

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 551.59.3:551.593:551.510

В.В. Носов

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В ЛОРЕНЦ-ЛОРЕНЦЕВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В рамках теории дисперсии с применением формулы Лорентц–Лоренца установлены соотношения, позволяющие по известным экспериментальным данным для спектров поглощения электромагнитного излучения производить расчет действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости и показателя преломления произвольных многокомпонентных газовых смесей в зависимости от частоты падающего излучения, в том числе в спектральных диапазонах, включающих линии и полосы поглощения.

Показано, что следующий из теории дисперсии спектральный контур линии поглощения не совпадает с лорентцевским контуром. В отличие от лорентцевского контура контур линии, рассмотренный в настоящей статье, предложено называть лорентц-лоренцевским.

Для каждой среды, в том числе и для атмосферы, диэлектрическая проницаемость и связанный с ней показатель преломления не являются постоянными. Эти величины зависят от частоты распространяющегося в среде электромагнитного излучения. Изменение показателя преломления с частотой (или длиной волны) излучения составляет явление дисперсии.

Дисперсия электромагнитного излучения достаточно подробно исследована для оптического диапазона длин волн [1]. Для этого диапазона получены простые формулы (Коши, Зельмейера, Коха, Эдлена, Барелла–Сирса и др.), позволяющие рассчитывать показатель преломления среды в зависимости от частоты излучения. В других спектральных диапазонах частотная зависимость показателя преломления изучалась экспериментально, в основном для стандартных газовых смесей вне полос поглощения. В то же время потребности быстро развивающейся лазерной оптики, включая оптику атмосферы, обусловленные в первую очередь необходимостью разработки новых высокочувствительных методов лазерного мониторинга окружающей среды, стимулируют получение расчетных дисперсионных соотношений для газовых сред произвольного состава и спектральных диапазонов, содержащих как отдельные линии поглощения, так и группы линий.

В настоящей работе в рамках теории дисперсии [1–4] с применением формулы Лорентц–Лоренца установлены соотношения, позволяющие по известным экспериментальным данным для спектров поглощения электромагнитного излучения производить расчет действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости и показателя преломления произвольных газовых смесей в зависимости от частоты падающего излучения, в том числе в спектральных диапазонах, включающих линии и полосы поглощения.

Для строгого описания дисперсии необходимо использовать квантовую теорию атомного строения вещества [5–10], но можно привести упрощенную

модель диспергирующей среды, применяя методы классической электромагнитной теории. Так как результаты классической и квантовой теорий практически совпадают [1], рассмотрим явление дисперсии, следуя в основном монографии [1] и работам [2–4].

Вещество среды рассматривается как совокупность взаимодействующих частиц (атомов, молекул), которые могут поляризоваться под воздействием внешнего электромагнитного поля и, следовательно, приобретать электрический и магнитный моменты. Для каждой молекулы электрический дипольный момент, возникающий под влиянием поля, считается пропорциональным эффективному электрическому полю, с коэффициентом пропорциональности α_E , называемым поляризуемостью. Интересуясь далее лишь эффектом, усредненным по всем возможным ориентациям молекул, можно получить соотношение, связывающее диэлектрическую проницаемость среды ϵ со средней поляризуемостью α_E :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_E, \quad (1)$$

где N – число молекул в единице объема. Формула (1) носит название формулы Лорентц–Лоренца и служит мостом, связывающим феноменологическую электромагнитную теорию Максвелла с теорией атомного строения вещества. Формула Лорентц–Лоренца является основной в теории дисперсии.

Выражая из (1) ϵ в явном виде, получаем

$$\epsilon = \frac{1 + 8\pi N \alpha_E/3}{1 - 4\pi N \alpha_E/3},$$
$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi N \alpha_E}{1 - 4\pi N \alpha_E/3}. \quad (2)$$

При оценках возникающего за счет внешнего поля дипольного момента молекулы необходимо

знать величину отклонения $r = (x, y, z)$ каждой заряженной частицы в молекуле, например электрона, от ее положения равновесия. Строгое определение эффективного смещения электронов и ядер под действием электрического поля является сложной проблемой квантовой механики [5–10]. Однако можно считать, что с хорошим приближением (и это подтверждается строгой теорией) электроны ведут себя так, как если бы при их отклонении от положения равновесия на них действовала квазиупругая возвращающая сила $F_b = -qr$, где q – коэффициент квазиупругости осциллятора. Следовательно, если через e обозначить заряд электрона, через m – его массу, то уравнение движения электрона запишется в виде [1]

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + g \frac{dr}{dt} + qr = eE',$$

где t – время; E' – эффективное электрическое поле, действующее на молекулу; g – коэффициент затухания колебаний осциллятора. В общем случае уравнение движения будет иметь более сложный вид, его модификация возможна на основе накопленных к настоящему времени экспериментальных данных по поглощению электромагнитных волн различными средами. Для наших целей, однако, это уравнение вполне пригодно и, как показано ниже, дает результаты, согласующиеся с экспериментом.

