

## 四波混频过程中差频与和频的竞争研究\*

李奇峰, 汪华, 石勇, 戴静华, 刘世林\*\*, 俞书勤, 马兴孝  
(中国科学院选键化学重点实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 在以惰性气体 Xe 为非线性介质, 利用双光子共振四波混频差频 ( $2\text{PR-4WDM}$ ,  $\omega_- = 2\omega_{\text{UV}} - \omega_{\text{T}}$ ) 技术, 产生可调谐相干真空紫外激光 (VUV) 的实验中, 观察到产生的 VUV 在一些特定波长附近出现共振衰减. 这些波长对应着伴随过程四波混频和频的双共振增强. 对四波混频过程进行了比较粗略的定量的处理, 考虑到泵浦光在传播途中的衰减, 得到的结论能很好地解释观察到的差频输出的衰减现象, 差频输出的衰减是由于双共振四波混频和频 ( $\omega_+ = 2\omega_{\text{UV}} + \omega_{\text{T}}$ ) 与差频竞争的结果.

**关键词:** 四波混频; VUV 强度凹陷; 差频与和频的竞争

**中图分类号:** O644 **文献标识码:** A

## The Competition between Two-Photon Resonance Four Wave Frequency Difference and Sum Mixings\*

Li Qifeng, Wang Hua, Shi Yong, Dai Jinghua, Liu Shilin\*\*, Yu Shuqin, Ma Xingxiao  
(Laboratory of Bond Selective Chemistry, Department of Chemical Physics,  
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** Tunable intense Vacuum-Ultraviolet (VUV) laser was generated by two-photon resonant four wave difference frequency mixing ( $\omega_- = 2\omega_{\text{UV}} - \omega_{\text{T}}$ ) in Xenon. In the experiment some resonance attenuations of the VUV were observed at certain difference frequencies. These attenuations occur when the sum frequencies  $\omega_+ = 2\omega_{\text{UV}} + \omega_{\text{T}}$  coincide with excited  $ns$  ( $n = 10, 11$ ) and  $nd$  ( $n = 8 \sim 13$ ) states. The third order linear susceptibility  $\chi^{(3)}(2\omega_{\text{UV}} + \omega_{\text{T}}; \omega_{\text{UV}}, \omega_{\text{UV}} + \omega_{\text{T}})$  is reasonably increased by the double resonance enhancement, so the conversion efficiency of sum frequency mixing can be very high and the power of the pump laser is decreased and thus the difference frequency output is attenuated.

**Key words** Four wave difference frequency mixing, VUV intensity, Competition between frequency-difference and sum mixings

### 1 引言

自 Hodgson 等人首次采用双光子共振四波混频技术以来<sup>[1]</sup>, 已经有许多工作去努力提高产生的 VUV 激光的转化效率和调谐范围<sup>[2,3]</sup>. 利用双光子

共振四波混频方法产生的 VUV 激光, 与同波段的同步辐射光相比较, 具有良好的相干性, 线宽窄, 高强度的优点, 从而可应用于原子、分子、等离子体光谱等研究领域<sup>[4,5]</sup>.

四波混频产生的 VUV 激光强度可以表达为:

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

\*\* Corresponding author, Email: slliu@ustc.edu.cn Received 23 March 2004; in final form 23 December 2004.

$$I_{VUV} \propto N^2 [\chi^{(3)}]^2 I_{UV}^2 I_T F(b \Delta k) \quad (1)$$

其中,  $N$  和  $\chi^{(3)}$  分别为非线性介质的粒子数密度和非线性三阶极化率;  $I_{UV}$  和  $I_T$  分别为所使用的两束激光的强度;  $F(b \Delta k)$  为相位匹配因子, 是共焦参数  $b$  和波矢量差  $\Delta k$  乘积的函数. 在紧聚焦情况下, Bjorklund 给出了  $F(b \Delta k)$  的表达式<sup>[6]</sup>.

采用双光子共振, 即将其中一束泵浦光的频率  $\omega_{UV}$  固定在线形介质双光子跃迁共振频率上, 则能共振增强非线性介质的第三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ , 有效的提高 VUV 激光的转化效率<sup>[1]</sup>. 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  $\omega_{VUV} = 2\omega_{UV} + \omega_T$  和  $\omega_{VUV} = 2\omega_{UV} - \omega_T$ , 见图 1.

