

Л. Т. БОЛОТСКИХ, А. К. ПОПОВ

(Красноярск)

## ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ УТРОЕНИЯ ЧАСТОТЫ ИЗЛУЧЕНИЯ СО<sub>2</sub>-ЛАЗЕРА НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ НЕЛИНЕЙНОСТЯХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ

**Введение.** В последнее время появились работы по нелинейному преобразованию частоты излучения в газообразных молекулярных средах на колебательно-вращательных переходах молекул. Использование молекулярных газов представляет значительный интерес в связи с задачей утроения частот излучения одного из наиболее эффективных лазеров — СО<sub>2</sub>-лазера. Успешное решение ее позволит решить ряд других важных задач оптики и спектроскопии и, в частности, выполнить прецизионные измерения в ближней и средней инфракрасных областях, поскольку возможно прямое измерение частоты излучения СО<sub>2</sub>-лазера.

В первых теоретических работах [1, 2] сделан вывод о том, что для достижения больших нелинейных восприимчивостей и увеличения коэффициента преобразования необходимо использовать резонансные процессы. Однако при этом не были проанализированы ограничивающие процессы, связанные с резонансным взаимодействием полей накачки и молекул, которые могут являться одним из основных препятствий в получении высоких значений коэффициента преобразования излучения.

Первые экспериментальные результаты по генерации третьей гармоники СО<sub>2</sub>-лазера в молекулярных газовых средах получены в работах [3—5]. Авторами были проведены исследования с молекулярными газами SF<sub>6</sub>, BCl<sub>3</sub>, CO. Экспериментальные значения коэффициента преобразования по мощности  $\eta_p = W_3/W_1$  в третью гармонику составили величины порядка  $10^{-8} \div 10^{-12}$ .

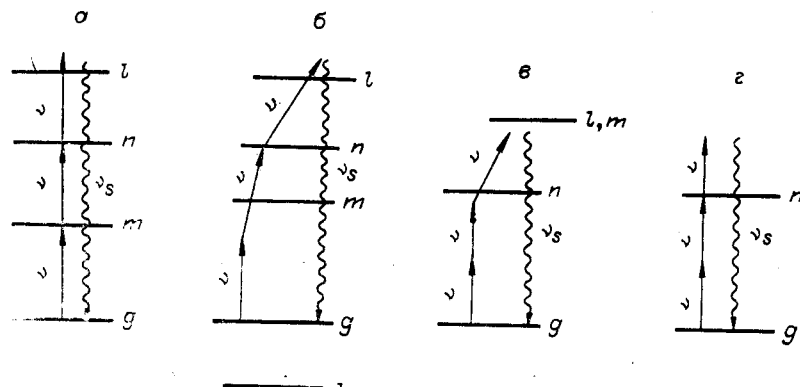
В работе [6], используя криогенную жидкость СО—О<sub>2</sub> в качестве молекулярной среды, коэффициент преобразования повышен до 0,3%. Достигнутые к настоящему времени небольшие значения коэффициента преобразования в газовых молекулярных средах, на наш взгляд, не связаны с принципиальными ограничениями, а обусловлены неоптимальными условиями преобразования.

В данной работе, согласно методике [7], анализируются условия эффективного преобразования излучения СО<sub>2</sub>-лазера в молекулярных средах на колебательных нелинейностях для некоторых моделей молекулярных переходов.

**Общий анализ различных вариантов преобразования.** Первый вариант схемы преобразования изображен на рисунке, а. Ему соответствуют переходы между квазиэквидистантными уровнями одного типа колебаний. Для этой схемы характерны небольшие различия между одно-, двух- и трехфотонными выходами из резонансов и соотношение между матричными элементами переходов порядка

$$d_{gm} : d_{mn} : d_{nl} : d_{lg} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : 3 \cdot 10^{-3}.$$

Основными процессами, ограничивающими квазирезонансное преобразование в данных схемах, являются однофотонное насыщение и поглощение. Выражение для интенсивности излучения, приводящей к однофотонному насыщению, зависит от ширины однофотонного перехода.



