

基于四波混频技术的台式飞秒真空紫外激光光源研究进展

李紫荆^{1,2}, 闫莉莉², 左澎³, 谢良越², 李志强^{2*}, 金兵^{1**}

¹山东大学前沿交叉科学青岛研究院分子科学与工程研究院, 山东 青岛 266237;

²山东大学光学高等研究中心激光与红外系统集成技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266237;

³北京大学环境科学与工程学院, 北京 100080

摘要 在过去的二十多年里,台式飞秒真空紫外(VUV)激光光源技术经历了快速发展,与泵浦-探测技术相结合,在超快光化学领域的应用越来越得到重视。本文介绍了目前搭建台式飞秒 VUV 激光光源最常用的四波混频方法,并对空芯光纤中和光丝中的四波混频的发展做了较为详细的介绍和梳理。

关键词 激光光学; 四波混频; 台式飞秒真空紫外激光器; 超快激发态动力学

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1201007

1 引言

随着飞秒激光技术的发展和商品化飞秒激光器的普及,许多超快光谱技术如瞬态吸收光谱、超快拉曼光谱和超快光电子能谱/影像等已经广泛应用于光诱导反应的超快动力学过程研究^[1-4],推动了物理、化学、生物和材料等科学研究的迅速发展。

目前成熟的商品化飞秒激光器,所提供的飞秒激光波长范围主要限于红外、可见和紫外波段。当待测样品的吸收光谱或者电离能处于波长 200 nm (~6 eV)以下的真空紫外波段时,商品化的飞秒激光脉冲便不足以实现单光子激发/电离待测样品。若依靠长波长激光的双光子或者多光子吸收方法,其激发/电离效率与单光子过程相比则非常低。

近二十年来,利用商用化飞秒激光器(如 Ti:sapphire 激光器),在实验室中搭建小型化的台式飞秒真空紫外(VUV)激光光源的技术发展迅速。该方法通常将商用飞秒激光器的基频光(以 ω 表示,下同)经一定频率转换,先制备出特定波长的飞秒激光脉冲作为驱动光,然后利用驱动激光与介质的非线性作用,将长波长的飞秒光经高次谐波、四波混频

和韧致辐射等过程制备出短波长的飞秒激光。目前,台式飞秒激光光源的输出波长已经扩展到了飞秒极紫外^[5]、飞秒软 X 射线^[6-7]和飞秒硬 X 射线^[8-9]波段,并在原子分子物理和材料领域的研究中取得许多进展^[10]。以利用台式飞秒 VUV 激光器研究水的超快动力学为例,2019~2020 年报道了多项研究成果,如 2020 年 Svoboda 等^[11]利用 133 nm 和 80 nm 飞秒激光首次描述了关于辐射化学/辐射损伤首要步骤的复杂性。又如 2020 年, Yamanmoto 等^[12]利用 133 nm 和 160 nm 飞秒激光发现了水合电子的超快孪生复合过程。以及 2019 年 Gartmann 等^[13]利用 10.9 eV (~113.7 nm)飞秒激光发现中性水团簇(H_2O)_n 中水合电子的性质在 $n = 300$ 时“竟然”已经非常接近水中水合电子的性质。这些成果的集中发表凸显了这种小型化的台式飞秒 VUV 激光器已经成为超快化学动力学领域的科研利器。正如加州大学圣迭戈分校的 Oleg Shpyrko 教授盛赞台式软 X 射线光源的那样“If you have one of these in your own lab, you can dream up an experiment and try it tomorrow.”^[14]。

本文主要面向非光学或者非强场物理背景的超

收稿日期: 2021-03-01; 修回日期: 2021-04-11; 录用日期: 2021-05-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21873114)、分子反应动力学国家重点实验室开放课题

*E-mail: lzq@sdu.edu.cn; **E-mail: jinbing@sdu.edu.cn

快化学动力学工作者,针对超快分子反应动力学研究的需要,着重针对国际上的高能、高重复频率的台式飞秒 VUV 激光器的设计/工作原理,特别是目前最为常用的 5ω (五倍频) 和 6ω (六倍频) 飞秒 VUV 激光光源的技术发展,进行了较为详细地介绍,最后简明讨论了台式飞秒 VUV 激光器的未来发展趋势。

2 理论基础

2.1 非线性介质的选择

超强飞秒激光具有超高的峰值功率,当此类强激光辐照原子/分子时,会产生一系列新奇的非线性现象^[15-16]。这是因为,强激光在非线性介质中传播时,会将非线性介质极化,其极化强度与激光场强相关,表示为

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(\omega) + \chi^{(2)} E(\omega_1)E(\omega_2) + \chi^{(3)} E(\omega_1)E(\omega_2)E(\omega_3) + \dots], \quad (1)$$

式中: P 为极化强度; ϵ_0 为真空介电常数; $\chi^{(1)}$ 为线性极化率; $\chi^{(n)}$ 为 n 阶非线性极化率。

非线性晶体等固体介质具有较大的非线性系数,红外和可见飞秒激光很容易通过倍频/和频过程在晶体中实现频率上转换。然而,对波长小于 200 nm 的飞秒 VUV 激光,固体介质用作非线性介质存在诸多缺点:多色光传输过程中的群速度色散和相位失配、真空紫外光穿透率低和较长的紫外截止频率等。例如,最常用的偏硼酸钡(BBO)和频晶体,其紫外端截止频率约为 189 nm。其他如 LiB_3O_5 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 KB_5 晶体等,紫外截止频率分别低至 172.7 nm、170.3 nm 和 166 nm^[17],而 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 晶体可获得的最短波长约 156 nm^[18]。目前,已有新型固体材料被证实可用于产生 VUV 激光输出,如 2016 年 Trabs 等^[19]利用固体 SrB_4O_7 通过倍频方式得到了截止频率可达 121 nm 的飞秒 VUV 激光;又如利用 TiO_2 纳米结构阵列通过三倍频技术产生了 185 nm 的 VUV 激光,重复频率可达 200 kHz^[20];2020 年 Konishi 等^[21]利用纳米介质膜作为非线性介质获得了调谐范围覆盖 146~190 nm 的千赫兹飞秒 VUV 激光光源,在 157 nm 附近的光通量可达每脉冲 10^7 个光子。然而这些新型固体非线性介质的研究仅有零星报道,且据作者所了解,尚未见基于此方案进行超快动力学的报道。因此,本文不再对非线性固体介质的工作进行介绍。另外,本文中提到的 VUV 激光如果不加说明一般指的是波长短于 200 nm 的电磁波,下同。

相比于以上谈到的固体介质,惰性气体的中心对称结构导致其 $\chi^{(2)}$ 为零,不能发生二阶非线性过程,而其 $\chi^{(3)}$ 不等于零,能发生三阶非线性过程。通常而言,三阶非线性过程的效率要远低于二阶过程,并且气体原子的数密度相比固体介质小好几个量级,因此,惰性气体中三阶非线性过程效率非常低。尽管如此,目前台式飞秒 VUV 激光器仍是以惰性气体为非线性介质。这是因为:1) 惰性气体在 VUV 波段具有低吸收系数和低色散;2) 惰性气体原子的电离阈值较高,受热积累效应小,变相提高了紫外截止频率;3) 在气相条件下,飞秒 VUV 激光可以完全避免透射固体材料(非线性晶体或者透镜),减少了损耗和额外色散(可参见 3.3.2 章节及相关文献);4) 可利用空芯光纤/光丝等多种方法延长激光场与气体介质的相位匹配长度,通过维持长距离的相位匹配,弥补气体原子数密度低的缺点。

2.2 气相中四波混频方法

四波混频是一种三阶非线性过程,利用三束驱动激光(其波矢量分别为 \tilde{k}_1 、 \tilde{k}_2 和 \tilde{k}_3 ,频率分辨为 ω_1 、 ω_2 和 ω_3)通过与非线性介质的相互作用,产生第四道激光束(波矢量和频率分别为 \tilde{k}_4 和 ω_4),如图 1 所示。

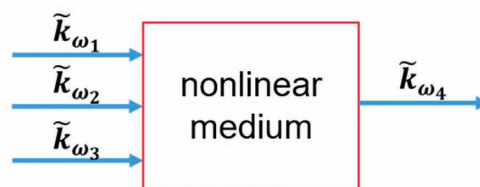


图 1 四波混频原理示意图

Fig. 1 Schematic of four-wave mixing

四波混频过程一般要求非线性介质应具有非零的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ (常为惰性气体),并且要求同时满足能量守恒和动量守恒,

$$\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = \omega_4, \quad (2)$$

$$\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 = \omega_4, \quad (3)$$

$$\omega_1 - \omega_2 - \omega_3 = \omega_4, \quad (4)$$

$$\tilde{k}_1 + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_3 + \tilde{k}_4 = 0. \quad (5)$$

因此,经四波混频产生的 VUV 激光强度与气体原子数密度、三阶非线性系数以及相位匹配因子有关,可以用公式表示为^[22]

$$I_{\text{VUV}} \propto N^2 (\chi^{(3)})^2 I_1 I_2 I_3 F(b\Delta k), \quad (6)$$

式中: I_{VUV} 表示四波混频得到的 VUV 激光强度; N 代表气体原子数密度; $\chi^{(3)}$ 表示三阶非线性极化率, $I_{n=1\sim 3}$ 表示驱动激光束强度; b 代表共焦参数 $b = 2\pi\omega_0 n / \lambda_0$; Δk 是相位失配 $\Delta k = k_{\text{VUV}} - (\tilde{k}_1 +$

$\vec{k}_2 + \vec{k}_3$); $F(b\Delta k)$ 表示相位匹配因子。从(6)式可以看出,要提高四波混频过程的转换效率,可以增加气体原子数密度、提高激光光强、使用高 $\chi^{(3)}$ 介质、优化相位匹配条件 $F(b\Delta k)$ 以及延长激光与非线性介质的相位匹配长度。

