

«Утверждаю»

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
космических исследований РАН,
академик РАН



Л.М. Зеленый

Л.М. Зеленый 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации - Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института космических исследований Российской академии наук на диссертацию Орлова Алексея Олеговича «Микроволновые свойства переохлаждённой поровой воды на частотах 11÷140 ГГц», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.03 – «радиофизика».

Диссертация Орлова А.О. посвящена исследованию диэлектрических свойств переохлажденной жидкой воды в микроволновом диапазоне электромагнитных волн.

Актуальность темы диссертации. Микроволновый диапазон (по сравнению с ультрафиолетовым, видимым и инфракрасным) открывает принципиально новые возможности в исследовании Земли и других объектов Солнечной системы дистанционными методами. Он

используется для решения многочисленных задач радиозондирования, связи и навигации.

Совершенствование методов микроволнового зондирования, а также повышение их точности сдерживается отсутствием измерений диэлектрических параметров переохлаждённой воды до температуры её гомогенной нуклеации -42°C . Переохлаждённая вода присутствует в облачных образованиях, слоистых земных покровах (почвах, растительности), в разнообразных искусственных сооружениях в зимних условиях для территорий с отрицательными температурами. Поэтому проблема, которая исследуется в диссертационной работе, является, несомненно, актуальной.

Структура и содержание диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 139 наименований; содержит 164 страниц печатного текста.

Во **Введении** диссертации сформулирована цель работы, показана её актуальность, поставлены задачи исследования, аргументирована их новизна, сформулированы защищаемые положения, выносимые на защиту, показана достоверность и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** дан обзор имеющихся экспериментальных данных по свойствам переохлаждённой объёмной и поровой воды. Приведено описание объектов, в которых такая вода существует. Указано, что переохлаждение воды легко достигается в пористых гидрофильных и гидрофобных средах, особенно в случае пор нанометровых размеров. Дан обзор имеющихся экспериментальных и теоретических данных о микроволновых свойствах переохлаждённой объёмной воды. Отмечается отсутствие работ и публикаций, посвященных исследованию диэлектрических свойств воды в микроволновом диапазоне для температур ниже -20°C .

Важные аспекты поведения переохлаждённой воды в пористых средах рассмотрены во **второй главе**, где показана её особенность не замерзать до температуры -100°C в порах нанометровых размеров. В качестве среды для исследований выбран силикатный материал – силикагель. Предложена модель его структуры для определения микроволновых свойств увлажнённой среды и восстановления параметров объёмной воды. Отмечено, что отсутствие в литературных источниках сведений об измерениях микроволновых параметров переохлаждённой воды для температур ниже -20°C определяется значительными трудностями в проведении подобного рода экспериментов. В главе выполнен анализ характерных особенностей при измерениях диэлектрических свойств увлажненных дисперсных сред, которые связываются с эффектом перколяции, возникновением сегнетоэлектричества в двумерных плёнках воды на границах сред, и появлением макроскопических неоднородностей среды при её замерзании. Эти эффекты не учитывались в ранее выполненных экспериментальных исследованиях.

Для достижения глубокого переохлаждения и определения диэлектрической проницаемости объёмной воды, автором предложено использовать силикагель с размерами пор 5-9 нм при их невысоком увлажнении, что позволило достичь температур переохлаждения $-60^{\circ}\text{C} \div -70^{\circ}\text{C}$. Для устранения влияния текстуры (и связанных с ней перколяционных кластеров) автором предложено использовать как низкое увлажнение материала, так и усреднение зондирующих сигналов по частоте и пространству в методике проводимых измерений. При анализе полученных результатов автором была использована априорная информация о значениях диэлектрической проницаемости воды при 0°C .

Третья глава диссертации посвящена развитию представлений, рассмотренных в предыдущей главе. Выполнены эксперименты на сверхвысоких и низких частотах, подтвердившие возникновение в

мёрзлой среде структурных макроскопических неоднородностей, и установлены их особенности, связанные с возникновением сегнетоэлектрических плёнок воды при температурах ниже -40°C . Показано, что наиболее эффективными для определения диэлектрических свойств поровой воды являются измерения коэффициента затухания увлажненной среды с использованием широкополосных излучений в открытом пространстве вблизи угла Брюстера на вертикальной поляризации. Инструментальная погрешность измерений для коэффициента затухания составляет по этой методике $\pm 15\%$ в интервале температур $0^{\circ}\text{C} \div -40^{\circ}\text{C}$.