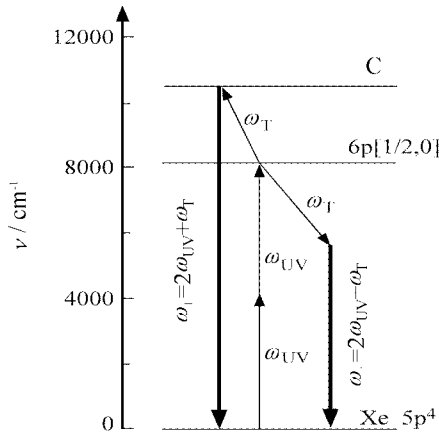


图1 在 Xe 气中产生 VUV 激光的双光子共振四波混频机制  
频率  $\omega_{UV}$  ( $\lambda_{UV} = 249.626 \text{ nm}$ ) 固定在 Xe 双光子跃迁  $5P-6P[1/2,0]$  的共振频率上.

Fig.1 Two-photon resonant four wave mixing scheme in Xe for the generation of VUV laser  
 $\omega_{UV}$  ( $\lambda_{UV} = 249.626 \text{ nm}$ ) is locked at frequency of the two-photon resonant transition  $5P-6P[1/2,0]$ .

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  $\chi^{(3)}$ , 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.

我们新建了一套以惰性气体 Xe 作为非线性介质, 双光子共振四波混频差频产生 VUV 的实验装

置. 其中一束激光的波长 (249.626 nm) 对应于 Xe 原子  $6P[1/2,0] \leftarrow 5P$  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.

在考察 VUV 强度随波长的变化时, 发现产生的 VUV 激光在一些特定波长附近出现共振衰减, 这些波长相对应的伴随过程四波混频和频输出的频率正好对应 Xe 原子  $ns$  ( $n = 9, 10$ ) 或  $nd$  ( $n = 8 \sim 13$ )  $\leftarrow 5P$  的共振跃迁频率. 为此, 我们考虑了泵浦光强度在传播途中的衰减, 对四波混频过程进行了比较粗略的定量处理, 得到的结论是, 双共振四波混频和频的竞争会导致相应差频的转化效率降低, 从而很好的解释了差频输出的共振衰减.

## 2 实验

图 2 是我们新建的产生 VUV 的实验装置简图. 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. 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  $0.07 \text{ cm}^{-1}$ . 其中一台染料激光器 (PRSC-LG-18 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 200  $\mu\text{J}$ . 另一台染料激光器 (PRLC-LG-24 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

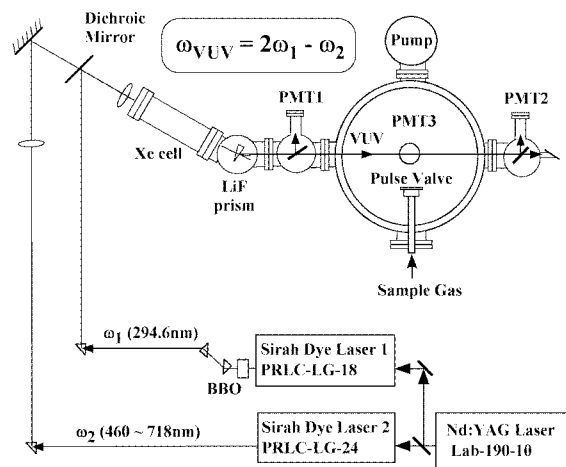


图2 Xe 介质内利用双光子共振四波混频产生 VUV 的实验装置图  
Fig.2 The experimental set-up for generation of VUV via two-photon resonance four-wave frequency difference mixing in xenon gas

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 300 mm 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.

混频池是整个装置关键部件, 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. 该池是一个长为 400 mm、内径为 32 mm 的不锈钢管, 其内充满几百帕到几千帕的 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 170 mm 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 mm × 20 mm 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.

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° 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 LiF 平板的表面反射约 5%, 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.

### 3 结果和分析

以 Xe 气为非线性介质, 利用双光子共振四波混频差频( $\omega_{\text{VUV}} = 2\omega_{\text{UV}} - \omega_{\text{T}}$ )技术, 产生的 VUV 激光可以在 151.0 ~ 177.2 nm 整个光谱范围可调谐. 为此, 选择了七种不同的染料, 使第二束染料激光器的输出波长为 460 ~ 718 nm. 当第二束染料激光器选用的染料为 LDS698、DCM、RB, VUV 在 151 ~ 158 nm, 见图 3, 可以观察到产生的 VUV 激光在一些特定波长附近出现了共振衰减. 这些波长( $\omega_{\text{UV}} = 2\omega_{\text{UV}} - \omega_{\text{T}}$ )对应着频率  $\omega_{\text{T}} = \hbar^{-1}(E_A - E_p)$ , 其中  $E_p$