2.2.1 四波混频中的相位匹配

2.2.1.1 非共线四波混频的相位匹配

以氙气中的非共振四波混频 $3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$ (差频)为例。其中, ω 代表 Ti:sapphire 激光器的基频光(中心波长为 800 nm), 3ω 代表三倍频激光(波长为 267 nm), 3ω 和 ω 是四波混频过程的两束驱动激光, 5ω 为四波混频过程新产生的五倍频激光(波长为 160 nm)。三种光子的波矢量分别为 $\vec{k}_{5\omega}$ 、 $\vec{k}_{3\omega}$ 和 \vec{k}_ω , 波矢量标量的定义是 $k = 2\pi n/\lambda$, n 是折射率, λ 是波长, 如图 2 所示。

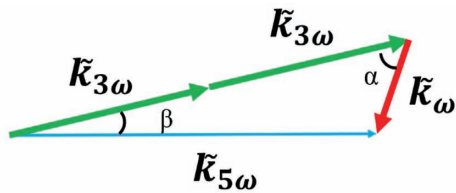


图 2 非共线四波混频的几何相位匹配示意图

Fig. 2 Schematic of geometric phase matching of non-collinear four-wave mixing

在任一氙气压强下, 满足几何相位匹配的条件可用公式表示为

$$\vec{k}_{5\omega} = \vec{k}_{3\omega} + \vec{k}_{3\omega} - \vec{k}_\omega. \quad (7)$$

飞秒激光在氙气中传播时, 激光束的折射率 n 与氙气压强相关, 如 Sellmeier 方程所示^[23],

$$n^2 = (\lambda, P, T) = 1 + \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \left[\frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2} \right]_{P_0 T_0}, \quad (8)$$

式中: λ 的单位是 μm ; $P_0 = 1000 \text{ mbar}$; $T_0 = 273 \text{ K}$; B_1, B_2, C_1 和 C_2 是压强 $P = 1000 \text{ mbar}$ 且温度 $T = 273 \text{ K}$ 时的系数。对于氙气, $B_1 = 20332.29 \times 10^{-8}$, $C_1 = 206.12 \times 10^{-6}$, $B_2 = 34458.31 \times 10^{-8}$, $C_2 = 8.066 \times 10^{-3}$ 。

2.2.1.2 共线四波混频过程中的相位匹配

共线过程本身无法获得严格的几何相位匹配, 通常依靠古依相位偏移来获得相位匹配的最佳位置。Bjorklund 等^[24]指出, 在共线情况下, 当满足 $|b\Delta k|_{\text{opt}} \approx 2$ 时四波混频可以达到最高效率。其中, b 代表共焦参数 $b = 2\pi\omega_0^2 n/\lambda_0$, Δk 是相位失配 $\Delta k = k_{5\omega} - (k_{3\omega} + k_{3\omega} - k_\omega)$ 。例如, Beutler 等^[25]利用氙气光丝中共线四波混频 $k_{5\omega} = k_{3\omega} + k_{3\omega} - k_\omega$ 过

程产生飞秒 5ω 激光实验中, 激光束束腰测量值约为 $65 \mu\text{m}$, 共焦参数约为 3.3 cm , 实验测得最佳氙气压力约为 28 mbar , 代入公式后得到 $|b\Delta k|_{\text{opt}} = 1.8$, 与上述理论所预测的最佳值非常接近。

2.2.2 延长相位匹配长度

Misoguti 等^[26]和 Fuji 等^[27]分别利用空芯光纤和飞秒激光光丝延长了激光-惰性气体的相位匹配长度, 进而补偿低分子数密度因素, 成功制备出超快 VUV 激光。

2.2.2.1 空芯光纤的四波混频

空芯光纤本身要求激光束共线输入, 不能通过调节多束激光束的角度来实现最佳几何相位匹配, 但是其最佳理论相位匹配仍是 $\Delta k = 0$ 。沿光纤传播方向上的传输常数 k 包含了真空、气体、自由电子和波导等四个因素带来的色散变化, 可以表示为^[28]

$$k = \frac{2\pi n(\lambda)}{\lambda} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{u_{\text{nm}} \lambda}{2\pi a} \right)^2 \right] \approx \frac{2\pi}{\lambda} + \frac{2\pi N_a \delta(\lambda)}{\lambda} - N_e r_e \lambda - \frac{u_{\text{nm}}^2 \lambda}{4\pi a^2}, \quad (9)$$

式中: λ 是光纤中传播的激光波长; N_a 是原子数密度; N_e 是电子数密度; r_e 是经典电子半径; $\delta(\lambda)$ 与该波长的折射率相关且包含气体色散函数; 折射率 $n(\lambda) = 1 + N_a \delta(\lambda) - N_e r_e \lambda^2 / 2\pi$; u_{nm} 是与光纤中光传播模式相关的常数; a 是光纤内径, 光纤的激光横模模式由光纤纤芯直径和数值孔径决定, 不会因热变形而变化, 易保持单横模传输。以光纤中四波混频过程 ($2\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 3\omega$) 为例, 两束激光采用相同的激光模式, 此时整个过程的相位失配可以描述为

$$\Delta k = \left[2\pi N_a \left(\frac{\delta_3}{\lambda_3} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} - \frac{2\delta_2}{\lambda_2} \right) \right] - \left[\frac{u}{4\pi a^2} (\lambda_3 + \lambda_1 - 2\lambda_2) \right], \quad (10)$$

式中, 右边第一项是材料相位失配, 第二是模式相位失配。从(10)式可知, 仅考虑沿光纤传播方向这一维的条件下, 波导传输相位随距离是线性变化的, 相位匹配理论上可以延长到任意距离。因此, 空芯光纤可以用来提高长距离的相位匹配效率, 弥补气相中介质分子数密度普遍较低造成的低转化效率的缺陷, 提升频率上转换效率。此外, 在实验中, 要达到最佳的频率上转换效率, 通常需要对光纤中气体压力、惰性气体种类、光纤内径和长度以及激光横模模式等实验条件进行仔细考量, 更详细的介绍可以参见文献[28-29]。

2.2.2.2 飞秒光纤中的四波混频

当激光脉冲功率高于某一个临界值后,飞秒激光在气体介质中可以形成长且稳的明亮丝状激光通道,即飞秒光纤。目前普遍认为飞秒光纤的产生来源于强飞秒激光的自聚焦效应^[30]与电离气体形成等离子体的散焦效应之间的动态平衡。

1)自聚焦效应。强飞秒激光在空气中传输时,光克尔效应导致介质折射率会随入射光光强的改变而变化^[31],

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (11)$$

式中: n 和 n_0 分别是有/无激光作用下的空气折射率; I 是激光光强; n_2 是非线性折射率系数; $n_2 I$ 表示引入激光后空气折射率的变化量。对于高斯光束,越接近光束中心,光强越高, n 也就越大。因此,在空间上气体介质对入射光束呈现正透镜效果,激光传播过程中激光被不断的聚焦。同时由于飞秒激光传播过程中的群速度失谐和线性色散等原因,只有当激光功率超过自聚焦功率阈值时,才会出现激光自聚焦现象,例如在空气中,自聚焦功率阈值约为几个 GW。

2)散焦效应。强飞秒激光自聚焦后,电离气体介质产生等离子体,等离子体对介质折射率的影响可用下式描述为^[31]

$$\Delta n_p = -\frac{2\pi e^2 N_e}{m_e \omega_0^2}, \quad (12)$$

式中: e 和 m_e 分别为电子的电量和质量; N_e 为等离子体中的电子密度; ω_0 为飞秒激光脉冲的中心频率。由(11)式可知,越靠近激光光斑中心,光强越大, N_e 也就越大,折射率降低越多。

因此,在空间上等离子体对激光呈现散焦效果,等离子体的出现开始抵消激光的自聚焦效应,并迅速实现两者的动态平衡。之后激光在较长传播距离内得以保持较强功率(钳制功率)并进行稳定的传播,在激光光路上呈现明亮的飞秒光纤(直径约百微米)。当驱动激光束之间满足四波混频的相位匹配条件(见 2.2.1 所述)时,飞秒光纤的形成可以大幅延长四波混频等非线性过程的相干作用距离,进而显著提升频率上转换效率。

2.2.3 直接四波混频和级联四波混频

2.2.3.1 直接四波混频方案

顾名思义,直接四波混频就是一步直接完成的四波混频过程,例如将 3ω 和 ω 飞秒激光通过差频过程 $3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$ 产生 5ω 飞秒 VUV 激光。整个过程要求满足能量和动量守恒,并在最佳几何相位匹配条件($\Delta k = 0$)下获得最强 5ω 飞秒 VUV 激光输出。

2.2.3.2 级联四波混频方案

级联四波混频过程中往往包含了多个直接四波混频过程,它们之间存在着顺序关系或者竞争关系。以 ω 和 2ω 为驱动光产生飞秒 VUV 激光的过程为例。首先,通过 $2\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 3\omega$ 过程(此过程效率最高)产生 3ω ,随后依据相位匹配条件的不同, $3\omega + 3\omega - 2\omega \rightarrow 4\omega$ 以及 $2\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 4\omega$ 这两个直接过程都有可能成为 4ω 主要过程;而随后的 5ω 和 6ω 等的产生就有更多种可能通道。因此,飞秒 VUV 激光最大产率处的相位匹配条件通常是多个直接四波混频过程相互影响的结果,很难准确预测最佳的相位匹配条件及各个直接过程的贡献。但是,该方法在实验上操作较为简单,可以方便获得更高频率的飞秒 VUV 激光,甚至同时获得相干的两束飞秒激光组合(如 5ω 和 4ω 组合等)用于飞秒时间分辨的光谱研究。但是,当向更短波长延伸时,级联四波混频方法获得的单脉冲能量下降很快。例如,2014 年,Horio 等^[32]的光丝-级联四波混频结果显示,相比于 5ω 的能量(100 nJ/pulse),可利用的 7ω 激光(波长为 133 nm)能量仅约几个 nJ。