Результаты измерений коэффициента затухания и определение мнимой части относительной диэлектрической проницаемости представлены в **главе 4**. В ней приводятся результаты выполненных экспериментов с увлажненными силикагелями различных марок (КСКГ, Acros), а также специальными материалами (МСМ-41 и SBA-15) и природными средами (цеолит, древесина сосны и песчаный грунт). По результатам измерений были сделаны следующие выводы:

– В общем случае параметры увлажнённых дисперсных сред могут изменяться в широких пределах, что определяется геометрией порового пространства, фазовым состоянием воды в порах, концентрацией воды в единице объёма, взаимодействием воды со стенками пор. Если известны базовые свойства воды (объёмной воды), то можно определить диэлектрические параметры дисперсных сред.

– Для переохлаждённой среды имеется особенность – возникновение неавтономной фазы при температуре ниже -40°C , когда объёмная вода термодинамически неустойчива. Свойства такой воды нельзя отделять от свойств матрицы.

– В области температур ниже -40°C возможно образование неоднородностей, затрудняющих интерпретацию данных, так как возникают эффекты пространственной дисперсии, для которых

невозможно применение расчётных соотношений для статистически однородных сред.

– Показана возможность определения мнимой части относительной диэлектрической проницаемости переохлаждённой воды и обнаружено существенное отличие экспериментальных данных от ранее предложенной модели. Получено приближённое соотношение для добавочного члена к значениям этой величины для расчётов в интервале температур $0^{\circ}\text{C} \div -70^{\circ}\text{C}$ на частотах от 11 ГГц до 140 ГГц в виде двух гауссовых функций.

– Для объёмной воды добавочный член имеет одно слагаемое в виде гауссовой функции с экстремумом при -45°C . Эта особенность может быть объяснена существованием второй критической точки воды при -53°C и давлении 30 МПа, а также линией Видома на фазовой диаграмме, исходящей из этой точки. Линии Видома при давлении 0,1 МПа соответствует температура -45°C .

В Заключение приведены основные результаты работы, которые подтверждают основные защищаемые положения диссертационного исследования:

1) Разработан метод измерений микроволновых характеристик переохлаждённой объёмной воды в порах силикагеля, в которых, по современным физико-химическим данным, только первый к поверхности слой является связанным, остальные слои близки по свойствам объёмной воде.

2) Установлено, что при замерзании, в среде возникали неоднородности (текстура), приводящие к эффектам пространственной дисперсии: появлялись плёнки с высокой проводимостью, наблюдался эффект перколяции. Предложены способы устранения эффектов пространственной дисперсии. Для этого использовались: относительно широкополосные шумовые излучения, измерения в свободном пространстве, а также измерения на образцах с невысокой влажностью.

3) По результатам определения коэффициента затухания было установлено, что имеется значительное дополнительное поглощение в поровой воде при температурах $-30...-45$ °С во всём частотном диапазоне, в котором проводились измерения (11-140 ГГц). Дополнительное поглощение наблюдалось до температур $-100...-140$ °С. Наличие такого поглощения в микроволновом диапазоне в области температур, где жидкая объёмная вода нестабильна, позволило предположить появление в пористой среде неавтономной фазы воды, которая не существует без взаимодействия с поверхностью твёрдого гидрофильного материала.

4) Обнаружение дополнительного поглощения в микроволновом диапазоне с температурным экстремумом при ~ -45 °С совпадает с данными других исследователей. Согласно теоретическим расчетам при приближении температуры жидкой воды к -45 °С (при нормальном атмосферном давлении) происходит возрастание флуктуаций энтропии и плотности. Возрастание этих величин соответствует «размораживанию» степеней свободы молекул воды и повышению электромагнитных потерь в среде.

5) В существующее выражение для описания мнимой части диэлектрической проницаемости переохлажденной поровой воды, добавлено слагаемое, найденное из измерений диэлектрических параметров воды в нанопористых силикатах. Дополнительный член представляет собой сумму двух гауссовых функций с двумя экстремумами. Одно слагаемое центрировано при -45 °С и описывает чисто объёмную воду, второе слагаемое имеет другие температуры экстремума ($-60...-70$ °С) и зависит от материалов матрицы.

Достоверность полученных результатов подтверждена совпадением температурного хода значений мнимой части относительной диэлектрической проницаемости для температур $0^{\circ}\text{C} \div -20^{\circ}\text{C}$ с результатами ранее опубликованных работ, а также с результатами

расчётов других исследователей свойств структуры воды, в пористых материалах.

Достоверность выбранной методики измерений основывается на данных авторских измерений различными способами, в том числе с использованием низкочастотных измерений и разнообразных исследуемых материалов.

Научная новизна результатов, полученных в работе:

1. Впервые измерены микроволновые диэлектрические свойства увлажнённых нанопористых силикатов в интервале температур от 0°C до -70°C, в диапазоне частот от 11 ГГц до 140 ГГц.

