综 合 评 述

液 体 激 光 器

几年以前激光的特征是处在寻找问题来解决的阶段。激光几乎每天都在科学、技术和医学的各个领域中找到新用途时，这种情况处在迅速变化的过程中。所有这些活动都要求激光器有更大的能量、效率和稳定性。通常所用的激光工作物质是气体或是固体。为克服激光系统目前存在的缺点，绝大部分的努力曾是想寻找新的气体和固体作为新激光物质。这篇文章所涉及的则是另一种途径：用液体作为激光工作物质。

光学完整性，即排除局部的不规则性的程度是激光工作物质最重要的特性之一，也是严格限制其性能的重要因素之一。绝大部分气体体系有高度的光学完整性，这是因为气体的密度均匀，且在低压时其折射率（使光束弯折的倾向）对温度的变化不灵敏。在凝聚的系统——固体和液体——中，高度的光学完整性较难获得。晶体和玻璃通常是在很高温度下制造的，需要用巨大的努力和费用来排除多种“凝入”的缺陷，这些缺陷会降低其光学性能。

液体当然没有这种缺点。但在另一方面，液体却特别容易由于温度变化而引起折射率很大的变化。使液体循环则可以有效地消除这种温度梯度和由此而引起的折射率的变化。因为液体是不可压缩的，故循环流动不会使密度变化而引起光学性质变坏。此外，在很高能量的激光器中，固体容易炸裂或破碎，而液体按其本性是不会破裂的。最后，固态激光器的价格随着它的体积增大而提高得很快。它的尺寸无论如何总是受到制造方法的限制，而液体激光器则没有这种固定的限制。

液体工作物质所有这些优点多少都因通常比固体有较大的膨胀系数而抵销了。虽然这种性质引起一些问题，但它并非不可克服的。仅从这些初步的考虑来看，液体激光器是值得认真考虑的。最近的研究照亮了这种有希望的前景，指出液体激光器很快就会在很多领域内可与固体激光器竞争。

激光器的理论基础是由爱因斯坦建立的。他在1917年发现，受激原子或分子可以通过两种机构发射出光子或光量子。在第一种过程中，光子是在没有任何外界干扰的情况下发射出的，这种过程叫自发发射。它的辐射几率由其固定寿命来表征。在第二种过程中，一个原子或分子自发发射出来的光子会轰击另一个受激原子或分子，而使它提前发射出它的光子。这种过程称为受激发射。它的几率取决于光子的密度。如果受激原子和分子的密度足够高，受激发射的过程就会占优势，就能获得激光。

要产生激光首先要获得“粒子数反转”，这就是原子或分子中受激态的电子分布一定要比终态更密集，否则未被激发的原子对光子的吸收会阻碍受激发射过程占优势。此外，通常还需要把激光工作物质封闭于一种装置

内来防止光子太快地离开作用区域。这种需要由一对反射镜来完成，其中一面镜子略能透光，允许把受激发射光输到外面，以供研究或应用。

激光辐射由三种主要性质来表征：光波相干(全部同步)，高单色性(全为同一波长)，能以高度准直光束的形式传播一段很长的距离。因为激光是由自发过程引起的，因此自发发射寿命不能太长，否则激光作用的产生就会太迟。此外从吸收的激励能到光发射能之间的转换必须高到一定程度。因为电子从激发态到终态的"雪崩"只能在有足够的光子供给的情况下进行，所以光子不被杂质吸收和不为光学缺陷散射是重要的。换句话说，

