

**М.Р. Черкасов**

**К ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛН В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ.  
ЗАКОН БУГЕРА И КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ**

На основе полуклассической электродинамики дан вывод закона Бугера, и в рамках релаксационной теории получено выражение для коэффициента поглощения. Выделены и обсуждены вклады в релаксацию, обусловленные пространственной дисперсией.

**1. Введение**

Последовательный вывод закона Бугера на основе фундаментальных принципов электродинамики позволяет проследить все наиболее существенные аспекты теории взаимодействия оптического излучения с газовой средой и с максимальной общностью получить выражение для коэффициента поглощения. В данной статье эта задача решается на основе макроскопического подхода к описанию взаимодействия поля и вещества с использованием в материальных уравнениях линейной электрической восприимчивости, а также флуктуационно-диссипационной теоремы, связывающей диссипативные свойства среды, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, со спектральной плотностью равновесных флуктуаций вектора поляризации.

**2. Вывод закона Бугера**

В случае стационарного электромагнитного поля и при пренебрежении явлениями спонтанного и вынужденного излучения закон Бугера можно вывести, рассматривая баланс между энергией, обращенной в тепло в единицу времени в некотором объеме  $V$  среды, и потоком энергии, втекающим в этот объем [1, 2]. Электромагнитное поле в точке  $\mathbf{r}$  пространства в момент времени  $t$  будем представлять комплексным вектором  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ , а поляризацию среды также комплексным вектором  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ . Для количества энергии, обращаемой в единицу времени в объеме  $V$  среды в тепло, получим:

$$Q(\mathbf{R}) = \int_V d^3\rho \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt \frac{1}{2} \operatorname{Re} \{ \mathbf{E}(\mathbf{R} + \rho, t) \mathbf{j}^*(\mathbf{R} + \rho, t) \}, \quad (1)$$

где

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \partial \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) / \partial t \quad (2)$$

– плотность тока (предполагается, что среда состоит из электрически нейтральных частиц). Параметрическая зависимость от  $\mathbf{R}$  указывает на то, что объем  $V$  локализован в пространстве возле точки с радиус-вектором  $\mathbf{R}$ . Вводя Фурье-компоненты поля и поляризации, формулу (1) можно привести к виду

$$Q(\mathbf{R}) = \frac{V}{2} \operatorname{Im} \sum_r \omega_r \sum_{i=\{x,y,z\}} E_i(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r) P_i^*(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r). \quad (3)$$

Поляризация связана с действующим на среду полем, и в случае газовых сред, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, эту связь можно выразить формулой [1]:

$$P_i(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r) = \sum_{j=\{x,y,z\}} \chi_{ij}(\mathbf{k}_r, \omega_r) E_j(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r), \quad (4)$$

где  $\chi_{ij}(\mathbf{k}_r, \omega_r)$  – тензор линейной электрической восприимчивости. Его зависимость от волнового вектора и частоты есть следствие, соответственно, пространственной и временной дисперсии. Если поле слабое и не оказывает заметного влияния на статистические распределения в среде, то  $\chi_{ij}(\mathbf{k}_r, \omega_r) = \chi(\mathbf{k}_r, \omega_r)\delta_{ij}$  и формула (1) принимает вид

$$Q(\mathbf{R}) = \frac{V}{2} \sum_r \omega_r \chi''(\mathbf{k}_r, \omega_r) |\mathbf{E}(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r)|^2, \quad (5)$$

$\chi''(\mathbf{k}_r, \omega_r)$  – мнимая часть восприимчивости. Вводя плотность энергии волны с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и частотой  $\omega$  в точке  $\mathbf{R}$  пространства,

$$W(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r) = (1/4\pi) |\mathbf{E}(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r)|^2, \quad (6)$$

перепишем формулу (3) в виде

$$Q(\mathbf{R}) = -4\pi V \sum_r \omega_r \chi''(\mathbf{k}_r, \omega_r) W(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r). \quad (7)$$