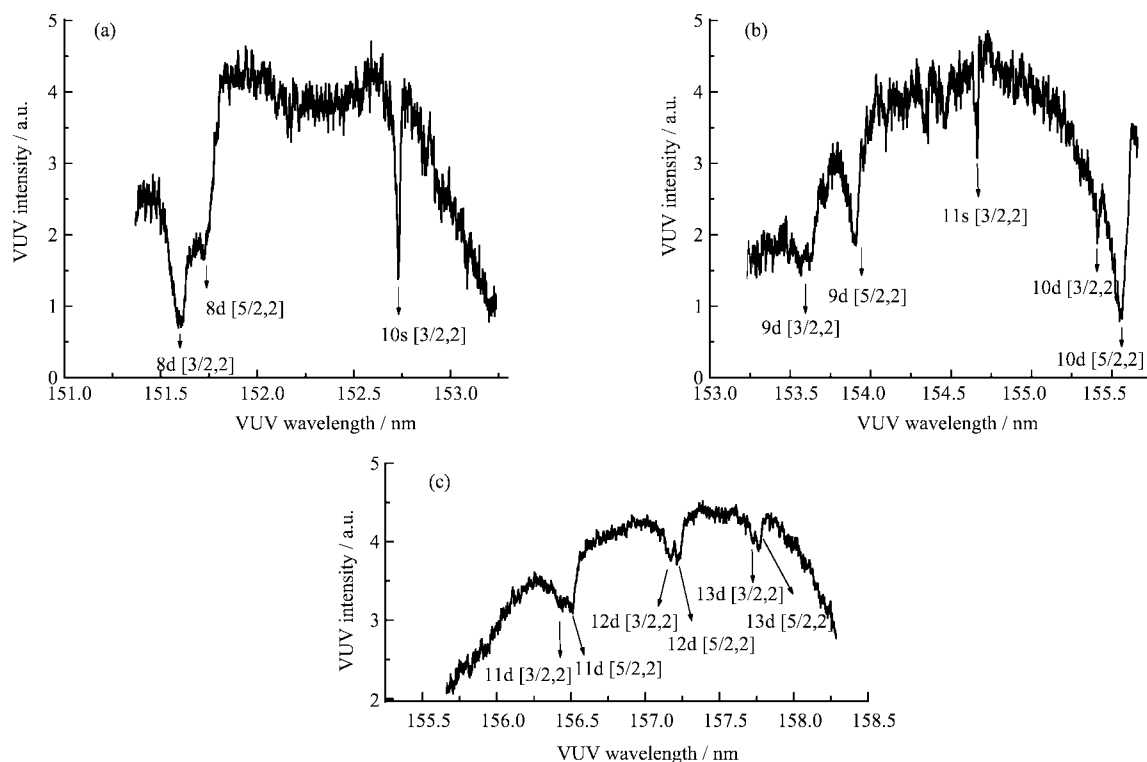


图3 VUV 激光强度随波长的变化曲线

Fig. 3 Dependence of the power of the generated VUV laser with in the wavelength  
 (a)  $\lambda_{\text{VUV}} = 151.3 \sim 153.3 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{T}} = 670 \sim 712 \text{ nm}$ ; dye, LDS698),  $P_{\text{Xe}} = 3.2 \text{ kPa}$ ,  
 (b)  $\lambda_{\text{VUV}} = 153.2 \sim 155.7 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{T}} = 630 \sim 673 \text{ nm}$ ; dye, DCM),  $P_{\text{Xe}} = 1.1 \sim 1.3 \text{ kPa}$ ,  
 (c)  $\lambda_{\text{VUV}} = 155.6 \sim 158.3 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{T}} = 589 \sim 631 \text{ nm}$ ; dye, RB),  $P_{\text{Xe}} = 0.9 \sim 1.2 \text{ kPa}$ .

表示双光子共振能级  $6P[1/2,0]$  的能量,  $E_A$  表示  $ns(n=9,10)$  和  $nd(n=8\sim 13)$  激发能级的能量, 即频率  $\omega_r$  对应着 Xe 原子  $ns(n=9,10)$  或  $nd(n=8\sim 13)\leftarrow 6P[1/2,0]$  的共振跃迁频率. 也就是说, 图 1 中的 C 能级为一个实能级, 对应 Xe 原子  $ns(n=9,10)$  或  $nd(n=8\sim 13)$  激发能级. 在图 3 中, 我们标识了这些共振衰减所对应的激发能级.

