

綜 合 評 述

关于化学激光的几个問題

郭 础

自从1960年梅曼(T. H. Maiman)^[1]用红宝石晶体获得激光辐射,从而证实了肖洛(A. L. Schawlow)和陶恩斯(C. H. Townes)^[2]的设想以后,几年来,激光技术获得了蓬勃的发展。在许多物理发光过程,诸如固体、溶液的光致发光、气体辉光放电、半导体电致发光等过程中,均已观察到受激辐射现象^[3~5],且在产生激光的技术上也日臻完善。许多化学反应过程中往往也有光辐射,因之,可以设想,利用化学发光同样也有可能获得激光。然而,关于这方面的研究目前尚处于萌芽阶段。

利用化学发光体系产生受激辐射的设想最初是由波拉尼(J. C. Polanyi)^[6,7]所提出的。其后文献中陆续地报导了一系列的具体设想方案。1963年,在苏联高能化学会议上,塔利罗泽(B. A. Тальрозе)和库伊明(М. Г. Кузьмин)等曾就此问题进行过一些探讨^[8],1964年,在美国也专门组织了学术会议研讨化学激光问题,讨论会的一些资料已汇集成专刊公开发表^[9]。近一年多来,化学激光问题已成为某些激光学术会议的议题之一,一些新的化学激光体系正在不断地被发现。根据目前已公开发表的资料来看,在美国、苏联、荷兰、英国、加拿大等国至少有20个以上的学术单位从事化学激光的理论研究及实验探索。预计在不久的将来,化学激光将成为一个引人入胜的新方向而大大地发展激光技术领域。

本文拟就化学激光的几个基本问题进行简要的介绍。

一、化学激光的定义及其特点

什么叫做化学激光?或者说:那种类型的激光体系可以纳入化学激光领域?关于这一问题,文献中尚无统一的看法。

毛泽东同志在教导我们如何认识和区别客观事物时曾经指出^[10]：“如果不认识矛盾的普遍性,就无从发现事物运动发展的普遍的原因或普遍的根据;但是,如果不研究矛盾的特殊性,就无从确定一事物不同于他事物的特殊的本质,就无从发现事物运动发展的特殊的原因,或特殊的根据,也就无从辨别事物,无从区分科学研究的领域。”目前我们已知有固体、气体、半导体等多种激光器。这些激光体系在产生受激辐射的基本原理及所必须满足的基本物理条件方面是共同的,但在如何满足这些基本物理条件的方法上,则随各种激光体系的类

型不同而异，且在实现和发展各类体系时所考虑的基本问题方面也不尽相同，从而形成了各自的学术领域。那末，化学激光作为一种独特的激光体系，分析其矛盾特殊本质之所在，将为确定该领域所考虑的对象及范畴提供基本的依据。

化学激光体系和其他类型的激光体系不同，它们为了产生受激辐射固然也须自外界吸收一定的能量，但这部分能量不是直接用来激励工作粒子，而只不过是為了引发化学反应或为进行某种特定类型的反应创造条件而已。在某些化学激光体系中，反应过程所释放出的自由能是工作粒子激励的唯一能源。化学激光体系和其他种类型的激光体系不同，其工作粒子从化学结构上来看往往不是体系中所固有的，而是在反应过程中所生成的；同时它不仅可以是原子或离子，而且可以是多原子分子或不稳定的中间产物(例如自由基)。化学激光体系之所以具有这两个根本的特点，是由于在工作粒子呈现集居数反转过程中有化学反应参与之故。也正是由于在产生受激辐射的过程中有化学反应发生，所以为了获得受激光辐射及进一步改进该激光体系，必须考虑化学反应过程所起的影响。也就是说，化学反应的参与是化学激光体系区别于其他种种激光体系的特殊本质，因之，我们可以将化学激光定义为：凡通过化学反应(或有化学反应参与)使工作粒子集居数呈现反转分布状态，从而产生受激光辐射的，称之为化学激光。因之，凡满足这一定义要求的各种激光体系，均应属于化学激光领域所研究考查的对象。

二、化学反应产生粒子集居数反转的几种机理

任何产生受激光辐射的体系必须满足下列两个基本条件。即：用以产生受激辐射的光学跃迁的初始能级粒子集居数 N_j 必须大于其终态能级的粒子集居数 N_i (粒子集居数反转分布状态)。如考虑到各能级的简并，则这一基本要求可以用下列不等式表示：

$$\frac{N_j}{g_j} > \frac{N_i}{g_i} \quad (1)$$

式中， g 表示各能级的简并度。另一必须满足的基本条件是光子流通过工作体系时，其单程增益必须大于光子数的单程损耗。

$$\left(\frac{dI}{dx}\right)_{\text{增益}} > \left(\frac{dI}{dx}\right)_{\text{损耗}} \quad (2)$$

式中， I 表示光子流密度， X 表示通过的距离。这样不难看出：只有当初始能级的粒子数与终态能级的粒子数之差大于某一数值时才可能获得受激光辐射。这一差值的最低值称之为临界反转密度。它仅取决于工作粒子的自发跃迁几率、谱线形状 $g(\nu_0)$ 、光学谐振腔长度 L 及在其中的光子单程损耗 α ，而与使粒子集居数反转的激励机理无关。临界反转密度 ΔN_0 可用下式表示^[1]：

$$\Delta N_0 = N_j - N_i \frac{g_j}{g_i} = \frac{8\pi\nu^2\alpha}{c^2 \cdot g(\nu_0) \cdot L} \quad (3)$$

c 为介质中的光速。

因之，任何关于产生受激辐射的基本问题的分析均包括两个方面。即：(1) 粒子集居数反转的获得和影响它的一些因素；(2) 在实际的实验装置中获得临界反转密度的具体技术。在本节中，我们将讨论第一方面的问题。

