

# 双光子共振四波差频产生的真空紫外激光特性研究<sup>\*</sup>

李奇峰, 汪华, 石勇, 戴静华, 刘世林<sup>\*\*</sup>, 俞书勤, 马兴孝

(中国科学院选键化学开放研究实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 介绍以惰性气体 Xe 为非线性介质、利用双光子共振四波混频差频方法产生的可调谐真空紫外激光 (VUV) 的特性研究. 实验中, 传播方向和空间均相互重合的两束脉冲染料激光经透镜聚焦于 Xe 气混频池内, 其中一束激光的波长 (249.626 nm) 对应于 Xe 原子  $6P[1/2, 0]$   $5P$  的双光子共振跃迁, 通过调谐另一束激光的波长, 产生在 151 ~ 171 nm 可连续调谐的 VUV 激光. 经估算, 产生的 VUV 激光的强度约为每脉冲约 0.2  $\mu$ J, 转换效率约为 0.1%. 通过测量超声射流冷却下 CO 分子的  $A^1 X^1 + (0, 0)$  带的转动分辨激光诱导荧光 (LIF) 光谱, 确定出 VUV 激光的线宽为 0.3  $\text{cm}^{-1}$ . 此外, 还对 VUV 激光强度与惰性气体压力、染料激光强度等依赖关系进行了研究.

**关键词:** 真空紫外激光; 四波混频; Xe 气

中图分类号: O644 文献标识码: A

## Characteristic Study on VUV Laser Generated

## by Two-Photon Resonant Four Wave Mixing in Xenon<sup>\*</sup>

Li Qifeng, Wang Hua, Shi Yong, Dai Jinghua, Liu Shilin<sup>\*\*</sup>, Yu Shuqin, Ma Xingxiao

(Laboratory of Bond-Selective Chemistry, Department of Chemical Physics,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** The character of tunable Vacuum-Ultraviolet (VUV) laser generated by two-photon resonant four wave difference frequency mixing in Xenon was studied. The intense VUV laser was generated in the wavelength range of 151 ~ 171 nm using  $6P[1/2, 0]$  level of Xe atom as the two-photon resonant state. The pulse intensity of VUV laser was estimated to be 0.2  $\mu$ J, and the conversion efficiency relative to the wavelength-fixed laser was determined to be 0.1%. The line width of VUV laser was found to be 0.3  $\text{cm}^{-1}$  from the laser-induced fluorescence spectrum of  $A-X (0, 0)$  rotational line profiles of jet-cooled CO, which was much broader than those of the two employed dye lasers (0.1  $\text{cm}^{-1}$ ), mainly due to the saturation broadening of Xe level by intense laser field. The dependencies of VUV intensity on Xe pressure and two dye laser intensities were also investigated in this experiment.

**Keyword** VUV, Two-photon resonant four wave mixing, Xe

## 1 引言

双光子共振四波混频是 80 年代发展起来的一

种非线性光学技术, 它可产生波长连续调谐的 VUV 激光<sup>[1, 2]</sup>. 该方法主要是利用两束激光在金属原子气体或惰性气体内经非线性光学过程转换而实现

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (G1999075304) and the National Natural Science Foundation of China (20373066).

<sup>\*\*</sup> Corresponding author, Tel.: 0551-3602323, E-mail: slliu@ustc.edu.cn Received 3 March 2004.

的,其中一束激光经过双光子共振激发气体原子,通过调谐另一束激光达到调谐 VUV 激光波长的目的.与同波段的同步辐射光源相比,该 VUV 激光具有良好的相干性、高分辨率、高强度等优点,因而已成为分子光谱学、分子反应动力学、等离子体物理等相关研究领域的理想光源<sup>[3,4]</sup>.

双光子共振四波混频产生的 VUV 激光强度可以表达为<sup>[4]</sup>:

$$I_{\text{VUV}} = N^2 (\chi^{(3)})^2 I_{\text{UV}}^2 I_T F(b, k) \quad (1)$$

其中,  $N$  和  $\chi^{(3)}$  分别为非线性介质的粒子数密度和其非线性三阶极化率;  $I_{\text{UV}}$  和  $I_T$  分别为所使用的两束激光的强度;  $F(b, k)$  为相位匹配因子,它是共焦参数  $b$  和波矢量差  $k$  乘积的函数.由(1)式可知,要提高 VUV 激光的转化效率,需增加介质的非线性三阶极化率  $\chi^{(3)}$ ,并优化相匹配因子.