Отсюда количество энергии, обращенной в тепло из волны с волновым вектором  $\mathbf{k}_r$  и частотой  $\omega_r$ , равно

$$Q(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r) = -4\pi V \omega_r \chi''(\mathbf{k}_r, \omega_r) W(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r). \quad (8)$$

Вычислим теперь поток энергии этой же электромагнитной волны, втекающий в объем  $V$  и диссипируемый в нем. Это легко сделать, представляя объем  $V$  в виде параллелепипеда с поперечным сечением  $\Sigma$  и длиной  $l$ , ориентированного вдоль направления распространения волны. В этом случае поток через боковые грани равен нулю и искомую величину, которую будем обозначать  $\Phi(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r)$ , найдем как разность между количеством энергии волны, вытекающей за единицу времени из объема  $V$  через поперечное сечение в точке  $\mathbf{R} + l$  трассы, и количеством энергии, втекающей в него за то же время через поперечное сечение в точке  $\mathbf{R}$ , т.е.

$$\Phi(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r) = c \{W(\mathbf{R} + l; \mathbf{k}_r, \omega_r) - W(\mathbf{R}; \mathbf{k}_r, \omega_r)\} \Sigma. \quad (9)$$

Приравнявая к (8), получаем

$$\Delta_{\mathbf{k}} W(\mathbf{R}; \mathbf{k}, \omega) l = -4\pi \omega \chi''(\mathbf{k}_r, \omega) W(\mathbf{R}; \mathbf{k}, \omega), \quad (10)$$

где для упрощения обозначений опущен индекс  $r$  и через  $\Delta_{\mathbf{k}} W(\mathbf{R}; \mathbf{k}, \omega)$  обозначено приращение плотности энергии волны вдоль направления  $\mathbf{k}$  ее распространения на трассе длиной  $l$ . Предполагая, что среда не является слишком плотной и поле лишь незначительно ослабляется на трассах длиной порядка длины волны, в (10) можно перейти к пределу  $l \rightarrow 0$  при условии, что  $l \gg 1/|\mathbf{k}|$ . В результате получаем

$$\partial W(\mathbf{R}; \mathbf{k}, \omega) / \partial l = \alpha(\mathbf{k}, \omega) W(\mathbf{R}; \mathbf{k}, \omega) \quad (11)$$

– закон Бугера в дифференциальной форме, где спектральный коэффициент поглощения равен  $\alpha(\mathbf{k}, \omega) = (4\pi\omega/c) \chi''(\mathbf{k}, \omega)$ . Считая что распространение поля происходит вдоль одной из координатных осей, производную по направлению можно заменить на обычную и переписать закон Бугера в виде

$$dW(\mathbf{R}; \mathbf{k}, \omega) = \alpha(\mathbf{k}, \omega) W(\mathbf{R}; \mathbf{k}, \omega) dl, \quad (12)$$

в котором он обычно и используется. Зависимость от волнового вектора  $\mathbf{k}$  здесь имеет неформальный характер и в общем случае должна быть сохранена.

### 3. Коэффициент поглощения

Диссипативные свойства среды, определяемые мнимой частью восприимчивости, связаны с равновесными флуктуациями вектора поляризации среды, и эта связь дается флуктуаци-

онно-диссипационной теоремой Каллена – Вельтона [12]. Используя ее, коэффициент поглощения можно выразить через функцию корреляции:

$$\alpha(\mathbf{k}, \omega) = \frac{4\pi\omega}{c\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega\beta}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\mathbf{k}, \tau) e^{i\omega\tau} d\tau, \quad (13)$$

где  $\psi(\mathbf{k}, \tau)$  – функция корреляции,

$$\psi(\mathbf{k}, \tau) = (1/2) \operatorname{Tr} \{ \tilde{\rho} [P_z^+(\mathbf{k}, 0) P_z(\mathbf{k}, \tau) + e.c.] \}, \quad (14)$$