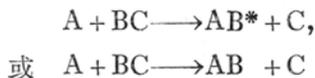
在讨论化学反应体系中如何获得粒子集居数反转的问题之前，首先须考查一下化学激光体系中粒子集居数反转情况方面的一些特点。波拉尼曾指出^[7,12]，当工作粒子是多原子粒子时，体系可有两种反转状态，即全反转和局部反转。所谓全反转状态是指产生某一光学跃迁谱带的初始状态及终态的粒子集居数分布反转。例如在振动光谱中，初始振动能级的粒子数 Nv_i 要大于终态振动能级的粒子数 Nv_j ，换句话说，在 i, j 二振动能级间呈现负振动温度状态， $T_v < 0$ 。所谓局部反转则不是整个谱带的初、终能级间呈现集居数反转分布，而仅是在其中某一或某些谱线的初、终能级间的集居数分布呈现反转。以振动光谱为例，尽管振动能级间未呈现负温度状态，但该谱带中的某一谱线，例如 $V_i J_i \rightarrow V_j J_j$ 跃迁的两个能级间呈现集居数反转。显然，在这种局部反转时，其条件不是 $T_v < 0$ ，而是 $T_v > T_R$ ，(T_R 表示转动温度)。根据关系式(1)不难求出为了获得局部反转 T_v 、 T_R 必须满足下列不等式关系^[12]：

$$\frac{T_R}{T_v} \leq \frac{E_0(J_i) - E_0(J_j)}{E_0(V_j) - E_0(V_i)} \quad (4)$$

式中， E_0 表示所考查的能态的激励能。

现在我们感兴趣的问题是通过化学反应怎样使该体系中的某种粒子呈现这种或那种集居数分布反转状态。化学动力学的实验研究表明：在许多化学反应过程中均有激发态粒子生成，且伴随着有强弱不同的化学发光现象。这些化学发光的光谱研究结果表明：在某些化学反应过程中确有粒子集居数分布反转的现象。舒勒(K. E. Shuler)^[13]曾根据反应类型的不同分别综述了各类反应中已观察到粒子集居数反转的化学反应体系。但是从化学激光的角度来看，令人更感兴趣的是在化学反应体系中获得粒子集居数分布反转的途径(机理)。因之，在这里我们将根据粒子集居数反转的机理分别进行讨论。

第一种导致粒子集居数反转的机理是化学能直接激励，即利用某些放热的基元化学反应过程中所释放出的化学能在产物粒子中的非平衡分布，而引起产物粒子在不同能级间的分布呈现反转状态的过程。这些放热的基元化学反应可以是交换反应



和重合反应过程

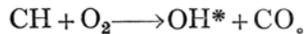


反应式中*表示激发态。利用这两种基元化学反应而构成激光体系的可能性曾分别由波拉尼^[12]和杨(R. A. Young)^[14]进行了探讨。此外，布罗伊达(H. P. Broida)^[15]，舒勒^[13]等在分析文献结果的基础上也提出了一些有希望的化学反应体系。(见表1)。

表 1 可能产生产物粒子集居数反轉的基元化学过程*[12~15]

反应类型	基元化学过程
重 合 反 应	$\begin{aligned} N + N + M &\longrightarrow N_2^* + M \\ O + N + M &\longrightarrow NO^* + M \\ O + O + M &\longrightarrow O_2^* + M \\ H + NO + M &\longrightarrow HNO^* + M \\ O + SO + M &\longrightarrow SO_2^* + M \\ O + NO + M &\longrightarrow NO_2^* + M \\ CO + O + M &\longrightarrow CO_2^* + M \\ H + Cl + M &\longrightarrow HCl^\ddagger + M \end{aligned}$
交 换 反 应	$\begin{aligned} N + N + M &\longrightarrow N_2^* + M \\ H + O_3 &\longrightarrow OH^\ddagger + O_2 \\ H + X_2 &\longrightarrow HX^\ddagger + X \quad (X=Cl, Br, F) \\ H + NOCl &\longrightarrow HCl^\ddagger + NO \\ H + HO_2 &\longrightarrow OH^\ddagger + OH \\ O + O_3 &\longrightarrow O_2^\ddagger + O_2 \\ O + XO_2 &\longrightarrow O_2^\ddagger + XO \quad (X=N, Cl) \\ O(D') + HX &\longrightarrow OH^\ddagger + X \quad (X=H, Cl, OH, NH_2, CH_3) \\ X + O_3 &\longrightarrow XO^\ddagger + O_2 \quad (X=Br, Cl) \\ N + NO &\longrightarrow N_2^\ddagger + O \\ X + M_2 &\longrightarrow XM^\ddagger + M \quad (M=Na, K, Cs, \dots, X=Cl, Br, I) \\ S + S_2Cl_2 &\longrightarrow S_2^\ddagger + SCl_2 \\ M + HgX_2 &\longrightarrow HgX + MX^\ddagger \\ M + HgX &\longrightarrow Hg + M^* \\ M_2 + X &\longrightarrow MX + M^* \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} M + HgX_2 \\ M + HgX \\ M_2 + X \end{aligned}} \right\} (M=Na, K, Cs, \dots, X=Cl, Br, I)$ $\begin{aligned} N + CCl &\longrightarrow CN^* + Cl \\ N + RH &\longrightarrow \dots \longrightarrow CN^* \\ C + CX &\longrightarrow C_2^\ominus + X \quad (X=Cl, H) \\ CS_2 + O_2 &\longrightarrow CS + SO_2 \\ CS_2 + O_2 &\longrightarrow S_2 + CO_2 \\ H + Br_2 &\longrightarrow HBr^\ddagger + Br^* \\ H + HBr &\longrightarrow H_2 + Br^* \\ NO + O_3 &\longrightarrow NO_2^* + O_2 \\ OH^\ddagger + OH^\ddagger &\longrightarrow OH^* + OH \\ H + O_3 &\longrightarrow OH^\ddagger + O_2^* \\ H + N_2H &\longrightarrow NH^* + NH \\ O + N_2H_4 &\longrightarrow NH_2^*, OH^* \\ H + N_2H_4 &\longrightarrow NH_2^*, NH^\ddagger \end{aligned}$