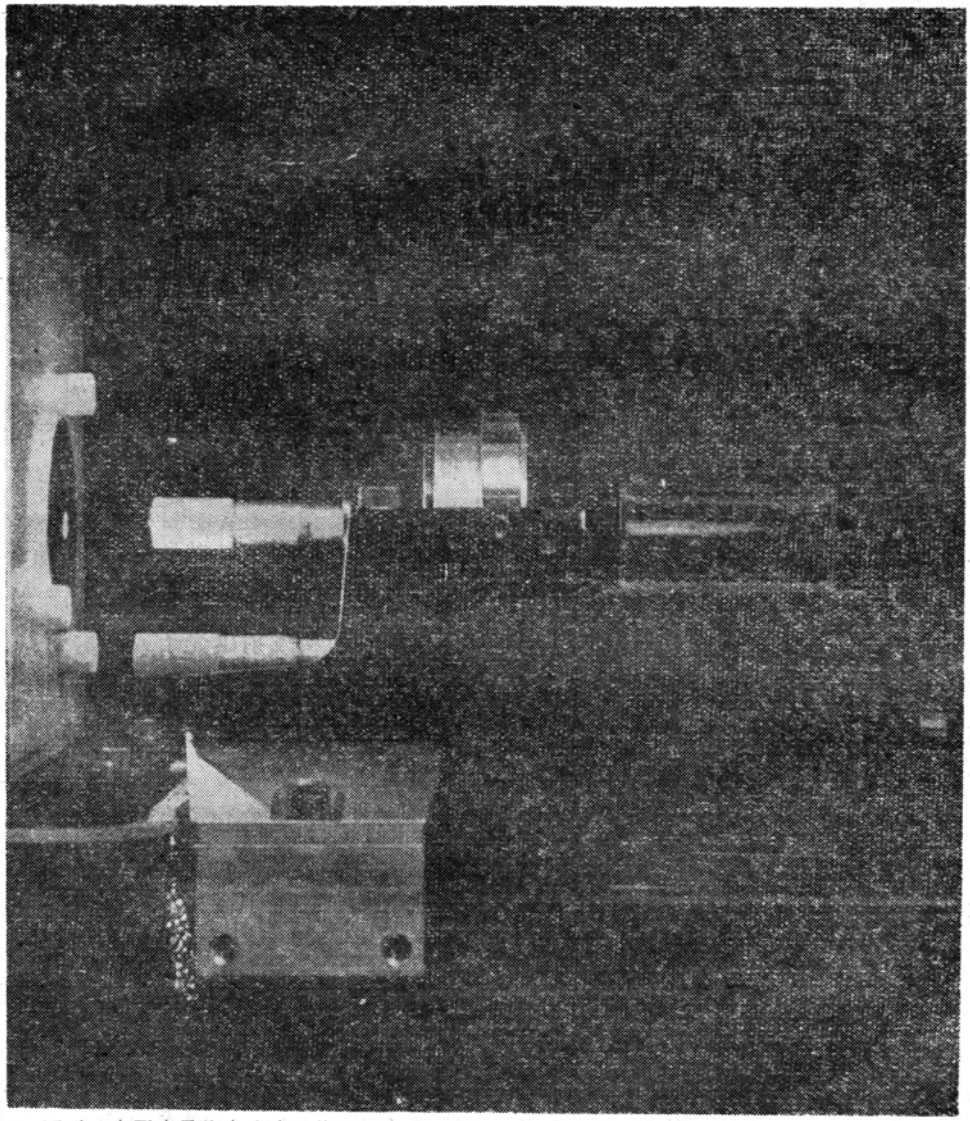

图 1　本图表示将由脉冲液体激光器（左面箱子内）输出的红外辐射这种不可见光束变为可见光。首先使光束穿过磷酸二氢钾晶体（在中心支架处），使 10,550 埃的光束（红外）变为 5,275 埃(绿色)。因为这束绿光仍然是高度准直的，而且只射向右边，因此不能用照相机直接拍摄。把一个装着水并加几滴牛奶的浅水槽放在光路中，光线被悬浮的牛奶微粒散射，则可用照相机拍摄。水槽中所现出的绿色是由每隔两分钟一次共 15 次的闪光积累拍成的。每个闪光输出包括有好几个脉冲，每个脉冲约 20 至 50 毫微秒长。

工作物质中的光学损失一定要小。

激光作用的一般要求首先在1958年由肖洛和陶恩斯指出，并以严密的数学方程表示。肖洛-陶恩斯公式给出了激光系统的特征（带宽、辐射寿命和光学损失），预言在任何重大现象出现之前一定要达到一个粒子数反转的极小值。关于最低反转阈值的知识是非常重要的，因为这个因子决定激光作用所需的每单位体积内激活原子或分子的最少数目。如果激活粒子的密度小于最低反转值，则无论其它因素如何都不能产生激光。这个最低反转系数也用来决定激光工作物质达到由它自己起动电子雪崩所需要的激发能。超过这个阈值则产生受激发射，所有的发射原子全都对在反射镜中来回反射的电磁场产生反应。

肖洛和陶恩斯就这样建立起作为激光物质的这种发光系统所必须满足的判据。首先，光辐射要限制在光谱的几个谱带内，理想的情况是高强度的单一窄谱带或谱线。如果这个带太宽，则激光腔内的光子将在一个很宽的能量范围内展开，那么受激发射就不那么有效。第二，物质的转换效率一定要高。例如，如果受激原子没有产生足够的光子，而是把能量消耗在产生热上，则决不会有雪崩的过程开始。最后，为了使光子损耗保持最低，要求激光物质有高度的光学完整性，反射镜要很好地调平行，而且在同一轴线上。