如果将其中一束泵浦光的频率  $\nu_{\text{UV}}$  固定在相应于非线性介质的双光子共振跃迁频率上,则通过介质的双光子共振就能显著地增强非线性介质的  $\chi^{(3)}$ ,因而有效地提高 VUV 激光的转化效率<sup>[5]</sup>.这就是双光子共振四波混频方法能够产生高强度 VUV 激光的根本所在.根据转换过程的不同,该方法又分为双光子共振四波和频(2PR-4WSM)和差频(2PR-4WDM)两种,相应的 VUV 激光频率分别对应于  $\nu_{\text{VUV}} = 2\nu_{\text{UV}} + \nu_T$  和  $\nu_{\text{VUV}} = 2\nu_{\text{UV}} - \nu_T$ ,其中  $\nu_T$  为调谐激光的频率,通过变化  $\nu_T$  则获得可调谐的 VUV 激光.

相位匹配因子  $F(b, k)$  中波矢量差  $k$  的定义分别为:

$$k = k_{\text{VUV}} - (2k_{\text{UV}} + k_T) \quad (\text{和频过程}) \quad (2)$$

$$k = k_{\text{VUV}} - (2k_{\text{UV}} - k_T) \quad (\text{差频过程}) \quad (3)$$

式中  $k_{\text{VUV}}$ 、 $k_{\text{UV}}$  和  $k_T$  分别为三束激光的波矢量.在紧聚焦情况下, Bjorklund 给出了相位匹配因子  $F(b, k)$  的表达式<sup>[6]</sup>:

$$F(b, k) = \begin{cases} 2(b-k)^2 e^{-b|k|/2}, & (k < 0) \\ 0, & (k > 0) \end{cases} \quad (\text{和频过程}) \quad (4)$$

$$F(b, k) = 2e^{-|b-k|} \quad (\text{差频过程}) \quad (5)$$

显然,产生四波混频和频的要求是波矢差  $k < 0$ ,这就限制了非线性介质种类的选择和 VUV 激光的可调谐范围.而对四波混频差频,则要求波矢差  $k$  可正可负,适合产生可调谐范围较宽的 VUV 激光(110~200 nm).

由于金属原子(Sr、Hg、Mg 等)和惰性气体原子(Xe、Kr)既适用于利用商品化的激光进行双光子激发,又具有较大的三阶非线性极化率<sup>(3)</sup>,因而已成为利用双光子共振四波混频产生 VUV 激光最常用的非线性介质.其中,惰性气体在实验上比金属蒸汽更易于操作,容易获得光学同一均匀性,同时还由于具有较高的光电离击穿阈值,能够承受较强的激光场作用,便于产生较强的 VUV 激光.

我们新建立了一套以惰性气体为工作介质、利用双光子共振四波混频差频方法产生可调谐 VUV 激光的实验装置,目的在于研究分子的高激发态光谱和解离动力学.本文介绍利用该装置开展的 VUV 激光特性的研究,与通常的实验装置不同之处在于,我们用色散元件将产生的 VUV 激光与两束基频光分开,避免了很强的基频光对测量过程的影响.实验以 Xe 气为工作介质,混频过程所涉及的 Xe 原子能级图,如图 1 所示,一束波长为 249.626 nm 的激光经过  $6p[1/2, 0] - 5p$  的双光子共振跃迁激发 Xe 原子,通过与另一束波长在 460~718 nm 变化的激光发生混频过程,产生 151~171 nm 可调谐的 VUV 激光.

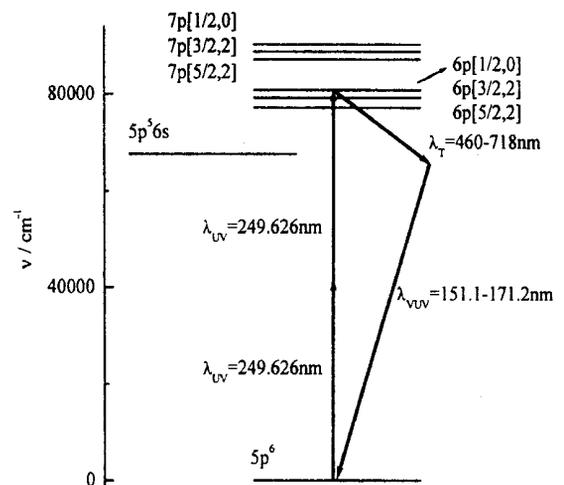


图 1 双光子共振四波混频差频产生 VUV 激光所涉及的 Xe 原子能级及转换机制示意图

Fig. 1 Energy level diagram of Xe atom employed in the VUV generation via two-photon resonance four wave difference frequency mixing process