从表 1 所列的反应中不难看出：在所有这些化学反应过程中均有不稳定的中间产物（自由原子或自由基）参与。这样，虽然产物粒子是利用反应过程中所释放的能量进行激励，但是，为了进行这种化学反应，还必须从外界供给相当多的能量，使这些活泼的化学粒子生成，而进行我们所感兴趣的反应。从作为化学激光体系的观点来看，这当然不是十分理想的。然而，从另一方面来看，这些过程可以是某些复杂化学反应的一个基元反应阶段，因此可以设想：利用放热化学反应的某些放热基元过程产生粒子集居数反转状态时，则有可能不必从外界获得很多能量而引发该种基元反应过程。火焰正是这一类反应体系，在碳氢化合物燃烧过程中，例如，乙炔—氧火焰体系，其中的



放热基元过程便有可能导致产物粒子 OH^* 、 CH^* 等呈现集居数反转分布。布利克罗德 (R. Bleekrode)、纽波特 (W. C. Nieuwpoort)^[16~19]、怀德 (I. Wider)、奈曼 (R. R. Neiman)、罗杰斯 (A. P. Rodgers)^[20] 和豪 (J. A. Howe)^[21] 等均对利用火焰体系产生化学激光的可能性进行了分析。但利用乙炔—氧^[19,20]、乙烯—氧^[21]、甲烷—氧^[21]、氢—氧^[21]、一氧化碳—氧^[21] 等各种火焰体系产生受激光辐射的探索性实验研究至今尚未取得成功。

应当指出，在这一类利用化学能直接激励机理的激光体系中，由于多原子粒子具有更多的量子状态，所以其激励的选择性较差；且由于粒子间相互碰撞可导致高能态粒子发生弛豫，因之，这些问题便成了通过这一机理而产生受激光辐射过程中必须考虑的特殊矛盾。

在化学反应体系中获得粒子集居数反转也可以通过另一机理实现，即：使某一基元化学反应过程中所释放的化学能经过能量传递去激励另外的一些粒子（非该基元过程的产物），或引发新的基元过程，而将后者的产物粒子激励。在这里作为释放化学能的基元过程可以是复杂化学反应过程中的重合或交换反应：



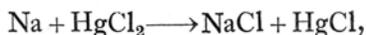
所生成的高能粒子通过能传递



或引发新的基元过程



而使 AB^* 或 B^* 呈现粒子集居数分布反转。利用碱金属原子（例如钠原子）和二价镭土金属卤化物（例如 HgCl_2 ）的反应而使 Na 原子受激跃迁的设想^[22]正是基于这一机理而提出的。在这种反应体系中，首先生成的是振动激发态的氯化钠，高能的 NaCl^* 经过能传递将体系中的 Na 原子激励，并使之呈现粒子集居数反转：



式中，* 和 * 分别表示振动及电子激发态。

添加在火焰中的金属原子也是通过能量传递机理而激励的^[23]。这些原子在某些能级上的集居数分布也可能呈现反转状态。例如，盖登 (Gaydon)^[24]曾测定添加金属的氧——乙炔火焰中铁的光谱谱线强度，根据这一实验结果估计，在 Z^5P_3 能级上的集居数比 Z^5F_4 能级大 40% 左右。此外，在活泼氮——一氧化碳(或二氧化碳)火焰中也曾观察到 CO(或 CO_2) 的集居数呈现非平衡分布状态^[25,26]。因之，这一类火焰体系也可能用以产生受激光辐射。但令人遗憾的是，在目前的公开文献中，尚缺乏利用这一机理产生受激光的研究报导。

应当指出，利用能传递机理将工作粒子激励而构成的化学激光体系具有一系列有趣的特点。因为在这种化学激光体系中工作粒子是通过能量传递而实现的，因之，它和基于前一种机理而构成的化学激光体系不同，体系的粒子间相互碰撞几率增大将更有利于获得工作粒子集居数反转分布状态。此外，基于这一机理而建立的化学激光体系可以利用化学能作激励源。

由化学反应产生粒子集居数反转的第三种机理是通过多原子分子的分解反应实现。早在 1961 年索别利曼 (И. И. Соболевman) 和拉乌季安 (С. Г. Раутман)^[27] 即已指出这一可能性。其后，古耳德 (G. Gould) 也提出过类似的设想^[28]。根据这一机理，为了使产物粒子呈现集居数反转，必须将原始分子激励继而使之分解，也就是说，必须自外界吸收大量的能量 ε ：



且其数值必须大于在反应过程中所断裂的化学键的键能 D_{A-B} 。因为，在这里，粒子的激励能源往往是原始分子所吸收的过剩能 ΔE 。后者在数值上等于 ε 与 D_{AB} 之差。为了引发分解反应，最直接的办法是光泵方法



电子冲击而导致多原子分子分解也是一条较为简便的方法。



然而，这一技术往往使体系的化学过程变得颇复杂。另一种引发分解反应的方法是通过能量传递过程，例如先将体系中的某种粒子 M 激励，然后与 AB 分子碰撞而使后者分解，并产生激发态粒子 B^* ，



佩特耳 (C. K. N. Patel) 所谓的解离激励激光体系正是基于这种机理而获得粒子集居数反转的^[29]。

此外，分解多原子分子也可以采用其他的引发方法，例如，奥拉叶夫斯基 (А. Н. Ораевский) 曾设想利用冲击波绝热压缩而使 N_2O 等热分解产生受激光辐射^[30]，然而所带来的一些技术困难尚待实践中克服。

关于利用这一机理而建立化学激光体系的研究，文献中已积累了一些实验资料。目前已实现的化学激光器绝大多数是通过这一机理而产生受激光辐射的（见本文第四节），一些新的体系也正在探索中^[31]。某些可以在分解反应中生成激发态粒子的化学反应体系汇集在表二中。

表 2 光解生成激发态粒子的反应^[32]