Считая далее эффективное поле E' гармоническим с угловой (циклической) частотой ω , находим решение $r(\omega)$ уравнения движения. Это решение описывает дипольный момент $er(\omega)$, который вносит в поляризацию каждый электрон. Предполагая, что в каждой молекуле имеется лишь один эффективный электрон (осциллятор), для средней поляризуемости α_E получаем выражение

$$\alpha_E = \alpha_E(\omega) = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega g}; \quad \omega_0 = \sqrt{q/m}, \quad (3)$$

где ω_0 – резонансная частота осциллятора в отсутствие радиационного затухания.

Подставляя (3) в (2) и вводя безразмерные параметры, находим зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ от частоты ω распространяющегося в среде излучения:

$$\varepsilon(\omega) - 1 = C_N E \left(\frac{\omega}{\omega_*}, \frac{g}{m\omega_*} \right); \quad (4)$$

$$E(x, y) = \frac{1}{1 - x^2 - iyx}; \quad \omega_* = \omega_0 \sqrt{1 - c_0};$$

$$C_N = \frac{3c_0}{1 - c_0}, \quad c_0 = \frac{4\pi e^2 N}{3m\omega_0^2} = \frac{4\pi e^2 N_A}{3m\omega_0^2 W} \rho_*.$$

Здесь использовано равенство $N = N_A \rho_*/W$, где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро, равное числу мо-

лекул в одном моле; W – молекулярный вес вещества среды; ρ_* – плотность среды. Величина ω_* в (4) имеет смысл смещенной резонансной частоты, соответствующей, как видно из (2), (3), резонансной частоте для диэлектрической проницаемости. Так как в (4) $E(0, y) = 1$, то константа C_N определяет статическое значение диэлектрической проницаемости (на нулевой частоте): $\varepsilon(0) = C_N + 1$. Отметим, что для газов обычно $c_0 \ll 1$ и, следовательно, $C_N \ll 1$.

Если ввести в рассмотрение пространственную частоту излучения ν (спектроскопическое волновое число), определенную соотношением $\nu = 1/\lambda$, где λ – текущая длина волны, то выполняется равенство $\omega = 2\pi c\nu$ (c – скорость света) и (4) можно записать в обозначениях, употребляемых в спектроскопии:

$$\varepsilon(\nu) - 1 = C_N E(\nu/\nu_*, \gamma);$$

$$\nu_* = \omega_*/(2\pi c); \quad \gamma = g/(2\pi c m \nu_*). \quad (5)$$

Представляя ε в виде $\varepsilon = \varepsilon_R + i\varepsilon_I$ и разделяя в (5) действительную и мнимую части, находим

$$\varepsilon_R - 1 = C_N E_R(\xi, \gamma), \quad \varepsilon_I = C_N E_I(\xi, \gamma); \quad \xi = \nu/\nu_*; \quad (6)$$

$$E_R(\xi, \gamma) = \frac{1 - \xi^2}{(1 - \xi^2)^2 + \gamma^2 \xi^2},$$

$$E_I(\xi, \gamma) = \frac{\gamma \xi}{(1 - \xi^2)^2 + \gamma^2 \xi^2}.$$

Как видно из (6), функции $E_R(\xi, \gamma)$ и $E_I(\xi, \gamma)$ описывают частотную зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости среды. При этом, как показано ниже, функция $E_R(\xi, \gamma)$ дает частотную зависимость действительной части показателя преломления, которая определяет преломляющие свойства среды, а $E_I(\xi, \gamma)$ – мнимой его части, характеризующей поглощающие свойства среды. В связи с важностью этих функций проанализируем их поведение в зависимости от величины параметров ξ, γ .

Анализ функции $E_R(\xi, \gamma)$ показывает, что в области изменения аргумента $\xi, 0 \leq \xi < \infty$, она имеет два экстремума: один максимум в точке $\xi = \xi_{\max}$ и один минимум в точке $\xi = \xi_{\min}$, где

$$\xi_{\max} = \sqrt{1 - \gamma} \quad \text{при } \gamma \leq 1, \quad \xi_{\min} = \sqrt{1 + \gamma}.$$

В точках экстремумов функция E_R имеет значения:

$$E_R(\xi_{\max}, \gamma) = 1/[\gamma(2 - \gamma)], \quad \gamma \leq 1, \quad (7)$$

$$E_R(\xi_{\min}, \gamma) = -1/[\gamma(2 + \gamma)].$$

В интервалах между точками экстремумов E_R представляется следующими асимптотическими выражениями:

$$E_R(\xi, \gamma) = \begin{cases} 1 + \xi^2(1 - \gamma^2), & 0 \leq \xi \ll a_1, \\ 2\gamma^2(1 - \xi)[1 + 2(1 - \xi)], & a_1 \ll \xi \ll a_2, \\ -\xi^{-2}[1 + \xi^{-2}(1 - \gamma^2)], & a_2 \ll \xi < \infty; \end{cases} \quad (8)$$

$$a_1 = \sqrt{1 - \gamma} \theta(1 - \gamma); \quad a_2 = \max [1, |\gamma^2 - 2|^{1/2}];$$

$\theta(x) = 1$ при $x \geq 0$; $\theta(x) = 0$ при $x < 0$.