## 2 实验

实验装置简图如图 2 所示,主要由激光器、混频池、分光室、VUV 光探测器和实验腔体等部分组成

成. 一台脉冲宽度为 10 ns、重复频率为 10 Hz 的 Nd:YAG 激光器 (Lab-190, Spectra Physics) 的线偏振三倍频输出 (355 nm) 同时泵浦两台染料激光器, 其线宽均小于  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ . 其中一台染料激光器 (PRSC-LG18 型, Sirah) 的输出经 BBO 晶体倍频, 波长固定在 249.626 nm, 用它作为第一束光, 其波长对应于 Xe 原子双光子共振跃迁频率, 单脉冲能量约为 0.2 mJ. 另一台染料激光器 (PRLC-LG24 型, Sirah) 的输出波长范围为 460 ~ 718 nm, 单脉冲激光能量维持在 1.5 mJ 左右, 用它作为第二束光调谐 VUV 激光的波长. 两束激光经过一个双色镜在空间上重合, 再经过一个焦距为 0.3 m 的石英平凸透镜聚焦于混频池中. 另外, 一个焦距为 3 m 长的石英凸透镜用来收束第二束激光, 以补偿两束染料激光发散程度的不同并消除聚焦石英透镜的色散影响, 以保证两束光的焦点在混频池中完全重合.

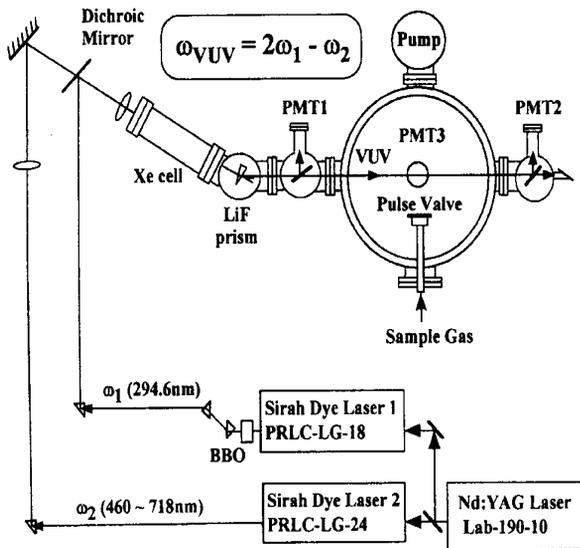


图2 Xe 介质内利用双光子共振四波混频产生 VUV 的实验装置图  
Fig. 2 The experimental set-up for generation of VUV via two-photon resonance four-wave frequency difference mixing in the xenon gas

混频池是整个装置的关键部件, 两束完全重合的激光在此池内经四波混频产生 VUV 激光. 该池是一个长为 0.4 m、内径为 32 mm 的不锈钢管, 其内充满几百 Pa 到几千 Pa 的 Xe 气 (99.998%, 南京特种气体厂). 混频池的一端为石英材料密封的入射窗口, 另一端为焦距为 17 cm 的氟化锂 (LiF) 平凸透镜密封的出射窗口, 用以将产生的 VUV 激光变为平行光. 在池内入射光焦点处有一对  $20 \times 20 \text{ mm}^2$  间距为 20 mm 的平行板电极, 其间施加 50 V 直流电压, 用以收集第一束光多光子电离 Xe 原子产生

的离子信号. 通过监测离子信号强度随第一束激光波长的变化, 确定出 Xe 原子双光子共振激发所对应的第一束激光的波长. 实验发现, 混频池内表面的清洁程度直接影响 VUV 激光的稳定和池内 Xe 气的使用寿命. 将混频池内表面焊接处经过表面抛光、稀硝酸清洗、烘烤等过程处理, 以去除池内油污和水份, 这样池内 Xe 气可以连续使用一周左右, 而不会导致 VUV 激光强度发生明显变化.