光 化 分 解 反 应	激 发 态 粒 子	
$\text{LiX} \longrightarrow \text{Li} + \text{X}$	(X=Br, I)	Li
$\text{Na}_2 \longrightarrow \text{Na} + \text{Na}$		Na
$\text{NaX} \longrightarrow \text{Na} + \text{X}$	(X=Cl, Br, I)	Na
$\text{KX} \longrightarrow \text{K} + \text{X}$	(X=Cl, Br, I)	K
$\text{CuI} \longrightarrow \text{Cu} + \text{I}$		Cu
$\text{RbX} \longrightarrow \text{Rb} + \text{X}$	(X=Cl, Br, I)	Rb
$\text{AgI} \longrightarrow \text{Ag} + \text{I}$		Ag
$\text{InX} \longrightarrow \text{In} + \text{X}$	(X=Cl, Br, I)	In
$\text{CsX} \longrightarrow \text{Cs} + \text{X}$	(X=Cl, Br, I)	Cs
$\text{TlX} \longrightarrow \text{Tl} + \text{X}$	(X=Br, I)	Tl
$\text{TiCl} \longrightarrow \text{Ti} + \text{Cl}$		Ti
$\text{BiI} \longrightarrow \text{Bi} + \text{I}$		Bi
$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH} + \text{H}$		OH
$\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HS} + \text{H}$		HS
$\text{XCN} \longrightarrow \text{X} + \text{CN}$	(X=Br, I)	CN
$\text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO} + \text{N}$		NO
$\text{ZnI}_2 \longrightarrow \text{ZnI} + \text{I}$		ZnI
$\text{CdI}_2 \longrightarrow \text{CdI} + \text{I}$		CdI
$\text{InX}_2 \longrightarrow \text{InX} + \text{X}$	(X=Cl, Br, I)	InX
$\text{SnCl}_2 \longrightarrow \text{SnCl} + \text{Cl}$		SnCl
$\text{HgX}_2 \longrightarrow \text{HgI} + \text{X}$	(X=Cl, Br, I)	HgX
$\text{PbX}_2 \longrightarrow \text{PbX} + \text{X}$	(X=Br, I)	PbX
$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO} + \text{OH}$		OH
$\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$		OH
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$		OH
$\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$		OH
$\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH} + \text{H}_2$		NH
$\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$		NH ₂
$\text{H}_2\text{N-NH}_2 \longrightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_2$		NH ₂
$\text{C}_2\text{N}_2 \longrightarrow \text{CN} + \text{CN}$		CN
$\text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CN}$		CN
$\text{HCOOH} \longrightarrow \text{HCO}_2 + \text{H}$		HCO ₂
$\text{HCOOCH}_3 \longrightarrow \text{HCO}_2 + \text{CH}_3$		HCO ₂
$\text{HCOOC}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{HCO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$		HCO ₂
$\text{COCl}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$		Cl ₂
$\text{Cu}_2\text{X}_2 \longrightarrow \text{CuX} + \text{X}$	(X=Cl, Br, I)	CuX
$\text{CH}_2\text{I}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{CH}_2$		I ₂
$\text{SnI}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Sn}$		I ₂
$\text{BiI}_3 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{BiI}$		I ₂
$\text{CH}_3\text{HgX} \longrightarrow \text{HgX} + \text{CH}_3$	(X=Br, I)	HgX

乍看起来, 利用这一机理建立的化学激光体系必须自外界吸收相当多的能量, 似乎不可能利用化学能。然而, 进一步分析之后不难设想, 利用另一体系所释放的化学能, 直接地或通过种种途径而间接地引发分解反应并使其产物粒子激励的可能性, 并不是完全不存在的。例如, 利用化学光源便是其中一个看来颇值得探索的方面。这样, 基于这一机理而建立的化学激光体系仍可能省去庞大的附加储能装置。

三、粒子集居数反转的基本条件分析及一些影响因素

为了获得粒子集居数反转, 则生成高能级粒子的速度大于自此能级弛豫的速度。也就是说, 高能级状态的粒子应具有一定的寿命, 否则, 该状态的粒子根本不可能积累。在化学激光体系中, 高、低能态的粒子可能是在化学反应过程中生成的, 因之, 对于这类激光体系来说, 还必须满足另一基本要求, 即高能态粒子的生成速度必须大于低能态粒子的生成速度。如果不同能态的粒子均通过同一种基元化学过程生成, 例如, 都是由 A 种粒子和 B 种粒子之间发生相互作用而生成工作粒子 AB, 那末这一基本要求可以用下列数学式表示:

$$k_j/g_j > k_i/g_i \quad (5)$$

式中, k 、 g 分别表示该基元化学过程的速度常数及该种状态的简并度; j 、 i 分别表示高、低能态。这样, 不论体系的粒子数反转机理是通过那一种化学过程来实现, 如能满足上述要求, 则该种化学反应体系便可能获得粒子集居数反转。但是, 这种反转状态能否持续地保持, 将主要地取决于高能态粒子弛豫的情况。关于这一问题纽波特、布里克罗德^[16,17]和奥拉叶夫斯基^[33]等曾从不同的角度进行了一些分析。在这里我们仅介绍为了在体系中某一局部(不是整个体系)持续地呈现粒子数反转所必须满足的条件。

首先, 我们先来考查一下影响激发态粒子寿命的一些因素。正象我们在前面已经指出的那样, 因为化学激光体系的矛盾特殊性是由于在体系中有化学反应发生所引起, 那末, 化学反应的进行也必然影响到获得粒子集居数反转的一些基本条件方面。因为, 化学反应不仅影响各种能态粒子的生成速度, 同时也将影响高能态粒子的衰变过程。换句话说, 在化学激光体系中除了象在其他激光体系中一样, 在考查影响粒子集居数反转的因素时要考虑高能态粒子的辐射弛豫及碰撞能传递弛豫外, 而对化学激光体系来说, 还必须考虑不同能态进一步参与化学反应而消逝的可能性, 这一过程我们称之为化学衰变。