Из этих выражений следует, что в области малых значений параметра ξ ($\xi \ll 1$) с увеличением ξ (с ростом частоты ν) функция $E_R(\xi, \gamma)$, описывающая частотную зависимость действительного показателя преломления среды, растет, начиная от своего значения в нуле $E_R(0, \gamma) = 1$. При больших ξ ($\xi \geq \xi_{\min}$) функция $E_R(\xi, \gamma)$ с увеличением ξ также растет и $E_R(\xi, \gamma) \rightarrow 0$ при $\xi \rightarrow \infty$, оставаясь в указанном интервале отрицательной. Говорят, что в этих случаях имеет место нормальная дисперсия.

В окрестности точки $\xi = 1$, соответствующей смещенной резонансной частоте $\nu = \nu_*$, при переходе через нее с ростом ξ , функция E_R уменьшается от $E_R(\xi_{\max}, \gamma)$ до $E_R(\xi_{\min}, \gamma)$, переходя через ноль в точке $\xi = 1$: $E_R(1, \gamma) = 0$. В этом случае говорят об области аномальной дисперсии. В области аномальной дисперсии скорость уменьшения функции E_R зависит от величины параметра γ . Для малых γ ($\gamma \ll 1$) скорость убывания функции E_R максимальна и уменьшается с увеличением параметра γ . При $\gamma \rightarrow \infty$ абсолютные значения $E_R(\xi_{\max}, \gamma)$ и $E_R(\xi_{\min}, \gamma)$ уменьшаются и максимум E_R вырождается.

Функция $E_A(\xi, \gamma)$ имеет один максимум в точке $\xi = \xi_c$:

$$\xi_c = \sqrt{-(\gamma^2 - 2)/6 + \{[(\gamma^2 - 2)/6]^2 + 1/3\}^{1/2}},$$

в котором ее значение

$$E_A(\xi_c, \gamma) = \gamma/[2\xi_c(\gamma^2 - 2 + 2\xi_c^2)]. \quad (9)$$

При этом для обычно реализующихся на практике малых значениях γ ($\gamma \ll 1$)

$$\xi_c = 1 - \gamma^2/8; \quad E_A(\xi_c, \gamma) = 1/\gamma.$$

Переход в области малых и больших ξ приводит к уменьшению функции E_I до нуля: $E_I(\xi, \gamma) \rightarrow 0$, $\xi \rightarrow 0$, $\xi \rightarrow \infty$. Слева и справа от точки максимума, а также в ее окрестности, E имеет асимптотики:

$$E_I(\xi, \gamma) = \begin{cases} \gamma\xi[1 + \xi^2(2 - \gamma^2)], & 0 \leq \xi \ll b_1, \\ E_A(\xi_c, \gamma)[1 - (\xi - \xi_c)^2/(2\gamma_c^2)], & |\xi - \xi_c| \ll \gamma_c \sqrt{2}, \\ \gamma\xi^{-3}[1 + \xi^{-2}(2 - \gamma^2)], & b_2 \ll \xi < \infty; \end{cases} \quad (10)$$

$$\gamma_c^2 = \xi_c^2(\gamma^2 - 2 + 2\xi_c^2)/(\gamma^2 - 2 + 6\xi_c^2),$$

$$b_1 = \min [1, |\gamma^2 - 2|^{-1/2}], \quad b_2 = \max [1, |\gamma^2 - 2|^{1/2}].$$

Вид функции $E_A(\xi, \gamma)$, описывающей частотную зависимость поглощающих свойств среды, показывает, что в окрестности смещенной резонансной частоты $\nu \sim \nu_*$ ($\xi \sim \xi_c$) поглощение максимально (максимум поглощения при $\xi = \xi_c$) и убывает при отклонении ν от ν_* . В этом случае говорят, что имеется линия поглощения с центром на частоте $\nu_c = \nu_* \xi_c$. Как показано выше, для представляющих практический интерес малых значений γ ($\gamma \ll 1$) величину ξ_c можно считать равной единице, что соответствует частоте центра линии поглощения $\nu_c = \nu_*$.

Параметр γ_c , характеризующий, как следует из (10), полуширину по переменной ξ функции $E_I(\xi, \gamma)$ на уровне $E_A(\xi_c, \gamma)/2$, называется полушириной линии поглощения. Для малых значений γ ($\gamma \ll 1$), как можно убедиться из (10), $2\gamma_c = \gamma/2^{1/2}$. Кроме того, если считать центральную асимптотику (10) применимой вплоть до границ указанной в (10) области ее применимости, то $E_A(\xi_c + \gamma/2, \gamma) = 0$. Поэтому параметр γ в функции $E_A(\xi, \gamma)$ имеет смысл ширины линии поглощения. Отметим, что как γ_c , так и γ характеризуют размер функции $E_I(\xi, \gamma)$ при изменении нормированной переменной $\xi = \nu/\nu_*$. Следовательно, для ненормированной переменной ν (в частотной области) полуширина и ширина линии поглощения соответственно представляются в виде $\gamma_c \nu_*$ и $\gamma \nu_*$.

Амплитуда линии обычно называется ее интенсивностью и обозначается через S . Как видно из (6), (9) и (10), $S = C_N E_A(\xi_c, \gamma)$ и, следовательно, для малых γ ($\gamma \ll 1$) интенсивность линии поглощения пропорциональна C_N и обратно пропорциональна ее ширине γ : $S = C_N/\gamma$.