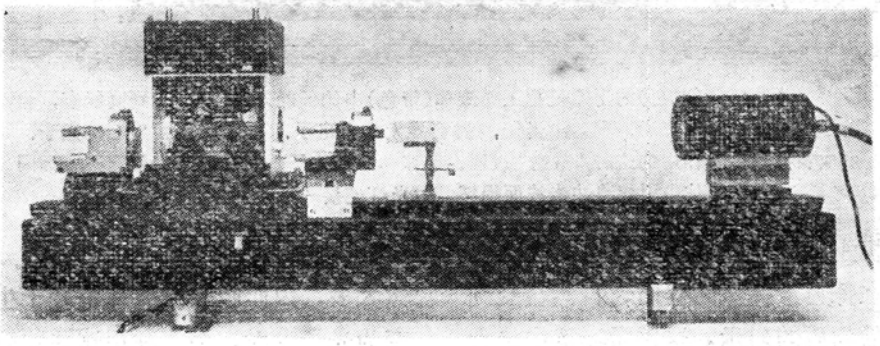

图 2　液体激光器及其有关部件放在由花岗岩块组成的四呎长的光具座上。透过箱子开着的门可看到一根装有工作液体（含钕离子的二氯氧化硒溶液）的粗玻璃管。这根管子被三根较细的充氙的管围住，后者用来激励液体中的离子。当激光器运转时，则把门关闭，使实验者和氙灯产生的强烈的白光隔开。箱子后面的小风扇帮助冷却激光器，紧靠箱子左侧是把激光光束反射回工作介质中的反射镜，紧靠箱子右侧是为拍摄图1照片的装置。右侧远处是一个研究激光辐射的光检测器。

如何激励激光工作物质呢？有几种可能的方法，这取决于激光器的结构和工作物质的性质。气体激光器或固体激光器可以用通过电流、用电子轰击或用光照来激励。虽然没有根本的理由说明这些方法中的任何一种都不能用于适当的液体，但直到现在只有最后一种方法，即用光泵法来激励液体。这种方法是工作粒子吸收光，使它从基态激励到激发态。最合适的光泵随物质不同而异，但发射白光的氙闪光灯在光泵脉冲激光器中应用最广。此外连续发射的激光器曾用不同的激励光源，包括白炽灯、钨丝灯和汞或氙的弧光灯。在通用电话和电子学实验室，我们组所研究的液体全是用一般的脉冲氙灯作光

泵。

要采用一种液体激光物质，一定首先要考察在液态中有萤光的各种材料。以前提出有机液体激光物质，主要因为在有机领域内发光是比较熟悉的现象。以前的一些成功报导以后看来是太早一些，有机体系受激发射的成功比原来估计的要困难得多。事实上纯粹的有机激光器运转直到去年才由国际商业机械公司的索罗金(P. Sorokin)和兰卡德 (J. Lankard)报导。他们的激光器有许多种新的特性，有待于进一步研究。它目前的形式需要一个很强的激发辐射的短脉冲，这可以从红宝石"巨脉冲"激光器获得，或从一个连接特殊线路的闪光灯获得。这些有机激光器以脉冲形式工作，并可能有高重复率。它的输出是一个具有高峰值功率的短脉冲。这类液体激光器虽然很有意思，但有些特殊问题和性质使它和一般激光器有所分别。在这篇文章中，我们主要论述特性和固体装置很相似的液体激光器。

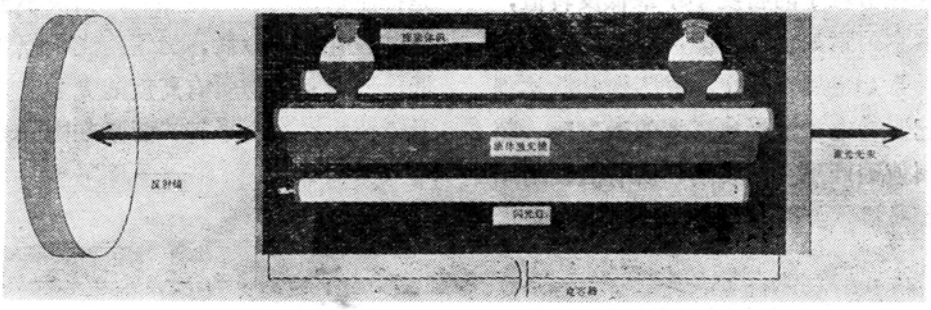

图 3　脉冲氙灯(白色)的用途是把工作液体(带色)中的低能态电子"泵"到高能态。当电子自动回到低能态时，发射出光子，并会触发其它电子，使之提前发射它的光子，形成表征着激光作用的这种"雪崩"过程。膨胀体积是为了保护激光器，使它不致因闪光在液体中引起热冲击波而损坏。闪光灯连接一串电容器(底部)。