在混频池内产生的 VUV 激光以及两束基频光穿过氟化锂密封透镜后, 进入处于真空状态的分光室, 通过该室内一夹角为  $15^\circ$  的 LiF 三棱镜将 VUV 激光与两束激光分离, 通过转动调节三棱镜的角度, 使得只有 VUV 激光能够穿过分光室的出射狭缝进入探测室和实验腔体. 进入探测室的 VUV 激光经由一个表面反射约 5% 的 LiF 平板, 被一个光电倍增管 (9403B 型, Electron Tubes, 工作电压为 -700 V) 接收, 用以检测 VUV 激光强度. 其余的 VUV 激光进入实验腔体, 用以激发超声射流中冷却的分子.

超声射流分子束是总压为 0.2 MPa、CO/He 比例为 5% 的混合气经过直径为 0.5 mm 的脉冲电磁阀 (General Valve, Series 9) 喷入真空实验腔体而形成的. 不喷气时腔体 (含实验腔体、分光室和探测室) 的静态真空为 0.4 mPa, 喷气时的动态真空为 2 mPa. 射流方向与 VUV 激光成  $90^\circ$  夹角, 射流中冷却的 CO 分子被 VUV 激光激发至  $A^1$  电子激发态, 所发出的荧光经 LiF 平凸透镜收集后, 由光电倍增管 (R1259 型, Hamamatsu, 工作电压为 -230 V) 接收转换为电信号, 送入 BOXCAR 信号平均器 (Stanford, SR250) 进行平均、记录, 获得激光诱导荧光光谱. 光电倍增管位于与射流和 VUV 激光互相垂直的方向, 这样可大大降低分子运动造成的 Doppler 谱线加宽, 从而可以通过测量光谱谱线宽度估计 VUV 激光的线宽.

### 3 结果与分析

#### 3.1 VUV 强度随波长的变化

图 3A 为以 Xe 气为非线性介质, 利用双光子共振四波混频差频技术产生的 VUV 激光相对强度在 151 ~ 172 nm 随波长的变化. 为此, 选择了 7 种不同的染料, 使第二束染料激光器的输出波长为 460 ~ 718 nm. 在图中各波段 VUV 强度测量过程中, 我们保持两束染料激光器的共同泵浦光源 Nd:YAG 激光器的强度恒定, 从而保持了产生 VUV 的第一束激光 (波长固定的激光) 的强度不变. 因此, 图中 VUV 强度随波长的变化只包含第二束激光的影

响,其调谐曲线由第二束激光决定.图3中还可以观察到产生的VUV激光在一些特定波长附近出现共振衰减情况,我们将这些衰减归结于双光子共振四波和频( $\omega_{VUV} = 2\omega_{UV} + \omega_T$ )过程的竞争导致差频转化效率的降低<sup>[7]</sup>.图3B为151.1~153.3 nm ( $\omega_T = 670 \sim 718$  nm, dye LDS698)VUV激光强度随波长的变化曲线,VUV强度只在第二束光频率 $\omega_T$ 等于10s<sub>6p</sub>和8d<sub>6p</sub>的共振跃迁频率时才显著减小.遗憾的是,由于混频池出射窗口LiF材料的透过率所限,无法观察到和频过程产生的VUV光增强现象.

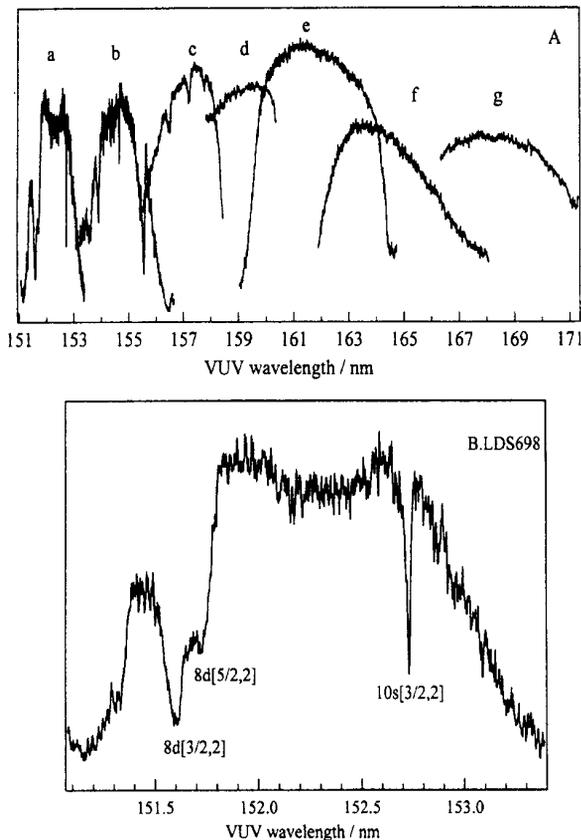


图3 A. 四波混频差频产生的VUV激光强度随波长的变化曲线,第二束激光所选用的染料分别为:a. LDS698; b. DCM; c. RB; d. R6G; e. C540; f. C503; g. C480.  
B. 151.1~153.3 nm内VUV激光强度在一些特定波长处出现共振衰减,将其归结为双光子共振四波和频过程的竞争所致.