2. Усовершенствована методика микроволновых измерений, выяснены недостатки применимости существующих методик измерения увлажнённых дисперсных сред при отрицательных температурах.

3. Обнаружено значительное затухание электромагнитного излучения в увлажнённых нанопористых силикатах вблизи температуры гомогенной нуклеации -42°C.

4. Показано, что проявление необычных свойств поровой воды в области -45°C определяется влиянием второй критической точки воды.

5. Установлена возможность измерений диэлектрических свойств объемной переохлажденной воды в микроволновом диапазоне, по измерениям параметров увлажнённых нанопористых силикатов при охлаждении до -45°C.

Из опубликованных автором работ следует, что А.О. Орлов принимал непосредственное участие в создании экспериментальных установок, разработке методики, проведении экспериментов, позволивших выполнить измерение диэлектрических параметров переохлажденной поровой воды. Им выполнен весь объем измерений увлажнённых пористых дисперсных сред, а также все расчеты по восстановлению диэлектрических параметров поровой воды, которые

позволили сделать выводы, имеющие научную новизну и практическую значимость.

Полученные результаты могут быть использованы в организациях гидрометеорологического профиля при обработке информации дистанционного зондирования, а также в институтах РАН: Институте космических исследований РАН, Институте радиотехники и электроники РАН, Институте прикладной физики РАН, Тихоокеанском океанологическом институте ДВО РАН, Институте криосферы СО РАН, Институте физики атмосферы РАН.

Таким образом, основные результаты диссертационной работы получены А.О. Орловым лично. Диссертация выполнена на высоком научном уровне. Изложение этапов исследования логически обосновано. Все научные положения, выводы и рекомендации, их достоверность обоснованы и не вызывают сомнений. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Материалы исследования изложены в 22 публикациях, в том числе в 12 статьях в журналах из Перечня российских рецензируемых журналов, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук. Из них, 5 статей опубликованы в журналах, индексируемых в базе Web of Science. Результаты работы докладывались на конференциях различного уровня и известны специалистам.

Наряду с вышеперечисленными достоинствами, в диссертации имеется ряд недостатков:

1. В работе не приводится убедительное доказательство того, что переохлажденная вода, находящаяся в нанопорах силикагеля, является свободной, и что ее свойства подобны свойствам переохлажденной свободной воды, встречающейся в облачных образованиях Земли.

2. При анализе экспериментальных данных по определению диэлектрических свойств увлажненных материалов используется весовая влажность. В то время как диэлектрические свойства материалов

определяются объемными долями, слагающих их компонент. Гораздо информативнее было бы использовать в данных исследованиях параметр объемной влажности вещества.

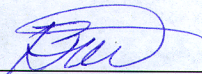
3. Для проверки экспериментальных данных по диэлектрическим свойствам переохлажденной поровой воды не были привлечены соотношения Крамерса–Кронига, которые могли бы подтвердить достоверность полученных результатов.

4. В работе имеется ряд опечаток и стилистических погрешностей, а также встречаются сленговые выражения.

Однако эти недостатки не влияют на общую оценку диссертации А.О. Орлова «Микроволновые свойства переохлажденной поровой воды на частотах 11÷140 ГГц», как завершенную научную работу, выполненную на высоком научном уровне и имеющую важное научное и прикладное значение.

Диссертационная работа «Микроволновые свойства переохлажденной поровой воды на частотах 11÷140 ГГц» соответствует всем требованиям пп. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней от 24.09.2013г. №842», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям по специальности 01.04.03 – «Радиофизика» по разделу 2 паспорта специальности (Изучение линейных и нелинейных процессов излучения, распространения, дифракции, рассеяния, взаимодействия и трансформации волн в естественных и искусственных средах), а ее автор Орлов Алексей Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

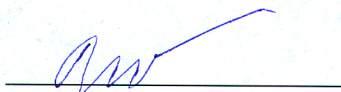
Диссертация и отзыв обсуждены и одобрены на научном семинаре отдела «Исследование Земли из космоса» Института космических исследований РАН.

Отзыв составлен с.н.с. ИКИ РАН к.ф.-м.н.  /Тихонов В.В./
Тихонов Василий Владимирович, кандидат физико-математических наук,
специальность: 01.04.03 – «Радиофизика», старший научный сотрудник
отдела «Исследование Земли из космоса» ИКИ РАН.

Телефон: +7(495) 333-50-78.

Адрес электронной почты: vtikhonov@asp.iki.rssi.ru

Секретарь научного семинара отдела «Исследование Земли из космоса»
ИКИ РАН, старший научный сотрудник, кандидат физико-
математических наук



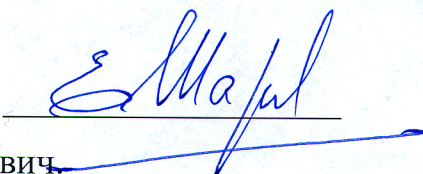
/Митягина М.И./

Митягина Марина Ивановна.