在有机领域之外，液体发光不是很普遍的现象。在探讨液体激光器时，自然会受到固体所用的物质的启示。这些激光器中绝大部分工作原子(那些参与发光过程的)都散布在基质内；就是在晶格或玻璃的构架中。在液体中的相应部分是工作溶质和主溶剂。在固体系统中，工作成分普遍是镧族、稀土族离子和某些金属离子。稀土离子中决定光学性质的电子位于离子的电子云内很深的地方，对外界干扰的影响屏蔽得很好。

正是这种性质造成这些离子有特锐的发射线，也是它应用在激光上成功的原因。因此很自然地考虑到它们在液体中的应用。当其作为"自由"离子渗进溶剂时 (用稀土卤化物溶于水的形式)，它们的萤光效率是很低的。即使对屏蔽的电子，溶剂的分子振动仍然太多，因而吸收的能量消耗于生热，而不变为光子发射。为了利用这些物质，必须找到使非辐射损耗能量不能与辐射相比的途径。对稀土离子来说，这可把它拼入一个笼状的分子内增加其屏蔽，或者用有特殊结构的溶剂来实现。这两种解决能量损耗问题的方法得到两种不同类型的液体激光器。

化学家知道一系列笼状结构，有一类叫螯合物。其中稀土离子有很强的萤光，且其谱线比较锐。在螯合物(此词来自希腊文，是"爪"的意思)分子中，稀土离子与一些称作配位体的有机集团相结合。对稀土离子起作用的特殊配位体有两个结合点，名曰双齿状物(bidentate)。这些配位体中最典型的是苯甲

酰丙酮基($CH_3—CO—CH—CO—C_6H_5$)$^-$和苯甲酰氟代丙酮基($CF_3—CO—CH—CO—C_6H_5$)$^-$，每个配位体由两个碳酰基(CO)和稀土离子结合，在完整的结构中，离子被氧配位体包围着，有机结构的其它部分则与溶剂进一步隔绝。

这种化合物中最有效的是包含有四个双齿状物的配位体，它在稀土离子邻接的地方形成由八个氧组成的笼。这样的复合物全部的原子数目可以很容易地超过一百个。一个重要的结构图象是氧原子围绕着离子排成一个多面体。有几种这样的结构是可能的，而且已被证实。图4表示一个典型的例子。它有意义的一点是，在螯合物分子中，稀土离子邻接的周围和晶格的情况是相同的。虽然这种巨大的分子和溶剂相互作用，但离子中心一般有一个氧原子笼，所以在某些方面它的行为与在晶格内的一样。

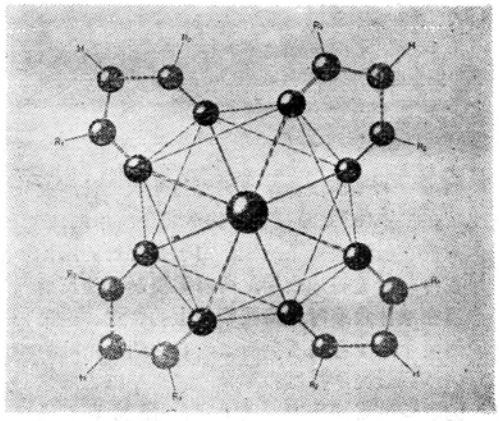

图4 螯合物笼包括八个氧原子(有色球)屏蔽着稀土离子(中心黑球)，使其不受液体激光物质的溶剂分子(未画出)的搅动。在这种特殊的有机分子中氧原子排成反棱柱形(有色线)，每个有机团叫作配位体，它由两个氧原子与中心的稀土离子结合。这两个氧原子与三个碳原子(灰球)一起组成配位体基链。这种集团中R_1和R_2是配位体的有机部分。在苯甲酰丙酮中，R_1是一个苯环(C_2R_2)，R_2是个甲基团。而在苯甲酰氟代丙酮分子中，R_1是一个苯环，R_2是三氟甲基团(CF_3)。