В оптике вместо диэлектрической проницаемости ϵ часто применяется показатель преломления n . Для немагнитных веществ ϵ и n связаны соотношением Максвелла $n^2 = \epsilon$. Так как ϵ является комплексной величиной ($\epsilon = \epsilon_R + i\epsilon_I$), то и показатель преломления n также будет комплексным. Обозначая действительную часть n через n_R , мнимую – через n_I ($n = n_R + i n_I$), из соотношения Максвелла находим

$$n_R^2 = (\epsilon_R + \sqrt{\epsilon_R^2 + \epsilon_I^2})/2, \quad n_I^2 = \epsilon_I^2/(4 n_R^2), \quad (11)$$

где ϵ_R и ϵ_I определены равенствами (6). В случае, когда среда является газом и, следовательно, в (6) $C_N \ll 1$, в области значений C_N , удовлетворяющих неравенству $C_N E_A(\xi_c, \gamma) \ll 1$, выражения (11) можно упростить и представить в виде

$$n_R = \sqrt{\epsilon_R}, \quad n_I = \epsilon_I/2. \quad (12)$$

Графики функций $(n_R - 1)/C_N$ и n_I/C_N , полученных численно по формулам (11) для значений $\gamma = 0, 1$ и C_N из области $C_N E_A(\xi_c, \gamma) \ll 1$, приведены на рис. 1. Так как ϵ_R , ϵ_I в (12) представляются равенствами (6), то при $C_N E_A(\xi_c, \gamma) \ll 1$ из (12) имеем

$$n_R = \sqrt{1 + C_N E_R} \approx 1 + C_N E_R/2,$$

$$n_I = C_N E_I/2,$$

$$(n_R - 1)/C_N = E_R/2, \quad n_I/C_N = E_I/2$$

и, следовательно, изображенные на рис. 1 графики одновременно являются графиками функций $E_R/2$ и $E_I/2$.

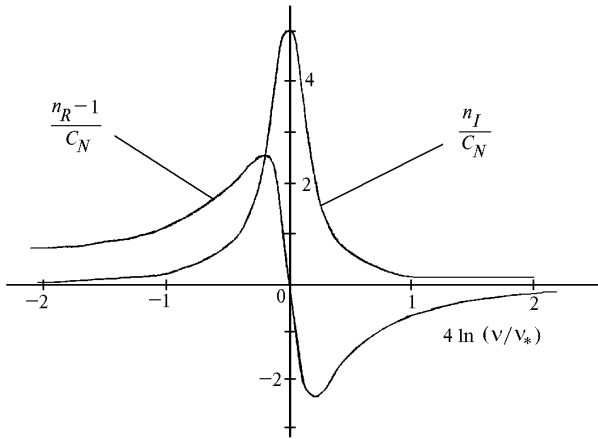


Рис. 1. Зависимость комплексного показателя преломления $n = n_R + i n_I$ от частоты излучения v ; v_* – резонансная частота; $C_N = n_R^2(0) - 1$

Полученные выше формулы соответствуют ситуации, когда среда состоит из молекул, каждая из которых имеет лишь одну резонансную частоту. В общем случае будет существовать много таких частот даже в системе, состоящей из молекул одного сорта. Тогда среднюю поляризуемость α_E , представленную формулой (3), и зависимость $\epsilon(\omega)$ (4) придется заменить более общими выражениями [1]. Для системы из молекул одного сорта вместо (3) получается соотношение

$$\alpha_E(\omega) = \sum_k \frac{e_k^2 f_k}{m_k (\omega_k^2 - \omega^2) - i \omega g_k};$$

$$\omega_k = \sqrt{q_k/m_k}, \quad (13)$$

где индексом k помечены физические параметры k -го виртуального осциллятора. Величина $N f_k$ (N – число молекул в единице объема) равна числу осцилляторов для соответствующей резонансной частоты ω_k .

Уравнение (1) по-прежнему остается применимым, но в качестве осцилляторов теперь могут выступать электроны, группы электронов, ядра атомов и т.п. Число этих осцилляторов оказывается очень большим. Однако в большинстве случаев заметную величину имеет лишь конечное число значений f_k [1], тогда как остальными можно пренебречь. Полная формальная теория почти не меняется при введении квантовой механики, но с ее помощью можно рассчитать величины f_k для конкретной электронной системы.

Для системы из молекул разного сорта суммирование в (13) следует распространить на резонансные частоты всех молекул, включая и частоты, активизирующиеся в присутствии других молекул. В этом случае уравнение (1) представляется в виде

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_{Ej}(\omega), \quad (14)$$

где суммирование осуществляется по всем сортам молекул; $\alpha_{Ej}(\omega)$ – поляризуемость молекул сорта с номером j , задаваемая выражением (13), в котором набор параметров, зависящих от индекса суммирования k , изменяется при изменении сорта молекул (при изменении номера j); N_j – число молекул j -го сорта в единице объема.