Поэтому в области давлений, когда ширины переходов определяются столкновениями, предельно допустимые уровни накачки зависят от давления и обратно пропорциональны концентрации молекул. Отсюда следует важный вывод о том, что предельные значения коэффициентов преобразования в области больших давлений не зависят от давления.

Можно получить следующую формулу для предельных значений коэффициента преобразования в этих условиях в поле накачек, близких к насыщающим:

$$\eta_{ps} = 3F_j \left| \frac{bv^2}{4c\tau_m} \frac{d_{gm}d_{mn}d_{nl}d_{lg}}{\Delta\nu_m\Delta\nu_n\Delta\nu_l} \left( \frac{\nu_{mg}|d_{gm}|^4}{g_m\Delta\nu_m^2} \right)^{-1} \right|^2, \quad (1)$$

где  $\nu$  — частота накачки;  $\nu_{ik}$  — частоты переходов в  $\text{см}^{-1}$ ;  $m, n, l$  и  $g$  — уровни, дающие основной вклад в преобразование;  $g_m$  — вырождение уровня  $m$ ;  $\tau_m$  — меньшее из значений времени жизни заселенности на уровне  $m$  и длительности импульса;  $\Delta\nu_m = \nu - \nu_{mg}$ ;  $\Delta\nu_n = 2\nu - \nu_{ng}$ ;  $\Delta\nu_l = 3\nu - \nu_{lg}$ ;  $\Delta\nu_i \gg k\bar{\nu}$ ;  $b$  — конфокальный параметр излучения;  $F_j$  — интеграл, отражающий степень синхронизации нелинейной поляризации и испускаемого ею излучения в условиях фокусировки накачки в центр нелинейной среды длиной  $L$  [8]. При конфокальной фокусировке ( $b=L$ ) в условиях синхронизма и при значениях параметров  $\Delta\nu_m \sim \Delta\nu_n$ ,  $\tau_m = 5 \cdot 10^{-8}$  с коэффициент преобразования можно оценить по следующей приближенной формуле:

$$\eta_p = 3.2,46 \left| b \frac{\nu^2 \Delta\nu_m}{c\tau_m \nu_{gm}} \frac{\sqrt{6} \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{\Delta\nu_n \Delta\nu_l} \right|^2 \sim 9 \cdot 10^{-6} \left( \frac{b}{\Delta\nu_l} \right)^2.$$

Для 10%-ного преобразования при  $\Delta\nu_l = 40 \text{ см}^{-1}$  необходимые длины ячейки и параметры фокусировки составляют величины порядка  $b = 4 \cdot 10^3 \text{ см}$ . Такие длины слишком велики; кроме того, при данных значениях  $b$  трудно достичь необходимых интенсивностей накачки.

Из анализа схемы рисунка, а можно сделать вывод, что с помощью ангармонически сгущающихся систем уровней трудно ожидать получения хороших коэффициентов преобразования. Этим, по-видимому, и объясняется малое значение коэффициента преобразования, определенное в экспериментах с такими молекулами.

Переходим к рассмотрению моделей переходов рисунка, б, в. Этот случай соответствует переходам между различными типами колебательных состояний многоатомных молекул. Схема рисунка, б соответствует переходам между различными типами колебаний с промежуточным однофотонным уровнем; схема рисунка, в — случаю, когда существует двухфотонный квазирезонанс, а в качестве промежуточного однофотонного уровня наибольший вклад дает верхний колебательный уровень  $l$ . В этом случае соотношения между выходами из резонансов могут быть произвольными, а матричные элементы переходов — величины одного порядка. Если доминирует двухфотонное поглощение, то ограничения на значения концентрации молекул, длины среды и интенсивности накачки определяются двухфотонным поглощением. Выражая произведения интенсивности накачки на концентрацию молекул через показатель двухфотонного поглощения  $\alpha^2(\nu)$ , получим следующее выражение для коэффициента преобразования:

$$\eta_p = \frac{3(\alpha^{(2)b})^2 F_j}{64} \left| \frac{\Phi_{ng} \sum_l d_{nl} d_{lg} / \Delta \nu_l}{\Phi'_{ng} \sum_m d_{gm} d_{mn} / \Delta \nu_m} \right|^2, \quad (2)$$