- 3 A. Dependences of the VUV intensity on the wavelength generated by four-wave difference frequency mixing process with different laser dyes: a. LDS698; b. DCM; c. RB; d. R6G; e. C540; f. C503; g. C480.  
B. Dips of VUV intensity at certain wavelengths caused by competition of four-wave sum frequency mixing process.

### 3.2 压力优化

对本实验采用的四波混频差频而言,我们可以通过优化实验条件,使产生的VUV激光强度达到最大.对于单一成份的非线性介质,三束激光的波矢量差 $k$ 应与介质密度成正比,即 $k \propto N$ ,结合(1)式和(5)式,四波混频差频产生的VUV激光光强在紧聚焦的条件下与非线性介质密度的关系可表达成:

$$I_{VUV} \propto N^2 e^{-N} \quad (6)$$

其中 $\propto$ 为常数.由此看出,(6)式存在极值,即可以通过调节气体介质的气压,使VUV激光强度达到最大,实现最优化.图4是152.2 nm处VUV光强随Xe气气压的变化曲线,该曲线的变化情况与(6)式基本符合.可以看出,此波长下的最优气压约为3 kPa,压力过高或过低均不利于VUV激光的产生.实验发现,在151~172 nm最优化VUV激光强度所对应的Xe气气压没有明显变化,这可能是介质的折射率在此波长范围内变化不明显所致.图3中每个染料波段的扫描范围内,Xe气气压均保持在2~3 kPa,基本上达到最优化气压条件.

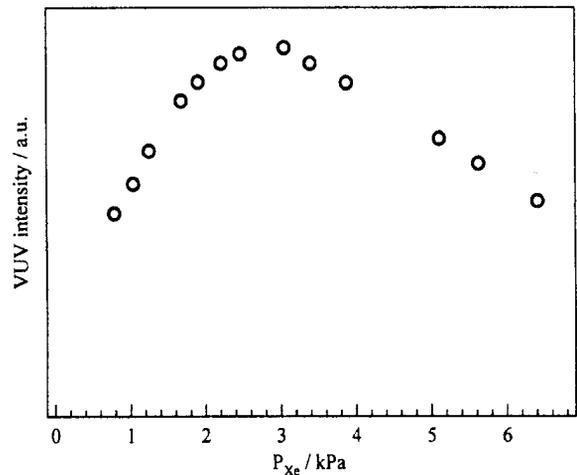


图4 152.2 nm处VUV强度随Xe气气压的变化曲线

图4 Dependence of the VUV intensity on Xe pressure at 152.2 nm

### 3.3 光强起伏

由(1)式看出,VUV激光强度与第一束激光强度的2次方和第二束激光强度的1次方之积成正比.对于我们的实验而言,同时泵浦两台染料激光器的Nd:YAG脉冲激光器的轻微能量起伏,可能会造成四波混频产生的VUV激光具有很大的能量起伏.这是因为第一束激光为染料激光器的倍频输出,其强度应与Nd:YAG激光呈平方关系,最后导致VUV激光能量应与Nd:YAG激光呈5次方关系.通常情况下Nd:YAG激光器的能量起伏为5%左

右,最终导致 VUV 激光的能量起伏可达约 25%。这对于利用 VUV 激光从事分子光谱和解离动力学实验研究是非常困难的。在不至于损坏光学元件的前提下,通过提高两束激光的光强,使得 Xe 原子双光子共振激发过程和 VUV 激光产生过程尽可能地达到饱和,降低 VUV 激光强度对两束激光强度的依赖程度,从而保持 VUV 光强的相对稳定。图 5 是 157.6 nm 处 VUV 光信号强度随第一束 ( $I_{UV}$ ) 和第二束 ( $I_T$ ) 激光强度的变化曲线。可以看出在本实验条件下,  $I_{VUV} \sim I_T^{0.3}$ ,  $I_{VUV} \sim I_{UV}^{1.2}$ , 即 VUV 光强度几乎不随第二束激光变化,与第一束激光的依赖关系也较弱。图 3 中各波段的 VUV 光强度起伏均在 5% 以内,基本上满足使用要求。