Hilber 等人以 Kr 气为非线性介质<sup>[7]</sup>, 利用双光子共振四波混频差频技术, 产生 VUV 激光过程中, 已经观察到类似的共振衰减, 而且随着  $I_T$  的增强越显著, 并对此现象的物理机制展开了讨论. 首先, 他们认为这些共振衰减不是由于相匹配条件的改变而造成的, 因为改变 Kr 气气压不会改变衰减的光谱位置和幅度. 其次, 他们计算了第三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  随频率变化的情况, 虽然可以预言 VUV 输出衰减的存在, 但同时指出 VUV 输出也可能增强, 而实验只观察到 VUV 输出的衰减而没有增强的情形. 最后, 他们考察了共振增强的多光子电离过程对 VUV 输出的影响, 认为双共振增强的和频产生的 XUV 会促进电离速率, 增强的电离过程将降低原子基态的布居, 而减弱差频的输出, 但同步监测的离子信号表明, VUV 输出的衰减并不一一对应离子信号的增强.

为了对差频输出的共振衰减现象作出合理解释, 我们对四波混频过程进行了比较粗略的定量的处理, 处理过程只讨论混频过程中两种不同的转换过程差频与和频的相互影响.

考虑到泵浦光强度在传播途中的衰减, 取

$$\begin{cases} I_+ = B_+ \bar{I}_2 \bar{I}_1^2, & I_- = B_- \bar{I}_2 \bar{I}_1^2 \\ (I_{10} > \bar{I}_1 > I_{1l}, I_{20} > \bar{I}_2 > I_{2l}) \end{cases} \quad (2)$$

式中,  $I_+$ 、 $I_-$  分别为和频输出和差频输出的光强;  $B_+$ 、 $B_-$  则是  $I_+$ 、 $I_-$  随泵浦光强度变化的依赖系数, 由(1)式可知,  $B_+ \propto |\chi_+|^2$ ,  $B_- \propto |\chi_-|^2$ , 其中  $\chi_+ = \chi^{(3)}(2\omega_{UV} + \omega_T; \omega_{UV}, \omega_{UV} + \omega_T)$ ,  $\chi_- = \chi^{(3)}(2\omega_{UV} - \omega_T; \omega_{UV}, \omega_{UV} - \omega_T)$ ;  $I_{10}$ 、 $I_{1l}$ 、 $\bar{I}_1$  分别为第一束泵浦光输入光强、输出光强及传播过程中的平均光强;  $I_{20}$ 、 $I_{2l}$ 、 $\bar{I}_2$  分别为第二束泵浦光输入光强、输出光强及传播过程中的平均光强. 作为粗略的定量处理, 简单的取

$$\begin{cases} \bar{I}_1 = \frac{1}{2(I_{10} + I_{1l})} \\ \bar{I}_2 = \frac{1}{2(I_{20} + I_{2l})} \end{cases} \quad (3)$$

注意到四波混频过程中的能量守恒, 每产生一个和频  $\hbar\omega_+$  光子, 需要两个  $\hbar\omega_1$  光子和一个  $\hbar\omega_2$  光子, 而每产生一个差频  $\hbar\omega_-$  光子, 需要两个  $\hbar\omega_1$  光子并伴生一个  $\hbar\omega_2$  光子, 故

$$\begin{cases} I_{10} - I_{1l} = 2(I_+ + I_-) \\ I_{20} - I_{2l} = I_+ - I_- \end{cases} \quad (4)$$

实验中有  $I_{20} \gg I_{10}$ , 且  $\bar{I}_1 \leq I_{10}$ , 则

$$\frac{I_+ - I_-}{I_{20}} \ll \frac{I_+ + I_-}{I_{10}} \leq 1$$

可取  $\bar{I}_2 \approx I_{20}$ . 联合(3)和(4)式, 求得

$$\begin{cases} \frac{I_+}{I_{10}} = \frac{B_+}{B_+ + B_-} Y(x_0) \\ \frac{I_-}{I_{10}} = \frac{B_-}{B_+ + B_-} Y(x_0) \end{cases} \quad (5)$$

$$x_0 = (B_+ + B_-) I_{20} I_{10},$$

$$Y(x) = \frac{(\sqrt{1+4x} - 1)^2}{4x}$$

当考虑和频有附加共振, 如图 1 中 C 能级为实能级,  $B_+ \rightarrow B_+^*$ , 在这种情况下,  $\chi_+$  因附加的共振而极大增强, 导致  $B_+^*$  的极大增强, 有  $B_+^* \gg B_+$ ,  $B_+^* \gg B_-$ , 将和频存在附加共振时的和频输出光强和差频输出光强分别写成  $I_+^*$ 、 $I_-^*$ , 其中