现在我们来考查 A 和 B 相互作用生成不同能态工作粒子 AB 时的情况。以 w_j 和 w_i 分别表示生成高能态 j 和低能态 i 粒子的速度, 则根据化学反应动力学可写出:

$$w_j = k_j [A] [B]$$

$$w_i = k_i [A] [B]$$

在化学反应中所生成的高能态粒子可以通过种种途径转化到低能态。若以 N_j 、 N_i 分别表示 j 、 i 状态单位体积内的粒子集居数, 则高能态粒子通过碰撞弛豫而转化为低能态粒子的速度将等于 $k_{ji}[N_j][M]$, 式中, $[M]$ 表示与高能态粒子相撞的粒子 M 的浓度, k_{ji} 表示碰撞能传递过程的速度常数。而通过辐射弛豫的速度将等于 $A_{ji}[N_j]$ 。其中 A_{ji} 为光学跃迁过程

$j \rightarrow i$ 的爱因斯坦自发辐射系数。这样高能态粒子总的弛豫速度将等于

$$\alpha_{ji}[N_j] = k_{ji}[N_j][M] + A_{ji}[N_i]$$

式中, α_{ji} 为弛豫比例系数。在化学反应体系中, 不同能态的粒子也可以以不同的速度和其他的粒子发生化学反应而引起工作粒子的化学衰变。为了简单起见, 这里假定它们均与同一种粒子 C 发生化学反应, 而不同能态粒子与 C 反应的速度常数分别为 k'_j 及 k'_i , 那末, 不同能态粒子的化学衰变速度将可表示如下式:

$$w_j' = k'_j[N_j][C]$$

$$w_i' = k'_i[N_i][C]$$

这样我们可以写出不同状态粒子浓度随时间变化的动力学方程式:

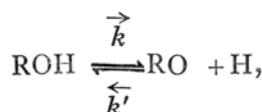
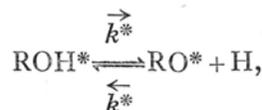
$$\frac{d(N_j)}{dt} = k_j[A][B] - \alpha_{ji}[N_j] - k'_j[N_j][C] - \beta_j[N_j]$$

$$\frac{d(N_i)}{dt} = k_i[A][B] + \alpha_{ji}[N_j] - k'_i[N_i][C] - \beta_i[N_i]$$

式中最后一项表示在流动体系中各种状态粒子离开所观察的反应区的速度, β 为比例常数。在稳定态条件下可得:

$$\begin{aligned} \frac{N_i}{N_j} &= \frac{(\alpha_{ji} + k'_i[C] + \beta_j)}{(k'_i[C] + \beta_i)} \cdot \frac{k_i}{k_j} + \frac{\alpha_{ji}}{(k'_i[C] + \beta_i)} \cdot \frac{k_i}{k_j} \\ &= \frac{\alpha_{ji}}{k'_i[C] + \beta_i} \left(1 + \frac{k_i}{k_j} \right) + \frac{k'_j[C] + \beta_j}{k'_i[C] + \beta_i} \cdot \frac{k_i}{k_j} \end{aligned} \quad (6)$$

根据这一关系式不难看出, 当高能态粒子的寿命较长, 或低能态粒子更易于发生化学衰变时, 均将有利于获得粒子集居数反转状态。西曼(Seman)^[34]曾提出利用优先使低能态粒子发生化学衰变而获得粒子数反转的建议, 但是根据现有的化学动力学实验数据来看, 如果不能满足 $k_j > k_i$ 的要求, 单纯依靠低能态优先地发生化学衰变而获得粒子集居数反转, 在实际上是十分困难的。然而, 在 $k_j > k_i$ 的基本要求得到满足时, 则利用优先抽空低能态的方法可以使体系更易于满足产生受激振荡的条件。杰尔卡契娃(Л. Д. Деркачева)^[35]和库伊明(М. Г. Кузьмин)^[36]所提出的设想方案, 便是一个例子。基于某些有机化合物在不同能态时其化学行为有很大的差异这一事实出发, 他们曾设想利用萘酚水解反应体系产生受激光。在这一体系中, 激发态的萘酚比在基态时更易于水解, 而其逆过程则在基态时有着更大的速度:



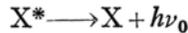
$$\vec{k}^* \gg \vec{k}, \quad \overleftarrow{k}^* \ll \overleftarrow{k}.$$

这样，处于不同能级的 RO 粒子集居数分布很容易地便可达到反转状态，在一定条件下，利用 $RO^* \rightarrow RO$ 跃迁过程产生受激辐射是完全可能的。

在第二节中我们曾提到，为了获得受激光辐射，还必须考虑在具体的实验装置中获得临界反转密度的方法。关于这一方面，因篇幅限制，本文不拟作更多的探讨，在这里仅强调两点，即，基于关系式(6)可以寻出种种增大粒子集居数反转程度的设想方案；而在具体实验装置中获得临界反转密度时，引发该种化学反应的实验技术是问题的极端重要的一个方面。

四、已实现的几种化学激光器

最早实现的化学激光体系是所谓的解离激励激光^[29]。在这种激光体系中，在放电条件下惰性气体分子先被激励到介稳态，后者通过碰撞将能量传递给体系中的多原子分子，并使之解离而生成激发态的工作粒子，在一定条件下，这些工作粒子呈现集居数反转分布，并产生受激光辐射。这一机理可以下列过程表示：



式中，A 表示惰性气体粒子， ν_0 为受激光频率。关于这一类激光体系的详细机理及有关问题的探讨可参阅文献^[4]。本文不拟重复叙述，仅将各种体系的基本参数汇集在表 3 中。