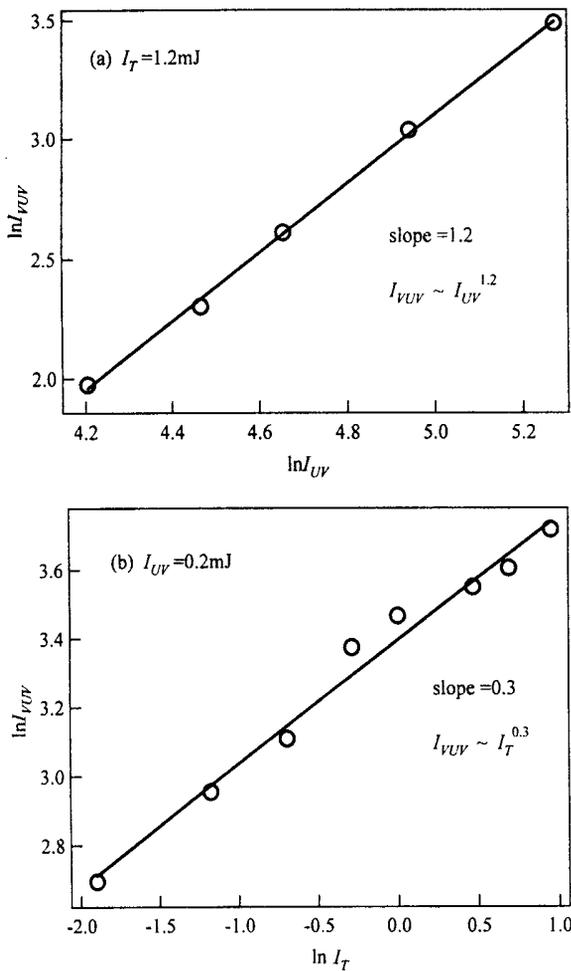


图 5 157.6 nm 处 VUV 光信号强度的变化  
Fig. 5 The dependences of VUV intensity at 157.6 nm

### 3.4 VUV 强度及转换效率的估算

在两束激光基本上达到 VUV 转换饱和条件下,我们对 162 nm 处的 VUV 激光强度和转换效率

进行了估算。对于使用的光电倍增管, 162 nm 处第一级阴极灵敏度为:

$$E = \frac{C_K}{I_{VUV}} = 0.12 \quad (7)$$

其中  $C_K$  为以 mA 为单位的第一级阴极光电流;  $I_{VUV}$  为以 W 为单位的 VUV 辐射强度。为了利用光电倍增管探测强 VUV 激光, 我们通过 LiF 平板表面将约 5% 的 VUV 激光反射至光电倍增管, 用以测量 VUV 激光的强度。即便如此, 光电倍增管仅能施加 -700 V 的工作电压 (正常工作值 -1800 V), 厂家提供的分压电路及其测量数据表明, 此时光电倍增管的增益仅为 10。在取样电阻设为 50  $\Omega$ 、单脉冲能量第一束激光为 0.2 mJ、第二束激光为 1.5 mJ、实验条件最优化情况下, 测量的光电倍增管输出电信号峰值为 30 mV, 由此估算出单脉冲 (10 ns) VUV 激光的强度为 0.1  $\mu$ W。考虑到 VUV 激光所经过的混频池 LiF 密封透镜和 LiF 分光棱镜的衰减, 实际产生的 VUV 激光的强度约为测量值的 2 倍。因此, 对于该实验装置, VUV 激光相对于第一束激光的转换效率约为 0.1%。该转换效率与文献值大体相当<sup>[7]</sup>。