Пусть, вначале, в (14) среда состоит из молекул двух сортов:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \alpha_{E1}(\omega) + \frac{4\pi}{3} N_2 \alpha_{E2}(\omega). \quad (15)$$

Обозначим через ϵ_1 и ϵ_2 диэлектрические проницаемости сред, состоящих соответственно из молекул сорта 1 и молекул сорта 2. Для ϵ_1 и ϵ_2 выполняются аналогичные (1) уравнения:

$$\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \alpha_{E1}(\omega),$$

$$\frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_2 \alpha_{E2}(\omega), \quad (16)$$

решениями которых служат соответствующие формулы Лорентца – Лоренца:

$$\epsilon_1 - 1 = \frac{4\pi N_1 \alpha_{E1}}{1 - 4\pi N_1 \alpha_{E1}/3},$$

$$\epsilon_2 - 1 = \frac{4\pi N_2 \alpha_{E2}}{1 - 4\pi N_2 \alpha_{E2}/3}.$$

Уравнение (15), правая часть которого является суммой двух слагаемых, имеет точное решение, выражающееся через диэлектрические проницаемости ϵ_1 и ϵ_2 . Это решение может быть представлено в виде

$$\epsilon - 1 = \frac{(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1) + (2/3)(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_2 - 1)}{1 - (1/9)(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_2 - 1)}. \quad (17)$$

Для газов $|\epsilon_1 - 1| \ll 1$, $|\epsilon_2 - 1| \ll 1$ и, следовательно, квадратическими членами в (17), имеющими второй порядок малости, можно пренебречь. В этом случае из (17) получаем

$$\epsilon - 1 = \sum_{j=1}^2 (\epsilon_j - 1). \quad (18)$$

Для трех слагаемых в правой части (14) за ε_2 в (18) можно принять диэлектрическую проницаемость смешанной среды, состоящей из молекул сорта 2 и сорта 3. При этом в (18) слагаемое $\varepsilon_2 - 1$ после выполнения действий, аналогичных процедуре (15)–(18), само будет представляться в виде суммы двух слагаемых:

$$(\varepsilon_2 - 1) \rightarrow \sum_{j=2}^3 (\varepsilon_j - 1),$$

где в правой части последнего соотношения ε_2 и ε_3 обозначают соответственно диэлектрические проницаемости сред, состоящих из молекул только сорта 2 и молекул только сорта 3. Продолжая указанную процедуру, суммирование в (18) можно распространить на все сорта молекул, имеющихся в рассматриваемой системе, а также на все резонансные частоты, соответствующие каждому сорту. Тогда

$$\varepsilon - 1 = \sum_j \sum_k (\varepsilon_{jk} - 1), \quad (19)$$

где ε_{jk} – диэлектрическая проницаемость среды, состоящей из молекул j -го сорта, для которых принимается во внимание только одна резонансная частота с номером k . Величина ε_{jk} задается формулами (4), (5), в которых физические параметры осциллятора (e, m, g, q) и параметры, производные от них ($\omega_0, \omega_*, v_*, \gamma, C_N$), следует пометить индексами jk , а параметры среды (N, W, ρ_*) – индексом j . При этом величины c_0 и C_N в (4) преобразуются по правилам

$$c_0 \rightarrow c_{0jk} = \frac{4\pi e_{jk}^2 N_A f_{jk}}{3 m_{jk} \omega_{0jk}^2 W_j} \rho_{*j};$$

$$C_N \rightarrow C_{Njk} = \frac{3 c_{0jk}}{1 - c_{0jk}} \approx 3 c_{0jk},$$

где ρ_{*j} – плотность среды, состоящей из молекул j -го сорта, или парциальная концентрация j -го молекулярного компонента в смеси; f_{jk} – параметр, аналогичный f_k в (13) и обозначающий удельный вес k -й резонансной частоты, с которым она входит в поляризуемость j -й среды.

После выполнения вышеуказанных операций для диэлектрической проницаемости многокомпонентной газовой среды находим

$$\varepsilon - 1 = \sum_j \sum_k C_{Njk} E(v/v_{*jk}, \gamma_{jk}), \quad (20)$$

где функция $E(x, y)$ определена в (4).

Представляя вновь ε в виде $\varepsilon = \varepsilon_R + i\varepsilon_I$ и разделяя в (20) действительную и мнимую части, имеем

$$\varepsilon_R - 1 = \sum_j \sum_k C_{Njk} E_R(v/v_{*jk}, \gamma_{jk}),$$

$$\varepsilon_I = \sum_j \sum_k C_{Njk} E_I(v/v_{*jk}, \gamma_{jk}). \quad (21)$$

Здесь функции $E_R(x, y)$ и $E_I(x, y)$ определены соотношениями (6).

На основании (21) можно получить выражения для действительной n_R и мнимой n_I частей показателя преломления n ($n = n_R + i n_I$) многокомпонентной газовой среды. Используя (12) и (21), находим

$$n_R - 1 = \frac{1}{2} \sum_j \sum_k C_{Njk} E_R(v/v_{*jk}, \gamma_{jk}),$$

$$n_I = \frac{1}{2} \sum_j \sum_k C_{Njk} E_I(v/v_{*jk}, \gamma_{jk}). \quad (22)$$

Для известных значений параметров $v_{*jk}, \gamma_{jk}, C_{Njk}$ соотношения (22) позволяют производить расчет действительной и мнимой частей показателя преломления среды в зависимости от частоты ν падающего излучения. Однако, как уже упоминалось, даже для несложных молекулярных систем оценка величин этих параметров является непростой и трудоемкой задачей. На практике проще найти значения приведенных параметров из сравнения теоретических и экспериментальных данных для n_I (или n_R) и затем уже использовать эти найденные значения для расчета величины n_R (или n_I).

