизацией частоты и с небольшой глубиной модуляции выполнены измерения в области 414 нм фоновой концентрации молекул NO_2 с рекордной чувствительность в 0.01 ppb, описанные во втором разделе пятой главы. Анализируется влияние глубины модуляции на чувствительность систем и делается вывод, что для повышения чувствительности глубину модуляции необходимо увеличивать. Однако, в случае с диодными лазерами такое увеличение глубины модуляции при стандартной процедуре регистрации ведёт к ухудшению спектрального разрешения и, как следствие, к ухудшению селективности.

Решению выше обозначенной проблемы при увеличении глубины модуляции посвящены третий и четвёртый разделы пятой главы. Предложен подход, позволяющий фазовым методом регистрировать спектры высокого разрешения при 100% глубине модуляции, основанный на импульсно-периодическом представлении модулированного сигнала и специальном выборе модулирующего сигнала. Для соблюдения условий, обеспечивающих справедливость модели, использовался специальный модуляционный приём с одновременным изменением надпорогового и подпорогового значений тока инжекции.

В разделе 5.5 содержится описание методик измерений, процедур частотной калибровки и результатов при использовании фазовой спектроскопии поглощения, их обсуждение и сопоставление с результатами регистрации спектров методом амплитудной модуляции. Методика была опробована на примере регистрации фоновой концентрации паров воды в атмосфере.

В резюме к главе формулируются достигнутые результаты и указываются возможные пути развития предложенной техники спектроскопии.

Глава шестая посвящена разработке ещё одного метода лазерной спектроскопии слабого поглощения R-ICOS (Reflected Integrated Cavity Output Spectroscopy), который является развитием широко распространенного метода интегральной спектроскопии ICOS.

В первом разделе главы 6, описана мотивация, связанная с проблемой согласования мод лазерного излучения с собственными модами внешнего резонатора.

Во втором разделе обсуждаются сходства и отличия двух схем с точки зрения чувствительности. Делается вывод, о предполагаемых преимуществах, которые должны достигаться за счет модификации оптической схемы лазерного спектрометра путем введения дополнительных оптических каналов.

Техника и методика эксперимента описаны в третьем разделе. Спектрометр создан по трехлучевой схеме, в которой одновременно измеряются интенсивности луча лазерной генерации (базовая линия) и взаимно дополнительных лучей света, прошедшего ячейку и отраженного ей. Схема позволяет сопоставлять спектры, полученные одновременно как с помощью ICOS, так и R-ICOS.

В качестве объекта исследований выбраны слабые полосы поглощения газа метана в области 1.65 мкм. Обоснование выбора объекта приводится в разделе четыре шестой главы.

В пятом разделе обсуждаются полученные результаты. Показывается, что типичный выигрыш схемы R-ICOS по сравнению с ICOS составляет более порядка величины по чувствительности и ~500 по дисперсии при измерении коэффициентов поглощения. Показано, что R-ICOS может рассматриваться в качестве быстродействующего метода за счёт снижения влияния шумов рассогласования на результаты регистрации спектров поглощения. Это позволяет регистрировать спектр метана за время около 0.3 мс, причем, это время ограничивается используемым измерительным электронным трактом. Этого времени оказывается достаточно, чтобы провести измерение концентрации метана в стандартной атмосфере (1.7 ppm, 1 ppm соответствует одной молекуле на 10^6). При времени накопления 20 с метан может обнаруживаться в количествах в 30-50 раз меньших. При этом, возможности еще далеко не исчерпываются, поскольку работа велась на весьма слабых оптических переходах.

В резюме к главе выделяются основные существенные результаты, полученные с использованием предложенной схемы, и намечаются наиболее явные перспективы ее развития.

В качестве замечания следует отметить, что формулировка защищаемых положений представлена в достаточно общем виде, не отражающем количественный уровень результатов, изложенных в тексте, резюме и выводах к разделам диссертации.

Отмеченный недостаток не снижает общую положительную оценку работы, выполненной на высоком научном уровне.

Результаты работы прошли достаточную апробацию на российских и международных конференциях, а также опубликованы в ряде иностранных и российских научных журналов, входящих в диссертационный перечень ВАК.

Результаты работы могут быть использованы в различных организациях, занимающихся исследованием свойств лазеров и лазерной диагностикой, таких как ФИ РАН, ИОФ РАН, ИСАН, Институт Оптики Атмосферы СО РАН и др.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации и подготовлен в соответствии с требованиями ВАК.

Учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, можно заключить, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям «Положения о

порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 30.01.2002 г. № 74 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 20.06.2011 г. № 475), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и соответствует специальности 01.04.05 – «Оптика».

Николаев Игорь Владимирович безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация заслушана на совместном семинаре Международного учебно-научного лазерного центра и кафедры общей физики и волновых процессов МГУ имени М.В.Ломоносова 31 октября 2014 года. Отзыв утвержден Советом МЛЦ МГУ, протокол № 35 от «12» ноября 2014 года.

Директор МЛЦ МГУ
доктор физико-математических наук
профессор

В.А.Макаров

кандидат физико-математических наук
доцент

В.Б.Морозов

Некоторые публикации МЛЦ МГУ по оптике и спектроскопии в 2010-2013 гг.