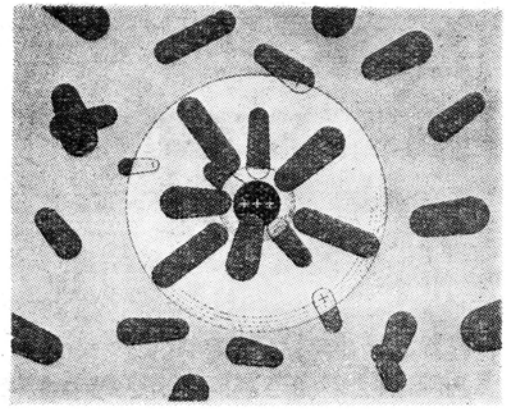

图5 “溶剂化壳”由无机溶剂分子(带色)围绕着溶液中的“自由”稀土离子(黑色)组成。它有效地隔离离子与溶剂的相互作用。图中溶剂分子表示为简单的拉长的电偶极子。至今所发现的这种一般类型的最佳液体激光物质是含三价钕离子(Nd^{+3})的二氯氧化硒溶液。

若忽视除氧原子之外的有机结构，则会误入歧途。事实上这种有机结构是促进激光作用的重要因素。每个配位体都可以看作有自己的电子结构和能级的有机分子。虽然这些有机分子在几何形状、大小和结构上有很大的区别，但它们的能级结构通常是相似的。它们的一个普通特点是这些分子立即吸收辐射，这些辐射一般在蓝和紫外光谱区。由于这种吸收，电子激励到受激“单”态之后，可以直接回到基态，给出寿命短的萤光(图6)。另一方面，电子可能经过一个中间跃迁，到一个寿命长的亚稳态，叫作“三重”态，之后转回基态。这种发射叫作磷光。哪一种途径最后占主要地位取决于分子结构、周围环境和温度。

特别当分子对稀土离子组成一个配位体时，则经过亚稳态的途径将大大地占优势。此外，在这样的螯合物结构中处于三重态的电子将把能量转移到稀土离子上来，而不是辐射回基态。为了能产生这种情况，一定要使配位体的三重态和离子的受激态之间在能

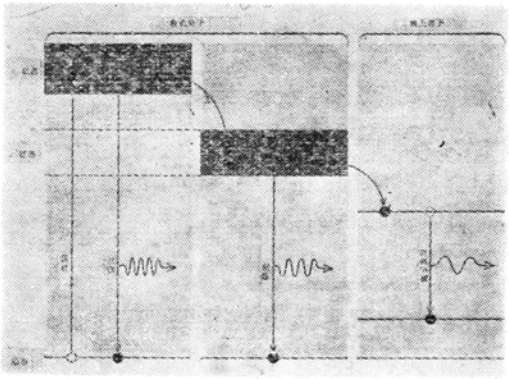

图 6　稀土螯合物分子中电子的能级安排得使它合适这样的内跃迁；电子从配位体中第一个受激"单"态(左)跃迁到长寿命的"三重"态(中)，从那里它可以转移到紧密匹配的稀土离子的受激态(右)。电子由单态直接回到有机分子的"基"态，得到有机萤光；那些直接由三重态回到基态的辐射叫磷光。由有机分子转移到工作稀土离子的能量，很容易得到产生激光作用的"粒子数反转"。

量上紧密匹配，而前者略高一些。这种能量转移可以非常有效，并且大大增加激发稀土离子的机会。泵浦光源的光子中不由稀土离子自己吸收的部分可被有效地使用。螯合物结构的吸收带比稀土离子的吸收带宽得多。由于配位体的屏蔽效应成功，减少了非辐射损耗，又由于能量转移经过配位体而改进泵浦，从而很容易达到粒子数反转。

1963 年 1 月我们组成功地运转了以螯合物为基础的第一台液体激光器。它的工作物质是铕离子位于由四个苯甲酰丙酮配位体组成的笼子中心而组成，溶剂是乙基、甲基和酒精的混合物。这种溶液具有在温度变低时变得更粘的特性。摄氏—160 度是适合激光器工作的温度，此时溶剂非常粘，有点象浓的蜂蜜，其光学性能特别好。虽然激光作用只在这种特殊螯合物处于低温时才成功，但这个结果指出，激光作用可使用液体，并且对有关螯合物估价的想法是正确的。用足够强的闪光灯脉冲激励它，则可以辐射出波长为 6,131 埃的红色光束，并具有着固体激光器所有的全部性质，包括高光谱纯度、光束准直和与时间有关的特有的"尖峰"(图 8)。