2.2.4 气相中三次谐波产生方法

三次谐波产生可以认为是四波混频过程的一种特殊形式。由于三次谐波产生不要求介质必须是非中心对称结构,理论上几乎所有介质都可以发生三次谐波产生过程。而且,在激光功率密度超过 10^{13} W/cm² 的光丝中会高效地产生入射激光的三次谐波($\omega + \omega + \omega \rightarrow 3\omega$)。2002 年,Akzobek 等^[33]指出,光丝中的三次谐波产生过程存在着自相位匹配的现象,并可以在较长距离传输过程中保持这一特性,位相失配较少。尤其是当需要产生更短波长飞秒 VUV 激光时,利用光丝-三次谐波产生方式更容易获得较高的单脉冲能量。例如,利用三次谐波产生方法可以高效地制备高单脉冲能量的飞秒 6ω 激光^[34]和 9ω 激光^[35]。

最后,需要指出的是,在台式飞秒 VUV 激光器的早期研发过程中,科研人员还使用了基于高次谐波产生(HHG)^[36-37]的技术方案^[38],利用该方案的台式飞秒 VUV 激光器也成功地用于激发态分子超快动力学的研究^[39]。但是该方案实现的能量上转化效率较低,并且需要高单脉冲能量的激光器作为驱动激光源。目前,基于 HHG 的研究主要集中在高能光子方向[能量范围可达极紫外(EUV)波段和软 X 射线波段]和阿秒脉冲产生^[10]等方向,且该技术更多地被用作高重复频率(例如 10 kHz 以上)的台式飞秒 EUV

激光光源的技术方案^[5],以及用于建造台式超快软 X 射线激光器^[6-7]。鉴于此,本文将不再对基于该方案的台式飞秒 VUV 激光光源做详细介绍。

3 台式飞秒 VUV 激光器的研制实例

3.1 共振/近共振四波混频

激光频率正好对应于气体原子基态与激发态的

能级差时,称两者发生了共振,此时非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 会有几个量级的提高。因此,早期研制飞秒 VUV 激光器时,为提高 $\chi^{(3)}$,就采用了双光子近共振激发惰性气体原子的方式。下面以 Wittmann 等^[40]的设计方案为例做一简要介绍,如图 3 所示。

整个原理的出发点是基于 193.5 nm(来自 ArF 激光器)的双光子能量与氩原子基态到 4p 态

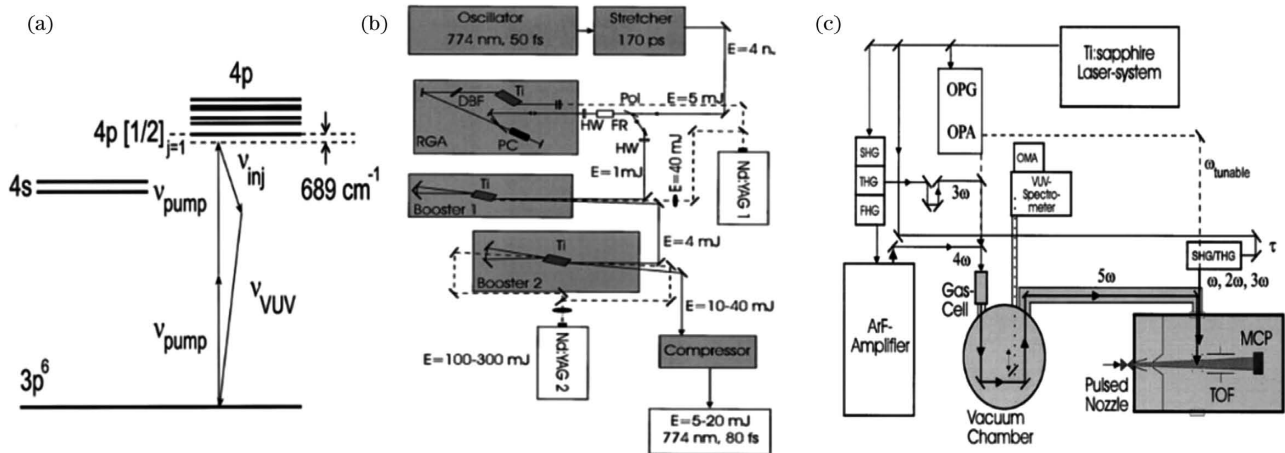


图 3 双光子近共振四波差频产生飞秒 VUV 脉冲的示意图。(a)氩气中双光子近共振四波差频原理示意图;(b)中心波长 774 nm 的飞秒激光系统原理图;(c)产生可调谐飞秒 VUV 激光光源系统及飞秒光检测系统^[40]

Fig. 3 Schematic of the generation of femtosecond VUV pulses by two-photon near-resonant four-wave difference-frequency mixing. (a) Schematic of two-photon near-resonant four-wave difference-frequency mixing in argon; (b) schematic of a femtosecond laser system with a center wavelength of 774 nm; (c) schematic of tunable femtosecond VUV laser source system and femtosecond light detection system^[40]

($4p[1/2]_{j=1}$)跃迁的近似共振($\Delta\nu = 689 \text{ cm}^{-1}$),如图 3(a)所示。他们首先搭建了基频光中心波长约 774 nm(ω)的激光器系统(重复工作频率为 10 Hz,时间宽度为 80 fs,最高单脉冲能量可达 20 mJ)^[40][图 3(b)],经四倍频后获得 $\lambda = 193.5 \text{ nm}$ (4ω)的飞秒光($10 \mu\text{J}$, $\sim 170 \text{ fs}$),之后引入 ArF 放大器中进行放大,得到 2 mJ 的基频光(250 fs)[图 3(c)]。最后,将高能的 4ω 与 3ω 激光(150 fs, $100 \mu\text{J}$)一起入射到氩气中,双色激光束之间的夹角约 0.4° ,最终,获得了单脉冲能量高达百纳焦的飞秒 155 nm(5ω)激光(300 fs)。此外,利用 3ω 、 2ω 和 ω 分别作为第二束驱动激光,还得到了 155 nm(5ω)的激光($4\omega + 4\omega - 3\omega \rightarrow 5\omega$)、129 nm(6ω)激光($4\omega + 4\omega - 2\omega \rightarrow 6\omega$)和 110 nm(7ω)的激光($4\omega + 4\omega - \omega \rightarrow 7\omega$)。利用光参量放大器的信号光(约 445~700 nm)作为第二束驱动激光时,得到了 112~123 nm 范围内可调谐的飞秒激光;当利用光参量放大器的空闲光(约 865 nm~ $3 \mu\text{m}$)作为第二束驱动激光时,得到了 102~110 nm 的可调谐飞秒激光^[40-41]。

需要指出的是,近共振四波混频方法依赖于双

光子能量必须接近非线性介质的某一激发态能级,因此必须使用特定波长的飞秒激光进行近共振激发,例如本文中选用的 193.5 nm 飞秒激光。此外,为保证相位匹配,只有特定波长附近较窄光谱范围的光子才能参与四波混频,导致共振/近共振四波混频的带宽利用率非常低,也限制了飞秒 VUV 激光的波长范围。最后,借助准分子放大器放大能量的同时又牺牲了激光束的时间宽度。因此,利用共振/近共振四波混频方法虽然可以明显提高 $\chi^{(3)}$,但是需要利用高能的飞秒激光器作为驱动源,并搭建配套的飞秒激光放大系统,而且获得的飞秒 VUV 激光的时间宽度也较宽。

从理论上讲,借助于飞秒激光脉冲的高峰值功率和窄时间宽度特性,非共振四波混频可以提供足够带宽的飞秒脉冲甚至可以产生少周期脉冲。但是,如果要想实现高效的频率上转换,还需要额外的方法去实现并维持相位匹配,才能获得足够高的飞秒 VUV 激光的单脉冲能量,而空芯光纤和飞秒光丝正好提供了这种可能。因此,目前台式飞秒 VUV 激光器主要利用空芯光纤/飞秒光丝中的非共振四

波混频原理搭建。

3.2 空心光纤中共线-非共振四波混频

3.2.1 级联四波混频方案

2001 年, Misoguti 等^[26]将空芯光纤中的氩气作为非线性介质, 利用 Ti : sapphire 激光器 (800 nm, 1 kHz, 1 mJ, 25 fs) 的 ω 和 2ω 激光做驱动光, 通过级联四波混频方法产生了超快 5ω 激光, 如图 4 所示。首先将 ω 总能量的 70% 经 BBO 倍频得到 2ω , 剩余 30% 的 ω 与 2ω 合束后共线聚焦到充

有 Ar 的熔石英空芯光纤 (内径 125 μm) 中。飞秒 ω 和 2ω 激光首先通过直接四波差频得到 3ω ($2\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 3\omega$), 然后新生成的 3ω 与 2ω 经直接四波混频过程 ($3\omega + 3\omega - 2\omega \rightarrow 4\omega$) 得到 4ω 激光, 光谱带宽约 4.9 nm, 其强度近似于 3ω 强度的 10%; 随后, 飞秒 5ω 激光可能经以下三个过程产生: $3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$, $4\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 5\omega$ 或者 $4\omega + 3\omega - 2\omega \rightarrow 5\omega$ 。最后, 5ω 激光的强度近似于 3ω 强度的 0.1% (4ω 强度的 1%), 其光谱带宽约 6.3 nm。

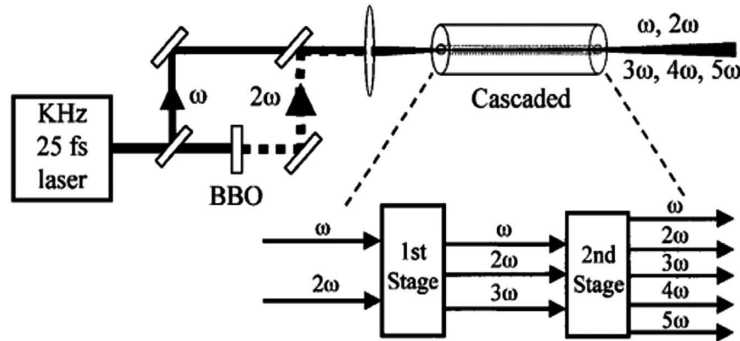


图 4 空芯光纤中级联四波混频示意图^[26]