где

$$|\Phi_{ng}|^2 \simeq \Phi'_{ng} = \Gamma_{ng}^2 / \Gamma_{ng}^2 + \Delta \nu_n^2;$$

$$\left| \frac{\Phi_{ng}}{\Phi'_{ng}} \right|^2 \simeq \left( \frac{\Delta \nu_n}{\Gamma_{ng}} \right)^2 \quad \text{при } \Delta \nu_n \gg \Gamma_{ng}.$$

Из приведенной формулы следует, что при данных значениях выходов из резонанса  $\Delta \nu_m = 500 \text{ см}^{-1}$ ;  $\Delta \nu_l = 100 \text{ см}^{-1}$ ;  $\Delta \nu_n = 20 \text{ см}^{-1}$  и  $\Gamma_{ng} \sim \sim 10^{-1} \div 10^{-2} \text{ см}^{-1}$  достижимы значения  $\eta_p$  порядка 0,1. Если доминирует двухфотонное насыщение и однофотонное поглощение на суммарной частоте, то для предельных значений интенсивности накачки получим выражение для коэффициента преобразования

$$\eta_{ps} = \frac{3 |\Phi_{ng}|^2 F_j}{2\pi c \tau_n \Gamma_{ng} \Phi'_{ng}} \left| \frac{\nu \alpha^{(1)}(\nu_s) b}{8} \sum_l \frac{d_{nl} d_{lg}}{\Delta \nu_l} \left( \sum_l \frac{\nu_{lg}}{\Gamma_{lg}} |d_{gl}|^2 \Phi_{lg} \right)^{-1} \right|^2. \quad (3)$$

Здесь  $\alpha^{(1)}(\nu_s)$  — коэффициент однофотонного поглощения на суммарной частоте

$$\Phi'_{lg} = \frac{(2\Gamma_{lg} \nu_s)^2}{(\nu_s^2 - \nu_{lg}^2)^2 + (2\Gamma_{lg} \nu_s)^2} \quad \text{при } |\Delta \nu_s| \gg \Delta \nu_{lg}^D = k_s \bar{\nu}.$$

Из формулы (3) следует возможность 10%-ного коэффициента преобразования при следующих параметрах среды и лазера:  $\Delta \nu_m = 1700 \text{ см}^{-1}$ ;  $\Delta \nu_n = 15 \text{ см}^{-1}$ ;  $\Delta \nu_l = 100 \text{ см}^{-1}$ ;  $\tau_n \simeq 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ .

Таким образом, приведенные оценки показывают, что данные схемы преобразования более перспективны. Исходя из этого, была выполнена более детальная оптимизация таких параметров преобразователя, как мощность накачки, выходы из резонансов, концентрация молекул нелинейной среды и синхронизирующей примеси. Результаты представлены в таблице.

Вторая колонка (б) таблицы соответствует схеме преобразования на переходах между различными типами колебаний в пределах основного электронного состояния. Выход из однофотонного резонанса варьируется в пределах  $600 \text{ см}^{-1}$ , трехфотонный — в пределах  $200 \text{ см}^{-1}$ . Предполагается, что фазовый синхронизм осуществляется с помощью молекулярного буферного газа, для которого выход из однофотонного

Условие эффективного утращения частоты излучения CO<sub>2</sub>-лазера на колебательных нелинейностях молекулярных газов