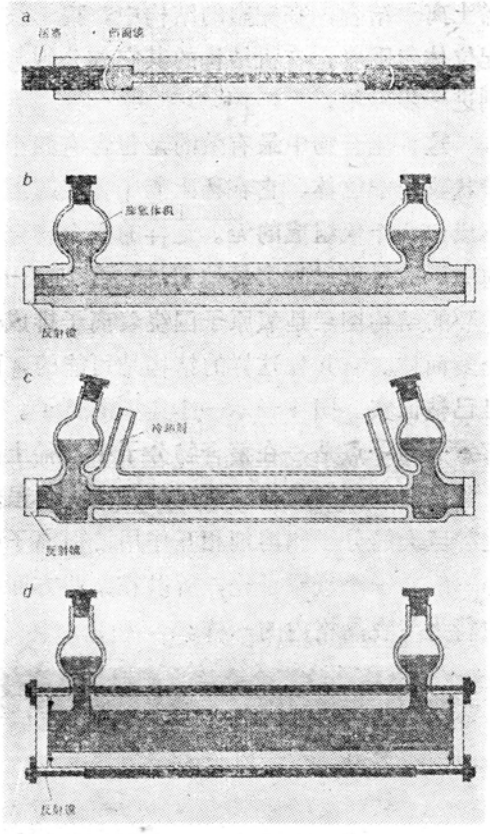

图 7　典型的液体激光槽经过几次设计的改变。液槽(a)是早期螯合物激光器所用的，它只能在极低温度下工作。由于螯合物的液体在冷却时显著地收缩，所以需要制造使反射镜在液体收缩时保持在轴线上的装置。这里用两个紧配合的石英活塞，它的两个相对的内壁经过光学打磨和抛光，活塞将随着液体的收缩由表面张力往里拉，并保持在轴线上。液槽(b)和图 1、图 2 中无机液体激光装置相同。气泡是为了液体膨胀和灌注液体用的。液槽 c 由一个玻璃套围着，以循环的冷却液体通过它。液槽 d 是 b 的最近改装。bc 和 d 液槽的反射镜可镀在液槽的端面上，亦可放在外面。

构成这样的螯合物结构有很多种可能性，并且也有很多种不同的溶剂可以使用，实际上第一台螯合物激光器宣告成功之后，

接着就出现了一系列其它的体系。最主要的问题是寻找一种在高温下，最理想是在室温下，能保持其萤光强度和结构完整的螯合物。发现这样的螯合物由苯甲酰氟代丙酮配位体和丙酮溶液组成。三价的(三次电离的)铕和这种配位体组成一种复合体，当它溶于这种溶剂中时，就构成可以在室温下运转的螯合物激光器。

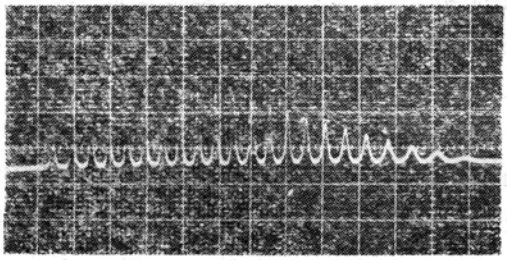

图 8　螯合物液体激光器脉冲输出的特征性"尖峰"，即脉冲，与时间的关系可以在示波器上观察到。工作物质是铕—苯甲酰丙酮的酒精溶液。

前面讨论的所有这些螯合物激光器所用的配位体都属于 β二酮体类，它的羰基一般对应于光谱和配位体的能量转移性质。这个基团的单线吸收强得使激发辐射进入溶液后在十分之几毫米内就被吸收掉，这就给螯合物激光器的性能带来很大的限制，那怕只有极小量的物质参与激光作用，能量和功率输出都比一般的固体激光器小得多。因此 β二酮体螯合物笼的使用—尽管在完成第一台液体激光器时是有效的—终究将限制这种装置成为实用的体系。

为了摆脱这种困境我们不得不倒回去寻找另一条途径来隔离离子，并防止非辐射损耗，这意味着放弃 β二酮体配位体能量转移的特性。这种牺牲对于具有弱泵浦带的稀土离子(例如铕)来说是致命的，但这对其它稀土离子(例如钕)的影响则很小，众所周知，钕在很多固体物质中无须借助于能量转移就获得了激光，顺着这条思路，我们小组的赫勒(A. Heller)成功地合成了没有吸收限制的钕的螯合物结构，而且产生了激光。但在这种螯合物中，非辐射损耗依然大得足以限制激光作用。因此进一步的发展就取决于更大地减少这种损耗。为了说明如何作到这一点，我们回转来考虑溶液中"自由"离子的发光这一更为基本的问题。