表 3 在惰性气——多原子分子体系中已获得连续受激光输出的激光体系

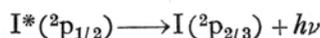
体系	工作粒子	受激跃迁过程	在空气中波长 (微米)	气体组成分压 P (毫米汞柱)	输出功率 (毫伏)	文献
Ne—O ₂	O 原子	3 ² P ₂ —3 ³ S ₁	0.84462	P _{O₂} =0.35, P _{Ne} =0.014	1	[29]
Ar—O ₂	"	"	0.84462	P _{O₂} =1.3 P _{Ar} =0.36	1	[29]
He—CO	C 原子	3 ² P ₂ —3 ³ S ₁	0.84462	P _{He} 或 P _{Ne} 1~2 P _{CO} 或 P _{CO₂} 0.01	2	[37]
Ne—CO		3p ³ D ₃ —3s ³ P ₂ ^o	1.0689			
He—CO ₂		3p ¹ P ₁ —3s ¹ P ₁ ^o	1.4539			
Ne—CO ₂	"				1	[37]
He—NO	N 原子			P _{He} 或 P _{Ne} 1~2 P _{NO} 或 P _{N₂O} 0.03	[37]	[37]
Ne—NO		3p ² S _{1/2} ^o —3s ² P _{3/2}	1.3583			
He—N ₂ O		4s ⁴ P _{5/2} —3p ² D _{5/2} ^o	1.4544			
Ne—N ₂ O	"				[37]	[37]
He—SF ₆	S 原子	4p ³ P ₂ —4s ³ S ₁ ^o	1.0455	P _{He} =2 P _{SF₆} =0.03	[37]	[37]
"	"	4p ¹ F ₃ —4s ¹ D ₂ ^o	1.0628			
He—Br ₂	Br 原子		0.844628	P _{He} =1.8 P _{Br₂} =0.09	[37]	[37]
"	"		0.844638			
"	"	5p ⁴ D _{3/2} —5s ⁴ P _{3/2}	0.844670			
"	"		0.844679			
Ar—H ₂ S	S 原子	4p ³ P ₂ —4s ³ S ₁ ^o	1.045	P _{H₂S} =0.06 P _{Ar} =0.5	[38]	[38]
Ne—H ₂ S	"	"	1.045	P _{H₂S} =0.06 P _{Ne} =0.6~3.0	[38]	[38]
Ne—CCl ₂ F ₂	Cl 原子	4p ² P _{3/2} —4s ² P _{1/2}	0.9452	P _{CCl₂F₂} =0.001 P _{Ne} =0.8	11	[39]
He—CCl ₂ F ₂	"	"	0.9452			[39]

在放电条件下，多原子分子也可以被快速电子直接冲击而分解为激发态的粒子，已有许多这种类型的化学激光体系报导。(见表4)。例如在氰化物 XCN 蒸汽中进行高压直流放电可以观察到有受激光辐射，其波长有的竟长达 538 微米。已经证实，在这种体系中产生受激跃迁的工作粒子是原始分子分解而生成的激发态 CN 自由基^[48]。

表 4 放电条件下，已获得受激光输出的多原子分子体系

体系	工作粒子	受激跃迁过程	在空气中波长(微米)	充气压力(毫米汞柱)	工作方式	输出功率	文献
SF ₆	S		1.0455		连续		[37]
			1.0628		"		[37]
HCN	CN		337	~1	脉冲	10瓦	[40]
CH ₃ CN	"				"		[40,41]
C ₂ H ₅ CN	"				"		[40,41]
CH ₃ SCN	"	v=10, K=10 → v=10, K=9	310.8		"		[41]
C ₂ H ₅ OCN	"	v=2, K=8, J=8 ¹ / ₂ → v=2, K=7, J=7 ¹ / ₂	336.4	0.1~0.5	"	3瓦	[41]
NH ₂ CN	"	v=2, K=8, J=7 ¹ / ₂ → v=2, K=7, J=6 ¹ / ₂	336.5		"	10瓦	[41]
BrCN	"				"	10瓦	[41]
ICN	"				"		[41]
"	"	v=2, K=5, J=5 ¹ / ₂ → v=2, K=4, J=4 ¹ / ₂	537.7	0.1~0.5	"		[41]
"	"	v=2, K=5, J=4 ¹ / ₂ → v=2, K=4, J=3 ¹ / ₂	538.2		"	0.5瓦	[41]
HBr	Br	(³ P ₂)4d[3] _{7/2} → (³ P ₂)5p[2] ^o _{5/2}	2.2854	PHCl=0.3	连续		[42]
"	"	(³ P ₂)4d[3] _{5/2} → (³ P ₂)5p[2] ^o _{3/2}	2.3511		"		[42]
"	"	(³ P ₂)4d[3] _{7/2} → (³ P ₂)5p[3] ^o _{7/2}	2.8375		"		[42]
HI	I	(¹ D ₂)5d[2] _{5/2} → (¹ D ₂)6p[1] ^o _{3/2}	2.7571		"		[42,43]
"	"	(³ P ₂)5d[2] _{5/2} → (³ P ₂)6p[1] ^o _{3/2}	3.2359		"		[42,43]
"	"	(³ P ₂)5d[4] _{7/2} → (³ P ₂)6p[3] ^o _{5/2}	3.4305		"		[42,43]
"	"	(³ P ₁)5d[2] _{3/2} → (³ P ₁)6p[1] ^o _{3/2}	2.5987		脉冲		[43]
"	"	(³ P ₁)6d[2] _{3/2} → (³ P ₂)7p[1] ^o _{3/2}	1.4542		"		[43]
HCl	Cl	3d ⁴ D _{7/2} → 4p ⁴ D ^o _{7/2}	2.4466	PHCl=0.3	"		[43]
"	"	3d ⁴ D _{3/2} → 4p ⁴ D ^o _{3/2}	1.3891		"		[43]
"	"	3d ² D _{5/2} → 4p ⁴ D ^o _{5/2}	1.3859		"		[43]
Cl ₂ *	"	3d ⁴ D _{7/2} → 4p ³ P _{3/2}	1.9755		连续		[43,44,45]
"	"	4p ³ P ₂ → 4s ³ S ₁ ^o	2.0199		"		[43,44,45]
"	"	4p ³ P ^o _{3/2} → 4s ⁴ P _{1/2}	0.9452		"		[43,44,45]
I ₂	I	(³ P ₂)5d[2] _{5/2} → (³ P ₂)6p[1] ^o _{3/2}	3.236		"		[46,47]
"	"	(³ P ₂)5d[4] _{7/2} → (³ P ₂)6p[3] ^o _{5/2}	3.431		"		[46,47]