Fig. 4 Schematic of cascaded four-wave mixing in hollow-fiber^[26]

3.2.2 直接四波混频方案

早在 1999 年, Durfee 等^[43]就利用空芯光纤中直接四波混频过程 ($2\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 3\omega$) 成功实现了超快 3ω 激光 (277 nm, 8 fs, 1 μJ , 1 kHz); 后来 Jailaubekov 等^[44]又进一步提升了 3ω 激光能量 (25 fs, 8.5 μJ , 1 kHz)。2007 年, Tzankov 等^[42]经直接四波混频过程 $3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$ 产生超快 5ω , 如图 5 所示。实验中, 将 ω (135 fs, 0.25 mJ, 1 kHz) 和 3ω (268 nm, 135 fs, 0.35 mJ) 激光聚焦后 (65 μm) 耦合进光纤中, 所用的空芯光纤内径为 100 μm 、长为 25 cm, 所获 5ω 能量最高仅 50 nJ, 此时光纤内氩

气压力为 28 Torr (1 Torr = 133.322 Pa)。

为了获得更高单脉冲能量的飞秒 VUV 激光, 最简单的方法就是增加空芯光纤中的气体压强^[42]。但是, 高压的空芯光纤中输出的 VUV 激光将不再处于 EH_{11} 模, 而是更高阶横模, 而高阶模式激光在光纤传输中将遭受更大的损耗。因此, Tzankov 等对实验进行了改进: 首先, 缩小入射激光束的光斑大小, 增加耦合到高阶模的驱动激光能量; 其次, 将空芯光纤 (内径 < 200 μm) 内层镀铝膜, 减小高阶横模在传输过程中的反射损失; 最后, 在最佳的氩气压力约为 150 Torr 时, Tzankov 等获得了高达 600 nJ 的超快 5ω 激光 (< 200 fs, EH_{12})。作为对比, 未镀铝膜的空芯光纤中获得的能量 ~ 250 nJ (氩气最佳压力约为 125 Torr 和 95 Torr)。相比于 Misoguti 等^[26]报道的 0.1% 的转化效率, Tzankov 等^[42]的方案将转换效率提升了两个量级, 并指出该方案的成功归因于两点: 1) 空芯光纤内层镀铝膜, 减少损耗; 2) 增加非线性介质压力, 采用更高阶的波导模式。必须再次指出, 对于相同输出波长, 直接四波混频过程比级联四波混频方法的效率要更高。

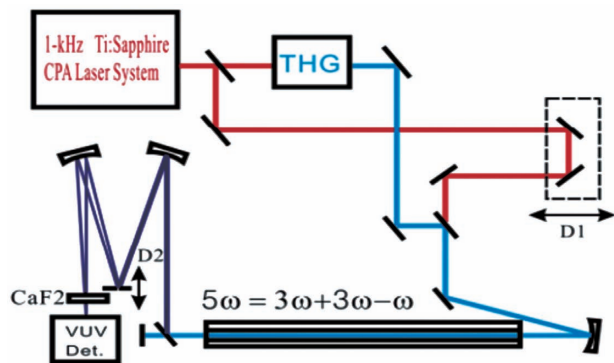


图 5 利用空芯光纤中的直接四波混频过程产生飞秒 VUV 激光示意图^[42]

Fig. 5 Schematic of femtosecond VUV laser generated by direct four-wave mixing process in hollow-fiber^[42]

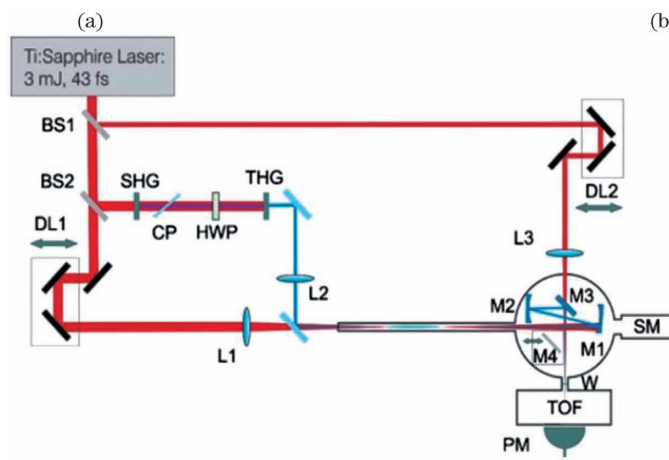
3.3 光丝-四波混频技术

3.3.1 直接四波混频方案

1) 共线型

2010 年, Beutler 等^[25]通过在光丝中直接四波

混频过程($3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$)产生了飞秒 5ω 激光, 实验中用的是 Ti:sapphire 激光器(800 nm, 3 mJ, 43 fs, 1 kHz), 如图 6(a)所示。他们将 3ω (266 nm, 200 μ J, 100 fs)和 ω (1 mJ)分别聚焦后共线打入一个充有氙气的管子中, 最高 5ω 激光能量为 240 nJ,



此时氙气压力为 28 Torr。之后 5ω 、 ω 和 3ω 经一个厚度仅 0.1 mm 的 MgF_2 窗片后进入高真空腔体, 经多个高反(160 nm)镜片后得到纯净的飞秒 VUV 激光。通过 5ω 与 ω 激光束实现 $1 + 3'$ 非共振电离 Xe 气, 测得 5ω 的时间宽度约为 42 fs。

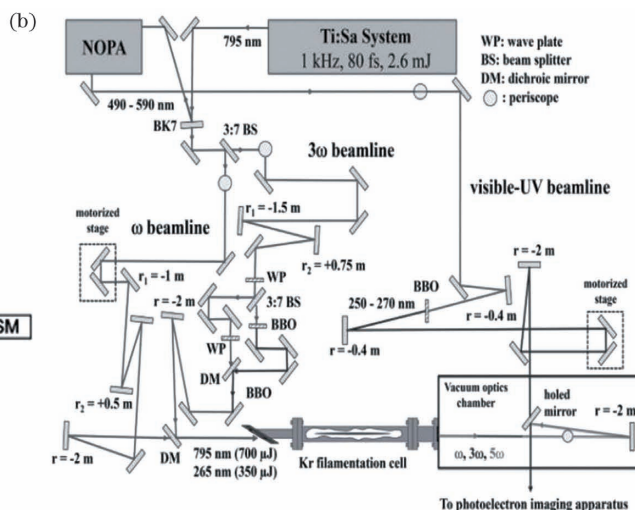


图 6 飞秒 VUV 激光源。(a)利用氙气中直接四波混频 $3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$ 过程的飞秒 VUV 激光源及检测系统^[25];

(b)利用氙气中直接四波混频 $3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$ 过程的飞秒 VUV 激光源系统^[45]

Fig. 6 Femtosecond VUV laser source and detection system^[25] using the direct four-wave mixing process $3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$ in argon; (b) femtosecond VUV laser source system^[45] using the direct four-wave mixing process $3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$ in krypton

2015 年, Bartlett 等^[45]将 3ω (265 nm, 40 fs, 350 μ J, 1 kHz)和 ω (795 nm, 700 μ J, 1 kHz)共线聚焦到 Kr 气(15 Torr)中, 利用光丝-共线四波混频 $3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$ 得到更高能量的飞秒 5ω 激光(Kr 气管子末端约为 600 nJ), 见图 6(b)。他们的结果显示, 相比常用的 Ar 和 Ne 气体, 以 Kr 气为非线性介质可以获得更高的频率上转换效率。

2) 非共线型

Ghotbi 等^[46]提出的非共线直接四波混频方案利用了 Beutler 等^[25]的装置并做了修改和优化。Ghotbi 等首先验证了光丝-共线直接四波混频过程 $3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$, 实验原理如图 6(a)所示。将 3ω (220 μ J, 100 fs, 1 kHz)和 ω (800 μ J, 1 kHz)分别聚焦后, 共线打入一个充满氙气的管子中, 两激光束满足空间和时间重合的情况下, 可以获得长度超过 10 cm 的明亮光丝。在共线情况下, 调节氙气压力以获得最强 5ω 激光输出。随后, 改变 3ω 和 ω 激光束之间的夹角, 并优化氙气压强, 以匹配最佳相位匹配角度, 保证每一激光束夹角下都能获得最强 5ω 激光输出。最后, 实验获得了高达 2.5 μ J 的 5ω 激光输出(43 fs, 440 Torr)。此时, 3ω 和 ω 的夹角约

为 15 mrad。

2011 年, Beutler 等^[47]改进了上述方案, 通过进一步压缩 5ω 激光的时间宽度, 得到窄至 20 fs 以下的 5ω 激光。他们先将一半的 ω 激光入射到氙气(1.1 bar)中形成光丝并将光谱展宽, 经微孔后再滤除 50% 的激光能量, 然后经一对啾啾镜将时间宽度压缩至 15 fs 后, 再利用一对楔形熔石英镜片(顶角 15°)和两个啾啾镜进行调节和控制基频光的啾啾量。最后, 带有啾啾的 ω 和 3ω 激光在氙气中发生非共线四波混频过程得到 5ω 激光。当驱动光带有啾啾时, 驱动激光上的正啾啾可以转化为 5ω 激光上的负啾啾, 引入的啾啾随后经薄 MgF_2 窗片实现补偿, 最终实现 5ω 激光的时间压缩, 整个实验原理如图 7 所示。最后, Beutler 等获得了脉冲时间宽度窄至 16.4 fs 的 5ω 激光(400 nJ), 或者稍宽的 5ω 激光(高达 900 nJ, 20~25 fs)。

相较共线过程, 非共线四波混频过程的相位匹配条件往往允许使用更高的气体压强, 如直接四波混频过程 $3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$, 在非共线情况下, 当两驱动激光束夹角约为 25 mrad 时, 理论上的相位匹配条件要求氙气的压强高达 1.5 bar^[46]。由于四波