我们已经简单地提到，完全"自由"的离子会显示出较弱的光(如果可以测量的话)。关于这一点，关键的词是"自由"，一定要理解这个词的意义。在螯合物中离子完全和配位体结合。在如象水这样的溶剂中，"自由"离子被溶剂分子围住，形成一个"溶剂壳"(见图5)。所得到的复合体与螯合物根本没有什么不同，因为它可能有相当高的稳定度和很确定的几何结构。因此这种体系(例如溶于水的钕离子)的发光效率低这一事实必须归因于溶剂壳对离子的减活作用。离子的激发能量并不以光子形式辐射出去，而是耗散为热，或者说变为溶剂壳和外部溶剂分子的振动。

详细研究这种过程使赫勒明白如何控制并尽量减轻这种非辐射损耗。离子与溶剂之间的能量交换可以想象为位于离子上的大的单个的电子能量量子消失了，而同时在溶剂壳或壳外出现了若干小的振动量子。无辐射损耗的几率取决于必须产生的振动量子的数目，而且随着这数目的增加而迅速减小。这种效应可以用重水替代普通水而显示出来。因为质量增加，与氘-氧键有关的振动量子降低，并且因减活离子而必然会有更多的量子受到激励。其结果必定是提高发光产额。

振动能量主要取决于键组合团(bonding group)中最轻的原子，赫勒想到非辐射损耗可以用完全不含氢或氘的溶剂来防止。单是

这种要求就使溶剂的选择受到很大的限制，它实际上排除了所有的有机溶剂。进一步的要求甚至更苛刻：溶剂一定要在发射波长上透明，并且对大部分泵浦辐射应透明。此外，为了溶解足够量的激活离子化合物，溶剂必须有高的介电常数。

二氯氧化硒($SeOCl_2$)液体符合所有这些要求，它在纯净状态下几乎是无色的，它是很毒的液体，其密度可与玻璃相比，它有低的折射率和高的介电常数。它本身只能溶解极少量如象氧化钕和氯化钕这样的物质。但如加入象四氯化锡($SnCl_4$)或五氯化锑($SbCl_5$)这类化合物，就可以大大增加这些物质的溶解度。这些化合物和二氯氧化硒混合，形成很强的质子惰性酸（即不含质子或氢离子的酸）。这些酸可与钕的化合物产生化学反应。当氧化钕溶解时，极性很高的二氯氧化硒分子估计在三价钕离子周围形成一个溶剂壳。因为振动能量是与质量的平方根成反比，又因为这个体系内最轻的原子是氧（比氢重16倍），故振动能量比含氢的溶剂低四倍。

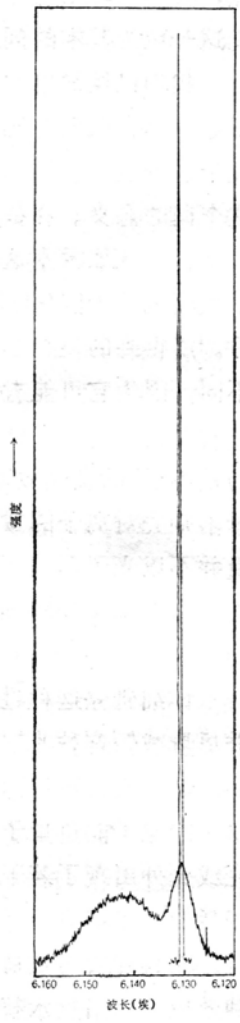

图 9　表征激射作用的光谱输出由图中的两条曲线表示，一条是刚好低于激光阈值的萤光光谱，另一条则是刚超过阈值时的光谱。在6,131埃处，激光光谱输出突然收缩为窄而强的谱线。

在这体系内，离子与溶剂的相互作用被有效地隔离，因此其电子激发能的非辐射损耗就大大减少。以前的观察的确表明，二氯氧化硒中的三价钕离子表现出极强的萤光。这种离子的主要辐射谱线出现在红外区10,550埃处，它在室温下的强度甚至比高质量的晶体和玻璃还大。这种萤光光谱线的宽度比晶体的宽很多，但比玻璃的窄。也许更重要的是，用于光泵的吸收带比晶体的宽，和玻璃的相仿。

这种材料优越的光谱性能表明，可以将它放入较简单的液槽。于是就出现如下情况：装在两端粗糙地封起来的简单的派雷克斯玻璃管内的溶液表现出这种特有的激光尖峰（见图10）。要达到受激辐射的阈值，闪光灯