в которой усреднение по состояниям среды представлено как шпур по состояниям всех частиц в объеме  $V$ ;  $\tilde{\rho}$  – равновесная матрица плотности, отвечающая гамильтониану  $H$ , и *e. c.* означает, что нужно прибавить член, эрмитово сопряженный предыдущему. Проекция вектора поляризации на ось  $z$ , фиксированную в пространстве, определяется формулами:

$$P_z(\mathbf{k}, \tau) = e^{iH\tau/\hbar} P_z(\mathbf{k}) e^{-iH\tau/\hbar}, \quad (15)$$

$$P_z(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int_V d^3\rho P_z(\mathbf{R} + \boldsymbol{\rho}) e^{-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}}. \quad (16)$$

Использование этих формул и свойства инвариантности шпура относительно циклической перестановки операторов после представления поляризации в виде совокупности точечных диполей в объеме  $V$  и интегрирования по объему для корреляционной функции дает

$$\psi(\mathbf{k}, \tau) = \frac{1}{2V^2} T_r \left\{ \sum_s \sum_p d_z^{(s)} e^{-iH_k(\rho_s)\tau/\hbar} \rho_{\mathbf{k}(\rho_s), \rho_p} d_z^{(p)} e^{iH\tau/\hbar} + e.c. \right\}, \quad (17)$$

где  $H_k(\rho_s) = \exp(-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}_s) H \exp(-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}_s)$ ,  $\rho_{\mathbf{k}(\rho_s), \rho_p}$  – радиус-вектор диполя  $s(p)$ . Замечая далее, что все сомножители, кроме первого, под знаками сумм представляют собой решение уравнения эволюции вида

$$\partial x(\tau)/\partial \tau = -(i/\hbar) \{ H_k(\rho_s) x(\tau) - x(\tau) H \} \quad (18)$$

с начальным условием  $x(-\infty) = \tilde{\rho}(\rho_s, \rho_p) d^{(p)}$ , и вводя супероператор  $\hat{L}_k(\rho)$ , формально полагая

$$\hat{L}_k(\rho_s) x(\tau) = -(i/\hbar) \{ H_k(\rho_s) x(\tau) - x(\tau) H \}, \quad (19)$$

после интегрирования по времени в предположении адиабатичности включения поля в далеком прошлом и адиабатичности его выключения в далеком будущем, для коэффициента поглощения получим

$$\alpha(\mathbf{k}, \omega) = \frac{4\pi\omega}{c\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega\beta}{2} \frac{1}{2V^2} \operatorname{Im} \operatorname{Tr} \left\{ \sum_s \sum_p d_z^{(s)} [\omega - \hat{L}_k(\rho_s)]^{-1} [\tilde{\rho}_{\mathbf{k}(\rho_s), \rho_p} d_z^{(p)}] + e.c. \right\}. \quad (20)$$

Правую часть этой формулы можно разбить на две части, соответствующие совпадающим и разным индексам  $s$  и  $p$ . Первый случай относится к одномолекулярному поглощению, которым мы ниже и ограничимся, а второй – к двухмолекулярному. Считая, для простоты, что оптически активный газ состоит из частиц одного сорта и его плотность много ниже плотности частиц буферного газа, так что каждую поглощающую излучение молекулу можно рассматривать как находящуюся в термостате буферного газа, после перехода к термодинамическому пределу получим

$$\alpha_1(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{4\pi\omega\eta_s}{c\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega\beta}{2} \frac{1}{2} \operatorname{Im} \operatorname{Tr} \left\{ d_z [\omega - \hat{L}_k(\rho_s)]^{-1} [\tilde{\rho}_{\mathbf{k}(\rho)} d_z] + e.c. \right\}, \quad (21)$$

где  $\eta_s$  – плотность оптически активного газа.

#### 4. Исключение переменных термостата

Выделение релаксационной части и исключение переменных термостата будем проводить, следуя [3], вводя лишь необходимые изменения, связанные с учетом пространственной дисперсии.