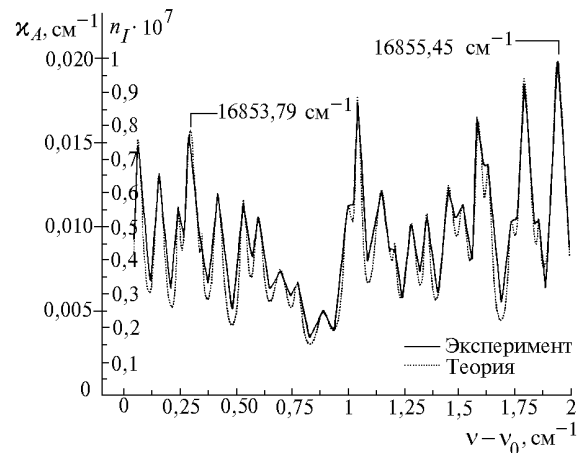


Рис. 2. Сравнение теоретических и экспериментальных данных для спектрального коэффициента поглощения двуокиси азота: κ_A – спектральный коэффициент поглощения; n_I – мнимая часть показателя преломления; $\kappa_A = 4\pi\nu n_I$, $\nu = 1/\lambda$, $\nu_0 = 16853,50 \text{ см}^{-1}$; ——— коэффициент поглощения NO_2 , зарегистрированный при давлении 667 Па [10]; – коэффициент поглощения, рассчитанный по формулам (22), (23) для параметров линий поглощения, являющихся решением системы уравнений (24)

На рис. 2 приведены результаты сравнения теоретических и экспериментальных данных для мнимой части показателя преломления среды n_I . Найденные из сравнения с экспериментом значения па-

параметров $v_{*jk}, \gamma_{jk}, C_{Njk}$ приведены в таблице. Эти значения затем использованы для расчета частотной зависимости действительной части показателя преломления среды n_R . Зависимость n_R от частоты излучения приведена на рис. 3.

Значения параметров линий поглощения, полученные в результате решения системы уравнений (24)

Номер линии поглощения	Частота центра v_* , $v_* - v_0$, см^{-1} $v_0 = 16853,50 \text{ см}^{-1}$	Интенсивность линии S для ϵ_I ($S = C_N/\gamma$), $S \cdot 10^{+7}$	Ширина линии γ , $\gamma \cdot 10^{+6}$	Параметр C_N , $C_N \cdot 10^{+13}$
1	0,066	1,386	2,705	3,748
2	0,160	1,122	3,117	3,499
3	0,244	0,603	1,181	0,712
4	0,302	1,424	3,904	5,559
5	0,349	0,313	0,547	0,171
6	0,422	0,997	3,067	3,058
7	0,535	0,898	2,431	2,183
8	0,602	0,807	3,159	2,549
9	0,699	0,575	5,208	2,992
10	0,777	0,407	2,524	1,027
11	0,890	0,329	4,475	1,474
12	1,003	0,825	3,248	2,680
13	1,051	1,324	1,825	2,416
14	1,155	1,051	5,143	5,408
15	1,213	0,329	1,041	0,343
16	1,287	0,763	3,481	2,658
17	1,358	0,735	2,099	1,543
18	1,455	0,987	4,030	3,979
19	1,520	0,695	2,943	2,046
20	1,592	1,270	2,592	3,292
21	1,636	0,896	1,991	1,783
22	1,736	0,542	2,059	1,116
23	1,801	1,636	3,735	6,112
24	1,862	0,362	0,976	0,353
25	1,953	1,852	4,591	8,504

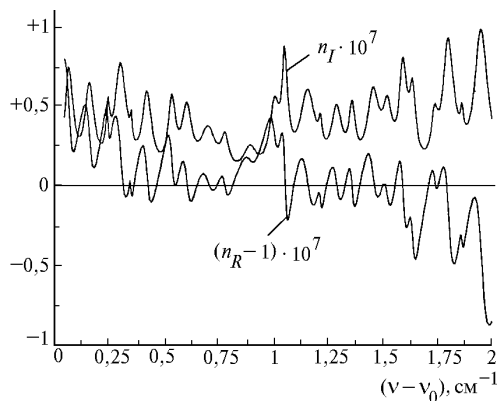


Рис. 3. Комплексный показатель преломления $n = n_R + i n_I$ двуокиси азота в области $16853,50 - 16855,45 \text{ см}^{-1}$, $v_0 = 16853,50 \text{ см}^{-1}$; расчет по формуле (22) для параметров линий поглощения, являющихся решением системы уравнений (24); n_R — действительная, n_I — мнимая части

В качестве экспериментальных данных использована часть приведенного в [10] спектра поглощения двуокиси азота NO_2 в области длин волн падающего излучения $0,59 \text{ мкм}$. Регистрация спектра NO_2 производилась в смеси NO_2 и O_2 для относительно низкого общего давления смеси 667 Па . Число мо-

лекул NO_2 в единице объема составляло $N = 1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Спектр зарегистрирован лазерным оптико-акустическим спектрометром со сверхвысоким разрешением $0,0007 \text{ см}^{-1}$, погрешность определения положения центров линий поглощения не хуже $0,01 \text{ см}^{-1}$. По сравнению с известным атласом спектра поглощения NO_2 [11] спектр [10] получен с более высоким разрешением и содержит большее количество линий. Протяженность участка спектра, использованного для сравнения, составляет $\sim 2 \text{ см}^{-1}$: от $16853,50$ до $16855,45 \text{ см}^{-1}$ ($593,349 - 593,280 \text{ нм}$). Участок содержит не менее 20 зарегистрированных линий поглощения.