### 3.5 线宽测量

VUV 激光的线宽是通过 CO 分子的 LIF 光谱线宽度确定的。由于实验是采用分子运动、VUV 激光传播和荧光探测器位置三者互相垂直的配置, 分子运动对光谱线造成的 Doppler 谱线加宽可以忽略不计。同时, 由于被 VUV 激光激发至  $A^1$  电子激发态的 CO 分子不存在解离或预解离行为, 其寿命较长 (约为 ns 级), 光谱线的自然寿命加宽也可以忽略不计。因此, 通过 LIF 方法所测量的光谱线宽度应是 VUV 激光的线宽。图 6 中的虚线为超声射流冷却下 CO 分子  $A^1 \rightarrow X^1 + (0-0)$  跃迁带 LIF 光谱中的 R(1) 谱线形状。由于超声射流的转动冷却作用, 使得 R(1) 谱线处不存在其它的谱线。因此, 该谱线宽度完全由 VUV 激光的线宽决定。通过高斯函数拟合该谱线 (实线), 确定出 VUV 激光的线宽度为 0.3  $\text{cm}^{-1}$ 。而我们使用的两台染料激光器的线宽为 0.07  $\text{cm}^{-1}$ , 远小于 VUV 激光的线宽。这种 VUV 激光加宽应是第一束激光的光强饱和效应造成的。在第一束激光的强光场作用下, 可造成 Xe 原子的双光子共振能级 6P 的显著加宽<sup>[8]</sup>, 由 VUV 激光的频率表达式  $\nu_{VUV} = 2\nu_{UV} - \nu_T$ , 该能级宽度对应于 VUV 激光的线宽。

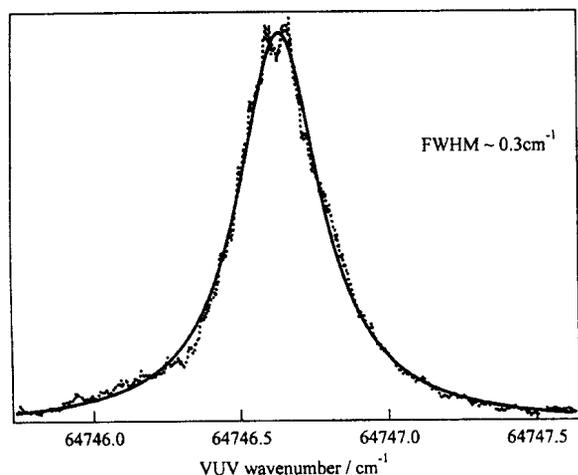


图6 射流冷却下CO分子 $A^1 \Sigma^+(0-0)$ 跃迁带LIF光谱中R(1)谱线(虚线)及其高斯函数拟合(实线)

Fig. 6 The R(1) line-shape (dashed) and its Gaussian fit (solid) of the LIF spectrum of  $A^1 \Sigma^+(0-0)$  band of jet-cooled CO

#### 4 总结

本文报道了对利用双光子共振四波差频技术产生的VUV激光特性的研究. 所产生的151~171 nm可连续调谐的VUV激光, 经估算, 其单脉冲能量约为0.2  $\mu$ J, 转换效率约为0.1%, 并通过光谱确定出VUV激光的线宽为0.3  $\text{cm}^{-1}$ . 此外, 还对VUV激光强度与惰性气体压力、染料激光强度等依赖关系进行了研究. 工作表明, 产生的高强度可调谐VUV激光可以作为研究分子光谱和反应动力学的实验光

源. 除本研究的利用Xe气 $6P[1/2,0] \rightarrow 5P$ 双光子共振产生VUV激光外, 我们还利用Xe气 $7p[3/2,2] \rightarrow 5p(\text{UV} = 225.5 \text{ nm})$ 的双光子共振, 已经得到了140~150 nm的VUV激光. 如果选用Kr气作为非线性介质, 还能使VUV激光波长延伸到120 nm左右. 也就是说, 在我们新建的实验装置上, 以Xe气或Kr气作为非线性介质, 双光子共振四波混频差频产生的可调谐的VUV激光可有效地覆盖120~170 nm.

#### 参考文献

- [1] Mahon R, Tomkins F S. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1982, QE-18: 913
- [2] Henry M, Hutchinson R, Thomas Kenneth J. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1983, QE-19: 1823
- [3] Dobele H F, Ravenkamp M, Ruckle B. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1984, QE-20: 1284
- [4] Kaoru Yamanouchi, Soji Tsuchiya. *J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys.*, 1995, 28: 133
- [5] Hodgson R T, Sorokin P P, Wynne J J. *Phys. Rev. Lett.*, 1974, 32: 343
- [6] Bjorklund G G. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1975, QE-11: 287
- [7] Hibig R, Wallenstein R. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1983, QE-19: 194
- [8] Helber G, Lago A, Wallenstein R. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 1987, 4: 1753