Гамильтониан задачи имеет вид

$$H = H_0^s + H_{tr}^s + H^b + H^{sb}, \quad (22)$$

где  $H_0^s$  описывает внутренние движения и вращения (со всеми возможными взаимодействиями между ними) поглощающей излучение молекулы, а  $H_{tr}^s$  – ее трансляционное движение;  $H^b$  – гамильтониан термостата и  $H^{sb}$  – гамильтониан всех взаимодействий между поглощающей молекулой и термостатом. Преобразованный гамильтониан  $H_k(\rho)$  в силу коммутативности  $\exp(i\mathbf{k}\rho)$  со всеми слагаемыми в (22), кроме  $H_{tr}^s$ , имеет вид

$$H_k(\rho) = H_0^s + H_{tr}^s(\mathbf{k}, \rho) + H^b + H^{sb}, \quad (23)$$

где  $H_{tr}^s(\mathbf{k}, \rho) = \exp(-i\mathbf{k}\rho)H_{tr}^s \exp(i\mathbf{k}\rho)$ . В силу линейности аналогичную структуру имеют и операторы Лиувилля  $\hat{L}$  и  $\hat{L}_k(\rho)$ . Имея это в виду, перепишем резольвенту из (21) в виде

$$\frac{1}{\omega - \hat{L}_k(\rho)} = \frac{1}{\omega - \hat{L}_0(\mathbf{k}, \rho) - \hat{L}^{sb}} = \frac{1}{\omega - \hat{L}_0(\mathbf{k}, \rho)} \left[ 1 + \hat{M}(\omega; \mathbf{k}, \rho) \frac{1}{\omega - \hat{L}_0(\mathbf{k}, \rho)} \right], \quad (24)$$

где обозначено

$$\hat{L}_0(\mathbf{k}, \rho) = \hat{L}_0^s + \hat{L}_{tr}^s(\mathbf{k}, \rho) + \hat{L}_b \quad (25)$$

и введен супероператор

$$\hat{M}(\omega; \mathbf{k}, \rho) = \hat{L}^{sb} \frac{1}{\omega - \hat{L}_0(\mathbf{k}, \rho) - \hat{L}^{sb}} (\omega - \hat{L}_0(\mathbf{k}, \rho)). \quad (26)$$

Усреднение по переменным термостата, которое будет обозначаться угловыми скобками, дает

$$\left\langle \frac{1}{\omega - \hat{L}_k(\rho)} \right\rangle = \frac{1}{\omega - \hat{L}_k(\rho)} \left[ 1 + \langle \hat{M}(\omega; \mathbf{k}, \rho) \rangle \frac{1}{\omega - \hat{L}_k(\rho)} \right] = \frac{1}{\omega - \hat{L}_k(\rho) - \langle \hat{M}_c(\omega; \mathbf{k}, \rho) \rangle}, \quad (27)$$

где

$$\hat{L}_k^s(\rho) = \hat{L}_0^s + \hat{L}_{tr}^s(\mathbf{k}, \rho) \quad (28)$$

и введен аналог релаксационного оператора Цванцига [3, 4]  $\langle \hat{M}_c(\omega; \mathbf{k}, \rho) \rangle$ , связанный с  $\langle \hat{M}(\omega; \mathbf{k}, \rho) \rangle$  соотношением

$$\langle \hat{M}_c(\omega; \mathbf{k}, \rho) \rangle = \langle \hat{M}(\omega; \mathbf{k}, \rho) \rangle \left[ 1 + \frac{1}{\omega - \hat{L}_k^s(\rho)} \langle \hat{M}(\omega; \mathbf{k}, \rho) \rangle \right]^{-1}. \quad (29)$$

Процедура разложения релаксационного оператора по степеням плотности частиц термостата подробно обсуждалась в [3] и в первом порядке, соответствующем приближению бинарных взаимодействий, дает

$$\langle \hat{M}_c(\omega; \mathbf{k}, \rho) \rangle \rightarrow \eta_b \langle \hat{m}_c(\omega; \mathbf{k}, \rho) \rangle, \quad (30)$$