光化分解有机物分子而产生受激光辐射的可能性首先是由皮门特耳 (G. C. Pimental) 及卡斯珀 (J. V. V. Kasper) ^[49] 所证实的。该作者在普通的气体激光管中充以三氟碘甲烷 CF₃I 或碘甲烷 CH₃I 蒸汽，在由曲率半径为 1 米、表面镀有金膜的反射镜构成的共焦谐振腔中 (腔长 0.865 米)，以脉冲氙灯照射之，用 InSb 光电磁检测器曾观察到有波长为 1.3 微米的受激光产生，并认为它是由于 I*(²P_{1/2}) 发生



跃迁所致。作者并发现：当有机物充气压力低于某一数值之后，在脉冲氙灯作用下不再有激光输出。其后，同一作者更进一步发现其他的高级碘代烷或全氟碘代烷光能时也可以产生同一波长的受激光^[50]。已被观察到激光的体系，除 CF_3I 、 CH_3I 外，尚有 $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ 等。这一类化学激光体系的特点之一是具有很高的单程增益（~106 分贝/米）。正因如此，这一类型的激光体系曾引起人们普遍的兴趣，在苏联^[51]，美国^[52] 的另外一些实验室也相继报导了他们的实验结果。并且发现温度、压力、闪光能量等对此体系的工作特性有明显的影 响。很可能这种影响与改变了体系中化学反应过程的某些参数有关。特别有趣的是玛丽亚(H. J. Maria)及乌耳提(C. J. Ultee)最近报导的实验结果^[53]，他们采用“同轴型”的激光总体结构，即将 $\phi 16 \times 1370$ 毫米的脉冲氙灯放在 $\phi 18 \times 1,680$ 毫米的石英套管中，电源引线由两端引出，而套管外壁则用光学平面的石英片与 $\phi 203 \times 1,370$ 毫米的铝质套筒封接而构成腔体，腔中充以 CF_3I 蒸汽。当充气压力为 15 托、脉冲氙灯输入电能为 45,000 焦耳时，其激光能量输出高达 65 焦耳(相应的功率输出约为 10^5 瓦)。可以设想，进一步改进抽运光源，以及从这一体系有化学反应参与的矛盾特殊性考虑而采取一定的措施，则能量输出(功率输出)及能量转化效率方面尚能有较大幅度的提高。

另一类已实现的化学激光器是光引发的 H_2 和 Cl_2 的链反应体系。在闪光的作用下，氯分子分解为氯原子，



$\text{Cl}\cdot$ 与氢分子反应可以生成氯化氢分子 HCl 与氢原子 $\text{H}\cdot$



由于这一基元过程接近于热中性的，所以所生成的 HCl 分子并非处于激发态。但在这一基元过程中所生成的氢原子当与氯分子反应时，由于它是放热的基元过程，所以在再生氯原子的同时，可以生成振动激发态的氯化氢分子 HCl^*



这样基元过程(a)和(b)便构成了反应链，而在一定的条件下， HCl^* 的浓度可以超过 HCl 浓度，从而在体系中获得粒子集居数反转。不久前，皮门特耳等^[54]在光解引发 $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ 体系中已成功地观察到波数为 $2,703 \text{ 厘米}^{-1}$ 、 $2,678 \text{ 厘米}^{-1}$ 、 $2,652 \text{ 厘米}^{-1}$ 、 $2,626 \text{ 厘米}^{-1}$ 和 2604 厘米^{-1} 的激光输出，他们相应于 HCl^* 的 $\text{P}_{1-0}(8)$ 、 $\text{P}_{1-0}(9)$ 、 $\text{P}_{1-0}(10)$ 、 $\text{P}_{1-0}(11)$ 和 $\text{P}_{2-1}(8)$ 的振转跃迁。当有惰性气体存在时，各波长的激光强度有所减弱，且产生振荡时间也有滞后的现象。显然这与发生碰撞能传递而影响了化学能在各能级间分布的情况有关。尽管初步的实验结果所获得的峰值功率输出只有 10 瓦左右(氙灯电能 930 焦耳、激光管为 $\phi 14 \times 600$ 毫米， $\text{H}_2 : \text{Cl}_2 = 2 : 1$ ，充气压力 15 托)，但进一步改进是完全可能的。值得特别提出的是，既然在这一体系中工作粒子是利用化学能激励的，那末，如何进一步降低其引发反应所需的能量，从而显示化学激光体系的优越性，是一个值得努力进行尝试的方面。

五、结 束 语

利用化学反应体系产生受激光辐射的化学激光研究是激光领域的一个新发展方向。利用

这种激光体系可望获得大能量、高功率、方向性好的连续或脉冲的激光光束，由于其工作粒子的多样性，也可望获得种种不同波长的激光。尤其令人感兴趣的是：如果利用体系的化学能作为粒子激励的能源时，则可以省去目前种种激光器所必须具有的储能装置。然而，在化学激光体系中，一般的工作粒子只能产生一次受激跃迁，这将在实际应用方面带来一些困难。

在化学激光研究中，如何利用化学能的问题是设计、选择工作体系时引人特别重视的一个方面。利用链锁反应过程的某一基元反应产生激发态工作粒子是利用化学能的一个途径，但是，由于化学能在产物粒子的能级间分布很分散，且工作粒子浓度不高，均对获得较高的激光能量输出(单位体积内)有不利的影响。利用化学反应体系所释放的能量(光能或热能以及其他内能形式)去激励另外的工作粒子，例如基于能量传递机理而建立的激光体系，或利用化学光源引发分解反应而产生激光的化学激光体系，是另一种利用化学能的考虑，但它在化学能的利用效率上未必令人向往。

在选择化学激光体系时，同时还必须考虑其他方面的一些问题，例如体系的光学特性，但尤其值得注意的是在引发该种化学反应时可能存在的种种困难，后一问题很可能是决定这一体系能否产生受激振荡及获得实际应用可能性的技术关键。

化学激光的研究是涉及多种学科的一个高度综合性的学术领域，它既要求化学动力学、分子物理、量子电子学、光谱学方面的理论及实验资料，同时也要求光学、电子学及一般化学实验方面的技术支援。尽管这一领域目前尚处于萌芽阶段，但是在各专业领域的工作者共同努力，不断实践，不断总结，在不久的将来可望获得巨大的进展。