<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>
$\lambda$ , мкм	10,6	10,6	10,6
$\lambda_s$ , мкм	3,5	3,5	3,5
$\tau_u$ , с	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
$\Delta\nu_m$ , см <sup>-1</sup>	600	1740	~20000
$\Delta\nu_n$ , см <sup>-1</sup>	16	16	20
$\Delta\nu_l$ , см <sup>-1</sup>	200	150	~20000
$d_{gm}$ , D	0,3	0,3	3
$d_{mn}$ , D	0,4	0,3	1
$d_{nl}$ , D	0,5	0,3	1
$d_{lg}$ , D	0,3	0,3	3
$\kappa^{(3)}$ , СГС	$3 \cdot 10^{-33}$	$6 \cdot 10^{-34}$	$3,4 \cdot 10^{-34}$
$\sigma^{(1)}(v)$ , см <sup>2</sup>	$5,2 \cdot 10^{-43} N$	$5,6 \cdot 10^{-44} N$	$2,9 \cdot 10^{-43} N$
$\sigma^{(1)}(v_s)$ , см <sup>2</sup>	$1,5 \cdot 10^{-41} N$	$5,6 \cdot 10^{-41} N$	$2,9 \cdot 10^{-42} N$
$\sigma^{(2)}(v)$ , см <sup>2</sup>	$1,4 \cdot 10^{-51} NW/A$	$1,5 \cdot 10^{-56} NW/A$	$8 \cdot 10^{-54} NW/A$
$(W/A)_s^{(1)}$ , Вт/см <sup>2</sup>	$2 \cdot 10^{29} N^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{30} N^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{29} N^{-1}$
$(W/A)_s^{(2)}$ , Вт/см <sup>2</sup>	$2,6 \cdot 10^{29} N^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{29} N^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{29} N^{-1}$
$(W/A)_H$ , Вт/см <sup>2</sup>	$1,2 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$3,8 \cdot 10^9$
$NL$ , см <sup>-2</sup>	$8,4 \cdot 10^{20}$	$4,6 \cdot 10^{20}$	$2,5 \cdot 10^{21}$
$L=b$ , см	42	18,4	100
$N$ , см <sup>-3</sup>	$2 \cdot 10^{19}$	$2,5 \cdot 10^{19}$	$2,5 \cdot 10^{19}$
$\Delta\nu_{m,l}^*$ , см <sup>-1</sup>	40	100	50
$N/N^*$	52	1,7	133
$\eta_p$ , %	10	10	10

резонанса составляет  $\Delta\nu_m^*$ , матричный элемент однофотонного перехода  $d_{gm}^* = d_{gm}$ . При данных значениях выходов из резонанса, интенсивностях накачки  $\sim 1,2 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> и концентрации активных молекул  $\sim 2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, длине ячейки 42 см, отношении активных молекул к буферным  $N/N^* \sim 52$  возможно 10%-ное преобразование излучения CO<sub>2</sub>-лазера в третью гармонику.

Третья колонка (*в*) таблицы соответствует схеме преобразования на переходах между различными типами колебаний, когда существует двухфотонный квазирезонанс, а в качестве промежуточного уровня служит возбужденный колебательный уровень *l*. В этом случае возможно 10%-ное преобразование при больших значениях выхода из однофотонного резонанса порядка 1800 см<sup>-1</sup>, в то же время необходимы интенсивности накачки порядка 10<sup>10</sup> Вт/см<sup>2</sup>, концентрация активных молекул 2 · 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>, длина ячейки 100 см. Отношение активных молекул к буферным  $N/N^*$  может составлять величину  $N/N^* = 1,7$ .