$$\frac{I_-^*}{I_{10}} = \frac{B_-}{B_+^* + B_-} Y(x_0^*) \quad (6)$$

$$x_0^* = (B_+^* + B_-) I_{20} I_{10}$$

对比和频无附加共振的情形

$$\frac{I_-}{I_{10}} = \frac{B_-}{B_+ + B_-} Y(x_0) \quad (7)$$

有

$$\begin{aligned} \frac{I_-^*}{I_-} &= \frac{B_+ + B_-}{B_+^* + B_-} \frac{Y(x_0^*)}{Y(x_0)} \\ &= \frac{x_0}{x_0^*} \frac{Y(x_0^*)}{Y(x_0)} = \frac{Z(x_0^*)}{Z(x_0)} \end{aligned} \quad (8)$$

$$(Z(x) = \frac{(\sqrt{1+4x} - 1)^2}{4x^2})$$

实际上,  $Z$  为  $x$  的单调下降函数, 由于  $x_0^* > x_0$ , 所以

$$\frac{I_-^*}{I_-} = \frac{Z(x_0^*)}{Z(x_0)} < 1 \quad (9)$$

而另一方面

$$\begin{aligned} \frac{I_+^*}{I_{10}} &= \frac{B_+^*}{B_+^* + B_-} Y(x_0^*) \\ \frac{I_+^*}{I_+} &= \frac{B_+^*}{B_+} \frac{B_+ + B_-}{B_+^* + B_-} \frac{Y(x_0^*)}{Y(x_0)} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\approx \left(1 + \frac{B_-}{B_+}\right) \frac{Y(x_0^*)}{Y(x_0)} \quad (B_+^* \gg B_-) \quad (11)$$

注意到,  $Y$  为  $x$  的单调上升函数, 由于  $x_0^* > x_0$ , 所以

$$\frac{I_+^*}{I_+} \approx \left(1 + \frac{B_-}{B_+}\right) \frac{Y(x_0^*)}{Y(x_0)} > 1 \quad (12)$$

则在和频附加共振情形下, 可得到如下结果

$$\frac{I_-^*}{I_-} < 1, \quad \frac{I_+^*}{I_+} > 1 \quad (13)$$

即差频输出光强会共振衰减, 而相应的和频输出光强会共振增强. 对于差频有附加共振时, 可作类似的处理, 同样差频输出光强会共振增强, 而相应的和频输出光强会共振衰减.

Armstrong 和 Orr 等人的第三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  量子力学表达式表明<sup>[8,9]</sup>, 即使  $\omega_T$  或  $\omega_+$  对应着两个实能级的跃迁频率, 也只会共振增强和频第三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}(2\omega_{UV} + \omega_T; \omega_{LV}, \omega_{LV} + \omega_T)$ , 对差频第三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}(2\omega_{LV} - \omega_T; \omega_{LV}, \omega_{LV} - \omega_T)$  影响可以忽略. 而 Hilber 等人已经排除了相匹配条件的影响. 所以当和频存在附加共振是, 上述推导中假定的条件  $B_+^* \gg B_+$ ,  $B_+^* \gg B_-$  是成立的. 以上粗略的定量处理, 很清楚的揭示了差频输出光强的共振衰减是由于和频的附加共振造成的.

以上处理过程没有计及介质的吸收和发射, 多光子电离等过程的影响, 所以我们并不排除其他因素会导致差频输出光强的衰减. 例如, 增强的电离过程会降低原子基态的布居.

值得一提的是, 从以上的定量处理出发, 可以解释 Hilber 等人观察到的饱和效应—四波混频产生的 VUV 激光光强随着泵浦光光强的增加趋于饱和<sup>[10]</sup>. 也就是说, 泵浦光强度在传播途中的衰减是造成饱和效应的原因之一.

### 参 考 文 献

- [1] Hodgson R T, Sorokin P P, Wynne J J. *Phys. Rev. Lett.*, 1974, **32**: 343
- [2] Mahon R, Tomkins F S. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1982, **QE-18**: 913
- [3] Henry M, Hutchinson R, Thomas Kenneth J. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1983, **QE-19**: 1823
- [4] Kaoru Yamanouchi, Soji Tsuchiya. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, 1995, **28**: 133
- [5] Dobele H F, Ravenkamp M, Ruckle B. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1984, **QE-20**: 1284
- [6] Bjorklund C G. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1975, **QE-11**: 287
- [7] Hilber G, Lago A, Wallenstein R. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1987, **4**: 1753
- [8] Armstrong J A, Bloembergen N, Ducuing J, Pershan P S. *Phys. Rev.*, 1962, **127**: 1918
- [9] Orr B J, Ward J F. *Mol. Phys.*, 1971, **20**: 513
- [10] Hilbig R, Wallenstein R. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1983, **QE-19**: 194