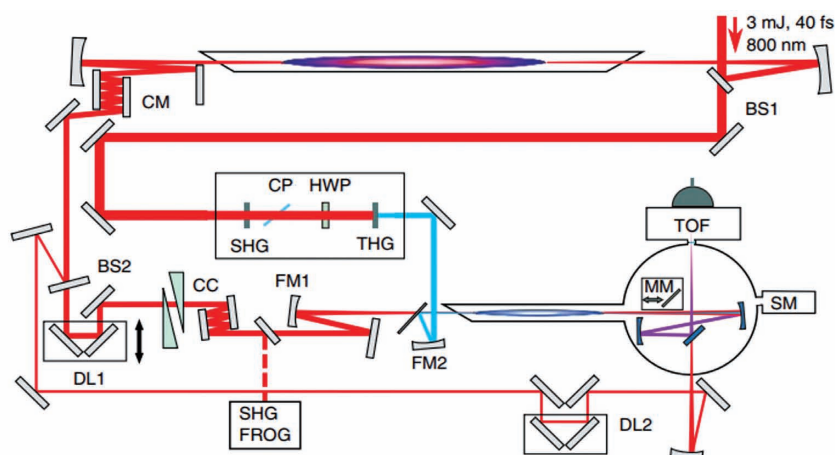


图 7 利用氩气中光纤-非共线直接四波混频 $3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega$ 过程的飞秒 VUV 激光源及检测系统^[47]

Fig. 7 Femtosecond VUV laser source and detection system using the noncollinear direct four-wave mixing process

$$3\omega + 3\omega - \omega \rightarrow 5\omega \text{ in filament in argon}^{[47]}$$

混频效率与气体压强的平方成正比,因此非共线四波混频方法将有助于得到更高单脉冲能量的飞秒 5ω 激光。但是,正如 Ghotbi 等^[46] 的实验步骤那样,非共线四波混频的优化过程也变得更加繁琐。

3.3.2 级联四波混频方案

早期的光纤-级联四波混频研究主要集中在如

何获得高能的紫外波段飞秒激光^[27,48]。例如 Fuji 等^[27] 第一次利用飞秒光纤中的级联四波混频过程 ($2\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 3\omega$ 以及 $3\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 4\omega$) 产生了 ~ 12 fs 的超快深紫外 3ω ($20 \mu\text{J}$) 和 4ω ($2 \mu\text{J}$) 激光脉冲,其中四波混频的驱动激光束采用共线方式,如图 8 所示。后来, Fuji 等^[48] 又进一步获得了超快深紫外 4ω ($5 \mu\text{J}$) 激光脉冲。

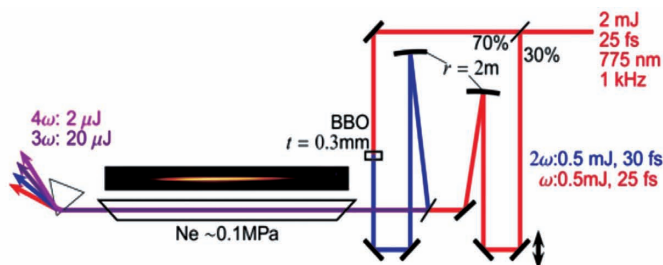


图 8 利用光纤中的共线四波混频产生飞秒 UV 激光示意图^[27]

Fig. 8 Schematic of femtosecond UV laser generation using collinear four-wave mixing in filament^[27]

随后, Zuo 等^[49] 利用 Ti : sapphire 激光器 (792 nm, 80 fs, 2.8 mJ, 1 kHz) 产生的 2ω 和 3ω 激光,在氩气中利用光纤中的级联四波混频过程 ($3\omega + 3\omega - 2\omega \rightarrow 4\omega$ 和 $4\omega + 3\omega - 2\omega \rightarrow 5\omega$) 同时获得高单脉冲能量的飞秒 4ω (198 nm, $7 \mu\text{J}$, 45 fs, 1 kHz) 和 5ω (158 nm, 600 nJ, 30 fs, 1 kHz)。Shi 等^[50] 利用 2ω (5 mJ, ~ 100 fs) 和 3ω (1.5 mJ, ~ 100 fs) 作为驱动光,利用光纤中的级联四波混频过程,获得了多色飞秒 VUV 激光输出 4ω (198 nm, $7.6 \mu\text{J}$)、 6ω (133 nm)、 7ω (114 nm, $1.8 \mu\text{J}$)、 8ω (100 nm, $1.6 \mu\text{J}$) 和 9ω (89 nm) 激光等。

2013 年, Horio 等^[51] 搭建了一套基于台式飞秒 VUV 激光的光电子影像装置,如图 9(a) 所示,左侧是光电子影像腔体,右侧是飞秒 VUV 激光系统。

此套仪器最大的特点在于使用多级差分泵浦设计 [图 9(b)], 使得飞秒 VUV 激光光路上不再使用透射型镜片,减少了飞秒 VUV 激光传播时的能量衰减以及减少了色散的引入。

实验所用的激光器是一台 Ti : sapphire 激光器 (770 nm, 25 fs, 1.5 mJ, 1 kHz)。实验中将竖直偏振的 ω (0.43 mJ) 和 2ω (0.37 mJ) 激光聚焦到充有氩气的管子中 (400 Torr), 优化后可以得到一条 12 cm 长的明亮光丝 (包含有 3ω 、 4ω 和 5ω 激光成分), 光丝管的尾端使用了一个薄铝片 (1 mm 厚) 与后面的差分腔体隔绝。光丝经薄铝片时, 会烧蚀出一个直径 ~ 0.1 mm 的微孔。产生的 3ω 、 4ω 和 5ω 激光经微孔 (透过率分别为 30%, 45% 和 40%) 后, 通过差分腔体进入一个高真空腔体里。在该腔体

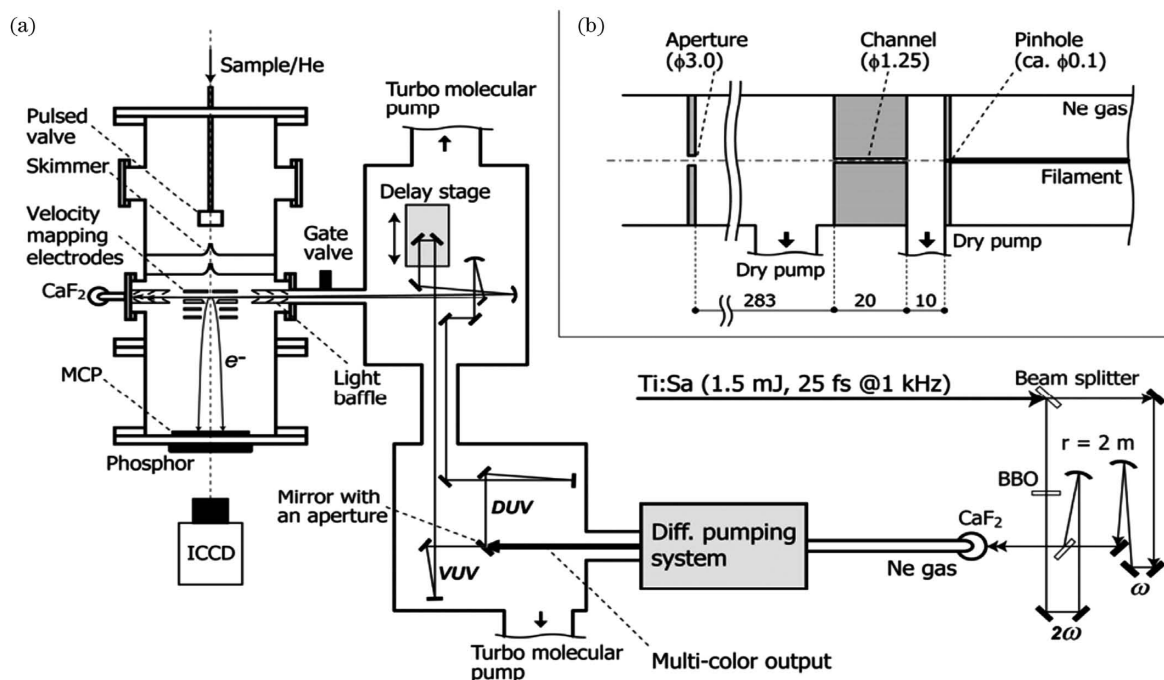


图 9 基于台式飞秒 VUV 激光光源的光电子影像仪。(a) 装置图; (b) 氖气管与分光/准直腔之间的差分泵浦示意图^[51]
Fig. 9 Photoelectron imaging apparatus based on a tabletop femtosecond VUV laser source. (a) Instrument diagram;
(b) schematic of differential pumping system between neon filament tube and reflection/collimation chamber^[51]

中, 5ω 激光经带孔的铝镜透射后与其他激光成分实现空间分离, 而经带孔的铝镜反射后的 $3\omega/4\omega$ 激光仍可用于后续的泵浦-探测实验。最后, 利用该方案, Horio 等得到了单脉冲能量 ~ 100 nJ 的飞秒 5ω (1 kHz), 与此同时, 还获得了 $3\omega (> 1 \mu\text{J})$ 和 $4\omega (> 0.2 \mu\text{J})$ 激光, 经测量, 4ω 和 5ω 的交叉相关时间约为 18 fs。利用该装置, Horio 等通过光丝-级联四波混频过程, 不但可以获得高能的飞秒 5ω 激光束, 而且利用 4ω 和 5ω 作为泵浦和探测光实现了极高的时间分辨率。

2014 年, Horio 等^[32] 利用上述装置, 进一步优化实验条件后, 获得了 133 nm (6ω) 的飞秒 VUV 激光。此时, ω 和 2ω 驱动激光能量分别为 0.49 mJ 和 0.44 mJ, 非线性介质仍是氖气 (200 Torr), 铝片的厚度改为 0.5 mm (中间通孔 $\varphi = 0.3$ mm)。最后, Horio 等得到了单脉冲能量 ~ 5 nJ 的飞秒 6ω 激光 (< 17 fs, 1 kHz)。