最后应当说明，由于笔者对这一新领域尚缺乏必要深度的理解，缺乏实践的经验，因之文中谬误之处在所难免。望有关同志提出批评指正，予致谢意。

参 考 文 献

- [1] T. H. Maiman, *Brit. Commun. & Electron.*, **7**, 674 (1960).
T. H. Maiman, *Nature*, **187**, 493 (1960).
- [2] A. L. Schawlow, C. H. Townes, *Phys. Rev.*, **112**, 1940 (1958).
- [3] A. Lempicki, H. Samelson, *Phys. Lett.*, **4**, 133 (1963).
- [4] W. R. Bennett, Jr., *Appl. Opt., Suppl.* **1**, 24 (1963).
- [5] B. Lax, *Science*, 141 (1963).
- [6] J. C. Polanyi, *Proc. Roy. Soc., (Canada)* **54**, (C), 25 (1960).
- [7] J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.*, **34**, 347 (1961).
- [8] *Труды симпозиума по элементарным процессам химии высокой энергии*, (1963).
- [9] *Appl. Opt., Suppl. 2, Chemical Laser*.
- [10] 毛泽东选集，第一卷 297 页。
- [11] A. Yariv, J. P. Gordon, *Proc. IEEE.*, **51**, 4 (1963).
- [12] J. C. Polanyi, *Appl. Opt., Suppl.* **2**, 109 (1965).

- [13] K. E. Shuler, T. Carrington, J. C. Light, *ibid.*, 81 (1965).
- [14] R. A. Young, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1848 (1964).
- [15] H. P. Broida, *Appl. Opt., Suppl.* 2, 105 (1965).
- [16] R. Bleekrode, W. C. Nieuwpoort, *Phys. Lett.*, **12**, 204 (1964).
- [17] W. C. Nieuwpoort, *ZAMP*, **16**, 101 (1965).
- [18] R. Bleekrode, *ibid.*, **16**, 107 (1965).
- [19] R. Bleekrode, W. C. Nieuwpoort, *Appl. Opt., Suppl.* 2, 179 (1965).
- [20] I. Wieder, R. R. Neiman, A. P. Rodger, *ibid.*, 187 (1965).
- [21] J. A. Howe, *ibid.*, 184 (1965).
- [22] Hertzberg, *Optical Maser*, 417 (1963).
- [23] C. Th. J. Alkemade, *Proc. Xth Colloquium Spectroscopicum Intern.*, 143 (1963).
- [24] A. G. Gaydon, H. G. Wolfhard, *Proc. Roy. Soc., (London)*, **A205**, 118 (1951).
- [25] F. Legay, N. Legay-Sommaire, *Compt. Rend.*, **257**, 2644 (1963).
- [26] F. Legay, P. Barchewitz, *Compt. Rend.*, **256**, 5305 (1963).
- [27] И. И. Соболевман, С. Г. Раугиан, *ЖЭТФ*, **43**, 2108 (1961).
- [28] G. Gould, *Quantum Electronics (IV. Intern. Congress. N. Y.)*, 459 (1964).
- [29] C. K. N. Patel, W. R. Bennett, Jr., R. A. McFarlane, W. L. Faust, *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 470 (1962).
- [30] А. Н. Ораевский, *ЖЭТФ*, **48**, 1150 (1965).
- [31] W. T. Walter, S. M. Garrett, *Appl. Opt., Suppl.* 2, 201 (1965).
- [32] R. N. Zare, D. R. Herschbach, *ibid.*, 193 (1965)
- [33] А. Н. Ораевский, *ЖЭТФ*, **45**, 177 (1963).
- [34] M. L. Seman, *Appl. Opt., Suppl.* 2, 181 (1965).
- [35] Л. Д. Деркачева, *Оптика и спектроскопия*, **15**, 138 (1963).
- [36] М. Г. Кузьмин, *ДАН СССР*, **151**, 1371 (1963).
- [37] C. K. N. Patel, R. A. McFarlane, W. L. Faust, *Phys. Rev.*, **133A**, 1244 (1964).
- [38] R. U. Marlinelli, H. J. Gerritsen, *J. Appl. Phys.*, **37**, 444 (1966).
- [39] 島津満吉、須崎安治, *Japan. J. App. Phys.*, **4**, 381 (1965),
- [40] H. A. Gebbie, N. W. B. Stone, F. D. Findley, *Nature*, **202**, 685 (1964).
- [41] H. S. Steffen, J. Steffen, J. F. Moser, F. K. Kneubühl, *Phys. Lett.*, **20**, 20 (1966).
- [42] S. M. Jarrett, J. Nunéz, G. Gould, *Appl. Phys. Lett.*, **7**, 294 (1965).
- [43] S. M. Jarrett, J. Nunéz, G. Gould, *ibid.*, **8**, 150 (1966).
- [44] R. A. Paananen, C. L. Tang, F. A. Horrigan, *ibid.*, **3**, 154 (1963).
- [45] R. A. Paananen, F. A. Horrigan, *Proc. IEEE.*, **52**, 1261 (1964).
- [46] J. D. Rigden, A. D. White. *Nature*, **198**, 774 (1963).
- [47] K. Bockasten, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 118 (1964).
- [48] G. W. Chantry, H. A. Gebbie, J. E. Chamberlain, *Nature*, **205**, 377 (1965).
- [49] J. V. V. Kasper, G. C. Pimental, *Appl. Phys. Letters*, **5**, 231 (1964).
- [50] J. V. V. Kasper, J. H. Parker, G. C. Pimental, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1827 (1965).
- [51] Т. Л. Андреева, В. А. Дудкин, В. И. Малышев, Г. В. Михайлов, В. Н. Сорокин, Л. А. Новикова, *ЖЭТФ*, **49**, 1408 (1965).
- [52] M. A. Pollack, *Appl. Phys. Lett.*, **8**, 36 (1966).
- [53] A. J. DeMaria, C. J. Ultee. *IEEE. J. Quantum Electronics QE-2*, 6с-2 (1966),
- [54] J. V. V. Kasper, G. C. Pimental, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 353 (1965).