Для сравнения с теоретическими результатами приведенный в [10] спектральный коэффициент поглощения $\kappa_A(\nu)$, являющийся коэффициентом пропорциональности в законе Бугера, записанном в дифференциальной форме, был пересчитан в мнимую часть показателя преломления при помощи соотношения

$$\kappa_A(\nu) = k \epsilon_I(\nu) = 2k n_I(\nu); \quad k = 2\pi/\lambda = 2\pi\nu, \quad (23)$$

где k — волновое число для излучения, распространяющегося в вакууме. Выражение (23) справедливо на коротких трассах, которые обычно реализуются при лабораторных измерениях спектров поглощения.

Восстановление значений параметров v_{*k}, γ_k, C_{Nk} (так как рассматривается спектр только NO_2 , то средю можно считать однокомпонентной и в (22) убрать суммирование по j и индекс j опустить) осуществлялось путем численного решения системы нелинейных уравнений

$$n_I(\nu_m) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M C_{Nk} E_I(\nu_m/\nu_{*k}, \gamma_k), \quad 1 \leq m \leq 3M, \quad (24)$$

где M — число линий поглощения на рассматриваемом участке спектра. В качестве ν_m использовались значения частот, соответствующие в основном экстремальным точкам экспериментального спектра поглощения (для каждой линии — максимум, правый или левый минимум и промежуточная точка между ними). Значения параметров v_{*k}, γ_k, C_{Nk} ($1 \leq k \leq M$), полученные в результате решения системы уравнений (24), приведены в таблице.

Расчитанная с использованием значений v_{*k}, γ_k, C_{Nk} из таблицы мнимая часть показателя преломления $n_I(\nu)$ приведена на рис. 2 вместе с экспериментальным спектром поглощения для $n_I(\nu)$ (восстановленным из спектра коэффициента поглощения $\kappa_A(\nu)$ путем использования соотношения (23)). Для сравнения экспериментальных спектров поглощения $n_I(\nu)$ и $\kappa_A(\nu)$ значения $\kappa_A(\nu)$ приводятся на рис. 2 на параллельной оси ординат.

Как видно из рис. 2, имеет место убедительное согласие теории и эксперимента. Различие между теоретическими и экспериментальными данными на-

блюдается только в минимумах спектра и не превышает 16%. Из рис. 3 также следует, что частотная зависимость действительной части показателя преломления n_R , рассчитанная для параметров v_{*k}, γ_k, C_{Nk} из таблицы так же, как и зависимость мнимой части, имеет тонкую структуру. При этом величина n_R может отклоняться от единицы как в положительную, так и отрицательную стороны.

Проведенное здесь сравнение теоретических и экспериментальных данных для мнимой части показателя преломления среды n_I и сделанный на основе этого сравнения расчет частотной зависимости действительной части показателя преломления n_R могут быть выполнены и для других участков спектра поглощения, для других газов и многокомпонентных смесей газов.

В спектроскопии газов при изучении спектрального коэффициента поглощения часто употребляется контур линии поглощения, называемый дисперсионным или лорентцевским. Этот контур получен в рамках классической электромагнитной теории с учетом формулы Лорентц – Лоренца и впервые был предложен Лорентцем в [4]. Контур описывает форму линии поглощения, обусловленную столкновениями молекул [4–10]. В современных обозначениях дисперсионный (лорентцевский) контур имеет вид

$$\kappa_L(\nu) = \frac{S_{Li}}{\pi} \frac{\gamma_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2} = \frac{S_L \gamma_L^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2};$$

$$S_{Li} = \int_0^{\infty} \kappa_L(\nu) d\nu, \quad S_L = \kappa_L(\nu_0) = \frac{S_{Li}}{\pi \gamma_L},$$

где ν_0 – частота центра линии поглощения; γ_L – полуширина линии на уровне $\kappa_L(\nu_0)/2$; S_{Li} и S_L – соответственно интегральная интенсивность и интенсивность линий.

Рассмотренный в настоящей работе контур линии поглощения $\kappa_{LL}(\nu)$, записанный для спектрального коэффициента поглощения, с учетом соотношений (6) и (23) может быть представлен в форме

$$\kappa_{LL}(\nu) = k \varepsilon_A(\nu) = 2\pi \nu C_N E_A(\xi, \gamma),$$

$$\kappa_{LL}(\nu) = \frac{S_{LL} \gamma_{LL}^2 \nu^2}{(\nu^2 - \nu_*^2)^2 + \gamma_{LL}^2 \nu^2};$$

$$S_{LL} = \kappa_{LL}(\nu_*) = 2\pi \nu_* C_N / \gamma; \quad \gamma_{LL} = \gamma \nu_*.$$

Контур $\kappa_{LL}(\nu)$, так же как и $\kappa_L(\nu)$, получен на основе формулы Лорентц–Лоренца. Однако, как легко видеть, $\kappa_{LL}(\nu)$ не совпадает с $\kappa_L(\nu)$. В отличие от лорентцевского контура $\kappa_L(\nu)$ контур $\kappa_{LL}(\nu)$ естественно назвать лорентц-лорентцевским, а раздел спектроскопии, связанный с применением контура $\kappa_{LL}(\nu)$, – лорентц-лорентцевской спектроскопией.