在级联四波混频方案中, 不需要改变驱动激光波长 (如仅使用 ω 和 2ω 作为驱动激光), 仅通过调节优化入射角度、惰性气体的种类和压力等相位匹配条件, 就可以较容易地获得 3ω 和 4ω 激光, 乃至实现更高次谐波如 5ω 和 6ω 激光脉冲^[32, 51]。必须指出的是, 利用级联四波混频产生较高次谐波的效率是逐级变小的, 例如 Horio 等^[32, 51] 以 ω 和 2ω 作

为驱动激光分析了获得的最优化的 3ω 、 4ω 、 5ω 和 6ω 的激光能量, 发现前一谐波的激光能量大约为前一谐波能量的 10%, 这就造成利用级联四波混频方案制备得到的 5ω 和 6ω 激光脉冲的能量普遍较小。事实上, 目前获得飞秒 6ω 激光的技术方案通常采用了下一章节中将要描述的三次谐波产生方式。

最后, 采用共线的 ω 和 2ω 为驱动激光的光丝-级联四波混频方案, 其光路结构简单, 四波混频过程很容易产生能量较强的 3ω 和 4ω 激光脉冲, 并且 3ω 和 4ω 激光脉冲在大气中易于分辨和测量, 非常有利于从未尝试过光丝-四波混频技术的研究人员学习和熟悉该技术。此外, 适当优化相位匹配条件, 该方案能非常容易地产生飞秒 VUV 激光, 因此, 尽管该方案所得 VUV 激光能量偏低, 但是该方法不失为科研人员在实验室中搭建自己的台式飞秒 VUV 激光器的早期预研方案。

3.4 三次谐波产生方案

2013 年, Shi 等^[52] 将 1.5 mJ 的 2ω (400 nm, 10 Hz, 下同) 和 0.6 mJ 的 3ω (267 nm) 分别聚焦到充有氖气的管子中后, 经光丝中的三倍频后分别得到了 133 nm (6ω) 和 89 nm (9ω)。他们发现当少量 3ω 与 2ω (1.5 mJ) 同时注入氖气中, 当空间和时间重合时, 6ω 的能量可达 12 μJ , 如图 10 所示。随后, 周慧等^[53] 将 2ω 和 3ω 激光束聚焦到真空环境下的

气体分子束中,获得了 $6.4 \mu\text{J}$ 的 6ω (133 nm)、199 nJ 的 9ω (89 nm) 和 251 nJ 的 10ω (79 nm)。紧接着, Wang 等^[54] 采用了两束非共线等能量的 267 nm (3ω) 激光,在氩气中通过三次谐波产生得到了 190 nJ 的飞秒 89 nm 激光。这些工作证明了通过光纤中的三次谐波产生过程可以获得高单脉冲能量的 VUV 和 EUV 激光光源。

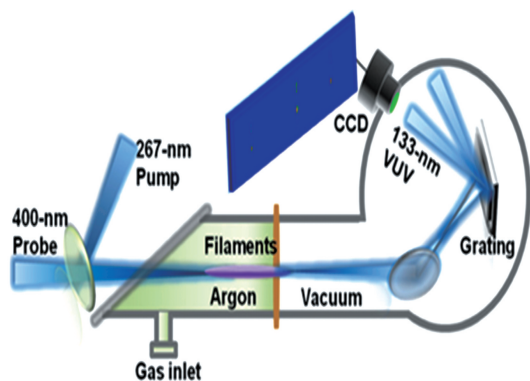


图 10 飞秒 VUV 激光 (133 nm, 6ω) 产生的实验装置示意图^[52]

Fig. 10 Schematic of the generation of femtosecond VUV laser (133 nm, 6ω)

2012 年, Adachi 等^[35] 利用三次谐波产生得到了高单脉冲能量的台式飞秒 9ω (90 nm) 激光器。实验中首先将基频光经三倍频后获得 3ω 激光 (270 nm, $<1.5 \text{ mJ}$, $40\sim 50 \text{ fs}$, 1 kHz), 之后经透镜弱聚焦后入射到一个充有 15 Torr 氩气的长 10 cm 的管子中, 3ω 光在氩气中经三次谐波产生获得飞秒 9ω 脉冲。在进行泵浦-探测实验时, Adachi 等测量结果显示作用到样品分子上的 9ω 激光 (90 nm, 30 fs , 1 kHz) 能量可达 200 nJ。

2016 年, Trabs 等^[34] 利用 2ω 的三次谐波过程 ($2\omega + 2\omega + 2\omega \rightarrow 6\omega$) 获得了 800 nJ 的高单脉冲能量的 133 nm 激光。实验中将基频光经 0.2 mm 厚的 BBO 晶体倍频后得到 2ω (400 nm , 1 mJ , 44 fs , 1 kHz) 飞秒光, 聚焦后入射到充有氩气的管子中, 经三次谐波过程后得到了 6ω (133 nm , 55 fs , 800 nJ , 1 kHz) 飞秒 VUV 激光, 其能量远高于 Horio 等^[32] 的级联四波混频结果。目前, 利用 2ω 在惰性气体中的三次谐波产生过程获得 6ω 激光被认为是产生高单脉冲能量 6ω 激光的较佳方案^[55]。

3.5 连续可调式飞秒 VUV 激光光源

窄带宽 (非飞秒激光脉冲) 的可调谐台式 VUV 激光技术主要采取了气相中四波混频的方

法, 例如利用高功率的可调谐染料激光器的三倍频输出 VUV 激光^[57], 后来的共振和近共振合频-差频技术等^[58-60], 以及利用高功率的飞秒激光器制备皮秒脉冲的 VUV 激光光源^[61-63]。近来, Wittmann 等^[40] 利用近共振四波混频方法得到了 $102\sim 123 \text{ nm}$ 的可调谐飞秒 VUV 激光光源 (详见 3.1 章节)。

飞秒 VUV 激光光源是以上述技术为基础进而发展起来的。无论是 Wittmann 等^[40] 利用近共振四波混频方法还是将要介绍的 Mero 等^[64] 和 Ghotbi 等^[56] 使用的非共振四波混频方法, 要实现波长在 VUV 波段的连续调谐, 都需要使用某一波段内波长连续可调的飞秒激光用作驱动光。首先, 考虑到经光学参量放大器系统 (OPA) 或非共线光学参量放大器系统 (NOPA) 产生飞秒激光 ($\omega_{\text{continuous}}$) 的效率较低, 因此, 为了获得较高的频率上转换效率, 连续可调的台式 VUV 激光器通常采用直接四波混频 (差频) 方案; 其次, 由于飞秒激光脉冲 ω 向 3ω 转化时具有较高的转化效率, 如果将 3ω 用作驱动激光同时又能兼顾 VUV 激光的可调谐范围, 可以更好地提高驱动激光能量的利用率。此时整个方案可用 $3\omega + 3\omega - \omega_{\text{continuous}} \rightarrow \text{VUV}$ 表示。例如, 2012 年, Mero 等^[64] 使用 3ω 激光 (270 nm , $240 \mu\text{J}$, 1 kHz) 和自行搭建的 NOPA 输出的高强度连续可调谐飞秒激光 ($520\sim 680 \text{ nm}$, $\sim 100 \mu\text{J}$, 1 kHz) 作为驱动激光 ($\omega_{\text{continuous}}$)。在充有氩气的空芯光纤中, 通过共线-非共振四波混频 ($3\omega + 3\omega - \omega_{\text{continuous}} \rightarrow \text{VUV}$) 获得了 $168\sim 182 \text{ nm}$ 的可调谐范围, 最短脉冲宽度约 75 fs , 输出能量 $\sim 100 \text{ nJ}$ 。2013 年, Ghotbi 等^[56] 在光纤中经相似的四波混频 ($3\omega + 3\omega - \omega_{\text{continuous}} \rightarrow \text{VUV}$) 过程, 经两次 OPA 系统产生的高强度飞秒红外激光 ($1.15\sim 1.6 \mu\text{m}$), 实现了 $146\sim 151 \text{ nm}$ 的可调谐范围的 VUV 激光 ($\sim 90 \text{ nJ}$, $<45 \text{ fs}$), 如图 11 所示。最后, 尽管经 OPA 或 NOPA 都可以方便地产生连续可调谐的飞秒激光 ($\omega_{\text{continuous}}$), 但是目前连续可调台式 VUV 激光器覆盖的波长范围仍然有限。同时, 考虑到 OPA 或 NOPA 系统的较低能量转换效率和可资利用的波长调谐范围等因素, 目前此类激光器的搭建尚需较高的驱动激光能量以及复杂的光路结构, 因此如何提高台式飞秒 VUV 激光器的输出波长范围以及提高输出脉冲的单脉冲能量仍是将来连续可调台式 VUV 激光器的研发过程中需要解决的问题。

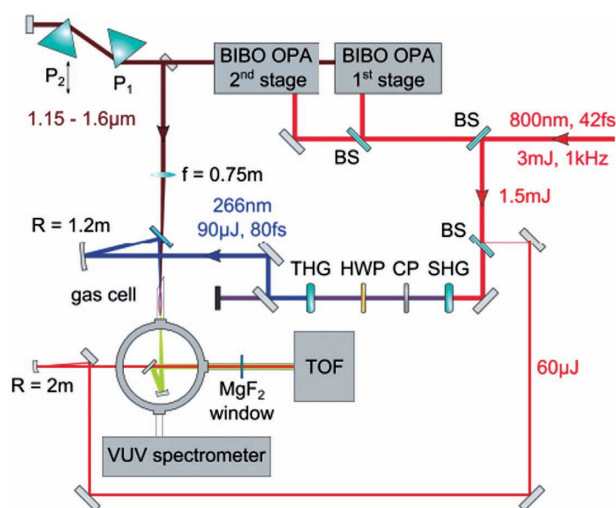


图 11 基于红外光和 3ω 激光驱动光丝-四波混频的飞秒 VUV 激光光源原理示意图^[56]

Fig. 11 Schematic of femtosecond VUV laser source based on infrared light and 3ω laser as driving lasers for four-wave mixing in filament^[56]