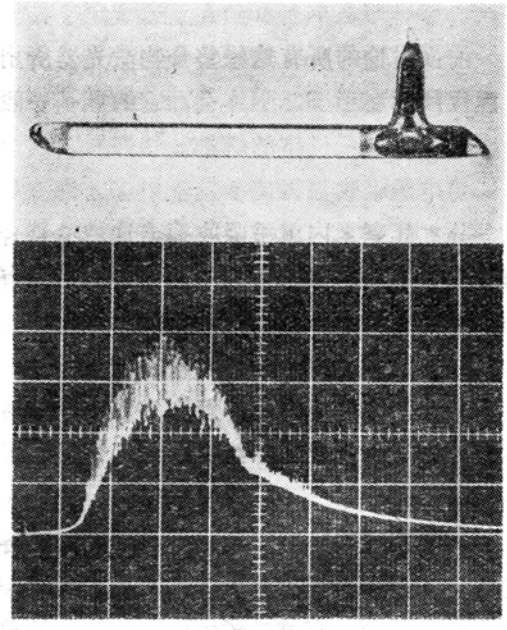

图10　最简单的液体激光槽由派雷克斯玻璃管构成，管两端以火焰熔封，以使其反射最小(上图)。激光作用在两端没有通常的反射镜的情况下发生，图中所示的是激光输出的特征尖峰在示波器上的轨迹(下图)。液体槽内装的是含钕离子的二氯氧化硒溶液。

只需要30焦耳的能量即可。由于溶液的折射率高于玻璃，完全的内反射能捕捉住足够的辐射，不需要反射镜就能产生激光作用。

没有反射镜的激光液槽的效果很有限，因为受激辐射从所有的方向渗出液槽外，不能构成一道准直光束。为了获得这样的光束，一定要使用精制的带有完全平行的反射镜的液槽。已评价过若干长六吋内直径1/4吋的液槽的工作性能，发现它们完全可以和尺寸相同的玻璃棒商品相比。每个脉冲为几焦耳能量的输出很容易达到。单个尖峰的峰值功率达10到20兆瓦，此外，光谱输出比玻璃激光器纯得多。如果和螯合物激光器相比，就会发现这种性能特别可贵，因为螯合物的输出和效率至少要分别低1,000倍和10,000倍。由此看出，似乎具有近于理想的萤光性质的液体介质终于找到了。但是，这仅是完成了该工作的头一部分，在余下的很多问题中，最主要的是液体的热膨胀系数，它大约比固体的大1,000倍。闪光在介质内产生的热冲击波会给液槽带来严重影响。在两端留下膨胀体积的简单方法是有效的，但现在正在研究更佳的设计。闪光激励使液体变热时，也伴随着折射率的改变，这会使光路畸变，因而导致腔内的损耗。因此液体的循环是极重要的，特别是对连续激光器或高重复率脉冲激光器更如此。

只有这类"自由"离子液体激光器的情况，才需要严格试验液态在激光技术上的优缺点。完成连续运转和大能量、大功率脉冲运转似乎仅是时间的问题。因此，液体激光器已发展到有希望和普通的激光器相竞争的阶段。简言之，新的途径已经找到了；使用液体介质并开发其优点的整个技术一定要发展。

译自 Lempieki A., Samelson H.; *Scient. Amer.*, 1967 (June), **216** № 6, 81～90

激光在物理研究中的应用

尽管量子电子学得到了飞速的发展并逐步完善，但它至今还未形成一个完整的科研方向。作为量子仪器的工作基础，在大多数情况下，还未找到一些普遍适用的基本原则的物理界限。我们甚至还不能回答这样一些简单的问题：辐射的单色性和相干性到底有没有极限？它们与辐射的功率及频率有什么关系？各种形式的能量转换成相干光（或者相反）的极限效率到底如何等等。诸如此类悬而未决的问题还很多很多。差不多每天都在量子电子学这个领域中有新的开拓，它们从根本上改变着研究工作的方向，因此从现有的资料作出任何预测都没有充足的根据。所以，我们在这里仅就与激光器在技术及物理应用中有关的个别问题进行探讨，这些问题现在世界各国正在进行研究。这些研究还远未完成，因此不能由此得出结论说，量子电子学的现状只能作为提出这些问题及进行实验的理论基础。

等离子体的高温加热

目前，激光器的功率已达到了非常高的数值。在脉冲持续的几个毫微秒（10^{-9} 秒）时间内，它们已超过万兆瓦。

图1示出了五级放大的钕玻璃激光器。在5毫微秒的脉冲持续时间内辐射出100焦耳的能量，也就是说，它的功率达到两万兆瓦。这样大的功率甚至最大的发电站也不能