Телефон: +7(495) 333-21-78.

Адрес электронной почты: mityag@iki.rssi.ru

Заведующий отделом «Исследование Земли из космоса» ИКИ РАН,
доктор физико-математических наук, профессор



/Шарков Е.А./

Шарков Евгений Александрович.

Телефон: +7(495) 333-13-66.

Адрес электронной почты: e.sharkov@mail.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
космических исследований Российской академии наук.

Почтовый адрес: 117997, г. Москва, ул. Профсоюзная 84/32

Список основных публикаций Ведущей организации по тематике
диссертации за последние 5 лет, прилагается.

**Список основных публикаций Ведущей организации по тематике
диссертации за последние 5 лет:**

1. Е. А. Шарков Радиотепловое дистанционное зондирование Земли: физические основы в двух томах. Т. 1. М.: ИКИ РАН. 2014. 544 с.
2. Tikhonov V.V., Boyarskii D.A., Sharkov E.A, Raev M.D., Repina I.A., Ivanov V.V, Alexeeva T.A., Komarova N.Yu. Microwave Model of Radiation from the Multilayer “Ocean-atmosphere” System for Remote Sensing Studies of the Polar Regions. // Progress In Electromagnetics Research B. 2014. V. 59. P.123–133.
3. Стерлядкин В. В., Шарков Е. А. Дифференциальные радиотепловые методы определения вертикального профиля водяного пара в тропосфере и стратосфере Земли. // Исследование Земли из космоса. 2014. № 5. С. 15-28.
4. Садовский И. Н., Шарков Е. А., Кузьмин А. В., Пашинов Е. В, Сазонов Д. С., Обзор моделей комплексной диэлектрической проницаемости водной среды, применяемых в практике дистанционного зондирования. // Исследование Земли из космоса. 2014. № 6. С. 79–93.
5. Ермаков Д. М., Шарков Е. А., Чернушич А. П. Роль тропосферных адвективных потоков скрытого тепла в интенсификации тропических циклонов. // Исследование Земли из космоса. 2014. № 4. С. 3-15.
6. Тихонов В.В., И.А. Репина, М.Д. Раев, Е.А. Шарков, Д.А. Боярский, Н.Ю. Комарова. Комплексный алгоритм определения ледовых условий в полярных регионах по данным спутниковой микроволновой радиометрии (VASIA2). // Исследование Земли из космоса. 2015. № 2. С. 78-93. DOI:10.7868/S0205961415020104.
7. Раев М.Д., Е.А. Шарков, В.В. Тихонов, И.А. Репина, Н.Ю. Комарова. Особенности стохастического режима временной

- эволюции Арктического ледового покрова за период 1987-2014 гг. по данным микроволнового спутникового зондирования на основе алгоритма NASA Team 2. // Исследование Земли из космоса. 2015. № 2. С. 41-48. DOI: 10.7868/S0205961415020086.
8. Tikhonov V.V., I.A. Repina, M.D. Raev, E.A. Sharkov, V.V. Ivanov, D.A. Boyarskii, T.A. Alexeeva, N.Yu. Komarova. A physical algorithm to measure sea ice concentration from passive microwave remote sensing data. // *Advances in Space Research*. 2015. V. 56. N 8. P. 1578-1589. DOI: 10.1016/j.asr.2015.07.009.
 9. Раев М. Д., Скворцов Е. И. Комбинированный метод радиолокационных измерений параметров поверхностных течений. // *Исследование Земли из космоса*. 2015. № 6. С. 15-20.
 10. Тихонов В.В., М.Д. Раев, Е.А. Шарков, Д.А. Боярский, И.А. Репина, Н.Ю. Комарова. Спутниковая микроволновая радиометрия морского льда полярных регионов. Обзор. / *Исследование Земли из космоса*. 2016. № 4. С. 65-84. DOI:10.7868/S0205961416040072
 11. Тихонов В.В., Боярский Д.А., Полякова О.Н. Анализ оптических постоянных магнетита, пирита и халькопирита в микроволновом диапазоне с помощью метода Крамерса-Кронига. // *Оптика и спектроскопия*. 2017. Т. 122. № 3. С. 423-429. DOI:10.7868/S0030403417030205.
 12. Тихонов В.В., Раев М.Д., Шарков Е.А., Боярский Д.А., Комарова Н.Ю. Модель собственного микроволнового излучения снежно-фирновых слоев Антарктиды. // *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса*. 2017. Т.14. № 1. С. 200-204. DOI: 10.21046/2070-7401-2017-14-1-200-204