4 总结和展望

深入理解光与物质的相互作用,始终离不开超快光源的发展。随着科研和应用的不断深入,超快飞秒 VUV 光源的发展需求持续增加。台式飞秒 VUV 激光光源的发展在过去二十年里面已经取得了较大进步,并仍在持续不断改进。本文简要回顾了台式飞秒 VUV 激光光源的发展,着重介绍了搭建台式飞秒 VUV 光源的非共振四波混频技术。目前,国际上产生飞秒 Ti:sapphire 激光器的五倍频激光(160 nm)主要使用非共线-非共振四波混频技术,而产生六倍频激光(133 nm)更倾向于使用二倍频(400 nm)激光脉冲的三次谐波产生方法。对于更短波长的飞秒 VUV 激光,如果要获得较高的单脉冲能量,无论高次谐波产生的方法或四波混频的方法,都需要借助更高功率的激光器。因此,进一步提高高次谐波产生/四波混频方法的频率上转换效率,并开发单脉冲能量稍低但具有超高重复频率的台式飞秒 VUV/EUV 激光光源将是未来的发展方向;这样可以通过提高数据采集频率的方法提高信号的信噪比,从而弥补单次脉冲能量不足的遗憾。其次,新的非线性介质如新型量子材料和平面液体束^[65]的发现和ación已经很好的开端,但是进一步提高介质的损伤阈值、扩展飞秒 VUV 激光向更短波长延伸、提高单脉冲能量的光通量等问题也都是未来利用新型非线性介质所需要解决的问题。此外,这些问题的解决也许能为宽范围可调谐的台式

飞秒 VUV 光源的发展提供新思路。

致谢 感谢京都大学化学系 Suzuki 教授,德国马克思波恩研究所的 Beutler 博士,中国科学院精密测量科学与技术创新研究院的张冰研究员、张嵩研究员,以及美国国家标准与技术研究所的 Ullom 教授的宝贵建议。

参 考 文 献

- [1] Yang J, Zhu X L, Wolf T J A, et al. Imaging CF_3I conical intersection and photodissociation dynamics with ultrafast electron diffraction[J]. *Science*, 2018, 361(6397): 64-67.
- [2] Yang B, Han K L. Charge-carrier dynamics of lead-free halide perovskite nanocrystals[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(11): 3188-3198.
- [3] Loh Z H, Doumy G, Arnold C, et al. Observation of the fastest chemical processes in the radiolysis of water[J]. *Science*, 2020, 367(6474): 179-182.
- [4] Nie Y, Wang Y Y, Wu X Q, et al. Ultrafast carrier dynamics in n-type and semi-insulating 6H-SiC crystals[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(6): 063201.
聂瑶, 王友云, 吴雪琴, 等. n型与半绝缘 6H-SiC 晶体的超快载流子动力学[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(6): 063201.
- [5] Bartels R A, Paul A, Green H, et al. Generation of spatially coherent light at extreme ultraviolet wavelengths[J]. *Science*, 2002, 297(5580): 376-378.
- [6] Popmintchev T, Chen M C, Popmintchev D, et al. Bright coherent ultrahigh harmonics in the keV X-ray regime from mid-infrared femtosecond lasers[J]. *Science*, 2012, 336(6086): 1287-1291.
- [7] Pertot Y, Schmidt C, Matthews M, et al. Time-resolved X-ray absorption spectroscopy with a water window high-harmonic source[J]. *Science*, 2017, 355(6322): 264-267.
- [8] Miaja-Avila L, O'Neil G C, Joe Y I, et al. Ultrafast time-resolved hard X-ray emission spectroscopy on a tabletop[J]. *Physical Review X*, 2016, 6(3): 031047.
- [9] Holtz M, Hauf C, Weisshaupt J, et al. Towards shot-noise limited diffraction experiments with tabletop femtosecond hard X-ray sources[J]. *Structural Dynamics*, 2017, 4(5): 054304.
- [10] Dai C, Wang Y, Miao Z M, et al. Generation and application of high-order harmonics based on interaction between femtosecond laser and matter[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(3):

0300001.
戴晨, 汪洋, 缪志明, 等. 基于飞秒激光与物质相互作用的高次谐波产生及应用[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(3): 0300001.
- [11] Svoboda V, Michiels R, LaForge A C, et al. Real-time observation of water radiolysis and hydrated electron formation induced by extreme-ultraviolet pulses[J]. *Science Advances*, 2020, 6(3): eaaz0385.
- [12] Yamamoto Y I, Suzuki T. Ultrafast dynamics of water radiolysis: hydrated electron formation, solvation, recombination, and scavenging[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(14): 5510-5516.
- [13] Gartmann T E, Ban L, Yoder B L, et al. Relaxation dynamics and genuine properties of the solvated electron in neutral water clusters[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(17): 4777-4782.
- [14] Bourzac K. Tabletop X-rays light up[J]. *Nature*, 2012, 486(7402): 172.
- [15] Li Z X, Gong C, Hua L Q, et al. Supercontinuum generation in calcium fluoride crystals using high-intensity femtosecond laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(5): 0508021.
李子熙, 龚成, 华林强, 等. 强飞秒激光在氟化钙晶体中产生的超连续谱[J]. *中国激光*, 2019, 46(5): 0508021.
- [16] Li H L, Wang S Q, Fu Y, et al. Air lasing: principle, generation, and applications[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(5): 0500017.
李贺龙, 王思琪, 付尧, 等. 空气激光的原理、产生及应用[J]. *中国激光*, 2020, 47(5): 0500017.
- [17] Petrov V, Rotermund F, Noack F, et al. Frequency conversion of Ti : sapphire-based femtosecond laser systems to the 200-nm spectral region using nonlinear optical crystals[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1999, 5(6): 1532-1542.
- [18] Kanai T, Kanda T, Sekikawa T, et al. Generation of vacuum-ultraviolet light below 160 nm in a KBBF crystal by the fifth harmonic of a single-mode Ti : sapphire laser[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2004, 21(2): 370-375.
- [19] Trabs P, Noack F, Aleksandrovsky A S, et al. Generation of coherent radiation in the vacuum ultraviolet using randomly quasi-phase-matched strontium tetraborate[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(3): 618-621.
- [20] Semmlinger M, Zhang M, Tseng M L, et al. Generating third harmonic vacuum ultraviolet light with a TiO₂ metasurface[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(12): 8972-8978.
- [21] Konishi K, Akai D, Mita Y, et al. Tunable third harmonic generation in the vacuum ultraviolet region using dielectric nanomembranes[J]. *APL Photonics*, 2020, 5(6): 066103.
- [22] Li Q F, Wang H, Shi Y, et al. Characteristic study on VUV laser generated by two-photon resonant four wave mixing in xenon[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2004(3): 333-338.
李奇峰, 汪华, 石勇, 等. 双光子共振四波差频产生的真空紫外激光特性研究[J]. *化学物理学报*, 2004(3): 333-338.
- [23] Börzsönyi A, Heiner Z, Kalashnikov M P, et al. Dispersion measurement of inert gases and gas mixtures at 800 nm[J]. *Applied Optics*, 2008, 47(27): 4856-4863.
- [24] Bjorklund G. Effects of focusing on third-order nonlinear processes in isotropic media[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1975, 11(6): 287-296.
- [25] Beutler M, Ghotbi M, Noack F, et al. Generation of sub-50-fs vacuum ultraviolet pulses by four-wave mixing in argon[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(9): 1491-1493.
- [26] Misoguti L, Backus S, Durfee C G, et al. Generation of broadband VUV light using third-order cascaded processes[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(1): 013601.
- [27] Fuji T, Horio T, Suzuki T. Generation of 12 fs deep-ultraviolet pulses by four-wave mixing through filamentation in neon gas[J]. *Optics Letters*, 2007, 32(17): 2481-2483.
- [28] Durfee C G, Misoguti L, Backus S, et al. Phase matching in cascaded third-order processes[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2002, 19(4): 822-831.
- [29] Durfee C G, Backus S, Murnane M M, et al. Guided-wave optical parametric amplification in gases: a novel phase-matching technique for ultrafast pulses[M]//DiMauro L, Murnane M, L'Huillier A. *Applications of high-field and short wavelength sources*. Boston: Springer, 1998: 71-77.
- [30] Braun A, Korn G, Liu X, et al. Self-channeling of high-peak-power femtosecond laser pulses in air[J]. *Optics Letters*, 1995, 20(1): 73-75.
- [31] Boyd R W. *Nonlinear optics* [M]. Pittsburgh: Academic Press, 2008.
- [32] Horio T, Spesyvtsev R, Suzuki T. Generation of sub-17 fs vacuum ultraviolet pulses at 133 nm using cascaded four-wave mixing through filamentation in Ne[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(20): 6021-6024.
- [33] Aközbek N, Iwasaki A, Becker A, et al. Third-