Переходим к анализу возможностей схемы рисунка, *г*, которая соответствует случаю, когда имеется неплохой двухфотонный резонанс между колебательными уровнями основного электронного состояния, а в качестве промежуточного уровня наибольший вклад дает ближай-

ший возбужденный электронный терм [2]. Основным процессом, ограничивающим преобразование в данной схеме, является двухфотонное поглощение. Воспользовавшись формулой (2), в которой следует положить  $d_{gm} = d_{mn} = d_{ni} \sim d_{ig} \sim 1D$  (где  $d_{ik}$  — матричные элементы электронного перехода),  $\Delta\nu_m = \Delta\nu_i \gg \Delta\nu_n$ ;  $\nu_i$ ;  $\nu_s$ , можно получить, что при  $\Delta\nu_n/\Gamma_{ng} \approx 10^2 \div 10^3$  и обеспечении произведения показателя двухфотонного поглощения на длину среды  $\alpha^{(2)}b = 10^{-2} - 10^{-3}$  возможно достижение 10%-ного преобразования. Результаты более детального расчета представлены в таблице.

В этом случае при значениях выходов из однофотонного и трехфотонного резонансов  $\Delta\nu_m \sim \Delta\nu_i \sim 20\,000^{-1}$ ; из двухфотонного —  $\Delta\nu_n \sim 20\text{ см}^{-1}$ ; концентрации активных молекул  $2,5 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ ; длины ячейки 100 см коэффициент преобразования излучения  $\text{CO}_2$ -лазера в третью гармонику составляет  $\eta_p \sim 10\%$ . Необходимое для фазового синхронизма отношение числа активных молекул к буферным равно  $N/N^* \sim 133$ .

**Некоторые молекулы, перспективные для генерации третьей гармоники.** На основе данных расчетов произведен предварительный поиск эффективных нелинейных молекулярных сред. Схемам рисунка (б, в) отвечают молекулы  $\text{C}_3\text{H}_6$ ;  $\text{D}_2\text{S}$ ;  $\text{C}_3\text{H}_4$  и некоторые другие молекулы; схемам рисунка (г) — молекулы  $\text{I}_2$ ,  $\text{CD}_4$  и некоторые другие.

Таким образом, из оценок, представленных в таблице, и предварительного поиска молекулярных сред можно сделать вывод, что достижение коэффициента преобразования излучения  $\text{CO}_2$ -лазера в третью гармонику  $\eta_p \sim 10\%$  в газообразных нелинейных средах возможно и необходимые для этого молекулярные среды относятся к классу реально существующих.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ueda Y., Shimoda R. Optical third-harmonic generation by molecular vibration.— "J. Phys. Soc. Jap.", 1977, vol. 28, N 1, p. 196—204.
2. She C. Y., Billman K. W. Infrared-pumped third-harmonic and sum frequency generation in diatomic molecules.— "Appl. Phys. Lett.", 1975, vol. 27, N 2, p. 76—79.
3. Kildal H., Deutsch T. F. Infrared third-harmonic generation in molecular gases.— "IEEE J. Quant. Electr.", 1976, vol. QE-12, N 7, p. 429—435.
4. Becker M. F., Kaug M. H., Chung K. M. Third-harmonic generation in  $\text{SF}_6$  at 10.6.— "J. Appl. Phys.", 1976, vol. 47, N 11, p. 4944—4948.
5. Kildal H. Infrared third-harmonic generation in phase matched CO gas.— "IEEE J. Quant. Electr.", 1977, vol. QE-13, N 4, p. 109.
6. Kildal H., Brueck S. R. Resonant infrared third-harmonic generation in cryogenic liquids.— "Phys. Rev. Lett.", 1977, vol. 38, N 7, p. 347—350.
7. Попов А. К., Тимофеев В. П. Условия эффективного преобразования частоты излучения на основе резонансных нелинейных процессов в газах и парах металлов. Препринт ИФ СО-50Ф. Красноярск, изд. ИФ СО АН СССР, 1976; Upconversion with resonantly two-photon pumped atomic nonlinear media.— "Opt. Commun.", 1977, vol. 20, N 1, p. 94—100.
8. Bjorklund G. C. Effects of focusing on third-order nonlinear processes in isotropic media.— "IEEE J. Quant. Electr.", 1975, vol. QE-11, N 6, p. 287—296.

Поступила в редакцию 20 января 1978 г.