Выражения (21), (22) можно записать в форме, содержащей в явном виде концентрации всех молекулярных компонентов смеси. Для этого в величинах C_{Njk} выделим зависимость от концентрации j -го компонента ρ_{*j} :

$$C_{Njk} = c_{jk} \rho_{*j}, \quad c_{jk} = \frac{4\pi e_{jk}^2 N_A f_{jk}}{m_{jk} \omega_{0jk}^2 W_j}. \quad (25)$$

Подставляя (25) в (21), (22), имеем

$$\varepsilon_I = \sum_j \rho_{*j} \Phi_{Ij}(\nu), \quad \varepsilon_R - 1 = \sum_j \rho_{*j} \Phi_{Rj}(\nu);$$

$$n_I = \sum_j \rho_{*j} \Phi_{Ij}(\nu)/2, \quad n_R - 1 = \sum_j \rho_{*j} \Phi_{Rj}(\nu)/2; \quad (26)$$

$$\Phi_{Ij}(\nu) = \sum_k c_{jk} E_I(\nu/\nu_{*jk}, \gamma_{jk}),$$

$$\Phi_{Rj}(\nu) = \sum_k c_{jk} E_R(\nu/\nu_{*jk}, \gamma_{jk}).$$

Выберем интервал частот, содержащий только линии поглощения конкретного j -го газового компонента из некоторой смеси. Для этого интервала, где нет линий других компонентов, пренебрегая влиянием далеких крыльев линий из других диапазонов [8], в выражениях (26) можно убрать суммирование по j и индекс j опустить. Для диэлектрической проницаемости и показателя преломления из (26) получаем

$$\varepsilon_I = \rho_* \Phi_I(\nu), \quad \varepsilon_R - 1 = \rho_* \Phi_R(\nu);$$

$$n_I = \rho_* \Phi_I(\nu)/2, \quad n_R - 1 = \rho_* \Phi_R(\nu)/2. \quad (27)$$

Отсюда легко видеть, что в выбранном частотном диапазоне как мнимая часть диэлектрической проницаемости (показателя преломления), так и отклонение действительной части от единицы пропорциональны парциальной концентрации ρ_* рассматриваемого газового компонента.

Если при лабораторной регистрации спектров поглощения того или иного газа дополнительно оценивать его плотность ρ_* или связанное с ней, согласно (4), число молекул в единице объема N (плотность поглощающих молекул), то после проведения аналогичной (24) процедуры нахождения для каждой линии параметров $\nu_{*k}, \gamma_k, C_{Nk}$ из (25) становятся известными величины c_k ($c_k = C_{Nk}/\rho_*$) и, следовательно, полностью определяются функции $\Phi_I(\nu)$ и $\Phi_R(\nu)$.

Для известных функций $\Phi_I(\nu), \Phi_R(\nu)$ соотношения (27) дают возможность регистрировать концентрацию заданного газового компонента в любой газовой смеси, например в атмосфере. Для этого на частотах из вышеуказанного диапазона необходимо измерить либо степень поглощения излучения смесью, характеризуе-

мую величинами ε_I , n_I , либо степень преломления излучения средой, которая задается величинами ε_R , n_R .

1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 856 с.
2. Lorentz H.A. // Wiedem. Ann. 1880. V. 9. P. 641.
3. Lorenz L. // Wiedem. Ann. 1881. V. 11. P. 70.
4. Lorentz H.A. The absorption and emission lines of gaseous bodies // Proc. Roy. Acad. Sci. 1906. V. 8. P. 591.
5. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1979. 320 с.
6. Breene R.G. Theories of spectral line shape. N.Y. John Wiley, 1981. 344 p.
7. Зуев В.Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере. М.: Радио и связь, 1981. 288 с.
8. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
9. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
10. Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н. Спектроскопия атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 247 с.
11. Hsu D.K., Monts D.L., Zare R.N. Spectral Atlas of nitrogen dioxide 5530 – 6480 A. N.Y.; London: Academic Press, 1978. 634 p.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
8 апреля 1998 г.

V.V. Nosov. Refraction index of Gaseous Mixtures in Lorentz – Lorenz Spectroscopy.

The relationship have been deduced allowing a calculation of real and imaginary parts of the dielectric constant and the refraction index of arbitrary many – component gaseous mixtures depending upon the frequency of the incident radiation. The work is conducted in the framework of the dispersion theory, using the Lorentz – Lorenz formulae and based on the available experimental data on electromagnetic radiation absorption spectra, among them spectral ranges including absorption lines and bands.

It is shown that spectral contour of the absorption line resulted from the dispersion theory does not coincide with the Lorentz contour. To differ it from the Lorentz contour, it is proposed to name Lorentz–Lorenz one.