- harmonic generation and self-channeling in air using high-power femtosecond laser pulses [J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(14): 143901.
- [34] Trabs P, Ritze H H, Noack F. Generation of 800 nJ, 133 nm femtosecond Vacuum UV pulses by third harmonic generation in argon [C]//Conference on Lasers and Electro-Optics, June 5-10, 2016, San Jose, California. Washington, D. C.: OSA, 2016: FM4A.4.
- [35] Adachi S, Horio T, Suzuki T. Generation of intense single-order harmonic pulse in the vacuum ultraviolet region using a deep ultraviolet driving laser [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(11): 2118-2120.
- [36] Corkum P B. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization [J]. *Physical Review Letters*, 1993, 71(13): 1994-1997.
- [37] Schafer K J, Yang B R, DiMauro L F, et al. Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff [J]. *Physical Review Letters*, 1993, 70(11): 1599-1602.
- [38] Kosma K, Trushin S A, Schmid W E, et al. Vacuum ultraviolet pulses of 11 fs from fifth-harmonic generation of a Ti: sapphire laser [J]. *Optics Letters*, 2008, 33(7): 723-725.
- [39] Couch D E, Buckingham G T, Baraban J H, et al. Tabletop femtosecond VUV photoionization and PEPICO detection of microreactor pyrolysis products [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(28): 5280-5289.
- [40] Wittmann M, Wick M T, Steinkellner O, et al. Generation of femtosecond VUV pulses and their application to time resolved spectroscopy in the gas phase [J]. *Optics Communications*, 2000, 173(1/2/3/4/5/6): 323-331.
- [41] Nazarkin A, Korn G, Kittelmann O, et al. Femtosecond-pulse two-photon resonant difference-frequency mixing in gases: a technique for tunable vacuum-ultraviolet femtosecond-pulse generation and a spectroscopic tool for studying atoms in strong laser fields [J]. *Physical Review A*, 1997, 56(1): 671-684.
- [42] Tzankov P, Steinkellner O, Zheng J A, et al. High-power fifth-harmonic generation of femtosecond pulses in the vacuum ultraviolet using a Ti: sapphire laser [J]. *Optics Express*, 2007, 15(10): 6389-6395.
- [43] Durfee C G, Backus S, Kapteyn H C, et al. Intense 8-fs pulse generation in the deep ultraviolet [J]. *Optics Letters*, 1999, 24(10): 697-699.
- [44] Jailaubekov A E, Bradforth S E. Tunable 30-femtosecond pulses across the deep ultraviolet [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(2): 021107.
- [45] Bartlett N C M, Ogi Y, Suzuki T. Ultrafast photoelectron imaging using tunable UV and vacuum UV pulses [J]. *Chemistry Letters*, 2015, 44(6): 791-793.
- [46] Ghotbi M, Beutler M, Noack F. Generation of 2.5 μ J vacuum ultraviolet pulses with sub-50 fs duration by noncollinear four-wave mixing in argon [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(20): 3492-3494.
- [47] Beutler M, Ghotbi M, Noack F. Generation of intense sub-20-fs vacuum ultraviolet pulses compressed by material dispersion [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(19): 3726-3728.
- [48] Fuji T K, Suzuki T, Serebryannikov E E, et al. Experimental and theoretical investigation of a multicolor filament [J]. *Physical Review A*, 2009, 80(6): 063822.
- [49] Zuo P, Fuji T K, Horio T, et al. Simultaneous generation of ultrashort pulses at 158 and 198 nm in a single filamentation cell by cascaded four-wave mixing in Ar [J]. *Applied Physics B*, 2012, 108(4): 815-819.
- [50] Shi L P, Li W X, Zhou H, et al. Generation of multicolor vacuum ultraviolet pulses through four-wave sum-frequency mixing in argon [J]. *Physical Review A*, 2013, 88(5): 053825.
- [51] Horio T, Spesyvtsev R, Suzuki T. Simultaneous generation of sub-20 fs deep and vacuum ultraviolet pulses in a single filamentation cell and application to time-resolved photoelectron imaging [J]. *Optics Express*, 2013, 21(19): 22423-22428.
- [52] Shi L P, Li W X, Zhou H, et al. Enhanced ultraviolet pulse generation via dual-color filament interaction induced phase-matching control [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(8): 081112.
- [53] Zhou H, Li W X, Shi L P, et al. Efficient generation of vacuum and extreme ultraviolet pulses [J]. *Laser Physics Letters*, 2014, 11(2): 025402.
- [54] Wang D, Li W, Ding L, et al. Enhanced XUV pulse generation at 89 nm via nonlinear interaction of UV femtosecond filaments [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(14): 4140-4143.
- [55] Svoboda V, Ram N B, Rajeev R, et al. Time-resolved photoelectron imaging with a femtosecond vacuum-ultraviolet light source: dynamics in the A \sim /B \sim - and F \sim -bands of SO $_2$ [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 146(8): 084301.
- [56] Ghotbi M, Trabs P, Beutler M, et al. Generation of tunable sub-45 femtosecond pulses by noncollinear four-wave mixing [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(4): 486-488.
- [57] Hilbig R, Wallenstein R. Narrowband tunable VUV

- radiation generated by nonresonant sum-and-difference-frequency mixing in xenon and krypton[J]. *Applied Optics*, 1982, 21(5): 913-917.
- [58] Hilber G, Lago A, Wallenstein R. Broadly tunable vacuum-ultraviolet/extreme-ultraviolet radiation generated by resonant third-order frequency conversion in krypton [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1987, 4(11): 1753-1764.
- [59] Marangos J P, Shen N, Ma H, et al. Broadly tunable vacuum-ultraviolet radiation source employing resonant enhanced sum-difference frequency mixing in krypton [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1990, 7(7): 1254-1259.
- [60] Wallmeier H, Zacharias H. Continuously tunable VUV radiation (129-210 nm) by anti-Stokes Raman scattering in cooled H₂ [J]. *Applied Physics B*, 1988, 45(4): 263-272.
- [61] Tunnermann A, Momma C, Mossavi K, et al. Generation of tunable short pulse VUV radiation by four-wave mixing in xenon with femtosecond KrF-excimer laser pulses [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1993, 29(4): 1233-1238.
- [62] Ringling J, Korn G, Squier J, et al. Tunable femtosecond pulses in the near vacuum ultraviolet generated by frequency conversion of amplified Ti:sapphire laser pulses [J]. *Optics Letters*, 1993, 18(23): 2035-2037.
- [63] Blanc S P, Qi Z, Sauerbrey R. Femtosecond vacuum-ultraviolet pulse measurement by field-ionization dynamics [J]. *Optics Letters*, 1995, 20(3): 312-314.
- [64] Mero M, Zheng J. Femtosecond optical parametric converter in the 168-182-nm range [J]. *Applied Physics B*, 2012, 106(1): 37-43.
- [65] Luu T T, Yin Z, Jain A, et al. Extreme-ultraviolet high-harmonic generation in liquids [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3723.

Development of Tabletop Femtosecond Vacuum Ultraviolet Laser Source Based on Four-Wave Mixing Techniques

Li Zijing^{1,2}, Yan Lili², Zuo Peng³, Xie Liangyue², Li Zhiqiang^{2*}, Jin Bing^{1**}

¹ *Institute of Molecular Sciences and Engineering, Institute of Frontier and Interdisciplinary Science, Shandong University, Qingdao, Shandong 266237, China;*

² *Key Laboratory of Laser & Infrared System (Shandong University), Ministry of Education, Center for Optics and Research Engineer (CORE), Shandong University, Qingdao, Shandong 266237, China;*

³ *College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100080, China*

Abstract

Significance Femtosecond laser technology plays an important role in the study of ultrafast dynamics of light-induced reactions. Many ultrafast spectroscopy techniques, such as transient absorption spectroscopy, ultrafast Raman spectroscopy, and ultrafast photoelectron spectroscopy/imaging, are widely used in scientific research in the fields of physics, chemistry, biology, and materials science.

At present, the laser wavelength range produced by mature commercial femtosecond lasers is mainly limited to infrared, visible, and ultraviolet (UV) bands. When the absorption spectrum or ionization energy of a sample is in the vacuum ultraviolet (VUV) band below the wavelength of 200 nm (~6 eV), commercial femtosecond laser pulses are insufficient for achieving single-photon excitation/ionization of a sample. The two-photon or multiphoton absorption of long-wavelength lasers leads to low excitation/ionization efficiency compared with the single-photon process.

In the past two decades, the technology for developing a miniaturized tabletop femtosecond VUV laser source using commercial femtosecond lasers (such as Ti:sapphire laser) in laboratories has advanced rapidly. This review briefly introduces four-wave mixing (FWM) techniques, which are widely used in a tabletop femtosecond VUV laser source. This work mainly focuses on the development of FWM in gas-filled hollow fibers and filaments.

Progress An early femtosecond VUV laser system was capable of producing tunable femtosecond VUV pulses by two-photon near-resonant four-wave difference-frequency mixing in argon (Fig. 3). To generate VUV pulses using the four-wave difference-frequency mixing scheme, high-intensity femtosecond laser pulses are required as a driving source. Moreover, only a part of the incident spectrum can contribute effectively to the frequency-mixing process,

thereby leading to spectrally narrowed and temporally lengthened VUV pulses. Therefore, this near-resonant requirement limits the phase-matching bandwidth, tunability, pulse width, and conversion efficiency.

FWM is achieved by converting the frequency of ultrashort-pulse Ti:sapphire laser pulses from visible light into deep UV light using a hollow-fiber geometry (Fig. 4). Collinear phase matching using off-resonant $\chi^{(3)}$ processes in a hollow fiber to generate VUV light is more efficient and generates broader bandwidths than past schemes. It is confirmed that the conversion efficiency can be significantly improved by exciting higher-order transverse modes and coating the inner surface of the hollow fiber with aluminum.

Another method for producing ultrafast VUV pulses is developing FWM in a filament (Fig. 6, Fig. 7, and Fig. 9). Typically, considerably more energy-driving pulses can be used in a filament than in a hollow fiber. Furthermore, the alignment of two laser beams, e. g., the third harmonic and fundamental of a Ti:sapphire laser, in a gas cell is considerably easier than in a narrow hollow fiber. Intensity clamping and mode-cleaning effects of filamentation provide stable and spatially clean output pulses.

In contrast to the above-mentioned FWM schemes, VUV pulses with remarkable high pulse energies can be generated via a third-harmonic generation process (Fig. 10). However, the conversion efficiency of the high-harmonic generation process from fundamental radiation is low, and it is desirable to avoid such a significant loss of VUV pulse energy. A short-wavelength driving laser eases this difficulty.

To acquire tunable femtosecond VUV pulses, the use of optical parametric amplifier (OPA) or noncollinear optical parametric amplifier (NOPA) systems is considered (Fig. 11). Although it is convenient to produce continuously tunable femtosecond pulses using OPA or NOPA systems, the wavelength range covered by continuously tunable tabletop VUV lasers is limited.

Conclusions and Prospects In the past two decades, the development of tabletop femtosecond VUV laser sources has made great progress. The demand for developing femtosecond VUV laser sources is increasing in tandem with the advancement of scientific research and application. In the future, it is critical to improve the frequency up-conversion efficiency of the high-harmonic generation/FWM process and continuously investigate the development and application of new nonlinear media.

Key words laser optics; four-wave mixing; tabletop femtosecond vacuum ultraviolet laser source; ultrafast excited-state dynamics

OCIS codes 140.3510; 140.7090