Публикации МЛЦ МГУ в 2010 году

Сборники научных трудов

1. Nazarov M., Shkurinov A., Tuchin V. V., Zhang X.-C. Terahertz Tissue Spectroscopy and Imaging. Handbook of Photonics for Biomedical Science. Chapter 23, Editor: Valery V. Tuchin, Series in Medical Physics and Biomedical Engineering, CRC press, Taylor and Francis Group, 2010.
2. Андреев А.В., Стремоухов С.Ю., Шутова О.А. Вероятность ионизации многоуровневого атома фемтосекундным лазерным импульсом. Ученые Записки КГУ, Сер. Физ.-матем. Науки, т. 152 кн. 2, с. 10-19 (2010).
3. Карговский А.В., Погребная А.Ф., Романовский Ю.М., Тихонов А.Н. F1ATФаза как динамическая система. В сб. Динамические модели процессов в клетках и субклеточных структурах. (Под. Ред. Г.Ю.Ризниченко, А.Б.Рубина) (М.-Ижевск: Изд-во НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика» Ин-т компьютерных исследований, 69-98 (2010).
4. V.N.Zadkov, Th.Durt (Eds.), Quantum Optics, SPIE, Vol. 7727 (2010).

Статьи в реферируемых научных журналах

1. Brandt N.N., Chikishev A.Yu., Itoh K., Rebrikova N.L. ATR-FTIR and FT Raman spectroscopy and laser cleaning of old paper samples with foxings. Laser Physics, v.19, №3, p.483-492 (2009).
2. Брандт Н.Н., Ребрикова Н.Л., Чикишев А.Ю. КР спектроскопия компонент иконописного изображения XVIII века. Вестник Московского университета, серия 3 (Физика. Астрономия), №6, с.40-44 (2009).

Публикации МЛЦ МГУ в 2011 году

Сборники научных трудов

1. Laser Applications in Life Sciences, A.Popov, T.Fabricius, V. Zadkov (Eds.), J. of Biophotonics, 4(3) (2011).
2. International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (SPIE Proc., Vol. 7993, 2011), Claude Fabre, Victor Zadkov, Konstantin Drabovich (Eds.).
3. Emel'yanov V.I. Bimodal size distribution function in nanoparticle ensemble formed under multipulse laser ablation of the surface of solids. In: Advances in Nanotechnology, Nova Science Publishers, N.Y., vol.10, Chapter 1, p.5-63 (2011).
4. LAT 2010: International Conference on Lasers, Applications, and Technologies, (eds. Panchenko V., Mourou G., Zheltikov A.M.) Proceed. SPIE, vol. 7994, 2011.
5. Дергачев А.А., Силаева Е.П., Шленов С.А. Фемтосекундные лазерные филаменты. В сб. Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и промышленности. М.: Изд. Московского университета, с. 99-102 (2010).
6. Сидоров И.А., Брантов А.В., Быченков В.Ю., Романов И.В., Савельев А.Б. 3D PIC моделирование взаимодействия светового поля экстремальной интенсивности с плазменными средами. В сб. Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и промышленности (второй выпуск). М.: Изд. Московского университета, с.181-186 (2010).
7. Nikitin S.Yu., Priezzhev A.V., Lugovtsov A.E. Laser diffraction by the erythrocytes and deformability measurements. In: Advanced Optical Flow Cytometry: Methods and Disease Diagnoses (ed. Tuchin V.V.). Wiley-VCH Verlag GmbH&Co., p. 133-154 (2011).

Статьи в реферируемых научных журналах

1. Karabutov A.A., Podymova N.B., Kobeleva L.I., Chernyshova T.A. Laser optoacoustic method of local porosity measurement of particles reinforced composites. Journal of Physics: Conference Series, v.278, p.012038-1-9 (2011).

2. Морозов В.Б., Оленин А.Н., Тункин В.Г., Яковлев Д.В. Условия генерации пикосекундного лазера с aberrационной тепловой линзой при продольной импульсной диодной накачке. Квантовая электроника, т.41, №6, с.508-514 (2011).

Публикации МЛЦ МГУ в 2012 году

Сборники научных трудов

1. Quantum Optics II, Th. Durt, V.N.Zadkov, (Eds.), SPIE Proceedings 8440 (2012).

Статьи в реферируемых научных журналах

1. Shneider M.N., Baltuska A, Zheltikov A.M. Population inversion of molecular nitrogen in an Ar:N2 mixture by selective resonance-enhanced multiphoton ionization. J. Appl. Phys., v.112, p.083112(7) (2012).

2. Никитин С.М., Хохлова Т.Д., Пеливанов И.М. Измерение температурной зависимости эффективности оптико-акустического преобразования в биотканях *in-vitro*. Квантовая электроника, т.42, №3, с.269-276(2012).

Публикации МЛЦ МГУ в 2013 году

Сборники научных трудов

1. Zheltikov A.M., "Photonic-Crystal Fiber Platform for Ultrafast Optical Science", in Nano-Optics for Enhancing Light-Matter Interactions on a Molecular Scale (NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics), pp 195 - 214 (2013).

2. Voronin A.A., Fedotov I.V., Fedotov A.B., Zheltikov A.M., "Photonic-Crystal Fiber Synthesizers of Ultrafast Lightwaves". Nano-Optics for Enhancing Light-Matter Interactions on a Molecular Scale (NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics), pp 455-456 (2013).

3. Balciunas T., Verhoef A.J., Haessler S., Mitrofanov A.V., Fan G., Serebryannikov E.E., Ivanov M.Y., Zheltikov A.M., Baltuska A. "Strong Field Ionization in a Multi-color Field" Springer Series in Optical Sciences, v. 177, p. 101-119 (2013).

Статьи в реферируемых научных журналах

1. Mitrofanov A.V., Lanin A.A., Fedotov A.B., Blakley S., Sidorov-Biryukov D.A., Zheltikov A.M., "Waveform shaping of stretched-pulse fiber laser output with a hollow photonic-crystal fiber" Appl. Phys. Lett. 102, 171113 (2013).

2. Karabutov A.A., Podymova N.B. "Quantitative analysis of the influence of voids and delaminations on acoustic attenuation in CFRP composites by the laser-ultrasonic spectroscopy method", Composites Part B: Engineering, (2013).