где  $\eta_b$  – плотность частиц термостата и  $\langle \hat{m}_c(\omega; \mathbf{k}, \rho) \rangle$  – бинарный релаксационный оператор:

$$\langle \hat{m}_c(\omega; \mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) \rangle = \langle \hat{L}_c \frac{1}{\omega - \hat{L}_0(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) - \hat{L}_c} (\omega - \hat{L}_0(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho})) \rangle, \quad (31)$$

$\hat{L}_c$  – лиувиллиан взаимодействия поглощающей излучение молекулы с частицей термостата. Одномолекулярный коэффициент поглощения, таким образом, принимает вид

$$\alpha_1(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{4\pi\omega\eta_s}{c\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega\beta}{2} \frac{1}{2} \operatorname{Im} \operatorname{Tr}^s \left\{ d_z \left[ \omega - \hat{L}_0^s - \hat{L}_c^s(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) - \eta_b \langle \hat{m}_c(\omega; \mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) \rangle \right]^{-1} [\tilde{\rho}_k(\boldsymbol{\rho}) d_z] + \text{e.c.} \right\}. \quad (32)$$

Здесь шпур уже берется только по состояниям поглощающей излучение молекулы, причем как по внутренним и вращательным, так и по трансляционным.

## 6. Обсуждение

Включение в рассмотрение пространственной дисперсии согласно (32) формально сводится к возникновению зависимости релаксационного супероператора от волнового вектора и трансляционной координаты поглощающей излучение молекулы. Как непосредственное следствие, в отсутствие столкновительного уширения  $\alpha_1(\mathbf{k}, \omega)$  автоматически переходит в коэффициент поглощения доплеровского спектра. Столкновения вследствие зависимости релаксационного супероператора от волнового вектора и трансляционной координаты, помимо уширения линии, будут приводить и к статистической взаимозависимости доплеровского и столкновительного механизмов, что будет проявляться, например, в отклонениях формы изолированной спектральной линии от фойгтовского профиля.

Бинарный релаксационный супероператор  $\langle \hat{m}_c(\omega; \mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) \rangle$  можно разбить на две части:

$$\langle \hat{m}_c(\omega; \mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) \rangle = \langle \hat{m}_c^a(\omega; \mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) \rangle - \langle \hat{m}_c^b(\omega; \mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) [\hat{L}_c^s(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) / (\omega - \hat{L}_0^s)] \rangle, \quad (33)$$

где

$$\hat{m}_c^a(\omega; \mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) = \hat{L}_c \frac{1}{\omega - \hat{L}_0(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) - \hat{L}_c} (\omega - \hat{L}_0), \quad (34)$$

а  $\hat{L}_0 = \hat{L}_0^s + \hat{L}^b$ . Первая описывает как столкновительную релаксацию, так и изменение вследствие столкновений доплеровского сдвига (и, как следствие, формы доплеровского спектра), а вторая представляет собой корреляционный член, отражает наличие связи между изменениями при столкновениях скорости поглощающей излучение молекулы и столкновительным уширением и исчезает при отсутствии любого из этих факторов. Более глубокий анализ этих вопросов требует специального рассмотрения.

1. Ф а й н В. М. Квантовая радиофизика. Т. 1. Фотоны и нелинейные среды. М.: Наука, 1982. 464 с.
2. Л а н д а у Л. Д., Л и ф ш и ц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
3. F a n o U. // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 1. P. 259–268.
4. Z w a n z i g R. // Statistical Mechanics of Irreversibility: Lectures in Theoretical Physics. New York – London: Interscience publishers, 1960. V. 111. P. 106–138.

Томский политехнический университет,  
Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск

Поступила в редакцию  
11 июля 1994 г.

**M. R. Cherkasov. On the Theory of Optical Waves Propagation in Gas Media. Bouguer Law and the Absorption Coefficient.**

On the base of semiclassical electrodynamics, Bouguer law is derived and in the frames of relaxation theory, the expression for the monomolecular absorption coefficient is obtained. The contributions into the relaxation due to the space dispersion are selected and discussed.